

**Effiziente Photoreduktion von Triazinen mit aliphatischen  
Aminen**

Von der Fakultät 4 – Fakultät für Naturwissenschaften

der

Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Andrea Dittmann

aus Moers

Duisburg 2002

Berichtersteller:

Prof. Dr. D. Döpp

Prof. Dr. M. Tausch

Tag der mündlichen Prüfung:

19. Juni 2002

Diese Arbeit entstand in der Zeit von April 1999 bis Februar 2002 im Fachgebiet Organische Chemie der Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Döpp.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. D. Döpp danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, für seine zahlreichen Anregungen und für seine stete Unterstützung bezüglich praktischer und theoretischer Fragen.

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

Herrn Dr. H. Görner (Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr) sei für die Durchführung der Laser-Blitzlicht-Experimente sowie für die Aufnahme der Phosphoreszenzspektren gedankt.

Bei Herrn M. Zähres möchte ich mich für die Aufnahme der Kernresonanzspektren bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der Zentralen Analytik, namentlich Frau R. Brülls für die Anfertigung der Elementaranalysen und die kompetente Hilfe bei der HPLC, Herrn W. van Hoof für die Erstellung der Massenspektren, und Herrn J. Gündel-Graber für die Kernresonanzmessungen.

Für seine Hilfe in technischen Angelegenheiten danke ich Herrn J. Grabowski.

Nicht zuletzt danke ich allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern des Fachgebiets Organische Chemie für das freundliche Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft.

*Für meine Eltern  
und Guido*

Man muß die Welt nicht verstehen;  
man muß sich darin zurechtfinden!  
Albert Einstein



# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
1 Einleitung .....	1
1.1 Aliphatische Amine als Lösemittel in Lichtreaktionen .....	1
1.2 Übersicht über Triazine und ihre Photoreaktivität.....	2
2 Theoretischer Hintergrund und Literaturübersicht.....	6
2.1 Photoinduzierte Reduktion durch Elektronentransfer auf elektronisch angeregte heterocyclische Verbindungen .....	6
2.2 Energetik des Elektronentransfers (SET) .....	7
2.3 Bekannte Photoreaktionen der 1,2,4-Triazine .....	12
2.4 Sonstige bekannte konventionelle Reduktionen der 1,2,4-Triazine .....	19
2.5 Bekannte Photoreaktionen der 1,2,3-Triazine .....	20
2.6 Sonstige bekannte konventionelle Reduktionen der 1,2,3-Triazine .....	22
2.7 Bekannte Photoreaktionen der 1,3,5-Triazine .....	24
2.8 Sonstige bekannte konventionelle Reduktionen der 1,3,5-Triazine .....	26
2.9 Aufgabenstellung.....	27
3 Ergebnisse und Diskussion.....	30
3.1 Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin ( <b>16</b> ).....	30
3.1.1 Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin ( <b>16</b> ) in Triethylamin (TEA) und Diethylamin(DEA).....	30
3.1.1.1 Identifizierung der Produkte.....	31
3.1.1.2 Reaktionswege zu den Produkten .....	35
3.1.1.3 Reaktionsverlauf bezüglich der Elektronendonatoren TEA und DEA .....	39
3.1.1.4 Vergleich der Photolysen von <b>16</b> in TEA und DEA .....	42
3.1.2 Versuch zur Charge-Transfer-Komplexbildung zwischen 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin ( <b>16</b> ) und 3-Phenyl- 1,4-dihydrophenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin ( <b>74</b> ).....	43
3.1.3 Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin ( <b>16</b> ) in TEA/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> = 1/ 4 und in TEA/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> = 1/ 9.....	43

3.2	Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin ( <b>14</b> ) .....	45
3.2.1	Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin ( <b>14</b> ) in DEA .....	45
3.2.1.1	Identifizierung der Produkte .....	46
3.2.1.2	Reaktionswege zu den Produkten.....	47
3.2.1.3	Vergleich der Photolysen von <b>14</b> in TEA und DEA.....	49
3.2.2	Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin ( <b>19</b> ) in DEA.....	50
3.2.2.1	Identifizierung der Produkte .....	51
3.2.2.2	Reaktionsweg zu den Produkten.....	52
3.2.3	Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin ( <b>14</b> ) in Dimcarb .	54
3.2.3.1	Identifizierung der Produkte .....	54
3.2.3.2	Reaktionswege zu den Produkten.....	55
3.2.3.3	Vergleich der Photolysen von <b>14</b> in DEA und Dimcarb .....	56
3.3	Photoreaktionen von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin ( <b>15</b> ).....	57
3.3.1	Versuchte Photoreaktion von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin ( <b>15</b> ) in DEA und TEA.....	57
3.3.2	Versuchte Photoreaktion von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin ( <b>15</b> ) in Dimcarb .....	60
3.4	Testreaktion: Versuchte Photoreaktion von Naphthalin ( <b>124</b> ) in Dimcarb.....	62
3.5	Photoreaktion von 1 <i>H</i> -Naphtho[1,8- <i>de</i> ][1,2,3]triazin ( <b>73</b> ) .....	63
3.5.1	Photoreaktion von 1 <i>H</i> -Naphtho[1,8- <i>de</i> ][1,2,3]triazin ( <b>73</b> ) in TEA	64
3.5.1.1	Identifizierung des Produkts .....	64
3.5.1.2	Reaktionsweg zum Produkt <b>127</b> .....	66
3.5.2	Photoreaktion von 1 <i>H</i> -Naphtho[1,8- <i>de</i> ][1,2,3]triazin ( <b>73</b> ) in DEA.....	68
3.5.2.1	Identifizierung des Produkts .....	68
3.5.2.2	Vergleich der Belichtungen von <b>73</b> in TEA und DEA.....	69
3.6	Photoreaktion von 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin ( <b>48</b> ) .....	70
3.6.1	Photoreaktion von 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin ( <b>48</b> ) in TEA .....	71
3.6.1.1	Identifizierung der Produkte .....	72
3.6.1.2	Reaktionswege zu den Produkten.....	74



---

3.6.2	Photoreaktion von 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin ( <b>48</b> ) in DEA.....	80
3.6.2.1	Identifizierung der Produkte.....	80
3.6.2.2	Vergleich der Belichtungen von <b>48</b> in TEA und DEA .....	81
3.7	Photoreaktion von 3,6-Di-(2-pyridyl)-5-phenyl-1,2,4-triazin ( <b>155</b> ) .....	82
3.8	Quantenausbeutebestimmung für die Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin ( <b>14</b> ) in TEA und DEA .....	86
3.9	UV-spektroskopische Verfolgung von Photoreaktionen.....	87
3.9.1	UV-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Photoreaktionen von <b>14</b> in TEA und DEA.....	87
3.9.2	UV-spektroskopische Verfolgung der Belichtung von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin ( <b>14</b> ) in TEA unter Variation der Triethylaminkonzentration.....	97
3.9.3	UV-spektroskopische Verfolgung des Eduktumsatzes in Abhängigkeit von der Lichtintensität am Beispiel von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin ( <b>14</b> ).....	98
3.10	Photophysikalische Untersuchungen .....	99
3.10.1	Blitzlichtphotolyse .....	99
3.10.2	Phosphoreszenzspektroskopie .....	104
3.10.3	Multiplizität des reaktiven angeregten Zustandes .....	104
4	Zusammenfassung .....	106
5	Experimenteller Teil .....	109
5.1	Meß- und Analyseverfahren .....	109
5.2	Vorhandene Ausgangsverbindungen .....	112
5.2.1	Naphthalin ( <b>124</b> ) .....	112
5.2.2	3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin ( <b>15</b> ).....	113
5.2.3	3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin ( <b>19</b> ) .....	114
5.2.4	4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin ( <b>48</b> ).....	115
5.3	Darstellung von Ausgangsverbindungen .....	116
5.3.1	Darstellung von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin ( <b>14</b> ).....	116
5.3.2	Darstellung von 3- Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin ( <b>16</b> )	117
5.3.3	Darstellung von 1 <i>H</i> -Naphtho[1,8-de][1,2,3]triazin ( <b>73</b> ).....	119
5.3.4	Versuchte Darstellung von 3,6-Diphenyl-5-(4-methoxyphenyl)- 1,2,4-triazin ( <b>154a</b> ).....	120

5.3.4.1	Darstellung von 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin ( <b>152a</b> ).....	120
5.3.4.2	Versuchte Umsetzung von <b>152a</b> zu <b>154a</b> .....	121
5.3.5	Versuchte Darstellung von 3,6-Di-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1,2,4-triazin ( <b>154b</b> ).....	122
5.3.5.1	Darstellung von 3,6-Di-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1,2,4,5-tetrazin ( <b>152b</b> ).....	122
5.3.5.2	Versuchte Umsetzung von <b>152b</b> zu <b>154b</b> .....	122
5.3.6	Darstellung von 3,6-Di-(2-pyridyl)-5-phenyl-1,2,4-triazin ( <b>155</b> )..	123
5.3.6.1	Darstellung von 3,6-Di-(2-pyridyl)-5-phenyl-1,2,4,5-tetrazin ( <b>156</b> ).....	123
5.3.6.2	Darstellung von N-(Trimethylsilyl)-benzaldimin ( <b>157</b> ).....	124
5.3.6.3	Darstellung von 3,6-Di-(2-pyridyl)-5-phenyl-1,2,4-triazin ( <b>155</b> ) .....	125
5.4	Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin ( <b>16</b> ) .....	128
5.4.1	Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin ( <b>16</b> ) in TEA.....	128
5.4.2	Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin ( <b>16</b> ) in DEA.....	131
5.4.3	Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin ( <b>16</b> ) in TEA/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> = 1:4.....	133
5.4.4	Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin ( <b>16</b> ) in TEA/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> = 1/ 9.....	135
5.4.5	Versuchte Charge-Transfer-Komplexbildung zwischen 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin ( <b>16</b> ) und 3-Phenyl-1,4-dihydrophenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin ( <b>74</b> ) .....	136
5.5	Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin ( <b>14</b> ) .....	136
5.5.1	Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin ( <b>14</b> ) in DEA .....	136
5.5.1.1	Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin ( <b>19</b> ) in DEA.....	139
5.5.2	Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin ( <b>14</b> ) in Dimcarb .....	141
5.6	Photoreaktionen von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin ( <b>15</b> ).....	142
5.6.1	Versuchte Photoreaktion von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin ( <b>15</b> ) in DEA.....	142

---

5.6.2	Versuchte Photoreaktion von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin ( <b>15</b> ) in TEA.....	143
5.6.3	Versuchte Photoreaktion von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin ( <b>15</b> ) in Dimcarb .....	144
5.6.4	UV-Spektroskopische Reaktionsverfolgung der Belichtung von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin ( <b>15</b> ) in DEA und TEA.....	145
5.7	Versuchte Photoreaktion von Naphthalin ( <b>124</b> ) in Dimcarb (als Testreaktion).....	145
5.8	Photoreaktion von 1 <i>H</i> -Naphtho[1,8- <i>de</i> ][1,2,3]triazin ( <b>73</b> ).....	146
5.8.1	Photoreaktion von 1 <i>H</i> -Naphtho[1,8- <i>de</i> ][1,2,3]triazin ( <b>73</b> ) in TEA.....	146
5.8.2	Photoreaktion von 1 <i>H</i> -Naphtho[1,8- <i>de</i> ][1,2,3]triazin ( <b>73</b> ) in DEA .....	148
5.9	Photoreaktion von 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin ( <b>48</b> ).....	149
5.9.1	Photoreaktion von 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin ( <b>48</b> ) in TEA.....	149
5.9.2	Photoreaktion von 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin ( <b>48</b> ) in DEA.....	153
5.10	Photoreaktion von 3,6-Di-(2-pyridyl)-5-phenyl-1,2,4-triazin ( <b>155</b> ) ....	155
5.11	Quantenausbeutebestimmung für die Photoreaktion von 3,5,6- Triphenyl-1,2,4-triazin ( <b>14</b> ) in Triethylamin und Diethylamin .....	156
5.12	UV-spektroskopische Verfolgung von Photoreaktionen .....	160
5.12.1	UV-spektroskopische Verfolgungen der Photoreaktionen von <b>14</b> in TEA und DEA.....	160
5.12.2	UV-spektroskopische Verfolgung der Belichtung von 3,5,6- Triphenyl-1,2,4-triazin ( <b>14</b> ) in TEA unter Variation der Triethylaminkonzentration.....	161
5.12.3	UV-spektroskopische Verfolgung des Eduktumsatzes in Abhängigkeit von der Lichtintensität am Beispiel von 3,5,6- Triphenyl-1,2,4-triazin ( <b>14</b> ).....	162
6	Literaturverzeichnis .....	166



# 1 Einleitung

## 1.1 Aliphatische Amine als Lösemittel in Lichtreaktionen

In der Photochemie gelten aliphatische Amine als effiziente Elektronendonatoren<sup>1)</sup>.

Frühere Arbeiten zu der Thematik „Photoreduktion durch Amine“ wurden für verschiedene Verbindungsklassen von *S. G. Cohen et al.*<sup>2)</sup> zusammengetragen. Dort werden auch die Photoreaktionen einiger elektronenarmer Azaarene mit Aminen aufgeführt.

Bis heute sind Amine, wie Diethylamin (DEA) und Triethylamin (TEA), für photoinduzierte Elektronentransfer-Reaktionen von großem Interesse. In ihrer Rolle als Elektronenakzeptoren sind Arene<sup>2,3)</sup>, Arylalkene<sup>4-6)</sup>, Azoalkane<sup>7)</sup>, Ketone<sup>8,9)</sup>, Nitroarene<sup>10,11)</sup>, Azaarene<sup>12)</sup> oder [60]Fullerene<sup>13)</sup> untersucht worden.

Das leichtzugängliche Additionsprodukt aus Dimethylamin und CO<sub>2</sub>, (Me<sub>2</sub>NH)<sub>n</sub>·CO<sub>2</sub> ist ein flüssiges, in den meisten organischen Lösemitteln gut lösliches Dimethylaminäquivalent<sup>14)</sup>. Formal kann man es als Dimethylammonium-dimethylcarbammat, besser jedoch als Dimethylamin-CO<sub>2</sub>-Komplex, kurz „Dimcarb“ bezeichnen.

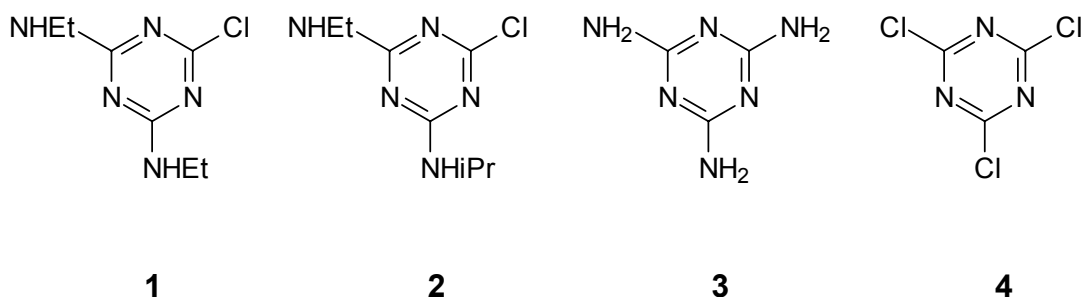
Die schwache Komponentenassoziation lässt individuelle Reaktionen der Komponenten erwarten und dies trifft auch zu. Dimcarb ist ein leistungsfähiger Dimethylaminträger. Es eignet sich gut für Aminierungsreaktionen und für Kohlendioxid-Übertragungen, und es zeigt Carbamat-Reaktivität<sup>14)</sup>. In Lichtreaktionen ist es als Lösemittel noch nicht eingesetzt worden.

## 1.2 Übersicht über Triazine und ihre Photoreaktivität

Unter die oben erwähnten Azaarene fallen auch die verschiedenen Triazine. Als Triazine bezeichnet man Stickstoff-Heterocyclen (Azine) mit drei Stickstoffatomen im Sechsring. Sie sind Elektronenmangelverbindungen. Der mit dem Elektronenmangel einhergehende Aromatizitätsverlust ist an der Bereitschaft der Triazine zu sowohl thermischen als auch photochemischen Reaktionen ablesbar. Man unterscheidet 1,3,5- (symmetrische), 1,2,4- (asymmetrische) und 1,2,3- (vicinale) Triazine.

1,3,5-Triazine gehören zu den altbekannten Substanzklassen der organischen Chemie<sup>15)</sup>. Bis zur Mitte des 20. Jahrhunderts waren sie ausschließlich von wissenschaftlichem Interesse, erst mit der medizinischen und industriellen Nutzung nahm die Triazinchemie deutlich zu. Über natürliche Vorkommen weiß man nur wenig<sup>15)</sup>.

Eine große Zahl von 1,3,5-Triazinderivaten sind Herbizide, die gebräuchlichsten sind Simazin (**1**) und Atrazin (**2**)<sup>15)</sup>.



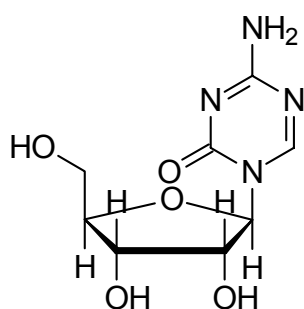
Melamin, Triamino-1,3,5-triazin (**3**), und seine Polymere haben große industrielle Bedeutung als Bindemittel bei der Herstellung von Hochdrucklaminaten und als Beschichtungsmaterialien für Metall, Holz, Textilien und Papier<sup>15)</sup>.

Ausgangsverbindung für viele Reaktivfarbstoffe ist Cyanurchlorid (**4**,  $C_3Cl_3N_3$ ), das auch zur Synthese optischer Aufheller eingesetzt wird<sup>15)</sup>.

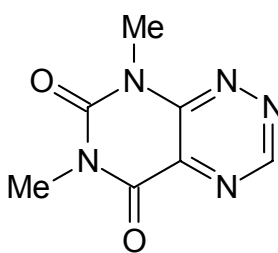
Hydroxyphenyl-1,3,5-triazine und alkyl-aminosubstituierte 1,3,5-Triazine verhindern als UV-Absorber die Vergilbung von Polymeren<sup>15)</sup>.

Sulfanylderivate der 1,3,5-Triazine werden als Beschleuniger im Vulkanisationsprozeß verwendet<sup>15)</sup>.

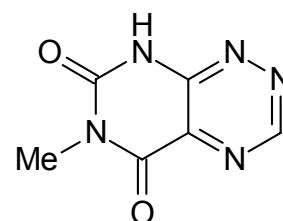
Physiologisch ist das synthetische 5-Azacytidin (**5**) durch seine antikarzinogenen, bakteriziden und mutagenen Eigenschaften von Bedeutung<sup>15)</sup>.



5



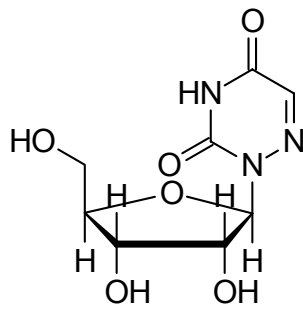
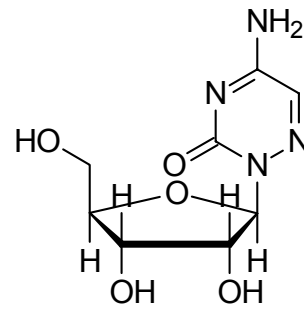
6



7

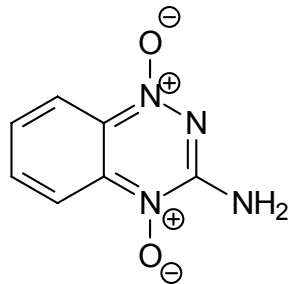
Die Zahl der Naturstoffe, die eine 1,2,4-Triazineinheit enthalten, ist gering<sup>16)</sup>. Darunter findet man Pyrimido[5,4-e][1,2,4]triazine, wie zum Beispiel Fervenuin (**6**) und Reumycin (**7**).

Eine Vielzahl der synthetischen 1,2,4-Triazine, die auch als 6-Azapyrimidine bezeichnet werden können, ist biologisch aktiv. So wurden viele 6-Azapyrimidin-nucleotide sowie -nucleoside hergestellt und ihre Eigenschaften untersucht<sup>16)</sup>. Beispiele sind 6-Azauridin (**8**) und 6-Azacytidin (**9**):

**8****9**

4-Amino-1,2,4-triazin-5(4*H*)-one werden als Herbizide benutzt<sup>16)</sup>.

Verwendung als Antitumormittel findet 3-Amino-1,2,4-benzotriazin-1,4-dioxid (**10**)<sup>16)</sup>.

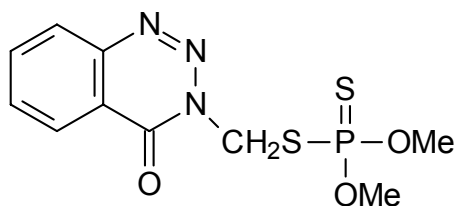
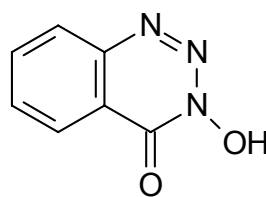
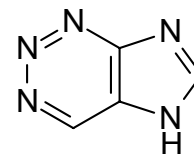
**10**

Ebenso findet man unter Antibiotika solche, die 1,2,4-Triazineinheiten enthalten<sup>16)</sup>.

Die 1,2,3-Triazine sind die am wenigsten untersuchten Triazine, unter ihnen sind die Benzo-1,2,3-triazine jedoch gut bekannt<sup>17)</sup>. Besonders Azinphosmethyl (**11**) ist wirtschaftlich von Interesse, da es ein Insektizid mit breitem Wirkungsspektrum ist.



In der Peptidsynthese ist 3-Hydroxy-1,2,3-benzotriazin-4-(3*H*)-on (**12**) ein Kondensationsmittel.

**11****12****13**

Von 2-Azapurin-Systemen, z.B. Imidazo[4,5-*d*][1,2,3]triazin (**13**), abgeleitete Nucleotide und Nucleoside werden hergestellt und untersucht<sup>17)</sup>.

Die Photoreaktivität der Triazine, oder sechsgliedriger elektronenarmer Azaarene generell, ist vergleichsweise wenig untersucht<sup>18,19,20)</sup>. Diese Arbeit soll die Photolysereaktionen einiger 1,2,4- und 1,2,3-Triazine im protischen Photoreduktionsmedium Diethylamin (DEA), im aprotischen Solvens Triethylamin (TEA) sowie in Dimcarb aufklären und vergleichen.

## 2 Theoretischer Hintergrund und Literaturübersicht

### 2.1 Photoinduzierte Reduktion durch Elektronentransfer auf elektronisch angeregte heterocyclische Verbindungen

Elektronische Anregungszustände aromatischer Triazine können sowohl  $\pi$ ,  $\pi^*$ -Charakter als auch  $n$ ,  $\pi^*$ -Charakter haben.

Da Triazine ein dem Benzen entsprechendes  $\pi$ -Elektronen-System aufweisen, ist es möglich, ein Elektron aus einem bindenden  $\pi$ -Molekülorbital in ein antibindendes  $\pi^*$ -Molekülorbital anzuheben. Der Energieunterschied zwischen dem höchsten besetzten (HOMO) und dem tiefsten unbesetzten Orbital (LUMO) ist dabei umgekehrt proportional zum Ausmaß der Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen.

Durch die vorhandenen Stickstoffatome ist es zusätzlich möglich, ein Elektron eines freien Elektronenpaars am Stickstoff in ein antibindendes  $\pi^*$ -Molekülorbital anzuheben ( $n$ ,  $\pi^*$ -Übergang).

Mit steigender Anzahl an  $sp^2$ -Stickstoffatomen im Ring wird die LUMO-Energie erniedrigt. Dies bedeutet eine höhere Reduzierbarkeit und Radikalanionen-Stabilität.

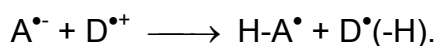
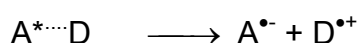
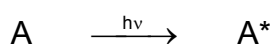
Man geht davon aus, daß die Photoreduktion von unsubstituierten N-Heterocyclen von einem  $n$ ,  $\pi^*$ -Singulettanregungszustand ausgeht.

Die relative Lage der Singulett- und Triplettzustände kann jedoch durch Substituenten oder ankondensierte Benzenringe derart beeinflusst werden, daß ein strahlungsloser Übergang  $S_1 \rightarrow T_1$  (Intersystem Crossing, ISC) begünstigt wird, wodurch die Bildungswahrscheinlichkeit von im Vergleich zu den

kurzlebigen Singulettzuständen ( $k \approx 10^6 - 10^9 \text{ s}^{-1}$ ) längerlebigen Triplets ( $k \approx 10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) erhöht wird.

Im angeregten Akzeptor ist ein „Elektronenloch“ im bisherigen HOMO entstanden, das mit einem Elektron aus dem HOMO des Donors aufgefüllt werden kann. Dies heißt, eine Elektronenübertragung zwischen Donor und Akzeptor sollte durch Lichtanregung erleichtert sein.

Die Photoreduktionsprodukte entstehen also durch konsekutiven Elektronen- und Protonentransfer vom Donor Amin auf den lichtangeregten heteroaromatischen Akzeptor. Schematisch ist dies folgendermaßen darstellbar:



Wahrscheinlich mündet die Reaktion des Radikals  $H-A^{\bullet}$  in der Bildung einer Dihydroverbindung  $H_2A$ , entweder durch weitere Reduktion oder durch Disproportionierung ( $2 HA^{\bullet} \rightarrow AH_2 + A$ ).

Ebenso könnte ein Radikal  $H-A^{\bullet}$  zu  $H_2A_2$  kombinieren und Dihydropimere bilden.

## 2.2 Energetik des Elektronentransfers (SET)

In den behandelten Photoreduktionen wird als erster Schritt ein Elektronentransfer (Single Electron Transfer, SET) vom Donor Amin auf lichtangeregtes Triazin postuliert. Wenn dieser Schritt energetisch möglich ist,

liegt ein negativer Wert für die Freie Enthalpie  $\Delta G(A^{\bullet}D^{\bullet+})$  des dabei entstehenden Radikationenpaares vor.

Die Abschätzung der Energetik kann mit der Rehm-Weller-Gleichung (2.1)<sup>21)</sup> erfolgen.

$$\Delta G(A^{\bullet}D^{\bullet+}) = F [E_{1/2}^{ox}(D) - E_{1/2}^{red}(A)] - \Delta E^{ex} + \Delta E^{coul} \quad (2.1)$$

$E_{1/2}^{ox}(D)$  = Oxidationspotential des Donors [V]

$E_{1/2}^{red}(A)$  = Reduktionspotential des Akzeptors [V]

F = Faraday-Konstante, 96485 C·mol<sup>-1</sup>

$\Delta E^{ex}$  = Anregungsenergie [kJ·mol<sup>-1</sup>]

Die Anregungsenergien werden mit Hilfe der UV-Spektren ermittelt. Absorptionsmaxima und Schultern sind eine Näherung zum Singulettzustand. Die energetischen Abschätzungen werden auch für den Triplettzustand getätigt, dabei werden für  $\Delta E^{ex}$  die Triplettenergien<sup>22)</sup> eingesetzt.

$\Delta E^{coul}$  = Energieänderung bei der Zusammenführung der Radikationen  $A^{\bullet}D^{\bullet+}$  auf den Abstand a im Lösemittel mit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$

Das Coulomb-Glied kann mit Hilfe der Born-Gleichung (2)<sup>23)</sup> berechnet werden:

$$\Delta E^{coul} = \frac{e^2 N_A}{4\pi\epsilon_0 a} \left[ \frac{1}{\epsilon} - \frac{2}{37} \right] \quad (2.2)$$

$e = 1.602 \cdot 10^{-19}$  C,  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>,  $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$  C·V<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>,

$a = 7 \cdot 10^{-10}$  m

Für TEA mit  $\epsilon = 2.45^{24)}$  ergibt sich ein Coulomb-Glied von  $\Delta E^{\text{coul}} = 70.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , für DEA mit  $\epsilon = 3.92^{24)}$  ist die Coulomb-Wechselwirkungsenergie der Radikationen mit  $\Delta E^{\text{coul}} = 39.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  um etwa  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  niedriger.

Für die Oxidationspotentiale der Amine werden folgende Werte eingesetzt:

$$E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{TEA}) = 0.78 \text{ V (gegen SCE, in Acetonitril)}^{25)}$$

$$E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{DEA}) = 1.13 \text{ V (gegen SCE, in Acetonitril)}^{25)\#}$$

Danach hat TEA das größere Reduktionsvermögen der beiden Amine.

Die Ergebnisse der Abschätzungen von  $\Delta G$  mit Hilfe der Rehm-Weller-Gleichung sind für die Belichtungen von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**), 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) und 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) in DEA in Tabelle 2-1 aufgeführt.

---

<sup>#</sup> Erhalten vom Halbstufen-Oxidationspotential gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  durch Addition von  $0.12 \text{ V}^{25)}$ .

**Tabelle 2-1** Reduktionspotentiale, Anregungswellenlängen und Freie Enthalpien für den Elektronentransfer von DEA auf die 1,2,4-Triazine **14**, **15** und **16**

1,2,4-Triazin	$E_{1/2}^{\text{red}}$ [V] (SCE) <sup>22)*</sup>	$\lambda$ [nm]	$\Delta E^{\text{ex}}$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
<b>14</b>	-1.57	310 (Sch)	386.1	-85.7
		395	303.0	-2.6
			240.0 (T) <sup>22)</sup>	+60.4
<b>15</b>	-1.24	350	342.0	-73.4
		458	261.4	+7.2
			240.0 (T) <sup>22)</sup>	+28.6
<b>16</b>	-1.37	302	396.4	-115.3
		359	333.0	-51.9
		377 (Sch)	317.5	-36.4
			226.0 (T) <sup>22)</sup>	+55.1

Die Elektronenübertragung ist dieser Abschätzung nach sowohl für die kürzerwellige (310 nm) als auch für die längstwellige Absorption (395 nm) von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in DEA energetisch möglich. Dagegen stellt der Transfer eines Elektrons auf angeregtes Triazin **14** im niedrig-energetischen Triplettzustand einen endergonischen Prozeß dar, so daß dessen Beteiligung unwahrscheinlich ist. Dies läßt sich am positiven  $\Delta G$ -Wert ablesen.

Wellenlängenabhängigkeit zeigt auch deutlich 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**). Ein Elektronentransfer ist bei niedrigwelliger Absorption (350 nm) möglich. Praktisch ist dies bei Breitbandanregung mit  $\lambda \geq 280$  nm realisierbar.

Für 3-Phenylphenanthro[9,10-e]-1,2,4-triazin (**16**) in DEA sollte wie für Triazin **14** die Reduktion durch Singulettanregung möglich sein.

\* Erhalten vom Halbstufen-Reduktionspotential gegen Ferrocen/Ferrocinium in CH<sub>3</sub>CN durch Addition von 0.33 V<sup>(b)</sup>.

In der Tabelle 2-2 sind die Ergebnisse der energetischen Abschätzung bezüglich der Durchführbarkeit eines Elektronentransfers von TEA auf 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**), 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) und 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) aufgeführt.

**Tabelle 2-2** Reduktionspotentiale, Anregungswellenlängen und Freie Enthalpien für den Elektronentransfer von TEA auf die 1,2,4-Triazine **14**, **15** und **16**

1,2,4-Triazin	$E_{1/2}^{\text{red}}$ [V] (SCE) <sup>22)*</sup>	$\lambda$ [nm]	$\Delta E^{\text{ex}}$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
<b>14</b>	-1.57	310 (Sch)	386.1	-89.1
		395	303.0	-6.0
			240.0 (T) <sup>22)</sup>	+57.0
<b>15</b>	-1.24	350	342.0	-76.8
		458	261.4	+3.8
			240.0 (T) <sup>22)</sup>	+25.2
<b>16</b>	-1.37	302	396.4	-118.7
		359	333.0	-55.3
		377 (Sch)	317.5	-39.8
			226.0 (T) <sup>22)</sup>	+51.7

Die Abschätzungen zeigen, daß die Reduktionen der Triazine **14,15** und **16** durch Elektronentransfer in den beiden Aminen für die betrachteten Absorptionen gleichermaßen energetisch möglich ( $\Delta G \leq 0$ ) oder nicht möglich ( $\Delta G \geq 0$ ) sind. Dabei ist  $\Delta G$  bezüglich DEA gegenüber TEA jeweils um 3.4 kJ·mol<sup>-1</sup> positiver.

Wegen der Vernachlässigung des Coulomb-Glieds gelangte Görner<sup>22)</sup> für **15** zu  $\Delta G = -0.15$  V sowie für **14** und **16** zu Werten nahe Null für den Elektronentransfer auf angeregtes Triazin im Triplettzustand.

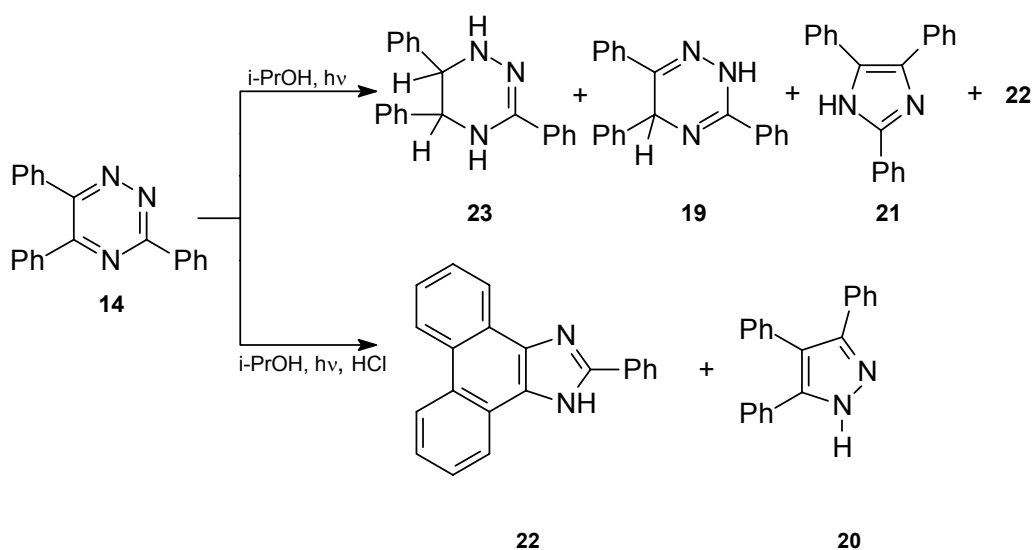
\* Erhalten vom Halbstufen-Reduktionspotential gegen Ferrocen/Ferrocinium in CH<sub>3</sub>CN durch Addition von 0.33 V<sup>1b)</sup>

### 2.3 Bekannte Photoreaktionen der 1,2,4-Triazine

*Nyitrai*<sup>26)</sup> untersuchte das photochemische Verhalten des aromatischen Triazins **14** sowie der Dihydro-1,2,4-triazinium-Salze **17** und **18** im guten H-Donor-Solvens Propan-2-ol. Die Ergebnisse ließen Aussagen über den Mechanismus der Ringkontraktion zu.

Der Vergleich der Photoreaktion von neutralem und protoniertem **14** in Propan-2-ol ergab, daß das neutrale Triazin **14** eher zu Photoreduktionsprodukten (Dihydro- (**19**) und Tetrahydrotriazin (**23**)) reagiert und Säure demnach lediglich die nachfolgende Ringkontraktion der Dihydrokomponente **19** zu 3,4,5-Triphenylpyrazol (**20**), 2,4,5-Triphenylimidazol (**21**) sowie zu 2-Phenylphenanthroimidazol (**22**) unterstützt (Schema 2-1). In Anwesenheit von HCl entstanden das Phenanthroimidazol **22** und das Pyrazol **20** im Verhältnis 4:1 mit 79 %iger Gesamtausbeute.

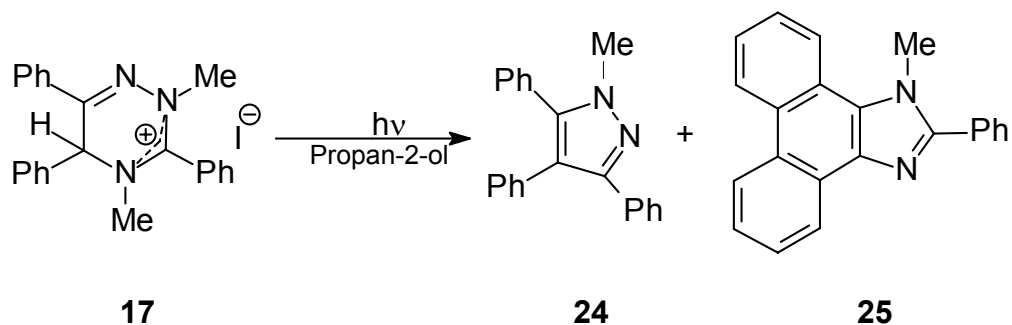
Unter neutralen Bedingungen erhielt man 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**, 25%), 3,5,6-Triphenyl-1,4,5,6-tetrahydro-1,2,4-triazin (**23**, 41%), das Imidazol **21** (15%) sowie das Phenanthroimidazol **22** (3%). Da das 2,5-Dihydroderivat **19** sich als unempfindlich gegenüber Bestrahlung unter neutralen Bedingungen erwies, wird gefolgert, daß die übrigen Photoprodukte **23**, **21** und **22** aus einem anderen Dihydrotriazin hervorgehen.



Schema 2-1



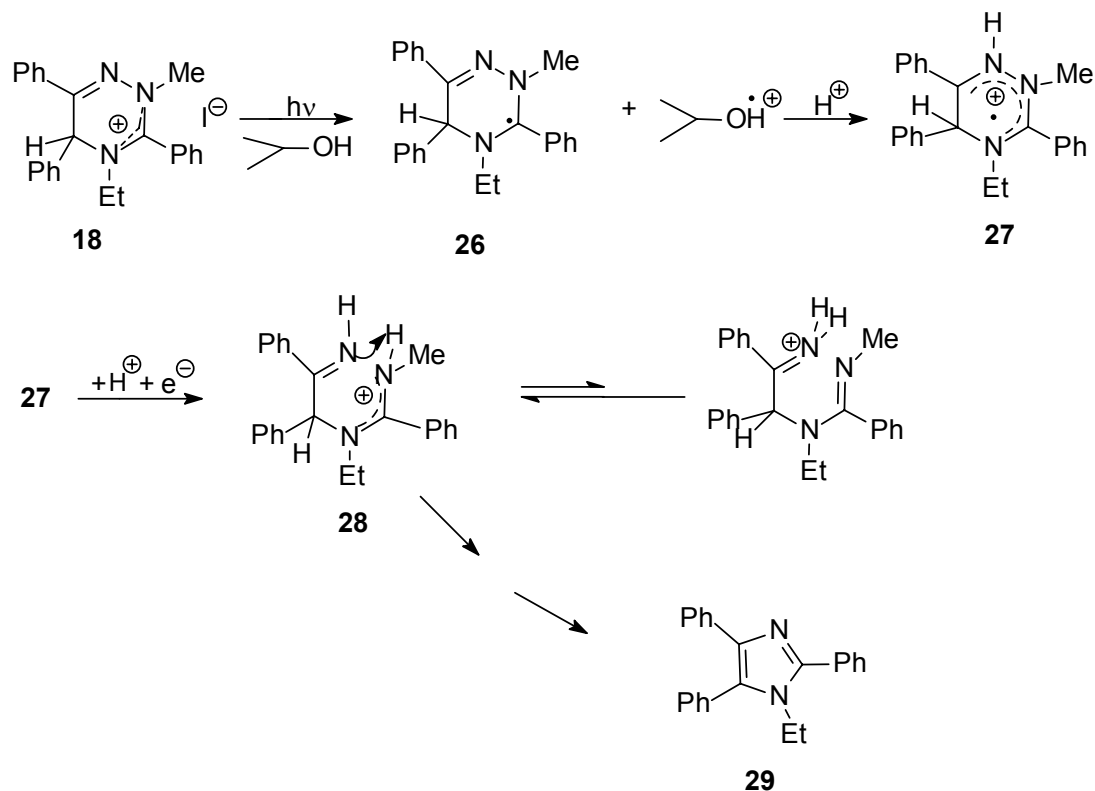
Die Belichtung von 2,4-Dimethyl-3,5,6-triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triaziniumiodid (**17**) in Propan-2-ol<sup>26)</sup> ergab erwartungsgemäß 1-Methyl-3,4,5-triphenylpyrazol (**24**, 11%) und 1-Methyl-2-phenylphenanthroimidazol (**25**, 10%). Nicht umgesetztes Edukt **17** wurde zu 28% zurückgewonnen.



**Schema 2-2**

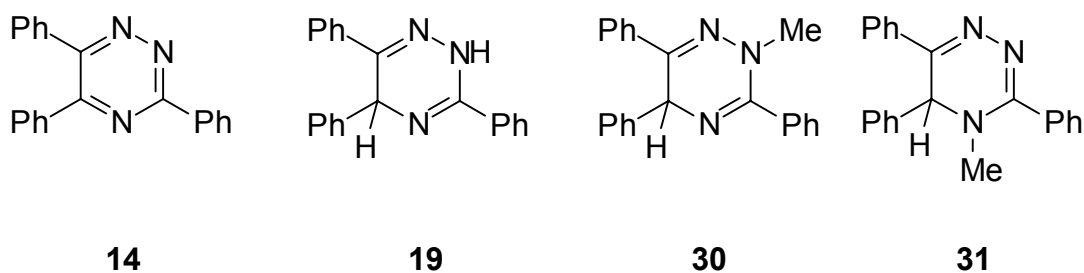
Da sich bei der Belichtung des unsymmetrisch substituierten 4-Ethyl-2-methyl-2,5-dihydro-1,2,4-triaziniumiodids (**18**) in 2-Propanol<sup>26)</sup> sich als Imidazol ausschließlich 1-Ethyl-2,3,5-triphenylimidazol (**29**) bildete, schloß man auf einen schrittweisen Mechanismus der Elektronen-, Protonenaufnahme und Ringöffnung des Radikalkations **27**.

*Nyitrai* et al.<sup>26)</sup> vermuten das Gleichgewicht zu der Amidinium-Struktur **28** hin verschoben, deren Ringschluß, gefolgt von der Abspaltung von N(2) als Methylamin, nur das Imidazol 1-Ethyl-2,3,5-triphenylimidazol (**29**) liefert. Eine Ringkontraktion ohne Ringöffnung ließe verschiedene Imidazole durch die Abspaltung sowohl von N(1), als auch von N(2) erwarten.



Schema 2-3

Im Rahmen seiner Dissertation beleuchtete Rapp<sup>27)</sup> die 1,2,4-Triazine **14**, **19**, **30** und **31** in saurer alkoholischer Lösung.

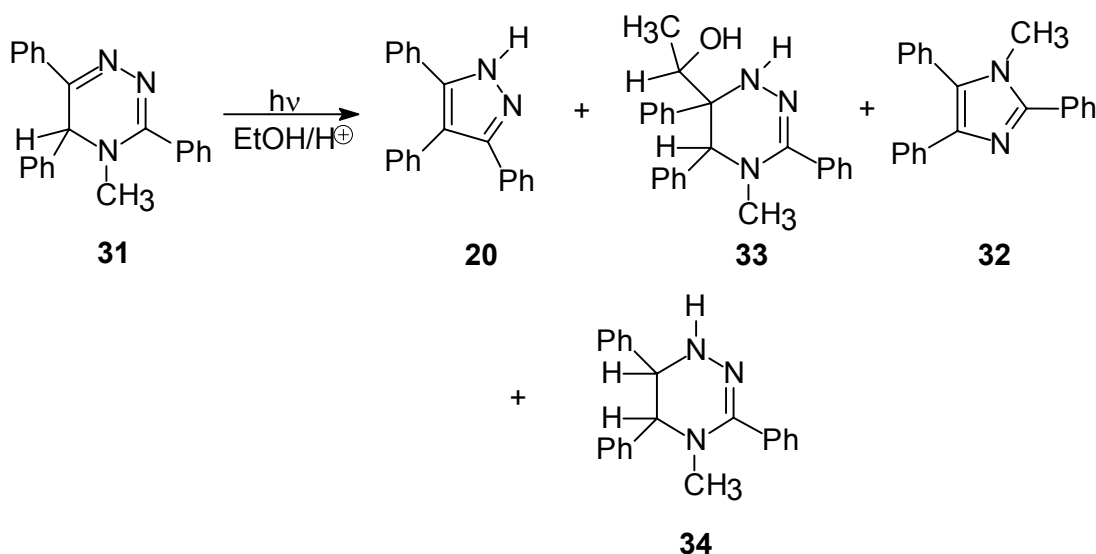


Bei den Dihydrotriazinen **19**, **30** und **31** war die Tendenz zur Abspaltung von N(4) jeweils am größten, so daß als Hauptprodukte der Belichtung in saurer alkoholischer Lösung die Pyrazole **20** oder **24** resultierten.

Als Nebenprodukte traten bei der Belichtung des Dihydrotriazins **19** die Imidazole **22** (13%) und **21** (3%) auf.

Zu etwa gleichen Anteilen traten bei der Belichtung des Dihydrotriazins **30** als Nebenprodukte 2,4,5-Triphenylimidazol (**21**) und 1-Methyl-2,4,5-triphenylimidazol (**32**) auf. Dies zeigt, daß N(1) und N(2) vergleichbar effizient abgespalten werden.

Wie *Nyitrai et al.*<sup>28)</sup> fand auch *Rapp*<sup>27)</sup> bei der Belichtung des Dihydrotriazins **31** in saurer alkoholischer Lösung das Pyrazol **20** und das Ethanoladdukt **33**. Anstelle des Phenanthroimidazols **25** wurde jedoch das nicht weiter veränderte 1-Methyl-2,4,5-triphenylimidazol (**32**) isoliert. Zusätzlich entstand 4-Methyl-3,5,6-triphenyl-1,4,5,6-tetrahydro-1,2,4-triazin (**34**).

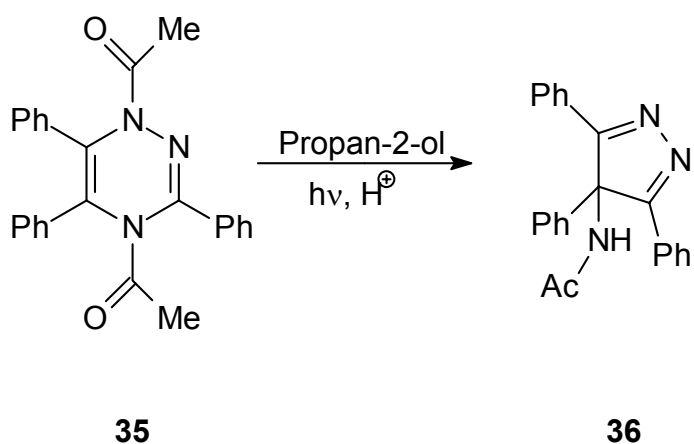


**Schema 2-4**

In nur sehr geringen Ausbeuten entstanden die Imidazole **21** und **32** als Hauptprodukte der Belichtung der Tetrahydroderivate **23** und **34**. Rapp folgerte, daß die Imidazole aus den zuvor beschriebenen Belichtungen zumindest nicht ausschließlich aus den Tetrahydroderivaten hervorgehen. In sehr geringer Menge entstand auch jeweils das Pyrazol **20**.

Die Experimente von *Rapp*<sup>27)</sup> zeigten, daß der Verlauf der Ringkontraktion, sofern diese ohne Ringöffnung formuliert wird, von der Position der Hydrierung und von dem Hydrierungsgrad abhängig ist. So findet Pyrazolbildung (Abspaltung von N(4)) nur bei Hydrierung in 1,2-Stellung statt, während die Imidazolbildung bei dieser Art der Hydrierung weder gefördert noch behindert wird. *Rapp* formulierte aber auch eine Möglichkeit der Pyrazolbildung, ohne daß eine 1,2-Dihydrostufe vorliegt. Dabei verläuft die Ringkontraktion über eine Ringöffnung. Die Reihenfolge der Schritte der Ringkontraktion blieb ungeklärt. Festgehalten wurde, daß für eine Ringkontraktion, von einem neutralen Dihydroderivatmolekül ausgehend, die Aufnahme zweier Elektronen sowie zweier Protonen nötig sind. Weiterhin ist zur Abspaltung von Ammoniak oder Methylamin mindestens eine Umlagerung erforderlich.

Kürzlich gelang *Nyitrai* et al.<sup>29)</sup> die erstmalige Darstellung eines 1,4-Dihydrotriazins, 1,4-Diacetyl-3,5,6-triphenyl-1,4-dihydro-1,2,4-triazin (**35**). Als Photolyseprodukt erhielt man 4-Acetylamino-4*H*-pyrazol (**36**).

