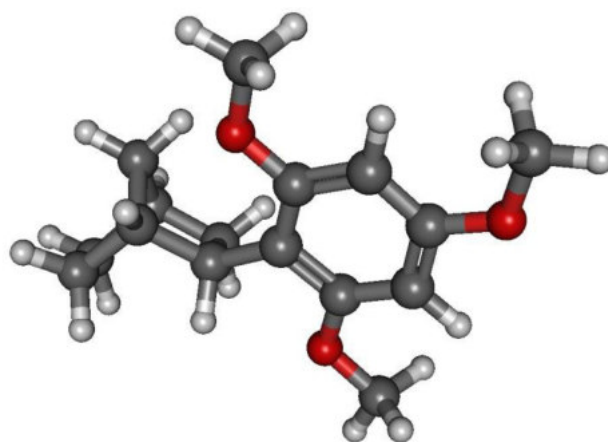

**Theoretische und experimentelle Studien
zur Erzeugung sekundärer
Carbokationen mithilfe photolabiler
Vorläuferverbindungen**



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

durchgeführt am Institut für Organische Chemie
Universität Hamburg

vorgelegt von
Bastian René Wulff

2019

Datum der Druckfreigabe: 10.05.2019

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 2014 bis Januar 2019 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Julia Rehbein am Institut für Organische Chemie, Department Chemie der Universität Hamburg.

Gutachter:
Prof. Dr. Julia Rehbein
Prof. Dr. Ralph Holl

Tag der Disputation: 10.05.2019

a veces viento

Abkürzungsverzeichnis

ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl	MSA	Methylsulfonsäure
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl	NDE	nicht-statistisch dynamische Effekte
ACN	Acetonitril	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
BDE	<i>bond dissociation energy</i>	PCM	<i>polarisable continuum model</i>
BOMD	Born-Oppenheimer <i>molecular dynamics</i>	PE	Petrolether
CI	<i>conical intersection</i>	Prec.	<i>precursor</i>
d	Dublett	q	Quartett
DFT	Dichtefunktionaltheorie	R _f	Retentionsfaktor
Et ₂ O	Diethylether	RPB	Reaktionspfad-Bifurkation
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>	RSE	Radikalstabilisierungsenergie
HFIP	Hexafluoroisopropanol	s	Singulett
HRMS	<i>high resolution mass spectrum</i>	SCF	<i>self consistent field</i>
IBX	Iodoxybenzoesäure	SET	<i>single electron transfer</i>
IR	Infrarot	sept	Septett
IC	<i>internal conversion</i>	t	Triplett
IRC	<i>intrinsic reaction coordinate</i>	TD-DFT	<i>time dependent density functional theory</i>
ISC	<i>intersystem crossing</i>	TFA	Trifluoressigsäure
IVR	<i>intramolecular vibrational energy redistribution</i>	TFE	Trifluorethanol
LFP	<i>laser flash photolysis</i>	THF	Tetrahydrofuran
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>	TMB	Trimethoxybenzol
m	Multiplett	TMS	Tetramethylsilan
MD	Molekularynamik	TRIR	<i>time-resolved infrared spectroscopy</i>
Me	Methyl	TS	<i>transition state</i>
MECP	<i>minimum energy crossing point</i>		
MeOAc	Methylacetat		
MEP	<i>minimum energy path</i>		
MS	Massenspektrometrie		



Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
1. Theoretischer Teil.....	1
1.1 Nicht-klassische Reaktionsszenarien und dynamische Effekte: Chemie abseits des Pfades der minimalen Energie.....	1
1.1.1 Reaktionspfad-Bifurkationen	2
1.1.2 Nicht-statistisch dynamische Effekte	9
1.2 Sekundäre Carbokationen als potentielle Bifurkationspunkte	15
1.2.1 Die Rolle sekundärer Carbokationen in der Biosynthese von Terpenen	15
1.2.2 Das Norbornyl-Kation	18
1.3 Photochemische Erzeugung von Carbokationen und weiterer reaktiver Intermediate	19
1.3.1 Photophysikalische und photochemische Prozesse.....	19
1.3.2 Konische Überschneidungen	20
1.3.3 Photochemische Erzeugung von Carbokationen aus geeigneten Vorläufer-Verbindungen durch statische und zeitaufgelöste Verfahren	20
1.3.4 Arten von Vorläufer-Verbindungen zur photochemischen Freisetzung von Carbokationen.....	21
1.3.5 Anregungs-Abfrage-Experiment und zeitaufgelöste Spektroskopie	22
1.4 Oxadiazoline als Vorläufer reaktiver Intermediate	23
1.5 Phenylether als Vorläufer-Verbindungen zur photochemischen Erzeugung von Kationen... 26	
1.5.1 Photochemie von Alkyl-Phenylethern.....	27
1.5.2 Abgangsgruppen für heterolytische Fragmentierung	29
1.6 Grundlagen der Computerchemie	30
1.6.1 Molekulare Mechanik.....	31
1.6.2 <i>Ab initio</i> und Semiempirik	31
1.6.3 Dichtefunktional-Theorie	32
1.6.4 Zeitabhängige Dichtefunktional-Theorie.....	32
1.6.5 Lösungsmittelmodelle: Explizite versus implizite Beschreibung.....	32
1.6.6 Born-Oppenheimer-molekulardynamische Simulationen	33
2. Aufgabenstellung und Motivation	34
3. Computerchemische Untersuchungen zur Reaktivität von Bornyl- und Fenchyl-Kation	37

3.1 Bornyl-Kation.....	38
3.1.1 Bornyl-Kation, MD-Simulationen in der Gasphase	39
3.1.2 Bornyl-Kation, PCM	42
3.1.3 Einfluss von Lösungsmittel und Temperatur auf spezifische Reaktionsereignisse	47
3.1.4 Zusammenfassung.....	51
3.2 Fenchyl-Kation.....	52
3.2.1 Fenchyl-Kation, MD-Simulationen in der Gasphase.....	52
3.2.2 Fenchyl-Kation, PCM	54
3.2.3 Zusammenfassung.....	56
3.3 Vergleich der Eigenschaften in der Gasphase und in Lösung	57
4. Oxadiazoline	60
4.1 Synthese	60
4.1.1 Synthese von Norbornyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin	61
4.1.2 Partielle Isomerentrennung des Norbornyl-Oxadiazolins.....	61
4.1.3 Synthese deuterierter Derivate des Norbornyl-Oxadiazolins	62
4.1.4 Synthese von Bornyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin	64
4.1.5 Synthese von Fenchyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin	64
4.1.6 Synthese von 5'-Phenyl-Norbornyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin	65
4.1.7 Synthese weiterer Oxadiazolin-Derivate.....	66
4.2 Spektroskopische und Photophysikalische Eigenschaften.....	67
4.2.1 UV/Vis-Absorptionspektren	67
4.2.2 Infrarot-Spektroskopie	72
4.2.3 Raman-Spektroskopie	72
4.3 Thermische Fragmentierung: Computerchemische Untersuchungen.....	72
4.3.1 [3+2]-Cycloreversion zu Diazoalkan und Methylacetat	74
4.3.2 Cycloreversion zu Keton und 1-Diazo-1-methoxyethan	80
4.3.3 Fragmentierung zu Ylid und Distickstoff	81
4.3.4 Konzertierte Fragmentierung und Umlagerung.....	83
4.3.5 Zusammenfassung.....	84
4.4 Photochemische Fragmentierung: Computerchemische Untersuchungen.....	84
4.4.1 PES-Scans.....	87
4.4.2 Zusammenfassung.....	91
4.5 Dissoziation des Diazoalkans: Computerchemische Untersuchungen	92

4.5.1 PES-Scan	94
4.5.2 MD-Simulationen	95
4.5.3 Zusammenfassung.....	98
4.6 Reaktion des Norbornylcarbans in Gegenwart eines Säureadditivs: Computerchemische Untersuchungen.....	99
4.6.1 <i>endo</i> -Übergangszustand, Gasphase	101
4.6.2 <i>endo</i> -Übergangszustand, PCM=ACN	101
4.6.3 <i>exo</i> -Übergangszustand, Gasphase	103
4.6.4 <i>exo</i> -Übergangszustand, PCM=ACN.....	104
4.6.5 Einfluss von Konfiguration und Lösungsumgebung auf die Produktverteilung ..	104
4.6.6 Zusammenfassung.....	105
4.7 Dissoziation des Diazonium-Ions: Computerchemische Untersuchungen	105
4.7.1 Norbornyl-Diazonium.....	106
4.7.2 Bornyl-Diazonium	115
4.7.3 Fenchyl-Diazonium	124
4.7.4 Vergleich der Reaktivität von Norbornyl-, Fenchyl- und Bornyl-Diazoniumionen	130
4.7.5 Nicht-klassischer Charakter der Übergangszustände: Einflussfaktor für die Existenz einer Bifurkation?	132
4.7.6 Zusammenfassung.....	134
4.8 Photochemische Erzeugung von Carbokationen und deren Nachweis mithilfe von 1,3,5-Trimethoxy-benzol als Abfangreagenz.....	136
4.8.1 Photolyse von Norbornyl-Oxadiazolin in Gegenwart von TMB.....	136
4.8.2 Photolyse von Bornyl- und Fenchyl-Oxadiazolin in HFIP in Gegenwart von TMB.....	139
4.8.3 Photolyse der Oxadiazoline in HFIP in Abwesenheit von TMB	142
4.8.4 Photolyse von Norbornyl-Oxadiazolin in Acetonitril.....	143
4.8.5 Vergleichsexperimente mit Adamantyl-Oxadiazolin.....	143
4.8.6 Nachweis und Vergleich der IR-spektroskopischen Eigenschaften der Diazoalkane mit Norbornyl-, Bornyl- und Fenchyl-Gerüst.....	144
4.8.7 Ergänzende computerchemische Untersuchungen	145
4.8.8 Zusammenfassung.....	147
4.9 Mechanistische und kinetische Untersuchungen zur Photoreaktion von Oxadiazolinen mit Norbornyl-, Bornyl- und Fenchyl-Gerüst.....	148
4.9.1 Norbornyl-Oxadiazolin	150
4.9.2 Bornyl-Oxadiazolin	168

4.9.3 Fenchyl-Oxadiazolin	176
4.9.4 Vergleich der reaktionskinetischen Eigenschaften von Norbornyl-, Bornyl- und Fenchyl-Oxadiazolin bei der Photolyse mit UV-B-Lampen	181
4.9.5 Zusammenfassung.....	184
4.10 Zeitaufgelöste Spektroskopie.....	188
4.10.1 Nanosekunden-Laserflashphotolyse.....	188
4.10.2 Zeitaufgelöste IR-Spektroskopie	208
4.10.3 Zusammenfassung.....	212
5. Phenylether	214
5.1 Synthese	214
5.1.1 Nebenprodukte der Ether-Synthesen	216
5.2 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften.....	217
5.3 Photochemische Experimente	220
5.3.1 Photolyse und UV/Vis-spektroskopische Verfolgung.....	221
5.3.2 Photolyse und ¹ H-NMR-spektroskopische Verfolgung.....	227
5.3.3 Imidatbildung versus Etherspaltung: Systematische Experimente und computerchemische Berechnungen	234
5.3.4 Zusammenfassung.....	236
5.4 LFP-Experimente	237
5.4.1 <i>p</i> -CN, Cyano-substituiert	238
5.4.2 <i>p</i> -H, unsubstituiert	242
5.4.3 <i>p</i> -Cl, Chlor-substituiert	243
5.4.4 Vergleich der LFP-Experimente und kinetische Auswertung.....	244
6. Synthese einer photolabilen Vorläufer-Verbindung zum tertiären Kation 242.....	247
6.1 Synthese	248
6.1.1 Synthese von 1-Methyl-norbornan-2-on und 1-Methyl-norbornan-2,3-dion	248
6.1.2 Synthese des Diazoketons.....	249
6.1.3 Wolff-Umlagerung und Synthese des Alkohols.....	250
6.1.4 Darstellung des 4-Nitrobenzoesäureesters.....	251
6.1.5 Einführung einer photolabilen Abgangsgruppe	252
7. Zusammenfassung und Ausblick.....	253
8. Summary and Perspective	256
9. Computerchemische Methoden	259

9.1 Allgemeine Angaben	259
9.2 Methoden und Basissätze	259
9.3 Lösungsmittelleffekte.....	260
9.3.1 HFIP als nicht-Standard-Eingabe für das PC-Modell.....	260
9.4 Potentialhyperflächen-Scans.....	261
9.5 MD-Simulationen	261
10. Experimenteller Teil.....	262
10.1 Allgemeine Angaben	262
10.1.1 Arbeitstechnik	262
10.1.2 Chemikalien.....	262
10.2 Analytik und verwendete Geräte	263
10.2.1 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR).....	263
10.2.2 Massenspektrometrie (MS).....	263
10.2.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS).....	263
10.2.4 Infrarot-Spektroskopie (IR) und zeitaufgelöste IR (TR-IR).....	263
10.2.5 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie und UV/Vis-Laserflash-Photolyse (LFP).....	264
10.2.6 Statische Photolyse	264
10.2.7 Chromatographie	264
10.3 Synthesen aus Kapitel 4.....	265
10.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von <i>N</i> -Acetylhydrazonen.....	265
10.3.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2-Methoxy-2-methyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolinen	269
10.3.3 Synthese von <i>exo</i> -2-Iodnorbornan (257)	279
10.3.4 Synthese von <i>exo</i> -2-(2,4,6-Trimethoxyphenyl)norbornan (181)	279
10.3.5 Synthese von <i>exo</i> -2-(1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropyl)oxynorbornan (185)	281
10.3.6 Synthese von <i>exo</i> -2-Norbornyl-(2,2,2-trifluoro)acetat (191).....	282
10.3.7 Synthese von 2-Isopropyl-2',4',6'-trimethoxy-5-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,1'-biphenyl (184)	283
10.3.8 Synthese von <i>exo</i> -2-Acetoxy-norbornan (258).....	284
10.3.9 Synthese von <i>exo</i> -2-Fenchylacetat (259)	284
10.4 Synthesen aus Kapitel 5.....	285
10.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-Norbornyl-Arylethern (209)	285
10.4.2 Synthese von 4-Isopropoxybenzonnitril (231)	291

10.4.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift der C-Alkylierung von Phenol-Derivaten zur Darstellung von Referenzverbindungen für Photo-Fries-Umlagerungsprodukte	291
10.4.4 Synthese von 4-CN-Imidat (225)	293
10.5 Synthesen aus Kapitel 6	294
10.5.1 Synthese von <i>exo</i> -2-Methyl- <i>endo</i> -norborneol (247)	294
10.5.2 Synthese von 1-Methyl- <i>exo</i> -2-Norbornylacetat (248)	294
10.5.3 Synthese von 1-Methyl- <i>exo</i> -2-norborneol (246)	295
10.5.4 Synthese von 1-Methyl-2-norbornanon (108)	296
10.5.5 Synthese von 1-Methyl-2,3-norbornandion (249)	296
10.5.6 Synthese von 1-Methyl-2,3-norbornandionmonotosylhydrazon (253)	297
10.5.7 Synthese von 1-Methyl-3-Diazonorbornan-2-on (245)	297
10.5.8 Synthese von Isopropyl-1-methylbicyclo[2.1.1]hexan-5-carboxylat (243)	298
10.5.9 Synthese von 2-(1-methylbicyclo[2.1.1]hexan-5-yl)propan-2-ol (240)	299
10.5.10 Synthese von 4-Nitrobenzoesäureester (256)	299
10.6 Kinetische Experimente und Produktanalysen aus Kapitel 4	301
10.6.1 Temperaturprofile des Rayonet RPR-100 Photoreaktors	301
10.6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Statische Photolyse der Oxadiazolin-Derivate zur Analyse der Reaktionsprodukte	302
10.6.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Statische Photolyse der Oxadiazoline zur kinetischen Verfolgung mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie	308
10.6.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Statische Photolyse der Oxadiazoline in deuterierten Lösungsmitteln zur kinetischen Verfolgung mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie	324
10.7 Photochemische Experimente aus Kapitel 5	385
10.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Statische Photolyse der Norbornyl-Phenylether (209) zur Analyse der Reaktionsprodukte	385
10.7.2 Thermische Kontrollexperimente mit den Norbornyl-Phenylethern (209)	388
10.7.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Statische Photolyse der <i>p</i> -Benzonitril-Derivate 227-232 zur Analyse der Reaktionsprodukte	389
10.8. Nanosekunden-Laserflash-Photolyse	392
10.8.1 Photoprotonierung von TMB	392
10.8.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift: LFP der Oxadiazoline in Gegenwart von TMB zur Aufnahme transienter Absorptionsspektren	393
10.8.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift: LFP der Oxadiazoline in Gegenwart von TMB zur Untersuchung der kinetischen Eigenschaften	393

10.8.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift: LFP der Oxadiazoline in Gegenwart von TMB bei Variation der Laserenergie	394
10.8.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift: LFP der Oxadiazoline zur Untersuchung des Diazospektralbereichs	394
10.8.6 LFP des Bornyl-Oxadiazolins in Abwesenheit von TMB.....	395
10.8.7 LFP des benzylierten Norbornyl-Oxadiazolins (121)	395
10.8.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift: LFP der Norbornyl-Phenylether.....	396
Literaturverzeichnis.....	397
Abbildungsnachweis.....	407
Anhang I	408
NMR-Spektren	409
NMR-Spektren der Verbindungen aus Kapitel 4	410
NMR-Spektren der Verbindungen aus Kapitel 5	431
NMR-Spektren der Verbindungen aus Kapitel 6	443
Gefahrstoffverzeichnis.....	453

Danksagung

Eidesstattliche Erklärung

Anhang II (digital)