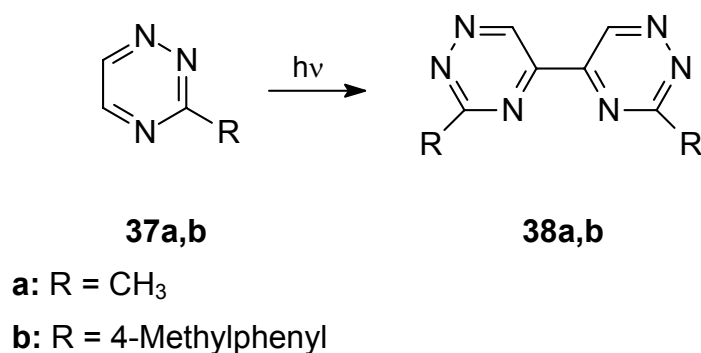


**Schema 2-5**

*Nyitrai* und *Madarász*<sup>30)</sup> untersuchten den Effekt elektronenziehender und elektronenschiebender Arylgruppen in Position C(3). Dazu wurden 3-(4-Methoxyphenyl)- und 3-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-5,6-diphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazoniumchloride und -iodide sowie entsprechende N(2)-unsubstituierte

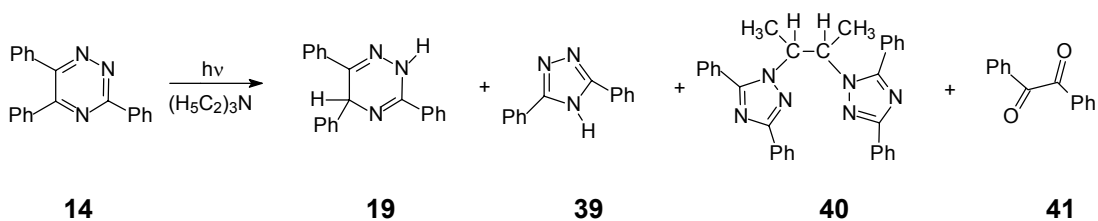
Derivate hergestellt und in Propan-2-ol belichtet. Anhand der Geschwindigkeit des Eduktumsatzes zeigte sich, daß eine elektronenziehende Gruppe an C(3) die Elektronenaufnahme beschleunigt. Ferner reagierten 2-Methyltriazine langsamer als ihre N(2)-unsubstituierten Analoga. Das Verhältnis der Abspaltung von N(1) und N(2) bei der Imidazolbildung blieb von den Arylsubstituenten an C(3) unbeeinflusst.

Dimerisierung bei der Photolyse von 3-Methyl- oder 3-(4-Methylphenyl)-1,2,4-triazin (**37a,b**) zu den 5,5'-Dimerisierungsprodukten **38a,b** beobachteten *Neunhoeffer* und *Pieschel*<sup>20)</sup> in Methanol.



**Schema 2-6**

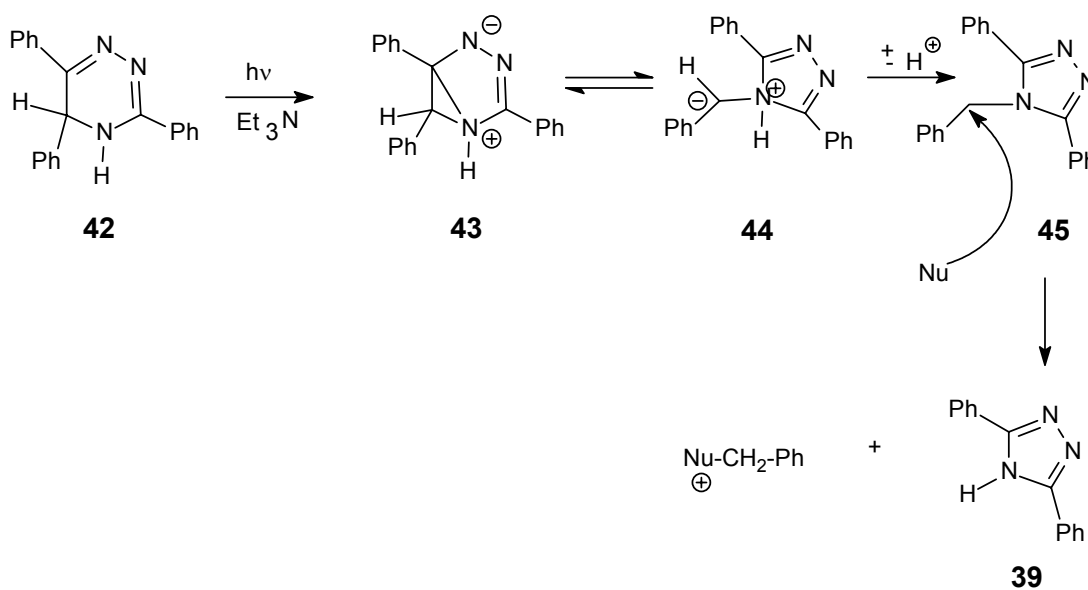
*Wael Mostafa*<sup>31)</sup> verwendete ein gegenüber angesäuerten Alkoholen stärker reduzierendes Milieu für seine Photolysen. Er belichtete 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in dem aliphatischen Amin Triethylamin.



**Schema 2-7**

Als neuartige Kopplungsprodukte entstanden beide Diastereomere des 2,3-Di[1-(3,5-diphenyl-1,2,4-triazol-1-yl)]butans (**40**, 35%) mit einer 1,2-Dimethylethylen-Brücke sowie das Hydrolyse-Produkt Benzil (**41**, 30%). Imidazole oder Pyrazole als Ringkontraktionsprodukte wurden nicht gefunden.

Als Photoreduktionsprodukt resultierte 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**, 13%) und das Photoreduktions-Ringkontraktionsprodukt 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol (**39**, 17%) durch Abspaltung von C(5) einschließlich der daran gebundenen Phenylgruppe, vermutlich durch nucleophilen Angriff des Lösemittels auf die Zwischenstufe **45**. Das Triazol **39** stellt dabei die Abgangsgruppe dar. Es ist wahrscheinlich, daß sich zuvor der Sechsring des als Intermediat vermuteten 4,5-Dihydro-1,2,4-triazins **42** in einen [3.1.0]-Bicyclus **43** umlagerte.



Schema 2-8

## 2.4 Sonstige bekannte konventionelle Reduktionen der 1,2,4-Triazine

Chemische und elektrochemische Reduktionen der 1,2,4-Triazine sind seit längerer Zeit bekannt.

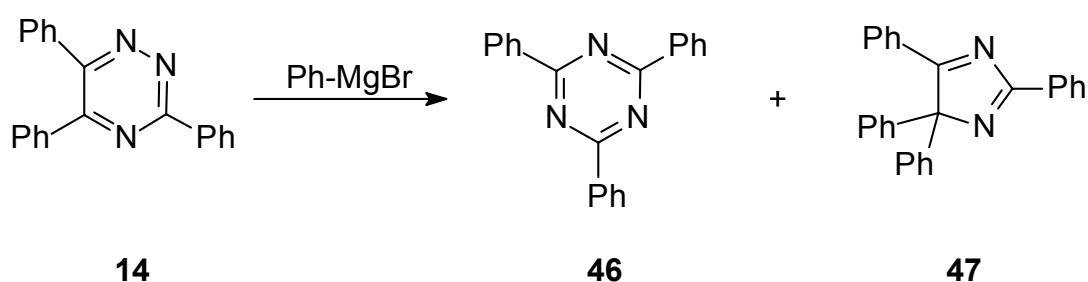
*Pinson* et al.<sup>32)</sup> reduzierten 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) elektrochemisch und erhielten in Abhängigkeit von der angelegten Spannung die entsprechenden 1,2- und 4,5- Dihydroderivate oder 2,4,5-Triphenylimidazol (**21**) und 3,5,6-Triphenyl-1,4,5,6-tetrahydro-1,2,4-triazin (**23**).

In einer aktuelleren Arbeit erhielten *Nyitrai* und *Nagy*<sup>26)</sup> bei elektrochemischer Reduktion von **14** 3,4,5-Triphenylpyrazol (**20**) und 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**). Die elektrochemische Reduktion von **19** lieferte 3,5,6-Triphenyl-1,4,5,6-tetrahydro-1,2,4-triazin (**23**).

Die chemische Reduktion von **14** mit Zink und Essigsäure ergab bei *Metze* und *Scherowsky*<sup>33)</sup> wie auch bei *Atkinson* und *Cossey*<sup>34)</sup> stets 2,4,5-Triphenylimidazol (**21**) als Produkt sowie teilweise zusätzlich ein Dihydroderivat. Vor wenigen Jahren fanden *Nyitrai* et al.<sup>29)</sup> bei derartiger Reduktion 2,4,5-Triphenylimidazol (**21**, 17%, 1h; 56%, 3h), Dihydrotriazin **19** (76%, 1h; 8%, 3h) und 3,4,5-Triphenylpyrazol (**20**, 1%). Triphenylimidazol **21** entstand bei der Reduktion von Dihydrotriazin **19**.

Mit dem Reduktionsmittel Natriumborhydrid reduzierten *Boyle*, *Grundon* und *Scott*<sup>35)</sup> Triazin **14** zu Dihydrotriazin **19**.

Mit dem Grignard-Reagenz Phenylmagnesiumbromid als Nucleophil<sup>36)</sup> lagerte sich das Triazin **14** zum 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin (**46**, 8%) um und man erhielt das 2,4,4,5-Tetraphenylimidazol (**47**, 20%).



Schema 2-9

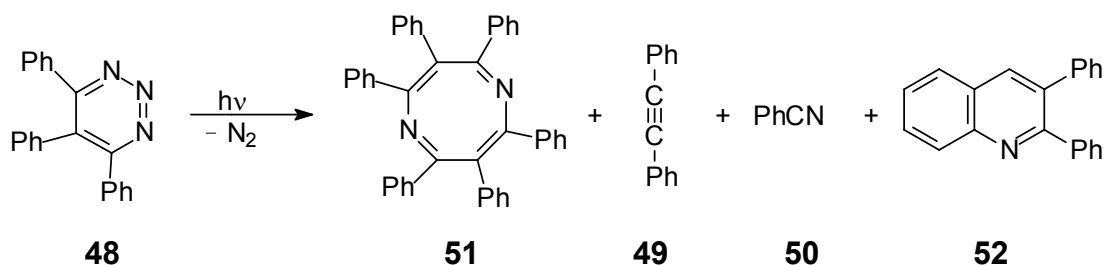
Verschiedene reduzierende Bedingungen sind demnach geeignet, Reduktionen und Ringkontraktionen zu erzielen.

## 2.5 Bekannte Photoreaktionen der 1,2,3-Triazine

Die Photochemie monocyclischer 1,2,3-Triazine ist nicht besonders intensiv untersucht, in den meisten Fällen tritt Fragmentierung in Acetylene, Nitrile und Stickstoff ein<sup>17)</sup>.

*Chandross* und *Smolinski*<sup>37)</sup> photolysierten 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (**48**) in Benzen und erhielten Diphenylethin (**49**), Benzonitril (**50**) und Stickstoff.

*Burgess* und *Sanchez*<sup>38, 39)</sup> fanden bei Belichtung im Gemisch Benzen/THF (1:1) zusätzlich 2,3,4,6,7,8-Hexaphenyl-1,5-diazocin (**51**) sowie geringe Mengen des 2,3-Diphenylchinolins (**52**).



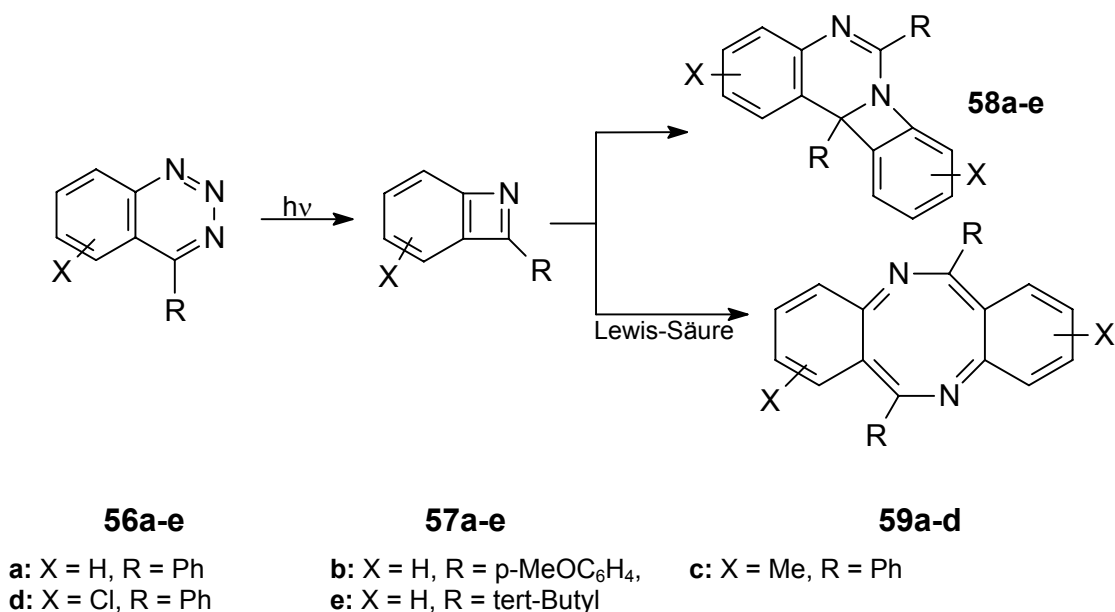
Schema 2-10



Ausschließlich Fragmentierung zu Acetonitril (**53**) und 2-Butin (**54**) stellten *Closs* und *Harrison*<sup>40)</sup> bei Belichtung von 4,5,6-Trimethyl-1,2,3-triazin (**55**) in einer Dichlormethan- oder Benzen-Matrix fest.

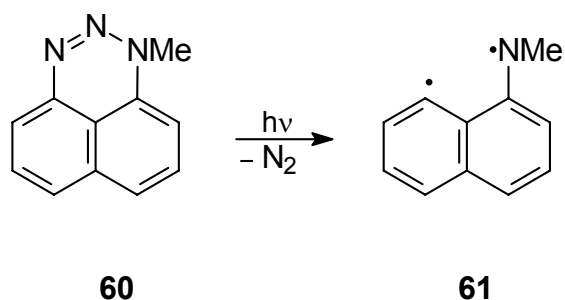
Beispiele für die Photochemie der 1,2,3-Benzotriazine sind die Belichtungen der 4-Aryl-1,2,3-Benzotriazine **56a-d** in THF<sup>41,42)</sup>. Es entstehen die 2-Arylbenzazete **57a-d**, die bei Temperaturen oberhalb -40 °C schnell zu den Verbindungen **58a-d** oder aber in Anwesenheit der Lewis-Säuren Aluminiumtrichlorid, Silbertetrafluorborat, Bortrifluorid-Diethyletherat zu den Verbindungen **59a-d** dimerisieren.

*Rees et al.*<sup>43)</sup> fanden bei der Photolyse von 4-tert-Butyl-1,2,3-benzotriazin **56e** Dimer **58e** in geringer Ausbeute (14%).



**Schema 2-11**

Unter Abspaltung von Stickstoff erhielt *Neunhoeffer*<sup>44)</sup> durch Belichtung von 1-Methylnaphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (**60**) das Biradikal **61** (Schema 2-12). Abgefangen wurde **61** durch Wasserstoff, Benzen oder Bromethen.

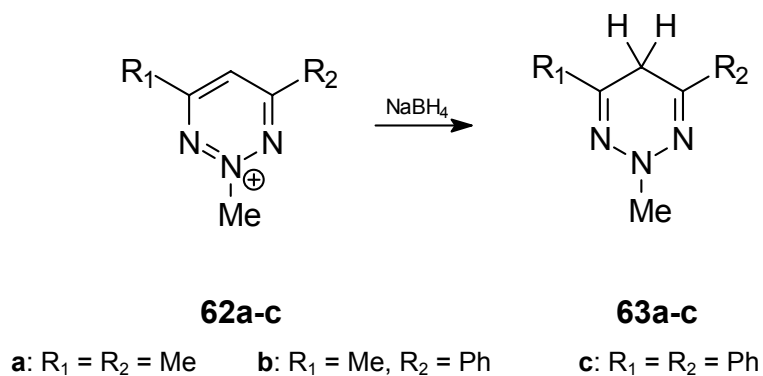


Schema 2-12

## 2.6 Sonstige bekannte konventionelle Reduktionen der 1,2,3-Triazine

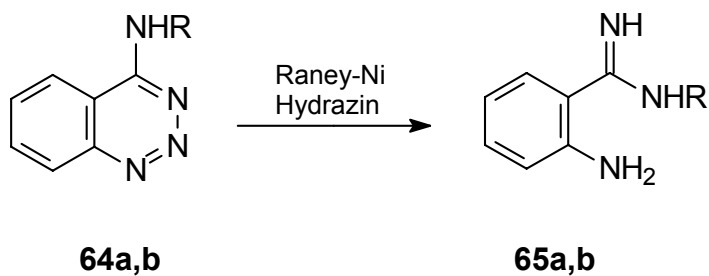
Die Reduktion monocyclischer 1,2,3-Triazine mit Mono-, Di- oder Trisubstitution in 4,5,6-Stellung ergibt die entsprechenden 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine. Als Reduktionsmittel finden Natriumborhydrid<sup>45-48)</sup>, Lithiumaluminiumhydrid<sup>49)</sup> oder Wasserstoff auf Palladium<sup>45,47)</sup> Verwendung.

Auch 2-Methyl-1,2,3-triaziniumsalze lassen sich mit Natriumborhydrid zu 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinen reduzieren. Beispiele geben *Itoh et al.*<sup>50)</sup> mit der Reaktion der Triaziniumsalze **62a-c** zu den 2-Methyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazinen **63a-c**.



Schema 2-13

Die Reduktion mancher 1,2,3-Triazine führt zu Ringöffnungen. Aus 4-(N-Phenyl)amino-1,2,3-benzotriazin (**64a**) und 4-(N-Benzyl)amino-1,2,3-benzotriazin (**64b**) entstehen mit Raney-Nickel/Hydrazin<sup>51)</sup> die o-Aminobenzamidine **65a,b**.

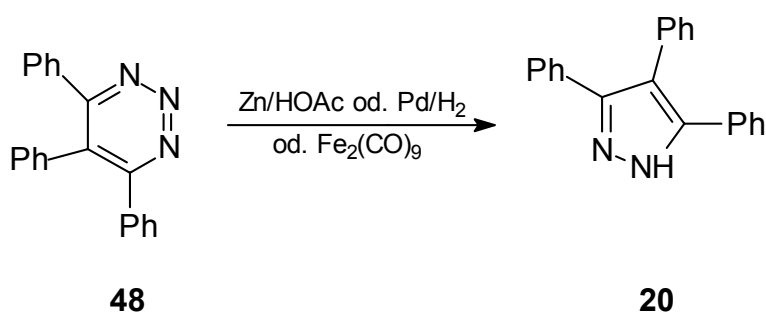


**a:** R = Ph

**b:** R = CH<sub>2</sub>Ph

**Schema 2-14**

Ringkontraktion erfährt das monocyclische 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (**48**) bei Reduktion mit Zink/Essigsäure oder auf katalytischem Weg<sup>37)</sup>. Es entsteht 3,4,5-Triphenylpyrazol (**20**), das auch *Kobayashi* et al.<sup>52)</sup> bei Verwendung von Eisencarbonyl erhielten.

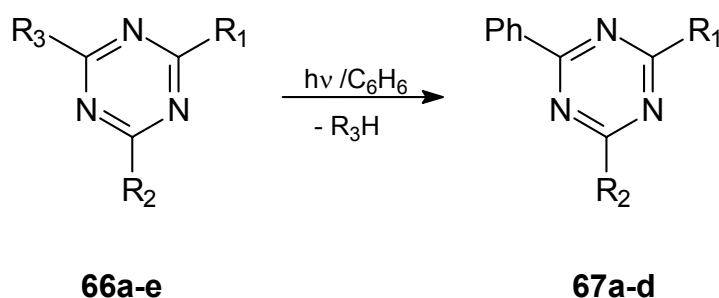


**Schema 2-15**

## 2.7 Bekannte Photoreaktionen der 1,3,5-Triazine

1,3,5-Triazine finden an dieser Stelle Berücksichtigung, da sie mögliche Umlagerungsprodukte belichteter 1,2,4-Triazine sein können.

*Yamada et al.*<sup>53)</sup> zeigten, daß die Belichtung der Halo-1,3,5-triazine **66a-e** in Benzen eine gute Methode ist, um die Aryl-1,3,5-triazine **67a-d** darzustellen.



**a:** R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> = Br

**b:** R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = Br, R<sub>3</sub> = Br

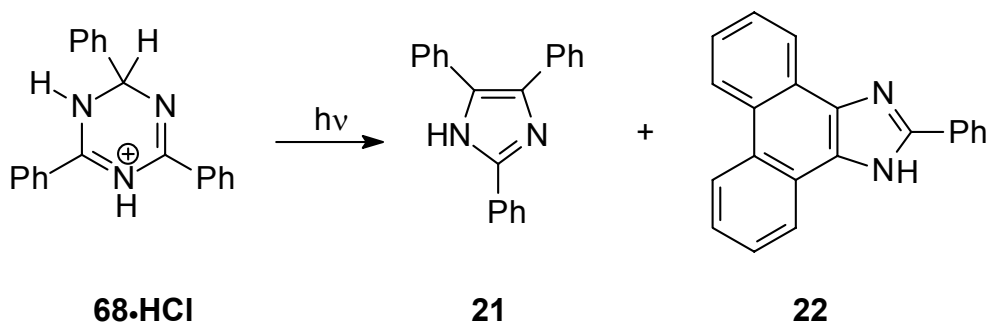
**c:** R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> = Cl

**d:** R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = Cl, R<sub>3</sub> = Cl

**e:** R<sub>1</sub> = Cl, R<sub>2</sub> = Cl, R<sub>3</sub> = Cl

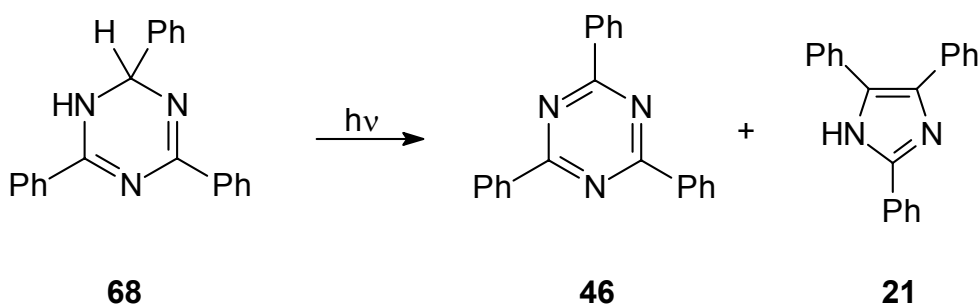
**Schema 2-16**

Das Iminiumsalz der Verbindung 2,4,5-Triphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (**68**) belichteten *Nyitrai et al.*<sup>54)</sup> zwei Stunden in Ethanol und erhielten bei nahezu vollständigem Umsatz 29% des Ringkontraktionsproduktes 2,4,5-Triphenylimidazol (**21**) sowie 59% der analogen cyclodehydrierten Verbindung **22**.



**Schema 2-17**

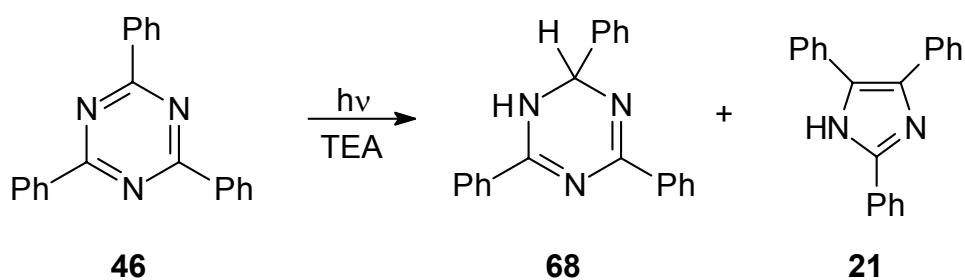
Früher hatte schon *Nyquist*<sup>55)</sup> das Dihydrotriazin **68** unter neutralen Bedingungen in Benzen photolysiert und das aromatische 1,3,5-Triazin **46** (54%) sowie das Reduktionsprodukt Imidazol **21** (15%) erhalten. Zur Generierung von **21** hat vermutlich ein Dihydrotriazinmolekül einem anderen als Reduktionsmittel gedient.



**Schema 2-18**

Ein Beispiel für die Photochemie aromatischer 1,3,5-Triazine in einem Amin als Lösemittel findet man bei *Wael Mostafa*<sup>31)</sup>.

Er belichtete das aromatische 2,4,5-Triphenyl-1,3,5-triazin (**46**) in Triethylamin und erhielt dabei die entsprechende 1,2-Dihydroverbindung **68** (30%) und das Imidazol **21** (20%).

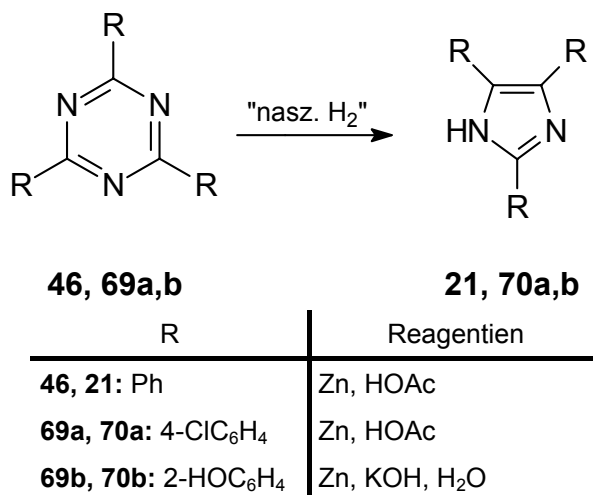


**Schema 2-19**

## 2.8 Sonstige bekannte konventionelle Reduktionen der 1,3,5-Triazine

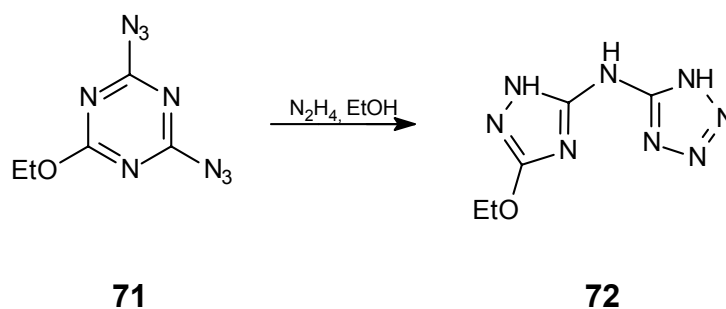
*Hutmacher* und *Hübner*<sup>15)</sup> berichten über einige frühe Arbeiten zur Reduktion von 1,3,5-Triazinen.

Die Reduktion der 2,4,6-Triaryl-1,3,5-triazine **46** und **69a,b** mit naszierendem Wasserstoff ergab unter Abspaltung von Ammoniak die Triarylimidazole **21** und **70a,b**. Generiert wurde der Wasserstoff aus Zink in heißer Essigsäure oder durch Erhitzen von Zink in wäßriger KOH-Lösung.



**Schema 2-20**

*Azev et al.*<sup>56)</sup> setzten 2,4-Diazido-6-ethoxy-1,3,5-triazin (**71**) mit Hydrazinhydrat in Ethanol um und erhielten 5-Amino-[N-(5-ethoxy-2H-[1,2,4]triazol-3-yl)]-1H-1,2,3,4-tetrazol (**72**) in 33%iger Ausbeute.



**Schema 2-21**

## 2.9 Aufgabenstellung

Die Photoreaktionen der gegenüber homocyclischer Aromaten elektronenarmen Azaarene mit aliphatischen Aminen sind bisher eher wenig untersucht<sup>2,12,26</sup>.

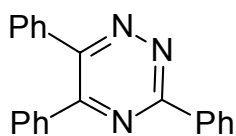
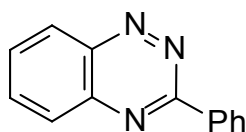
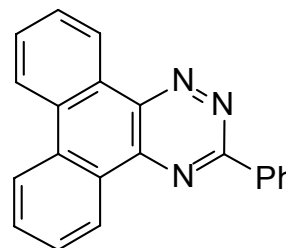
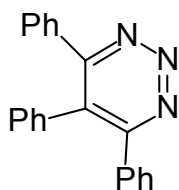
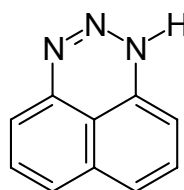
Aliphatische Amine werden in der Photochemie als effiziente Elektronendonatoren für Elektronenübertragungsreaktionen genutzt<sup>1</sup>.

Interessant erscheint es, diese Eigenschaft der aliphatischen Amine auf aromatische Triazine anzuwenden. Durch die hohe Anzahl an elektronenziehenden Stickstoffatomen erleidet der Triazin-Sechsring Aromatizitätsverlust.

Gleichzeitig ist die LUMO-Energie durch die hohe Anzahl an Stickstoffatomen erniedrigt, so daß die Reduzierbarkeit und Radikalanionenstabilität dieser elektronenarmen Verbindungen erhöht ist. Eine erhöhte Reduktionsneigung kann man auch durch Lichtanregung erreichen.

*Wael Mostafa*<sup>31</sup>) hatte im Rahmen seiner Dissertation Photoreduktionen elektronenarmer Azaarene in Triethylamin bearbeitet. Als einen Vertreter der Triazine hatte er 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) belichtet (Kap. 2.3, Schema 2-7).

Aufgabe dieser Arbeit ist nun, in Erweiterung der von *Wael Mostafa*<sup>31)</sup> gewonnenen Erkenntnisse, die Ergebnisse der Photolysen des 1,2,4-Triazins **14**, des 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazins (**15**) und des 3-Phenylphenanthro[9,10-*e*][1,2,4]triazins (**16**) zu vergleichen und die Untersuchungen auf die 1,2,3-Triazine 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (**48**) und 1*H*-Naphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (**73**) auszudehnen.

**14****15****16****48****73**

Die Photolysereaktionen sollen dabei im protischen Photoreduktionsmedium Diethylamin (DEA) und/ oder im aprotischen Solvens Triethylamin (TEA) sowie in Dimcarb durchgeführt werden.

Die UV-spektroskopische Verfolgung ausgesuchter Photoreaktionen soll ihre Abhängigkeit von der Aminkonzentration und von der Lichtintensität erkennen lassen.

Beispielhaft sind auch im präparativen Maßstab der Reaktionsverlauf und die Ausbeuten bei Variation der Aminkonzentration zu untersuchen.



Zur Beurteilung der Effizienz einzelner Belichtungsreaktionen sollen die erreichbaren Quantenausbeuten bestimmt werden, in der Regel Produktquantenausbeuten.

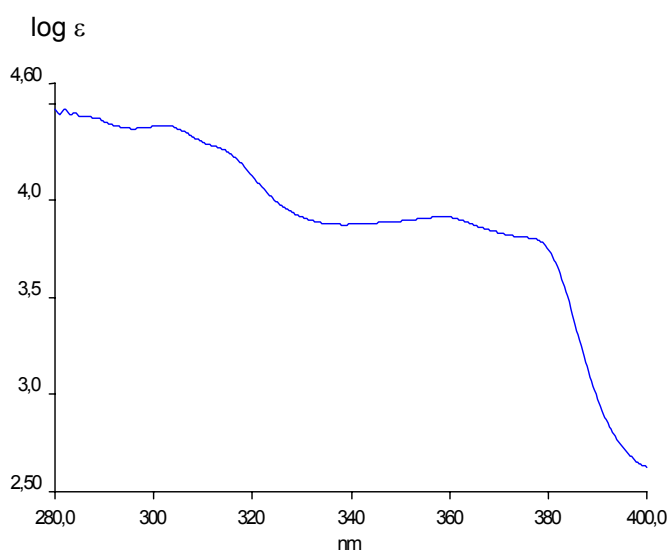
Mit Hilfe zeitaufgelöster ns-Spektroskopie sollen ferner in Zusammenarbeit mit Dr. H. Görner, MPI für Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr, die Multiplizität des reaktiven angeregten Zustands sowie die primären Photolyseprodukte ermittelt werden.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (16)

#### 3.1.1 Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (16) in TEA<sup>57)</sup> und DEA<sup>57)</sup>

Die UV-Spektren von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) in TEA und DEA sind identisch. Sie zeigen Absorptionsmaxima bei  $\lambda = 302$  nm und 359 nm sowie Schultern bei 313 nm und 377 nm. Eine selektive Anregung bei den Versuchsbedingungen  $\lambda \geq 280$  nm ist daher gegeben. Um Überlagerungen mit Absorptionen von den Aminen zu vermeiden, wurden sämtliche UV-Spektren nur bis zur kleinsten Anregungswellenlänge von  $\lambda = 280$  nm aufgenommen.

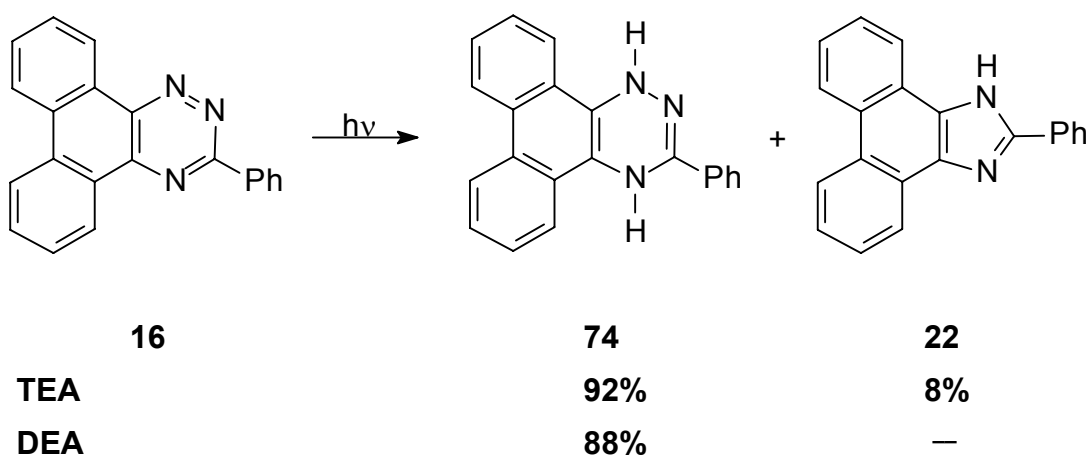


**Abbildung 3-1** UV-Spektrum von **16** in TEA

Die Lösungen von **16** in TEA und DEA wurden jeweils 4.5 Stunden belichtet. Beide Belichtungen wurden unterbrochen, um den anfallenden

hellorangebraunen Niederschlag von 3-Phenyl-1,4-dihydrophenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**74**) abzusaugen. Die Belichtungen wurden mit dem Filtrat fortgesetzt.

Nach präparativer DC erhielt man aus dem Rückstand der Belichtung in TEA als Nebenprodukt 3 mg 2-Phenylphenanthro[9,10-d]imidazol (**22**). Dies entspricht einer 8%igen Ausbeute bezogen auf den Umsatz. Der Umsatz ist die Differenz zwischen der Masse an eingesetztem und zurückgewonnenem Edukt. Er betrug in DEA 44% und in TEA 86%.



*Schema 3-1*

### 3.1.1.1 Identifizierung der Produkte

Als Hauptprodukt fiel ein hellorangebrauner Niederschlag an, der sich bei mehr als einwöchiger Lagerung, Erwärmung über 130 °C und in Lösung als unbeständig erwies.

Der orangebraune Niederschlag färbte sich bei 130 °C gelb, ohne daß eine Veränderung der Kristalle zu erkennen war. Der Schmelzbereich von 184-187 °C und die Farbe der Kristalle lassen auf das Vorliegen des Eduktes **16** schließen.

Das IR-Spektrum unterschied sich jedoch von dem des Eduktes. Die scharfe Bande bei  $3304\text{ cm}^{-1}$  ist von mittlerer Intensität. Diese Bande kann durch eine N-H-Valenzschwingung verursacht sein. Im Bereich  $1644\text{ cm}^{-1}$  bis  $1447\text{ cm}^{-1}$  sind Banden vorhanden, die C=N- und C=C-Valenzschwingungen des konjugiert cyclischen Systems anzeigen.

Bei  $1399\text{ cm}^{-1}$  kann die Absorption der N-H-Deformationschwingung vorliegen.

Das Massenspektrum zeigt das Molekülion  $m/z = 307$  des Eduktes 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**). Das Molekülion einer Dihydroverbindung mit  $m/z = 309$  wurde nicht gefunden. Die Ionisation der Probe erfolgte bei  $180\text{ °C}$ , so daß vor der Fragmentierung bereits Zersetzung des Produktes zum Edukt stattgefunden haben konnte.

Das Produkt löste sich an der Luft in Ethanol und deuteriertem DMSO- $d_6$  mit gelber Farbe. Die aus Ethanol gewonnenen gelben Kristalle erwiesen sich als 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**).

Die Elementaranalyse ist weder für das Dihydroderivat noch für das Edukt stimmig.

Das Anfertigen der Probe für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wurde unter Argon durchgeführt. Der Niederschlag löst sich in DMSO- $d_6$  mit intensiver rotbrauner Farbe. Anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums wird der Niederschlag als Dihydroverbindung 3-Phenyl-1,4-dihydrophenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**74**) charakterisiert.

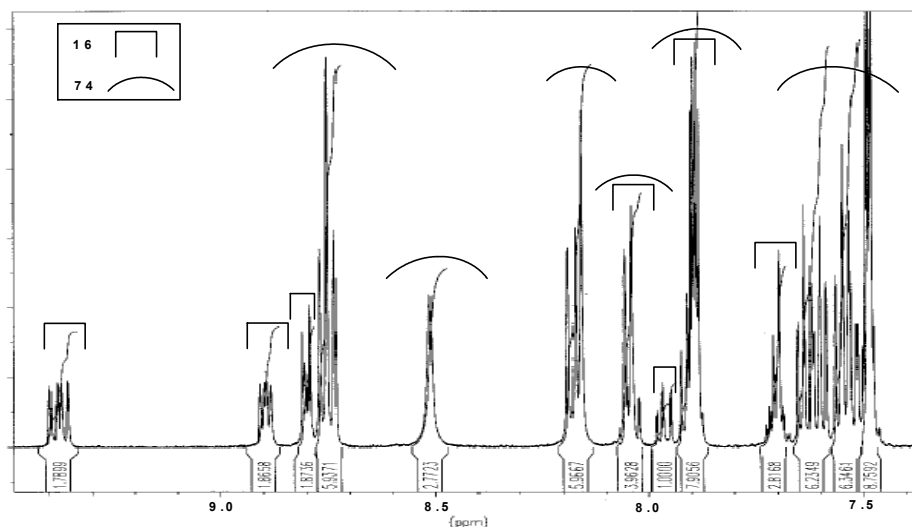
Der Vergleich des aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums mit dem des Eduktes ergab die nachfolgenden Signalzuordnungen. Im Spektrum sind die Signale des Eduktes 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) und die des Dihydrotriazins **74** zu erkennen. Dihydroverbindung und Edukt liegen im Verhältnis 3:1 vor. Die Multipletts bei 8.05 ppm und bei 7.89 ppm setzen sich jeweils aus einem Edukt-Signal und einem Dihydroderivat-Signal zusammen. Bei 8.05 ppm fällt das Dublett-Signal ( $^3J = 8.28\text{ Hz}$ ) eines aromatischen Protons des Produktes **74** mit dem Signal eines aromatischen Protons des Eduktes **16** zusammen. Das Proton des Eduktes erscheint im Edukt- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als

Triplett ( $^3J = 7.61$  Hz). Bei 7.89 ppm liegt ein Multiplett vor, das sich aus dem Signal von zwei aromatischen Protonen des Produktes sowie dem Signal von zwei aromatischen Protonen des Eduktes zusammensetzt. Die zwei Protonen des Eduktes erscheinen im Spektrum des reinen Eduktes als Triplett ( $^3J = 7.50$  Hz). Ein Triplett-Signal ( $^3J = 8.35$  Hz) zweier aromatischer Protonen der Dihydroverbindung erscheint bei 8.75 ppm. Das Produktsignal bei 8.18 ppm wird als das Dublett-Signal ( $^3J = 8.28$  Hz) eines Aromatenprotons und als das angrenzende Singulett-Signal des Wasserstoffs an N(4) betrachtet. Ein weiteres Signal für ein stickstoffgebundenes Proton ist als breites Singulett bei 8.51 ppm zu sehen und wird dem an N(1) gebundenen Wasserstoff zugeordnet. Dieses Proton ist gegenüber dem N(4)-gebundenen Proton schwächer abgeschirmt. Das Signal ist deshalb zu tiefem Feld verschoben.

Weitere Signale aromatischer Protonen der Dihydroverbindung sind ein Multiplett bei 7.58-7.65 ppm (2H), ein Triplett bei 7.55 ppm ( $^3J = 8.22$  Hz, 2H) und ein Multiplett bei 7.47-7.51 ppm (3H). Insgesamt ergibt dies die für die Charakterisierung des Niederschlages als 3-Phenyl-1,4-dihydrophenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**74**) erforderlichen dreizehn aromatischen Protonen und zwei stickstoffgebundenen Protonen.

Nach der Aufnahme des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums wurde die Probe im Kühlschrank aufbewahrt. Die feste Probe setzte sich teils aus gelben, teils aus rotbraunen Kristallen zusammen. Bei weiterer Lagerung schritt die Gelbfärbung fort.

Abbildung 3-2 zeigt das Spektrum des Niederschlages.



**Abbildung 3-2** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Niederschlags aus der Photolyse von **16** in DEA, Lösemittel: DMSO-d<sub>6</sub>

Anhand der aufgeführten Sachverhalte ist es zulässig, den Niederschlag als Dihydroverbindung zu identifizieren, die als Feststoff bei Kontakt mit Luftsauerstoff langsam und beim Erhitzen oder in Lösung schnell zu dem entsprechenden aromatischen Triazin **16** zurückdehydriert wird.

In einer theoretischen Studie<sup>58)</sup> wurden die relativen Stabilitäten von neun möglichen Dihydro-1,2,4-triazinen berechnet. Es wurde ermittelt, daß die relativen Stabilitäten mit der Molekülstruktur begründet werden können. Die stabilsten Strukturen sind nach den angestellten Berechnungen das 2,5-Dihydroderivat, gefolgt vom 4,5- und vom 1,6-Dihydroderivat. Sie enthalten jeweils zwei C=N-Doppelbindungen. Erst an vierter Stelle der Stabilitätenreihe steht das 1,4-Dihydroderivat.

Dies muß jedoch nicht für arenkondensierte Systeme gelten.

In einem etwas später veröffentlichten Artikel<sup>29)</sup> wird als erstes repräsentatives 1,4-Dihydro-1,2,4-triazin das Diacetyldihydrotriazin **35** angeführt (s. Schema 2-5). N-unsubstituierte oder N-alkylsubstituierte 3,5,6-Triphenyl-1,4-dihydro-1,2,4-triazine konnten nicht hergestellt werden. Jedoch wird angenommen, daß 3,5,6-Triphenyl-1,4-dihydro-1,2,4-triazin (**75**) als Intermediat eine Rolle bei der Imidazolbildung aus **14** durch photochemische Reduktion spielt.

Daß es sich im Versuch um das 1,4-Dihydroderivat der Ausgangsverbindung **16** handelt, ist mit elektronischen Gründen zu erklären. Während bei 2,5-, 4,5- oder 1,6-Dihydroderivaten das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem des Phenanthrorestes unterbrochen wäre, bleibt die Konjugation im 1,4-Dihydroderivat **74** erhalten.

In der Literatur wurden keine Hinweise auf 3-Phenyldihydrophenanthro-1,2,4-triazine gefunden.

Das Nebenprodukt der Belichtung in TEA wurde durch den Vergleich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums mit dem der Referenzsubstanz 2-Phenylphenanthro[9,10-*d*]imidazol (**22**) identifiziert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt im tiefen Feld bei 13.47 ppm das Singulett-Signal des Protons an N(1) sowie Multiplett-Signale der 13 aromatischen Protonen zwischen 8.87 ppm und 7.50 ppm.

### 3.1.1.2 Reaktionswege zu den Produkten

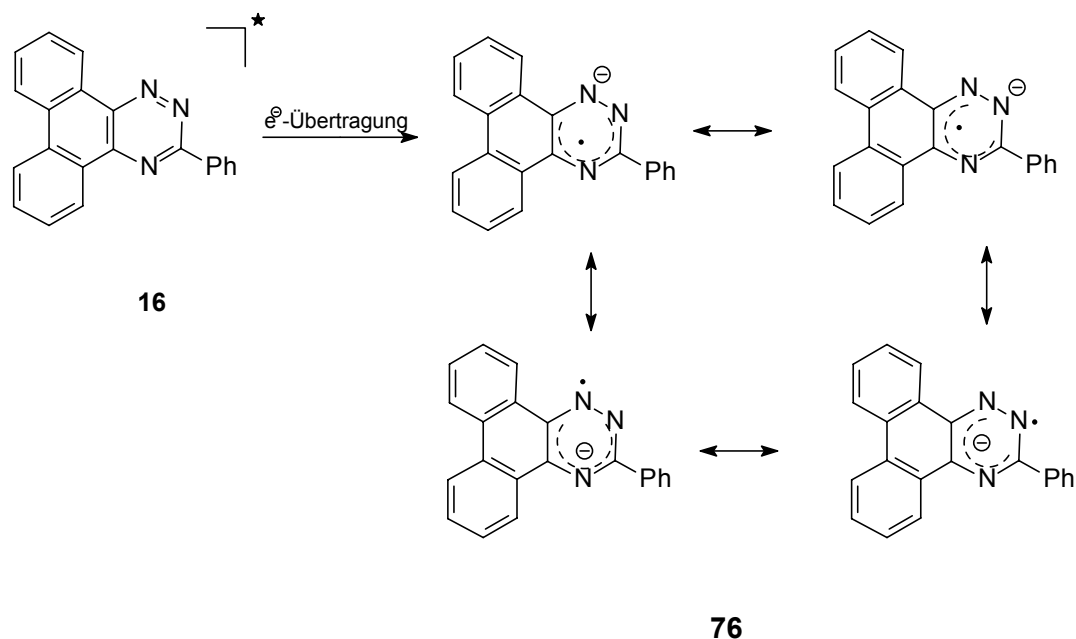
Durch Elektronenübertragung vom Amin auf elektronisch angeregtes Triazin **16** bildet sich das Radikalanion **76**. Das Vorliegen von Radikalanionen oder Radikalen wird durch die intensive Rotbraunfärbung der Reaktionslösung indiziert. Das ungepaarte Elektron eines Radikalanions besetzt das im N-Heterocyclus tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO). Die Energiedifferenz des nun einfach besetzten Orbitals (SOMO) zum nächsten LUMO ist gering, so daß langwellige Absorptionen erklärbar werden. Die im Versuch beobachtete rote bis rotbraune Farbe zeugt von einer Absorption bei Wellenlängen von  $\lambda = 490\text{-}500\text{ nm}^1$ .

Durch nachfolgende Protonen- und Elektronenübertragungen, insgesamt je zwei, gelangt man zur Dihydroverbindung **74** (Schema 3-3).

Dihydroverbindung **74** könnte ebenso durch Disproportionierung des nach einer Protonenübertragung auf Radikalanion **76** vorliegenden Radikals  $\text{HA}^{\bullet}$

entstanden sein. Oxidationsprodukt wäre Ausgangsmaterial **16** ( $2 \text{ HA}^\bullet \rightarrow \text{AH}_2 + \text{A}$ ).

Das Radikalanion **76** kann man als ein  $7\pi$ -Elektronensystem ansehen, wovon bis zu zwei  $\pi$ -Elektronen auf N1 oder N2 lokalisiert gedacht sind.

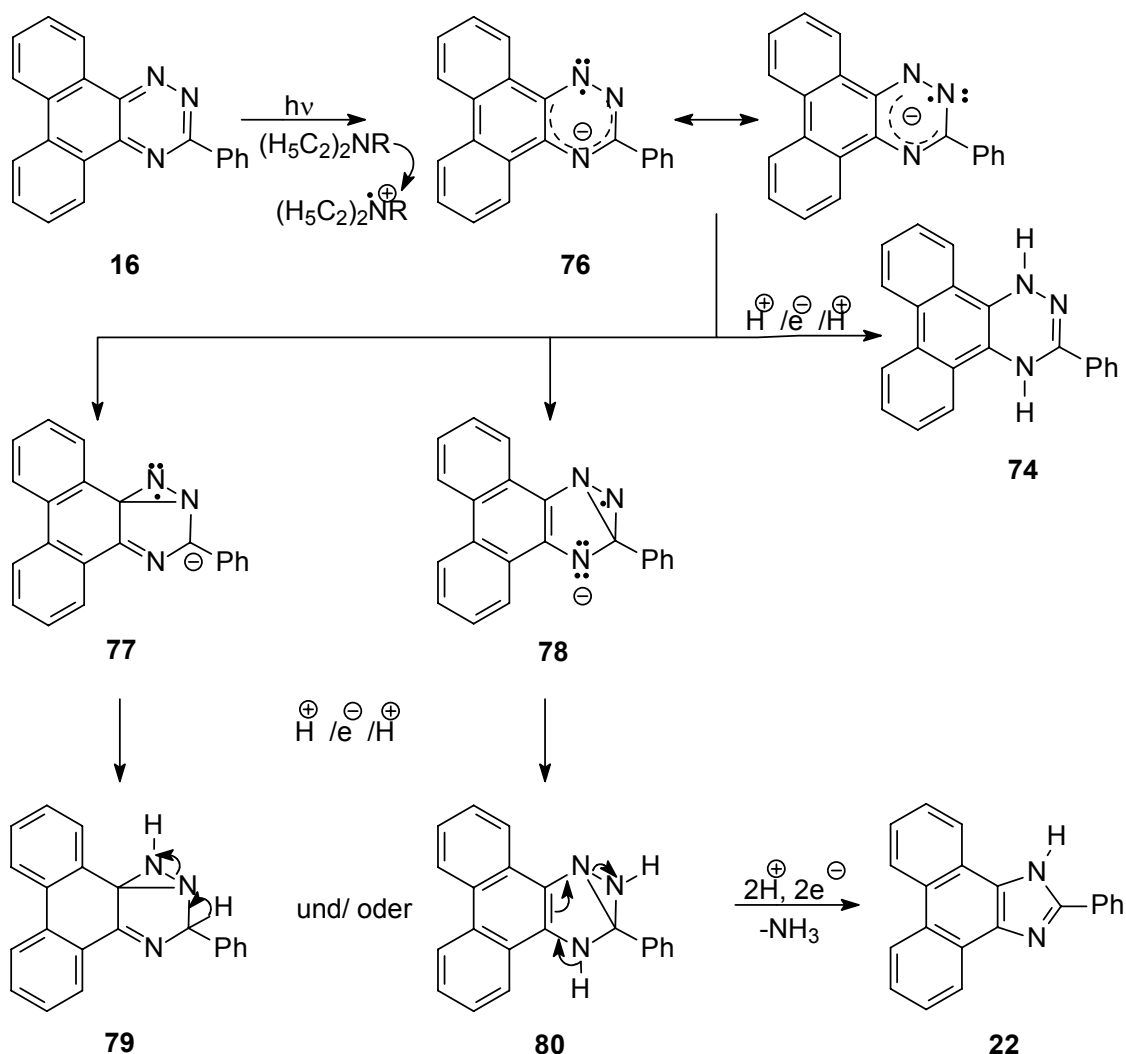


**Schema 3-2**

Das verbleibende  $5\pi$ - oder  $6\pi$ -Elektronensystem kann electrocyclische disrotatorische Ringschlüsse vollziehen. So könnte die Imidazolbildung initiiert werden. Wenn die Imidazolbildung auf Abspaltung von N(1) basiert, sollte der Ringschluß zwischen N(2) und C(6) erfolgen, basiert die Imidazolbildung dagegen auf Abspaltung von N(2), dann sollte der Ringschluß zwischen N(1) und C(3) erfolgen.

Der in Schema 3-3 dargestellte weitere spekulative Verlauf ist denkbar.



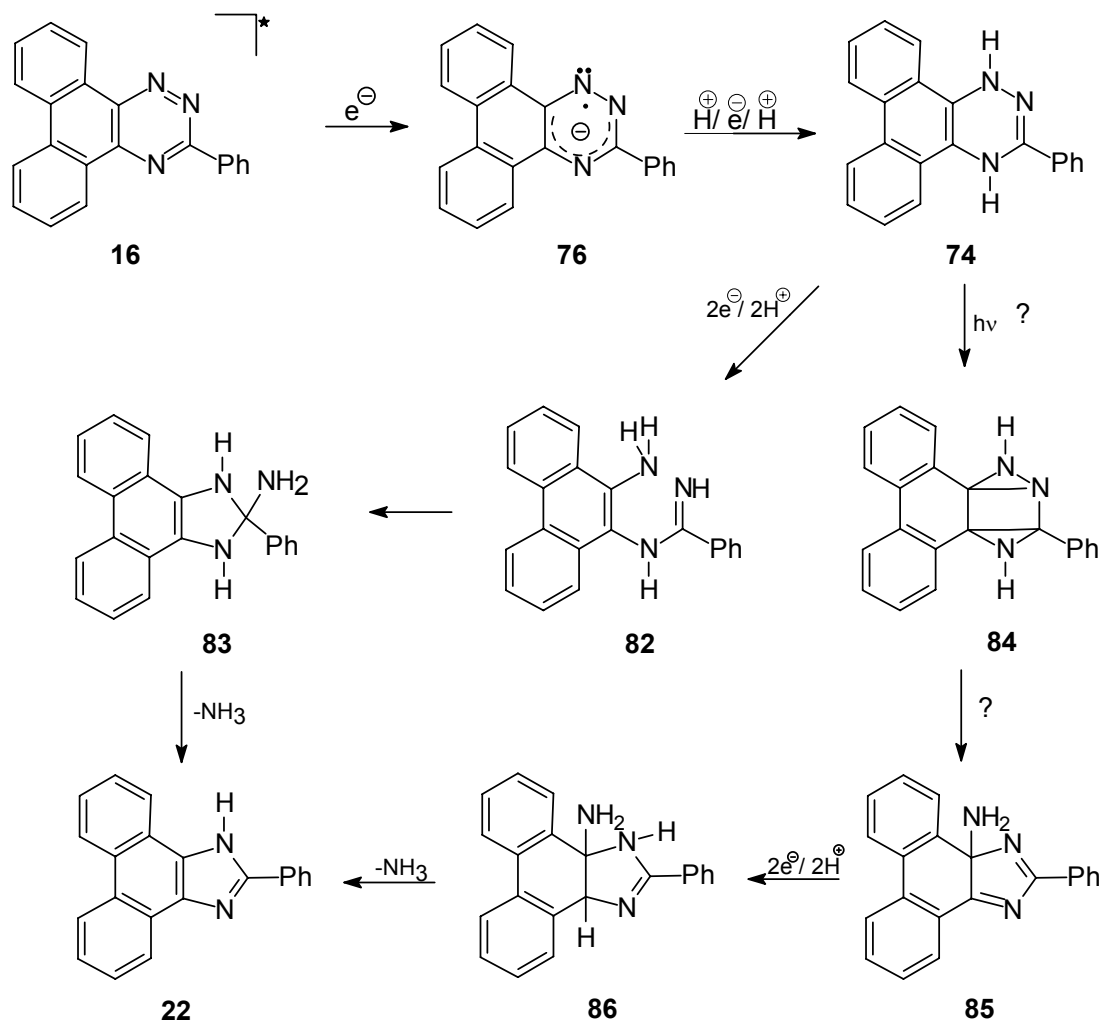


**Schema 3-3**

Nach der Aufnahme zweier Protonen und eines Elektrons kann der entstandene [3.1.0]-Bicyclus **79** bzw. **80**, nach Öffnung des Dreirings und zweimalige Elektronen- und Protonenaufnahme, Ammoniak abspalten. Durch die Ammoniakabspaltung resultiert 2-Phenylphenanthro[9,10-*d*]imidazol (**22**).

Insgesamt sind vier Ein-Elektronen- und Protonen-Übertragungen erforderlich.

In die Bildung des Imidazols **22** kann auch Dihydrotriazin **74** einbezogen sein. Dafür ist eine Ringöffnung oder eine tricyclische Zwischenstufe **84** zu formulieren (Schema 3-4).



Schema 3-4

Vor der Ringöffnung zu **82** wird vermutlich intermediär 3-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**81**) gebildet.

Nach Recyclisierung von **82** zum Fünfring **83** und anschließender Ammoniak - Abspaltung erhält man das Imidazol **22**.

Der folgende alternative Reaktionsverlauf ist ebenso denkbar. Durch eine  $2\pi + 2\pi$ -Photoaddition kann sich die sehr gespannte, tricyclische Zwischenstufe **84** bilden, die sich zum Fünfring **85** öffnen kann. Nach Übertragung zwei weiterer Reduktionsäquivalente und Abspaltung von Ammoniak erhält man ebenfalls das Imidazol **22**.

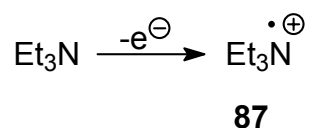
Neben den in den Schemata gezeigten effektiven Elektronenübertragungen von Amin auf isoliertes angeregtes Triazin, sollte allgemein auch immer die Anregung eines schwachen Grundzustandkomplexes in Erwägung gezogen werden.

### 3.1.1.3 Reaktionsverlauf bezüglich der Elektronendonatoren TEA und DEA

Die notwendigen Reduktionsäquivalente stammen von den effizienten Elektronendonatoren TEA oder DEA.

Zunächst wird der Reaktionsverlauf für TEA aufgezeigt.

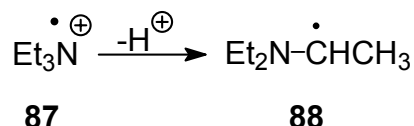
Bei der Bildung des Radikalanions **76** entsteht aus TEA durch eine Ein-Elektronen-Oxidation das Radikalkation **87**.



Erzeugung und anschließende ESR-spektroskopische Strukturuntersuchungen wurden für die Radikalkationen diverser Trialkylamine, darunter auch das Radikalkation **87**, durchgeführt<sup>59)</sup>. Diese ergaben die für TEA erwartete pyramidale Struktur, während **87** planar ist.

Man kann ausschließen, daß die Solvatationsfähigkeit des Lösemittels Triethylamin ( $\epsilon = 2.45$ ) ausreicht, um das resultierende Radikationenpaar **76/87** zu trennen.

Eine Elektronenrückübertragung innerhalb der Radikationenpaare von Radikalkation **87** wurde bis zu einem gewissen Grad beobachtet<sup>60)</sup>. Wahrscheinlicher ist jedoch eine Protonenübertragung eines der aciden  $\alpha$ -H-Atome<sup>61)</sup> innerhalb des Radikationenpaars **76/ 87** von **87** auf Radikalanion **76**. Das Radikalkation **87** geht dabei in das  $\alpha$ - Aminoalkylradikal **88** über.

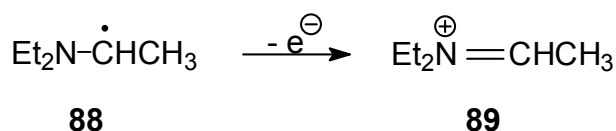


Dieses ist durch Hyperkonjugation zwischen dem ungepaarten Elektron und dem freien Elektronenpaar am Stickstoff stabilisiert<sup>62)</sup>.

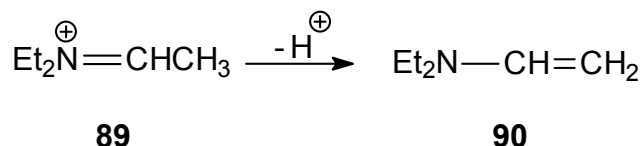
Auch mit der radiochemischen Methode der Plus-Radiolyse erhielt man  $\alpha$ -Aminoalkylradikale<sup>63a-c)</sup>.

$\alpha$ -Aminoalkylradikale tertiärer Amine haben verglichen mit den ursprünglichen Aminen und den Arylmethylradikalen niedrigere Oxidationspotentiale<sup>64)</sup> und es werden ihnen stark reduzierende Eigenschaften nachgesagt<sup>62,63a,b,64)</sup>. Im Radikal wechselwirken drei Elektronen, von denen sich zwei in einem bindenden, das dritte sich aber in einem antibindenden Orbital hoher Energie befindet. Aus diesem Orbital ist ein Elektron relativ leicht zu entfernen, so daß das Oxidationspotential niedrig ausfällt. Für  $\alpha$ -Aminoalkylradikal **88** wurde  $E_{1/2}^{\text{OX}} = -1.12 \text{ V}$  ermittelt<sup>64)</sup>.

So fungiert auch das  $\alpha$ -Aminoalkylradikal **88** als Elektronendonator in einer Ein-Elektronen-Übertragung, wobei das Iminiumion **89** resultiert.



Im Zuge einer Protonenübertragung geht das Iminiumion **89** in *N,N*-Diethylvinylamin (**90**) über.

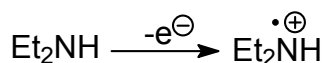


Direkt beobachtet wurde aus TEA hervorgehendes **90** in einer <sup>1</sup>H-CIDNP Studie der photoinduzierten Elektronentransfer-Reaktion von *trans*-Stilben mit TEA<sup>65)</sup>.

Formal betrachtet stellt das Vinylamin **90** das aus der Reaktion von Diethylamin mit Ethanal **91** entstandene Enamin dar.

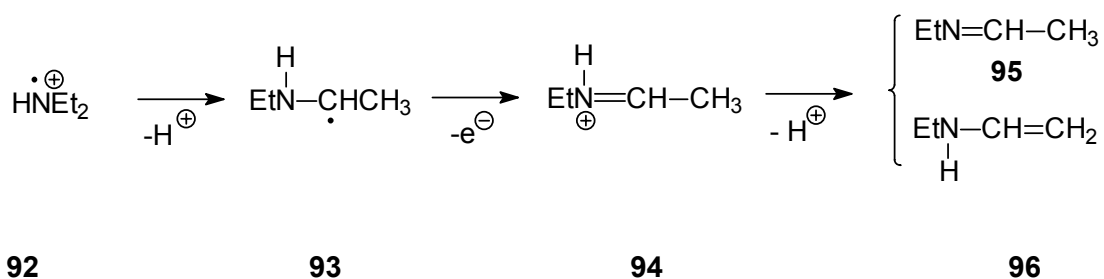
Auch das Radikalanion **76** könnte im Prinzip als Elektronendonator agieren. Dazu müsste es jedoch aus dem Ionenpaar mit **87** ausbrechen, und innerhalb des Ionenpaares **87** nur langsam protoniert werden. Auch müssten alle Zwischenstufen, die das Radikalanion **76** reduzieren könnte, leichter reduzierbar sein als das Phenanthrotriazin **16** selbst. Alle diese Annahmen sind eher unwahrscheinlich.

Auch für DEA gilt: nach der SET-Oxidation liegt DEA als Radikalkation **92** vor.



**92**

Radikal **93** ist das Resultat einer Protonenübertragung innerhalb Radikalanionenpaar **92/76**. Nach einer weiteren Elektronen- und Protonenübertragung gelangt man gemäß Schema 3-5 zu N-Ethyliminoethan (**95**) bzw. zu Vinylamin **96**. Intermediär entsteht vermutlich zuvor Iminiumion **94**.



Schema 3-5

Imin **95** entstünde formal aus der Reaktion von Monoethylamin **97** mit Ethanal **91**.

### 3.1.1.4 Vergleich der Photolysen von **16** in TEA und DEA

Das um  $\Delta E_{1/2}^{OX} = 0.35 \text{ V}$  höhere Oxidationspotential von DEA gegenüber TEA läßt sich am langsameren Verbrauch des Ausgangsmaterials erkennen. So beträgt der Umsatz in DEA bei gleicher Reaktionsdauer mit 44% etwa die Hälfte des Umsatzes in TEA (86%). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

**Tabelle 3.1:** Ergebnisse der Belichtung von **16** in TEA und DEA

Amin	c [mol/L] Triazin <b>16</b>	Umsatz [%]	Ausbeute [%] Dihydrotriazin <b>74</b>	Ausbeute [%] Imidazol <b>22</b>
DEA	$3.1 \cdot 10^{-3}$	44	88	—
TEA	$1.0 \cdot 10^{-3}$	86	92	8

Imidazol entstand in geringer Menge nur bei der Belichtung in TEA.

Wäre die Imidazolbildung in beiden Aminen ausgeblieben, hätte man dies als Hinweis darauf werten können, daß das Ringkontraktionsprodukt ein Folgeprodukt der Dihydroverbindung **74** ist (Schema 3-4). Da das Dihydrotriazin **74** während der Photolyse aus der Reaktionslösung ausfiel, stand es für Folgereaktionen nicht zur Verfügung.

Das Ausbleiben der Imidazolbildung in Diethylamin mit unterschiedlichen Löslichkeiten des Niederschlages in den beiden Aminen zu erklären, ist sicher nicht gerechtfertigt. Unabhängig von der Wahl des Reaktionsablaufs, setzt die Bildung des Imidazols **22** die Übertragung weiterer Reduktionsäquivalente voraus. Daher bestehen in Triethylamin bessere Chancen für die Bildung von **22** als in Diethylamin.

Die Ausbeuten an 1,4-Dihydroderivat bezogen auf umgesetztes 1,2,4-Triazin **16** sind in DEA etwas geringer, die beiden Amine kann man aber im Endergebnis als etwa gleich effiziente Elektronen- und Protonenüberträger betrachten.

### 3.1.2 Versuch zur Charge-Transfer-Komplexbildung zwischen 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) und 3-Phenyl-1,4-dihydrophenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**74**)

In den unter 5.4.5 aufgeführten Versuchen wurde der Frage nachgegangen, warum der Niederschlag sich bei Sauerstoffausschluß tief farbig löst. Denkbar schien ein „Charge-Transfer“ von der Dihydroverbindung (aromatisches Amin bzw. elektronenreiches Olefin) zur aromatischen (elektronenarmen) Ausgangsverbindung. Erwartet wurde daher eine Farbintensivierung bei Zugabe von Triazin **16** zu unter Luftausschluß gelöster Dihydroverbindung **74**. Dies wurde jedoch nicht bestätigt. Die intensive rotbraune Farbe der gelösten Dihydroverbindung wurde auch nur in DMSO und DMSO-d<sub>6</sub> beobachtet, nicht aber in Essigsäureethylester. Die Lösung aus **74** in Essigsäureethylester war hellorange.

Demnach ist die beobachtete Färbung eher auf einen „Charge-Transfer-Komplex“ zwischen dem koordinierenden Lösemittel DMSO und der Dihydroverbindung **74** zurückzuführen, wodurch sich die Energie des Elektronenübergangs ändert. Bei der rotbraunen Farbe liegt die Charge-Transfer-Bande im sichtbaren Bereich zwischen etwa 480 nm und 500 nm. DMSO könnte dabei durch das Donoratom Sauerstoff mit zwei Elektronenpaaren als  $\sigma$ -Donor dienen.

### 3.1.3 Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) in TEA/C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> = 1/ 4 und in TEA/C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> = 1/ 9

Die Belichtungen dieser Arbeit wurden überwiegend in reinem Amin als Lösemittel durchgeführt. Beispielhaft wurde die Reaktion des Triazins **16** in TEA auch bei geringerer Aminkonzentration durchgeführt, um einen möglichen Einfluß der Aminkonzentration aufzudecken. Dafür wurde Triazin **16** in einer 20%igen und 10%igen TEA-Lösung in Cyclohexan belichtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-2 aufgeführt.

**Tabelle 3.2:** Ergebnisse der Belichtung von **16** in 100-, 20- und 10%iger TEA Lösung in  $C_6H_{12}$ 

c(TEA) [mol/L]	c( <b>16</b> ) [mol/L]	t [min]	Umsatz [%]	Ausbeute [%] Dihydrotriazin <b>74</b>	Ausbeute [%] Imidazol <b>22</b>
7.2 (100%)	$1.0 \cdot 10^{-3}$	270	86	92	8
1.5 (20%)	$1.2 \cdot 10^{-3}$	40	84	83	8
0.85 (10%)	$1.1 \cdot 10^{-3}$	45	86	83	11

Bei der Verwendung von reinem Amin wurde die Belichtung nach 30 Minuten zum Absaugen des ausgefallenen Niederschlages unterbrochen. Während der übrigen Reaktionszeit blieb erneute Niederschlagsbildung aus. Die zwei anderen Belichtungen wurden direkt nach dem Absaugen des Niederschlages beendet. Somit sind die Belichtungszeiten vergleichbar.

Die Ergebnisse der Belichtungen in 10%iger TEA-Lösung ( $c(\text{TEA}) = 0.85 \text{ mol/L}$ ) sowie in 20%iger TEA-Lösung ( $c(\text{TEA}) = 1.5 \text{ mol/L}$ ) sind gleich.

Gegenüber der Belichtung in reinem Amin sind die Ausbeuten an Dihydrotriazin **74** um 9% niedriger. Die Ausbeuten an Imidazol **22** sind gleich oder nahezu gleich, mit den Umsätzen verhält es sich ebenso.

Die gewählten Aminkonzentrationen waren zu hoch, um über erforderliche Löscherkonzentrationen, Diffusionskontrolle oder vorliegende Anregungszustände zu mutmaßen. Für die praktische Vorgehensweise ist aber festzuhalten, daß die Belichtung in reinem Amin sich durchaus positiv auf die Produktausbeute auswirkt. Ferner garantieren die hohen Aminkonzentrationen, daß sämtliche Triplettzustände gelöscht werden und sehr wahrscheinlich ist auch, daß angeregtes Triazin im Singulettzustand abgefangen werden kann.



## 3.2 Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**)

### 3.2.1 Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in DEA<sup>57)</sup>

Bei den Anregungswellenlängen  $\lambda = 310$  nm (4.14),  $\lambda = 330$  nm (3.98) und  $\lambda = 395$  nm (2.70) liegen Absorptionsschultern vor. Eine selektive Anregung bei Breitbandbestrahlung mit  $\lambda \geq 280$  nm von **14** in DEA ist möglich.

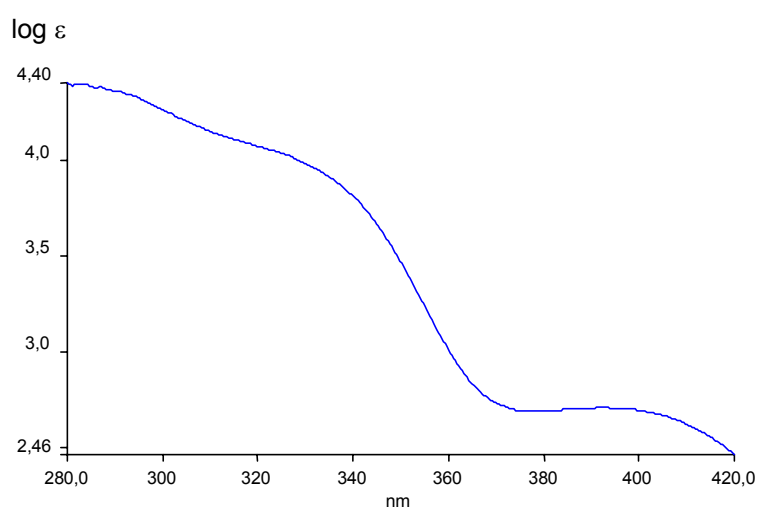
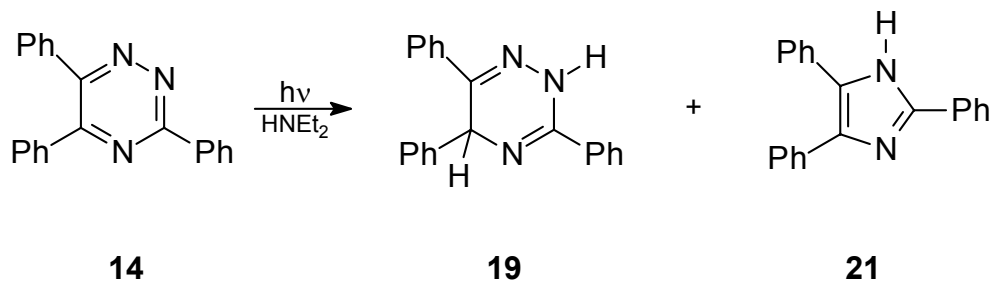


Abbildung 3-3 UV-Spektrum von **14** in DEA

3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) wurde bislang nur in TEA (Schema 2-7)<sup>31)</sup>, nicht aber in DEA belichtet.

Nach dreistündiger Belichtung von 0.98 mmol in 130 mL DEA (**14**) waren 75% des Eduktes umgesetzt. Hauptprodukt war mit 79%iger Ausbeute das Photoreduktionsprodukt 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**). In 3%iger Ausbeute erhielt man 2,4,5-Triphenylimidazol (**21**) als Nebenprodukt. Die Ausbeuten sind auf den Umsatz bezogen.



Schema 3-6

### 3.2.1.1 Identifizierung der Produkte

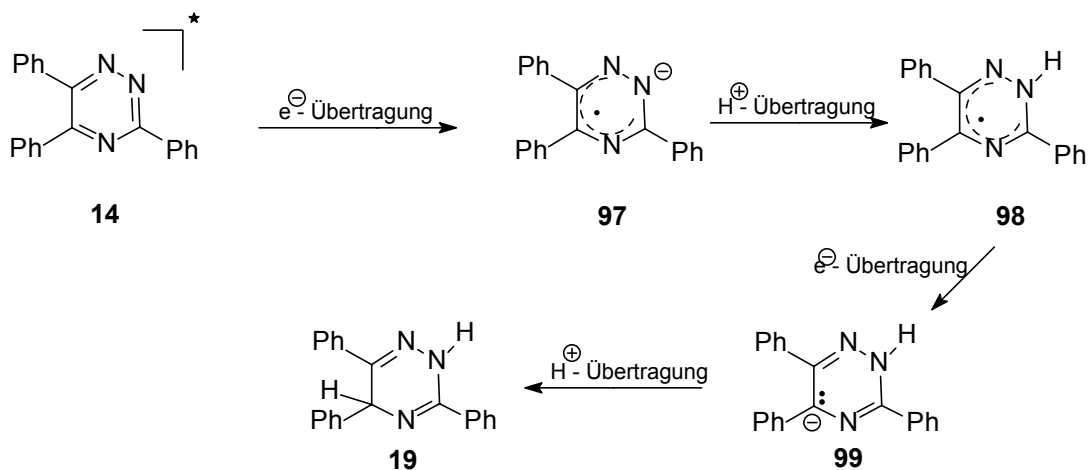
Die Dihydroverbindung **19** war in der ersten Zone ( $R_f = 0-0.42$ , Schweifbildung) der ersten durchgeführten PSC enthalten. Weitere Mengen enthielten die Substanzmischungen der drei übrigen Zonen, die nochmals aufgetrennt wurden.

Der Schmelzpunkt von 246-248 °C, IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der 2,5-Dihydroverbindung **19** stimmen mit denen der vorhandenen Referenzsubstanz und mit denen der Literatur<sup>28)</sup> überein. Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak  $m/z = 311.3$  ( $\text{M}^+$ , 64%).

Zone 2 wurde nochmals chromatographiert. Sie ( $R_f = 0.61-0.66$ ) enthielt 2,4,5-Triphenylimidazol (**21**). Dessen Identifizierung gelang durch den Vergleich des aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit dem der Referenzsubstanz. Die Spektren waren identisch. Das an N(1) gebundene, gering abgeschirmte Proton erscheint als Signal bei tiefem Feld (12.69 ppm). Die Signale der 15 aromatischen Protonen erscheinen zwischen 8.08 ppm und 7.22 ppm.

### 3.2.1.2 Reaktionswege zu den Produkten

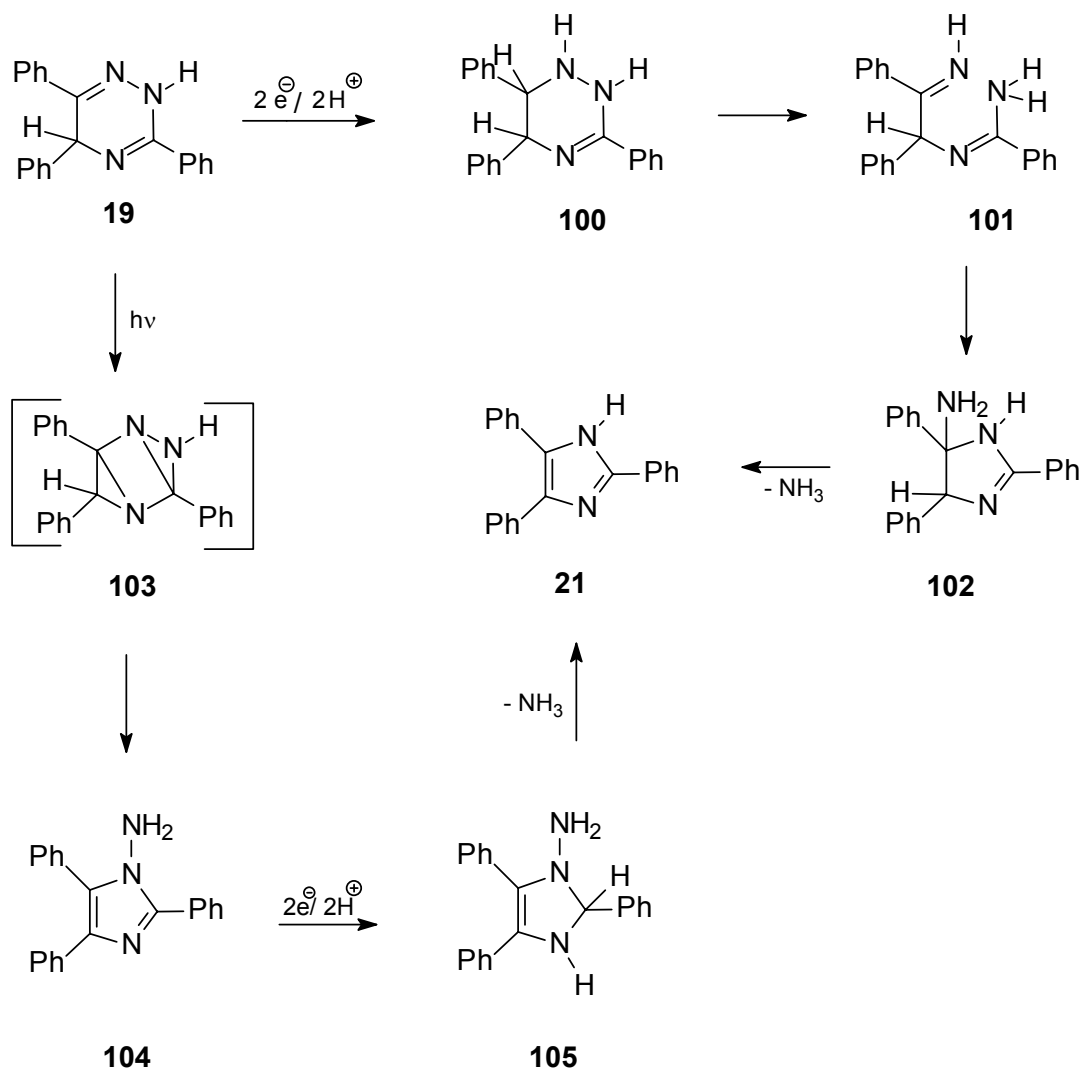
Die Reduktion von **14** zu Dihydrotriazin **19** ist in Schema 3-7 dargestellt.



**Schema 3-7**

Nach Elektronenübertragung auf lichtangeregtes Triazin **14** liegt Radikalanion **97** vor, aus dem nach Protonenübertragung Radikal **98** hervorgeht. Nach einer weiteren Ein-Elektronen- und Protonenübertragung liegt die 2,5-Dihydroverbindung **19** vor.

Ausgehend vom Radikalanion **97** kann analog zu dem in Schema 3-3 dargestellten Mechanismus die Bildung von Imidazol **21** verlaufen. Bei Einbeziehung der 2,5-Dihydroverbindung **19** in den Mechanismus der Imidazolbildung ist wiederum eine Ringöffnung oder eine tricyclische Zwischenstufe zu formulieren.



**Schema 3-8**

Vor der Ringöffnung zu **101** wird vermutlich intermediär das Tetrahydroderivat **100** gebildet. Nach Recyclisierung von **101** zum Fünfring **102** und anschließender Ammoniak-Abspaltung erhält man das Imidazol **21**. Erwägt man die Möglichkeit einer  $2\pi + 2\pi$ -Photocycloaddition, so läßt sich die tricyclische Zwischenstufe **103** formulieren, die sich zum Fünfring **104** öffnen kann. Nach Übertragung von zwei weiteren Reduktionsäquivalenten und Abspaltung von Ammoniak erhält man ebenfalls das Imidazol **21**. In beiden Fällen ist eine letztlich reduktive N-N-Spaltung im Spiel.

Die entstandene geringe Menge an **21** läßt vermuten, daß der von **19** unabhängige Weg wahrscheinlich ist, zumal die Dihydroverbindung **19** nicht wie in Versuch 3.1.1 ausfiel, sondern gelöst blieb.

Der unter Kapitel 3.2.2 aufgeführte Versuch sollte klären helfen, ob sich die geringe Menge an Imidazol **21** über einen vom Dihydrotriazin **19** unabhängigen Weg bildet und wie sich das 2,5-Dihydro-1,2,4-triazin **19** als Edukt unter den gewählten Versuchsbedingungen verhält.

Für Diethylamin wird der in Kapitel 3.1.1.3 beschriebene Reaktionsverlauf zu Iminoethan **95** oder Vinylamin **96** angenommen.

### 3.2.1.3 Vergleich der Photolysen von **14** in TEA<sup>31)</sup> und DEA

Vergleicht man die Ergebnisse der Belichtung von 1,2,4-Triazin **14** in DEA mit denen, die *Wael Mostafa*<sup>31)</sup> bei der Belichtung von 1,2,4-Triazin **14** in TEA erhielt, so sieht man die Erwartungen bestätigt, daß die beiden Amine als Photoreduktionsmedien grundsätzlich anders zu bewerten sind und verschiedene Photolyseverläufe verursachen.

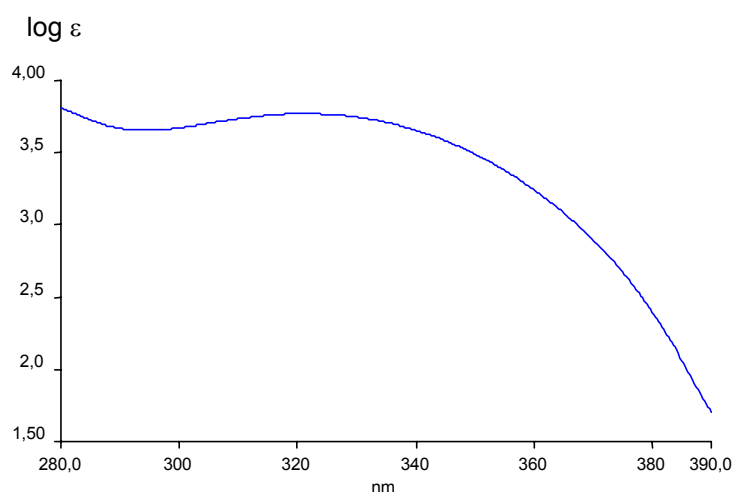
*Wael Mostafa*<sup>31)</sup> erhielt bei der Belichtung des 1,2,4-Triazins **14** im aprotischen TEA neben dem Hydrolyseprodukt Benzil (30%) beide Diastereomere des neuartigen Kopplungsproduktes 2,3-Di[1-(2,5-diphenyl-1,3,5-triazolyl)]butan **40** in 35%iger Ausbeute als Hauptprodukte. Das Dihydrotriazin **19** entstand nur in 13%iger Ausbeute. Ferner stellte *Wael Mostafa*<sup>31)</sup> in Folgeversuchen fest, daß das Ringverengungsprodukt Triazol **39** nicht aus **19** hervorgeht, wenn dieses als Ausgangsverbindung eingesetzt wird.

Nun wurde erwartet, daß die Belichtung von **14** im protischen DEA als Reduktionsprodukte verstärkt Dihydroverbindungen, dies heißt an die Birch-Reduktion erinnernde Produkte liefert. Ringkontraktionsprodukte oder Produkte des Einbaus von Lösemittelfragmenten wurden nur untergeordnet erwartet.

Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit insofern bestätigt, als daß die Belichtung von **14** im protischen DEA die Dihydroverbindung **19** mit 79%iger Ausbeute zum Hauptprodukt hat. Ein Ringverengungsprodukt, namentlich das Imidazol **21**, wurde mit nur 3%iger Ausbeute gefunden. Dies zeigt, daß die Bildung von Dihydrotriazin **19** aus **14** durch zweimalige Ein-Elektronenübertragung und anschließender Protonenübertragung im protischen Medium Diethylamin eindeutig begünstigt ist.

### 3.2.2 Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**) in DEA<sup>57)</sup>

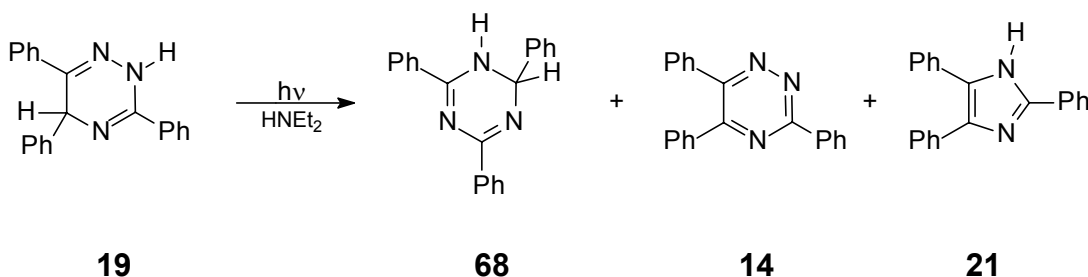
Wegen der Bedeutung der Frage, welche Rolle die Dihydroverbindung **19** in dem bislang beobachteten Reduktions- und Ringverengungsprozessen spielt, erschien es sinnvoll, **19** einer direkten Photolyse in DEA zu unterziehen. Eine selektive Anregung in DEA bei Breitbandbestrahlung mit  $\lambda \geq 280$  nm ist möglich; ein Absorptionsmaximum erhält man mit der Anregungswellenlänge  $\lambda = 322$  nm (3.78). Abbildung 3-4 zeigt das UV-Spektrum von **19** in DEA.



**Abbildung 3-4** UV-Spektrum von **19** in DEA

Insgesamt wurden 0.28 mmol Dihydrotriazin **19** in drei Ansätzen unter den bislang angewandten Bedingungen bestrahlt. Die Ansätze wurden nach dem Einengen vereinigt. Nach 1.5 Stunden Belichtung in DEA wurde ein Umsatz von 47% erreicht.

Als Produkte wurden das Oxidationsprodukt 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in 5%iger Ausbeute, das Ringverengungsprodukt 2,4,5-Triphenylimidazol (**21**) in 15%iger Ausbeute sowie als Hauptprodukt überraschend das Umlagerungsprodukt 2,4,6-Triphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (**68**) in 69%iger Ausbeute erhalten.



*Schema 3-9*

### 3.2.2.1 Identifizierung der Produkte

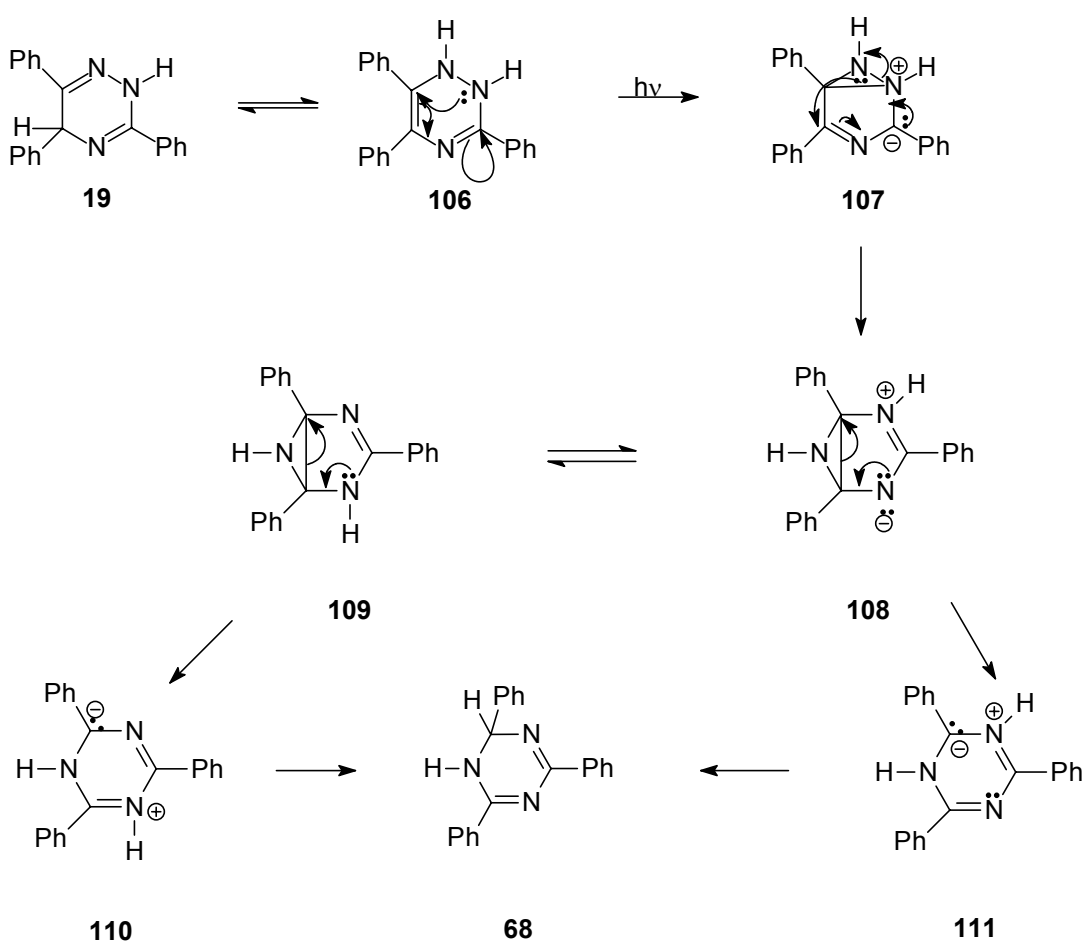
In der langsamsten Zone 1 ( $R_f = 0.20-0.25$ ) der durchgeführten präparativen DC waren die schwachgelben Kristalle des Hauptprodukts **68** enthalten. Der Schmelzpunkt von 1,2-Dihydrotriazin **68** stimmt mit dem der vorhandenen Referenzsubstanz überein. Die IR-Spektren waren identisch. Das Massenspektrum weist den Molekülionenpeak  $m/z = 311.1$  ( $M^+$ , 35%) auf.

Aus dem Substanzgemisch der Zone 3 konnten neben dem Edukt das Nebenprodukt Imidazol **21** nach einer zweiten PSC ( $R_f = 0.62-0.69$ ) gewonnen werden. Die kleine Menge von 4.5 mg Substanz wurde zur Identifizierung in DMSO- $d_6$  gelöst und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Das Ergebnis ist analog zu dem in Kapitel 3.2.1.1 aufgeführtem.

Die Kleinste Menge an aromatischem Triazin **14** wurde durch analytische DC mit Referenzsubstanz identifiziert.

### 3.2.2.2 Reaktionsweg zu den Produkten

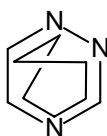
*Rapp*<sup>27)</sup> räumte grundsätzlich die Möglichkeit der Photolysereaktion von Dihydrotriazin **19** zu dem Umlagerungsprodukt 1,3,5-Dihydrotriazin **68** ein. Als Voraussetzung nannte er die Dehydrierung zum aromatischem Triazin **14**. Ausgehend von der Überlegung, daß das Dihydrotriazin **19** im protischen Milieu (DEA) dagegen direkt photochemisch umgelagert wird, ist folgender Mechanismus für die Bildung des 2,4,6-Triphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazins (**68**) denkbar:



Schema 3-10



Das 1,2-Tautomere **106** des Dihydrotriazins **19** geht in das Ylid **107** über, welches sich glatt zu **68** umlagert. Betrachtet man nur das Muster der Umlagerung der Ringatome, so liegt hier formal nach *Barltrop* und *Day*<sup>66)</sup> Permutationsmuster  $P_2$  vor. Das Muster im Ring gibt die Bindungen im Umlagerungsprodukt wieder.



$P_2$

Diese photochemische Umlagerung ist ein intramolekularer Prozeß, die Elektronenübertragung von DEA auf elektronisch angeregtes **19** und Radikalanionenbildung bleiben also aus. Die nur leichte Gelbfärbung der Belichtungslösung, anstelle der intensiven Rotbraunfärbung, ist mit diesem Umstand stimmig.

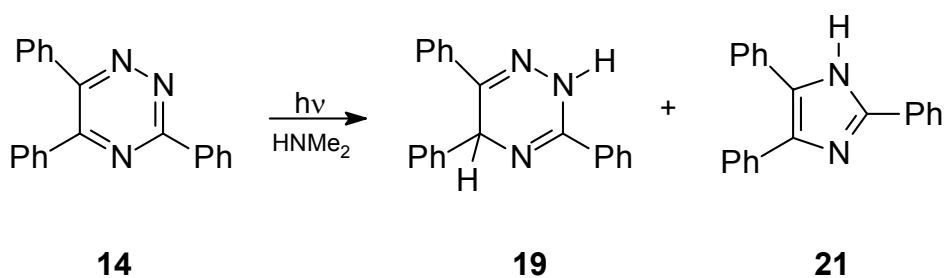
Bei der Photolyse von Dihydrotriazin **19** in angesäuertem Ethanol detektierte *Rapp*<sup>27)</sup> das aromatische Triazin **14** als Intermediat.

Das Vorliegen des aromatischen Triazins **14** bedeutet, daß unter den Arbeitsbedingungen auch eine Dehydrierung der Dihydroverbindung möglich ist. Dies könnte im Rahmen einer Disproportionierung erfolgen. Das Auftreten des aromatischen Triazins **14** (Oxidationsprodukt) und des Imidazols **21** (Reduktionsprodukt) deutet stark darauf hin, daß unter den Reaktionsbedingungen ein Disproportionierungsprozeß ausgelöst wird. Die Bildung des Imidazols **21** erfordert, im Gegensatz zur Bildung des Dihydro-1,3,5-triazins **68**, ein zusätzliches Reduktionsäquivalent. Die Quelle dafür ist in diesem Fall jedoch schwieriger festzumachen als bei der reduzierenden Ringverengung der Edukte vom 1,2,4-Triazin-Typ (s. Schema 3.3). Die Ringkontraktion des Dihydrotriazins **19** im Wege einer Sequenz aus Reduktion, Ringöffnung und erneutem Ringschluß ist im Schema 3-8 aufgeführt.

### 3.2.3 Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in Dimcarb

Mit der Verwendung von Dimcarb als Lösemittel wurde die Möglichkeit genutzt, als weiteres aliphatisches Amin Dimethylamin einzusetzen. Erwartet wurde neben Reduktion durch Elektronen- und Protonenübertragungen auf elektronisch angeregtes **14** auch eine Carboxylierung des Eduktes.

Die Belichtung von 0.35 mmol 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in 130 mL Dimcarb ergab nach 4.5 Stunden einen Umsatz von 97%. Als Hauptprodukt wurde 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**) in 65%iger Ausbeute gefunden. Das Nebenprodukt 2,4,5-Triphenylimidazol (**21**) erhielt man in 12%iger Ausbeute.



Schema 3-11

Die Carboxylierung des Eduktes **14** durch  $\text{CO}_2$ -Übertragung von Dimcarb auf **14** blieb aus, es wurden keine entsprechenden Produkte gefunden. Sterische Hinderung durch die Phenylgruppen könnte die Ursache hierfür sein. Die Elektronen- und Protonenübertragung ist offensichtlich schneller.

#### 3.2.3.1 Identifizierung der Produkte

Nach präparativer Schichtchromatographie konnten aus der untersten Zone ( $R_f = 0.53-0.63$ ) 70 mg 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**) eluiert werden. Die Umkristallisation brachte farblose Kristalle, deren Schmelzpunkt und

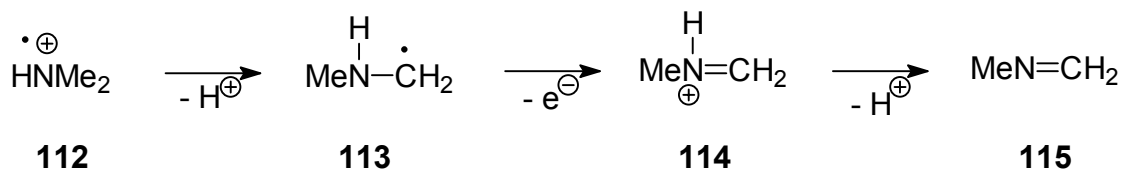
spektroskopischen Daten mit denen der Referenzsubstanz übereinstimmen. Im IR-Spektrum sieht man die NH-Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 3319 \text{ cm}^{-1}$ . Der Molekülionen-Peak von  $m/z = 311.4$  ( $M^+$ , 48%) ist im Massenspektrum zu sehen. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung  $C_{21}H_{17}N_3$ .

Zone 2 ( $R_f = 0.66-0.73$ ) enthielt 13 mg von Imidazol **21**. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ist identisch mit dem unter 3.2.1.1 aufgeführten. Der Schmelzpunkt beträgt  $265-267 \text{ }^\circ\text{C}$ , im Massenspektrum findet sich der Molekülionen-Peak  $m/z = 296.2$  ( $M^+$ , 96%). Die NH-Valenzschwingung sieht man bei  $\tilde{\nu} = 3430 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Daten stimmen mit denen der Referenzsubstanz überein.

### 3.2.3.2 Reaktionswege zu den Produkten

Mögliche Wege, die zu den beiden Produkten **19** und **21** führen, sind in Kapitel 3.2.1.2 und in Schema 3-3, ausgehend vom Radikalanion **97**, aufgeführt.

Dimcarb hat sich, wie in der Literatur beschrieben<sup>14)</sup>, als effiziente Dimethylaminquelle erwiesen. Schema 3-12 gibt den vermuteten Reaktionsverlauf für Dimethylamin (DMA) wieder.



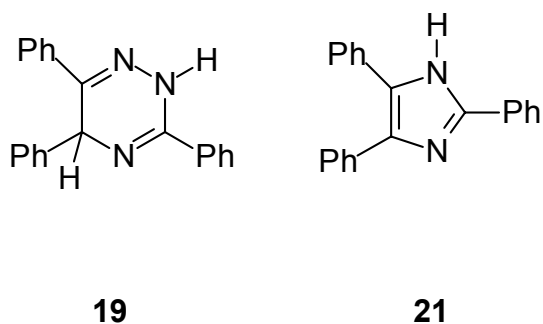
Schema 3-12

Elektronenübertragung von DMA auf Triazin **14** lässt Radikalkation **112** entstehen. Über Radikal **113** und Iminiumion **114** mündet die Reaktion in Imin

**115.** Methylmethylenamin (**115**) ist formal das aus der Reaktion von Monomethylamin (**116**) mit Methanal (**117**) entstehende Imin.