1. Theoretischer Teil

1.1 Nicht-klassische Reaktionsszenarien und dynamische Effekte: Chemie abseits des Pfades der minimalen Energie^{i,1}

Zur Beschreibung des reaktionskinetischen Verlaufes chemischer Transformationen existieren eine Reihe gemeinhin anerkannter theoretischer Konzepte und Modelle, mit deren Hilfe sich Geschwindigkeitskonstanten berechnen und Produktverteilungen konkurrierender Prozesse vorhersagen lassen. Dazu zählen beispielsweise Eyrings grundlegende Theorie des Übergangszustandes (*transition state theory*, TST)²⁻⁴ oder die Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-Theorie (RRKM)⁵⁻¹⁶ zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen in der Gasphase. Insbesondere infolge der Entwicklung, Etablierung und vermehrten Anwendung computergestützter Verfahren zur Untersuchung chemischer Vorgänge wurde in den letzten Jahren nun aber offenkundig, dass zahlreiche Reaktionen mithilfe dieser Theorien nur ungenügend beschrieben werden können. An Bedeutung gewinnt diese Beobachtung durch die Tatsache, dass sich unter den betreffenden Reaktionen neben exotischen Szenarien auch zahlreiche klassische Beispiele chemischer Reaktionen¹⁷⁻²¹, unter anderem Cycloadditionen²²⁻²⁶ wie die Diels-Alder-Reaktion²⁷⁻²⁹, Dissoziationsreaktionen ebenso wie biosynthetische Prozesse³⁰⁻³³ finden. Studien aus jüngster Zeit legen nahe, dass sogar so elementare Mechanismen wie S_N2/E_2 und C-H-Bindungsaktivierungen, die von herausragender Bedeutung gleichermaßen für die Grundlagenforschung als auch für industrielle Anwendungen sind, davon nicht ausgenommen werden können.^{34,35} Es wurden im Zuge jener Studien zudem eine Reihe von Effekten identifiziert, die potentiell für diese Diskrepanzen zwischen theoretisch bestimmter und experimentell ermittelter Produktselektivität verantwortlich gemacht werden können. So spielen in Zusammenhang mit bestimmten mechanistischen Gegebenheiten dynamische Einflussfaktoren bisweilen eine ausschlaggebende Rolle bei der Steuerung des Reaktionsverlaufs.^{7,9,10,12,16,36-38} Daneben können auch quantenmechanische Phänomene wie etwa Tunneleffekte^{8,39} dazu führen, dass die tatsächliche Verteilung von der berechneten abweicht. Im nachfolgenden Abschnitt werden diese dynamischen Effekte und die Faktoren, die für deren Auftreten ursächlich sind, vorgestellt, erläutert und im Kontext dessen Methoden diskutiert, mit deren Hilfe derartige Szenarien identifiziert und untersucht werden können. Dies geschieht anhand repräsentativer Beispiele aus der Literatur, die die angewandte Methodik anschaulich illustrieren, auch wenn es zum heutigen Zeitpunkt kaum möglich ist, diesbezüglich allgemeingültige Vorgehensweisen

ⁱ Der Inhalt des Abschnitts 1.1 orientiert sich an der Veröffentlichung „Chemistry in Motion: Off the MEP“ von J. Rehbein und B. Wulff (*Tetrahedron Letters* **2015**, 56, 50, 6931-6943.) und wurde im Hinblick auf die Thematik der Dissertation bearbeitet und aktualisiert

festzulegen. Von Interesse ist die hier vorgestellte Thematik nicht nur im Hinblick auf die Verbesserung und Erweiterung bestehender Modelle und Methoden zur Beschreibung chemischer Reaktionen, sondern auf lange Sicht auch dahingehend, dass das Verständnis der dynamischen Effekte, die in den diskutierten Szenarien eine Rolle spielen, Möglichkeiten zur Steuerung der Selektivität von Reaktionen eröffnen könnte, die auf der Grundlage konventioneller Mittel nicht zur Verfügung stehen.⁴⁰ Erste rudimentäre Ansätze dazu wurden bereits untersucht, wie beispielsweise von Tantillo *et al.* in Form von Carbokation- π -Wechselwirkungen zur Beeinflussung dynamischen Verhaltens in Zusammenhang mit einer Bifurkation.⁴¹

Als grundlegende Konzepte nicht-klassischer Reaktionsszenarien werden nachfolgend **Nicht-statistisch dynamische Effekte** (*nonstatistical dynamic effects*, NDE; Abschnitt 1.1.2) und **Reaktionspfad-Bifurkation** (*reaction path bifurcation*, RPB; Abschnitt 1.1.1) unterschieden. Beiden Phänomenen liegt ein Reaktionsmechanismus mit zwei Elementarschritten zugrunde, wobei die dazugehörige Potentialhyperfläche (*potential energy surface*, PES) jeweils derart beschaffen ist, dass die Beschreibung der mechanistischen Situation mit den konventionellen Modellen versagt. Bei Auftreten einer Bifurkation wird der Übergangszustand des zweiten Reaktionsschrittes nach Passieren der ersten Barriere nicht durchlaufen, da der Pfad der minimalen Energie (*minimum energy path*, MEP) infolge einer topographischen Besonderheit der Fläche vorher verlassen wird, im Falle nicht-statistisch dynamischer Effekte wird eines mehrerer zugänglicher Produktminima infolge von Impulserhaltung der Translationsbewegung aus dem vorangegangenen Elementarschritt oder durch Kopplung von Schwingungsmoden bevorzugt. Aussagekräftige Indizien für die Existenz einer solchen Situation kann hier also in beiden Fällen bereits eine detaillierte Analyse der Potentialhyperfläche der betrachteten chemischen Reaktion liefern.

1.1.1 Reaktionspfad-Bifurkationen

Reaktionspfad-Bifurkationen ereignen sich auf Potentialhyperflächen, die in dreidimensionaler Darstellungsweise dadurch charakterisiert sind, dass sich darauf zwei aufeinanderfolgende Übergangszustände befinden, zwischen denen kein intermediäres Minimum existiert (**Abbildung 1**).¹ Die den zwei Übergangszuständen **TS1** und **TS2** der beiden Elementarschritte zugeordneten intrinsischen Reaktionskoordinaten (*intrinsic reaction coordinate*, IRC) einer solchen Potentialhyperfläche mit Bifurkation sind orthogonal zueinander ausgerichtet (vgl. **Abbildung 1**, rechter Abschnitt) und nicht, wie im Falle eines konventionellen zweischrittigen Mechanismus, in linearer Abfolge angeordnet (**Abbildung 1**, linker Abschnitt). Diese besondere topographische Beschaffenheit bedingt auch das Ausbleiben eines Intermediates im Reaktionspfad nach Passieren des ersten Übergangszustands **TS1** ausgehend von Substrat **S1** und hat stattdessen eine Bifurkation der molekularen Trajektorien zur Konsequenz, wobei diese in der Umgebung des Wendepunkts, an dem sich das Krümmungsverhalten der PES von konkav zu konvex ändert, vom Pfad der minimalen Energie (*minimum energy path*, MEP) zu den Flanken des Kamms in Richtung der Produktminima **P1** und **P2** abweichen. Dieser Wendepunkt wird als *valley-ridge inflection point* (VRI) bezeichnet. Der zweite Übergangszustand **TS2** wird in diesem Szenario aufgrund seiner räumlichen Lage ausgehend von **TS1** nicht erreicht, verknüpft aber die beiden Reaktionsprodukte **P1** und **P2** im Sinne eines klassischen Übergangszustands.

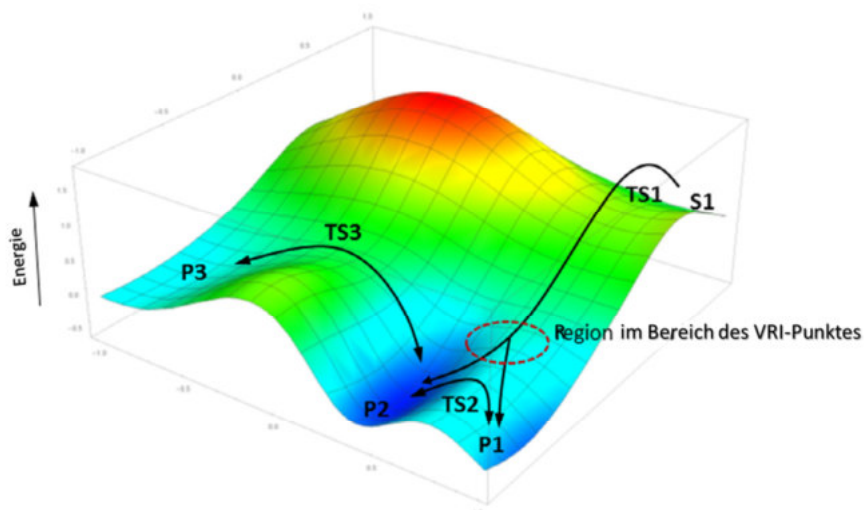


Abbildung 1 ^[a]: die hier gezeigte Potentialhyperfläche stellt das Bifurkations-Szenario einem konventionellen zweischrittigen Mechanismus gegenüber: (1) der rechte Abschnitt beinhaltet eine Bifurkation des Reaktionspfades, charakterisiert durch zwei aufeinanderfolgende, orthogonal zueinander ausgerichtete Übergangszustände (**TS1**, **TS2**) ohne zwischengelagertes (lokales) Minimum; eine Trajektorie ausgehend von Substrat **S1** verläuft nach Passieren von **TS1** auf einem Bergrücken und divergiert im Bereich des VRI in Richtung eines der Produkttäler **P1** und **P2**, es sind also ausgehend von einem Übergangszustand zwei Produkte zugänglich, deren Umwandlung ineinander (theoretisch) über **TS2** stattfinden kann; (2) der linke Bereich der Potentialfläche repräsentiert die „klassische“ Verbindung zweier Minima (**P2**, **P3**) über einen Übergangszustand (**TS3**) im Einklang mit der Theorie des Übergangszustands (TST)¹

Für die Untersuchung chemischer Reaktionen im Hinblick auf derartige mechanistische Situationen ergibt sich daraus, dass das Fehlen eines Intermediates in einem solchen Gefüge, für das ein zweischrittiger Reaktionsmechanismus angenommen wird, ein vielversprechender Indikator für das Vorhandensein einer Bifurkation ist. Die Symmetrie der ihr zugrundeliegenden Potentialhyperfläche lässt darüber hinaus eine weiterführende Klassifizierung der Bifurkation zu.

Eine Potentialhyperfläche mit Bifurkation heißt **symmetrisch**, wenn die Produktminima **P1** und **P2** dieselbe Energie besitzen und sich ungestörte Trajektorien in einem Verhältnis von 1 : 1 auf die beiden Produkttäler verteilen (**Abbildung 2**).¹

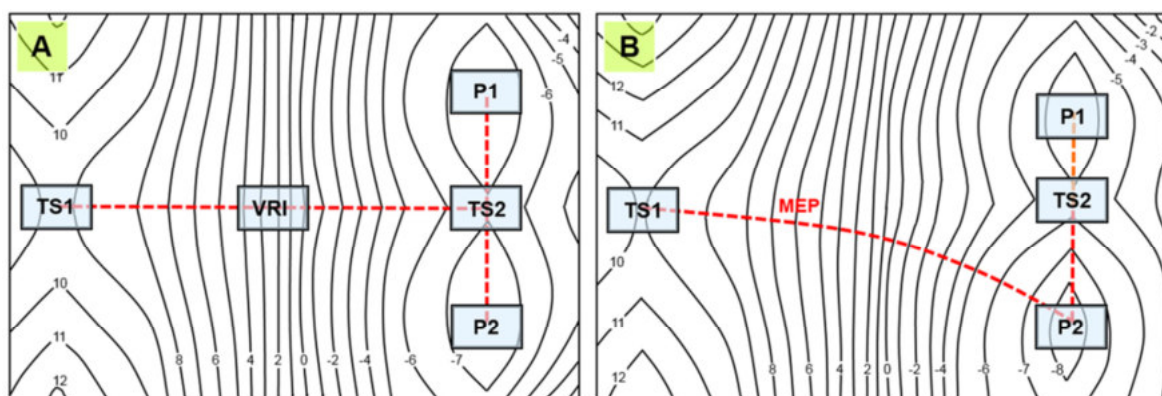


Abbildung 2 ^[b]: Schematische Darstellung von Bifurkationen auf einer (A) symmetrischen bzw. (B) einer asymmetrischen Potentialhyperfläche; auf der symmetrischen Fläche entstehen die beiden Reaktionsprodukte **P1** und **P2** statistisch im selben Verhältnis; im asymmetrischen Fall führt ein Pfad der minimalen Energie (*minimum energy path*, MEP) selektiv zu einem der beiden möglichen Produkte (**P2**)^{1,42}

Die Potentialhyperfläche mit Bifurkation ist dagegen **asymmetrisch**, wenn beispielsweise Produkt **P2** thermodynamisch stabiler ist als **P1** und die PES infolge der ungleichen Potentiale verzerrt

wird.¹ Dabei wird die relative Position der Übergangszustände **TS1** und **TS2** von der Mittelachse der Fläche verschoben und es bildet sich ein neuer Pfad der minimalen Energie (MEP) heraus, der dem steilsten Gradienten (*steepest descending path*) folgt, wie in **Abbildung 2** (B) zu sehen ist.⁴² Das Verhältnis der Produkte **P1** und **P2** wird damit im Gegensatz zu der Situation auf der symmetrischen Fläche in **Abbildung 2** (A) ungleich. Auf einer solchen asymmetrischen Potentialhyperfläche kann die Neigung der Flanken beiderseits des Kamms, die sich aus den relativen Stabilitäten von **P1** und **P2** ergibt, das Produktverhältnis maßgeblich beeinflussen, sodass die Topographie den bevorzugten Verlauf der Trajektorien bestimmt. Eine solche topographisch kontrollierte Reaktionspfad-Bifurkation wurde von Yamataka *et al.* für die Schmidt- und die Beckmann-Umlagerungen gefunden und unter Zuhilfenahme computerchemischer und experimenteller Methoden detailliert untersucht.^{1,15,42–44}

Bei der Schmidt-Reaktion werden allgemein Ketone in Amide umgewandelt, was über ein Iminodiazonium-Ion durch Kondensation mithilfe von Stickstoffwasserstoffsäure geschieht. Dabei entsteht aus den Iminodiazonium-Ionen *syn-2* und *anti-2* unter Austritt von Distickstoff ein Iminium-Ion **4**, welches nachfolgend durch Wasser zum Amid **5** hydrolysiert wird (**Abbildung 3**). Yamatakas investigative Strategie zur Untersuchung der Schmidt-Umlagerung und der mechanistisch verwandten Beckmann-Umlagerung beinhaltete die Anwendung computerchemischer ebenso wie experimenteller Verfahren. Im Wesentlichen beruht sie auf der Berechnung intrinsischer Reaktionskoordinaten (IRC) der Elementarschritte, molekular-dynamischen Simulationen sowie linearen freie Enthalpie-Beziehungen (*linear free energy relationship*, LFER) als Schlüsselmethode. Es wurden dazu experimentelle und berechnete Hammett-Plots auf Grundlage unterschiedlich substituierter Derivate erstellt und miteinander verglichen.

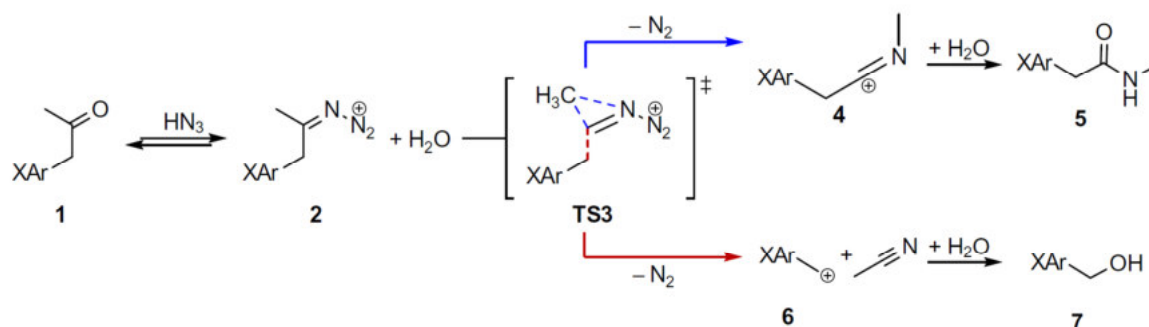


Abbildung 3^[c]: Reaktionsschema der Schmidt-Reaktion ($X = p\text{-NH}_2, p\text{-OMe}, p\text{-OH}, m,p\text{-Me}_2, p\text{-Me}, m,m\text{-Me}_2, m\text{-Me}, \text{H}, p\text{-F}, p\text{-Cl}, m\text{-Cl}, p\text{-CHO}, p\text{-CN}, p\text{-NO}_2$) mit der auf den Übergangszustand der N_2 -Abspaltung folgenden Bifurkation für $X = \text{H}, \text{Me}$, wie durch computerchemische und experimentelle Belege gefunden^{1,15,43}

Das Auftreten einer Bifurkation konnte von der Arbeitsgruppe um Yamataka im Reaktionspfad des *anti*-Konformers von Iminodiazonium-Ion **2** in Zusammenhang mit dem Übergangszustand der Stickstoff-Abspaltung **TS3** belegt werden. Dabei findet alternativ zur Bildung des Iminium-Ions **4** eine Fragmentierung von **2** zu Acetonitril und Kation **6** statt, ohne dass für diesen Vorgang ein separater Reaktionspfad existiert (vgl. **Abbildung 3**). Mithilfe der Hammett-Beziehung gelang es, diese Bifurkation im Kontext der Bildung von **4** und **6** im Falle von Konformer *anti-2* zu identifizieren. Die computerchemisch berechneten Hammett-Plots der beiden Konformere des

Iminodiazonium-Ions unterscheiden sich bereits darin, dass der V-förmige Verlauf des Graphen für das *syn*-Konformer auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus und somit auf die Existenz zweier separater Reaktionspfade für die Umlagerung zum Iminium-Ion bei Substraten mit elektronenziehenden Substituenten (*electron-withdrawing groups*, EWG) und für eine Fragmentierung des Iminodiazonium-Ions mit elektronenschiebenden Substituenten (*electron-donating groups*, EDG) hinweist. Der Hammett-Plot für das *anti*-Konformer zeigt dagegen eine lineare Korrelation und damit durchgehend einen einzigen Mechanismus, obwohl die Berechnungen der intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) der Substrate mit *anti*-Konformation eine eindeutige Präferenz für die Umlagerung im Falle stark elektronenziehender Substituenten (**Abbildung 3**, X=NO₂) und wiederum eine deutliche Bevorzugung des Fragmentierungspfades im Falle stark elektronenschiebender Substituenten (**Abbildung 3**, X=OMe) aufweisen.¹⁵

Um zu untersuchen, ob ein einziger Übergangszustand tatsächlich zu mehreren Reaktionsprodukten führt und somit eine der Grundvoraussetzungen für die Existenz einer Bifurkation erfüllt ist, sind vor allem molekulardynamische Simulationen ein geeignetes und vielfach genutztes computerchemisches Werkzeug. Von Yamataka *et al.* mit dem Übergangszustand **TS3** des *anti*-Konformers durchgeführte BOMD-Simulationen (vgl. Abschnitt 1.6.6) bestätigten zunächst die Bevorzugung des Fragmentierungspfades für *p*-OMe-substituierte Derivate und eine Präferenz für die Umlagerungsreaktion bei Vorhandensein eines *p*-NO₂-Substituenten, was im Wesentlichen im Einklang mit den Ergebnissen der zugehörigen IRC-Berechnungen steht und damit keinen Widerspruch zu konventionellen Mechanismen darstellt. Im Falle schwach- oder nicht-dirigierender Substituenten (X = Me oder H) entstehen jedoch die Produkte beider möglichen Reaktionspfade, wofür eine Bifurkation der Trajektorien eine naheliegende Erklärung ist. Der Bifurkationsmechanismus erscheint aber auch auf Basis experimenteller Befunde als plausible mechanistische Erklärung für das beobachtete Reaktionsverhalten des untersuchten Systems.⁴⁵ Eine komplementäre, experimentelle Folgestudie der Schmidt-Reaktion von substituiertem 3-Phenyl-2-butanon mit Trimethylsilylazid¹⁵ bestätigte die auf Grundlage der computerchemischen Berechnungen gezogenen Schlussfolgerungen. Sowohl deutete dabei die lineare Korrelation der auf Basis der experimentellen Daten erstellten Hammett-Plots wie zuvor auf einen singulären Reaktionsmechanismus hin, als auch fanden sich im Falle von Substraten mit schwach- oder nicht-dirigierenden Substituenten erneut die Reaktionsprodukte beider Pfade.