### 3.2.3.3 Vergleich der Photolysen von **14** in DEA und Dimcarb

Wie die Belichtung von **14** im protischen DEA ergab die Belichtung im flüssigen Dimethylamin-Äquivalent Dimcarb als Hauptprodukt eine Dihydroverbindung. Es entstanden identische Produkte, Hauptprodukt **19** und Nebenprodukt **21**, jedoch in unterschiedlichen Ausbeuten.



Aus der Belichtung in DEA wurden 79% des Dihydrotriazins **19** und nur 3% des Imidazols **21** erhalten; aus der Belichtung in DMA erhielt man mit 65% etwas weniger an **19** und 12% von **21**. Da die Bildung des Ringkontraktionsproduktes zwei zusätzliche Reduktionsäquivalente erfordert (Schema 3-3, ausgehend vom Radikalanion **97**; Schema 3-8), überrascht die in DMA größere Ausbeute an **21** ein wenig. Die Gasphasen-Ionisationspotentiale betragen 8.24 eV für DMA<sup>67)</sup> und 7.85 eV für DEA<sup>67)</sup>.

Festzuhalten ist, daß sowohl in DEA als auch in Dimcarb eine effiziente Reduktion des Triazins **14** stattfand. Erwartungsgemäß blieb der Einbau von Lösemittelfragmenten aus, und die Bildung von Ringkontraktionsprodukten erfolgte nur in geringem Maße. In den protischen Medien erhält man hauptsächlich Dihydroverbindung **19**. In dieser Hinsicht erinnert dies an die Birch-Reduktion.

### 3.3 Photoreaktionen von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**)

#### 3.3.1 Versuchte Photoreaktion von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) in DEA<sup>57)</sup> und TEA<sup>57)</sup>

Die Absorptionsspektren von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) in TEA und DEA sind identisch. Abbildung 3-5 zeigt das UV-Spektrum von **15** in TEA. Absorptionsmaxima resultieren bei Wellenlängen von  $\lambda = 350$  nm ( $\log \varepsilon = 3.71$ ),  $\lambda = 366$  nm (Schulter,  $\log \varepsilon = 3.57$ ) und  $\lambda = 458$  nm ( $\log \varepsilon = 2.57$ ). Eine selektive Anregung bei Breitbandbestrahlung mit  $\lambda \geq 280$  von **15** in den beiden Aminen ist möglich.

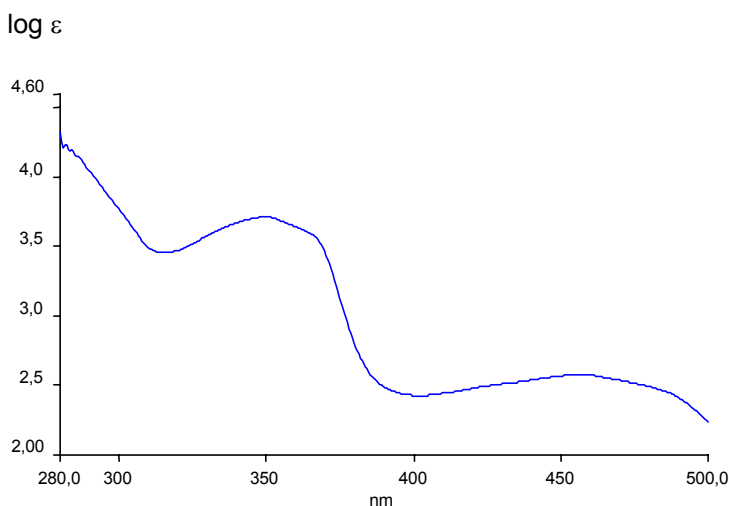


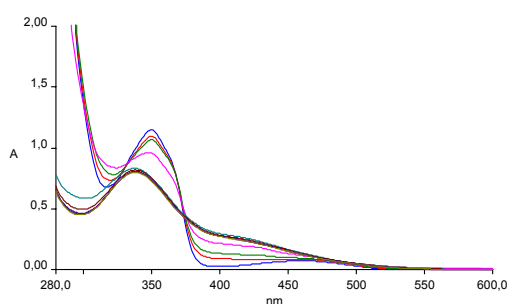
Abbildung 3-5 UV-Spektrum von **15** in TEA

Die Belichtungen von je 1.03 mmol 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) in 130 mL DEA und 135 mL TEA über fünf und 7.5 Stunden ergaben keine isolierbaren Photoprodukte. Aus dem Rückstand der eingengten Reaktionslösung wurde in beiden Fällen nur Ausgangsmaterial erhalten.

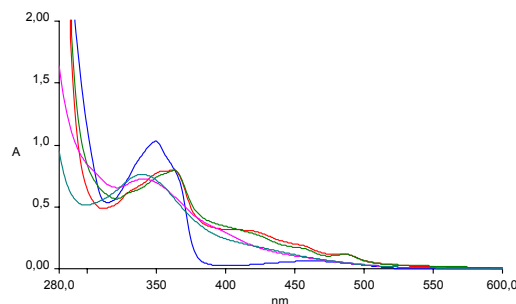
Die erfolgreiche Reduktion von **15** durch das Amin wurde jedoch durch die intensive Orangefärbung der Belichtungslösungen angezeigt. Ferner wurde bei der Reaktionsüberwachung mittels DC neben dem Substanzfleck des Eduktes ( $R_f = 0.50$ ) ein weiterer Substanzfleck ( $R_f = 0.34$ ) detektiert, welcher immer nur

in einer frischen Probe vorlag, nicht aber in einer nochmals mitchromatographierten vorigen Probe. Die Abstände der Probennahmen betragen 30 oder 40 Minuten.

Die UV-spektroskopischen Verfolgungen einer  $2.07 \cdot 10^{-4}$  molaren Lösung von **15** in TEA und  $2.31 \cdot 10^{-4}$  molaren Lösung von **15** in DEA zeigen jeweils ab den ersten UV-spektroskopischen Messungen eine Zunahme der Extinktion unstrukturierter Absorptionen im längerwelligen Bereich von 380 nm bis 500 nm, die durch  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge verursacht sein können. Diese Absorptionen indizieren ebenfalls die Bildung eines Produktes.

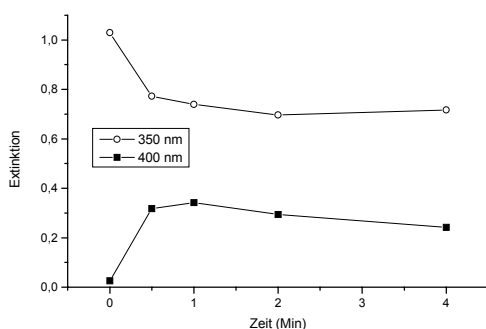


**Abbildung 3-6** UV-Spektren der Reaktionsverfolgung von **15** in DEA

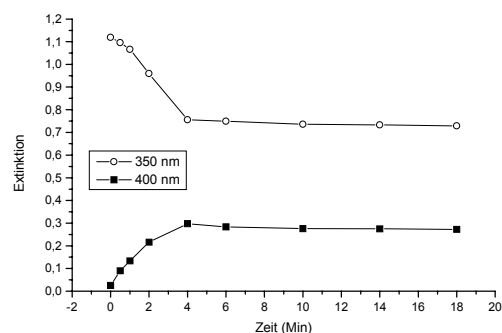


**Abbildung 3-7** UV-Spektren der Reaktionsverfolgung von **15** in TEA

Exemplarisch wurden für die Wellenlängen von 350 nm und 400 nm Extinktion/Zeit-Diagramme erstellt. Der Verlauf der ansteigenden Kurve (400 nm) ist in etwa symmetrisch zum Verlauf der sinkenden Kurve (350 nm), d.h. ein Produkt entsteht in dem Maße, in dem das Edukt verbraucht wird. Der Verlauf der Extinktion/Zeit-Diagramme ist nicht-linear, die Lösungen streben einen quasi-stationären Zustand an. In den ersten zwei Minuten findet in TEA eine schnelle, später eine verlangsamte Umsetzung des Eduktes statt. In DEA verläuft die Umsetzung langsamer. Eine schnelle Umsetzung vollzieht sich hier bis vier Minuten nach Belichtungsstart. Die langsamere Reaktion in DEA ist auf das um 0.35 V (SCE, in Acetonitril) gegenüber TEA höhere Oxidationspotential (Kapitel 2.2) zurückzuführen.

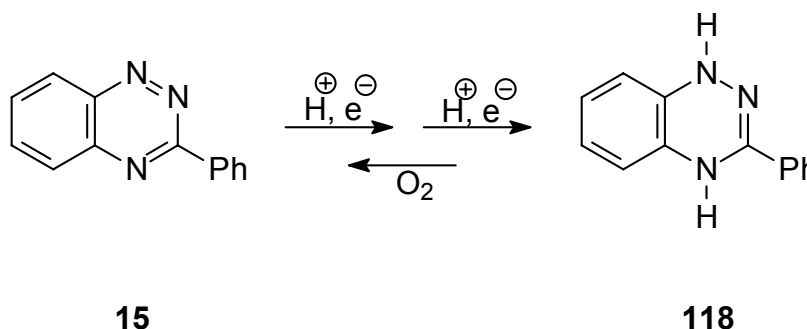


**Abbildung 3-8** Extinktion/Zeit-Diagramm für  $\lambda = 350 \text{ nm}$  und  $\lambda = 400 \text{ nm}$ , TEA



**Abbildung 3-9** Extinktion/Zeit-Diagramm für  $\lambda = 350 \text{ nm}$  und  $\lambda = 400 \text{ nm}$ , DEA

Die Aufarbeitung fand an der Luft statt. Es wird nun vermutet, daß während der Belichtung als Reduktionsprodukt 3-Phenyl-1,4-dihydrobenzo-1,2,4-triazin (**118**) gebildet wird, und daß dieses bei Kontakt mit Luftsauerstoff schnell thermisch zu **15** zurückoxidiert wird.

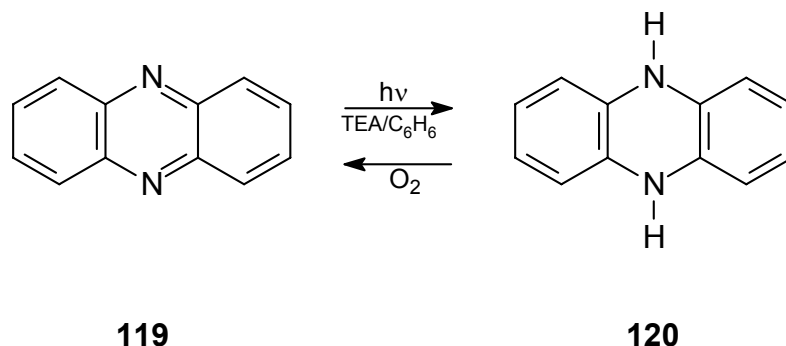


**Schema 3-13**

Die durch Blitzlichtphotolyse (Kapitel 3.10) von **15** in TEA und DEA erzeugten Transienten-Absorptionsspektren<sup>22)</sup> lassen auf zwei Spezies schließen: auf ein nach Elektronen- und Protonenübertragung vorliegendes Radikal  $HA^\bullet$  und eine Dihydrokomponente  $AH_2$ .

In einem anderen Zusammenhang vermuteten auch *Kwee* und *Lund*<sup>68)</sup> die Oxidation gebildeten 3-Phenyl-1,4-dihydrobenzo-1,2,4-triazins (**118**) durch Luftsauerstoff zu 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**).

Die Reoxidation durch Luftsauerstoff von photoreduktiv entstandenem 5,10-Dihydrophenazin (**120**) zu Phenazin (**119**) schildern *Davis et al.*<sup>69)</sup>.



**Schema 3-14**

Festgehalten wird, daß die stattfindende Photoreduktion von **15** in TEA und DEA durch die Farbe der Reaktionslösung, chromatographisch und spektroskopisch indiziert wurde. Die Isolierung des vermutlich entstandenen Photoprodukts 3-Phenyl-1,4-dihydrobenzo-1,2,4-triazin (**118**) mißlang aufgrund dessen Sauerstoffempfindlichkeit.

Es konnte nicht geklärt werden, warum die literaturbekannten Ringkontraktionsprodukte 2-Phenylbenzimidazol (**121**)<sup>68,70)</sup> und 3-Phenylbenzopyrazol (**122**)<sup>71)</sup> nicht gefunden wurden. Zumindest in TEA wurde deren Bildung erwartet.

### 3.3.2 Versuchte Photoreaktion von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) in Dimcarb

Einer photochemischen Carboxylierung, durch CO<sub>2</sub>-Übertragung von Dimcarb auf 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**), wurden diesem sterisch ungehinderterem System bessere Chancen eingeräumt als dem System 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**)/Dimcarb (Kapitel 3.2.3). Aus dem Reaktionsrückstand nach 6.5-stündiger Belichtung von 0.98 mmol **15** in Dimcarb konnten jedoch keine Photoprodukte isoliert werden. Analytische DC-Kontrolle und die tieforange



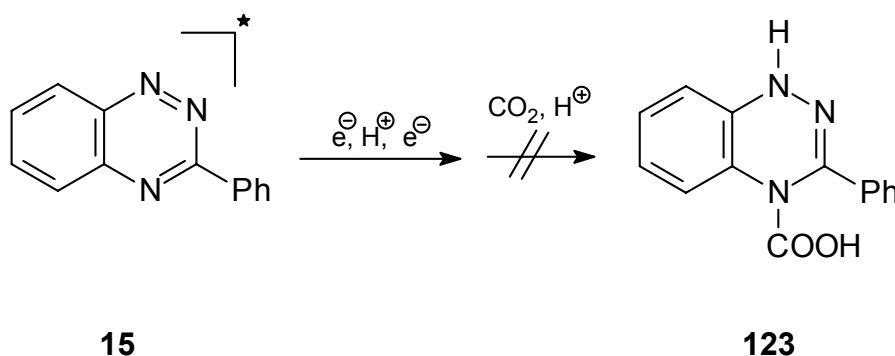
Farbe der Belichtungslösung deuten auf Photoreduktion hin. Die DC's weisen den Eduktfleck ( $R_f = 0.59$ ) und einen weiteren Substanzfleck ( $R_f = 0.31$ ) auf.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Rohspektrum wies neben den Signalen des Eduktes **15** die Signale einer weiteren Verbindung auf. Man sieht Signale neun aromatischer Protonen und zwei Singulets bei 6.18 ppm und 5.86 ppm, die man je einem stickstoffgebundenem Wasserstoff zuschreiben kann. Die getroffene Zuordnung läßt auf das Vorliegen einer vom Edukt abgeleiteten Dihydroverbindung, im Verhältnis Edukt/ Produkt = 3:1, schließen.

Der Rückstand wurde mittels präparativer DC in einer Chloroform/ Methanol-Mischung (1:5) aufgetrennt. Es konnte nur das Edukt isoliert werden ( $R_f = 0.62-0.83$ ). Aus einer sehr schwachen Zone 1 ( $R_f = 0.30-0.37$ ) konnte kein Belichtungsprodukt eluiert werden.

Analog zu den im Kapitel 3.3.1 aufgeführten Versuchen entsteht wahrscheinlich 3-Phenyl-1,4-dihydrobenzo-1,2,4-triazin (**118**) als einziges Photoprodukt, das bei der üblichen Aufarbeitung an der Luft nicht isolierbar ist, da es zum Edukt **15** zurückoxidiert wird.

Die erwartete Carboxylierung, wie auch die Bildung von Ringkontraktionsprodukten blieb aus.



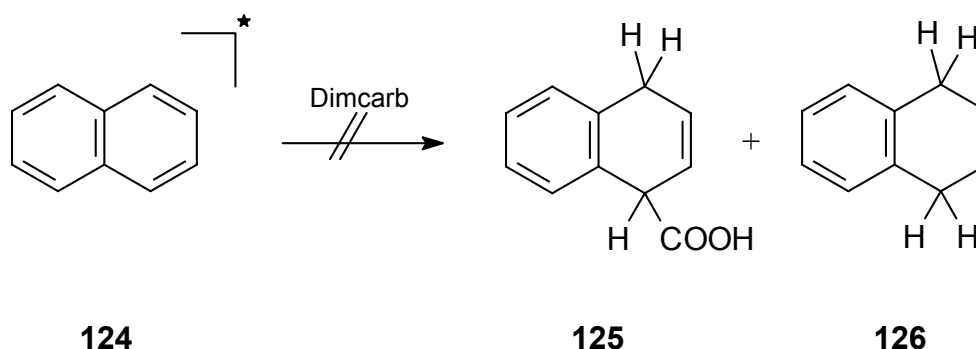
Schema 3-15

### 3.4 Testreaktion: Versuchte Photoreaktion von Naphthalin (124) in Dimcarb

Eine CO<sub>2</sub>-Übertragung von Dimcarb auf 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) (Kapitel 3.2.3) und 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) (Kapitel 3.3.2) blieb entgegen der Erwartungen aus. Als Ursache dafür wurden sterische Gründe sowie eine Konkurrenz mit der Wasserstoffübertragung vermutet.

Die Auswahl von Naphthalin (**124**) als Vertreter einer sterisch ungehinderten Verbindung sollte in diesem Versuch zu einer Carboxylierung führen.

Nach vierstündiger Belichtung von 1.73 mmol Naphthalin (**124**) in Dimcarb wurde jedoch kein Umsatz erreicht. Die Analytische DC als Reaktionskontrolle zeigte nur Edukt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des eingeeengten Belichtungsrückstandes sind ausschließlich Eduktsignale zu sehen.



**Schema 3-16**

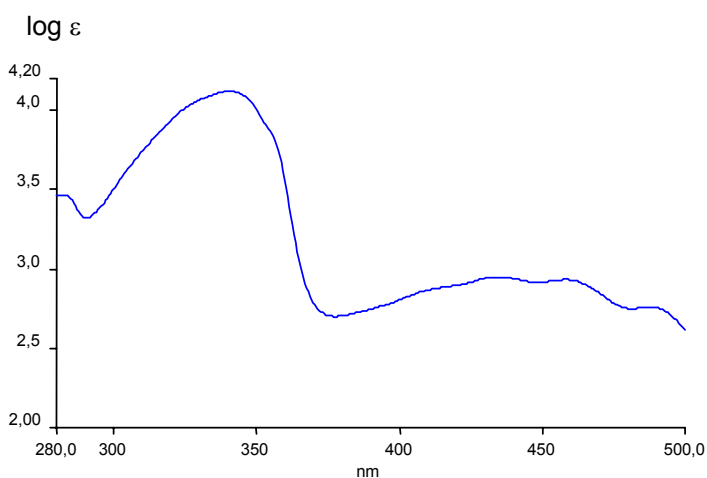
Die ausbleibende Bildung von 1,4-Dihydronaphthalen (**126**) spricht dafür, daß Elektronenrückübertragung bevorzugt gegenüber Protonenübertragung stattfindet und man somit nur wieder das Edukt anstelle eines Reduktionsproduktes erhält. Offenbar ist Dimcarb für Naphthalin kein geeignetes Photoreduktionsmedium. Die photochemische Reduktion von **124** mit TEA in wäßrigem Acetonitril zu **126** wird von *Barltrop*<sup>72)</sup> berichtet.

Die durchgeführten Versuche mit Dimcarb als Lösemittel kann man zu den bei *Schroth et al.*<sup>14)</sup> erwähnten Grenzen der CO<sub>2</sub>-Übertragung, mit CO<sub>2</sub> als

elektrophilem Agens, zählen. Dort wird berichtet, daß die drucklose Phenolcarboxylierung in Dimcarb nach dem Leitbild der Kolbe-Schmitt-Synthese fehlschlug.

### 3.5 Photoreaktion von 1H-Naphtho[1,8-de][1,2,3]triazin (**73**)

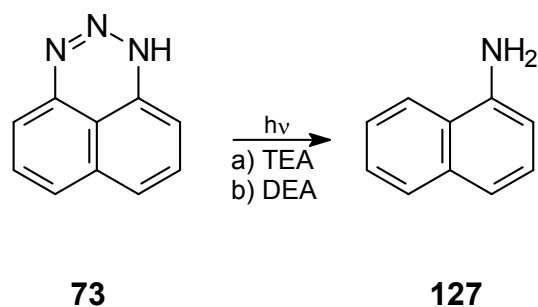
Die UV-Spektren von 1H-Naphtho[1,8-de][1,2,3]triazin (**73**) in DEA und TEA sind nahezu identisch (Abbildung 3.10 zeigt **73** in TEA). Die Absorptionsmaxima liegen bei  $\lambda = 283, 341, 356$  (Schulter),  $412$  (Schulter),  $433, 457$  und  $488$  nm. Eine selektive Anregung von **73** bei Breitbandbestrahlung mit  $\lambda \geq 280$  in den beiden Aminen ist möglich.



**Abbildung 3-10** UV-Spektrum von **73** in TEA

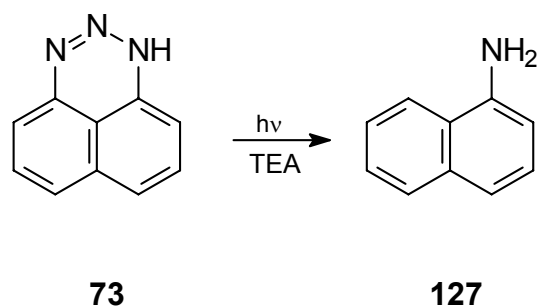
Die Photochemie von 1,2,3-Triazinen ist nur wenig untersucht. Hauptsächlich tritt Fragmentierung in Acetylene, Nitrile und Stickstoff ein<sup>17)</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, welchen Verlauf die Photolyse von **73** unter reduktiven Bedingungen nimmt. So wurde **73** in TEA und DEA belichtet. Photoreduktionsprodukt beider Versuche war 1-Aminonaphthalin (**127**).



### 3.5.1 Photoreaktion von 1*H*-Naphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (**73**) in TEA

Als einziges Photoprodukt erhielt man nach dreistündiger Belichtung von 0.56 mmol 1*H*-Naphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (**73**) in 130 mL TEA 1-Aminonaphthalin (**127**). Die Ausbeute betrug 76%, bezogen auf den Umsatz. Erreicht wurde ein Umsatz von 88%.



*Schema 3-17*

#### 3.5.1.1 Identifizierung des Produkts

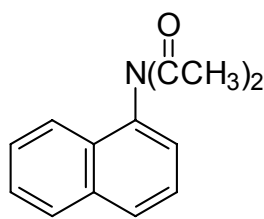
Nach präparativer Schichtchromatographie konnte aus der Zone 3 ( $R_f = 0.54-0.57$ ) und der Zone 4 ( $R_f = 0.60-0.63$ ) 53 mg 1-Aminonaphthalin (**127**) eluiert werden. Die dunkelvioletten Kristalle schmolzen bei 40-42 °C. Die Absorptionsbande der N-H-Valenzschwingung sieht man im IR-Spektrum bei  $\tilde{\nu} = 3442 \text{ cm}^{-1}$ , die intensive Bande der N-H-Deformationsschwingung sieht man bei  $\tilde{\nu} = 1627 \text{ cm}^{-1}$ . Die Banden bei  $\tilde{\nu} = 790 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 771 \text{ cm}^{-1}$  sind

charakteristisch für monosubstituierte Aromaten und gelten angenähert auch für Naphthaline.

Die integrierten Signale aromatischer Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergeben sieben Protonen; die zwei stickstoffgebundenen Protonen erzeugen ein breites Singulett bei 4.15 ppm. Das Spektrum stimmt mit dem der Referenzsubstanz überein.

Um eine bessere Handhabbarkeit zu erzielen, wurde **127** mit Essigsäureanhydrid zu dem Imid 1-(Diacetylamino)-naphthalin (**128**) derivatisiert.

Nach vier Stunden Erhitzen unter Rückfuß und Umkristallisation, erhielt man fast farblose Kristalle der Verbindung **128** in 26%iger Ausbeute.



**128**

Der Schmelzpunkt von 119.5-121 °C und die Bandenlage der C=O-Schwingungen stimmen mit den Literaturdaten<sup>73)</sup> überein.

Im Massenspektrum ist der Molekülionenpeak  $m/z = 227.3$  ( $\text{M}^+$ , 10%) vorhanden. Das für Acetylverbindungen charakteristische Fragment  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$  mit  $m/z = 43.0$  (24%) liegt vor. Die zugehörigen Fragmente, nach H-Transfer, findet man mit  $m/z = 185.4$  (32%) und  $m/z = 143.2$  (100%).

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Signale der sieben aromatischen Naphthalingerüst-Protonen; bei 2.20 ppm erscheint das Singulett der sechs Methylprotonen.

Das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppen erscheint mit einem Signal bei 173.27 ppm im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum. Das Signal der Methyl-Kohlenstoffe liegt

bei 26.59 ppm. Zuordnen lassen sich auch sieben Signale zu aromatischen C-H und drei Signale quartärer Aromaten-Kohlenstoffatome.

Die IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der ebenso derivatisierten Referenzsubstanz 1-Aminonaphthalin sind mit den hier aufgeführten identisch.

### 3.5.1.2 Reaktionsweg zum Produkt **127**

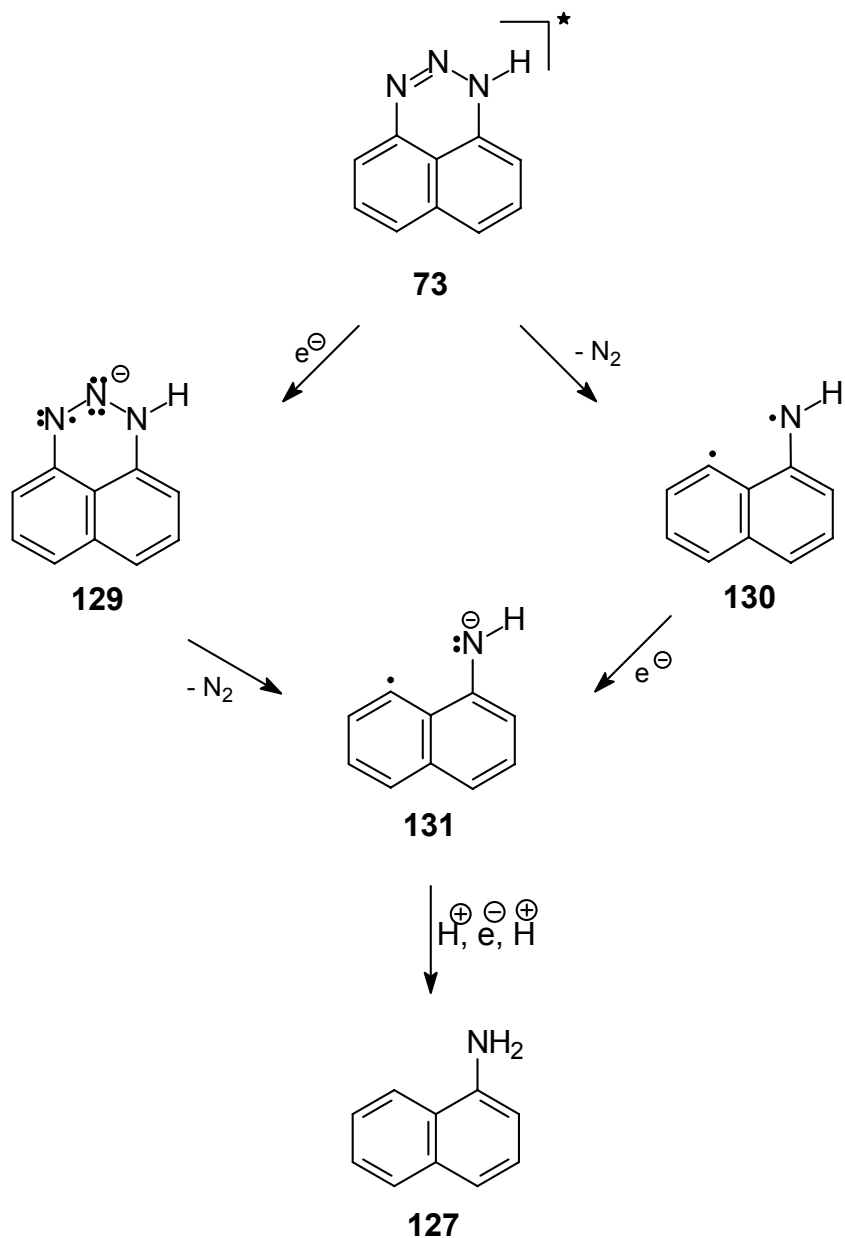
Das Produkt 1-Aminonaphthalin **127** ist das Resultat der Eliminierung von Stickstoff, im Rahmen einer photochemischen Spaltungsreaktion. Vorgeschlagen werden die im Schema 3-18 dargestellten Reaktionsverläufe.

Ob die angeregte Verbindung **73** zunächst ein Elektron von TEA aufnimmt (**129**) und dann Stickstoff abspaltet oder umgekehrt (**130**), ist für den weiteren Verlauf nicht entscheidend. Man gelangt jeweils zu Radikalanion **131**. Die Übertragung weiterer Reduktionsäquivalente vor der Stickstoffabspaltung ist unwahrscheinlich.

Mit der elektronischen Anregung wird bei Spaltungsreaktionen die Dissoziationsenergie aufgebracht. Die Dissoziation der Verbindung im angeregten Zustand kann direkt oder indirekt (Prädissoziation) erfolgen.

Der Reaktionsverlauf über Radikalanion **129** ist eigentlich keine Photodissoziation, sondern eine photochemisch ausgelöste thermische Dissoziation.

Nach insgesamt zwei Elektronen- und Protonenübertragungen mündet die Reaktion im Reduktionsprodukt **127**.



**Schema 3-18**

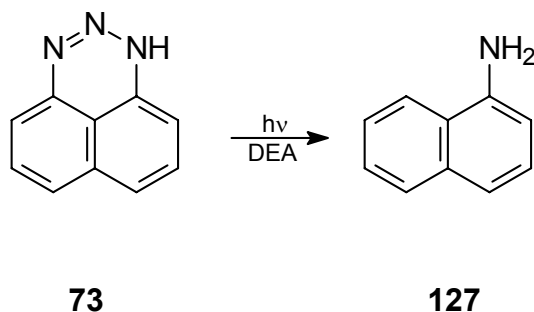
Das Versuchsergebnis ist vergleichbar mit dem, das *Neunhoffer*<sup>44)</sup> bei der Belichtung von 1-Methylnaphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (**60**) (Schema 2-12) erhielt. Das Biradikal **61** wurde durch Wasserstoff, Benzen oder Bromethen abgefangen.

1,2,3-Benzotriazine können durch Stickstoffabspaltung Benzazete bilden (Schema 2-11). Dies wurde in dem vorliegenden Versuch nicht beobachtet. Die Photolyse von 1*H*-Naphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (**73**) ähnelt, wohl bedingt durch den indizierten Wasserstoff, mehr der von 1*H*-Benzotriazol (**132**) oder 1-Methyl-1*H*-Benzotriazol (**133**). Bei deren Photolyse resultieren durch Stickstoffabspaltung die von ihnen abgeleiteten Aniline<sup>74</sup>).

Für TEA wird der unter 3.1.1.3 angegebene Reaktionsverlauf vermutet.

### 3.5.2 Photoreaktion von 1*H*-Naphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (**73**) in DEA

Die sechsstündige Belichtung von 0.53 mmol 1*H*-Naphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (**73**) in 130 mL DEA ergab einen Umsatz von 59%. Als Produkt erhielt man 1-Aminonaphthalin (**127**) in 51%iger Ausbeute bezüglich des Umsatzes.



Schema 3-19

#### 3.5.2.1 Identifizierung des Produkts

Nach präparativer Schichtchromatographie erhielt man aus der dunkelvioletten und zweiten ( $R_f = 0.65-0.69$ ) von vier Zonen das Photoprodukt **127**. Die präparative Auftrennung der ebenfalls sichtbaren Zone 3 ( $R_f = 0.72-0.77$ , 11



mg) und Zone 4 ( $R_f = 0.80-0.87$ , 14 mg) erbrachte eine Vielzahl nicht identifizierter Photoprodukte.

Die Identifizierung von **127** wurde, wie unter 3.5.1.1 angegeben, mit dem gleichen Ergebnis durchgeführt. Die Derivatisierung ergab das Imid 1-(Diacetylamino)-naphthalin (**128**) in 23%iger Ausbeute. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in 3.5.1.1 aufgeführten überein.

Für den Reaktionsverlauf siehe 3.5.1.2.

### 3.5.2.2 Vergleich der Belichtungen von **73** in TEA und DEA

In beiden Aminen, TEA und DEA, entsteht bei der Belichtung von **73** das gleiche Photoprodukt 1-Aminonaphthalin **127** in unterschiedlichen Ausbeuten bei unterschiedlichen Umsätzen. Tabelle 3-3 faßt die Ergebnisse zusammen.

**Tabelle 3-3** Ergebnisse der Belichtung von **73** in TEA und DEA

	TEA	DEA
Belichtungszeit [h]	3	6
Umsatz [%]	88	59
Ausbeute [ <b>127</b> , %]	76	51

Ausbeute und Umsatz der Belichtung in DEA betragen bei doppelter Photolysedauer jeweils 67% dieser Werte bei Belichtung in TEA. Der um 29% geringere Umsatz bei Belichtung mit DEA wird auf das geringere Reduktionsvermögen zurückgeführt ( $E_{1/2}^{OX}(\text{TEA}) = 0.78 \text{ V}$ ,  $E_{1/2}^{OX}(\text{DEA}) = 1.13 \text{ V}$ , gegen SCE in Acetonitril<sup>25</sup>). Demnach wird der linke Zweig in Schema 3-18, dies heißt eine Stickstoffabspaltung nach Elektronenübertragung, favorisiert.

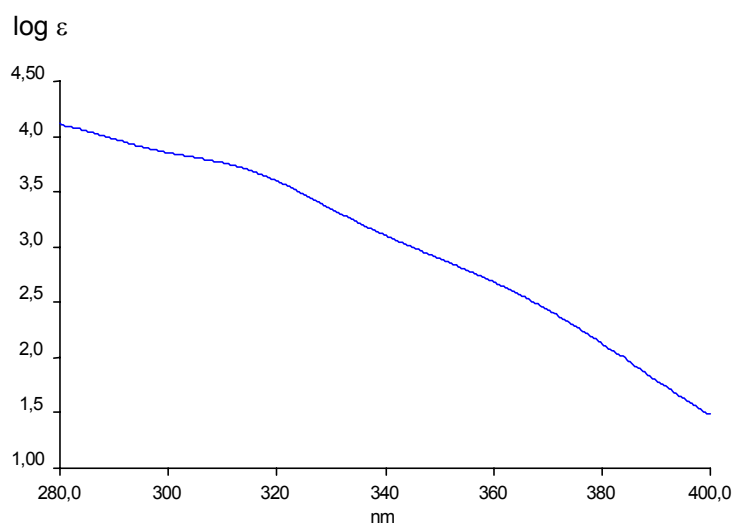
Die lange Belichtungszeit von sechs Stunden bei der Belichtung in DEA bedingt die Vielzahl an Neben- und/oder Spaltprodukten in Kleinstmengen. Dadurch wird die Produktausbeute geschmälert.

Die höhere Dielektrizitätskonstante von DEA ( $\epsilon = 3.92^{24}$ ), TEA:  $\epsilon = 2.45^{24}$ ) läßt noch keine Trennung der intermediär nach Elektronen- und Protonenübertragungen postulierten Radikationen-, Radikal- oder Ionenpaare vermuten. Die durch eine Trennung ermöglichte individuelle Reaktion ihrer Komponenten ist daher unwahrscheinlich. Dagegen ist die Reaktion von Biradikal **130** zu **127** nicht zwingend. Wie schon angedeutet, kann sich auch einfach die lange Belichtungszeit negativ auf die Produktausbeute, durch Abbau von **127**, ausgewirkt haben.

### 3.6 Photoreaktion von 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (**48**)

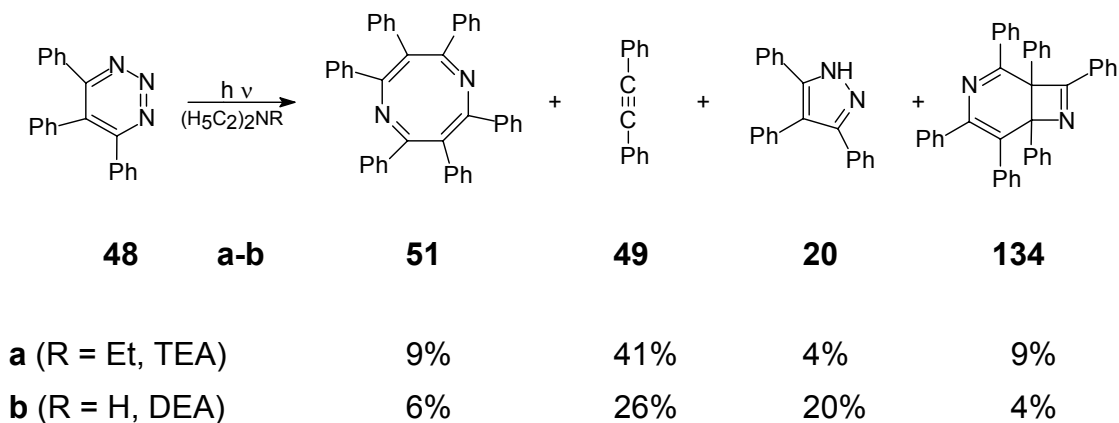
Das in Kapitel 3.5 behandelte 1*H*-Naphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (**73**) ist mit seinem indizierten Wasserstoff eher mit Benzotriazol vergleichbar. Daher wurden die Photolysereaktionen eines weiteren 1,2,3-Triazins, 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (**48**), in TEA und DEA untersucht.

Die UV-Spektren von **48** sind in den beiden Aminen identisch. Das in TEA aufgenommene UV-Spektrum zeigt, daß eine selektive Anregung unter den Versuchsbedingungen möglich ist (Schulter bei  $\lambda = 310$  nm,  $\log \epsilon = 3.76$ ).



**Abbildung 3-11** UV-Spektrum von **48** in TEA

Bei den Belichtungen von **48** in TEA und DEA entstanden jeweils die gleichen vier Photoprodukte, darunter 3,4,5-Triphenylpyrazol (**20**) als einziges Reduktionsprodukt.



Schema 3-20

### 3.6.1 Photoreaktion von 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (**48**) in TEA

Der Lösung von 0.58 mmol **48** in TEA wurden zum vollständigen Lösen 10 mL Acetonitril zugesetzt. Die Belichtungszeit betrug 3.25 Stunden und führte zu einem 93%igem Umsatz. Zweimalige PSC lieferte vier Photoprodukte. Die Prozentangaben der Ausbeute beziehen sich auf den Umsatz. Als Hauptprodukt wurde das Fragmentierungsprodukt Diphenylethin (**49**) in 41%iger Ausbeute isoliert. In jeweils 9%iger Ausbeute wurde 2,3,4,6,7,8-Hexaphenyl-1,5-diazocin (**51**) und dessen Valenztautomer 1,2,4,5,6,8-Hexaphenyl-3,7-diazabicyclo[4.2.0]octa[2,4,7]trien (**134**) gefunden. Das Ringkontraktionsprodukt 3,4,5-Triphenylpyrazol (**20**) wurde mit nur 4%iger Ausbeute isoliert.

Die in der Literatur<sup>17)</sup> beschriebenen Photolysen von monocyclischen 1,2,3-Triazinen zeugen von Fragmentierung in Acetylene, Nitrile und Stickstoff als überwiegendem Reaktionsverlauf. Dies trifft auch für diesen Versuch zu, wie die

Produkte **49**, **51** und **134** zeigen. Unter den reduktiven Versuchsbedingungen wird aber auch die Bildung eines Reduktionsproduktes, 3,4,5-Triphenylpyrazol (**20**), ermöglicht. In der Literatur findet man die Reduktion von **48** mit Zink/Essigsäure<sup>37)</sup>, mit Eisencarbonyl<sup>52)</sup> oder auf katalytischem Weg<sup>37)</sup> zu dem einzigen Produkt **20** beschrieben. Sie ist in Schema 2-15 dargestellt (Kapitel 2.6).

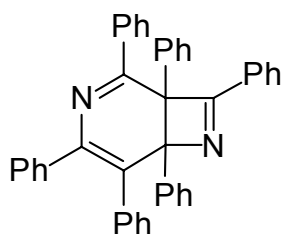
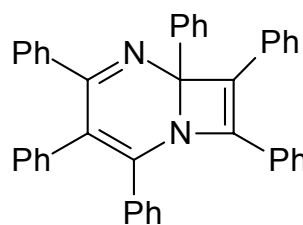
### 3.6.1.1 Identifizierung der Produkte

Die oberste Zone 4 ( $R_f = 0.71-0.81$ ) der ersten PSC enthielt das Hauptprodukt Diphenylethin (**49**). Der Schmelzpunkt der farblosen Kristalle lag bei 57-59.3 °C. Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak  $m/z = 178.4$  ( $M^+$ , 100%). Diese Daten sowie die des IR- und des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums stimmen überein mit denen einer vorhandenen Referenzsubstanz und denen der Literatur<sup>75)</sup>.

Aus der untersten Zone ( $R_f = 0.35-0.39$ ) konnten nach der zweiten PSC 5 mg 3,4,5-Triphenylpyrazol (**20**) eluiert werden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3,4,5-Triphenylpyrazol (**20**) ist identisch mit dem der in Kapitel 3.6.2.1 besprochenen Verbindung. Es liegen keine weiteren Daten vor, da die Rückgewinnung der Substanz aus  $\text{DMSO-d}_6$  mißlang.

Die in der zweiten PSC am schnellsten laufende gelbe Zone ( $R_f = 0.77-0.75$ ) beinhaltete 2,3,4,6,7,8-Hexaphenyl-1,5-diazocin (**51**). Der Schmelzpunkt der gelben Kristalle von 230-232 °C und IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - sowie massenspektroskopische Daten stimmen mit denen in der Literatur<sup>38)</sup> überein. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_2$ . Im Massenspektrum ist der Molekülionenpeak  $m/z = 562.3$  ( $M^+$ , 100%) vorhanden. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale liegen alle im aromatischen Bereich und ergeben integriert die Summe von 30 Protonen.

Die gelben Kristalle der in der Zone 3 ( $R_f = 0.53-0.62$ ) enthaltenen Verbindung schmelzen bei 170-173 °C. Die Analysedaten sprechen für ein Vorliegen des Valenztautomers **134** von Hexaphenyldiazocin **51**. Anhand des Dünnschichtchromatogramms ( $R_f = 0.38$ ) in Chloroform kann ausgeschlossen werden, daß es sich ebenfalls um Verbindung **51** ( $R_f = 0.16$ ) handelt. Die IR-,  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren beider Substanzen sind ebenfalls verschieden, während die Elementaranalyse für die Summenformel  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_2$  spricht. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Signale von 30 aromatischen Protonen. Der Molekülionenpeak wird bei  $m/z = 562.3$  ( $\text{M}^+$ , 42%) gefunden, die Fragmentierung unterscheidet sich aber von der des Diazocins **51**. Der intensivste Peak erscheint bei  $m/z = 459.2$  (100%). Dies deutet auf Fragmentierung in Pentaphenylpyridin (**135**, 459.6 g/mol) und Benzonitril (**50**) hin. Ein zweiter Peak hoher relativer Intensität mit  $m/z = 382.2$  (89%) kann aus der Abspaltung von Benzonitril (**50**) und eines Phenylrestes vom Molekülionenpeak resultieren ( $\text{M}^+-\text{PhCN-Ph}$ ). Dies führt zu dem Schluß, die Verbindung als **134** und nicht etwa als **136** zu charakterisieren.

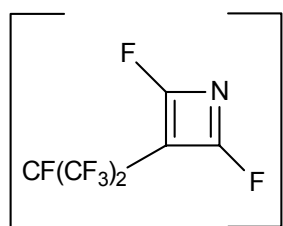
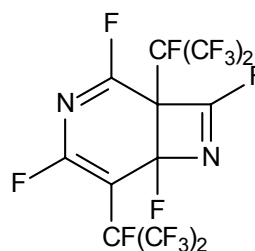
**134****136**

Anhand der Daten des  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums kann man keine Aussage zugunsten von entweder **134** oder **136** treffen. Im für quartäre phenylsubstituierte Kohlenstoffatome relevanten Bereich von 60 ppm bis 80 ppm sind weder ein noch zwei Peaks zu sehen. Das Spektrum wurde in deuteriertem Chloroform aufgenommen. Die Überlagerung eines Signals durch das Lösemittelsignal kann ausgeschlossen werden, da auch bei der Messung in  $\text{DMSO-d}_6$  im Bereich zwischen 60 ppm bis 80 ppm keine Signale vorliegen. Die

Peaks quartärer C-Atome bei 112.43 ppm und 118.82 ppm sind aromatischen Kohlenstoffatomen zuzuordnen.

*Burgess* und *Sanchez*<sup>39)</sup> thermolysierten das Dimer **51** und erhielten neben Benzonitril **50** auch Pentaphenylpyridin (**135**). Sie vermuteten daher, daß die Thermolysereaktion über das Valenztautomer **134** abläuft.

Neben weiteren Dimerisierungsprodukten des fluorierten Azets **137** isolierten *Chambers* und *Maslakiewicz*<sup>76)</sup> auch das Dimer **138**.

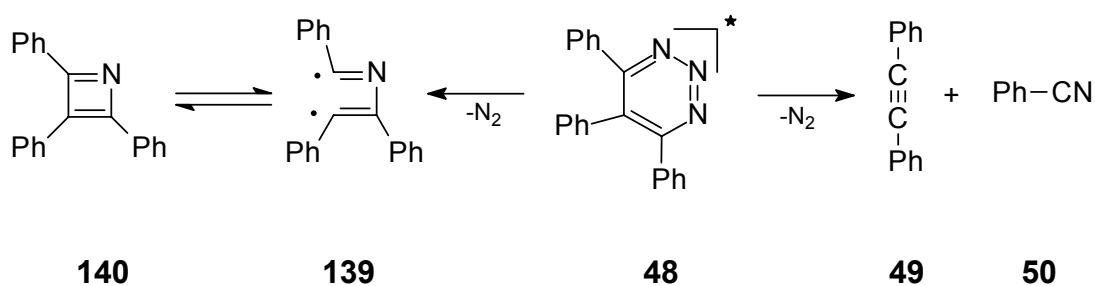
**137****138**

Somit stützt dieser Befund die Konstitution **134** des in dieser Arbeit gefundenen Dimeren.

Bezüglich der in der Literatur ansonsten beschriebenen Strukturen von Benzazet-Dimeren siehe Kapitel 2.5.

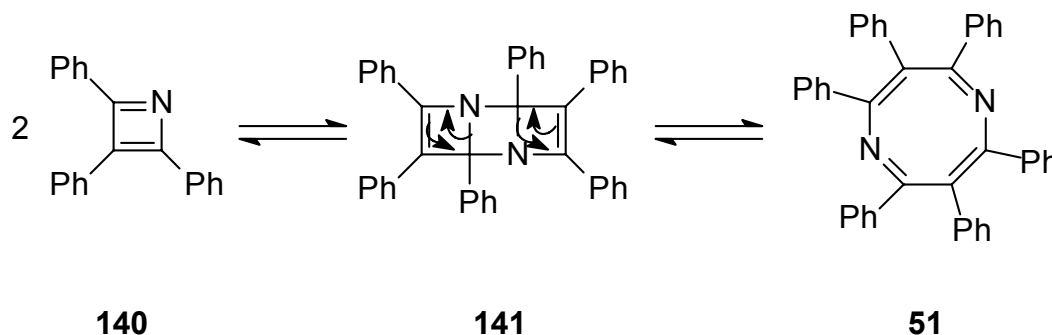
### 3.6.1.2 Reaktionswege zu den Produkten

Bedingt durch die vicinale Anordnung der Stickstoffatome im Ring, weist jede formulierbare Kekulé-Struktur von **48** mindestens eine N-N-Doppelbindung auf. Durch elektronische Anregung kann Stickstoff eliminiert werden. Zwei weitere Komponenten der Fragmentierung sind Diphenylethin (**49**) und Benzonitril (**50**). Diphenylethin (**49**) war das Hauptprodukt, Benzonitril (**50**) wurde nicht gefunden. Die Abspaltung von Stickstoff ermöglicht auch die intermediäre Bildung von Azacyclobutadien **140**, ein Azet.



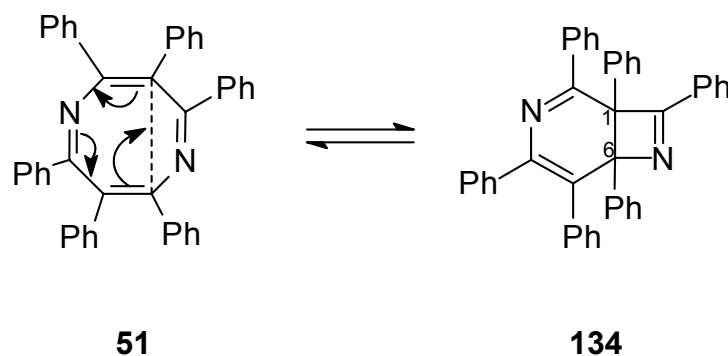
*Schema 3-21*

Das in geringer Ausbeute isolierte Diazocin **51** ist das vermutlich durch thermische ( $4\pi + 2\pi$ ) Cycloaddition und anschließender zweimaliger electrocyclischer Ringöffnung gebildete Dimer von **140** (Schema 3-22). Die Ringöffnungen von **141** laufen photochemisch disrotatorisch, thermisch laufen sie konrotatorisch ab. Es sind jeweils vier Elektronen beteiligt. Welcher Modus abläuft kann prinzipiell nicht entschieden werden.



*Schema 3-22*

In ebenfalls nur 9%iger Ausbeute wurde Verbindung **134** erhalten, die ein Valenztautomer von **51** ist. Durch einen disrotatorischen Ringschluß im  $6\pi$ -System, kann **51** in **134** übergehen (Schema 3-23). Dabei entsteht das 1,6-*cis*-Isomer.



**Schema 3-23**

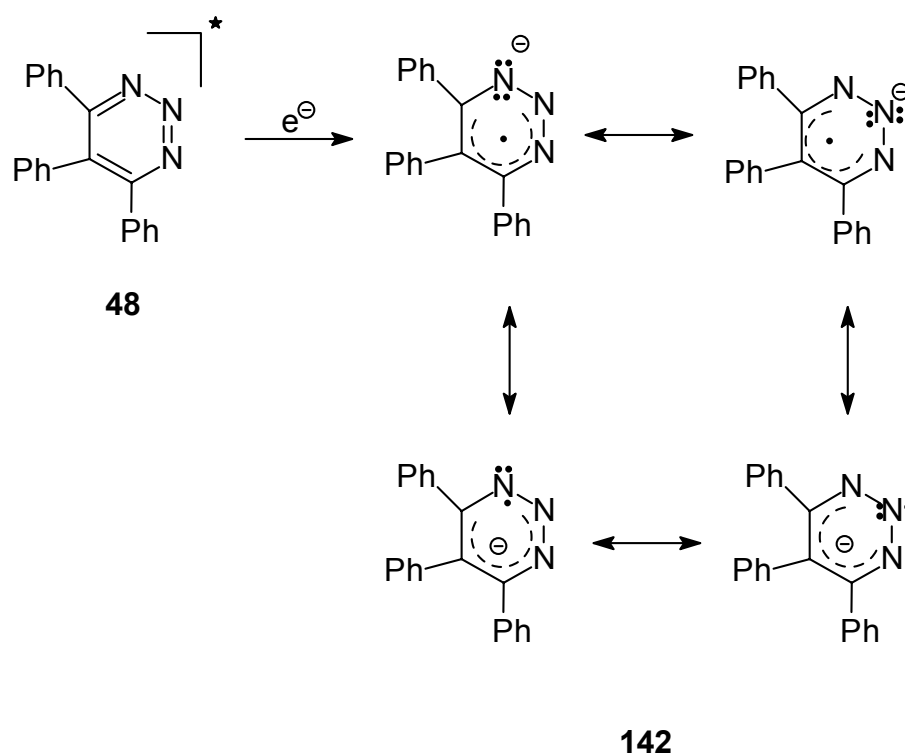
Das valenztautomere Gleichgewicht zwischen einem Cyclooctatetraen und dem korrespondierendem Bicyclo[4.2.0]octatrien ist von den Substituenten abhängig, liegt aber meistens auf der Seite des Monocyclus<sup>77)</sup>.

Die bisher vorgestellten denkbaren Abläufe für die Bildung der drei Photoprodukte **49**, **51** und **134**, sind auf die Fragmentierung der elektronisch angeregten Verbindung **48** und Dimerisierung eines intermediär gebildeten Fragmentierungsproduktes zurückzuführen. Ein photoreduktiver Prozeß ist daran nicht beteiligt.

Ein einzelnes Photoreduktionsprodukt wurde aber mit dem Ringkontraktionsprodukt Triphenylpyrazol **20** in sehr geringer Ausbeute erhalten.

Die Reduktion von **48** zu **20** wird vermutlich durch Übertragung eines Elektrons von TEA auf elektronisch angeregtes Edukt **48** eingeleitet. Es resultiert Radikalanion **142**, ein  $7\pi$ -Elektronensystem, wovon bis zu zwei  $\pi$ -Elektronen auf N(1), N(2) oder N(3) lokalisiert gedacht sind (Schema 3-24).

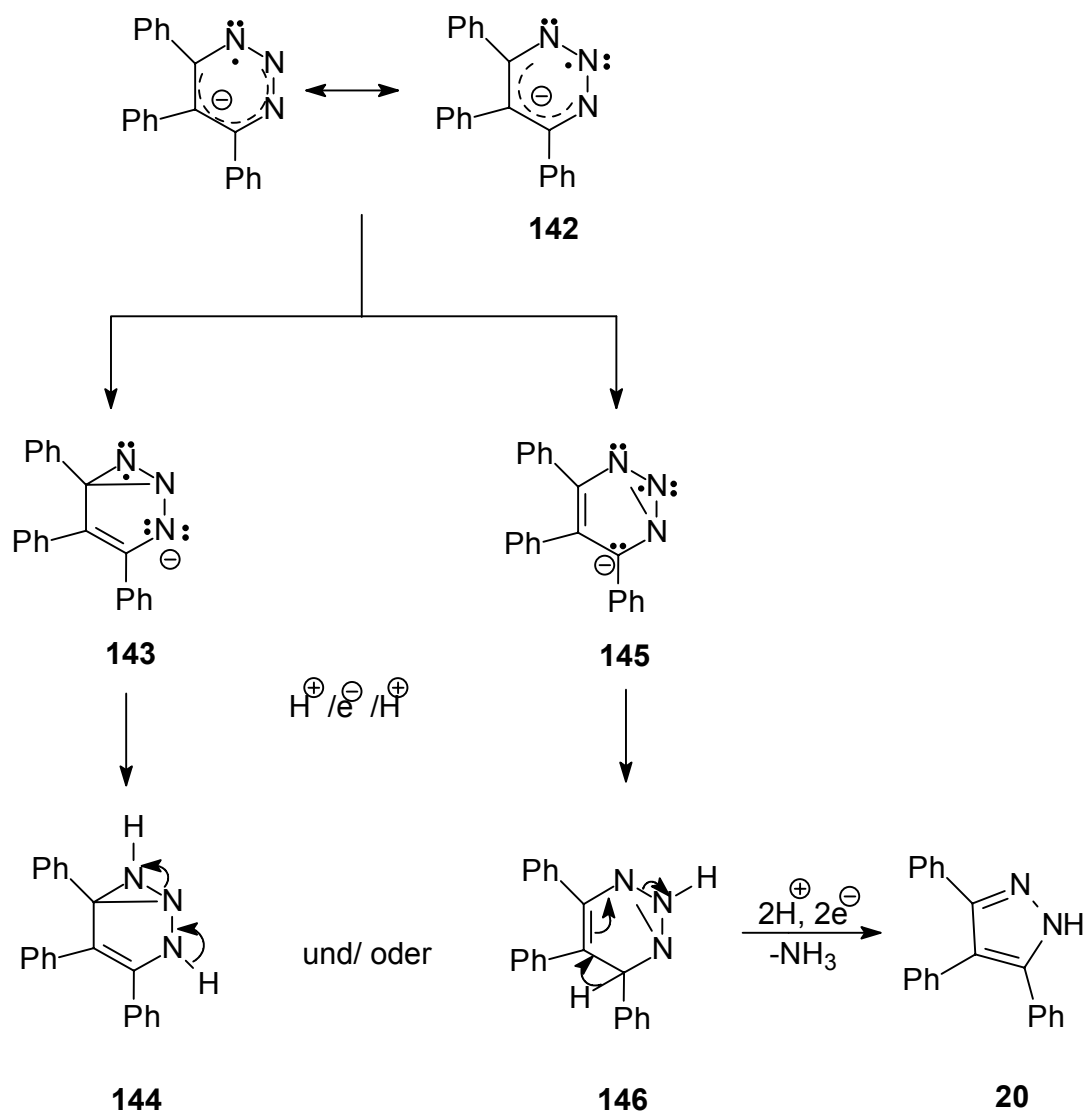




Schema 3-24

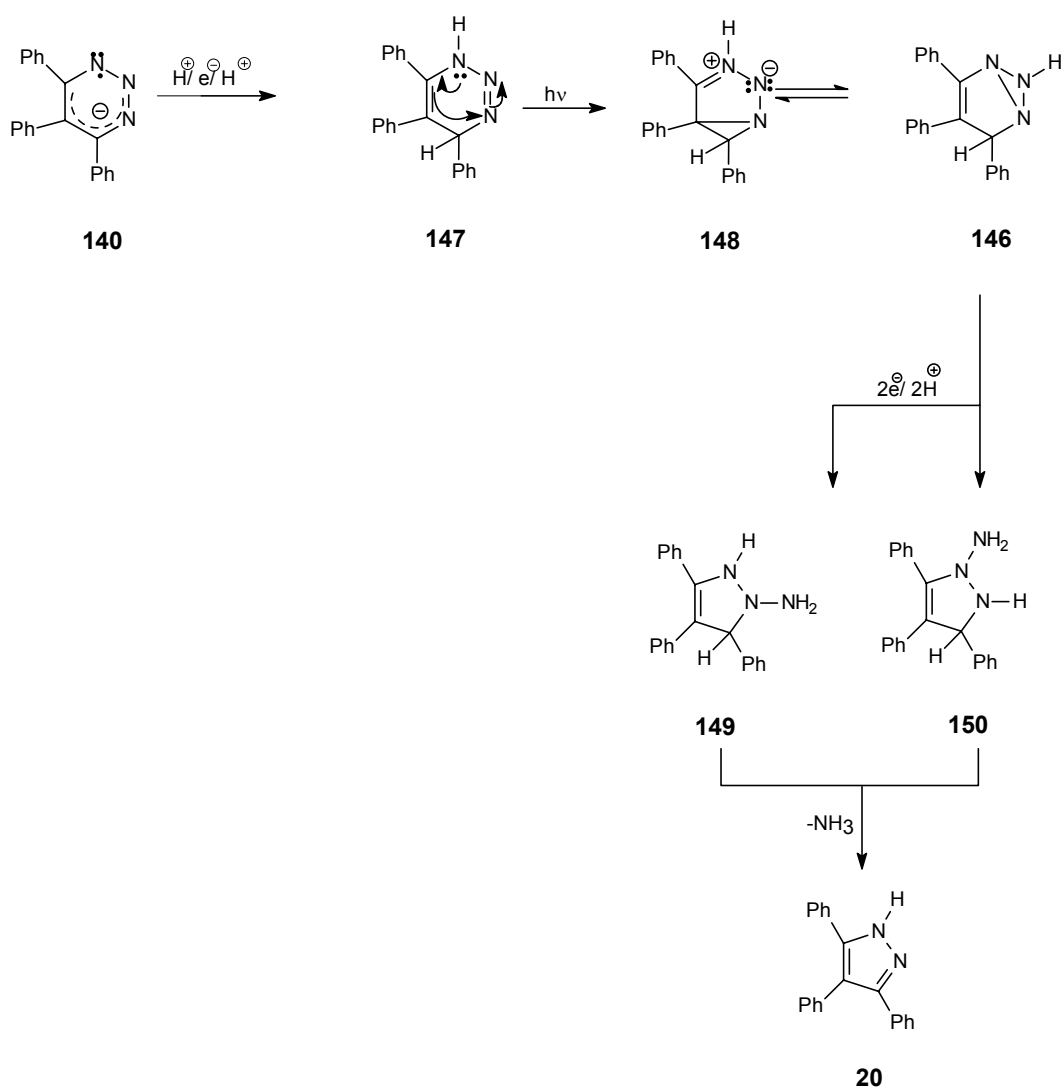
Der in Kapitel 3.1.1.2 beschriebene Reaktionsverlauf zu Schema 3-3 kann auch hier zutreffen. Ein electrocyclischer Ringschluß des verbleibenden  $5\pi$ - oder  $6\pi$ -Elektronensystems zwischen N(2) und C(6) führt zur Abspaltung von N(1), Ringschluß zwischen N(1) und N(3) führt zur Abspaltung vom N(2). Dazu müssen vier Reduktionsäquivalente übertragen werden.

Der entstandene [3.1.0]-Bicyclus **143** bzw. **145** kann, nach der Aufnahme zweier Protonen und eines Elektrons, nach Öffnung des Dreirings und nochmals zweimaliger Elektronen- und Protonenaufnahme, Ammoniak abspalten. Durch die Ammoniakabspaltung resultiert das Pyrazol **20**. Schema 3-25 gibt den beschriebenen Reaktionsverlauf wieder.



Schema 3-25

Denkbar ist auch, daß durch Photoreduktion intermediär die 1,4-Dihydroverbindung **147** entsteht. Schema 3-26 zeigt den folgenden (spekulativen) Verlauf: Das  $6\pi$ -Elektronensystem **147** geht in den Bicyclus **148** über, der mit **146** im Gleichgewicht steht. Nach dem Öffnen zu den Fünfringen **149** oder **150** und nach der Aufnahme von je zwei Elektronen und Protonen kann man nach Abspaltung von Ammoniak das Pyrazol **20** formulieren (Schema 3-26).



Schema 3-26

Für den Verbleib des Triethylamins wird der unter 3.1.1.3 angegebene Reaktionsverlauf angenommen.

### 3.6.2 Photoreaktion von 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (**48**) in DEA

Ein 88%iger Umsatz der eingesetzten 0.57 mmol 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (**48**) wurde nach vierstündiger Belichtungszeit erreicht. Als Hauptprodukte erhielt man das Fragmentierungsprodukt Diphenylethin (**49**) in 26%iger Ausbeute und das Reduktionsprodukt 3,4,5-Triphenylpyrazol (**20**) in 20%iger Ausbeute. Mit der geringen Ausbeute von 6% wurde 2,3,4,6,7,8-Hexaphenyl-1,5-diazocin (**51**) und mit 4%iger Ausbeute dessen Valenztautomer **134** isoliert.

#### 3.6.2.1 Identifizierung der Produkte

Nach der ersten präparativen Schichtchromatographie erhielt man aus der obersten ( $R_f = 0.72-0.83$ ) der insgesamt vier Zonen 0.13 mmol Diphenylethin (**49**). Die gelbe Zone 3 ( $R_f = 0.51-0.57$ ) enthielt in 4%iger Ausbeute bezüglich des Umsatzes das Photoprodukt **134**. Nach einer zweiten PSC konnten aus einer gelben Zone ( $R_f = 0.78-0.93$ ) in 6%iger Ausbeute bezogen auf den Umsatz 2,3,4,6,7,8-Hexaphenyl-1,5-diazocin (**51**) gewonnen werden. Die ermittelten Analysendaten stimmen mit denen aus Kapitel 3.6.1.1 überein.

Die unterste Zone ( $R_f = 0.28-0.38$ ) der zweiten PSC lieferte in 20%iger Ausbeute bezogen auf den Umsatz 0.10 mmol 3,4,5-Triphenylpyrazol (**20**). Die farblosen Kristalle schmolzen bei 268-270 °C. Im Massenspektrum sieht man den Molekülionenpeak  $m/z = 269.4$  (100%). Die NH-Valenzschwingung erzeugt im IR-Spektrum ein breites Signal bei  $3211\text{ cm}^{-1}$ . Die Signale  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums liegen im Bereich aromatischer Protonen. Die Integration ergibt 15 Protonen. Die aufgeführten  $^1\text{H-NMR}$ -Daten und die des  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums sind vergleichbar mit denen der Literatur<sup>28</sup>.

Die möglichen Reaktionswege sind in Kapitel 3.6.1.2 beschrieben.

### 3.6.2.2 Vergleich der Belichtungen von **48** in TEA und DEA

In Schema 3-20 sind die vier Photoprodukte der Belichtung von **48** in TEA und DEA aufgeführt. Tabelle 3-4 zeigt in vergleichender Gegenüberstellung Belichtungszeiten, Umsätze und Ausbeuten der Belichtungen.

**Tabelle 3.4** Ergebnisse der Belichtung von **48** in TEA und DEA

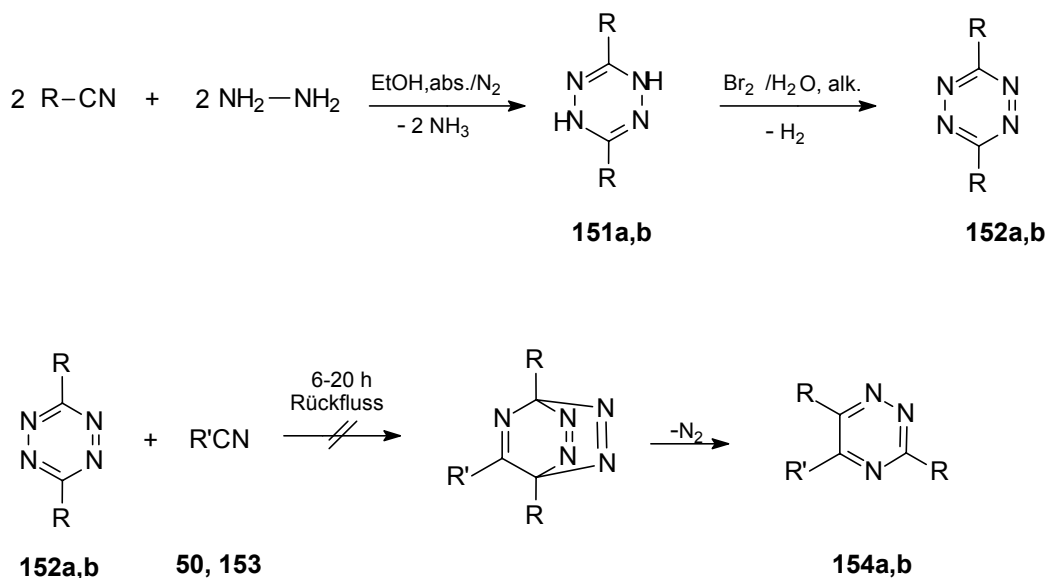
	TEA	DEA
Belichtungszeit [h]	3.25	4
Umsatz [%]	93	88
<b>49</b> , Ausbeute [%]	41	26
<b>51</b> , Ausbeute [%]	9	6
<b>134</b> , Ausbeute [%]	9	4
<b>20</b> , Ausbeute [%]	4	20

Der Umsatz in TEA ist erwartungsgemäß größer und erfolgt schneller als in DEA. Hauptprodukt beider Versuche ist durch Fragmentierung entstandenes Diphenylethin (**49**). Erstaunlicherweise entsteht bei Belichtung in DEA bedeutend mehr Ringkontraktionsprodukt **20** als in TEA. Die dazu erforderlichen Reduktionsäquivalente sind in TEA, dem niedrigeren Oxidationsspotential entsprechend ( $E_{1/2}^{OX}(\text{TEA}) = 0.78 \text{ V}$ ,  $E_{1/2}^{OX}(\text{DEA}) = 1.13 \text{ V}$ , jeweils gegen SCE, in Acetonitril<sup>25</sup>), eigentlich besser zugänglich. Dies kann bedeuten, daß die Pyrazolbildung von einem intermediären photoreaktiven Dihydroderivat ausgeht (Schema 3-26) und daß Elektronen- und Protonenübertragung mit der Fragmentierung konkurrieren können. Schon in Versuch 3.2.1 fand sich die Annahme bestätigt, daß die Bildung von Dihydroderivaten im protischen Medium DEA bevorzugt ist.

### 3.7 Photoreaktion von 3,6-Di-(2-pyridyl)-5-phenyl-1,2,4-triazin (155)

Bei der Belichtung von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in TEA<sup>31)</sup> entstand neben anderen Produkten 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol (**39**) (Kapitel 2.3). Einen möglichen Reaktionsverlauf zur Bildung von **39** zeigt Schema 2-8; in diesem wird die Abspaltung von C(5), einschließlich der daran gebundenen Phenylgruppe, geschildert. Ob tatsächlich C(5) oder doch C(6) abgespalten wird, sollte durch die Belichtung eines eine „markierte“ Phenylgruppe enthaltenden 1,2,4-Triazins in TEA geklärt werden.

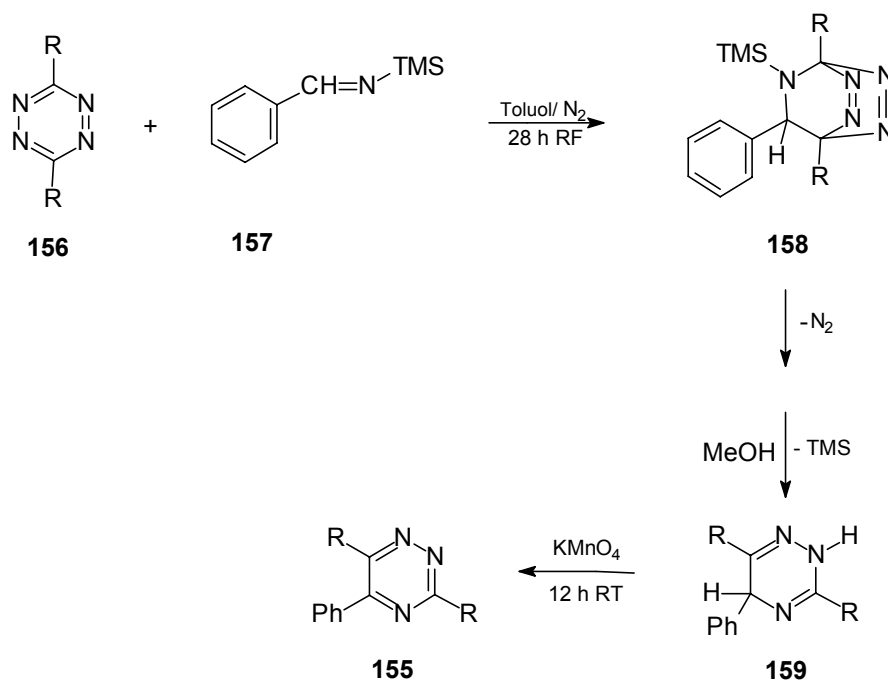
Eine Diels-Alder-Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf wurde als Möglichkeit gesehen, 1,2,4-Triazine mit zwei gleichen Substituenten an C(3) und C(6) und einem von diesen verschiedenen Substituenten an C(5) darzustellen. Auf diesem Wege sollte 3,6-Diphenyl-5-(4-methoxyphenyl)-1,2,4-triazin (**154a**) und 3,6-Di-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1,2,4-triazin (**154b**) dargestellt werden. Eine Reaktion bei der Reaktionstemperatur von 110 °C des dazu hergestellten 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazins (**152a**) mit 4-Methoxybenzonnitril (**153**) und 3,6-Di-(4-methylphenyl)-1,2,4,5-tetrazin (**152b**) mit Benzonnitril (**50**) in Anlehnung an Literatur von *Roffey*<sup>78)</sup> und *Seitz*<sup>79)</sup> blieb aus; eine Umsetzung der Edukte konnte nicht detektiert werden. Eine Umsetzung der Edukte in einem weiteren Versuch, in dem die Reaktionstemperatur durch Verwendung von Diethylenglykoldimethylether als Lösemittel auf 162 °C erhöht wurde, blieb ebenfalls aus.



**a:** R = Ph, R' = 4-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>    **b:** R = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = Ph

#### Schema 3-27

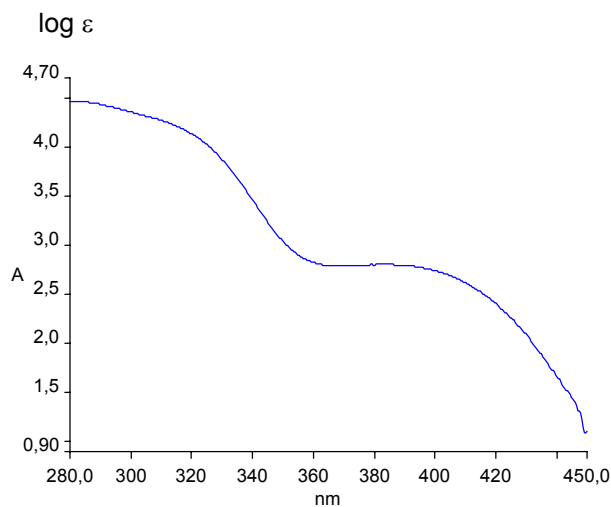
Die Tetrazine **152a** und **152b** waren durch die gewählten Substituenten vermutlich zu wenig aktiviert, um als elektronenarmes Dien die gewünschte Reaktion einzugehen. Die Phenylgruppe und die 4-Methylphenylgruppe schieben Elektronendichte in den Tetrazinring. Als Kompromiß wurde entschieden, 3,6-Di-(2-pyridyl)-5-phenyl-1,2,4-triazin (**155**) herzustellen und in TEA zu belichten. Schema 3-28 zeigt die Darstellung von **155** aus 3,6-Di-(2-pyridyl)-5-phenyl-1,2,4,5-tetrazin (**156**) und N-(Trimethylsilyl)-benzaldimin (**157**), vermutlich in einer Diels-Alder-Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf.



R = 2-Pyridyl

**Schema 3-28**

Abbildung 3-12 gibt das UV-Spektrum von **155** in TEA wieder. Absorptionsmaxima erkennt man bei  $\lambda = 282$ , 307 (Schulter) und  $\lambda = 384$  nm. Eine selektive Anregung bei der Belichtung mit  $\lambda \geq 280$  nm ist demnach möglich.

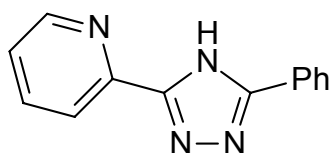
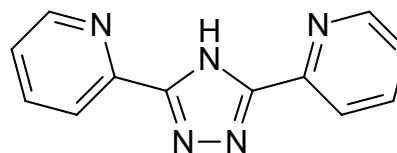


**Abbildung 3-12** UV-Spektrum von **155** in TEA



Die Belichtung der gelbgrünen Lösung von 0.80 mmol **155** in 120 mL TEA und 11 mL Acetonitril erfolgte über einen Zeitraum von sechs Stunden und ergab einen 36%igen Umsatz. Nach sieben Minuten färbte sich die Lösung erkennbar orangebraun. Im DC waren neben dem Edukt zwei weitere Substanzflecke zu sehen. Die oberste, sichtbar gelbe Zone 3 der durchgeführten PSC bestand aus Edukt **155** und Dihydrotriazin **159** im molaren Verhältnis 6.5:1. Dies ist aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ersichtlich. Die Suche nach einem geeigneten Fließmittel, um **155** und **159** zu trennen, blieb ohne Erfolg. Ausgetestet wurden Mischungen verschiedener Polarität, die bis zu drei Komponenten enthielten.

Zone 1 ( $R_f = 0.03-0.14$ ) und Zone 2 ( $R_f = 0.29-0.41$ ) enthielten neben dem Edukt **155** eine weitere Verbindung. Durch eine zweite PSC konnte etwas Edukt (Zone 2,  $R_f = 0.69-0.76$ ) abgetrennt werden, eine vollständige Trennung wurde jedoch nicht erreicht. Aus der unteren Zone 1 ( $R_f = 0.22-0.28$ ) erhielt man 3 mg einer Mischung. Das Massenspektrum läßt auf das Vorliegen des Triazins **155** neben dem Dihydrotriazin **159** schließen, beide Molekülionenpeaks sind mit  $m/z = 313.1$  ( $M^+$ , 100%) und  $m/z = 310.9$  ( $M^+$ , 13%) vorhanden. Molekülionenpeaks der 1,2,4-Triazole **160** ( $M = 222.3$  g/mol) und **161** ( $M = 223.2$  g/mol) oder anderer Fünfringe sind nicht zu sehen.

**160****161**

Der Versuch konnte demnach nicht aufklären, ob bei der Bildung von 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol (**39**) tatsächlich C(5) von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) abgespalten wird.

### 3.8 Quantenausbeutebestimmung für die Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (14) in TEA und DEA

Die Quantenausbeute  $\phi$  ist ein Maß für die Effizienz einer Photoreaktion. Sie drückt aus, mit welchem Wirkungsgrad die Photonen in dem betreffenden Prozeß genutzt werden und beträgt bei maximaler Effizienz  $\phi = 1$ . Die Quantenausbeute ist eine experimentelle Größe, die das Verhältnis der Anzahl verschwindender bzw. entstehender Moleküle zur Anzahl der absorbierten Lichtquanten definierter Energie wiedergibt<sup>1)</sup>.

In dieser Arbeit wird  $\phi$  als Verbrauch [mmol Edukt] pro mmol eingestrahelter Lichtquanten [mEinstein] definiert.

Die Stoffmenge des Eduktes wurde mittels HPLC bestimmt. Die eingestrahelte Lichtmenge wurde mit Hilfe eines Ferrioxalaktinometers nach *Hatchard* und *Parker*<sup>80)</sup> bestimmt.

Die Quantenausbeute  $\phi$  wurde für die Belichtungen von **14** in reinem TEA und DEA sowie in 10%iger TEA-Lösung in Cyclohexan bestimmt. Die Bestrahlung erfolgte mit der Wellenlänge  $\lambda = 366 \pm 5$  nm, die mittels eines Monochromators isoliert wurde. Zwangsläufig ist die Intensität der Strahlung in diesem Experiment weitaus geringer als bei präparativen Photolysen mit Breitband-Einstrahlung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-5 aufgeführt.

**Tabelle 3-5** Belichtungszeiten und Ergebnisse zur Quantenausbeutebestimmung

	100% TEA	10% TEA in C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	100% DEA	100% DEA
Belichtungszeit [min]	90	90	90	165
eingestrahelte Licht- menge [mE]/ Zelle1	0.059	0.067	0.059	0.120
Umsatz [mmol]	0.010	0.0065	—	—
Umsatz [%]	15	10	—	—
$\Phi_{\text{Uml.}}$ [mmol/mE]	0.17	0.10	—	—

Die Werte spiegeln die untere Grenze der erreichbaren Quantenausbeuten wieder. In DEA erfolgte keine Umsetzung unter den Versuchsbedingungen. Diese Ergebnisse sind mit einer deutlichen Wellenlängen- und Intensitätsabhängigkeit stimmig.

### **3.9 UV-spektroskopische Verfolgung von Photoreaktionen**

#### **3.9.1 UV-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Photoreaktionen von 14 in TEA und DEA**

Lösungen von **14** in TEA und DEA, deren Konzentrationen so gewählt waren, daß über einen weiten Meßbereich Extinktionswerte zwischen Null und Zwei gegeben waren, wurden in 1 cm UV-Küvetten im Abstand von 3 cm oder 6 cm zum wassergekühlten Hg-Hochdruckbrenner plaziert und für kurze bis mittlere Zeitintervalle der vollen oder gefilterten Strahlung ausgesetzt. Die Abbildungen 3-13 a-c1, 3-14 a-c1, 3-15 a-c1 und 3-16 a-c1 zeigen die erhaltenen Spektrogramm-Serien.

Für die Wellenlängen  $\lambda = 310$  nm und  $\lambda = 330$  nm wurden die gemessenen Extinktionen gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 3-13 a-c2, 3-14 a-c2, 3-15 a-c2 und 3-16 a-c2).

Sämtliche Extinktion/Zeit-Diagramme zeigen über den gesamten Meßzeitraum einen nicht-linearen Verlauf. Anfangs findet eine schnelle, später eine verlangsamte Umsetzung zu den Produkten statt. Die Lösungen streben einen quasi-stationären Zustand an.

Die Verläufe sind bei Belichtung ohne Filter stets steiler als bei Belichtung mit gefiltertem Licht. Die Verwendung von Filtern verlangsamt also den beobachteten Prozeß. Eine langsamere Reaktion findet auch dann statt, wenn die Lichtintensität durch Vergrößerung des Abstandes von der Strahlungsquelle

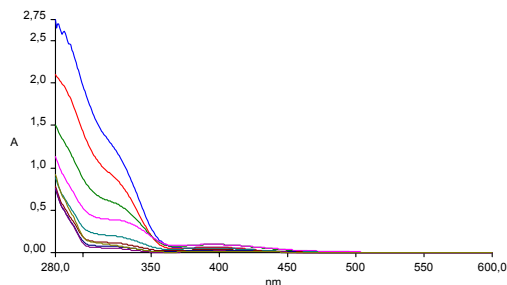
abnimmt. Die Verzögerung der Reaktion durch Intensitätsabnahme ist bei gefiltertem Licht größer als bei Belichtung ohne Filter.

Bei den präparativen Belichtungen wurde stets festgestellt, daß die Photolysen in TEA schneller ablaufen als in DEA. Dies wird hier mittels Vergleich der Zeiten bei definierten Extinktionen einer Wellenlänge greifbar. Bei den Abständen 3 cm und 6 cm ist die zehnfache Zeit notwendig, um die gleiche Extinktion,  $\lambda = 330$  nm, wie unter Verwendung von TEA zu erzielen. Die Verwendung von Filtern hat mehr Einfluß bei Photolysen mit DEA als Lösemittel. Benutzt man Filter 614, so vergrößert sich der Faktor bei einem Abstand von 3 cm von 10 auf 14 und bei einem Abstand von 6 cm von Faktor 10 auf 25.

Die Extinktionsdifferenzen (ED)-Diagramme<sup>81)</sup> zeigen keine perfekte Linearität, für Teilbereiche ist der Korrelationskoeffizient  $r$  aber eins oder nahezu eins. Es ist daher von komplexen Reaktionsverläufen über mehrere Stufen auszugehen, wobei bei  $r = 1$  oder  $r \approx 1$  einzelne, linear unabhängige Teilreaktionen überwiegen. Allerdings scheinen sich die Zwischenstufen nicht anzureichern (Abbildung 3-13 a-c3, 3-14 a-c3, 3-15 a-c3 und 3-16 a-c3).

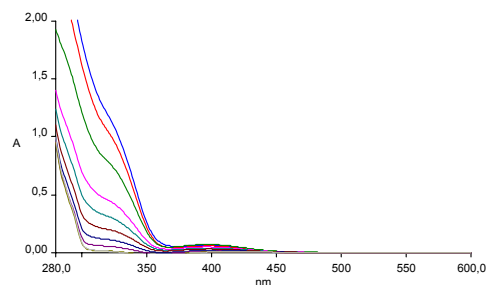
**Abb. 3-13** Verfolgung der Photolyse von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in TEA. Abstand der Küvette von der Strahlungsquelle 3 cm

a) ohne Sperrfilter

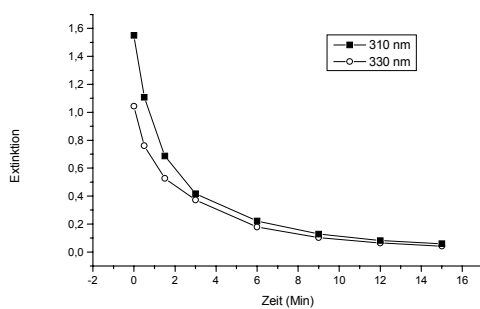


a1) Abnahme der Absorption mit der Zeit

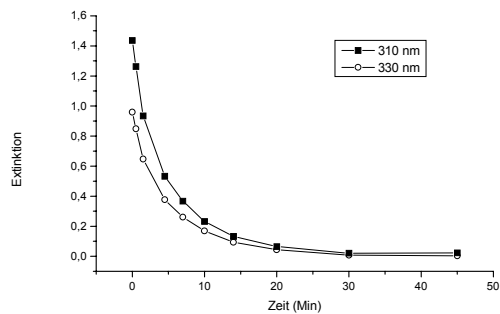
b) mit Sperrfilter Schott 613



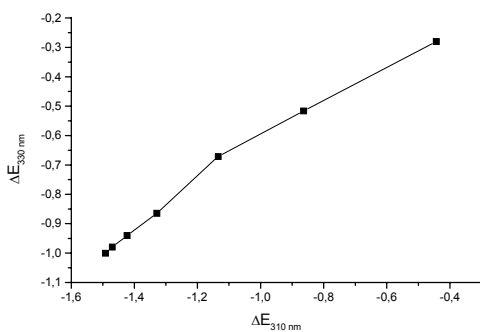
b1) Abnahme der Absorption mit der Zeit



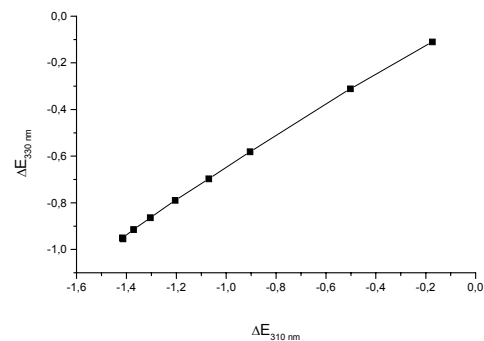
a2) Extinktion/Zeit- Diagramm



b2) Extinktion/Zeit- Diagramm



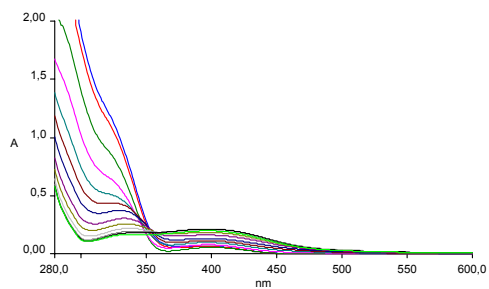
a3)  $\Delta E$ -Diagramm



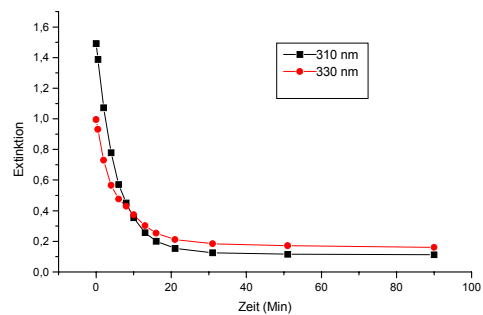
b3)  $\Delta E$ -Diagramm

**Abb. 3-13, Forts.** Verfolgung der Photolyse von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in TEA. Abstand der Küvette von der Strahlungsquelle 3 cm

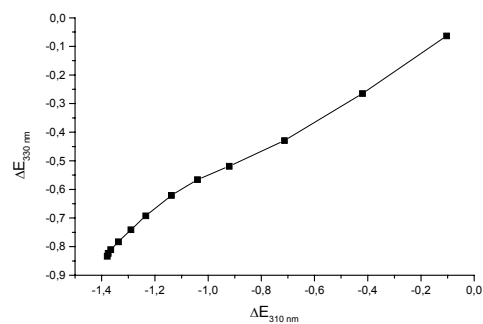
c) mit Sperrfilter Schott 614



c1) Abnahme der Absorption mit der Zeit



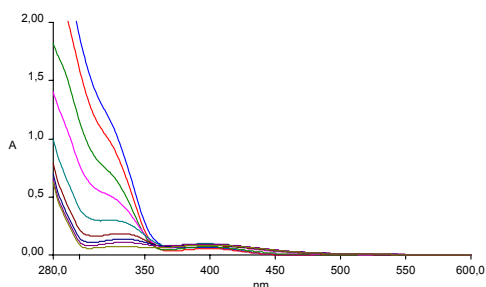
c2) Extinktion/Zeit- Diagramm



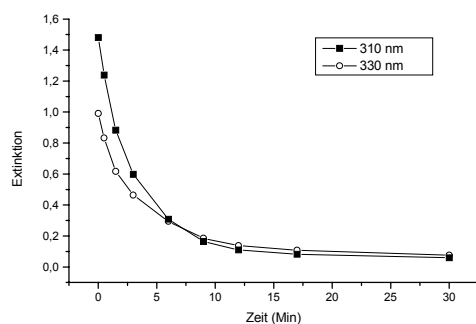
c3)  $\Delta E$ -Diagramm

**Abb. 3-14** Verfolgung der Photolyse von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in TEA. Abstand der Küvette von der Strahlungsquelle 6 cm

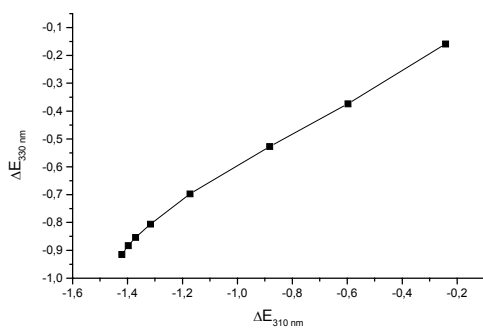
a) ohne Sperrfilter



a1) Abnahme der Absorption mit der Zeit

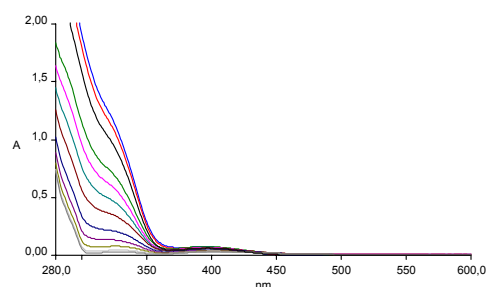


a2) Extinktion/Zeit- Diagramm

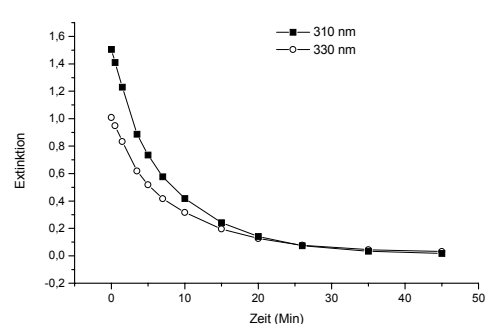


a3)  $\Delta E$ -Diagramm

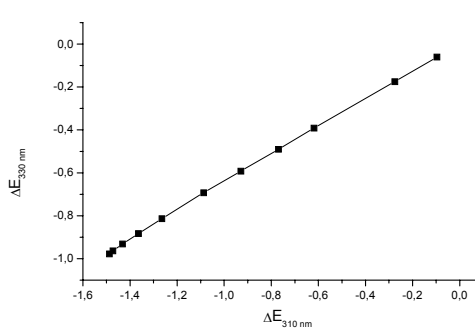
b) mit Sperrfilter Schott 613



b1) Abnahme der Absorption mit der Zeit



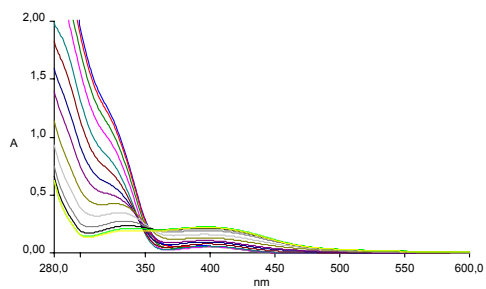
b2) Extinktion/Zeit- Diagramm



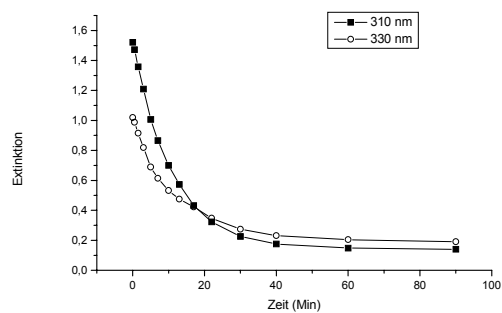
b3)  $\Delta E$ -Diagramm

**Abb. 3-14, Forts.** Verfolgung der Photolyse von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in TEA. Abstand der Küvette von der Strahlungsquelle 6 cm

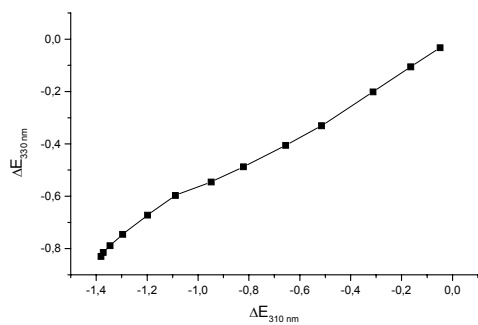
c) mit Sperrfilter Schott 614



c1) Abnahme der Absorption mit der Zeit



c2) Extinktion/Zeit- Diagramm

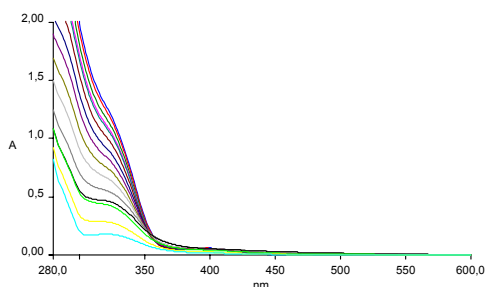


c3)  $\Delta E$ -Diagramm



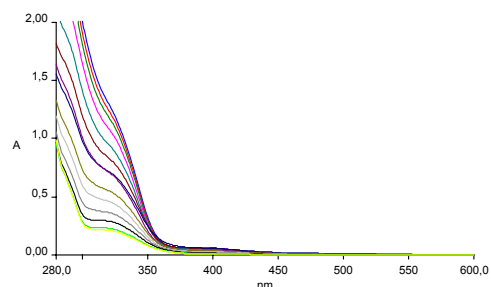
**Abb. 3-15** Verfolgung der Photolyse von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in DEA. Abstand der Küvette von der Strahlungsquelle 3 cm

a) ohne Sperrfilter

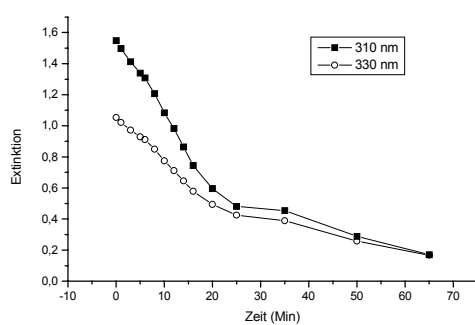


a1) Abnahme der Absorption mit der Zeit

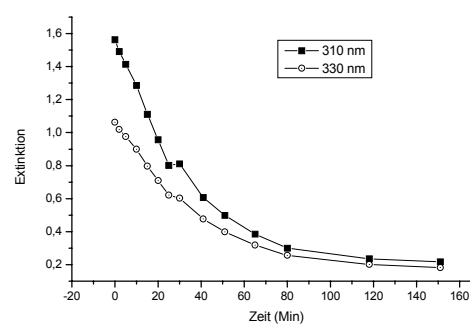
b) mit Sperrfilter Schott 613



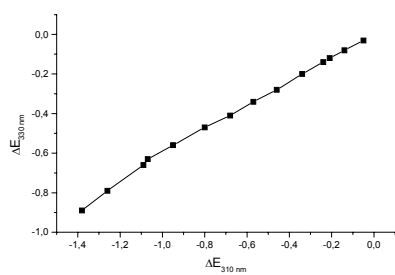
b1) Abnahme der Absorption mit der Zeit



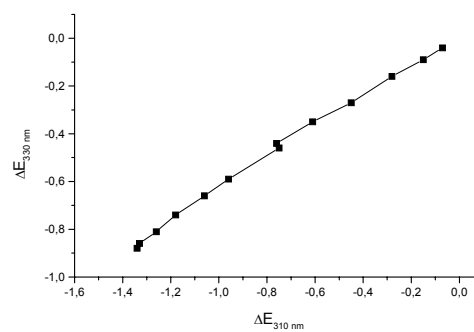
a2) Extinktion/Zeit- Diagramm



b2) Extinktion/Zeit- Diagramm



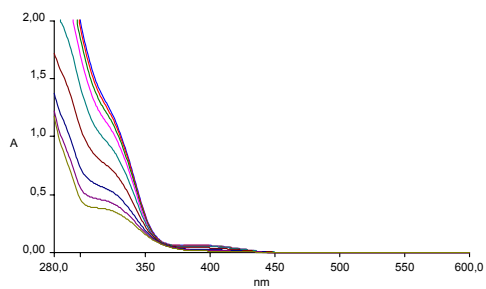
a3)  $\Delta E$ -Diagramm



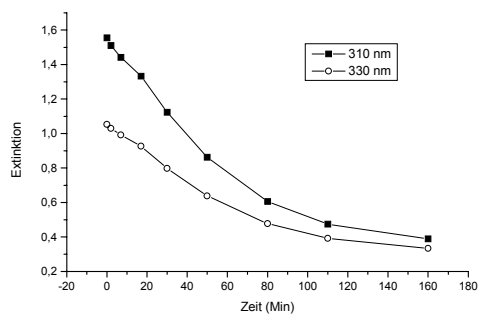
b3)  $\Delta E$ -Diagramm

**Abb. 3-15, Forts.** Verfolgung der Photolyse von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in DEA. Abstand der Küvette von der Strahlungsquelle 3 cm

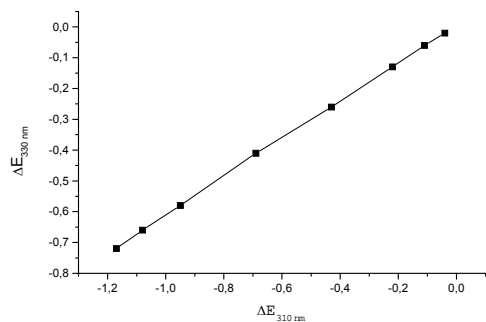
c) mit Sperrfilter Schott 614



c1) Abnahme der Absorption mit der Zeit



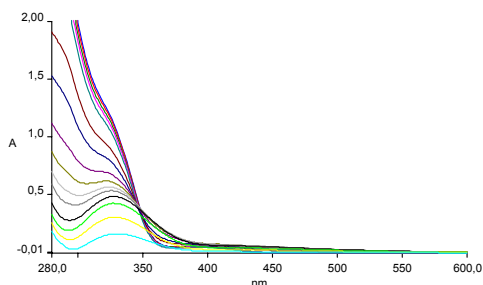
c2) Extinktion/Zeit- Diagramm



c3)  $\Delta E$ -Diagramm

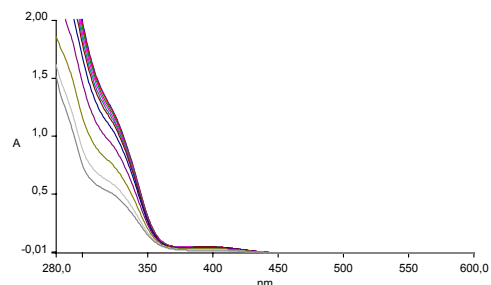
**Abb. 3-16** Verfolgung der Photolyse von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in DEA. Abstand der Küvette von der Strahlungsquelle 6 cm

a) ohne Sperrfilter

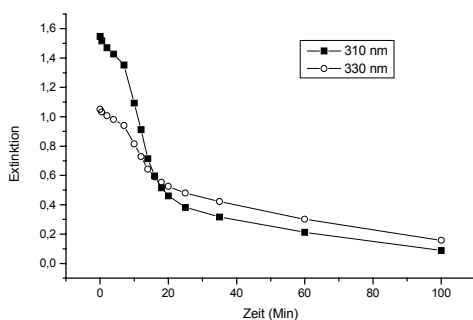


a1) Abnahme der Absorption mit der Zeit

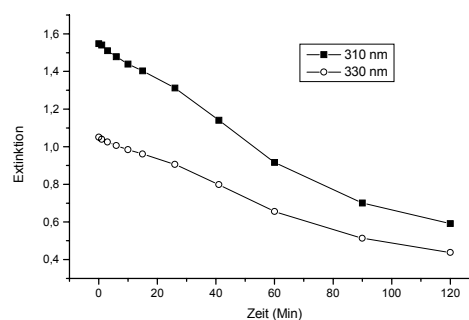
b) mit Sperrfilter Schott 613



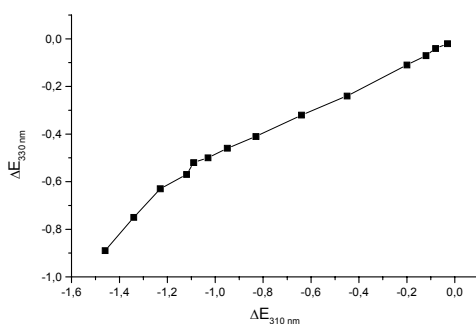
b1) Abnahme der Absorption mit der Zeit



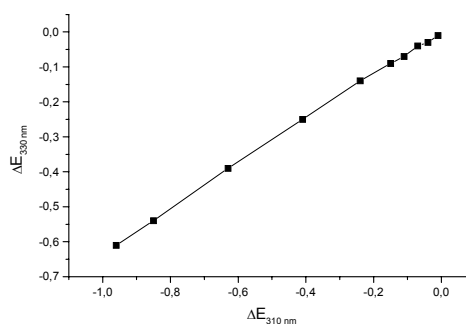
a2) Extinktion/Zeit- Diagramm



b2) Extinktion/Zeit- Diagramm



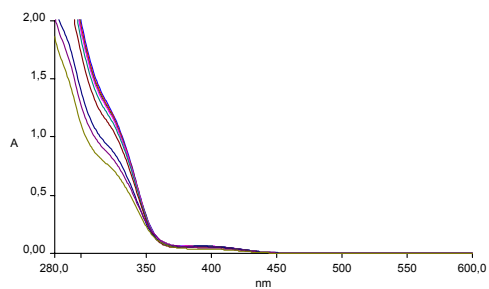
a3)  $\Delta E$ -Diagramm



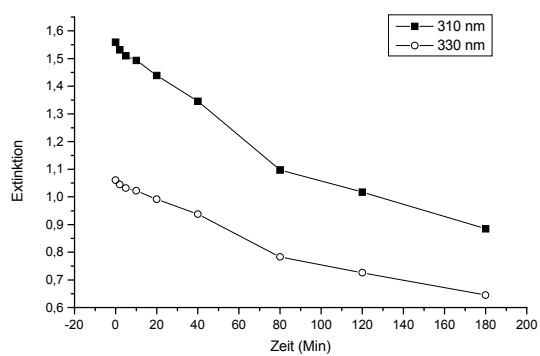
b3)  $\Delta E$ -Diagramm

**Abb. 3-16, Forts.** Verfolgung der Photolyse von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (14) in DEA. Abstand der Küvette von der Strahlungsquelle 6 cm

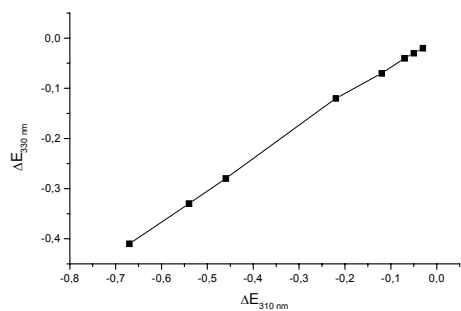
c) mit Sperrfilter Schott 614



c1) Abnahme der Absorption mit der Zeit



c2) Extinktion/Zeit- Diagramm



c3)  $\Delta E$ -Diagramm

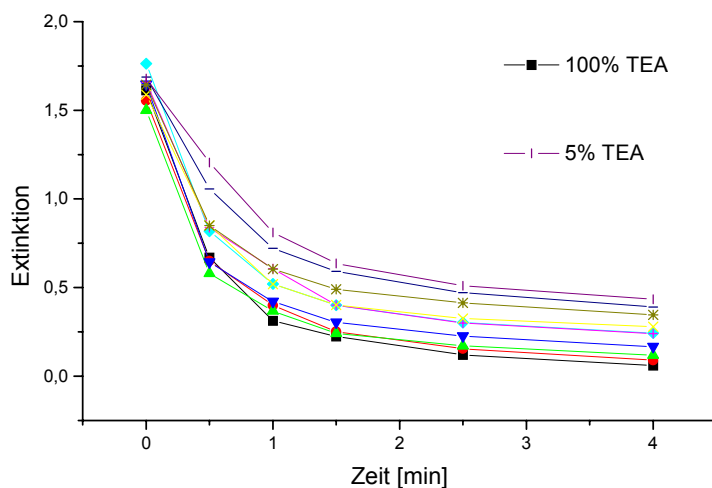
### 3.9.2 UV-spektroskopische Verfolgung der Belichtung von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in TEA unter Variation der Triethylaminkonzentration

Lösungen von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) mit der Konzentration  $c = 1.07 \cdot 10^{-4}$  mol/L im Lösemittelgemisch Triethylamin/ Cyclohexan wurden in eine Quarzglasküvette der Schichtdicke 1 cm gefüllt und diese im stets gleichen, möglichst geringen Abstand zum wassergekühlten Tauchschaft der Belichtungsapparatur gestellt und belichtet. Zu definierten Zeiten wurden UV-Spektren aufgenommen.