Die große Bedeutung solcher experimenteller Komplementäruntersuchungen lässt sich anhand einer weiteren Studie derselben Forschungsgruppe veranschaulichen. Das zuvor beschriebene experimentelle Konzept, mit dem die mechanistisch verwandten Schmidt- und Beckmann-Umlagerungen erfolgreich im Hinblick auf das Vorhandensein einer Bifurkation untersucht werden konnten, wurde dabei auf einen gänzlich anderen Reaktionstyp übertragen, führte in diesem Zusammenhang aber nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Die von Yamataka durchgeführte computerchemische Studie der Additionsreaktion von Nukleophilen an α -Haloketone, die anhand unterschiedlich substituierter α -Bromacetophenon-Derivate und deren Reaktion mit Hydroxid untersucht wurde, legte zunächst nahe, dass im Kontext der Reaktion mit dem Nukleophil eine Bifurkation bezüglich Addition (**Abbildung 4**, Pfad **B**) und Substitution (**Abbildung 4**, Pfad **A**) existiert, diese beiden Pfade also einen gemeinsamen Übergangszustand **TS9** aufweisen.

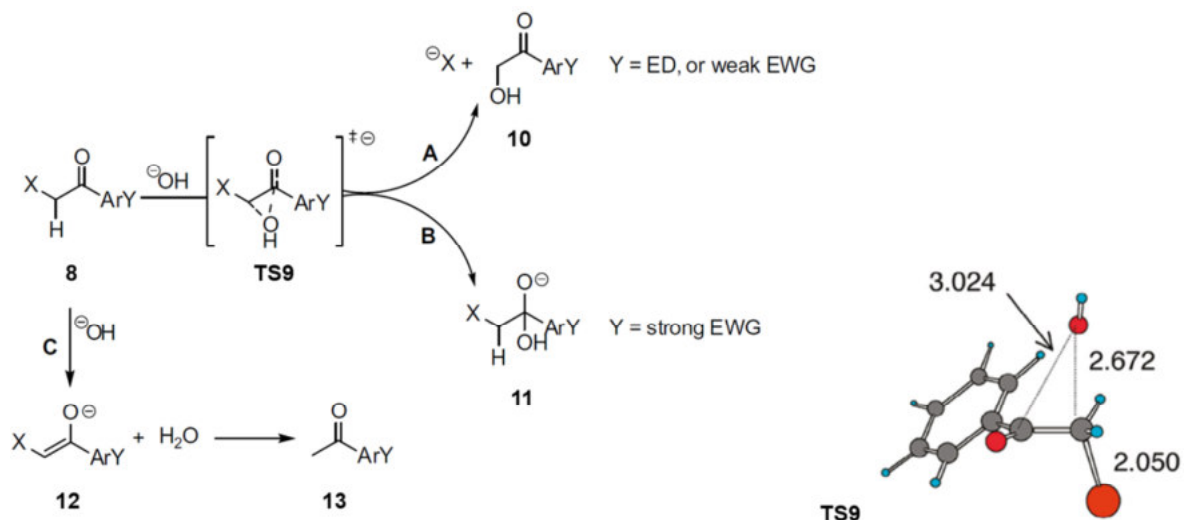


Abbildung 4 ^[d]: das Reaktionsschema (links) beschreibt die drei möglichen Reaktionspfade (A-C) von α -Halo-Arylmethylketonen ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) mit Hydroxid-Ionen; wie die DFT-Berechnungen (B3LYP/6-31G*) von Yamataka *et al.* zeigten, verlaufen die Substitutions-/Additions-Pfade A und B über einen gemeinsamen Übergangszustand **TS9** (rechts) als Ausgangspunkt für die Bifurkation bei schwach-dirigierenden *p*-Substituenten Y ^{1,46}

Dieser Übergangszustand enthält die relevanten Orbitalwechselwirkungen beider Reaktionspfade, sodass die elektronische Natur des Substituenten determiniert, welche dieser Wechselwirkungen produktbestimmend ist und somit darüber entscheidet, ob eine Carbonyl-Addition (Pfad **B**) oder eine Substitution in α -Position zur Carbonylgruppe (Pfad **A**) stattfindet. Letztere stellt den IRC-Pfad bei Substraten mit elektronschiebenden und schwach elektroneziehenden Substituenten dar, während stark elektroneziehende Substituenten zum Carbonyl-Additionsprodukt, also dem Reaktionsprodukt von Pfad **B** führen.

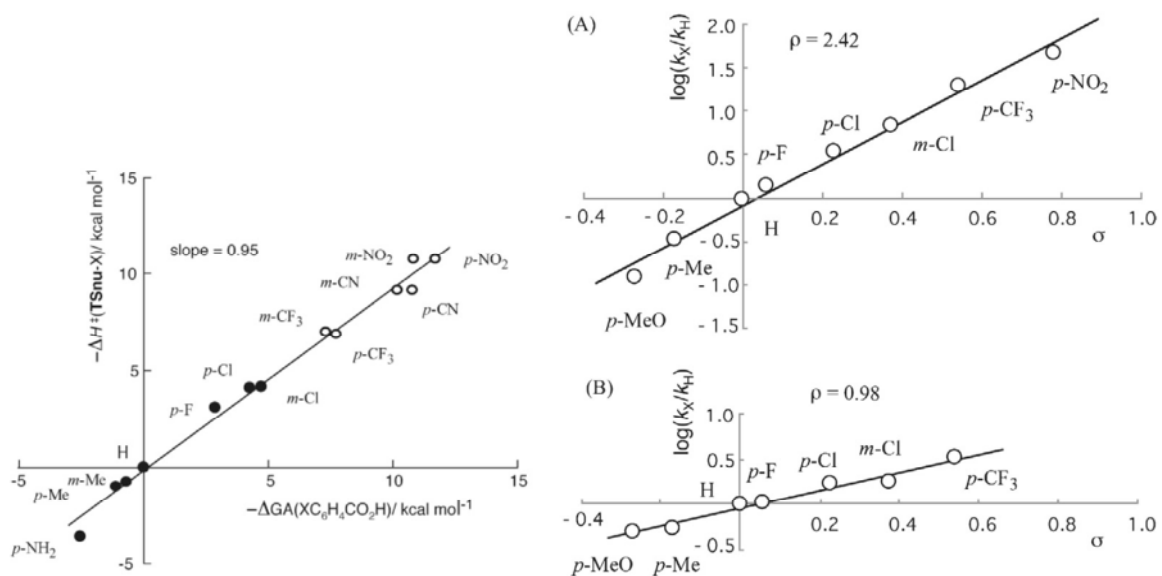


Abbildung 5 ^[e]: berechnete und experimentelle Hammett-Plots; links: berechnete Korrelation relativer Aktivierungsenthalpien gegen Aciditäten in der Gasphase für Substrate deren intrinsische Reaktionskoordinaten zu Additionsprodukten (**11**, nicht-ausgefüllte Datenpunkte) führen und solche, deren IRC zu Substitutionsprodukten führen (**10**, ausgefüllte Datenpunkte); rechts: experimentelle Hammett-Plots für (A) Alkohol-Bildung und (B) Ether-Bildung in der Reaktion von 1-Brom-Methyl-4X-Arylketonen mit Natriummethanolat in Methanol bei 25 °C^{1,43,45,47}

Wie zuvor wurden molekulardynamische Simulationen ausgehend von Übergangszustand **TS9** mit unterschiedlich substituierten Substraten durchgeführt. Dabei wurde ein Wechsel bei der Produktbildung beobachtet, ohne dass sich die Struktur des Übergangszustands dabei nennenswert veränderte, sodass auch hier die Annahme plausibel erschien, dass zwei verschiedene Produktpfade durch einen einzigen Übergangszustand zugänglich sind. Auch die Hammett-Beziehung wies einen linearen Zusammenhang auf, was ebenfalls die Vermutung eines gemeinsamen Übergangszustands für die Reaktionspfade A und B stützt (**Abbildung 5**). Eine komplementäre experimentelle Studie der Reaktion, die von Yamataka und seinen Mitarbeitern daraufhin durchgeführt wurde^{45,47}, konnte die Vorhersage der computerchemischen Untersuchungen jedoch, anders als im Falle der Schmidt- und Beckmann-Umlagerungen, nicht stützen. Sämtliche experimentellen Resultate stehen im Einklang mit zwei unabhängigen, konkurrierenden Reaktionspfaden für Addition und Substitution (**Abbildung 6**), ein experimenteller Beleg für die vermutete Bifurkation konnte somit nicht erbracht werden. Die Autoren schlussfolgern, dass der Vergleich von Ergebnissen computerchemischer Simulationen in der Gasphase mit Experimenten in Lösung nicht immer zielführend ist.⁴⁷ Zudem geben sie zu bedenken, dass auch die experimentellen Methoden ihre Grenzen haben, beispielsweise was die zur Verfügung stehenden Substituenten betrifft.

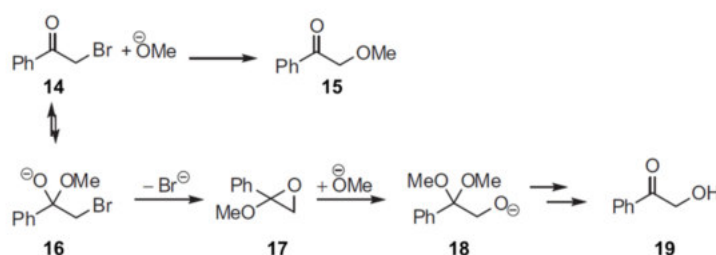


Abbildung 6^[9]: die experimentellen Untersuchungen legen ein kompetitives Reaktionsschema nahe, das die beiden beobachteten Reaktionsprodukte erklärt; Ether **15** entsteht durch direkte Substitution, während Alkohol **19** mehrstufig über das Methoxy-Epoxid **17** als entscheidendes Intermediat gebildet wird^{1,47}

Dieses Beispiel zeigt die Einschränkungen der aktuell verfügbaren Untersuchungsverfahren für diese Art von Mechanismen auf und macht zudem deutlich, dass diese nicht universell anwendbar sind. Was die computerchemischen Berechnungen betrifft, so sind schon die verwendeten Methoden nicht imstande, Sachverhalte vollkommen exakt abzubilden und beinhalten Näherungen und Vereinfachungen (siehe Abschnitt 1.6). Darüber hinaus ist ein zentraler Aspekt computerchemischer Berechnungen die wechselseitige Beziehung von Präzision und rechnerischem Aufwand. Weitere Faktoren, die zu Ungenauigkeiten oder sogar Widersprüchen führen können, sind zum Beispiel, wie von Yamataka *et al.* selbst angemerkt, die Beschreibung chemischer Prozesse, die in Lösung stattfinden, durch Berechnungen in der Gasphase oder aber das Vernachlässigen expliziter Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen, die bei Verwendung impliziter Lösungsmittelmodelle wie des PC-Modells nicht abgebildet werden können (vgl. Abschnitt 1.6.5). Je nach Art des untersuchten Prozesses können zudem eine ganze Reihe weiterer Aspekte darüber entscheiden, ob die gewählten Simulationsbedingungen eine realitätsnahe Darstellung des mechanistischen Sachverhalts erlauben. Um diesen Tatsachen Rechnung zu tragen, ist die Durchführung experimenteller Komplementärstudien unausweichlich, um möglichst verlässliche Aussagen zum Mechanismus einer Reaktion zu ermöglichen.⁴⁸

Wie zuvor bereits erwähnt, sind die Faktoren, die die Produktverteilung in Bifurkationsszenarien steuern, bisher nicht vollständig erfasst und nach wie vor Gegenstand von Untersuchungen, allerdings lässt sich ein dynamischer Beitrag auf einer solchen Potentialhyperfläche in einigen Fällen anschaulich visualisieren, wie ein Beispiel von Merrer und Rablen zeigt.²² Bei der beschriebenen Reaktion entstehen entweder Cyclobutene **25** durch Cycloaddition von Singulett-Dichlorcarben und 1,2-disubstituierten Cyclopropenen **20** oder aber Butadien-Derivate **22**, wobei letztere das globale Minimum der berechneten PES darstellen. Allerdings ist die Potentialhyperfläche so beschaffen, dass die Potentialmulde des thermodynamisch weniger stabilen Produktes, des Cyclobutens **25**, über ein steiles Gefälle in direkter räumlicher Verknüpfung zum ersten Übergangszustand **TS1** liegt, der sich zudem in einem flachen Bereich der PES befindet und nur eine sehr niedrige Energiebarriere darstellt (**Abbildung 7**). Die Mehrzahl der molekularen Trajektorien, die aufgrund dessen obendrein einen großen Überschuss an kinetischer Energie aufweisen, verlaufen infolge der direkten räumlichen Verbindung bevorzugt zum thermodynamisch weniger stabilen Reaktionsprodukt. Dieses Beispiel macht deutlich, wie die Erhaltung des translationalen Moments aus dem ersten Reaktionsschritt über die anschließende Produktbildung entscheiden kann und im Falle einer Bifurkation darüber, zu welcher Seite des Kamms die Trajektorie im Bereich des VRI vom Pfad der minimalen Energie abweicht, man spricht von direkten Trajektorien (*direct trajectories*). In einem solchen Fall ist die Bifurkation nicht lediglich ein topographisches Phänomen, sondern ein echter dynamischer Effekt (dynamische Reaktionspfad-Bifurkation, dRPB) in enger Verwandtschaft zu den nichtstatistisch-dynamischen Effekten und kann, wie im hier genannten Beispiel, zur Bevorzugung des thermodynamisch weniger stabilen Produkts führen.¹

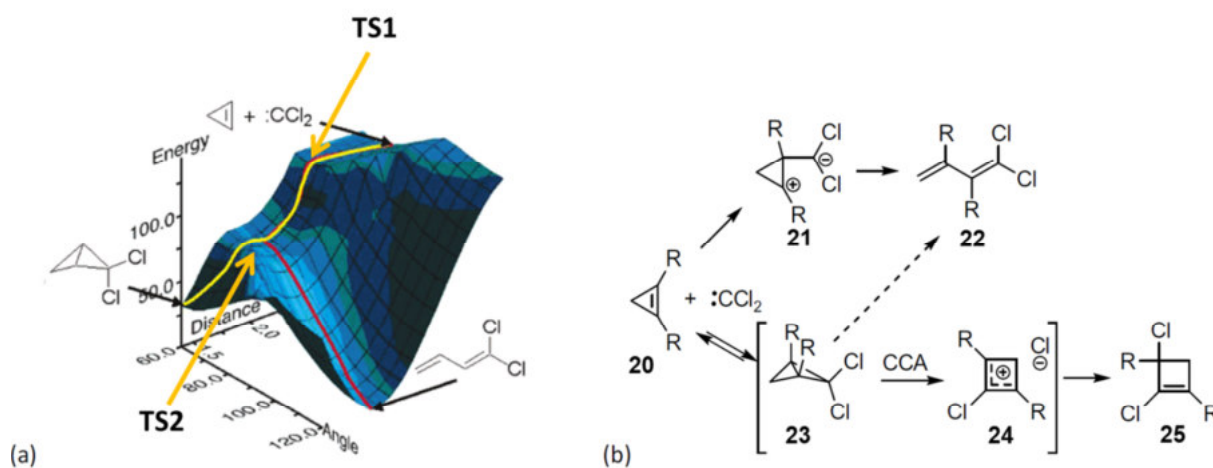


Abbildung 7^[6]: (a) berechnete Potentialhyperfläche der Cyclopropanierung von Cyclopropen ($R = H, CH_3, CH=CH_2, Ph, p\text{-OMe-Ph}, p\text{-CF}_3\text{-Ph}$) durch Singulett-Dichlorcarben sowie (b) das dazugehörige Reaktionsschema^{1,22,38}

Während die Potentialhyperfläche in vielen Fällen Aufschluss über die Details eines Reaktionsmechanismus geben kann und somit auch bei der Untersuchung nicht-klassischer Szenarien eines der wichtigsten Hilfsmittel ist, können auch die Molekülgeometrien und die elektronische Natur der an einer Reaktion beteiligten Spezies dabei helfen, Hinweise für die Existenz einer dynamischen Reaktionspfad-Bifurkation offenzulegen. Beinhaltet ein Übergangszustand beispielsweise die Charakteristika zweier entarteter Reaktionspfade kann die

Selektivität durch eine dynamische Bifurkation bestimmt werden.¹ Ein prominentes Beispiel dafür ist die *exo-endo*-Selektivität in Diels-Alder-Cycloadditionen, wie von Caramella *et al.* anhand mehrerer Fälle gezeigt wurde (**Abbildung 8**).^{49,50} Ein weiteres Beispiel wurde kürzlich von Silva López und Mitarbeitern gefunden.⁵¹ Die untersuchte [3,3]-sigmatrope Umlagerung beinhaltet einen bisperizyklischen Übergangszustand, der analog zu den Beispielen von Caramella die Informationen zweier perizyklischer Reaktionspfade enthält und ist die erste Reaktion dieser Art, in deren Kontext eine Bifurkation identifiziert wurde.