Die verwendeten Lösemittelgemische hatten folgende Zusammensetzung:

w (TEA)·100 = 100, 90, 71, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5% in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>.

In Abbildung 3-17 sind die Extinktionen ( $\lambda = 310$  nm) der verwendeten Belichtungslösungen gegen die Belichtungszeit aufgetragen.



**Abbildung 3-17** Abhängigkeit der Extinktion  $E$  bei  $\lambda = 310$  nm von der Belichtungszeit und von der Aminkonzentration

Man erkennt eine Abhängigkeit der lichtinduzierten Umsetzungen von der Aminkonzentration; die Reaktionen laufen bei geringerer Aminkonzentration deutlich langsamer ab.

Bis zu einer Konzentration von 5% TEA resultieren parallele Reaktionsverläufe. Um die Löschung sämtlicher Triplettzustände und schnelle Umsetzungen zu gewährleisten, ist es jedoch sinnvoll, präparativ in reinem Amin zu belichten.

### 3.9.3 UV-spektroskopische Verfolgung des Eduktumsatzes in Abhängigkeit von der Lichtintensität am Beispiel von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**)

Die Abhängigkeit einer Photoreaktion von der Lichtintensität  $I$  kann man durch Variation von  $I$  und Messung der zur Umsetzung einer definierten Stoffmenge benötigten Zeit zeigen. Im Versuch wurde dazu nicht die Lichtintensität  $I$  variiert, sondern der Abstand  $r$  zwischen Lichtquelle und Reaktionslösung.  $I$  steht im umgekehrten proportionalen Verhältnis zu  $r^2$ .

$$\text{Es gilt:} \quad I \sim r^{-2} \quad (3-1)$$

$$t \sim r^2 \quad (3-2).$$

Lösungen von Triazin **14**,  $c = 1.07 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ , in TEA wurden in eine Quarzglasküvette von 1cm Schichtdicke gefüllt und in den Abständen  $r$ ,  $r_1$  und  $r_2$ , mit  $r = 3.45 \text{ cm}$ , vor den Belichtungsschacht gestellt und belichtet. Zu definierten Zeiten wurden UV-Spektren aufgenommen. Mit Hilfe der Spektren wurden die Zeitpunkte ermittelt, zu denen sich jeweils die Hälfte der eingesetzten Stoffmenge umgesetzt hatte. Herangezogen wurden dazu die Extinktionen bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 310 \text{ nm}$ . Nach dem Lambert-Beer-Gesetz gilt:

$$E_\lambda = \varepsilon \cdot d \cdot c \quad (3-3),$$

mit  $d$  = Schichtdicke [cm] und  $\varepsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient [ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ].

Die Untersuchungen ergaben, daß die Beziehung  $t \sim r^2$  mit DEA als Lösemittel erfüllt ist; für TEA gilt diese Beziehung jedoch nicht. Mit TEA als Lösemittel wurde eine Abhängigkeit von der Lichtintensität folgender Form festgestellt:

für  $r_2 = 2 r_1$  ergibt sich  $t_2 = 1.5 t_1$  und für  $r_3 = 4 r_1$  ergibt sich  $t_3 = 5 t_1$ .

### 3.10 Photophysikalische Untersuchungen

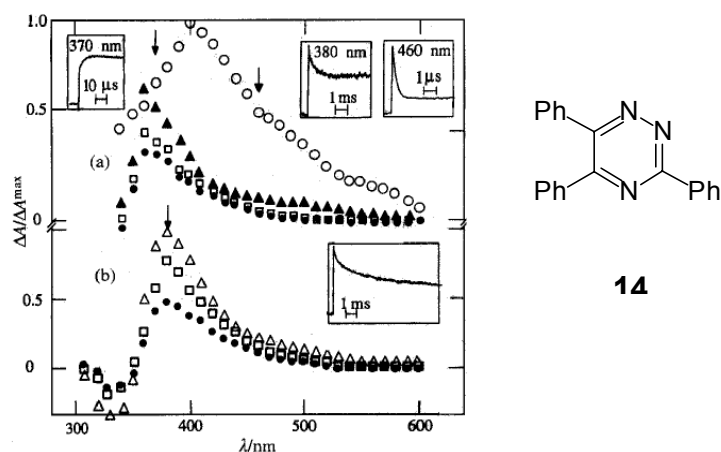
In Zusammenarbeit mit *H. Görner* (Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim/ Ruhr) durchgeführte Messungen<sup>22)</sup> hatten das Ziel, die Multiplizität des wahrscheinlichen reaktiven angeregten Zustandes mittels Phosphoreszenzspektroskopie, Blitzlichtphotolyseexperimenten zur Erzeugung von  $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorptionsspektren und durch Löschung von Triplettzuständen zu ermitteln. Ferner lassen sich aus diesen Experimenten Rückschlüsse auf die Natur der primären Photoprodukte ziehen.

#### 3.10.1 Blitzlichtphotolyse

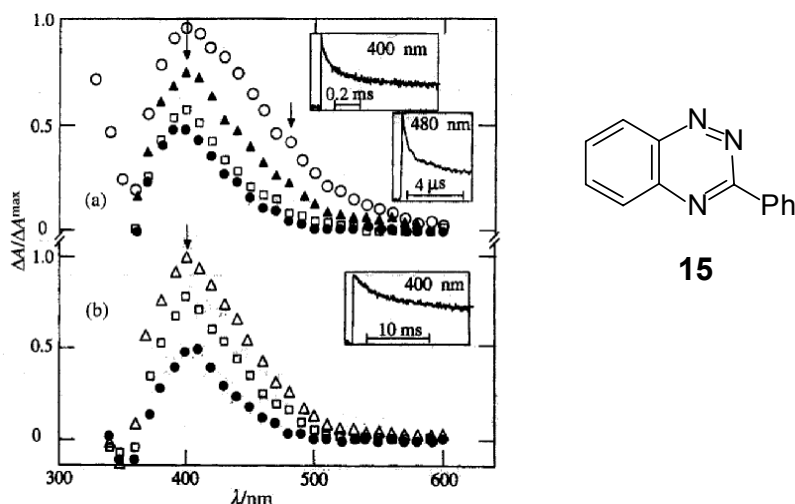
Eine Methode zur Erfassung kurzlebiger Zwischenprodukte photochemischer Reaktionen ist die zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie. Bedingt durch die kurze Blitzdauer lassen sich mit dem Licht eines Excimer-Lasers (20 ns,  $\lambda = 308$  nm) Transienten mit einer Lebensdauer von  $\tau \geq 10^{-5}$  s und somit Triplettzustände detektieren. Auf den Photolyseblitz folgt regelmäßig der Spektroskopieblitz. So erhält man Absorptionsspektren der Übergänge  $T_1 \rightarrow T_n$  und kann aus der Intensitätsänderung die Bildung und den Zerfall eines Triplettzustands verfolgen.

Die spektroskopische Untersuchung der 1,2,3-Triazine **48** und **73** ergab eine nur sehr geringe Ausbeute an intersystem-crossing  $\phi_{isc}$ , die Signale der Spektren waren von nicht meßbarer Intensität.

Die Abbildungen 3-18 bis 3-20 geben die transienten Absorptionsspektren der Verbindungen **14**, **15** und **16** wieder.

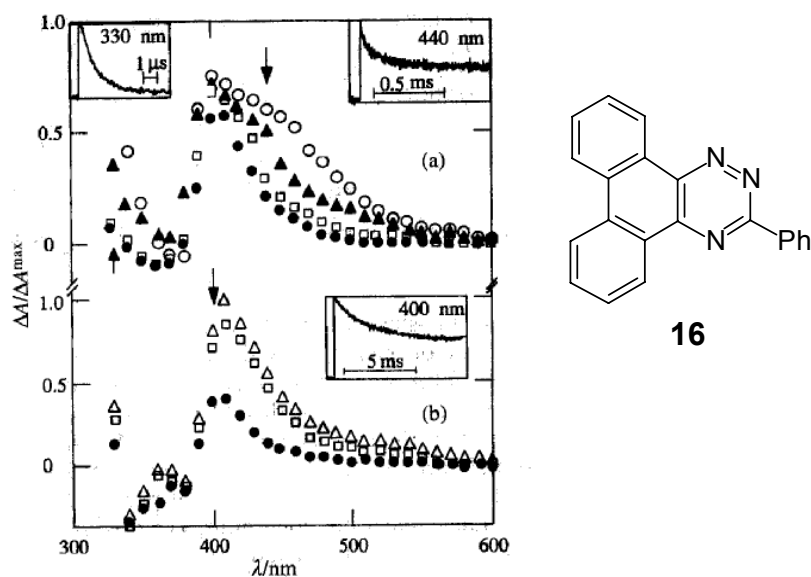


**Abbildung 3-18** Transientenabsorptionsspektrum von **14** unter Argon (a) in 0.01 molarer TEA-Lösung in Cyclohexan nach 30 ns ○, 10 μs ▲, 1 ms □ und 0.1 s ●, Anregungswellenlänge  $\lambda = 308$  nm; (b) in 1 molarer TEA-Lösung in Acetonitril nach 1 μs Δ, 1 ms □ und 1 s ●; Kästchen: T-T-Abklingkurven von  $^3(14)^*$  (a) für 370 nm, 380 nm und 460 nm und (b) für 390 nm



**Abbildung 3-19** Transientenabsorptionsspektrum von **15** unter Argon (a) in 0.03 molarer TEA-Lösung in Cyclohexan nach 30 ns ○, 10 μs ▲, 1 ms □ und 0.1 s ●, Anregungswellenlänge  $\lambda = 308$  nm; (b) in 1 molarer TEA-Lösung in Acetonitril nach 1 μs Δ, 1 ms □ und 1 s ●; Kästchen: T-T- Abklingkurven von  $^3(15)^*$  (a) für 400nm und 480 nm und (b) für 400 nm





**Abbildung 3-20** Transientenabsorptionsspektrum von **16** unter Argon (a) in 0.01 molarer TEA-Lösung in Cyclohexan nach 30 ns ○, 10 μs ▲, 1 ms □ und 0.1 s ●, Anregungswellenlänge  $\lambda = 308$  nm; (b) in 1 molarer TEA-Lösung in Acetonitril nach 1 μs Δ, 1 ms □ und 1 s ●; Kästchen: T-T-Abklingkurven von  $^3(16)^*$  (a) für 330 nm, 440 nm und 460 nm und (b) für 400 nm

Die Absorptionsspektren der Transienten aus **14** und **16** sind bei  $-150$  °C bzw.  $-170$  °C und bei  $24$  °C sehr ähnlich. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß es sich bei den beobachteten Spezies um Triplettzustände handelt. Die übrigen transienten Absorptionsspektren repräsentieren hauptsächlich zwei Arten von sauerstoffempfindlichen Teilchen. Dabei handelt es sich um ein relativ langlebiges Intermediat sowie um eine, aus diesem hervorgehende, permanente Spezies.

Im Falle des Triazins **14** (Abbildung 3-18) weist die permanente Spezies eine konstante Amplitude, zeitlich auf  $>1$  Sekunde ausgedehnt, mit einem Maximum von 350 nm auf und wird der Dihydroverbindung **19** zugeschrieben. Das beobachtete Intermediat ist vermutlich der Vorläufer, das H-Addukt-Radikal  $\bullet 14-H$ , und weist das gleiche Maximum auf. Die Umlagerung des Intermediats zur permanenten Spezies erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Auch für die Triazine **15** und **16** erhält man in beiden Aminen TEA und DEA die gleichen Ergebnisse. Die zwei beobachteten Spezies weisen die gleichen

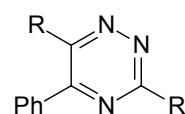
Maxima auf und werden jeweils dem H-Addukt-Radikal und der entsprechenden Dihydrokomponente zugeordnet.

Festzuhalten bleibt, daß in allen Fällen Triplettlöschung, Bildung eines H-Addukt-Radikals und Bildung der entsprechenden Dihydrokomponente unterscheidbar waren.

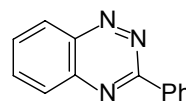
Tabelle 3-6 enthält die Geschwindigkeitskonstanten  $k_q$  der Triplettlöschung durch TEA oder DEA für die Triazine **14**, **15**, **16** und **155** in argongesättigter Lösung.

**Tabelle 3-6**  $k_q$  ( $\times 10^7 M^{-1} s^{-1}$ ) der Triplettlöschung der Triazine **14-16** und **155** durch TEA und DEA,  $\lambda_{exc} = 308 \text{ nm}$

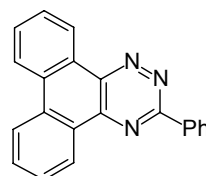
Triazin	Lösemittel	TEA	DEA
<b>14</b>	Cyclohexan	3	—
	Acetonitril	9	7
<b>15</b>	Cyclohexan	3	—
	Acetonitril	10	12
<b>16</b>	Cyclohexan	6	—
	Acetonitril	15	14
<b>155</b>	Benzen	8	5



**14:** R = Ph  
**155:** R = 2-pyridyl

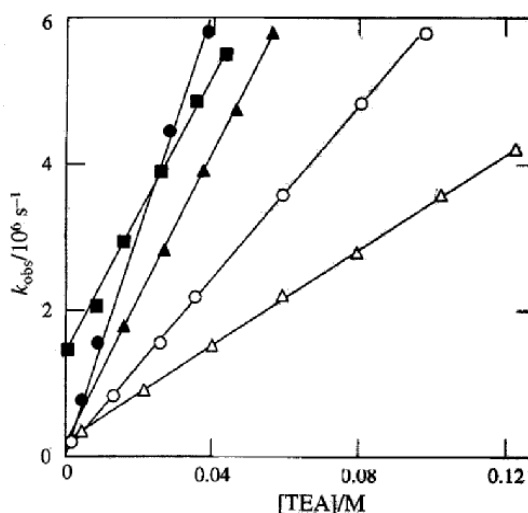


**15**



**16**

Die lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  für den Triplett-Zerfall von der TEA-Konzentration ist aus der Abbildung 3-21 ersichtlich.



**Abbildung 3-21**  $k_q$  für den Triplett-Zerfall in Abhängigkeit von  $[TEA]$  für **14** (Quadrate), **15** (Dreiecke) und **16** (Kreise) in Cyclohexan (hohl) und Acetonitril (voll)

Die Maxima der Absorption  $T_1 \rightarrow T_n$  für die Verbindungen **14**, **15**, **16** und **155**, Triplett-Lebensdauer und Geschwindigkeitskonstanten der Triplettlöschung durch Sauerstoff sind in Tabelle 3-7 aufgeführt.

**Tabelle 3-7**  $T$ - $T$ -Absorptionsmaxima, Lebensdauer und Geschwindigkeitskonstanten der Löschung durch Sauerstoff für die Triplets der Triazine **14**, **15**, **16** und **155**

Triazin	Lösemittel	$\lambda_{TT}$ [nm]	$\tau_T$ [ $\mu$ s]	$k_{ox}$ [ $M^{-1}s^{-1}$ ]
<b>14</b>	Cyclohexan	400	0.8	$2 \cdot 10^9$
	Ethanol	410	0.5	$3 \cdot 10^9$
	Acetonitril	410	0.7	$3 \cdot 10^9$
<b>15</b>	Cyclohexan	330, 420	3	$2 \cdot 10^9$
	Ethanol	330, 420	3	—
	Acetonitril	330, 420	3	$2 \cdot 10^9$
<b>16</b>	Cyclohexan	340, 430	10	$1 \cdot 10^9$
	Ethanol	340, 420	12	$2 \cdot 10^9$
	Acetonitril	335, 420	10	$1 \cdot 10^9$
<b>155</b>	Benzen	< 350	0.5	$1-2 \cdot 10^9$

### 3.10.2 Phosphoreszenzspektroskopie

Die Phosphoreszenzspektren der 1,2,4-Triazine **14** bis **16** wurden bei  $-196\text{ °C}$  in Ethanol aufgenommen<sup>22)</sup>. Tabelle 3-8 listet die Wellenlängenmaxima der Phosphoreszenz, die Triplettenenergien, die Quantenausbeuten und Phosphoreszenz-Lebensdauern auf.

**Tabelle 3-8:** Phosphoreszenz-Maxima der 1,2,4-Triazine **14-16** bei  $-196\text{ °C}$ ; Triplettenenergie  $E_T$ , Quantenausbeute  $\phi_P$  und Lebensdauer  $\tau_P$

Triazin	$\lambda_{\max}$ [nm]	$E_T$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\phi_P$	$\tau_P$ [ms]
<b>14</b>	518	240	0.01	2
<b>15</b>	500, 525	240	<0.001	1
<b>16</b>	540, 566, 594	226	0.05	5

Die Quantenausbeuten für **14** und **15** sind gering beziehungsweise sehr gering.

### 3.10.3 Multiplizität des reaktiven angeregten Zustandes

Die von *H. Görner*<sup>22)</sup> durchgeführten photophysikalischen Untersuchungen zeigen den angeregten Tripletzustand als reaktiven Zustand. Die für die Löschung der Hälfte der vorliegenden Triplets notwendigen Konzentration an TEA  $[\text{TEA}]_{1/2}$  in Cyclohexan und Acetonitril zeigt Tabelle 3-9.

**Tabelle 3-9**  $[TEA]_{1/2}$  in Cyclohexan und Acetonitril für **14** – **16** und **155**

Triazin	Lösemittel	$[TEA]_{1/2}$ [mM]
<b>14</b>	Cyclohexan	42
	Acetonitril	16
<b>15</b>	Cyclohexan	10
	Acetonitril	3
<b>16</b>	Cyclohexan	1.7
	Acetonitril	0.6
<b>155</b>	Acetonitril	10

Die bei den präparativen Photolysen vergleichsweise hohen Konzentrationen von rund 7 M TEA und rund 10 M DEA garantieren die effektive Löschung eines jeden gebildeten Triplets. Diese Bedingungen ermöglichen jedoch auch sehr wahrscheinlich die Reaktion von Triazinen im angeregten Singulettzustand. Die Beobachtung von Singulett ist mit der im Rahmen der ns-Blitzlichtphotolyse erreichbaren Zeitauflösung nicht möglich. Zeitauflösung im ps-Bereich stand jedoch nicht zur Verfügung.

## 4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die aliphatischen Amine Diethylamin (DEA) und Triethylamin (TEA) in ihrer Eigenschaft als effiziente Elektronendonatoren bei der Photoreduktion aromatischer Triazine eingesetzt. Eingesetzt wurde auch Dimethylammoniumdimethylcarbammat (Dimcarb) als Dimethylaminquelle und Carboxylierungsreagenz.

Bei der Belichtung von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in TEA waren das 2,5-Dihydroderivat **19** des Eduktes sowie Produkte der reduktiven Ringkontraktion (3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol (**39**) und beide Diastereomere des Koppelungsproduktes 2,3-Di[1-(3,5-diphenyl-1,2,4-triazol-1-yl)]butan (**40**)) gefunden worden<sup>31</sup>.

In Anknüpfung an diese Befunde wurden die beiden annelierten 1,2,4-Triazine 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) und 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) in DEA und TEA, **15** wurde zusätzlich in Dimcarb belichtet. Die Photolysereaktionen von **14** und dessen 2,5-Dihydroderivat **19** wurden in DEA, die von **14** auch in Dimcarb, untersucht.

Keine der Belichtungen von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) ergab luftbeständige Photoprodukte.

Das als 3-Phenyl-1,4-dihydrophenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**74**) identifizierte literaturunbekannte, labile Reduktionsprodukt von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) entstand in beiden Aminen in nahezu gleicher Ausbeute. Bei der Verwendung von TEA erhielt man als Nebenprodukt das Ringkontraktionsprodukt 2-Phenylphenanthro[9,10-d]imidazol (**22**). Die Verminderung der TEA-Konzentration hatte keinen Einfluß auf den Umsatz und die Ausbeute an Imidazol **22**. Der Ertrag an Hauptprodukt **74** fiel etwas geringer aus.

Bei der Belichtung von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in DEA und Dimcarb erhielt man in unterschiedlichen Ausbeuten jeweils als Hauptprodukt 3,5,6-

Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**) und 2,4,5-Triphenylimidazol (**21**) als Nebenprodukt. Das Ringverengungsprodukt **21** entstand in DEA jedoch in nur 3%iger Ausbeute.

Das Hauptprodukt der Belichtung von 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**) in DEA war im Rahmen eines intramolekularen Umlagerungsprozesses entstandenes 2,4,6-Triphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (**68**). Vermutlich durch Disproportionierung entstanden als Nebenprodukte aromatisches Triazin **14** und Imidazol **21**.

Die Belichtung des „markierten“ 3,6-Di-(2-pyridyl)-5-phenyl-1,2,4-triazins (**155**) in TEA ergab wider Erwarten kein Triazol und konnte somit nicht aufklären, ob C(5) oder C(6) zur Bildung von Triazol **39** bei der Belichtung von **14** in TEA abgespalten wird. Lediglich die Bildung des 2,5-Dihydroderivats **159** war zu beobachten.

Der Einbau von Lösemittelfragmenten sowie die Kombination zweier nach Elektronen- und Protonenübertragung vorliegender Radikale  $H-A^{\bullet}$  zu Dihydrodimeren  $H_2A_2$  wurde in keinem der durchgeführten Versuche beobachtet. In DEA entstanden außerdem praktisch keine Produkte der reduktiven Ringkontraktion. Dimcarb erwies sich als nützliches flüssiges Dimethylaminäquivalent, eine Carboxylierungsreaktion blieb aber aus. Die entstandenen Dihydroderivate der Edukte erinnern an die Produkte der Birch-Reduktion.

Als Vertreter der 1,2,3-Triazine wurden 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (**48**) und 1*H*-Naphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (**73**) in DEA und TEA belichtet.

In beiden Aminen hatte die Belichtung von **73** eine Stickstoff-Abspaltung zur Folge und lieferte das Produkt 1-Aminonaphthalin (**127**). In TEA resultierte ein deutlich höherer Umsatz und eine größere Ausbeute an **127**.

Vier gleiche Photolyseprodukte entstanden bei Belichtung von **48** in TEA und DEA, wobei der Umsatz in TEA höher ausfiel. Hauptprodukt war in beiden Fällen das Fragmentierungsprodukt Diphenylethin (**49**). Dimere intermediärer Fragmentierungsprodukte waren 2,3,4,6,7,8-Hexaphenyl-1,5-diazocin (**51**) und

dessen Valenztautomer 1,2,4,5,6,8-Hexaphenyl-3,7-diazabicyclo[4.2.0]octa-[2,4,7]trien (**134**). Ein Reduktionsprodukt wurde in beiden Aminen mit dem Ringkontraktionsprodukt 3,4,5-Triphenylpyrazol (**20**) gefunden. Die Ausbeuten betragen 4% in TEA und 20% in DEA.

Alle Produkte wurden über ihre analytischen und spektroskopischen Eigenschaften analysiert, soweit es sich um literaturbekannte Verbindungen handelte, durch den Vergleich ihrer IR- und, oder  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit denen authentischer Proben.

Die Bestimmung der erreichbaren Quantenausbeuten für die Belichtungsreaktionen von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in TEA und DEA zeugen von einer deutlichen Wellenlängen- und Lichtintensitätsabhängigkeit der Photolysen. In DEA erfolgte unter den Versuchsbedingungen keine Umsetzung.

Das Oxidationspotential von TEA ist um 0.35 V geringer als das von DEA (gegen SCE, in Acetonitril)<sup>25</sup>). Demnach hat TEA das größere Reduktionsvermögen der beiden Amine, welches sich präparativ im Umsatz beziehungsweise in der Geschwindigkeit der Reaktionen ausdrückt. Ersichtlich war dies auch aus der UV-spektroskopischen Verfolgung der Photolysen von **14**. Auf diesem Weg wurde ferner gezeigt, daß anfangs eine schnelle, später eine verlangsamte Umsetzung des Eduktes erfolgte. Die Extinktionsdifferenz-Diagramme wiesen keine perfekte Linearität auf; somit ist von komplexen Reaktionsverläufen über mehrere Stufen auszugehen.

Mit der UV-spektroskopischen Verfolgung der Photolysen von **14** konnte auch die Abhängigkeit des Umsatzes von der Aminkonzentration sowie von der Lichtintensität bestätigt werden.

Die von *H. Görner* am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim/Ruhr durchgeführten Blitzlichtphotolyseexperimente und Phosphoreszenzspektroskopie<sup>22</sup>) ermittelten für die Verbindungen **14**, **15**, **16** und **155** den Triplettzustand als wahrscheinlichen reaktiven angeregten Zustand. Die präparativ hohen Aminkonzentrationen ermöglichen jedoch sehr wahrscheinlich auch im angeregten Singulettzustand die Reaktion von Triazinen.



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Meß- und Analyseverfahren

**Schmelzpunkte:** Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heizmikroskop bestimmt, Modell Reichert-Thermovar. Die ermittelten Werte sind unkorrigiert.

**Lösemittel:** Die verwendeten Lösemittel, insbesondere TEA und DEA, wurden, falls erforderlich, nach gängigen Methoden gereinigt und getrocknet<sup>82)</sup>.

**UV-Spektroskopie:** UV-Absorptionsspektren wurden mit dem UV/ Vis-Spektrometer Lambda 40 der Firma Perkin-Elmer erstellt. In den Spektren ist der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ] gegen die Wellenlänge  $\lambda$  [nm] aufgetragen.

Die Spektren wurden im Wellenlängenbereich von 280 nm bis 600 nm aufgenommen. Unterhalb 280 nm ist Interferenz mit Absorptionen der Amine wahrscheinlich.

**IR-Spektroskopie:** Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer 983 aufgenommen. Feste Substanzen wurden als KBr-Presslinge und Flüssigkeiten zwischen NaCl-Fenstern vermessen. Angegeben wird die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Absorptionsbanden. Starke Banden sind unterstrichen, schwache Banden sind eingeklammert.

**$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie:** Die Messungen erfolgten mit einem Bruker WM 300 MHz und einem DRX 500 MHz ( $^1\text{H}$ )-Spektrometer. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) im jeweiligen Lösemittel verwendet. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist in ppm, die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. Die Signal-Multiplizitätsangaben bedeuten: s = Singulett, d = Dublett, dm = Dublett

mit zusätzlichen Fernkopplungen, t = Triplett, tm = Triplett mit zusätzlichen Fernkopplungen und m = Multipllett.

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie:** Die breitbandenkoppelten Spektren wurden mit einem Bruker DRX 500 (125 MHz) aufgenommen. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist in ppm angegeben.

**Massenspektroskopie:** Massenspektren wurden mit den Massenspektrometern Varian MAT 311 A und AMD 604 erstellt. Die Ionisation erfolgte im 70 eV EI-Modus. Angegeben werden die Temperatur des Einlaßsystems sowie die prozentualen Intensitäten der einzelnen Peaks bezogen auf den Basispeak.

**Elementaranalysen:** Die Durchführung von Elementaranalysen erfolgte mit den Geräten Carlo Erba 1106 Elementar-Analyser sowie HEKAtech EA 3000. Bestimmt wurden die Massenprozentante an C, H und N.

**Schichtchromatographie:** a) Analytische Dünnschichtchromatographie (DC): Zur Bestimmung der  $R_f$ -Werte wurden DC-Alufolien (Merck PF<sub>254</sub>) verwendet.

b) Präparative Schichtchromatographie (PSC): Die Trennung erfolgte an luftgetrockneten Kieselgelschichten von 1 mm Dicke (Merck PF<sub>254</sub>) auf Glasplatten (48 cm x 20 cm). Die unter UV-Licht oder im sichtbaren Licht detektierten Zonen wurden abgeschabt und auf Fritten durch mehrmaliges Aufschlännen mit Essigsäureethylester (EA) eluiert.

**Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC):** Die im Rahmen der Aktinometrie vorgenommene HPLC wurde mit folgenden Geräten durchgeführt: Merck Hitachi; Intelligent Pump Modell L 6200 A, UV-Detektor Modell L 4000 A, Integrator Modell D 7500. Als Säule wurde Hibar LiChrospher 100, RP-18 (5 $\mu\text{m}$ )

von Merck verwendet. Ein Lösemittelgemisch aus 68% Acetonitril und 32% Wasser mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 0.9 mL/Min stellte die mobile Phase dar.

**Belichtungsapparatur:** Die präparativen Versuche wurden in einem 130 mL Photoreaktor mit einem 125 Watt HPK Hg-Hochdruckbrenner der Firma Phillips in einem wassergekühlten Tauchschaft aus Duran-Glas ( $\lambda \geq 280$  nm) durchgeführt. Zum Ausschluß von Sauerstoff und zur Durchmischung wurden die Reaktionslösungen 30 Minuten vor und während der gesamten Belichtung mit Argon gespült. Zusätzlich wurde magnetisch gerührt.

Der Reaktionsverlauf wurde mittels analytischer DC verfolgt, wobei zuvor das Amin der einzelnen Proben am Rotationsverdampfer abdestilliert wurde. Die Probennahme erfolgte in Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in 20-, 30-, 40- oder 60-minütigen Abständen. Hierbei wurde der Eduktumsatz abgeschätzt und gleichzeitig die Bildung einer möglichst geringen Anzahl an Nebenprodukten angestrebt.

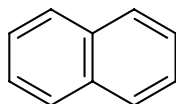
**Aktinometrie:** Verwendet wurde das Ferrioxalataktinometer nach *Hatchard* und *Parker*<sup>80)</sup>. Als Strahlungsquelle diente eine Quecksilber-Höchstdrucklampe (Osram HBO 200 W). Der benutzte Gittermonochromator von der Firma Bausch & Lomb war auf die Wellenlänge  $\lambda = 366$  nm eingestellt.

Die Photometrie der Phenanthrolin-Eisen(II)Komplexe<sup>80)</sup> wurde mit dem UV-Spektrophotometer Spectronic 88 der Firma Bausch & Lomb durchgeführt. Die gewählte Wellenlänge betrug  $\lambda = 510$  nm.

**ns-Blitz-Spektroskopie:** Zur Anregung bei  $\lambda = 308$  nm wurde der Laser der Firma Lambda Physik, EMG 200, mit einer Pulsbreite von 20 ns und Energie <100 mJ benutzt. Die Absorptions- und Phosphoreszenzsignale wurden mit Hilfe zweier Digitalisierer der Typen 7912AD und 390AD der Firma Tektronix gemessen.

## 5.2 Vorhandene Ausgangsverbindungen

### 5.2.1 Naphthalin (124)



**124**

Merck, zur Synthese, > 99%

**Schmp.:** 79-81 °C, zur Reinigung aus Ethanol umkristallisiert.

**M** = 128.2 g/mol

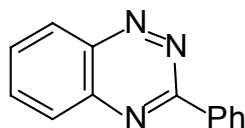
**UV (DEA):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 285 (3.58), 311 (2.39)

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3048, (1920), (1670), 1592, 1500, 1388, 1361, 1271, 1244, 1209, (1142), 1122, 1006, 959, 845, 780, 616, 482, 471 cm<sup>-1</sup>

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.88-7.86 (m, 4H), 7.52-7.50 (m, 4H) ppm

**125 MHz-<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 133.42 (quartäre Aromaten-C), 127.86, 125.80 (aromatische C-H) ppm

### 5.2.2 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (15)



**15**

**Schmp.:** 124 °C (Lit.<sup>68</sup>) 122-123 °C)

**M** = 207.3 g/mol

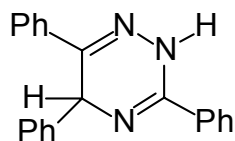
**EI-MS (70 eV, 90 °C):**  $m/z$  (%) = 207.2 ( $M^+$ , 3), 179.3 (100), 152.1 (11), 89.6 (7), 78.3 (33), 50.2 (25)

**UV (TEA):**  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 350 (3.71), Schulter 366 (3.57), 458 (2.57)

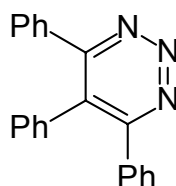
**UV (DEA):**  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 350 (3.73), Schulter 366 (3.60), 458 (2.52)

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2930, 1611, (1564), 1503, 1456, 1397, 1333, 1107, (1075), 1033, 1020, (962), (930), 772, 697, 687, (551)  $\text{cm}^{-1}$

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** 8.78- 8.75 (m, 2H), 8.55 (dm, <sup>3</sup>J = 8.45 Hz, 1H), 8.11 (dm, <sup>3</sup>J = 8.54 Hz, 1H), 7.98 (tm, <sup>3</sup>J = 7.68 Hz, 1H), 7.84 (tm, <sup>3</sup>J = 7.63 Hz, 1H), 7.63-7.58 (m, 3H) ppm

**5.2.3 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (19)****19****Schmp.:** 246-248 °C (Lit.<sup>28)</sup> 240-244 °C)**M** = 311.4 g/mol**UV (DEA):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 322 (3.78)**EI-MS (70 eV, 180 °C):**  $m/z$  (%) = 311.2 ( $M^+$ , 42), 296.2 (4), 234.3 (18), 207.2 (48), 178.1 (24), 152.3 (5), 104.1 (100), 77.2 (26), 51.3 (9)**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3319, 3080, 3057, 3025, (2931), (1953), 1612, (1574), 1491, 1458, 1444, 1353, 1335, 1320, 1302, (1281), 1249, (1175), 1151, (1106), (1076), (1050), 1024, (1003), 986, (955), (916), (846), (828), 781, 764, 745, 705, 689, 674, (645), 630 (613)  $\text{cm}^{-1}$ **500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  = 11.33 (s, 1H, N(2)-H), 7.92 (dm,  $^3J$  = 8.38 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.83 (dm,  $^3J$  = 8.11 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.52-7.39 (m, 6H, Aromaten-H), 7.37-7.35 (m, 2H, Aromaten-H), 7.31 (tm,  $^3J$  = 7.91 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.25-7.21 (m, 1H, Aromaten-H), 6.01 (s, 1H, C(5)-H) ppm

### 5.2.4 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (48)



**48**

**48** wurde nach einer Vorschrift von *H. Neunhoeffer*<sup>83)</sup> dargestellt.

**Schmp.:** 286 °C (Lit.<sup>83)</sup> 280 °C)

**M** = 309.4 g/mol

**EI-MS (70 eV, 185 °C):**  $m/z$  (%) = 309.2 ( $M^+$ ), 296.2, 281.3, 204.3, 178.1 (100), 152.1 (20), 126.2 (6), 103.2 (9), 89.1 (6), 76.3 (16), 51.3 (7)

**UV (TEA/CH<sub>3</sub>CN = 9/ 1):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = Schulter 310 (3.76)

**UV (DEA/CH<sub>3</sub>CN = 9/ 1):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = Schulter 310 (3.79)

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = (3051), (1598), (1574), 1510, 1478, 1437, (1369), 1314, 1295, 1261, 1177, 1160, 1078, 1030, 1006, (972), 777, 762, 700, 651, 589 cm<sup>-1</sup>

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.42 (dm, <sup>3</sup>J = 7.09 Hz, 4H), 7.37 (tm, <sup>3</sup>J = 7.45 Hz, 2H), 7.32- 7.27 (m, 5H), ), 7.23 (tm, <sup>3</sup>J = 7.45 Hz, 2H), 7.00 (dm, <sup>3</sup>J = 6.99 Hz, 2H) ppm

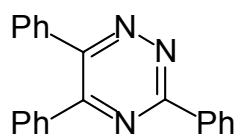
**125 MHz-<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 158.07, 132.71, 127.87 (quartäre Aromaten-C), 134.44, 130.10, 129.79, 128.84, 128.79, 128.24 (aromatische C-H) ppm

<b>C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (309.4):</b>	Ber.	<b>C</b> 81.52	<b>H</b> 4.90	<b>N</b> 13.58
	Gef.	<b>C</b> 81.58	<b>H</b> 4.85	<b>N</b> 13.50

## 5.3 Darstellung von Ausgangsverbindungen

### 5.3.1 Darstellung von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (14)

Zu einer Lösung aus 7 g (50 mmol) Benzoessäurehydrazid und 6.15 g (75 mmol) Natriumacetat in 30 mL Eisessig wurden nach einer Vorschrift von *Saraswathi*<sup>84)</sup> 5.3 g (25 mmol) Benzoin gegeben. Diese Mischung wurde zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die orangerote Lösung auf 300 mL Eiswasser gegeben und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Der Reaktionsansatz wurde im Scheidetrichter mit Essigsäureethylester (EA) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 2.5 g (8.1 mmol, 32%).



#### 14

**Schmp.:** 145.7 -147.3 °C (Lit.<sup>84)</sup> 148 °C)

**M** = 309.4 g/mol

**EI-MS (70 eV, 140 °C):** *m/z* (%) = 309.4 (M<sup>+</sup>, 12), 178.4 (100), 152.2 (11)



**UV (TEA):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = Schulter 310 (4.14), Schulter 330 (3.98), 395 (2.82)

**UV (DEA):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = Schulter 310 (4.14), Schulter 330 (3.98), 395 (2.70)

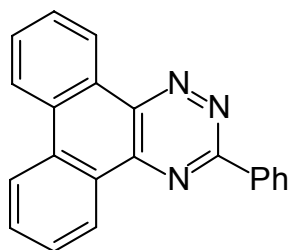
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3059, (1600), (1576), 1491, 1452, 1444, 1434, 1391, 1366, (1273), (1212), 1173, (1162), (1125), 1085, (1046), 1023, (1007), (994), (930), (865), (853), (833), 779, 767, 713, 694, 678, (634), (617), 591, 537, (508)  $\text{cm}^{-1}$

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.70-8.66 (m, 2H), 7.69 (dm, <sup>3</sup>J = 7.45 Hz, 2H), 7.64 (dm, <sup>3</sup>J = 7.40 Hz, 2H), 7.59-7.55 (m, 3H), 7.48-7.36 (m, 6H) ppm

<b>C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (309.4):</b>	Ber.	<b>C</b> 81.52	<b>H</b> 4.90	<b>N</b> 13.58
	Gef.	<b>C</b> 81.49	<b>H</b> 4.94	<b>N</b> 13.42

### 5.3.2 Darstellung von 3- Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (16)

Nach einer Vorschrift von Nagy und Nyitrai<sup>28)</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 2.35 g (15 mmol) Benzamidinhydrochlorid in 20 mL trockenem Methanol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde eine Mischung aus 1.5 mL (30 mmol) Hydrazinhydrat, 98%ig in 5 mL trockenem Methanol zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch fünf Minuten gerührt und anschließend zu einer Suspension aus 3.12 g (15 mmol) Phenanthrochinon in 20 mL trockenem Methanol und 20 mL trockenem Toluol getropft. Zur Ausfällung wurde Triethylamin zugegeben. Die Umkristallisation erfolgte zweimal aus Toluol unter Zusatz von Aktivkohle. Ausbeute: 2.62 g (8.5 mmol, 57%).

**16**

**Schmp.:** 186-187 °C (Lit.<sup>28</sup>) 187 °C)

**M** = 307.4 g/mol

**EI-MS (70 eV, 230 °C):**  $m/z$  (%) = 307 ( $M^+$ , 12), 279 (49), 176 (100)

**UV (TEA):**  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 302 (4.39), Schulter 313 (4.27), 359 (3.92),  
Schulter 377 (3.80)

**UV (DEA):**  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 302 (4.41), Schulter 313 (4.28), 359 (3.92),  
Schulter 377 (3.81)

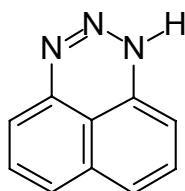
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 1606, 1504, 1467, 1447, 1408, 1369, 1312, 1298, 1280, (1239),  
1167, 1139, 1080, 1061, 1035, 759, 743, 724, 690, 542, 506, 432  $\text{cm}^{-1}$

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 9.39-9.35 (m, 2H), 8.90-8.87 (m, 2H), 8.80-  
8.78 (m, 2H), 8.03 (t, <sup>3</sup>J = 7.66 Hz, 1H), 7.96 (t, <sup>3</sup>J = 7.59 Hz, 1H), 7.91 (t, <sup>3</sup>J =  
7.52 Hz, 2H), 7.72-7.68 (m, 3H) ppm

<b>C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> (307.4):</b>	Ber.	<b>C</b> 82.05	<b>H</b> 4.27	<b>N</b> 13.67
	Gef.	<b>C</b> 82.00	<b>H</b> 4.21	<b>N</b> 13.75

### 5.3.3 Darstellung von 1*H*-Naphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (73)

In 1.6 L siedender verdünnter Essigsäure (0.6%ig) wurden nach einer Vorschrift von Tavs<sup>85)</sup> 5.0 g (31.6 mmol) frisch destilliertes 1,8-Diaminonaphthalin gelöst. Die auf 25 °C abgekühlte Lösung wurde innerhalb von 20 Minuten mit einer Lösung aus 2.18 g (31.6 mmol) Natriumnitrit in 17 mL Wasser diazotiert. Nach 10 minütigem Rühren wurden die ausgefallenen, roten, feinen Nadeln abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Umkristallisation erfolgte aus Ethanol. Ausbeute: 4.7 g (27.8 mmol, 88%).



73

**Zersp.:** 145 °C (Lit.<sup>85)</sup> 150 °C)

**M** = 169.2 g/mol

**EI-MS (70 eV, 135 °C):**  $m/z$  (%) = 169.3 ( $M^+$ , 44), 141.3 (100), 114.2 (82), 88.2 (19), 70.6 (16), 63.1 (17)

**UV (TEA):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 283 (3.47), 341 (4.12), Schulter 356 (3.84), Schulter 412 (2.87), 433 (2.95), 457 (2.93), 488 (2.76)

**UV (DEA):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 283 (3.50), 341 (4.16), Schulter 356 (3.83), Schulter 412 (2.87), 433 (2.96), 461 (2.94), 487 (2.77)

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3169, 3009, 2963, 2790, (1904), (1731), 1641, 1603, 1588, 1571, 1461, 1370, (1356), 1332, 1283, 1186, 1159, 1125, 1087, 958, 892, 816, 792, 758, 658, 628, 603, (582), (492), (477), 428  $\text{cm}^{-1}$

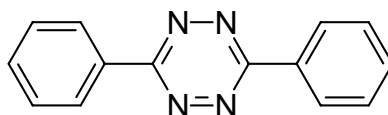
**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 7.20 (m, 5H, Aromaten-H), 6.52 (s, breit, 2H) ppm

<b>C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (169.2):</b>	Ber.	<b>C</b> 70.98	<b>H</b> 4.18	<b>N</b> 24.84
	Gef.	<b>C</b> 70.86	<b>H</b> 4.24	<b>N</b> 24.71

### 5.3.4 Versuchte Darstellung von 3,6-Diphenyl-5-(4-methoxyphenyl)-1,2,4-triazin (154a)

#### 5.3.4.1 Darstellung von 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (152a)

In Anlehnung an eine Vorschrift von *Lim*<sup>86)</sup> wurde unter Einleitung von Stickstoff eine Suspension aus 4.1 mL (40 mmol) Benzonnitril und 10 mL (201 mmol) Hydrazinhydrat in 40 mL absolutem Ethanol mit 1.2 g (4 mmol) Zinknitrat sieben Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die gelbe Reaktionslösung wurde noch heiß über Kieselgel filtriert und der Filtrerrückstand mit Ethanol extrahiert. Der Eindampfrückstand wurde in 50 mL Chloroform gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformphasen wurden in einer KPG-Rührapparatur mit Bromwasser oxidiert. Dazu wurden 1.3 mL (25 mmol) Brom mit 30 mL 4%iger NaOH-Lösung gemischt und langsam zugetropft. Unter starker H<sub>2</sub>-Entwicklung färbte sich die hellorange Lösung tief violett. Nach der Trennung von der wäßrigen Phase wurde die Chloroformphase mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Einengen aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 1.05 g (4.5 mmol, 22%).

**152a**

**Schmp.:** 197-198 °C (Lit.<sup>86)</sup> 196 °C)

**M** = 234.4 g/mol

**EI-MS (70 eV, 115 °C):**  $m/z$  (%) = 234.3 ( $M^+$ , 8), 103.2 (100), 76.2 (22), 50.3 (7), 39.1 (4)

<b>C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> (234.3):</b>	Ber.	<b>C</b> 71.76	<b>H</b> 4.31	<b>N</b> 23.92
	Gef.	<b>C</b> 71.81	<b>H</b> 4.34	<b>N</b> 23.86

#### 5.3.4.2 Versuchte Umsetzung von **152a** zu **154a**

Die versuchte Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf von **152a** mit 4-Methoxybenzonnitril (**153**) wurde in Anlehnung an Literatur von *Roffey*<sup>78)</sup> und *Seitz*<sup>79)</sup> durchgeführt. Es wurden 0.50 g (2.1 mmol) Tetrazin **152a** in 30 mL absolutem Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 268 mg (2.1 mmol) 4-Methoxybenzonnitril (**153**) gegeben, anschließend wurde unter Feuchtigkeitsausschluß sechs Stunden gekocht. Eine Umsetzung der Edukte konnte nicht detektiert werden.

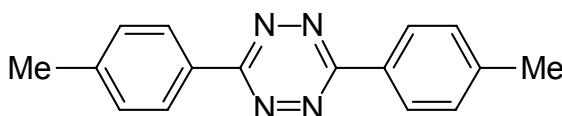
Eine Umsetzung der Edukte in einem weiteren Versuch, in dem die Reaktionstemperatur durch Verwendung von Diethylenglykoldimethylether als Lösemittel auf 162 °C erhöht wurde, blieb aus.

### 5.3.5 Versuchte Darstellung von 3,6-Di-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1,2,4-triazin (154b)

#### 5.3.5.1 Darstellung von 3,6-Di-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1,2,4,5-tetrazin (152b)

(analog zur Darstellung von 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (152a))

Eingesetzt wurden 5.2 g (44 mmol) 4-Methylbenzonnitril und 10 mL Hydrazinhydrat. Nach Oxidation mit alkalischem Bromwasser erhielt man **152b**. Ausbeute: 280 mg (1.1 mmol, 5%).



**152b**

**Schmp.:** 230-234°C (Lit.<sup>86</sup>) 230-234 °C)

**M** = 262.3 g/mol

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.54-8.52 (m, 4H, Aromaten-H), 7.42-7.40 (m, 4H, Aromaten-H), 2.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm

**125 MHz-<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 163.8, 143.4, 129.1 (quartäre Aromaten-C), 130.0, 127.8 (aromatische C-H), 21.7 (CH<sub>3</sub>) ppm

#### 5.3.5.2 Versuchte Umsetzung von 152b zu 154b

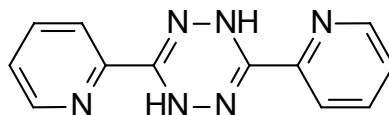
Analog zu 5.3.4.2 wurden 105 mg (0.4 mmol) **152b** mit 41  $\mu$ L (0.4 mmol) Benzonnitril in Diethylenglykoldimethylether zusammengegeben. Nach 6

Stunden wurde zusätzlich 0.5 mL (4.8 mmol) Benzonitril zugegeben. Nach 20 Stunden wurde der Versuch beendet, ohne daß eine Umsetzung der Edukte erfolgt war.

### 5.3.6 Darstellung von 3,6-Di-(2-pyridyl)-5-phenyl-1,2,4-triazin (155)

#### 5.3.6.1 Darstellung von 3,6-Di-(2-pyridyl)-5-phenyl-1,2,4,5-tetrazin (156)

Wie bei *Butte*<sup>87)</sup> beschrieben, wurde eine graublau verfärbte Suspension aus 7.2 g (69 mmol) 2-Cyanopyridin (**162**), 15 mL (300 mmol) Hydrazinhydrat, (98%ig) und 0.9 g (3 mmol) Zinknitrat-Hexahydrat in absolutem Ethanol sechs Stunden gelinde unter Rückfluß erhitzt. Nach drei Stunden lag eine rotbraune Lösung, nach vier Stunden ein oranger Niederschlag vor. Die ausgefallenen Kristalle des Dihydotetrazins **163** wurden abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 4.3 g orange Kristalle (18 mmol, 53%).



**163**

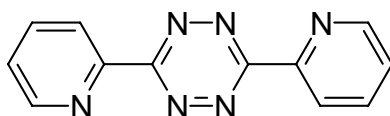
**Schmp.:** 195-197 °C (Lit.<sup>87)</sup> 193-194 °C)

**M** = 238.3 g/mol

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3323, (3066), (1624), 1591, 1565, 1470, 1444, 1383, 1285, 1110, 1077 1039, 996, 986, 972, 879, 801, 783, 743, (717), 679, 662, 652, (623), (496), (480), (406) cm<sup>-1</sup>

Das erhaltene Dihydotetrazin **163** wurde in 25 mL Eisessig suspendiert. Unter Wasserbadkühlung wurden langsam 3.7 mL 60%ige Salpetersäure zugetropft.

Nach beendeter Zugabe wurde zu der orangenen Mischung Eis gegeben und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Der ausgefallene violette Niederschlag wurde abgesaugt, in  $\text{CHCl}_3$  gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformphasen wurden über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 3.4 g violette Kristalle (14 mmol, 78%).

**156**

**Schmp.:** 227-228 °C (Lit.<sup>87</sup>) 222 °C)

**M** = 236.3 g/mol

**EI-MS (70 eV, 170 °C):**  $m/z$  (%) = 238.3 (9), 236.1 ( $\text{M}^+$ , 11), 104.0 (100), 77.2 (57), 51.1 (19)

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = (3095), (3059), 1582, (1478), 1390, (1324), 1258, (1239), (1156), 1130, 1092, (1065), (1041), 994, 920, 799, 745, 732, 620, 596, (446), (405)

$\text{cm}^{-1}$

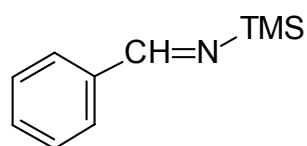
**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 9.00 (dm, <sup>3</sup>J = 4.76 Hz, 2H), 8.76 (dm, <sup>3</sup>J = 8.00 Hz, 2H), 8.02 (tm, <sup>3</sup>J = 7.68 Hz, 2H), 7.60-7.57 (m, 2H) ppm

### 5.3.6.2 Darstellung von N-(Trimethylsilyl)-benzaldimin (157)<sup>88</sup>

Unter Sauerstoffausschluß wurde eine Lösung aus 11 mL (51.6 mmol) 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (98%ig) in 50 mL absolutem THF 30 Minuten



im Eisbad vorgekühlt. Mittels Injektionsspritze wurden über ein Septum 32 mL (51.2 mmol) n-Butyllithiumlösung, 1.6 M in n-Hexan, innerhalb von fünf Minuten zugegeben. Die Kühlung wurde entfernt und der Ansatz weitere 30 Minuten gerührt. Unter Normaldruck wurde das Lösemittel abdestilliert und zu dem gelblichem Rückstand wurden dann unter Kühlung 5.4 mL (53 mmol) frisch destilliertes Benzaldehyd langsam zugetropft. Das entstandene Benzaldimin **157** wurde direkt unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert (Sdp. = 102 °C, p = 26 mbar). Ausbeute: 7.8 g gelbliche Flüssigkeit (44 mmol, 84%).

**157**

**M** = 177.4 g/mol

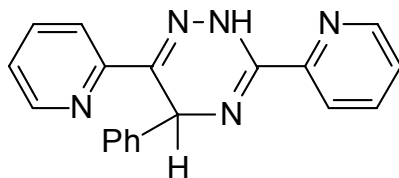
**IR (NaCl):**  $\tilde{\nu}$  = (3063), (3028), 2957, 2898, 2808, 1647, (1599), 1582, (1492), 1451, (1376), 1306, (1292), 1249, 1209, (1164), 1096, 1070, 1027, 963, 867, 758, 692 cm<sup>-1</sup>

**300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.98 (s, 1H, CH=N), 7.81- 7.78 (m, 2H, Aromaten-H), 7.44- 7.41 (m, 2H, Aromaten-H), 7.33 (m, 1H, Aromaten-H), 0.26 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>) ppm

### 5.3.6.3 Darstellung von 3,6-Di-(2-pyridyl)-5-phenyl-1,2,4-triazin (**155**)

Nach einer Vorschrift von *Takahashi*<sup>89)</sup> wurden unter Sauerstoffausschluß 4.0 g (23 mmol) N-(Trimethylsilyl)benzaldimin (**157**) mit 2.2 g (9.2 mmol) 3,6-Di-(2-pyridyl)-5-phenyl-1,2,4,5-tetrazin (**156**) in 70 mL Toluol 28 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Lösemittels verbleibende Rückstand wurde in Methanol suspendiert, abgesaugt und aus Toluol

umkristallisiert. Ausbeute: 1.21 g farblose Kristalle (3.9 mmol, 42%) der Dihydroverbindung **159**.



**159**

**Schmp.:** 216 °C (Lit.<sup>89</sup>) 215-217 °C)

**M** = 313.4 g/mol

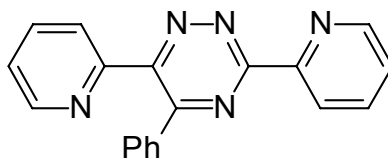
**EI-MS (70 eV, 170 °C):**  $m/z$  (%) = 313.2 ( $M^+$ , 100), 209.0 (17), 106.1 (88), 79.3 (54), 51.3 (12)

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3315, (3058), 1633, (1589), (1565), 1469, 1455, 1426, 1339, 1161, 1042, 992, (963), (849), 799, 771, 741, 699, (644), (623), (570), (528)  $\text{cm}^{-1}$

**300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 10.23 (s, 1H, N-H), 8.60 (tm, <sup>3</sup>J = 3.73, 2H, Aromaten-H), 8.32 (dm, <sup>3</sup>J = 7.95 Hz, 1H, Aromaten-H), 8.12 (dm, <sup>3</sup>J = 8.02 Hz, 1H, Aromaten-H), 7.81 (td, <sup>3</sup>J = 7.77 Hz, <sup>4</sup>J = 1.74 Hz, 1H, Aromaten-H), 7.69 (td, <sup>3</sup>J = 7.77 Hz, <sup>4</sup>J = 1.69 Hz, 1H, Aromaten-H), 7.47 (dm, <sup>3</sup>J = 6.75 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.41 (dd, <sup>3</sup>J = 4.81 Hz, <sup>4</sup>J = 1.18 Hz, 1H, Aromaten-H), 7.28-7.17 (m, 4H, Aromaten-H), 6.60 (s, 1H, N-H) ppm

<b>C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub> (313.4):</b>	Ber.	<b>C</b> 72.81	<b>H</b> 4.83	<b>N</b> 22.35
	Gef.	<b>C</b> 72.78	<b>H</b> 4.83	<b>N</b> 22.17

Die Oxidation erfolgte durch 15-stündiges Rühren in einer Lösung aus 1.23 g (7.8 mmol)  $\text{KMnO}_4$  in 120 mL Aceton. Nach Zugabe von 10 mL Methanol wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mit heißem Chloroform extrahiert und die vereinigten Extrakte mit Wasser gewaschen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Umkristallisiert wurde aus einer Chloroform/n-Hexan-Mischung (Ausbeute: 580 mg gelbe Kristalle 1.9 mmol, 49%).

**155**

**Schmp.:** 161-163 °C (Lit.<sup>89)</sup> 161-163 °C)

**M** = 311.4 g/mol

**EI-MS (70 eV, 175 °C):**  $m/z$  (%) = 311.4 ( $\text{M}^+$ , 24), 283.3 (22), 179.2 (100), 151.3 (14), 126.0 (7), 76.2 (8)

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = (3057), 1582, 1566, 1490, (1473), 1388, 1370, 1144, 990, 800, 748, 763, 747, 700  $\text{cm}^{-1}$

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.95 (dm,  $^3J$  = 4.77 Hz, 1H), 8.73 (d,  $^3J$  = 7.90 Hz, 1H), 8.55 (dm,  $^3J$  = 4.81 Hz, 1H), 8.07 (dm,  $^3J$  = 7.81 Hz, 1H), 7.96 (tm,  $^3J$  = 7.77 Hz, 1H), 7.90 (tm,  $^3J$  = 7.75 Hz, 1H), 7.63 (dm,  $^3J$  = 7.95 Hz, 2H), 7.52-7.49 (m, 1H), 7.47-7.42 (m, 1H), 7.38-7.34 (m, 3H) ppm

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 8.89-8.88 (m, 1H), 8.60 (dm, <sup>3</sup>J = 7.90 Hz, 1H), 8.51 (dm, <sup>3</sup>J = 4.76 Hz, 1H), 8.12-8.04 (m, 3H), 7.68-7.65 (m, 1H), 7.57 (dm, <sup>3</sup>J = 7.00 Hz, 2H), 7.53-7.46 (m, 2H), 7.40 (tm, <sup>3</sup>J = 7.54 Hz, 2H) ppm

**125 MHz-<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 162.32, 157.72, 156.85, 155.47, 153.67, 136.78, 127.24, 125.84 (quartäre Aromaten-C), 151.53, 150.47, 138.82, 138.81, 131.97, 130.86, 129.61, 126.00, 125.50 (aromatische C-H) ppm

**UV (TEA):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log $\epsilon$ ) = 282 (4.46), Schulter 307 (4.30), 384 (2.80)

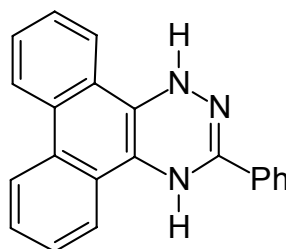
## 5.4 Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e]-[1,2,4]triazin (16)

### 5.4.1 Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (16) in TEA<sup>57)</sup>

Eine leuchtend gelbe Lösung von 44 mg (0.14 mmol) 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) in 136 mL TEA wurde 4.5 Stunden belichtet. Nach bereits sieben Minuten trat Niederschlagsbildung ein, die sich verstärkte. Die Belichtung der dann rotbraunen Suspension wurde nach 30 Minuten unterbrochen. Der flockige Niederschlag wurde abgesaugt und mit TEA gewaschen, das Filtrat erneut in den Photoreaktor gegeben und der hellorangebraune Niederschlag anschließend mit Cyclohexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Auswaage betrug 34 mg (92% bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial und unter der Annahme, daß es sich um eine Dihydroverbindung des Eduktes **16** handelt). Die Belichtung wurde vier Stunden mit dem gelben Filtrat unter den zuvor aufgeführten Bedingungen fortgesetzt, so daß sich eine Gesamtbelichtungszeit von 4.5 Stunden ergab. Die Lösung verdunkelte sich erneut, doch blieb Niederschlagsbildung aus. Der in Ethylacetat (EA) gelöste Reaktionsrückstand wurde durch PSC mit dem

Elutionsmittelgemisch EA/Cyclohexan (1:7) aufgetrennt. Die Chromatogramme wurden dreimal entwickelt, die Laufzeiten betragen 45-60 Minuten. Es wurden drei Zonen detektiert. Die analytische DC der Startzone 1 ( $R_f = 0-0.04$ , 7 mg) in Toluol zeigte eine Vielzahl von Substanzen, deren weitere Trennung sich aufgrund der geringen Menge nicht lohnte. Zone 2 ( $R_f = 0.24-0.31$ ) enthielt 3 mg 2-Phenylphenanthro[9,10-d]imidazol (**22**). Die Ausbeute betrug 8% bezogen auf den Umsatz. Nicht umgesetztes 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) wurde aus der sichtbar gelben Zone 3 ( $R_f = 0.62-0.76$ ) zu 6 mg erhalten. Daraus resultiert ein Umsatz von 86% (0.12 mmol) an **16**.

**Niederschlag: 3-Phenyl-1,4-dihydrophenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (74)**



**74**

**Schmp.:** bei 130 °C verfärbte sich der hellorangebraune Niederschlag leuchtend gelb, ohne daß eine Änderung der Kristallmodifikation zu erkennen war. Die gelben Kristalle schmolzen bei 184-187 °C. Schmp. von Edukt **16**<sup>28)</sup>: 187 °C.

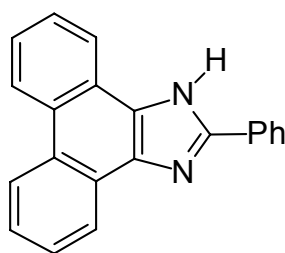
**M** = 309.4 g/mol

**EI-MS (70 eV, 180 °C):**  $m/z$  (%) = 307.2 ( $M^+$ , 12), 279.3 (59), 176.2 (100), 150.0 (11), 139.5 (10)

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3304, 1644, 1624, 1605, 1511, 1447, 1399, 1369, 1336, (1301), (1240), (1026), (847), (800), 764, 752, 719, 695, (646), 433  $\text{cm}^{-1}$

Beim Lösen des Niederschlags an der Luft trat unmittelbar nach Zugabe von DMSO- $d_6$  ein Farbumschlag von rotbraun nach gelb auf. Diesen Farbeffekt beobachtete man auch beim Lösen des Niederschlags in anderen Lösemitteln. Die erhaltenen gelben Kristalle wurden stets als das Edukt **16** identifiziert. Aus diesem Grund wurde auf die Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums verzichtet. Nach mehr als einwöchiger Lagerung färbte sich der Niederschlag ebenfalls gelb.

### 2-Phenylphenanthro[9,10-*d*]imidazol (**22**)



**22**

**M** = 294.4 g/mol

Aufgrund der geringen Menge von 3 mg des nach der PSC erhaltenen Rückstandes wurde zur Aufnahme des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums die gesamte Substanzmenge in deuteriertem DMSO gelöst. Die Rückgewinnung mißlang, so daß keine weiteren Untersuchungen erfolgten.

**500 MHz- $^1\text{H}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  = 13.47 (s, 1H, N(1)-H), 8.87 (m, 2H, Aromaten-H), 8.58 (m, 2H, Aromaten-H), 8.33 (m, 2H, Aromaten-H), 7.75 (m, 2H, Aromaten-H), 7.61 (m, 4H, Aromaten-H), 7.50 (m, 1H, Aromaten-H) ppm

#### 5.4.2 Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) in DEA<sup>57)</sup>

Eine Lösung von 119 mg (0.39 mmol) 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) in 130 mL DEA wurde 4.5 Stunden belichtet. Die anfangs leuchtend gelbgrüne Lösung färbte sich in den ersten Belichtungsminuten orange. Nach 15 Minuten verschob sich der Farbeindruck zu Rot. Ein Niederschlag von flockiger Konsistenz lag nach 30 Minuten in so großer Menge vor, daß die Belichtung nach 40 Minuten unterbrochen wurde, um den Niederschlag abzusaugen. Gewaschen wurde der hellorangebraune Niederschlag zweimal mit wenig DEA und anschließend einmal mit Cyclohexan. Die Belichtung des Filtrats wurde nach 95 Minuten unterbrochen, da erneut Niederschlag vorlag, dessen Bildung nach 60 Minuten deutlich zu erkennen war. Der Niederschlag wurde abgesaugt, zweimal mit wenig DEA und einmal mit wenig Cyclohexan gewaschen. Die Niederschläge wurden im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Auswaage betrug 47 mg (0.15 mmol), bezogen auf den Umsatz entspricht dies einer 88%igen Ausbeute einer vom Edukt abgeleiteten Dihydroverbindung. Das Filtrat wurde für weitere 140 Minuten belichtet, es ergibt sich eine Gesamtbelichtungszeit von 4.5 Stunden. Während sich die Reaktionslösung bei Belichtung intensiv rot färbte, schlug die Farbe an der Luft um nach Gelb. Nach dem Einrotieren und dem Behandeln des zurückbleibenden Reaktionsgemisches mit Chloroform, wurde nach dem Lösen in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eine Trennung durch PSC mit dem Laufmittelgemisch EA/Cyclohexan (1:4) durchgeführt. Dabei konnte das Verlaufen der sichtbar gelben obersten Zone 3 des Eduktes **16** ( $R_f = 0.65-0.84$ ) in die nachfolgenden Zonen 2 bis 1 ( $R_f = 0.58-0.60$  und  $R_f = 0.53-0.56$ ) nicht durch Mehrfachentwicklung behoben werden. Die Zonen wurden zusammen abgenommen und mit Ethylacetat eluiert. Der nach dem Einengen im Vakuum erhaltene Rückstand der Zonen 3 bis 1 wurde in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und durch PSC mit dem Laufmittel EA/Toluol (1:7) nach zweimaliger Entwicklung getrennt. Nach dem Eluieren mit Ethylacetat enthielt der Einengungsrückstand der untersten Zone 1 ( $R_f = 0.53-0.57$ ) 2 mg eines nicht näher charakterisierten Öls. Zone 2 ( $R_f = 0.74-0.78$ ) und Eduktzone 3 ( $R_f = 0.78-0.90$ ) wurden zusammen abgenommen und eluiert. Die Auswaage der

gelben Kristalle betrug 69 mg. Vor weiteren Trennversuchen wurde zunächst ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen:

### Zone 2 und Zone 3

**500 MHz- $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):** Zone 3:  $\delta = 9.37$  (m, 2H), 8.90 (m, 2H), 8.80 (m, 2H), 8.04 (tm,  $^3J = 8.41$  Hz, 1H), 7.96 (m, 1H), 7.91 (tm,  $^3J = 7.50$  Hz, 2H), 7.70 (m, 3H) ppm

Zone 2:  $\delta = 11.80$  (s, 1H), 10.02 (s 1H), 7.61 (t,  $^3J = 7.77$  Hz, 4H), 7.37-7.31 (m, 8H), 4.86 (s, 2H), 4.55 (s, 1H), 4.49 (d,  $J = 5.63$  Hz, 1H) 3.97 (m, 1H), 1.14 (s, 3H) ppm

Wenn das Singulett bei 11.80 ppm einem Proton zugeordnet wird, ergibt sich das Verhältnis 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) : unbekannte Verbindung = 33 : 1, was bei der Masse von 69 mg bedeutet, daß etwa 2 mg der unbekanntes Verbindung neben 67 mg des Eduktes vorliegen. Auf eine weitere Auftrennung wurde verzichtet. Der Umsatz von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) betrug ca. 52 mg (0.17 mmol), das sind 44% der Einwaage.

### Niederschlag: 3-Phenyl-1,4-dihydrophenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**74**)

**Schmp.:** bei 130 °C verfärbte sich der orangebraune Niederschlag nach leuchtend gelb. Die gelben Kristalle schmolzen bei 185-187 °C.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3313, 1605, 1512, 1447, \underline{1400}, 1370, (1026), \underline{752}, 720, 695, 434$   $\text{cm}^{-1}$

Die Probe für die NMR-Spektroskopie wurde unter Argon angesetzt. Die Lösung in DMSO- $d_6$  war intensiv rotbraun. Nach der Aufnahme des Spektrums



wurde die Probe im Kühlschrank gelagert. Die feste Probe setzte sich aus gelbem (Edukt) über rotbraunem Feststoff zusammen. Während der weiteren Lagerung nahm die Gelbfärbung zu.

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): Edukt:**  $\delta$  = 9.39 (m, 2H, Aromaten-H), 8.90 (m, 2H, Aromaten-H), 8.83 (m, 2H, Aromaten-H), 8.05 (m, 1H, Aromaten-H), 7.97 (tm, <sup>3</sup>J = 7.12 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.70 (m, 3H, Aromaten-H) ppm

**Niederschlag:**  $\delta$  = 8.75 (t, <sup>3</sup>J = 8.35 Hz, 2H, Aromaten-H), 8.51 (s, br 1H, N(1)-H), 8.18 (m, 2H, N(4)-H und Aromaten-H), 8.05 (dm, <sup>3</sup>J = 8.28 Hz, 1H, Aromaten-H, zs. m. Eduktsignal), 7.89 (m, 2H, Aromaten-H, zs. m. Eduktsignal), 7.58-7.65 (m, 2H, Aromaten-H), 7.55 (tm, <sup>3</sup>J = 8.22 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.47-7.51 (m, 3H, Aromaten-H) ppm

**C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> (307.4):** Ber. C 82.06 H 4.26 N 13.67

**C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (309.4):** Ber. C 81.55 H 4.85 N 13.60

Gef. C 80.64 H 4.65 N 13.28

#### 5.4.3 Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) in TEA/C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> = 1:4

Eine leuchtend gelbgrüne Lösung aus 45 mg (0.15 mmol) 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) in 28 mL TEA und 105 mL Cyclohexan (20% TEA in Cyclohexan) wurde 40 Minuten belichtet. Nach 10 Minuten war ein Niederschlag erkennbar. Der Reaktionsansatz wurde unter Argon abgesaugt. Der Filtrückstand wurde mit wenig Triethylamin gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator erhielt man 32 mg (0.10 mmol, als 3-Phenyl-1,4-dihydrophenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**74**) berechnet, 83% auf den Umsatz bezogen) einer hellorangebraunen Verbindung. Der nach dem Einengen unter vermindertem Druck erhaltene Rückstand des Filtrats wurde präparativ chromatographisch mit EA/Toluol (1:3) als Laufmittel aufgetrennt. Die

zwei detektierten Zonen wurden mit Ethylacetat vom Kieselgel eluiert. Neben der sichtbar gelben breiten Eduktzone 2 ( $R_f = 0.63-0.82$ ) war eine Zone 1 ( $R_f = 0.51-0.56$ ) vorhanden, die 3 mg (0.01 mmol) des Ringkontraktionsproduktes **22** aufwies. Die Ausbeute bezogen auf den Umsatz betrug damit 8%. Die zurückgewonnene Menge von Edukt **16** betrug 7 mg und läßt auf 84%igen Umsatz schließen.

#### **Niederschlag: 3-Phenyl-1,4-dihydrophenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (74)**

**Schmp.:** bei 130 °C verfärbte sich der hellorangebraune Niederschlag leuchtend gelb. Die gelben Kristalle schmolzen bei 184-186 °C.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3303, 1645, 1625, 1604, (1567), 1512, 1494, 1447, \underline{1399}, 1369, 1356, 1335, 1301, 1240, (1168), (1116), (1074), (1058), 1049, 1038, 1026, (926), (858), (847), 800, 765, \underline{752}, 719, 694, 647, (615), (602), (544), (466), 433 \text{ cm}^{-1}$

#### **2-Phenylphenanthro[9,10-d]imidazol (22):**

Es wurde wiederum die gesamte Menge von 3 mg zur Aufnahme des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in deuteriertem DMSO gelöst. Die Rückgewinnung schlug fehl, deswegen liegen keine weiteren Daten vor.

**500 MHz- $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta = 13.48$  (s, 1H, N(1)-H), 8.89-8.84 (m, 2H, Aromaten-H), 8.59-8.56 (m, 2H, Aromaten-H), 8.33-8.31 (m, 2H, Aromaten-H), 7.76-7.71 (m, 2H, Aromaten-H), 7.65-7.59 (m, 4H, Aromaten-H), 7.52-7.49 (m, 1H, Aromaten-H) ppm

#### 5.4.4 Photoreaktion von 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) in TEA/C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> = 1/ 9

Eine gelbgrüne Lösung aus 44 mg (0.14 mmol) 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) in 15 mL TEA und 125 mL Cyclohexan (10% TEA in Cyclohexan) wurde 45 Minuten belichtet. Nach 10 Minuten war ein Niederschlag erkennbar. Der Reaktionsansatz wurde unter Argon abgesaugt. Der Filtrückstand wurde mit wenig Triethylamin gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator wurden 32 mg (0.10 mmol als 3-Phenyl-1,4-dihydrophenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**74**) berechnet, 83% auf den Umsatz bezogen) einer hellorangebraunen Verbindung (Schmp. 184-186 °C, vermutlich **74**) ausgewogen. Nachdem das Lösemittel des Filtrats im Vakuum abdestilliert wurde, lieferte eine PSC mit EA/Toluol (1:3) als Laufmittel zwei Zonen, die mit Ethylacetat eluiert wurden. Neben der sichtbar gelben Eduktzone 2 ( $R_f = 0.79-0.82$ ) erhielt man Zone 1 ( $R_f = 0.56-0.61$ ) mit 4 mg (0.01 mmol) des Ringkontraktionsproduktes **22**. Die Ausbeute bezogen auf den Umsatz betrug damit 11%. Die zurückgewonnene Menge Edukt **16** betrug 6 mg und entspricht einem 86%igen Umsatz.

#### 2-Phenylphenanthro[9,10-d]imidazol (**22**):

Es wurde die gesamte vorhandene Menge zur Aufnahme des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums in deuteriertem DMSO gelöst.

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta = 13.47$  (s, 1H, N(1)-H), 8.89-8.84 (m, 2H, Aromaten-H), 8.60-8.55 (m, 2H, Aromaten-H), 8.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.36 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.78-7.71 (m, 2H, Aromaten-H), 7.67-7.59 (m, 4H, Aromaten-H), 7.52 (d, <sup>3</sup>J = 7.40 Hz 1H, Aromaten-H) ppm

#### 5.4.5 Versuchte Charge-Transfer-Komplexbildung zwischen 3-Phenylphenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**16**) und 3-Phenyl-1,4-dihydrophenanthro[9,10-e][1,2,4]triazin (**74**)

Beim Lösen des hellorangebraunen Niederschlags in deuteriertem DMSO fiel auf, daß die entstehende Lösung intensiv rotbraun gefärbt war. Ob diese Färbung auf einen Charge-Transfer-Komplex zwischen Triazin **16** und Dihydrotriazin **74** zurückgeht, sollte untersucht werden. Dazu wurden 5 mg (0.02 mmol) des Niederschlags unter Argon in einem 50 mL Zweihalskolben gegeben und in Ethylacetat gelöst. Es resultierte eine hellorange Lösung. Bei Zugabe von Triazin **16** war keine Farbtintensivierung zu beobachten.

Löste man 5 mg (0.02 mmol) des Niederschlags unter Argon in DMSO, erhielt man eine orangebraun gefärbte Lösung, deren Farbe sich bei Zugabe von Triazin **16** nicht verstärkte.

In DMSO-d<sub>6</sub> gelöster Niederschlag zeigte ein dunkles Orangebraun. Die Farbe änderte sich bei Zugabe des Triazins **16** nicht.

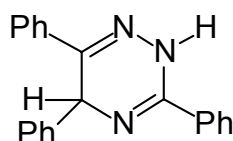
### 5.5 Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**)

#### 5.5.1 Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in DEA<sup>57)</sup>

Eine gelbe Lösung von 302 mg (0.98 mmol) 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in 130 mL DEA wurde drei Stunden belichtet. Kurz nach dem Belichtungsstart färbte sich die Lösung intensiv rot. Bei Kontakt der entnommenen Proben mit Luftsauerstoff trat ein Farbumschlag zurück nach Gelb ein. Gegen Ende der Belichtung war ein Niederschlag erkennbar. Der Reaktionsansatz wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der verbliebene blaßgelbe Rückstand in Chloroform aufgenommen und erneut eingengt. Zur Auftrennung mittels PSC wurde das Produktgemisch in der notwendigen Menge THF gelöst. Als Fließmittelgemisch wurde EA/Cyclohexan (1:4) verwendet, die Laufzeit betrug eine Stunde. Es wurden vier Zonen mit Ethylacetat eluiert. Die unterste Zone 1

( $R_f = 0.0-0.42$ , starke Schweißbildung) enthielt 133 mg (0.43 mmol) des Photoreduktionsproduktes 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**). Die Rückstände nach Einengung der übrigen drei Zonen, Zone 2 ( $R_f = 0.48-0.55$ , 12 mg), Zone 3 ( $R_f = 0.60-0.63$ , 14 mg) und 136 mg der sichtbar gelben Zone 4 ( $R_f = 0.66-0.77$ ), waren Substanzmischungen und wurden durch eine weitere präparative Dünnschichtchromatographie aufgetrennt. Als Laufmittel wurde EA/Toluol (1:4) verwendet. Die Zonen wurden in THF gelöst und aufgetragen (Zone 2 und 3: jeweils eine Platte, Zone 4: drei Platten). Die Platten der Zone 4 wurden zweimal chromatographiert. Alle fünf Platten enthielten insgesamt 54 mg 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**) jeweils in der ersten Zone, Zone 2-1 ( $R_f = 0.40-0.48$ ), Zone 3-1 ( $R_f = 0.40-0.49$ ), Zone 4-1 ( $R_f = 0.57-0.66$ ). Die Zonen 1, 2-1, 3-1 und 4-1 wurden vereinigt. Die Umkristallisation aus Ethanol lieferte 180 mg (0.58 mmol) farbloser Kristalle (80% bezogen auf den Umsatz). Aus Zone 2 ( $R_f = 0.61-0.66$ ) der vormals zweiten Zone konnten 5 mg 2,4,5-Triphenylimidazol (**21**) (0.02 mmol, 3% bezogen auf den Umsatz) gewonnen werden. Die sichtbar gelbe Zone 2 ( $R_f = 0.86-0.90$ ) der vormals vierten Zone enthielt 77 mg nicht umgesetztes 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**), dies entspricht einem Umsatz von 75% (0.73 mmol).

### 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**)



**19**

**Schmp.:** 246-248 °C (Lit.<sup>28</sup>) 240-244 °C)

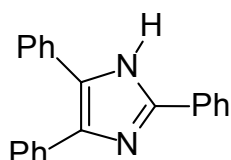
**M** = 311.4 g/mol

**EI-MS (70 eV, 185 °C):**  $m/z$  (%) = 311.3 ( $M^+$ , 64), 296.4 (4), 234.3 (21), 207.3 (54), 179.2 (10), 178.2 (22), 105.1 (30), 104.1 (100), 77.0 (25)

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3319, 3080, 3057, 3025, (2931), (1953), 1612, (1574), 1491, 1458, 1444, 1353, 1335, 1320, 1302, (1281), 1249, (1175), 1151, (1106), (1076), (1050), 1024, (1003), 986, (955), (916), (846), (828), 781, 764, 745, 705, 689, 674, (645), 630, (613)  $\text{cm}^{-1}$

**500 MHz- $^1\text{H}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  = 11.33 (s, 1H, N(2)-H), 7.92 (dm,  $^3J$  = 8.38 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.83 (dm,  $^3J$  = 8.11 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.52-7.39 (m, 6H, Aromaten-H), 7.37-7.35 (m, 2H, Aromaten-H), 7.31 (tm,  $^3J$  = 7.91 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.25-7.21 (m, 1H, Aromaten-H), 6.01 (s, 1H, C(5)-H) ppm

### 2,4,5-Triphenylimidazol (21)



**21**

**M** = 296.4 g/mol

Aufgrund der geringen Substanzmenge des entstandenen 2,4,5-Triphenylimidazols (**21**) wurde der isolierte Rückstand ohne vorherige Reinigung  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

**500 MHz- $^1\text{H}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  = 12.69 (s, 1H, N(1)-H), 8.08 (dm,  $^3J$  = 7.1 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.55 (dm,  $^3J$  = 7.0 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.51-7.43 (m, 6H, Aromaten-H), 7.38 (tm,  $^3J$  = 7.4 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.30 (tm,  $^3J$  = 7.7 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.22 (tm,  $^3J$  = 7.7 Hz, 1H, Aromaten-H) ppm

### 5.5.1.1 Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**) in DEA<sup>57)</sup>

Aufgrund der geringen Löslichkeit des 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazins (**19**) in DEA wurde die Reaktion dreimal durchgeführt. Die eingesetzten Stoffmengen der einzelnen Ansätze sowie die Belichtungszeiten sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

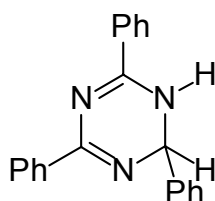
*Tabelle 5-1 Ansatzgrößen und Belichtungszeiten*

Ansatz Nr.	m ( <b>19</b> ) / mg	Stoffmenge ( <b>19</b> ) / mmol	Belichtungszeit / Std.
1	29	0.09	1
2	30.5	0.10	1.5
3	29.5	0.09	1.5
Σ	89	0.28	

Die eingewogenen Mengen an 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**) wurden jeweils in 130 mL DEA gelöst. Die Probennahme der Belichtung der farblosen Lösung erfolgte halbstündlich. Am Ende der Reaktionszeit wiesen die Lösungen eine Gelbfärbung auf. Nach dem Einengen wurden die Rückstände in CHCl<sub>3</sub> gelöst, um dann erneut eingengt zu werden. Es verblieben sirupartige, braune Rückstände. Diese wurden in THF gelöst, vereinigt und zur Auftrennung einer PSC mit einer Lösemittelmischung EA/Toluol (1:4) unterzogen. Für die vier abgenommenen Zonen wurde als Elutionsmittel Ethylacetat verwendet. Die Umkristallisation der Zone 1 ( $R_f = 0.20-0.25$ ) aus Ethanol erbrachte 27 mg (0.09 mmol, 69% Ausbeute bezüglich umgesetztes Edukt **19**) schwach gelber Kristalle von 2,4,6-Triphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (**68**). Zone 2 ( $R_f = 0.32-0.38$ ) enthielt 37 mg des Eduktes **19**. Die gelbe Zone 4 ( $R_f = 0.63-0.71$ ) wies 2 mg (0.01 mmol, 5% bezogen auf umgesetztes Edukt **19**) 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) auf. Das Substanzgemisch der Zone 3 (15 mg,  $R_f = 0.53-0.60$ ) konnte in einer zweiten PSC mit dem Laufmittel EA/Toluol (1:4) in zwei Zonen aufgetrennt werden. Zone 1 ( $R_f = 0.40-0.48$ ) bestand aus 10 mg 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**). Insgesamt wurden 47 mg nicht

umgesetztes Triazin **19** isoliert, so daß ein Umsatz von 48% (0.13 mmol) resultiert. Zone 2 ( $R_f = 0.62-0.69$ ) wies 4.5 mg (0.02 mmol) 2,4,5-Triphenylimidazol (**21**) auf. Dies entspricht einer auf den Umsatz bezogenen Ausbeute von 15%.

### 2,4,6-Triphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (**68**)



### **68**

Nach Umkristallisation aus Ethanol erhielt man 27 mg (Ausbeute: 69%) schwach gelbe Kristalle.

**Schmp.:** 172-173.5 °C (Lit.<sup>90</sup>) 171-172 °C)

**M** = 311.4 g/mol

**MS (70 eV, 195 °C):**  $m/z$  (%) = 311.1 ( $M^+$ , 35), 310.3 (37), 234.1 (54), 105.0 (19), 104.0 (100), 76.9 (24)

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3425, 3193, 3055, \underline{1604}, 1569, 1539, \underline{1483}, 1437, \underline{1348}, \underline{1272}, 1189, 1092, 1065, 1024, 937, 830, 804, 787, \underline{766}, \underline{738}, \underline{694}, 592, 564 \text{ cm}^{-1}$

### 2,4,5-Triphenylimidazol (**21**):

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta = 12.69$  (s, 1H, N(1)-H), 8.08 (dm, <sup>3</sup>J = 7.84 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.56-7.54 (m, 2H, Aromaten-H), 7.52-7.43 (m, 6H,



Aromaten-H), 7.38 (tm,  $^3J = 7.33$  Hz, 2H, Aromaten-H), 7.31 (tm,  $^3J = 7.33$  Hz, 2H, Aromaten-H), 7.23 (tm,  $^3J = 7.32$  Hz, 1H, Aromaten-H) ppm

### **3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (14):**

**DC:** Das Chromatogramm der 2 mg des gelben Rückstandes ergab, daß 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) mit 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**) verunreinigt vorliegt. Die Zuordnung der Substanzen erfolgte anhand der  $R_f$ -Werte und Farbe der Substanzflecken, bei gleichzeitiger Chromatographie der entsprechenden Referenzsubstanzen.

### **5.5.2 Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (14) in Dimcarb**

Eine mit Argon gespülte Mischung aus 108 mg (0.35 mmol) 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in 130 mL Dimcarb wurde bis zur vollständigen Lösung 50 Minuten gerührt. Die hellgelbe Lösung wurde 4.5 Stunden belichtet. In den ersten Minuten färbte sich die Lösung hellorange. Nach der ersten Probennahme zur Reaktionsverlaufskontrolle, 30 Minuten nach Belichtungsstart, war die Reaktionslösung wieder gelb, verfärbte sich im weiteren Verlauf erneut hellorange. Das Dimcarb wurde im Wasserstrahlvakuum bei einer maximalen Badtemperatur von 40 °C abdestilliert. Der Rückstand war hellgelb. Die Trennung der Reaktionsprodukte gelang durch PSC mit Ethylacetat/Toluol (1:4) als Fließmittelgemisch. Es wurden drei Zonen erhalten. Zone 1 ( $R_f = 0.53-0.63$ ) ergab nach dem Eluieren mit Ethylacetat 70 mg (0.22 mmol) 3,5,6-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin (**19**, Schmp. 248-250 °C, identifiziert durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe) in 65%iger Ausbeute bezogen auf den Umsatz. Als Nebenprodukt enthielt Zone 2 ( $R_f = 0.66-0.73$ ) 13 mg 2,4,5-Triphenylimidazol (**21**), dies sind 12% Ausbeute bezogen auf den Umsatz. In der Zone 3 ( $R_f = 0.88-0.93$ ) waren 4 mg (0.01) nicht umgesetztes Edukt (**14**) enthalten. Es wurde ein Umsatz von 97% erreicht.

**2,4,5-Triphenylimidazol (21):**

Die Kristallisation aus Ethanol ergab farblose Kristalle

**Schmp.:** 265- 267 °C (Lit.<sup>91</sup>) 270 °C)

**EI-MS (70 eV, 190 °C):**  $m/z$  (%) = 296.2 ( $M^+$ , 96), 192.0 (7), 165.9 (9), 147.4 (8), 89.0 (20), 77.1 (34), 63.0 (7), 50.9 (12)

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3430, 3059, 2853, 1601, 1501, 1487, 1459, 1442, 1411, 1396, 1354, (1322), (1203), (1176), (1158), 1128, 1072, 1028, 966, 917, 776, 766, 735, 713, 698, (674), (606), (510), (494)  $\text{cm}^{-1}$

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 12.69 (s, 1H, N(1)-H), 8.08 (dm, <sup>3</sup>J = 8.40 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.55 (dm, <sup>3</sup>J = 7.53 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.51- 7.43 (m, 6H, Aromaten-H), 7.38 (tm, <sup>3</sup>J = 7.36 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.30 (t, <sup>3</sup>J = 7.54 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.22 (tm, <sup>3</sup>J = 7.22 Hz, 1H, Aromaten-H) ppm

Durch Zugabe einer sehr geringen Menge Wasser konnte das Imidazol ausgefällt und anschließend abgesaugt werden.

## 5.6 Photoreaktionen von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (15)

### 5.6.1 Versuchte Photoreaktion von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (15) in DEA<sup>57)</sup>

Eine blaßorange Lösung von 213 mg (1.03 mmol) 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (15) in 135 mL TEA wurde im Photoreaktor fünf Stunden belichtet. Die leuchtend orange Lösung wurde eingengt, der Rückstand zweimal in Chloroform aufgenommen und die Lösung wiederum eingengt. Der orangebraune Reaktionsansatz wurde durch PSC mit dem Laufmittelgemisch EA/Toluol (3:2) aufgetrennt. Die Laufzeit betrug eine Stunde. Neben vier nur

sehr schwachen Zonen (Zone 1  $R_f = 0-0.03$ , Zone 2  $R_f = 0.23-0.25$ , Zone 3  $R_f = 0.36-0.40$ , Zone 4  $R_f = 0.50-0.58$ ), die nicht eluiert wurden, lag die gelbe, breite Eduktzone 5 ( $R_f = 0.66-0.79$ ) vor. Aufgrund der großen Breite der Zone 5 (3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**), identifiziert durch IR-Vergleich) wurden zur Auffindung weiterer Substanzen Dünnschichtchromatogramme in zahlreichen Lösemittelgemischen aufgenommen. Es wurde stets nur ein Substanzfleck detektiert. Die Mutterlauge der Umkristallisation wurde zur Trockne eingengt. Das vom Rückstand aufgenommene IR-Spektrum entspricht dem des Kristallisats.

### 5.6.2 Versuchte Photoreaktion von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) in TEA<sup>57)</sup>

Eine blaßorange Lösung von 214 mg (1.03 mmol) 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) in 130 mL DEA wurde 7.5 Stunden belichtet. Nach fünf Minuten Belichtungszeit war die Farbe der Lösung dunkelorange. Neben dem Substanzfleck des Eduktes ( $R_f = 0.50$ ) wurde bei der Reaktionsüberwachung mittels DC ein weiterer Substanzfleck ( $R_f = 0.34$ ) detektiert, welcher immer nur in einer frischen Probe vorlag, nicht aber in einer nochmals mitchromatographierten vorigen Probe. Die Abstände der Probennahmen betragen 30 oder 40 Minuten. Als Laufmittelgemisch wurde EA/Toluol (1:4) benutzt. Nach der Belichtung wurde die leuchtend orange Lösung eingengt, einmal in Chloroform aufgenommen und wiederum eingengt. Der orangebraune Reaktionsansatz hatte sich über Nacht im Kühlschrank gelbgrün gefärbt. Der Rückstand wurde in der nötigen Menge THF gelöst. Präparative Schichtchromatographie mit EA/Toluol (1:4) lieferte neben Edukt (in Zone 2 enthalten  $R_f = 0.61-0.76$ ) 1.5 mg eines nicht näher charakterisierten Öls ( $R_f = 0.34-0.46$ ) aus Zone 1.

### 5.6.3 Versuchte Photoreaktion von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) in Dimcarb

Eine orangegelbe klare Lösung aus 203 mg (0.98 mmol) 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) in 100 mL Dimcarb wurde 6.5 Stunden belichtet. Nach 10 Minuten färbte sich die Lösung tief orange. Analytische DC mit Chloroform/Methanol (1:5) als Fließmittel der stündlich entnommenen Proben wiesen zwei Substanzflecke auf: Zone 1 ( $R_f = 0.31$ ) und Eduktzone 2 ( $R_f = 0.59$ ). Das Lösemittel wurde abgezogen und vom verbliebenem Rückstand wurde ein 500 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Neben den Signalen des Eduktes **15** wies das Rohspektrum Signale einer weiteren Verbindung auf.

#### Reaktionsrückstand

**500 MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** Signale der Ausgangsverbindung **15**:  $\delta = 8.78\text{-}8.75$  (m, 2H, Aromaten-H), 8.55 (dm,  $^3J = 8.45$  Hz, 1H, Aromaten-H), 8.11 (dm,  $^3J = 8.54$  Hz, 1H, Aromaten-H), 7.98 (tm,  $^3J = 7.68$  Hz, 1H, Aromaten-H), 7.84 (tm,  $^3J = 7.63$  Hz, 1H, Aromaten-H), 7.63-7.58 (m, 3H, Aromaten-H) ppm, weitere Signale: 7.65-7.58 (m, 2H, Aromaten-H), 7.42-7.38 (m, 3H, Aromaten-H), 6.76 (t,  $^3J = 7.59$  Hz, 1H, Aromaten-H), 6.71 (t,  $^3J = 7.56$  Hz, 1H, Aromaten-H), 6.42 (d,  $^3J = 7.45$  Hz, 1H, Aromaten-H), 6.37 (d,  $^3J = 6.81$  Hz, 1H, Aromaten-H), 6.18 (s, 1H, N-H), 5.86 (s, 1H, N-H) ppm

Die getroffene Zuordnung läßt auf das Vorliegen einer vom Edukt abgeleiteten Dihydroverbindung schließen, im Verhältnis Edukt/Produkt = 3 : 1.

Der Rückstand wurde mittels präparativer DC in einer Chloroform/Methanol-Mischung (1:5) aufgetrennt. Es konnte nur das Edukt isoliert werden ( $R_f = 0.62\text{-}0.83$ ). Aus einer sehr schwachen Zone 1 ( $R_f = 0.30\text{-}0.37$ ) konnte kein Belichtungsprodukt eluiert werden.

#### 5.6.4 UV-Spektroskopische Reaktionsverfolgung der Belichtung von 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) in DEA und TEA

Die Einwaage von 4.3 mg 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) wurde in einem 10 mL Meßkolben in TEA gelöst und bis zur Marke aufgefüllt. Nach Abnahme des aliquoten Teils von 1 mL und dem Auffüllen auf 10 mL mit TEA im Meßkolben ergab sich eine Konzentration von  $c = 2.07 \cdot 10^{-4}$  mol/L.

Die Einwaage von 4.8 mg 3-Phenylbenzo-1,2,4-triazin (**15**) ergab in DEA, bei gleicher Verdünnung, eine Konzentration von  $2.31 \cdot 10^{-4}$  mol/L.

Die Lösungen wurden in einer verschlossenen Meßküvette von 1 cm Schichtdicke belichtet. Dazu wurde die Küvette möglichst nah an den wassergekühlten Tauchschaft gestellt. Die Gesamtbelichtungszeit und Zahl Unterbrechungen zur Aufnahme der UV-Spektren richtete sich nach der zeitlichen Änderung des Reaktionsverlaufs.