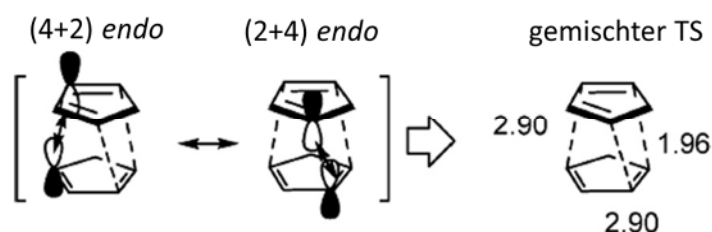


Abbildung 8 ^[h]: gemischter Übergangszustand, wie er von Caramella *et al.* für die entarteten (4+2)- und (2+4)-Cycloadditionspfade von Cyclopentadien identifiziert wurde^{1,50}

Unter Zuhilfenahme der hier beispielhaft vorgestellten Studien lässt sich zumindest eine allgemeine Strategie zur Untersuchung solcher nicht-klassischer Reaktionsszenarien ableiten, bei denen Bifurkationen des Reaktionspfades eine Rolle spielen. Entscheidend ist der komplementäre Ansatz aus verschiedenen theoretischen und experimentellen Methoden. Anhand des Vergleichs computerchemischer Berechnungen und experimenteller Resultate werden etwaige Widersprüche oder Abweichungen bezüglich Produktverteilungen, kinetischer Parameter oder mechanistischer Aspekte identifiziert.

1.1.2 Nicht-statistisch dynamische Effekte

Wie bereits zu Beginn erwähnt, ist eine Grundvoraussetzung für das Auftreten nichtstatistisch-dynamischer Effekte (NDE) ebenso wie für das Vorhandensein einer Bifurkation (vgl. Abschnitt 1.1.1) eine bestimmte Beschaffenheit der Potentialhyperfläche, die der betrachteten chemischen Reaktion zugrundeliegt.³⁶ Somit kann auch hier die computerchemische Untersuchung derselben bereits Hinweise auf die Existenz eines solchen Szenarios geben. Anders als bei den Reaktionstypen, bei denen Bifurkationen eine Rolle spielen, ist jedoch für das Auftreten nichtstatistisch-dynamischer Effekte ein zweischrittiger Mechanismus im konventionellen Sinne Voraussetzung. Ein notwendiges Merkmal der Potentialhyperfläche ist dabei, dass eine Gabelung des Reaktionsgefüges in der Umgebung eines kurzlebigen Intermediates stattfindet, von dem aus zwei oder mehr Reaktionsprodukte zugänglich sind (**Abbildung 9**).¹ Das zweite entscheidende Charakteristikum ist die nicht-statistische Verteilung der Schwingungsenergie innerhalb des reagierenden Moleküls. Diese Besonderheit ist einer der Gründe, weshalb die klassischen Modellvorstellungen wie beispielsweise die Übergangszustandstheorie (TST) bei der Beschreibung von NDE-Szenarien versagen, da diese stets eine statistische, also bezüglich aller verfügbaren Moden gleichmäßige Schwingungsenergieverteilung annehmen.

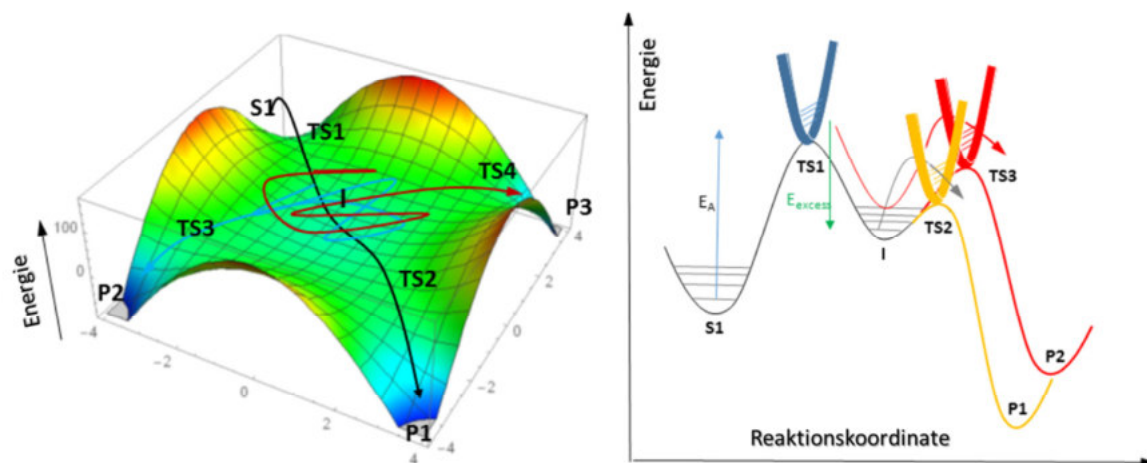


Abbildung 9 ^[1]: links: hypothetische Potentialoberfläche mit gleich großen Barriereshöhen für die auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Überwindung von TS1) folgenden möglichen Reaktionschritte (über TS2, TS3 und TS4); das Intermediat I ist für gewöhnlich in einem flachen Minimum auf der PES lokalisiert, von welchem ausgehend nur geringe Energiebarrieren zu den Produkten überwunden werden müssen; sind solche Umstände gegeben, wird die Produktselektivität oftmals durch direkte Trajektorien bestimmt (schwarze Linie) im Gegensatz zu solchen, die zunächst in der Umgebung des Intermediats äquilibrieren (blau und rot), bevor sie zu einem der Produktminima verlaufen; rechts: ein weiteres zentrales Charakteristikum nicht-statistisch dynamischer Effekte (NSD) ist eine gegenüber dem Reaktionsfortschritt langsame interne Schwingungsenergieumverteilung (IVR), beispielsweise infolge von Schwingungsmoden-Kopplung in Zusammenhang mit der ersten und zweiten intrinsischen Reaktionskoordinate; als Konsequenz dessen kann es dazu kommen, dass der Reaktionspfad über den höher liegenden Übergangszustand TS3 im Widerspruch zur Theorie des Übergangszustandes (TST) gegenüber TS2 bevorzugt wird¹

Ist nun stattdessen die überschüssige Energie aber in bestimmten Schwingungsmoden lokalisiert, so kann dies dazu führen, dass eines der möglichen Reaktionsprodukte dadurch bevorzugt wird, dass die mit dessen Bildung assoziierte Reaktionskoordinate mit dieser Molekülschwingung gekoppelt ist und somit eine selektive Aktivierung dieses Prozesses die Konsequenz ist. In anderen Beispielen kann durch Impulserhaltung der im vorherigen Elementarschritt initiierten Translationsbewegung die Wahl der produktbildenden Transformation gelenkt werden, sodass auch hier energetische Information aus dem ersten Reaktionsschritt Einfluss auf den zweiten Elementarschritt nimmt (direkte Trajektorien, siehe auch 1.1.1). Die zweite Energiebarriere, die sich in direkter räumlicher Verbindung auf der Trajektorie befindet, wird dabei durchlaufen auch wenn weitere, niedrigere Barrieren existieren (**Abbildung 9**). In beiden Fällen wird das resultierende Produktverhältnis nicht oder nur bedingt durch die relativen Barriereshöhen der möglichen Produktpfade bestimmt. Eine solche Selektivität ist nur dann möglich, wenn die intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (IVR) langsamer ist, als die strukturelle Umwandlung im Zuge des zweiten Reaktionsschritts, weshalb es sich dabei in der Regel um intramolekulare Prozesse handelt. Daraus resultieren Produktverteilungen und kinetische Parameter die von den Vorhersagen der klassischen Theorie abweichen.⁵²

Eine weitere Eigenschaft nichtstatistisch-dynamischer Effekte ist die oszillatorische Produktbildung wie sie beispielsweise von Carpenter und Nummela für die Fragmentierung des Aceton-Radikalkations **28** beschrieben wurde (**Abbildung 10**).⁵³ Sie hat ihre Ursache in der Moden-selektiven chemischen Aktivierung des strukturell symmetrischen Intermediats. Bestimmte Bereiche des Intermediats einer solchen chemischen Reaktion sind dabei energiereicher als andere, sodass eine nicht-statistische Energieverteilung vorliegt. Der nachfolgende Elementarschritt im Anschluss an die Bildung des Intermediats verläuft nun gemäß der obigen Definition so schnell, dass er kompetitiv zur intramolekularen Schwingungs-

energieumverteilung ist. Das Ergebnis ist ein ungleiches Produktverhältnis zweier aus mechanistischer Sicht identischer Prozesse, wobei dieses Verhältnis zudem in Abhängigkeit von der Zeit oszilliert, da die auftretende Deformationsschwingung des Radikalkation-Intermediates **28** zu bestimmten Zeitpunkten die Abspaltung der einen oder der anderen Methylgruppe temporär begünstigt (**Abbildung 10**).

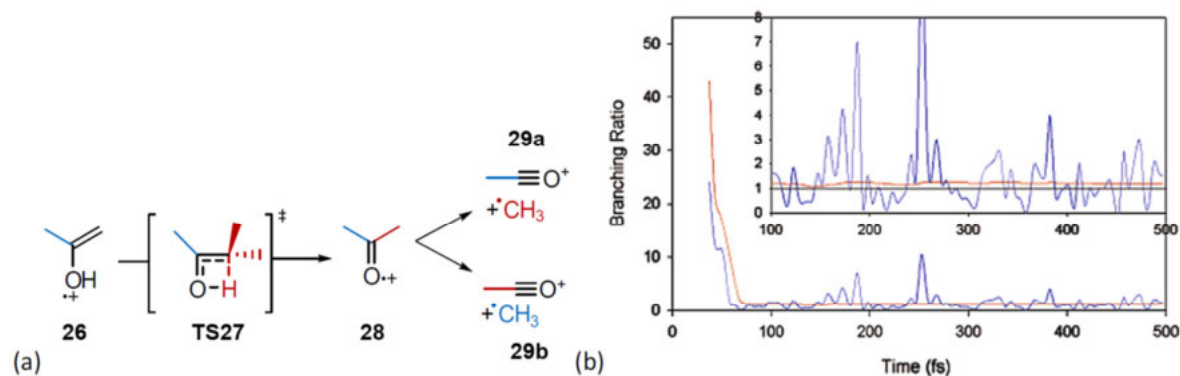


Abbildung 10^[j]: (a) Fragmentierung des Aceton-Radikalkations über einen Mechanismus unter dem Einfluss nicht-statistischer dynamischer Effekte; (b) die Abspaltung der neugebildeten Methylgruppe wird zu frühen Zeiten bevorzugt (oben) wobei eine Oszillation des Verhältnisses zwischen der Abspaltung der bereits existierenden Methylgruppe gegenüber der neu gebildeten Methylgruppe zu beobachten ist (unten)^{1,53}

Ist die Passage auf der Potentialhyperfläche im Bereich des ersten Übergangszustands schmal, so wird die Verteilung der überschüssigen kinetischen Energie auf eine besonders geringe Anzahl von Schwingungsmoden restringiert.¹⁰ Infolgedessen sind die bevorzugten Schwingungsfreiheitsgrade auch besonders energiereich, was, wie oben gezeigt, zur Folge hat, dass der Reaktionsschritt, der zur Bildung des Intermediates geführt hat, deutliche Auswirkungen auf den Folgeprozess und damit auch die Produktverteilung der betrachteten chemischen Reaktion hat. Mithilfe geeigneter Vorläufer-Verbindungen lassen sich derartige Effekte untersuchen. Ein anschauliches und gut untersuchtes Beispiel für ein solches Szenario stellt die thermische Abspaltung von Distickstoff aus 2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en dar (**Abbildung 11**).^{9,10,12,36,54–57}

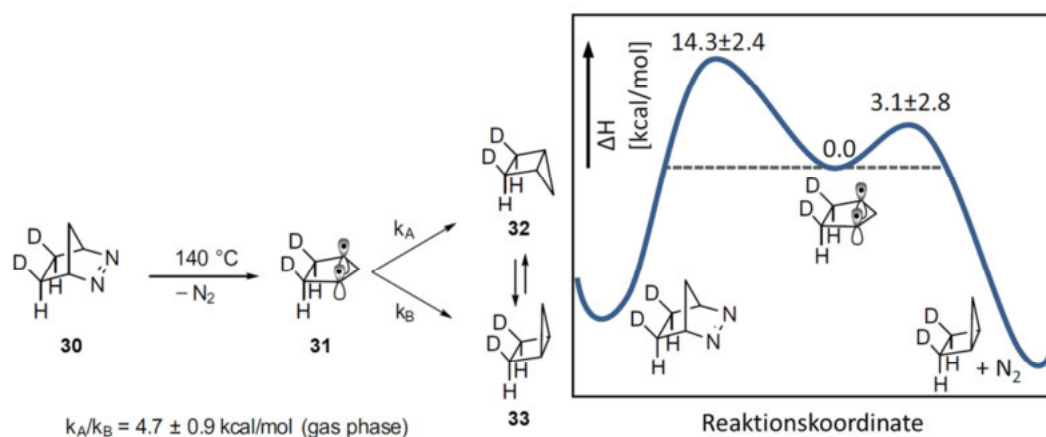


Abbildung 11^[k]: Reaktionsschema der thermisch induzierten Stickstoffabspaltung aus 2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en mit dazugehörigem Reaktionskoordinatendiagramm sowie experimentell bestimmten kinetischen Parametern^{1,36}

Die Produktbildung ausgehend von Biradikal **31** sowie die Rekombination des Radikals mit Stickstoff zum Edukt **30** sind entartet bezüglich zweier möglicher räumlicher Orientierungen. Durch Deuterierung wird diese Entartung aufgehoben, sodass eine Differenzierung möglich ist (vgl. **Abbildung 11**), der Effekt der Deuterium-Markierung auf die Thermodynamik des Systems kann dabei vernachlässigt werden.¹⁰ Die mit diesem System durchgeführten Studien ergaben eine Präferenz von 5 : 1 für die Inversion der ursprünglichen Konformation. Eine Erklärung ist, dass die Deformationsschwingung des Gerüsts in Relation zur Ringebene eine besonders starke Kopplung mit der Reaktionskoordinate aufweist, weshalb ein großer Teil der Überschussenergie dort selektiv lokalisiert ist. Aus der Behandlung dieser Biege-Schwingung des Gerüsts als harmonischer Oszillator lässt sich der in **Abbildung 12** (c) dargestellte zweidimensionale Phasenraum-Ansatz zur Darstellung des mechanistischen Sachverhalts ableiten. Der eigentlich multidimensionale Phasenraum wird dabei über die als Funktion der Zeit dreidimensional aufgetragene helikale Trajektorie (b) auf die Änderungen der Position q und des Impulses p der beteiligten Spezies reduziert. Anhand dieser Darstellung lässt sich verstehen, wie durch die Richtung des Impulses einer der beiden möglichen Austrittskanäle zur Produktbildung bevorzugt wird.

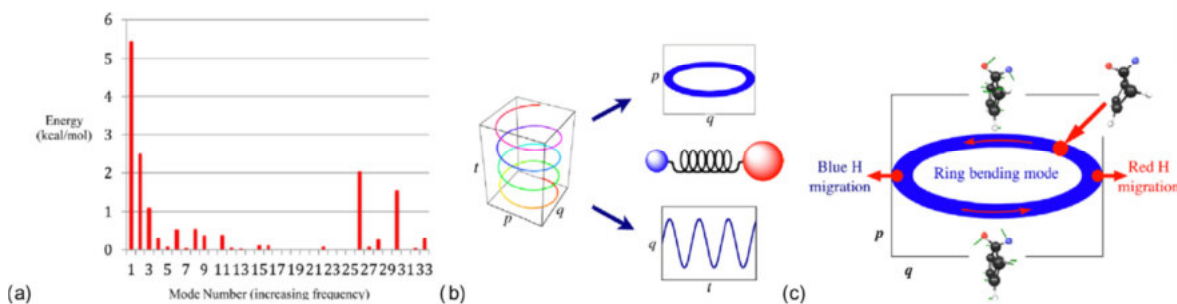


Abbildung 12^[1]: Herleitung und Anwendung des zweidimensionalen Phasenraum-Ansatzes zur Beschreibung von Schwingungsmoden-Kopplung und -Selektivität in NDE-gesteuerten Prozessen^{1,36}

Auch in einem solchen Zusammenhang sind molekulardynamische Simulationen ein wichtiges analytisches Werkzeug. Im Falle eines Szenarios unter Einfluss nicht-statistisch dynamischer Effekte kann anhand der statistischen Auswertung einer repräsentativen Anzahl von MD-Trajektorien eine solche Präferenz für einen der beiden Austrittskanäle festgestellt werden.¹

Molekulardynamische Simulationen stellen allgemein eine nützliche und vielseitige computerchemische Methode dar (vgl. Abschnitt 1.6.6), sie sind jedoch stets auch mit einem hohen rechnerischen Aufwand verbunden, sodass bisweilen auch alternative methodische Ansätze verfolgt werden, die es zum Ziel haben, die Anwendung der zeitaufwändigen MD-Simulationen zu vermeiden. Ein konkretes Beispiel dafür ist eine Methode, die von der Arbeitsgruppe um Schmittel im Zuge der Untersuchung einer intramolekularen C^2-C^6 -Zyklisierung von Enyn-Allenen entwickelt wurde. Dabei handelt es sich um ein einfaches rechnerisches Verfahren zur Bestimmung und Quantifizierung nicht-statistisch dynamischer Ereignisse im Verlauf einer chemischen Reaktion. Der Anteil der Moleküle, die nicht-statistisch dynamisches Verhalten aufweisen, wird durch Vergleich experimenteller Produktverteilungen mit der statistischen Verteilung ermittelt (**Abbildung 13**).⁵⁸

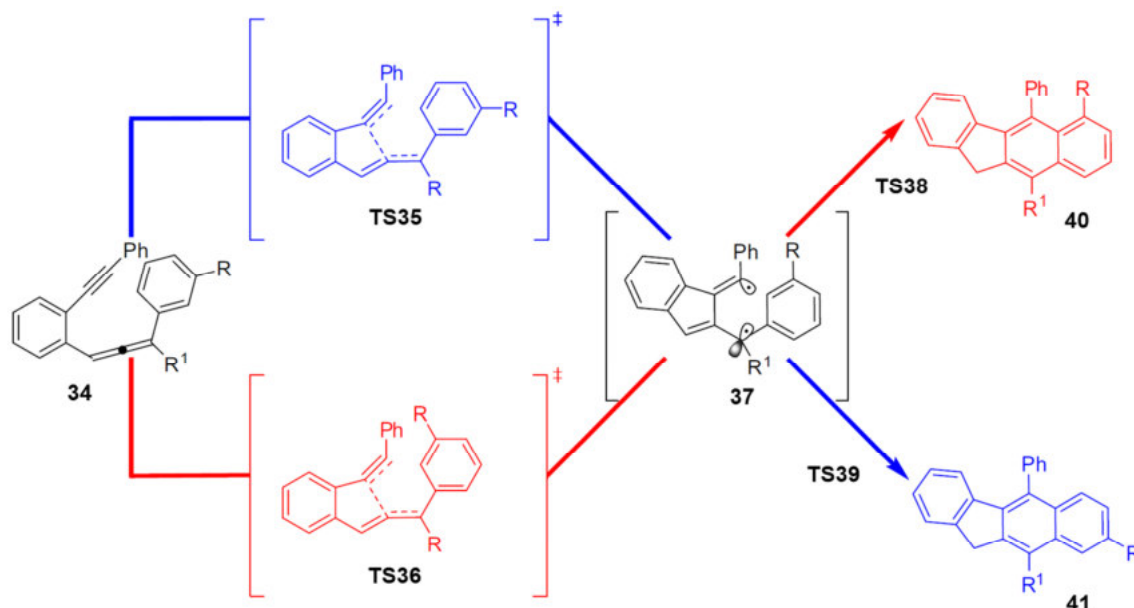


Abbildung 13 ^[ml]: intramolekulare thermische Reaktion eines Enin-Allens **34** zu den Cycloaddukten **40** und **41** über zwei verschiedene Übergangszustände **TS35** und **TS36** unter Erhaltung der initialen Dynamik bei Durchlaufen eines gemeinsamen Diradikal-Intermediats **37**^{1,58}

Gleichung (1) beschreibt die von Schmittel *et al.* angewandte Verfahrensweise. Es wird angenommen, dass sich die Anzahl der Moleküle, die nichtstatistisches Verhalten zeigen (X_{ns}), ermitteln lässt, indem das durch die Übergangszustandstheorie vorhergesagte statistische Produktverhältnis ($X_s Q_2$) mit der experimentell beobachteten Produktverteilung der untersuchten Reaktion verglichen wird (Q_{exp} , **40**, **41**, **Abbildung 13**). Die Differenz $X_{ns} Q_1$ dieser beiden Terme ergibt demnach den Anteil nicht-statistisch dynamischer Ereignisse an der tatsächlichen Produktverteilung.

$$X_{ns} Q_1 + X_s Q_2 = Q_{exp} \text{ mit } X_{ns} + X_s = 1 \quad (1)$$

Allerdings werden von Schmittel und seinen Mitarbeitern eine Reihe von Annahmen gemacht, was den Mechanismus, ebenso wie die Natur der involvierten nicht-statistisch dynamischen Effekte betrifft. So wird vorausgesetzt, dass diejenigen Reaktionsereignisse, die nicht-statistisches Verhalten aufweisen und solche, die der klassischen Theorie genügen, eine klare Differenzierung zulassen. Einen weiteren Aspekt, den es zu berücksichtigen gilt, stellt die untersuchte Reaktion selbst dar. So existieren für die beschriebenen Enyn-Allene zwei separate Reaktionspfade für die Zyklisierung zum entsprechenden Diels-Alder-Produkt, die nach den ersten, voneinander unabhängigen Übergangszuständen ein gemeinsames Intermediat aufweisen. Damit handelt es sich um einen speziellen, eher ungewöhnlichen Mechanismus und die Anwendbarkeit der vorgeschlagenen Methode auf andere Systeme ist anhand dieses Beispiels nicht zu belegen. Schließlich wird von Schmittel *et al.* basierend auf der Beschaffenheit der berechneten Potentialhyperfläche das beobachtete nichtstatistische Verhalten bei dieser Reaktion als Folge einer Impulserhaltung aus dem vorangegangenen mechanistischen Schritt interpretiert, wie in **Abbildung 14** dargestellt ist.

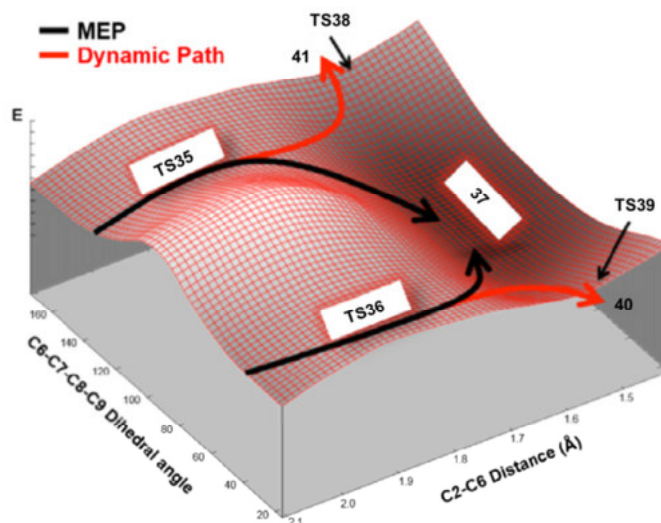


Abbildung 14 ^[n]: Potentialhyperfläche, die das mechanistische Szenario der C^2-C^6 -Zyklisierung von Enin-Allenen unter Beteiligung nicht-statistisch dynamischer Effekte veranschaulicht, wie von Schmittel *et al.* vorgeschlagen; die Pfade minimaler Energie (MEP) beider Übergangszustände **TS35** und **TS36** führen zu Intermediat **37**, während die dynamischen Pfade direkte Trajektorien zu den Produkten bevorzugen, deren Verlauf durch den jeweils durchlaufenen Übergangszustand bestimmt wird^{1,58}

Dieses letzte Szenario zeigt damit erneut, dass die Wahl der Methoden zur Untersuchung nicht-klassischer Mechanismen dem jeweiligen Reaktionsbeispiel angepasst werden muss. Gleichzeitig bedeutet dies aber auch, dass es auf dem aktuellen Kenntnisstand nicht möglich ist, ein Standardverfahren festzulegen, welches in diesem Bereich grundsätzlich eindeutige und verlässliche Schlussfolgerungen zulässt.

Umgekehrt kann jedoch die Kenntnis der Umstände und der Indikatoren, die für bestimmte nicht-klassische Szenarien charakteristisch sind, nicht nur das Auffinden ähnlicher Situationen in anderen Mechanismen erleichtern, sondern sogar dabei helfen, chemische Reaktionen mit einer solchen Besonderheit gezielt zu konstruieren, wie von Campos und Tantillo unlängst für Reaktionsszenarien mit Bifurkationen vorgeschlagen.⁴⁰ Der zentrale Aspekt der beschriebenen Strategie besteht dabei darin, eine Struktur ausfindig zu machen, die Bestandteil eines Reaktionspfades ist, der zwei Produkte ineinander überführt und zusätzlich durch einen weiteren chemischen Prozess zugänglich ist. Handelt es sich bei dieser Struktur um einen Übergangszustand, so ist eine Bifurkation unter Beteiligung dynamischer Steuerungsfaktoren wahrscheinlich.⁴⁰ Dieser Ansatz macht sich die zuvor in Abschnitt 1.1.1 beschriebenen Charakteristika von Potentialhyperflächen mit Reaktionspfad-Bifurkationen gezielt zunutze.

1.2 Sekundäre Carbokationen als potentielle Bifurkationspunkte

1.2.1 Die Rolle sekundärer Carbokationen in der Biosynthese von Terpenen

Am Beispiel der Terpenbiosynthese wird auf eindrucksvolle Weise deutlich, wie in der Natur auf Basis weniger, sehr einfacher achiraler Vorläufer-Verbindungen eine enorme strukturelle, chemische und funktionale Vielfalt generiert werden kann.^{33,59–61} Die Kontrolle der Produktselektivität obliegt in biosynthetischen Prozessen dem Enzym, wobei die genauen Vorgänge und Steuerungsmechanismen nach wie vor Gegenstand intensiver Forschung sind. So sind viele intermediäre Strukturen aufgrund der Kurzlebigkeit und hohen Reaktivität der beteiligten Carbokationen lediglich postuliert.^{33,61} Mit dem Aufkommen computerchemischer Methoden eröffneten sich schließlich neue Möglichkeiten, die zugrundeliegenden Reaktionsnetzwerke in Terpenbiosynthesen zu untersuchen, wobei insbesondere der Rolle sekundärer Carbokationen ein besonderes Interesse zukommt, da diese mögliche Bifurkationspunkte im Reaktionsgefüge darstellen.^{32,33}

Der Mechanismus der Biosynthese von Terpenen lässt sich formal in drei Hauptschritte unterteilen (**Abbildung 15**). Die azyklische Vorläufer-Verbindung wird im Initiationschritt zunächst durch Abspaltung von Pyrophosphat zum Carbokation ionisiert, durchläuft anschließend Umlagerungs- und Zyklisierungskaskaden, wobei die Gerüststruktur des Substrats aufgebaut wird, und wird schließlich durch Eliminierung oder Rekombination mit einem Nukleophil, beispielsweise einem Wassermolekül, freigesetzt.⁶²

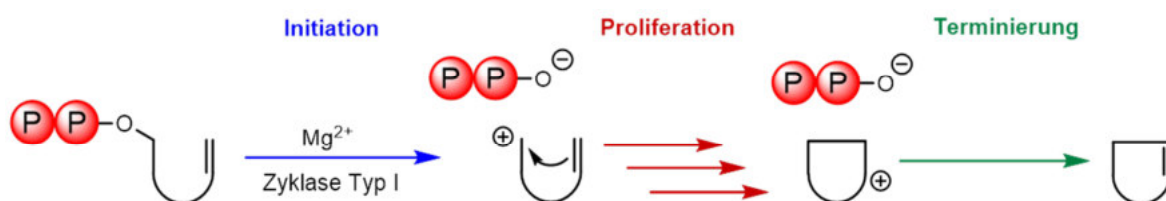


Abbildung 15: Schematische Darstellung der durch eine Klasse-I-Zyklase katalysierten Terpen-Biosynthese und ihrer drei formalen Hauptabschnitte: (1) Ionisierung des Vorläufer-Substrats (Initiation), (2) Umlagerungs- und Zyklisierungskaskade (Proliferation) und (3) Freisetzung des Produkts durch Eliminierung oder Rekombination mit einem Nukleophil (Terminierung)⁶²

Die computerchemische Untersuchung des Reaktionsnetzwerks in der Gasphase, also der intrinsischen Reaktivität der beteiligten Kationen in Abwesenheit enzymatischer Kontrolle, ermöglicht es nicht nur, Stellen im Gefüge zu identifizieren, an denen über Produktselektivität entschieden wird, sondern auch alternative potentielle Reaktionspfade aufzuzeigen, die unter bestimmten Bedingungen zugänglich gemacht werden könnten. Zusätzlich können Simulationen in der Enzymtasche durchgeführt werden, um das Bild zu komplettieren.

Die einfachste Form von Terpenoid-Chemie in der Natur stellt die Monoterpen-Biosynthese ausgehend von Geranylpyrophosphat **42** (GGP) als acyclischem Vorläufer dar.⁶³ Das Grundgerüst dieser Verbindungen besteht aus zehn Kohlenstoffatomen, also formal aus zwei Isopren-

Einheiten. Vertreter dieser Stoffklasse sind für Geruch und Aroma, aber auch pharmakologische Eigenschaften vieler Pflanzen verantwortlich.⁵⁹ Ein mittlerweile umfassend untersuchtes Beispiel ist die Bornylpyrophosphat-Biosynthese, die durch die entsprechende Monoterpen-Synthase katalysiert wird. Für den Reaktionsmechanismus wird, gestützt durch Experimente mit Isotopenmarkierten Substraten, allgemein folgender Verlauf angenommen (**Abbildung 16**): (1) Bindung von Geranylpyrophosphat **42** (GPP) gefolgt von (2) Metall-vermittelter Ionisierung zum allylischen Carbokation **43**, (3) Bildung von (3*R*)-Linalyldiphosphat **44**, anschließend (4) Rotation um die C2-C3-Bindung und (5) erneute Ionisation zum allylischen Kation **45** in reaktiver Konformation. Es folgt (5) Zyklisierung zum (4*R*)- α -Terpinyl-Kation **46**, ein weiterer Zyklisierungsschritt (6) unter Ausbildung des (+)-2-Bornyl-Kations **TS47** und schließlich (7) Rekombination mit dem Pyrophosphat-Anion zum Endprodukt **48**.³³

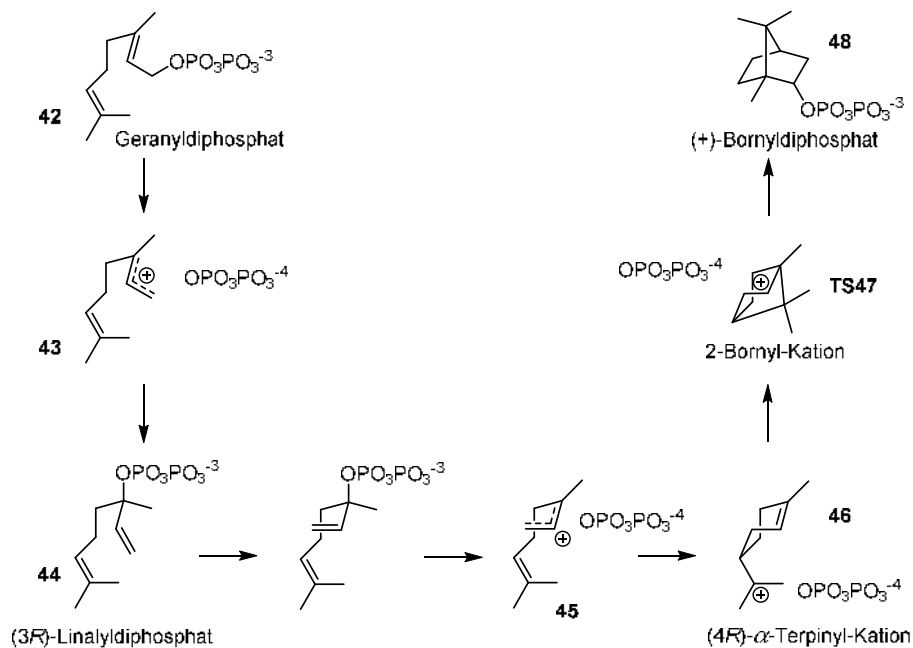


Abbildung 16: Mechanismus der Biosynthese von Bornylpyrophosphat nach Weitman und Major³³

Allerdings stellt Bornylpyrophosphat **48** mit einem Anteil von 75% zwar das Hauptprodukt, nicht aber das einzige Produkt dieser Biosynthese dar. So werden unter anderem (+)- α -Pinen, (+)-Camphen, (\pm)-Limonen und Terpinolen in nennenswerten Mengen gebildet, wobei Camphen den größten Anteil der Nebenprodukte ausmacht.⁶⁴ Die Bildung dieser Nebenprodukte und weitere potentielle Reaktionspfade lassen sich ausgehend vom Terpinyl-Kation **46** nachvollziehbar erklären, es stellt sich allerdings die Frage, welche Faktoren hierbei für die Steuerung der Produktselektivität verantwortlich sind (**Abbildung 17**).^{32,33} Die computerchemischen Studien von Weitman und Major haben gezeigt, dass die sekundären Carbokationen im Reaktionsnetzwerk eine Sonderstellung einnehmen.^{33,64} So ließen sich Bornyl- **TS47** und Fenchyl-Kation **TS52** nicht als energetische Minima optimieren, sondern stellen stattdessen Übergangszustände dar, an denen sich das Reaktionsnetzwerk gabelt.

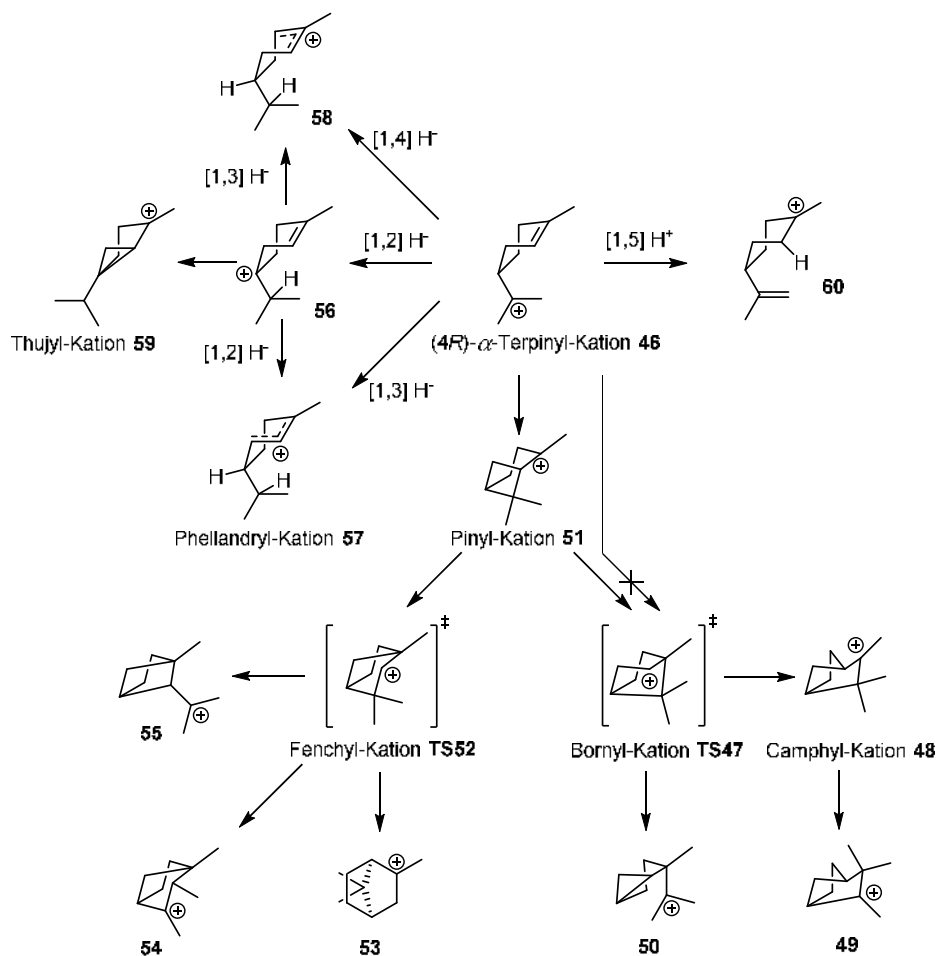


Abbildung 17: Netzwerk möglicher kationischer Reaktionspfade ausgehend vom α -Terpinyl-Kation³³

Das Bornyl-Kation verbindet beispielsweise nicht nur Pinyll- **51** und Camphyl-Kation **48** im Sinne eines klassischen Übergangszustands, sondern wird zusätzlich bei der Umwandlung von Pinyll zu Kation **50** als transiente Struktur durchlaufen. Bornyl- und Fenchyl-Kation erfüllen damit die Bedingungen für mögliche Bifurkationspunkte im Reaktionsgefüge (vgl. Abschnitt 1.1.1). Hong und Tantillo stellten infolgedessen infrage, dass das Bornyl-Kation tatsächlich den unmittelbaren Vorläufer zu Bornylpyrophosphat darstellt, da es lediglich als transiente Struktur im Verlauf der Umsetzung des Pinyll-Kations zur Camphyl-Struktur auftaucht, in keinem untersuchten Zusammenhang aber als energetisches Minimum. Stattdessen schlagen sie Pinyll- und Camphyl-Kation als direkte Vorläufer zu Bornyldiphosphat vor, wobei als direktester Pfad der Angriff von Pyrophosphat auf das Pinyll-Kation identifiziert wurde (konzertierter Alkyl-Shift (C7) und Angriff des Diphosphats an C2).³²

Vergleichbare mechanistische Situationen finden sich auch in den Biosynthesen anderer Terpene, wie beispielsweise dem Diterpen Abietadien.^{31,65}

1.2.2 Das Norbornyl-Kation

Das Norbornyl-Kation **61** besitzt dasselbe bicyklische Grundgerüst wie auch Bornyl- und Fenchyl-Kation, weshalb es im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Modellsystem verwendet wird. Neben dieser strukturellen Gemeinsamkeit weist es, als das Lehrbuch-Beispiel eines nicht-klassischen Carbokations schlechthin, auch eine mechanistische Besonderheit auf, die es für experimentelle und computerchemische Studien zusätzlich interessant macht.

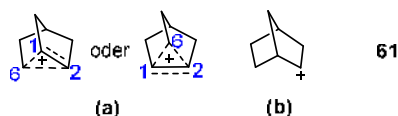


Abbildung 18: (a) nicht-klassische und (b) klassische Strukturdarstellung des 2-Norbornyl-Kations; die nicht-klassische Form, wie sie von Meyer und Krossing *et al.* bestätigt wurde⁶⁶, beinhaltet eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung zwischen C1, C2 und C6⁶⁷

Die Debatte um die klassische oder nicht-klassische Natur des 2-Norbornyl-Kations (**Abbildung 18**) dauerte insgesamt über sechs Jahrzehnte an, bis sie erst im Jahr 2013 durch den experimentellen Beleg der nicht-klassischen Natur in Form röntgenkristallographischer Daten von Meyer und Krossing *et al.* ein (vorläufiges) Ende fand.^{66,67} Ausgelöst wurde die Diskussion von Winstein und Trifan, die 1949 erstmals eine verbrückte Struktur für das Kation vorschlugen.⁶⁸ Sie hatten beobachtet, dass die Acetolyse von *exo*-2-Norbornyl-*p*-brombenzensulfonat **62b** etwa 350 mal schneller abläuft, als mit dem entsprechenden *endo*-Epimer **62a**, beide Isomere ausschließlich das *exo*-Acetat lieferten und aus enantiomerenreinem *exo*-Brosylat racemisches Acetat resultierte, woraus sie auf die Beteiligung der intermediären nicht-klassischen Struktur schlossen (**Abbildung 19**).



Abbildung 19: relative Reaktionsgeschwindigkeiten der Acetolyse von *endo*- und *exo*-2-Norbornylbrosylat **50** und mechanistische Schlussfolgerung von Winstein und Trifan, die die Beteiligung einer verbrückten Struktur des Norbornyl-Gerüsts bei der Solvolyse des *exo*-Derivats beinhaltet⁶⁸

Daraus folgt, dass die Übergangszustände der Ionisation oder Solvolyse von *exo*-2-Norbornyl-Derivaten partielle Verbrückung und Delokalisierung der C1-C6- σ -Elektronen beinhalten.⁶⁷ H. C. Brown argumentierte dagegen mit einem klassischen kationischen Mechanismus. Seiner Ansicht nach war nicht die Solvolyse des *exo*-Isomers begünstigt, sondern die des *endo*-Isomers infolge sterischer Faktoren gehemmt.⁶⁹⁻⁷¹

Inzwischen hat die Entstehung und Entwicklung vielfältiger experimenteller und theoretischer Methoden wie der NMR-Spektroskopie, Isotopenmarkierung und nicht zuletzt computerchemische Studien dazu beigetragen, die Frage nach der Natur des 2-Norbornyl-Kations aufzuklären, wobei die an der Solvolyse beteiligten Effekte und ihre Gewichtung nach wie vor Gegenstand von Diskussionen und Untersuchungen sind.⁷² Den ausschlaggebenden experimentellen Beleg für die nicht-klassische Struktur des Kations lieferte jedoch die Röntgenkristallstrukturanalyse des solvatisierten $[\text{C}_7\text{H}_{11}]^+ [\text{Al}_2\text{Br}_7]^- \cdot \text{CH}_2\text{Br}_2$ -Salzes.⁶⁶

1.3 Photochemische Erzeugung von Carbokationen und weiterer reaktiver Intermediate

Die experimentelle Untersuchung reaktiver Intermediate in chemischen Reaktionen birgt infolge ihrer Kurzlebigkeit große Herausforderungen. Schon das Mischen der notwendigen Reagenzien, nimmt selbst bei Verwendung von *stopped-flow*-Verfahren zumindest einige Millisekunden^{73,74} in Anspruch und limitiert daher die Anwendung solcher Techniken. Die photochemische Erzeugung transienter Spezies aus geeigneten Vorläufer-Verbindungen dagegen ermöglicht bei Anwendung geeigneter spektroskopischer Methoden die *in-situ*-Untersuchung im Bereich von Nanosekunden und darunter.⁷⁵⁻⁷⁹ Je nach Anwendung ist dabei allerdings die Berücksichtigung der spezifischen Umstände, die aus der photochemische Anregung eines Moleküls resultieren, auch für nachfolgende Prozesse unerlässlich, insbesondere dann, wenn es sich um mechanistische Untersuchungen handelt und dynamische Faktoren eine Rolle spielen.

1.3.1 Photophysikalische und photochemische Prozesse

Allgemein sind die Vorgänge, die auf die Anregung von Molekülen mit UV-Strahlung folgen, von großem Interesse, da sie sowohl in der Natur als auch in technischen Anwendungen eine wichtige Rolle spielen.^{80,81} Absorbiert ein Molekül ultraviolette Strahlung wird es in einen elektronisch angeregten Zustand angehoben, in welchem sich die Atomkerne aufgrund der veränderten Elektronenverteilung nicht mehr in ihrer Gleichgewichtsanordnung befinden. Der daraus resultierende Überschuss an Schwingungsenergie kann anschließend auf verschiedenste Weise umverteilt werden.⁸²⁻⁸⁴ Dies kann photophysikalisch oder photochemisch geschehen.

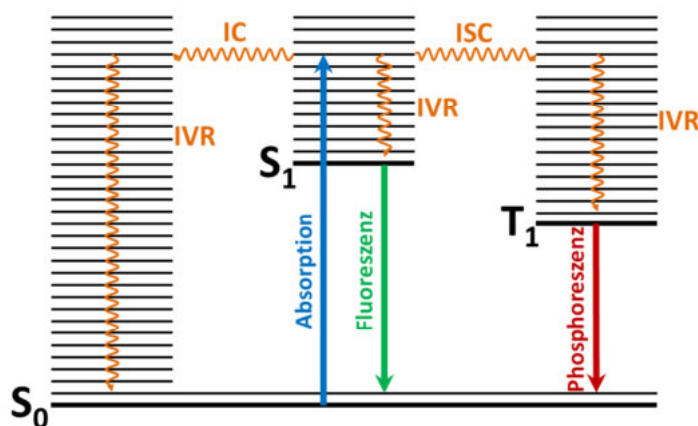


Abbildung 20: Jablonski-Diagramm der möglichen Relaxationsprozesse, die auf die photophysikalische Anregung eines Moleküls vom Grundzustand S_0 in einen angeregten Schwingungszustand von S_1 folgen können⁸⁰

Durch Kopplung von Schwingungsmoden kommt es zu einer intramolekularen Umverteilung von Schwingungsenergie (*intramolecular vibrational energy redistribution, IVR*) auf einer Zeitskala von 10^{-10} bis 10^{-12} Sekunden (ns). Das Molekül kann anschließend relaxieren und unter Abgabe eines

Photons in den elektronischen Grundzustand zurückkehren. Dies geschieht durch Fluoreszenz typischerweise in einem Zeitraum von 10^{-10} bis 10^{-7} Sekunden, wenn der Übergang aus einem angeregten Singulett-Zustand S_1 stattfindet oder durch Phosphoreszenz, die in der Größenordnung von 10^{-6} Sekunden (μs) passiert, sofern der Übergang aus einem Triplettzustand T_1 erfolgt. In anderen Fällen kann dies sogar bis zu Sekunden dauern. In Konkurrenz dazu sind strahlungslose Übergänge aus dem angeregten Singulett-Zustand durch Innere Umwandlung (*internal conversion*, IC) in einen anderen Singulett-Zustand oder *Intersystem Crossing* (ISC) in einen Triplett-Zustand möglich. Solche Prozesse finden auf einer Zeitskala von 10^{-14} bis 10^{-11} Sekunden bzw. 10^{-10} bis 10^{-8} Sekunden statt.^{80,81} Neben diesen photophysikalischen Vorgängen, die in **Abbildung 20** in Form eines Jablonski-Diagramms dargestellt sind, kann es ausgehend vom elektronisch angeregten Zustand auch zu photochemischen Umwandlungen kommen. Dazu gehören Dissoziation, Isomerisierung und Elektronen- und Protonen-Transfers.⁸⁰

1.3.2 Konische Überschneidungen

Strahlende Prozesse passieren meist ausgehend von Minima auf der Potentialhyperfläche des angeregten Zustands, strahlungslose Übergänge dagegen finden fast immer an der Grenze oder in der Nähe sogenannter konischer Überschneidungen (*conical intersection*, CI) statt. Dabei handelt es sich um Konfigurationen bei denen zwei oder mehr elektronische Zustände energetisch entartet sind.^{80,82,85} Die Lage der konischen Überschneidung bestimmt dabei die Art des Prozesses. Befindet sie sich in der Nähe einer Reaktand-ähnlichen Konfiguration findet ein photophysikalischer Vorgang statt, alternativ erfolgt eine Reaktion im angeregten Zustand und der Übergang findet ausgehend von einer Produkt-nahen Konfiguration auf der PES statt.⁸⁰

1.3.3 Photochemische Erzeugung von Carbokationen aus geeigneten Vorläufer-Verbindungen durch statische und zeitaufgelöste Verfahren

Carbokationische Intermediate spielen in vielen chemischen und biochemischen Zusammenhängen eine Schlüsselrolle.^{33,59,60,86} Als Konsequenz ihrer transienten Natur sind experimentelle Techniken nötig, die eine hinreichend schnelle Erzeugung und Detektion erlauben. Ein effizientes Verfahren ist die zeitaufgelöste Spektroskopie in Form von Anregungs-Abfrage-Experimenten wie die *Laser-Flash-Photolyse* (LFP) geeigneter Vorläufer-Verbindungen, die es ermöglicht, das Kation freizusetzen und mithilfe einer spektroskopischen Detektionsmethode wie UV/Vis oder IR in Echtzeit zu verfolgen.^{75,87,88} Infolge der hohen Zeitauflösung lassen sich so theoretisch Informationen wie Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung, Umlagerung und bimolekulare Reaktionen mit Nukleophilen sowie transiente Spektren von Intermediaten gewinnen.^{75,89–91} Statische Photolyse-Experimente mit denselben Vorläufer-Verbindungen ermöglichen wiederum die Untersuchung der photochemischen Gesamtreaktion, des Produktspektrums und Aufschluss über die Folgereaktionen unter identischen Bedingungen. Die Wahl des Precursors sowie die experimentellen Umstände sind von entscheidender Bedeutung.

So beeinflusst beispielsweise die Wahl des Lösungsmittels maßgeblich die Lebensdauer der erzeugten kationischen Spezies.^{75,92,93}

1.3.4 Arten von Vorläufer-Verbindungen zur photochemischen Freisetzung von Carbokationen

In der vorliegenden Arbeit kamen zwei Klassen von Precursor-Verbindungen zur Erzeugung von Carbokationen zum Einsatz, zum einen solche, die das Kation durch Abspaltung einer photolabilen Abgangsgruppe unmittelbar freisetzen (**I**) und Verbindungen, bei denen die eigentliche Vorläufer-Spezies erst photochemisch erzeugt wird (**II**). Für die Precursor-Verbindungen vom **Typ (I)** gilt das in **Abbildung 21** dargestellte Reaktionsschema.⁷⁵ Nach elektronischer Anregung kann der Bindungsbruch sowohl (a) heterolytisch als auch (b) homolytisch erfolgen. Ist letzteres der Fall kann auch aus den gebildeten Radikalen durch Einelektronentransfer (*single electron transfer*, SET) ein Ionenpaar entstehen (c). In allen Fällen ist eine Rekombination der Radikale (f) bzw. Ionen (g) unter Rückbildung des Substrats möglich, oder aber die Fragmente verlassen den Lösungsmittelkäfig und liegen als Solvens-getrennte (e, d).

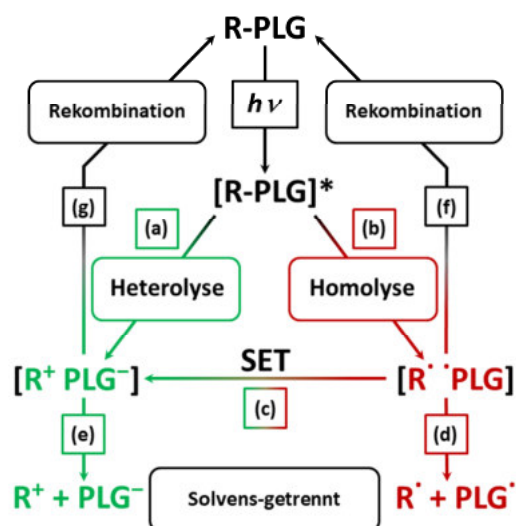


Abbildung 21: mögliche Reaktionspfade einer Vorläufer-Verbindung vom Typ (I) nach photochemischer Anregung mit einer geeigneten Wellenlänge; aus dem elektronisch angeregten Zustand kann (a) ein heterolytischer oder (b) ein homolytischer Bruch der photolabilen Bindung zu Ionenpaar bzw. Radikalpaar erfolgen; im Anschluss daran können die Paare durch Rekombination die Ausgangsverbindung zurückbilden ((g) bzw. (f)), oder aber durch Verlassen der Solvathülle Solvens-getrennte (e) Ionen- bzw. (d) Radikalpaare bilden; nach Homolyse der photolabilen Bindung kann ein Ionenpaar zudem alternativ durch Einelektronentransfer (SET) entstehen (c)

Zu dieser Klasse von Vorläufer-Verbindungen gehören Halogenide, Acetate, Arylether und Ammonium- und Phosphoniumsalze.^{75,93,94} Verbindungen vom **Typ (II)** sind beispielsweise Oxadiazoline, bei denen die eigentliche *precursor*-Spezies zum Kation ein photochemisch erzeugtes Diazonium-Ion oder Carben ist (vgl. Abschnitt 1.4).⁹⁵

1.3.5 Anregungs-Abfrage-Experiment und zeitaufgelöste Spektroskopie

Die Grundlage aller spektroskopischen Methoden mit hoher Zeitauflösung ist das sogenannte Anregungs-Abfrage-Experiment (engl. *pump-probe experiment*). Die Probe wird dabei durch einen kurzen Laser-Puls, den Anregungspuls (*pump pulse*) angeregt, woraufhin ein zweiter Laser-Puls, der Abfragepuls (*probe pulse*) folgt, um die durch den ersten Puls hervorgerufene Absorptionsänderung zu messen. Durch systematische Variation des Zeitabstands der beiden Pulse kann so die Absorptionsänderung in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet werden.^{96,97}

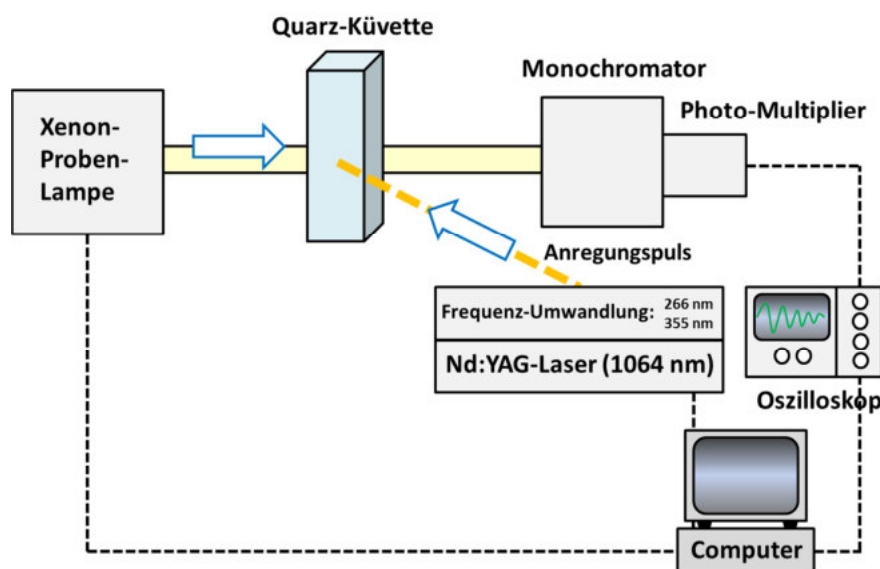


Abbildung 22: Schematischer Aufbau einer Nanosekunden-Laserflash-Photolyse-Apparatur, wie sie u. A. in der vorliegenden Arbeit für zeitaufgelöste Experimente verwendet wurde; die Probenlösung befindet sich in einer Quarz-Küvette, zur Anregung werden i. d. R. die 3. oder 4. Harmonische (355 bzw. 266 nm) des Nd:YAG-Lasers verwendet, als Probenlampe dient eine Xenon-Kurzbogenlampe

Ein Laser-Flash-Photolyse-Aufbau (LFP) mit Nanosekunden-Zeitauflösung reicht für gewöhnlich zur Verfolgung bimolekularer Prozesse in Lösung, da diese durch das Diffusionslimit (10^9 bis $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) beschränkt sind.⁷⁵ Der Anregungspuls (*pump pulse*) wird z.B. von einem Nd:YAG-Laser generiert. Durch Verwendung der dritten oder vierten Harmonik können Pulse bei Anregungswellenlängen von 355 nm und 266 nm erzeugt werden. Als Probenlampe dient beispielsweise eine Xenon-Gasentladungslampe (**Abbildung 22**). So lassen sich transiente Spektren von Intermediaten aufnehmen und kinetische Information gewinnen. Für noch schneller ablaufende Prozesse, wie etwa Molekülschwingungen oder Ladungsmigration, sind Techniken mit Zeitaufösungen im Piko-, Femto- oder gar Attosekundenbereich vonnöten. Detektionsmethoden wie die Infrarot-Spektroskopie ermöglichen es zudem, durch Anwendung zweidimensionaler Verfahren Kopplungen von Schwingungen sichtbar zu machen und somit zusätzlich strukturelle Information zu gewinnen.⁹⁸

1.4 Oxadiazoline als Vorläufer reaktiver Intermediate

Δ^3 -1,3,4-Oxadiazoline sind als Vorläufer-Verbindungen zu verschiedenen reaktiven Intermediaten sowohl in thermischen als auch in photochemischen Prozessen gemeinhin bekannt und haben infolge dieser vielseitigen Reaktivität ein breites Anwendungsspektrum. Warkentin identifiziert insgesamt sechs Klassen grundlegender reaktiver Intermediate, die ausgehend von Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen zugänglich sind: (1) Carbonyl Ylide, (2) nukleophile Carbene vom Typ $X(Y)C:$ und (3) bestimmte Radikalpaare durch Thermolyse, sowie (4) elektrophile Carbene vom Typ $R^1R^2C:$, (5) Diazoalkane und daraus im protischen Milieu (6) sekundäre Carbokationen durch Photolyse der Oxadiazoline.⁹⁵ Das Reaktionsverhalten hängt allerdings nicht nur von den gewählten experimentellen Bedingungen ab, sondern wird auch maßgeblich durch das Substitutionsmuster der jeweiligen Vorläufer-Verbindung beeinflusst.^{95,99} Die Darstellung von Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen erfolgt zumeist durch Blei(IV)acetat-vermittelte oxidative Zyklisierung der entsprechenden Keton-Hydrazone, Heteroatomsubstituenten an C-2 können auch anschließend durch nukleophile Substitution eingeführt werden.⁹⁵ Eine erste Studie des thermischen und photochemischen Verhaltens von Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen wurde 1968 von Hoffmann und Luthardt veröffentlicht.¹⁰⁰ Es wurde gezeigt, dass 2-Acetoxy-2-phenyl- Δ^3 -1,3,4-Oxadiazoline **63** thermisch quantitativ Distickstoff abspalten und Epoxyacetate **64** bilden, wobei als Zwischenstufe ein Carbonyl-Ylid angenommen wurde (**Abbildung 23**).

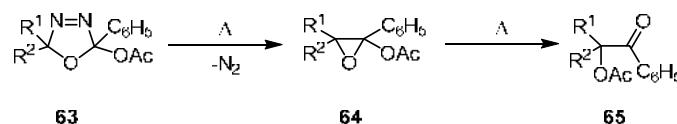


Abbildung 23: thermische Bildung von Epoxyacetat aus 2-Acetoxy-2-phenyl- Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen unter Abspaltung von Stickstoff¹⁰⁰

Photochemisch wurden zwei unterschiedliche Reaktionspfade beobachtet, die von den Substituenten an C-5 abhingen. So zeigte das 5-Phenyl-5-methyl-Derivat dieselbe Reaktivität wie unter thermischen Bedingungen, während anhand der Folgeprodukte für das Cyclohexyl-Derivat eine Zersetzung zu Diazoalkan **66** bzw. Carben **67** unter Austritt des gemischten Anhydrids angenommen wurde (**Abbildung 24**).

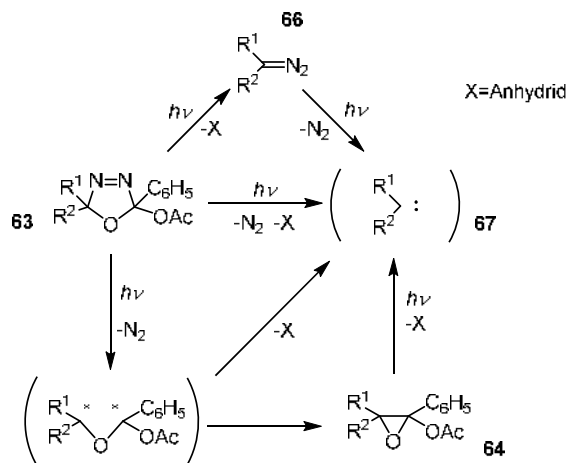


Abbildung 24: Photochemische Reaktionspfade von Oxadiazolinen nach Hoffmann und Luthardt¹⁰⁰; je nach Substitution wird entweder, wie unter thermischen Reaktionsbedingungen, die Bildung des Epoxycetats beobachtet, oder aber die Fragmentierung zum Diazoalkan bzw. Carben unter Austritt eines Anhydrids angenommen

Ein mechanistischer Unterschied für Reaktionen der Oxadiazoline aus dem elektronischen Grundzustand (thermisch) gegenüber Prozessen aus angeregten Zuständen (photochemisch) ergibt sich unter anderem aus Orbitalsymmetrie-Beschränkungen, die darüber entscheiden, ob bestimmte Vorgänge konzertiert ablaufen können oder nicht.⁹⁵ So ist ein Stickstoff-Austritt über eine konzertierte ($2\pi_s + 4\pi_s$)-Cycloreversion thermisch möglich, die analoge Reaktion kann photochemisch aber nur schrittweise erfolgen. Für die thermische Zersetzung sind neben dem Austritt von Distickstoff unter Ausbildung eines Carbonyl-Ylids allgemein auch die [3+2]-Cycloreversionen zu Diazoalkan und Ester/Anhydrid sowie zu Keton und Diazomethan-Derivat denkbar (vgl. Abschnitt 4.3, **Abbildung 76**). Computerchemische Untersuchungen unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und experimentelle Studien mit 2-Acetoxy-2-methoxy-5,5-dimethyl- Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen **68** haben gezeigt, dass sowohl die Bildung von Diazoalkan + Anhydrid sowie von N_2 und Ylid **69** auftreten, während die Barriere für die Bildung des Ketons deutlich höher liegt und somit unwahrscheinlicher ist.¹⁰¹ Ein homolytischer Mechanismus für die Thermolyse unter Beteiligung von 1,5-Diradikalen **71** wurde ebenfalls diskutiert.¹⁰² Diese Variante, bei der ein Olefin **70** entsteht, kann jedoch durch eine 1,3-dipolare Cycloreversion zum Carbonyl-Ylid mit anschließender [1,5]-sigmatroper H-Verschiebung nachvollziehbar erklärt werden (**Abbildung 25**).⁹⁵

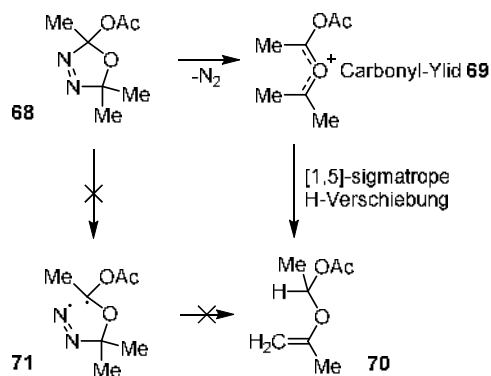


Abbildung 25: die denkbare Thermolyse von 2-Acetoxy-2-methoxy-5,5-dimethyl- Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen **68** über homolytische Spaltung einer C-N-Bindung zum Diradikal **71** wurde zugunsten des Carbonyl-Ylid-Mechanismus verworfen; die Entstehung des Olefins **70** wird im Zuge dessen mithilfe einer [1,5]-sigmatropen H-Verschiebung begründet

Für die photochemische Zersetzung von Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen wird allgemein eine Fragmentierung aus einem angeregten Singulett-Zustand über ein 1,5-Diradikal und anschließende β -Spaltung zum Diazoalkan angenommen.^{91,95,103,104} Warkentin konkretisiert dies später zur Anregung eines $n \rightarrow \pi^*$ -Singulett-Übergangs, gefolgt von einem *intersystem crossing* zum Triplett-Zustand und Spaltung desselben zum Diazenyl-Radikal.⁹⁵ Alternativ zum nachfolgenden β -Bindungsbruch zum Diazoalkan wäre die Spaltung zum Ylid und Stickstoff denkbar (**Abbildung 26**).⁹⁵

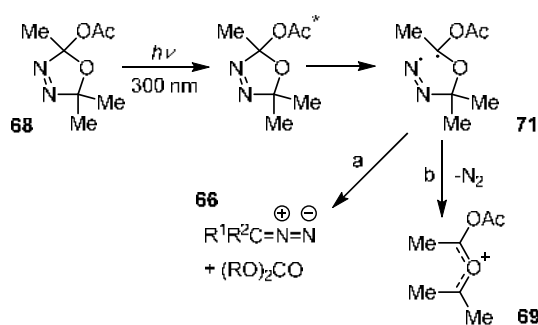


Abbildung 26: postulierter Mechanismus der photochemischen Fragmentierung von Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen über ein 1,5-Diradikal-Intermediat **71**, das anschließend zum Diazoalkan **66** (a) oder alternativ zum Carbonyl-Ylid **69** (b) weiterreagiert

In Zusammenhang mit der photochemischen Erzeugung und Untersuchung sekundärer Carbokationen nutzten Pezacki *et al.* Δ^3 -1,3,4-Oxadiazoline als Vorläufer-Verbindungen.⁹¹ Sie verwendeten 1,3,5-Trimethoxybenzol **72** (TMB) als Abfang-Reagenz für die erzeugten Carbokationen und verfolgten die durch elektrophile aromatische Addition gebildeten Cyclohexadienyl-Kationen **74** unter Zuhilfenahme zeitaufgelöster UV-Spektroskopie. So gelang die Bestimmung von Lebensdauer und Geschwindigkeitskonstanten der erzeugten Kationen. Der Einsatz von Aromaten zum Sichtbarmachen photochemisch generierter Kationen wurde zuvor bereits von Steenken *et al.* etabliert.^{89,93}

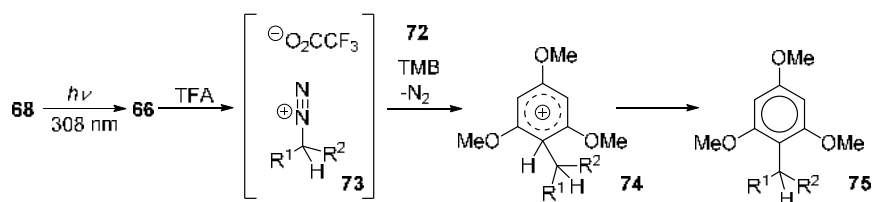


Abbildung 27: Reaktionsprinzip des *trapping*-Experiments mit 1,3,5-Trimethoxybenzol **72** unter Bildung transienter, spektroskopisch detektierbarer Cyclohexadienyl-Kationen **74** wie von Pezacki *et al.* beschrieben⁹¹; das bei der photochemischen Fragmentierung des Oxadiazolins **68** freigesetzte Diazoalkan **66** wird hierbei durch Trifluoressigsäure in HFIP zum Diazoniumion **73** protoniert, welches dann unter Austritt von N_2 das Carbokation freisetzt; das Kation reagiert im Sinne einer elektrophilen Addition mit dem Aromaten zum σ -Addukt, dem Cyclohexadienyl-Kation **74**, welches anschließend unter Rearomatisierung das stabile TMB-Addukt **75** bildet

1.5 Phenylether als Vorläufer-Verbindungen zur photochemischen Erzeugung von Kationen

Eine Reihe von Studien zur Photochemie von Phenylethern ist bis heute veröffentlicht worden. Je nach Beschaffenheit der Ether wird nach photochemischer Anregung zumeist ein homolytischer Bindungsbruch induziert und die entsprechende radikalische Folgechemie beobachtet, zum Teil aber auch ein Reaktionsverhalten auf Basis ionischer Spaltprodukte nachgewiesen, entweder unmittelbar infolge einer heterolytischen Spaltung oder aber durch Einelektronentransfer (*single electron transfer*, SET) nach zunächst homolytischem Bruch der Etherbindung (vgl. Abschnitt 1.3.4). Eine der frühesten Arbeiten zu diesem Thema stammt von Zimmermann und Somasekhara und behandelt die photochemische Solvolyse substituierter Phenyl-Trityl-Ether unter Annahme eines heterolytischen Fragmentierungsmechanismus und intermediärer Beteiligung carbokationischer Intermediate.¹⁰⁵ Zimmermann und Somasekhara stellten fest, dass die Photoreaktion von *meta*-Nitrophenyl-tritylether **m-76**, ebenso wie des entsprechenden 3-Cyano-Derivats, deutlich effizienter verläuft, als die des *para*-Isomers **p-76**. Dies stellt eine Umkehr des Reaktionsverhaltens im elektronischen Grundzustand dar, wo das *para*-substituierte Phenolat gewöhnlich die bessere Abgangsgruppe wäre. Zur Begründung für diesen photochemischen *meta*-Effekt wird die Elektronenverteilung im angeregten Zustand herangezogen (**Abbildung 28**).

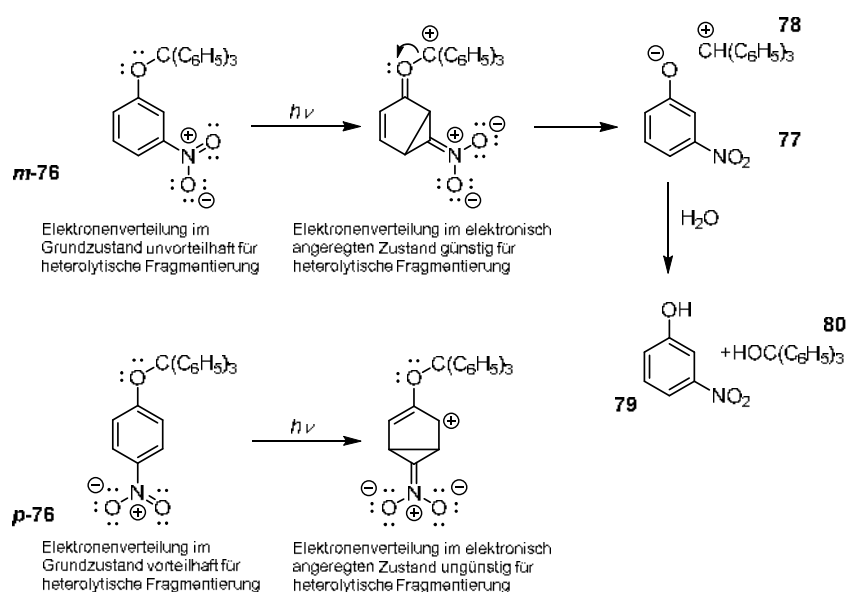


Abbildung 28: Erklärung der unterschiedlichen photochemischen Reaktivitäten von *meta*- und *para*-Nitrophenyltritylether **m-76** und **p-76** gegenüber der Reaktivität im elektronischen Grundzustand auf der Grundlage mesomerer Grenzstrukturen (Zimmermann und Somasekhara, 1963)¹⁰⁵

Molekülorbital-Berechnungen zeigten ebenfalls, dass beispielsweise eine *meta*- (oder *ortho*-)ständige Methoxygruppe im angeregten Zustand ein besserer Elektronendonator ist, als in der entsprechenden *para*-Position. Dasselbe gilt auch für elektronenziehende Substituenten in den jeweiligen Positionen.¹⁰⁶

Bei Untersuchungen mit substituierten Diarylethern **81** fand man Produkte aus zwei konkurrierenden Reaktionspfaden entsprechend den beiden $C_{\text{aryl}}\text{-O}$ -Bindungen, die bei der Photofragmentierung gebrochen werden können (**Abbildung 29**).¹⁰⁶

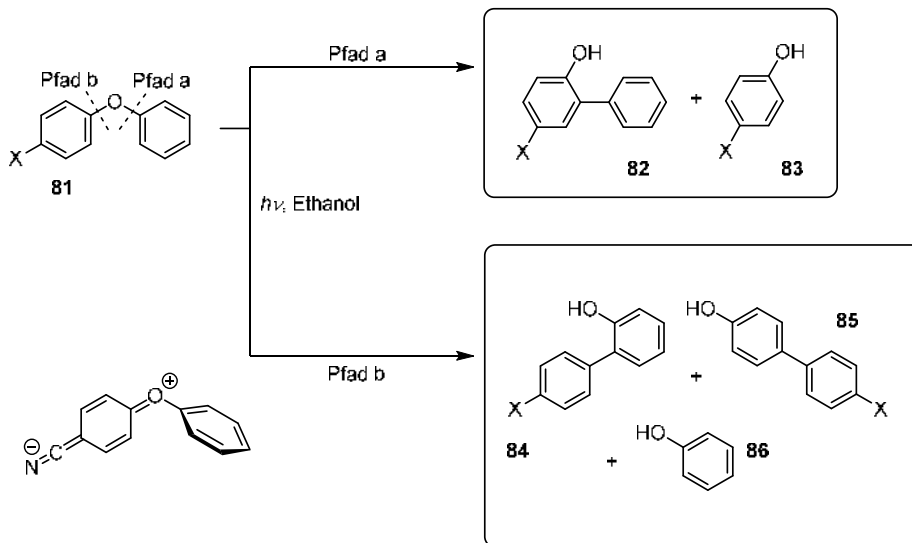


Abbildung 29: Die Photolyse substituierten Diarylether in Ethanol führt zu Produkten zweier konkurrierender Reaktionspfade (a und b) je nachdem, welche der beiden $C_{\text{Ar}}\text{-O}$ -Bindungen gespalten wird; die Bevorzugung des einen oder anderen Fragmentierungspfades wird dabei stark durch die elektronische Natur der Substituenten beeinflusst; Resonanzstrukturen wie die des unten links gezeigten *para*-Cyano-Derivats sagen allerdings genau die gegenteilige Reaktivität vorher (die hier durch Resonanzeffekte gestärkte C-O-Bindung wird tatsächlich bevorzugt gebrochen)

Bei den Hauptprodukten der Reaktion handelt es sich um photo-Fries-Umlagerungsprodukte **82** bzw. **84** und **85** sowie die jeweiligen Phenole **83** bzw. **86**. Für das Verhältnis der Produkte beziehungsweise die Präferenz für den einen oder den anderen Fragmentierungspfad wurde eine starke Abhängigkeit von der elektronischen Natur der Substituenten beobachtet. Elektronenschiebende Gruppen wie Methoxy- zeigten dabei eine klare Bevorzugung von Pfad a, während elektronenziehende Substituenten wie Cyano- eine Präferenz für Pfad b aufwiesen. Dieses Reaktionsverhalten ist das Gegenteil dessen, was aufgrund von Berechnungen zu erwarten wäre.^{95,107} Das Beispiel des 4-Cyano-substituierten Derivats in **Abbildung 29** veranschaulicht dies. Die gezeigte Resonanzstruktur als Folge des elektronenziehenden Effekts der Cyano-Gruppe führt zu einer Verkürzung und Stärkung der C-O-Bindung, die in der Realität bevorzugt gebrochen wird. Pincock weist allerdings darauf hin, dass eine Problematik von Diarylethern darin besteht, dass es mehr als ein Chromophor gibt und, anders als bei Alkyl-Arylethern, nicht eindeutig ist, wo die Anregungsenergie lokalisiert ist. Für verlässliche Aussagen zu Substituenteneffekten wurden daher entsprechende Experimente mit Alkyl-Arylethern als photochemische Precursor durchgeführt.

1.5.1 Photochemie von Alkyl-Phenylethern

Houser und Chen beschrieben 1970 die Photoisomerisierung von unsubstituierten Alkyl-Phenylethern zu Alkylphenolen.¹⁰⁸ Bei Bestrahlung der Ether mit Wellenlängen unterhalb von 250 nm in Methanol oder Cyclohexan wurden Phenol **86** und die drei denkbaren isomere Alkylphenole

88 erhalten (**Abbildung 30**). Die Reaktionsprodukte weisen deutlich auf einen radikalischen Mechanismus infolge eines homolytischen Bindungsbruches hin.

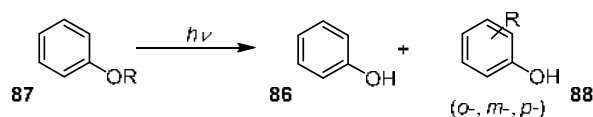


Abbildung 30: Photoisomerisierung von Alkyl-Phenylethern **87** zu den korrespondierenden Alkylphenolen **88** durch Photo-Fries-Umlagerung (Houser, Chen, 1970); Phenol **86** wird als weiteres Reaktionsprodukt beobachtet¹⁰⁸

Hinweise für einen potentiellen konkurrierenden heterolytischen Fragmentierungspfad fanden Pincock *et al.* bei der Untersuchung der Photochemie verschieden substituierter *tert*-Butyl-Phenyl-Ether sowie von 4-Cyanophenyl-1-adamantylether **89** in Methanol.¹⁰⁶ Während die Hauptprodukte der Photolysen stets Adamantan **91**, das korrespondierende Phenolderivat **92**, sowie weiterhin die oben beschriebenen durch photo-Fries-Umlagerung entstandenen Alkylphenole waren, bildete der 4-Cyanophenyl-1-adamantylether zu 16% 1-Methoxyadamantan **90** (**Abbildung 31**). Die Entstehung dieses Produkts lässt sich am besten über die Reaktion des 1-Adamantyl-Kations mit dem Lösungsmittel erklären und ist somit ein Hinweis dafür, dass zumindest ein Teil der Reaktion über ionische Zwischenstufen verläuft.

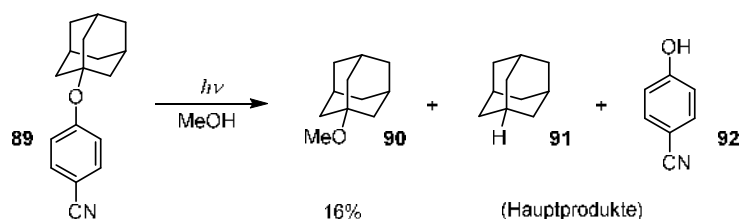


Abbildung 31: bei der Photolyse von 4-Cyanophenyl-1-adamantylether **89** in Methanol bildet sich zu 16% 1-Methoxyadamantan **90**, was für einen teilweise ionischen Reaktionsmechanismus unter Beteiligung des 1-Adamantyl-Kations spricht¹⁰⁹

Die Klärung der genauen mechanistischen Umstände ist allerdings schwierig, da ein Ionenpaar sowohl direkt durch Heterolyse, oder durch Homolyse mit anschließendem Einelektronentransfer gebildet werden kann. Ebenso kann die Fragmentierung theoretisch sowohl aus einem angeregten Singulett- als auch aus einem Triplett-Zustand erfolgen. Der Vergleich der Singulett- und Triplett-Energien der von Pincock *et al.* verwendeten Ether mit den relevanten Bindungsdissoziationsenergien weist darauf hin, dass der Bindungsbruch für beide Zustände exergon verläuft. In diesem Zusammenhang ergänzend durchgeführte Triplett-*Quenching*-Experimente deuten allerdings auf eine Reaktion hauptsächlich aus dem S_1 -Zustand hin (**Abbildung 32**).¹⁰⁶

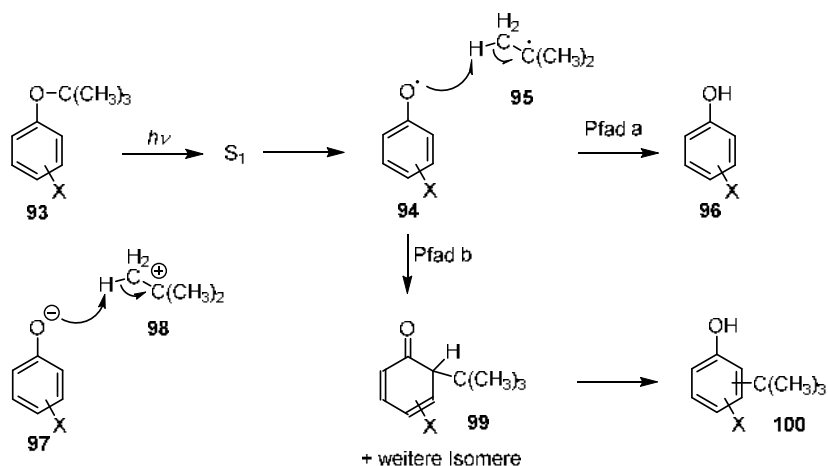


Abbildung 32: Mechanismus der Photolyse substituierter Alkylphenylether **93** aus dem S_1 -Zustand in Methanol nach Pincock und DeCosta *et al.*; die unten links gezeigte ionische Variante stellt eine mechanistische Alternative dar.¹⁰⁶

1.5.2 Abgangsgruppen für heterolytische Fragmentierung

Allgemein finden in Zusammenhang mit der Erwähnung heterolytischer Photofragmentierungen unter Bildung von Kationen und Phenolat als Abgangsgruppe fast ausschließlich 4-Cyanophenylether als Vorläufer-Verbindungen Verwendung. So existiert eine Reihe von Beispielen, in denen verschiedene Carbokationen, wie das Diphenylmethyl- oder Trityl-Kation, und Nitrilium-Ionen **102** unter Austritt von 4-Cyanophenolat erzeugt werden konnten (**Abbildung 33**).^{75,92,93,105,106,109,110}

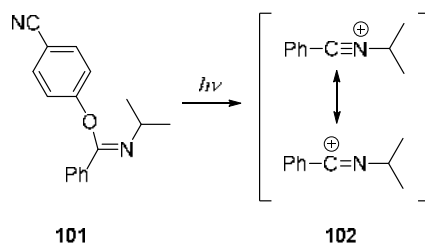


Abbildung 33: unter Verwendung von p-Cyanophenolat als Abgangsgruppe photochemisch erzeugtes Nitrilium-Kation **102**.¹¹⁰

In einer Folgestudie von Pincock *et al.* zu Adamantyl-Arylethern, die verschiedene Substituenten tragen, konnte wiederum nur für das 4-Cyano-Derivat **89** ein ionischer Anteil beobachtet werden, die anderen Ether zeigten ausschließlich radikalisches Reaktionsverhalten.

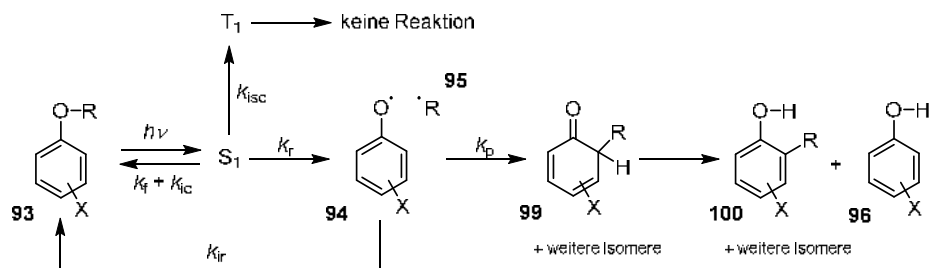


Abbildung 34: Reaktionsmechanismus und Produktspektrum der homolytischen Photoreaktion substituierter Alkylarylether **93** aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 nach Pincock¹⁰⁹; die Beteiligung eines ionischen Reaktionspfades wird nur im Falle 4-Cyano-substituierter Derivate beobachtet

Der von Pincock auf Grundlage der experimentellen Studien vorgeschlagene allgemeine Reaktionsmechanismus der Photoreaktion von Alkylphenylethern **93** ist in **Abbildung 34** dargestellt.¹⁰⁹

1.6 Grundlagen der Computerchemie

Die Computerchemie ist ein Teilgebiet der Theoretischen Chemie, dessen Zielsetzung die möglichst präzise Beschreibung und Vorhersage der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Systemen ist. Dabei kommen sowohl Prinzipien der Quantenmechanik wie auch der Klassischen Mechanik zur Anwendung. In Hybrid-Ansätzen (QM/MM) werden die Vorteile beider Methoden in Kombination genutzt. Ein zentraler Aspekt für die Anwendbarkeit bestimmter computerchemischer Techniken ist dabei die wechselseitige Beziehung von Präzision und rechnerischem (Zeit-)Aufwand. Eine grobe Übersicht zur Einteilung gängiger computerchemischer Methoden ist in **Abbildung 35** gegeben.

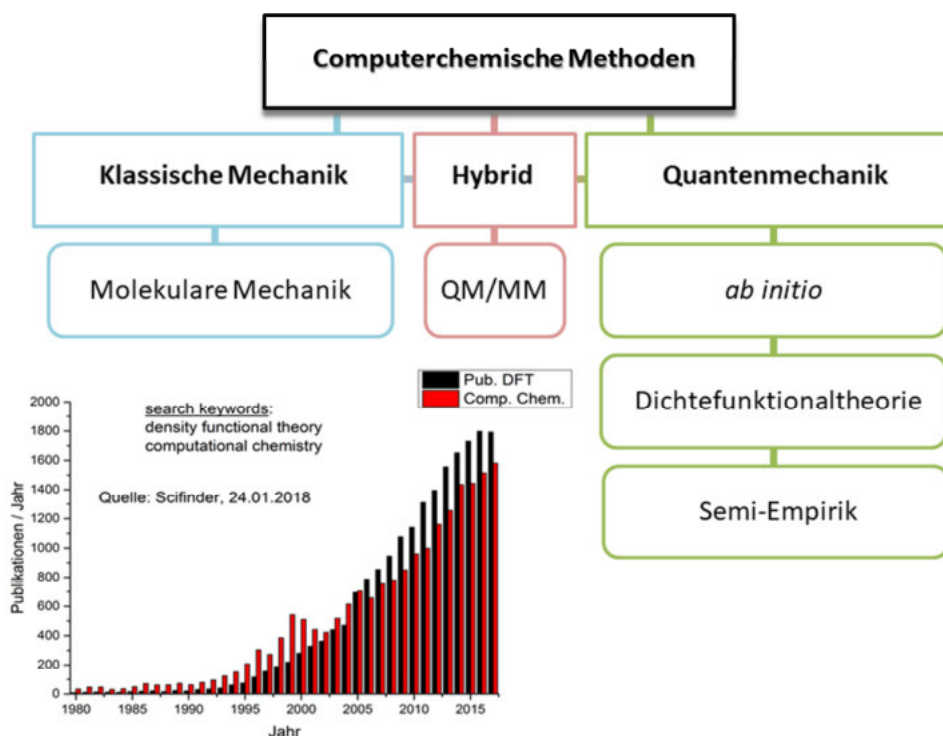


Abbildung 35: Übersichtsschema zur allgemeinen Klassifizierung gängiger computerchemischer Methoden; das Säulendiagramm (unten links) verdeutlicht die wachsende Bedeutung computerchemischer Anwendungen auf Grundlage der Publikationsanzahl/Jahr in Zusammenhang mit den Stichworten *DFT* und *computational chemistry* (Suchmaschine SciFinder¹¹¹)

Die Anwendung computerchemischer Techniken hat seit den 1990er Jahren enorm an Bedeutung gewonnen (**Abbildung 35** unten) und ist heutzutage aus dem Forschungsalltag nicht mehr wegzudenken. Einen maßgeblichen Anteil daran hatte die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie^{112,113} als vielseitiges Werkzeug zur theoretischen Untersuchung chemischer Fragestellungen bei verhältnismäßig moderatem Aufwand an Rechenzeit.

1.6.1 Molekulare Mechanik

Zur Berechnung der Eigenschaften großer Systeme wie etwa Polymere (Proteine, Nukleinsäuren o. Ä.) werden oftmals molekularmechanische Methoden verwendet, da diese den Aufwand an Rechenzeit gegenüber Wellenfunktion-basierten Ansätzen enorm verringern. Die Molekülmechanik basiert auf der Verwendung von Kraftfeldern (*force fields*, FF) im Sinne der klassischen Newtonschen Mechanik und berücksichtigt lediglich Kernbewegungen und Bindungsverhältnisse, nicht aber Elektronen und ihre Bewegungen. Die Energie von Molekülen wird als Funktion ihrer Konformation berechnet, was unter anderem die Identifizierung stationärer Punkte wie Grundzustandsgeometrien und Übergangszustände ermöglicht.^{114,115}

1.6.2 *Ab initio* und Semiempirik

Charakteristisch für *ab-initio*-Methoden (lat. „von Beginn an / von Grund auf“) ist die Berechnung eines Systems ohne Verwendung empirischer bzw. experimentell ermittelter Parameter mit Ausnahme von Naturkonstanten wie der Planck-Konstante, der Ladung eines Elektrons oder der Lichtgeschwindigkeit. Sie basieren auf der Lösung der Schrödinger-Gleichung, woraus sich die Notwendigkeit ergibt, bei Mehrelektronensystemen bestimmte Annahmen und Vereinfachungen vorzunehmen, da eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung nur für Eielektronensysteme möglich ist. Grund dafür sind die bei Mehrelektronensystemen auftretenden Wechselwirkungen der Elektronen untereinander. Zu den grundlegenden Vereinfachungen gehört die Separation von Kern- und Elektronenbewegung in Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung. Diese besagt, dass die Elektronenbewegung so viel schneller als die Kernbewegung ist, dass die Kerne in Relation zu den Elektronen als stationär betrachtet werden können. Es wird also die Gesamtenergie für eine gegebene Kernanordnung als Summe von Kernenergie und elektronischer Energie berechnet. Eine weitere grundlegende Vereinfachung ist das Resultat der zuvor genannten Mehrelektronenproblematik. Die sogenannte Hartree-Fock-Näherung, die die Grundlage der Molekülorbitaltheorie darstellt, geht davon aus, dass die N-Teilchen-Wellenfunktion als das antisymmetrische Produkt (Slater-Determinante) von Einteilchen-Wellenfunktionen (den einzelnen (Spin-)orbitalen) dargestellt werden kann. Diese Orbitale werden im Verlauf der Berechnung so variiert, dass die Energie minimal wird, bzw. so lange bis eine selbst-konsistente Lösung gefunden ist (SCF, *self-consistent field*), sich also Ausgangs- und Ergebnis-Wellenfunktion des letzten Rechenzyklus nicht mehr unterscheiden. Die grundlegende Hartree-Fock-Methode ist das einfachste *ab-initio*-Verfahren.^{114,116}

Semi-empirische Verfahren basieren auf der Hartree-Fock-Methode, beinhalten aber weitere Näherungen und Vereinfachungen unter Einbeziehen experimentell bestimmter Parameter. So werden beispielsweise nur Valenzelektronen oder nur π -Elektronen (PPP-Methode) rechnerisch betrachtet und kernnahe Elektronen gemeinsam mit dem Nucleus behandelt. Darüber hinaus werden für die verschiedenen Integrale empirisch ermittelte Werte angenommen. Dies ermöglicht eine erhebliche Reduktion des Rechenaufwands und somit auch die Berechnung größerer Moleküle und Systeme.¹¹⁴

1.6.3 Dichtefunktional-Theorie

Die Dichtefunktional-Theorie (DFT) basiert nicht auf der Wellenfunktion, sondern auf der Elektronen-Wahrscheinlichkeitsdichte oder Elektronendichte-Funktion. Die Elektronendichte ist eine Observable und hat den Vorteil ausschließlich von der Position und somit von nur drei Variablen (x , y und z) abhängig zu sein. Die Wellenfunktion eines Moleküls mit n Elektronen dagegen ist eine Funktion von $4n$ Variablen, drei Raumkoordinaten und einer Spinkoordinate für jedes einzelne Elektron. Die