#### 5.7 Versuchte Photoreaktion von Naphthalin (**124**) in Dimcarb (als Testreaktion)

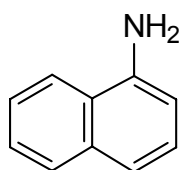
Eine Lösung von 222 mg (1.73 mmol) Naphthalin (**124**) in 110 mL Dimcarb wurde unter den üblichen Bedingungen vier Stunden belichtet. Die analytische DC der entnommenen Proben zeigte keine Photoprodukte an. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Rohspektrum des eingengten Belichtungsrückstandes sind ausschließlich Eduktsignale zu sehen.

## 5.8 Photoreaktion von 1*H*-Naphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (**73**)

### 5.8.1 Photoreaktion von 1*H*-Naphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (**73**) in TEA

Eine orangebraune Lösung aus 94 mg (0.56 mmol) 1*H*-Naphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (**73**) und 130 mL Triethylamin wurde unter ständiger Argoneinleitung und externer Wasserkühlung drei Stunden belichtet. Die Lösung färbte sich im Laufe der Belichtung weinrot. Das Lösemittel wurde abgezogen und der Rückstand mit Chloroform versetzt, anschließend erneut eingeeengt und aufgetrennt durch PSC mit einem Fließmittelgemisch aus Ethylacetat und Toluol (1:4). Neben den drei Hauptzonen wurden drei Zonen nicht identifizierter Photo- bzw. Zersetzungsprodukte abgenommen und eluiert: 4 mg Zone 1 ( $R_f = 0.20-0.25$ ), 5 mg Zone 5 ( $R_f = 0.66-0.70$ ), 5 mg Zone 6 ( $R_f = 0.74-0.77$ ). In der sichtbaren orangen Zone 2 ( $R_f = 0.34-0.39$ ) waren 11 mg des Eduktes **73** enthalten. Damit ergibt sich ein Umsatz von 88% (0.49 mmol). Insgesamt wurden 53 mg (0.37 mmol) des dunkelvioletten Photoproduktes 1-Aminonaphthalin (**127**) mit 76%iger Ausbeute bezogen auf den Umsatz aus der und Zone 3 ( $R_f = 0.54-0.57$ ) und der Zone 4 ( $R_f = 0.60-0.63$ ) gewonnen.

### 1-Aminonaphthalin (**127**)



**127**

**Schmp.:** 40- 42 °C (Referenzsubstanz: 48-50 °C)

**M** = 143.2 g/mol

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3442, 3055, 2927, 1715, \underline{1627}, 1577, 1513, 1452, 1404, 1329, 1288, 1217, 1084, (1015), 822, 790, \underline{771}, 694, (641), (570), (419) \text{ cm}^{-1}$

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.84-7.78 (m, 2H, Aromaten-H), 7.47-7.44 (m, 2H, Aromaten-H), 7.33-7.27 (m, 2H, Aromaten-H), 6.79 (dm, <sup>3</sup>J = 6.91 Hz, 1H, Aromaten-H), 4.15 (s, breit, 2H, N-H) ppm

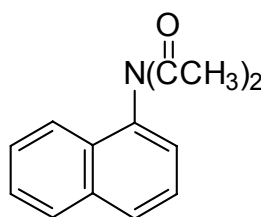
Das Spektrum stimmt mit dem der Referenzsubstanz überein.

Um eine bessere Handhabbarkeit zu erzielen, wurde eine Derivatisierung vorgenommen.

### Derivatisierung von 127 mit Essigsäureanhydrid zum Imid 128

Nach einer Vorschrift von *F. Hibbert*<sup>73)</sup> wurden 33 mg (0.23 mmol) 1-Aminonaphthalin (**127**) in 2 mL Essigsäureanhydrid vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels verblieb ein gelbbrauner Rückstand. Nach der Umkristallisation erhielt man 13 mg nahezu farbloser Kristalle (0.06 mmol, 26%).

### 1-(Diacetylamino)-naphthalin (**128**)



**128**

Die Umkristallisation aus Ethanol ergab farblose Kristalle

**Schmp.:** 119.5-121 °C (Lit.<sup>73)</sup> 120-121 °C)

**M** = 227.3 g/mol

**EI-MS (70 eV, 70 °C):**  $m/z$  (%) = 227.3 ( $M^+$ , 10), 185.4 (32), 143.2 (100), 116.2 (10), 115.3 (23), 43.0 (24)

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = (3050), (3011), 1713, 1692, 1597, (1504), 1417, 1393, 1363, 1289, 1243, 1221, 1174, 1044, 1032, 1017, 916, 806, 781, 675, 654, 593, 553, 433  $\text{cm}^{-1}$

**500 MHz- $^1\text{H}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  = 8.06-8.03 (m, 2H, Aromaten-H), 7.77-7.74 (m, 1H, Aromaten-H), 7.62-7.58 (m, 3H, Aromaten-H), 7.54 (d,  $^3J$  = 7.27 Hz, 1H, Aromaten-H), 2.20 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm

**125 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 173.27 (C=O), 135.80, 134.56, 130.39 (quartäre Aromaten-C), 129.59, 128.76, 127.79, 126.84, 126.72, 125.68, 121.49 (aromatische C-H), 26.59 ( $\text{CH}_3$ ) ppm

Die IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der ebenso derivatisierten Referenzsubstanz 1-Aminonaphthalin sind mit den hier aufgeführten identisch.

### 5.8.2 Photoreaktion von 1*H*-Naphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (**73**) in DEA

Eine orangebraune Lösung aus 89 mg (0.53 mmol) 1*H*-Naphtho[1,8-*de*][1,2,3]triazin (**73**) und 130 mL Diethylamin wurde unter ständiger Argoneinleitung und externer Wasserkühlung sechs Stunden belichtet. Nach Belichtungsende wurde die rotbraune Lösung eingeeengt und der Rückstand nach dem Behandeln mit Chloroform durch PSC mit einem Fließmittelgemisch aus Ethylacetat/Toluol (1:4) aufgetrennt. Aus der dunkelvioletten Zone 2 ( $R_f$  = 0.65-0.69) wurden 23 mg (0.16 mmol) 1-Aminonaphthalin (**127**), Schmp. 39-41 °C, erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 51% bezogen auf den Umsatz.



Anhand 37 mg aus der orangebraunen Zone 1 ( $R_f = 0.47-0.55$ ) zurückgewonnenen Eduktes **73** läßt sich ein 59%iger Umsatz berechnen. Die präparative Auftrennung der ebenfalls sichtbaren Zonen 3 ( $R_f = 0.72-0.77$ , 11 mg) und Zone 4 ( $R_f = 0.80-0.87$ , 14 mg) erbrachte eine Vielzahl nicht identifizierbarer Photoprodukte.

Die spektroskopischen Daten der Probe **127** aus diesem Ansatz stimmen mit denen aus 5.8.1 überein, Imid **128**: Schmp. 123 °C.

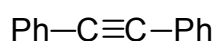
## 5.9 Photoreaktion von 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (**48**)

### 5.9.1 Photoreaktion von 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (**48**) in TEA

Durch eine Mischung aus 178 mg (0.58 mmol) 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (**48**) in 122 mL Triethylamin und 10 mL Acetonitril wurde unter gleichzeitiger magnetischer Rührung 55 Minuten lang ein Argonstrom geleitet. Die so erhaltene farblose Lösung wurde 3.25 Stunden belichtet. Nach 30 Minuten hatte sich der Belichtungsansatz gelb gefärbt, bei Belichtungsende lag eine dunkelgelbe Lösung vor. Der eingeeengte Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und erneut bis zur Trockene eingeeengt. Nach dem Lösen in Dichlormethan wurde die Reaktionsmischung präparativ chromatographisch mit Chloroform als mobile Phase getrennt. Man erhielt vier Zonen. Die oberste Zone 4 ( $R_f = 0.71-0.81$ ) enthielt 39 mg (0.22 mmol) Diphenylethin (**49**). Bezogen auf den Umsatz entstand Diphenylethin (**49**) in 41%iger Ausbeute. Sichtbar gelb war Zone 3 ( $R_f = 0.53-0.62$ ), die mit 28 mg (0.05 mmol) 9% vom Umsatz das Photoprodukt **134** aufwies. Die breiten Zonen 1 ( $R_f = 0.0-0.18$ ) und 2 ( $R_f = 0.22-0.44$ ) wurden in einer zweiten PSC mit dem Fließmittelgemisch Ethylacetat/Toluol (1:5) aufgetrennt. Aus der vormaligen Zone 2 konnten 28 mg (0.05 mmol, 9% bezogen auf den Umsatz) Hexaphenyl-1,5-diazocin (**51**) ( $R_f = 0.77-0.90$ ) neben 2 mg eines nicht näher charakterisierten Öls ( $R_f = 0.70-0.75$ ) isoliert werden. Zone 1 der ersten PSC wies nach der zweiten Chromatographie zwei Zonen auf, wobei die untere Zone ( $R_f = 0.35-0.39$ ) 5 mg (0.02 mmol) 3,4,5-

Triphenylpyrazol (**20**) enthält. Die sind 4% Ausbeute bezogen auf den Umsatz. Edukt fand sich zu 10 mg in der oberen Zone ( $R_f = 0.60-0.71$ ). Danach wurden 168 mg (0.54 mmol, 93%) umgesetzt.

### Diphenylethin (**49**)



**49**

**Schmp.:** 57- 59.3 °C (Lit.<sup>75</sup>) 57-59 °C)

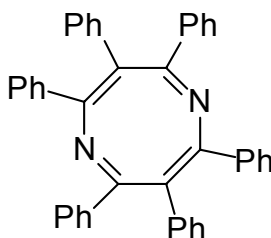
**M** = 178.2 g/mol

**EI-MS (70 eV, 40 °C):**  $m/z$  (%) = 178.4 ( $M^+$ , 100), 176.3 (20), 152.1 (10), 89.1 (8), 76.3 (12)

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = (3062), 1598, 1490, 1442, 1383, 1280, 1070, (1026), 917, \underline{756}, \underline{689}, 535, 508 \text{ cm}^{-1}$

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.54-7.52$  (m, 4H),  $7.36-7.32$  (m, 6H) ppm

### Hexaphenyl-1,5-diazocin (**51**)



**51**

Die Umkristallisation aus Ethylacetat ergab gelbe Kristalle.

**Schmp.:** 230-232 °C (Lit.<sup>38</sup>) 230-232 °C)

**M** = 562.7 g/mol

**EI-MS (70 eV, 215 °C):**  $m/z$  (%) = 562.3 ( $M^+$ , 100), 485.1 (16), 459.0 (15), 383.2 (18), 178.2 (18)

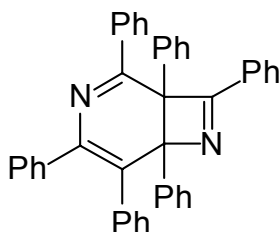
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3052, (1734), (1616), 1595, 1571, 1484, 1443, 1319, 1234, 1177, 1054, 1024, 772, 761, 696  $\text{cm}^{-1}$

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.03 (d, <sup>3</sup>J = 7.99 Hz, 1H), 7.58 (d, <sup>3</sup>J = 7.35 Hz, 2H), 7.34-7.27 (m, 5H), 7.21-7.04 (m, 11H), 7.00 (d, <sup>3</sup>J = 7.17 Hz, 3H), 6.92-6.85 (m, 4H) ppm

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 8.04 (dm, <sup>3</sup>J = 8.81 Hz, 2H), 7.49 (d, <sup>3</sup>J = 7.08 Hz, 2H), 7.43-7.40 (m, 4H), 7.29 (t, <sup>3</sup>J = 7.72 Hz, 2H), 7.19-7.14 (m, 12H), 7.09-7.08 (m, 2H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J = 8.27 Hz, 2H), 6.96 (m, 2H), 6.91 (d, <sup>3</sup>J = 7.36 Hz, 2H) ppm

**125 MHz-<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 166.82, 139.48, 136.64, 135.74, 135.38, 128.58, 127.88, 127.81, 127.15 (quartäre Aromaten-C), 165.13, 151.65, 138.70, 137.39, 134.61, 131.08, 130.91, 130.66, 129.74, 129.65, 127.07, 125.86, 124.97 (aromatische C-H) ppm

<b>C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub> (562.7):</b>	Ber.	C 89.64	H 5.38	N 4.98
	Gef.	C 89.46	H 5.42	N 4.93

**1,2,4,5,6,8-Hexaphenyl-3,7-diazabicyclo[4.2.0]octa[2,4,7]trien (134)****134**

Die Umkristallisation aus Ethylacetat ergab gelbe Kristalle.

**Schmp.:** 170-173 °C

**M** = 562.7 g/mol

**EI-MS (70 eV, 195 °C):**  $m/z$  (%) = 562.3 ( $M^+$ , 42), 485.2 (12), 459.2 (100), 382.2 (89), 304.2 (14), 278.2 (6), 190.9 (11), 183.2 (12), 178.2 (14), 41.1 (8)

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3056, 1611, 1571, 1486, 1446, 1316, 1259, 1172, (1081), 1058, 1024, 839, 793, 771, (736), (720), 694, (650), (562), (521)  $\text{cm}^{-1}$

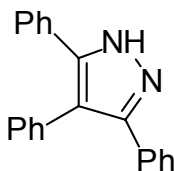
**500 MHz- $^1\text{H}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  = 8.31 (dm,  $^3J$  = 7.86 Hz, 2H), 7.94 (d,  $^3J$  = 7.76 Hz, 2H), 7.69-7.63 (m, 3H), 7.52 (d,  $^3J$  = 7.26 Hz, 1H), 7.46 (t,  $^3J$  = 7.68 Hz, 2H), 7.18 (dm,  $^3J$  = 7.49 Hz, 2H), 7.12 (t,  $^3J$  = 5.95 Hz, 3H), 7.06-6.91 (m, 13H), 6.84 (d,  $^3J$  = 7.81 Hz, 2H) ppm

**125 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl $_3$ ):**  $\delta$  = 171.06, 144.78, 138.93, 138.20, 137.72, 137.33, 136.44, 136.25 (quartäre Aromaten-C), 132.74, 132.13, 131.78, 130.78, 129.99, 129.80, 129.68, 129.25, 129.09, 128.65, 128.17, 127.95, 127.90, 127.74, 127.70, 127.49, 127.33, 127.06 (aromatische C-H), 118.82, 112.43 ppm

---

<b>C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub> (562.7):</b>	Ber.	C 89.64	H 5.38	N 4.98
	Gef.	C 89.46	H 5.44	N 4.97

### 3,4,5-Triphenylpyrazol (20)



**20**

**M** = 296.4 g/mol

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 7.35-7.32 (m, 10H), 7.24 (m, 3H), 7.17 (dm, <sup>3</sup>J = 7.80 Hz, 2H) ppm

Die Rückgewinnung der Substanzmenge mißlang, daher liegen keine weiteren Daten vor.

#### 5.9.2 Photoreaktion von 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (48) in DEA

Eine Mischung aus 175 mg (0.57 mmol) 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (**48**) in 130 mL Diethylamin wurde unter magnetischer Rührung 45 Minuten mit Argon gespült. Anschließend wurde die getrübe farblose Lösung weiterhin unter Rühren und Argonspülung vier Stunden belichtet. Nach 20 Minuten färbte sich die trübe Lösung gelb. Nach 40 Minuten lag eine klare gelbe Lösung vor. Nach Belichtungsende wurde die Lösung eingeeengt und in wenig Chloroform gelöst und erneut eingeeengt. Eine erste Trennung erfolgte mit Chloroform als Fließmittel. Es wurden vier Zonen eluiert. In der obersten Zone 4 ( $R_f$  = 0.72-0.83) waren 23 mg (0.13 mmol) Diphenylethin (**49**, Schmp. 56 °C, identifiziert durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe) enthalten, dies sind

26% vom Umsatz. Die darunter liegende Zone 3 ( $R_f = 0.51-0.57$ ) enthielt 12 mg (0.02 mmol, 4% Ausbeute bezogen auf den Umsatz) des Photoproduktes **134**, Schmp. 170-173 °C, identifiziert durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe.

Die unteren Zonen 1 ( $R_f = 0.0-0.10$ ) und 2 ( $R_f = 0.22-0.40$ , sichtbar gelb) wurden in einer zweiten PSC mit dem Laufmittelgemisch Ethylacetat/Toluol (5:1) weiter aufgetrennt. Es zeigte sich, daß die Zone 1 der ersten PSC 30 mg (0.10 mmol, 20% bezogen auf den Umsatz) 3,4,5-Triphenylpyrazol (**20**) ( $R_f = 0.28-0.38$ ) sowie 20 mg nicht umgesetztes Edukt **48** ( $R_f = 0.54-0.62$ ) enthielt. Der Umsatz beträgt 88%. Aus Zone 2 der ersten PSC konnten 18 mg (0.03 mmol) Hexaphenyl-1,5-diazocin (**51**) ( $R_f = 0.78-0.93$ ), dies entspricht einer 6%igen Ausbeute bezogen auf den Umsatz, als gelbe Kristalle isoliert werden, Schmp. 228-229 °C.

### **3,4,5-Triphenylpyrazol (20):**

Die Kristallisation aus Ethylacetat erbrachte farblose Kristalle.

**Schmp.:** 268-270 °C (Lit.<sup>28</sup>) 275 °C, aus EtOH)

**EI-MS (70 eV, 160 °C):**  $m/z$  (%) = 269.4 ( $M^+$ , 100), 178.1 (74), 165.1 (29), 140.2 (7), 77 (9), 44 (10)

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3211$  (breit), 1509, 1486, 1434, 1255, 1146, 1074, 971, 773, 766, 728, 695, 656, 605  $\text{cm}^{-1}$

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta = 7.36-7.30$  (m, 10H), 7.25-7.24 (m, 3H), 7.17 (dm, <sup>3</sup>J = 5.99 Hz, 2H) ppm

**125 MHz-<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 149.26, 140.53, 133.99, 129.69, 128.23, 127.34 (quartäre Aromaten-C), 134.08, 130.76, 128.86, 128.78, 128.30, 127.58, 127.48, 127.27, 116.97 (aromatische C-H) ppm

### 5.10 Photoreaktion von 3,6-Di-(2-pyridyl)-5-phenyl-1,2,4-triazin (155)

Eine Lösung aus 250 mg (0.80 mmol) **155** in 120 mL Triethylamin und 11 mL Acetonitril wurde unter ständiger Argoneinleitung und externer Wasserkühlung sechs Stunden belichtet. Nach sieben Minuten färbte sich die Lösung erkennbar orangebraun. DC-Kontrolle zeigte neben dem Edukt zwei weitere Substanzflecke. Nach dem Einengen und Behandeln mit Chloroform wurde der Belichtungsrückstand präparativ durch PSC mit dem Fließmittelgemisch Chloroform/Methanol (5:1) aufgetrennt. Es wurden drei Zonen abgenommen und mit Ethylacetat eluiert. Die gelbe, sehr breite Zone 3 ( $R_f$  = 0.66-0.84, 180 mg) bestand aus Edukt **155** und Dihydrotriazin **159** im molaren Verhältnis 6.5:1. Die Bestimmung des molaren Verhältnisses erfolgte durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Die Suche nach einem geeigneten Fließmittel, blieb unter dem Austesten verschieden polarer Mischungen, die bis zu drei Komponenten enthielten, ohne Erfolg.

Aus Zone 1 ( $R_f$  = 0.03-0.14) wurden 3 mg und aus Zone 2 ( $R_f$  = 0.29-0.41) 11 mg isoliert. In den erhaltenen Rückständen lagen jeweils Edukt sowie eine weitere Verbindung vor. Deren Trennung mißlang in einer zweiten PSC mit dem Laufmittel der ersten PSC. Es wurden zwei Zonen eluiert. In den 3 mg der Zone 1 ( $R_f$  = 0.22-0.28) lag Edukt neben einer weiteren Verbindung vor, Zone 2 ( $R_f$  = 0.69-0.76) bestand aus 3 mg (0.01 mmol) Edukt **155**. Mit den 3 mg des Edukts **155** der Zone 2 der zweiten PSC berechnen sich aus den ermittelten molaren Verhältnissen von Edukt zu Dihydroverbindung **159** der Zone 3 der ersten PSC insgesamt 159 mg (0.51 mmol) nicht umgesetzten Triazins **155**. Dies entspricht einem Umsatz von 36% (0.29 mmol).

Das Massenspektrum der Zone 1 läßt auf das Vorliegen von Dihydrotriazin **159** neben Triazin **155** schließen. Signale der möglichen Triazole **160** und **161** oder anderer Fünfringe sind nicht auszumachen.

### Zone 1 aus der zweiten PSC

**MS (70 eV, 160 °C):**  $m/z$  (%) = 313.1 ( $M^+$ , 100), 310.9 (13), 308.0 (23), 298.1 (19), 296.9 (37.7), 283.2 (10), 209.1 (19), 179.1 (71), 152.2 (12), 106.2 (95), 78.0 (48), 77.1 (15), 51.2 (20)

### Zone 3 aus der ersten PSC

**500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** Signale der Ausgangsverbindung **155**:  $\delta$  = 8.95 (dm, <sup>3</sup>J = 4.80 Hz, 1H), 8.73 (d, <sup>3</sup>J = 7.88 Hz, 1H), 8.55 (dm, <sup>3</sup>J = 4.84 Hz, 1H), 8.07 (dm, <sup>3</sup>J = 7.78 Hz, 1H), 7.96 (tm, <sup>3</sup>J = 7.77 Hz, 1H), 7.90 (tm, <sup>3</sup>J = 7.73 Hz, 1H), 7.63 (dm, <sup>3</sup>J = 8.12 Hz, 2H), 7.52-7.49 (m, 1H), 7.47- 7.42 (m, 1H), 7.38-7.33 (m, 3H) ppm, Signale von Dihydrotriazin **159**:  $\delta$  = 10.24 (s, 1H, N-H), 8.60 (tm, <sup>3</sup>J = 3.74 Hz, 2H, Aromaten-H), 8.32 (dm, <sup>3</sup>J = 7.95 Hz, 1H, Aromaten-H), 8.12 (d, <sup>3</sup>J = 8.02 Hz, 1H, Aromaten-H), 7.81 (tm, <sup>3</sup>J = 7.78 Hz, 1H, Aromaten-H), 7.69 (tm, <sup>3</sup>J = 7.77 Hz, 1H, Aromaten-H), 7.47 (d, <sup>3</sup>J = 6.75 Hz, 2H, Aromaten-H), 7.40 (m, 1H, Aromaten-H), 7.28-7.20 (m, 4H, Aromaten-H), 6.60 (s, 1H) ppm

## 5.11 Quantenausbeutebestimmung für die Photoreaktion von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in Triethylamin und Diethylamin

Die Quantenausbeute  $\Phi$  ist ein Maß für die Effizienz einer Photoreaktion und wird hier als Verbrauch von mmol Edukt/ mmol eingestrahelter Lichtquanten [mEinstein] definiert.

Die Stoffmenge des Eduktes **14** wurde mittels HPLC bestimmt.



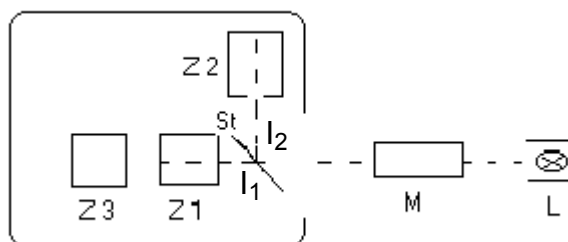
Als mobile Phase wurde ein Lösemittelgemisch aus 68% Acetonitril und 32% Wasser verwendet. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug 0.9 mL/Min. Das Injektionsvolumen betrug jeweils 5  $\mu$ L. In dem verwendeten System lag die Retentionszeit für **14** bei  $t_R = 17$  Minuten.

Die nicht umgesetzte Eduktstoffmenge wurde nach Dreifachbestimmung der Flächeneinheit graphisch anhand der Kalibriergeraden  $y = ax + b$  (a: Steigung, b: Ordinatenabschnitt), unter Berücksichtigung des entsprechenden Verdünnungsfaktors ermittelt.

Um die Kalibriergerade zu erstellen, wurden folgende Lösungen aus 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in Tetrahydrofuran chromatographiert:  $c_1 = 3.30 \cdot 10^{-4}$  mol/L,  $c_2 = 1.08 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $c_3 = 1.49 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $c_4 = 1.79 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $c_5 = 2.37 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $c_6 = 4.71 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Aufgetragen wurde die Flächeneinheit FE (y) gegen die Konzentration c [mol/L] (x) von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**).

Die Steigung lautet  $a = 1.15 \cdot 10^9$  FE $\cdot$ L $\cdot$ mol $^{-1}$ .

Die eingestrahlte Lichtmenge wurde mit Hilfe des Ferrioxalataktinometers nach *Hatchard* und *Parker*<sup>80)</sup> bestimmt. Der apparative Aufbau läßt sich schematisch folgendermaßen darstellen:



**Abbildung 5-1** Schematische Zeichnung der Versuchsanordnung zur Aktinometrie,  
 $Z_1, Z_2, Z_3$  = Quarzglaszellen,  $I_1$  und  $I_2$  = Strahlengänge,  $St$  = Strahlenteiler,  
 $M$  = Monochromator,  $L$  = Strahlungsquelle

Folgende Lösungen wurden benötigt: A) 0.1 prozentige Lösung 9,10-Phenanthrolinmonohydrat; B) Acetatpuffer aus 49.3 g wasserfreiem Natriumacetat in 600 mL Wasser und 360 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $c(1/2) = 1 \text{ mol/L}$ ), aufgefüllt auf 1000 mL; C) Ferrioxalat-Lösung aus 2.95 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 600 mL Wasser gelöst, versetzt mit 100 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $c(1/2) = 1 \text{ mol/L}$ ) und auf 1000 mL aufgefüllt.

Das Bereiten dieser Lösungen und alle daran anschließenden Operationen erfolgten bei gelbem Dunkelkammerlicht.

In einem Vorversuch wurde das Verhältnis  $I_1/ I_2$  bestimmt. Dazu wurden die Meßzellen Z1 und Z2 mit je 75 mL und Z3 mit 50 mL Ferrioxalat-Lösung aus einer Standbürette befüllt und 90 Minuten belichtet.

Die eingestrahlte Lichtmenge wurde photometrisch über die in der Ferrioxalatlösung gebildete  $[\text{Fe}^{2+}]$  ermittelt. Die Kontrolle über die vollständige Absorption der eingestrahlten Lichtmenge in Zelle 1 erfolgte mittels Zelle 3.

Es wurden Doppelbestimmungen durchgeführt. Dazu wurden 1-3 mL Aliquote der bestrahlten Lösungen aus Z1, Z2 und Z3 in einen 25 mL Meßkolben pipettiert und nacheinander mit 3 mL Lösung A und 2 mL Lösung B versetzt. Dann wurde bis zur Marke aufgefüllt und eine halbe Stunde stehen gelassen. Zur Blindwertbestimmung wurde mit 2 mL unbelichteter Ferrioxalatlösung ebenso verfahren.

Die Extinktion wurde bei 510 nm gegen Wasser bestimmt und gegebenenfalls der Blindwert subtrahiert. Die  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration wurde graphisch einer vorhandenen Kalibriergeraden entnommen.

Anhand der Extinktionen berechnet sich unter Berücksichtigung der Aliquote der Faktor zu  $I_1/ I_2 = 9.8$ .

Die Bestimmung der Quantenausbeute [mmol/ mE] verlief folgendermaßen. In der mit Stickstoff gespülten Zelle 1 war die Lösung aus Triazin (**14**) und Amin bzw. aus Triazin (**14**) und 10%iger Aminlösung in Cyclohexan enthalten. Die Konzentration war so gewählt, daß sämtliches Licht des Strahlengangs  $I_1$  von

der Lösung absorbiert wurde, jedoch die Umsätze 20% nicht überstiegen, um Lichtabsorption der gebildeten Produkte zu vermeiden. In Zelle 2 und Kontrollzelle 3 befanden sich definierte Volumina Ferrioxalatlösung. Die Belichtungszeit wurde so gewählt, daß die Extinktionen zwischen 0.2 und 0.7 lagen.

Nach Ermittlung der  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration erhält man die in Zelle 2 eingestrahlte Lichtmenge [mE] aus folgender Gleichung:

$$\frac{\text{Eingestrahlte Lichtmenge [E]}}{\text{Zeiteinheit}} = \frac{\text{Volumen d. belichteten Ferrioxalatlg.} * 25 * [\text{Fe}^{2+}]}{\text{Aliquot} * 1.21 * \text{Belichtungszeit}} \quad (5-1)$$

1.21 ist der Betrag der Quantenausbeute bei 366 nm.

Die Multiplikation mit dem zuvor ermittelten Faktor  $I_1 / I_2 = 9.8$  liefert die in Zelle 1 eingestrahlte Lichtmenge [mE].

In der nachfolgenden Tabelle sind die Daten der einzelnen Versuche zur Quantenausbeutebestimmung aufgeführt.

**Tabelle 5-2** Zusammenfassung der Versuche zur Quantenausbeutebestimmung

	100% TEA	10% TEA in C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	100% DEA	100% DEA
Belichtungszeit [min]	90	90	90	165
V ([Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup> ) [mL]	75	75	75	75
n(Fe <sup>2+</sup> )[μmol]/25 mL	0.29	0.33	0.29	0.60
Aliquot [mL]	3	3	3	3
eingestrahlte Lichtmenge [mE]/ Zelle1	0.059	0.067	0.059	0.120
n <sub>0</sub> [mmol]	0.067	0.067	0.064	0.067
c <sub>0</sub> [mmol/mL]	8.9·10 <sup>-4</sup>	8.9·10 <sup>-4</sup>	8.5·10 <sup>-4</sup>	8.9·10 <sup>-4</sup>
Flächeneinheiten	1.30·10 <sup>6</sup>	1.38·10 <sup>6</sup>	1.22·10 <sup>6</sup>	1.28·10 <sup>6</sup>
Verdünnungsfaktor	50	50	60	60
n <sub>90</sub> [mmol]	0.057	0.060	0.064	0.067
Umsatz [mmol]	0.010	0.0065	—	—
Umsatz [%]	15	10	—	—
Φ <sub>Uml.</sub> [mmol/mE]	0.17	0.10	—	—

## 5.12 UV-spektroskopische Verfolgung von Photoreaktionen

### 5.12.1 UV-spektroskopische Verfolgungen der Photoreaktionen von **14** in TEA und DEA

Die eingewogenen Mengen **14** wurden im 10 mL Meßkolben mit TEA oder DEA gelöst und bis zur Eichmarke aufgefüllt. Der aliquote Teil von 1 mL wurde abgenommen und in einem weiteren 10 mL Meßkolben mit dem entsprechenden Amin aufgefüllt. Tabelle 5-3 führt die Einwaagen und Konzentrationen auf.

**Tabelle 5-3** Einwaagen und Konzentrationen von **14** in TEA und DEA

Amin	m [mg]	$\beta$ [g·L <sup>-1</sup> ]	c [mol·L <sup>-1</sup> ]
TEA	3.2	0.032	$1.03 \cdot 10^{-4}$
DEA	3.4	0.034	$1.10 \cdot 10^{-4}$

Die Lösungen wurden in einer verschließbaren Meßküvette belichtet, deren Schichtdicke  $d = 1$  cm betrug. Die Küvetten standen in 3 cm oder 6 cm Abstand zum wassergekühlten Tauchschaft. Die Gesamtbelichtungszeit und Zahl der Messungen richtete sich nach der zeitlichen Änderung des Reaktionsverlaufs.

Die Belichtungen erfolgten mit und ohne Sperrfilter 613 oder Sperrfilter 614 der Firma Schott.

**Tabelle 5-4** Wellenlängen bezüglich ausgesuchter Transmissionswerte und verwendeter Filter

	Filter 613, $\lambda$ [nm]	Filter 614, $\lambda$ [nm]
1% Transmission	320	360
10% Transmission	330	380
50% Transmission	ca. 355	ca. 400

### 5.12.2 UV-spektroskopische Verfolgung der Belichtung von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in TEA unter Variation der Triethylaminkonzentration

Lösungen von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) mit der Konzentration  $c = 1.07 \cdot 10^{-4}$  mol/L in dem Lösemittelgemisch Triethylamin/Cyclohexan wurden in eine Quarzglasküvette der Schichtdicke 1 cm gefüllt und diese im stets gleichen, möglichst geringen Abstand zum wassergekühlten Tauchschaft der Belichtungsapparatur gestellt und belichtet. Zu definierten Zeiten wurden UV-Spektren aufgenommen.

Die verwendeten Lösemittelgemische hatten folgende Zusammensetzung:

w (TEA):100 = 100, 90, 71, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5% in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>.

Die nachfolgende Tabelle 5-5 führt die Extinktionen ( $\lambda = 310 \text{ nm}$ ) der verwendeten Belichtungslösungen bei verschiedenen Belichtungszeiten auf.

**Tabelle 5-5** Extinktionen ( $\lambda = 310 \text{ nm}$ ) in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung und Belichtungszeit

Zeit [Min]	w (TEA)·100% in C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> .									
	100	90	71	60	50	40	30	20	10	5
0	1.6120	1.5551	1.6458	1.7635	1.6581	1.5884	1.6448	1.6878	1.6797	1.6553
0.5	.6691	.65084	.64369	.81791	.83792	.85114	.84937	1.0568	1.2049	1.3567
1.0	.31188	.39950	.42077	.51964	.60723	.51919	.60333	.72172	.81139	.97773
1.5	.22469	.25199	.30280	.40040	.40038	.40172	.48983	.59038	.63609	.73987
2.5	.11991	.15441	.22586	.30235	.29959	.32515	.41268	.47155	.51037	.58073
4.0	.05909	.089965	.16591	.24234	.23995	.27918	.34505	.39025	.43421	.48533

### 5.12.3 UV-spektroskopische Verfolgung des Eduktumsatzes in Abhängigkeit von der Lichtintensität am Beispiel von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**)

Um eine Aussage über die Abhängigkeit des Eduktumsatzes von der Lichtintensität  $I$  zu treffen, kann man die Belichtungszeit  $t$ , nach der ein definierter Stoffumsatz erfolgt ist, und das Quadrat des Abstandes  $r^2$  auf Proportionalität prüfen.

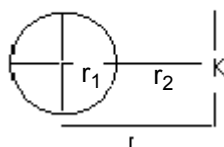
$$\text{Es gilt:} \quad I \sim r^{-2} \quad (3-1)$$

$$t \sim r^2 \quad (3-2).$$

Dazu wurden Lösungen von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in Triethylamin und Diethylamin in 1 cm tiefe Quarzglasvetten gefüllt und in den Abständen  $r$ ,  $2r$  und  $4r$  von der Lichtquelle der Belichtungsapparatur gestellt und belichtet.

Von den belichteten Lösungen wurde zu definierten Zeitpunkten UV-Spektren aufgenommen. Nach Auftragung der Extinktion gegen die Zeit [Min] konnte man den Zeitpunkt ermitteln, zu dem die Extinktion auf die Hälfte des Anfangswertes ( $E_{1/2}$ ) abgesunken war. Nun konnte ermittelt werden, in welcher numerischen Beziehung Belichtungszeit  $t$  und Abstandsquadrat  $r^2$  stehen.

In der Abbildung 5-2 ist schematisch die Anordnung der Küvette zur Strahlungsquelle gezeigt.



**Abbildung 5-2**  $r_1$  = Radius des Tauchschachts,  $r_2$  = Abstand der Küvette zum Tauchschacht,  $K$  = Standort der Küvette,  $r = r_1 + r_2$  = Entfernung der Küvette von der Strahlungsquelle

Der Abstand  $r$  setzt sich aus  $r_1$  und  $r_2$  zusammen:  $r = r_1 + r_2$  (5-2)

Abstand  $r_2$  ist direkt meßbar,  $r_1$  berechnet sich aus dem gemessenen Umfang  $U$  des Tauchschachts:

$$r_1 = U / 2\pi \quad (5-3)$$

**Tabelle 5-6** Daten zur Berechnung von Abstand  $r$

U [cm]	$r_1$ [cm]	$r_2$ [cm]	$r$ [cm]
12.2	1.94	1.5	3.45

Die im Experiment gewählten Abstände der Küvette zur Lichtquelle sind in Tabelle 5-7 angegeben.

**Tabelle 5-7** Abstände zwischen Küvette und Lichtquelle

r [cm]	2r [cm]	4r [cm]
3.45	6.90	13.8

In Tabelle 5-8 sind die Versuchsdaten der Belichtung von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in Triethylamin ( $c(\mathbf{14}) = 1.07 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) zusammengefaßt.

**Tabelle 5-8** Zeiten für  $E_{1/2}$  der verschiedenen Abstände bei Belichtung in TEA,  $\lambda = 310 \text{ nm}$ 

Abstand	E	$E_{1/2}$	t [min]	Zeitfaktor
r	1.47	0.74	0.5	—
2r	1.50	0.75	0.75	1.5
4r	1.46	0.78	2.5	5

In Tabelle 5-9 sind die Versuchsdaten der Belichtung von 3,5,6-Triphenyl-1,2,4-triazin (**14**) in Diethylamin ( $c(\mathbf{14}) = 1.03 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) zusammengefaßt.

**Tabelle 5-9** Zeiten für  $E_{1/2}$  bei verschiedenen Abständen bei Belichtung in DEA,  $\lambda = 310 \text{ nm}$ 

Abstand	E	$E_{1/2}$	t [min]	Zeitfaktor
r	1.45	0.73	4.6	—
2r	1.48	0.74	15.6	3.4
4r	1.47	0.74	77.4	16.8

Die erforderliche Zeit, um die Hälfte des Stoffes umzusetzen, sind für beide Amine und für die drei untersuchten Abstände aus Tabelle 5-10 ersichtlich.



**Tabelle 5-10** Vergleich der Zeiten bei Verwendung von TEA und DEA für  $E_{1/2}$ 

Abstand	TEA, t [min]	DEA, t [min]	Zeitfaktor
r	0.5	4.6	10
2r	0.75	15.6	21
4r	2.5	77.4	31

## 6 Literaturverzeichnis

- 1) H. G. O. Becker, „Einführung in die Photochemie“, 3. neu bearbeitete Auflage, DVW, Leipzig, **1991**, a) S. 372, b) S. 458
- 2) S. G. Cohen, A. Parola, G. H. Parsons, jr., *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 141-161
- 3) N. C. Yang, J. Libman, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5783-5784
- 4) F. D. Lewis, C. D. Reddy, S. Scheider, M. Gahr, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6465-6466
- 5) F. D. Lewis, C. D. Reddy, S. Scheider, M. Gahr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3498-3506
- 6) H. Aoyama, J. Sugiyama, M. Yoshida, H. Hatori, A. Hosomi, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3037-3041
- 7) W. Adam, J. N. Moorthy, W. M. Nau, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6749-6756
- 8) S. Bertrand, N. Hoffmann, J.-P. Pete, *Tetrahedron Letters* **1999**, 3173-3174
- 9) M. Goetz, V. Zubarev, G. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5347-5348
- 10) D. Döpp, D. Müller, K.-H. Sailer, *Tetrahedron Letters* **1974**, *24*, 2137-2140
- 11) D. Döpp, D. Müller, *Recueil - J. Roy. Neth. Chem. Soc.* **1979**, *98*, 297-302

- 
- 12) a) L. Boilet, G. Burdzinski, G. Buntinx, C. Lefumeux, O. Poizat, *J. Phys. Chem., A* **2001**, *105* (45), 10271-10277  
b) M. Castella-Ventura, E. Kassab, G. Buntinx, O. Poizat, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4682-4689
- 13) G. E. Lawson, A. Kitaygorodskiy, Y.-P. Sun, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5913-5920
- 14) W. Schroth, J. Andersch, H.-D. Schädler, R. Spitzner, *Chem.-Ztg.* **1989**, *113* (9), 261-271
- 15) K. Hutmacher, F. Hübner, "1,3,5-Triazines", in *Methods of Organic Chemistry, (Houben-Weyl) E 9 c*, Thieme, Stuttgart, **1998**, 667-796
- 16) H. Neunhoeffer, "1,2,4-Triazines", in *Methods of Organic Chemistry, (Houben-Weyl) Volume E 9 c*, Thieme, Stuttgart, **1998**, 582-666
- 17) H. Neunhoeffer, "1,2,3-Triazines", in *Methods Of Organic Chemistry, (Houben-Weyl) Volume E 9 c*, Thieme, Stuttgart, **1998**, 530-581
- 18) A. Lablache-Combier, "Photoisomerisation of Six-membered Heterocyclic Compounds", in *Photochemistry of Heterocyclic Compounds*, O. Buchardt, Ed., Wiley, New York, **1976**, 207
- 19) S. T. Reid, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1982**, *30*, 239-317
- 20) H. Neunhoeffer, G. Pieschel, unveröffentlichte Ergebnisse
- 21) D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259-271

- 22) H. Görner, D. Döpp, A. Dittmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1723-1733
- 23) A. Weller, *Z. Phys. Chem.* **1982**, 133, 93-98
- 24) C. Laurence, P. Nicolet, M. T. Dalati, J.-L. M. Abboud, R. Notario, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5807-5816
- 25) A. J. Bard, H. Lund, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements Volume XV*, Marcel Dekker New York and Basel, **1984**, 6-8
- 26) J. Nagy, R. Rapp, M. Alexovics, D. Döpp, J. Nyitrai, U. Záhorszky, H. Röttele, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 661-665
- 27) R. Rapp, *Dissertation*, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, **1991**
- 28) J. Nagy, J. Nyitrai, P. Kolonits, K. Lempert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 3267-3274
- 29) J. Nagy, A. Horváth, A. Szöllösy, J. Nyitrai, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 685-689
- 30) Z. Madarász, C. Hertelendi, J. Nagy, J. Fekete, M. Kajtár-Perendy, J. Nyitrai, *ACH-Models Chem.* **1999**, 136 (4), 393-405
- 31) W. A. F. Mostafa, Ph D Thesis, Ain Shams University, Kairo, **1997**
- 32) J. Pinson, J. P. M'Packo, N. Vinot, J. Armand, P. Bassinet, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 1581-1590
- 33) R. Metze, G. Scherowsky, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2481-2486

- 
- 34) C. M. Atkinson, H. D. Cossey, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1628-1635
- 35) J. T. A. Boyle, M. F. Grundon, M. P. Scott, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 207-212
- 36) A. Mustafa, A. K. Mansour, H. A. A. Zaher, *J. Prakt. Chem.* **1971**, 313, 699
- 37) E. A. Chandross, G. Smolinski, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 13, 19-22
- 38) E. M. Burgess, J. P. Sanchez, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 176-178
- 39) E. M. Burgess, J. P. Sanchez, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 940-948
- 40) G. L. Closs, A. M. Harrison, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1051-1052
- 41) B. M. Adger, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 45-52
- 42) C. W. Rees, R. C. Storr, P. J. Whittle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 411-412
- 43) C. W. Rees, R. C. Storr, P. J. Whittle, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4647-4650
- 44) H. Neunhoeffer, "Chemistry of 1,2,3-Triazines and 1,2,4-Triazines, Tetrazines and Pentazines" in *Chemistry of Heterocyclic Compounds* Volume 33, Paul. F. Wiley, Hrsg., Wiley, New York, **1978**, 1
- 45) A. Ohsawa, H. Arai, H. Ohnishi, H. Igeta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1182-1183

- 46) A. Ohsawa, H. Arai, H. Ohnishi, T. Kaihoh, T. Itoh, K. Yamaguchi, H. Igeta, Y. Iitaka, *Yakugaku Zasshi* **1985**, *105*, 1122, *Chem. Abstr.* **1987**, *106*, 18495g
- 47) H. Ohnishi, A. Ohsawa, H. Arai, Y. Abe, H. Igeta, *Heterocycles* **1981**, *16*, 163
- 48) H. Arai, A. Ohsawa, H. Ohnishi, H. Igeta, *Heterocycles* **1982**, *17*, 317-320
- 49) H. Neunhoeffer, M. Clausen, H.-D. Vötter, H. Ohl, C. Krüger, K. Angermund, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1732-1751
- 50) T. Itoh, K. Nagata, M. Okada, A. Ohsawa, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7193-7196
- 51) H. N. E. Stevens, M.F. G. Stevens, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 2308-2312
- 52) T. Kobayashi, N. Murata, M. Nitta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 3062-3064
- 53) H. Yamada, H. Shizuka, S. Sekiguchi, K. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 238-239
- 54) J. Nagy, Z. Madarász, R. Rapp, A. Szöllösy, J. Nyitrai, D. Döpp, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 281-290
- 55) H. L. Nyquist, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 784
- 56) Yu. A. Azev. O. L. Gusel'nikova, N. A. Klyuev, S. V. Shorshnev, V. L. Rusinov, O. N. Chupakin, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1995**, *31*, 1418, *Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 114567

- 
- 57) A. Dittmann, *Diplomarbeit*, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, **1999**
- 58) J. Nagy, J. Nyitrai, I. Vágó, G. I. Csonka, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5824-5830
- 59) A. de Meijere, V. Chaplinski, F. Gerson, P. Merstetter, E. Haselbach, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6951-6959
- 60) G. P. Gardini, J. Bargon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 757-758
- 61) U. C. Yoon, P. S. Marino, R. S. Givens, B. W. Atwater, "Photoinduced Electron Transfer Chemistry of Amines and Related Electron Donors" in *Advances in Electron Transfer Chemistry Volume 4*, **1994**, 117-205
- 62) D. Griller, J. A. Howard, P. R. Marriott, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 619-623
- 63) a) K.-O. Hiller, B. Masloch, M. Göbl, K.-D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2734-2743
- b) K.-O. Hiller, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3682-3688
- c) K. Bobrowski, C. Schöneich, J. Holcman, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 975-980
- 64) D. D. M. Wayner, D. J. McPhee, D. Griller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 132-137
- 65) H. Klaukien, M. Lehnig, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *84*, 221-225

- 66) J. Barltrop, A. C. Day, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 177-179
- 67) D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, 80<sup>th</sup> Ed. **1999-2000**, 10-186 und 10-189
- 68) S. Kwee, H. Lund, *Acta. Chim. Scand.* **1969**, 23, 2711-2716
- 69) G. A. Davis, J. D. Gresser, P. A. Carapellucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2179-2182
- 70) C. A. Ramsden, H. L. Rose, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 16, 2319
- 71) E. C. Taylor, D. M. Sobieray, *Tetrahedron* **1991**, 46, 9522
- 72) J. A. Barltrop, *Pure Appl. Chem.* **1973**, 33, 179
- 73) F. Hibbert, R. J. Sellens, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 399-402
- 74) J. H. Boyer, R. Selvarajan, *J. Heterocycl. Chem.* **1969**, 6, 503-506
- 75) S.-K. Kang, W.-Y. Kim, *Synth. Comm.* **1998**, 28, 3743- 3749
- 76) R. D. Chambers, J.R. Maslakiewicz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 1005-1006
- 77) G. Mann, H. M. Muchall, „Cyclobutenes: Synthesis“ in *Carbocyclic Three- and Fourmembered Ring Compounds (Houben-Weyl)* Volume E 17 f, Thieme, Stuttgart, **1997**, 682
- 78) P. Roffey, J. P. Verge, *Heterocycl. Chem.* **1969**, 6, 497-502



- 
- 79) G. Seitz, W. Overheu, *Chem. Ztg.* **1979**, *103*, 230-231
- 80) C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **1956**, *235*, 518-536
- 81) H.-D. Scharf, J. Fleischhauer in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* 4.Auflage, Band IV/ 5a Photochemie Teil 1, Thieme, Stuttgart, **1975**, 21-27
- 82) D. D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin: *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press, Oxford, 2nd Ed. **1980**
- 83) H. Neunhoeffer, H.-D. Vötter, H. Ohl, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3695- 3703
- 84) T. V. Saraswathi, V. R. Srinivasan, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1043-1051
- 85) P. Tavs, H. Sieper, H. Beecken, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *704*, 150-160
- 86) C. I. Lim, S. H. Pyo, T. Y. Kim, E. S. Yim, B. H. Han, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1995**, *16*, 374-377
- 87) W. A. Butte, F. H. Case, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4690-4692
- 88) D. J. Hart, K. Kanai, D. G. Thomas, T.-K. Yang, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 289-294
- 89) M. Takahashi, Y. Hikita, M. Fukui, *Heterocycles* **1989**, *29*, 1379-1382
- 90) F. W. Swamer, G. A. Renolds, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1950**, *16*, 43
- 91) D. Davidson, M. Weiss, M. Jelling, *J. Org. Chem.* **1937**, *2*, 319



## Lebenslauf

### **Persönliche Daten:**

Name: Andrea Dittmann, geb. Tilch  
Geburtsdatum: 26.01.1971  
Geburtsort: Moers

Eltern: Manfred Tilch,  
Johanna Tilch, geb. Straßburger

Familienstand: verheiratet seit dem 15.08.1996  
Ehemann: Guido Dittmann

### **Schulische und berufliche Ausbildung:**

1977-1981 Besuch der Gemeinschaftsgrundschule Eichendorff in Moers

1981-1987 Besuch der Geschwister-Scholl-Realschule in Moers mit dem Abschluß der Fachoberschulreife

1987-1990 Besuch des Gymnasiums Adolfinum in Moers mit dem Abschluß der Allgemeinen Hochschulreife

August 1990 Ausbildung zur Chemielaborantin bei der Bayer AG  
bis Juni 1993 in Uerdingen

Juni 1993 Abschlußprüfung

Ab WS 1993/94 Diplomstudiengang Chemie an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg

Dezember 1995 Diplom-Vorprüfung

Juli 1998 Diplom-Hauptprüfung

September 1998 Diplomarbeit im Fachgebiet Organische Chemie  
bis März 1999 bei Herrn Prof. Dr. D. Döpp

April 1999 Beginn der Dissertation im Fachgebiet Organische Chemie bei Herrn Prof. Dr. D. Döpp und Aufnahme der Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg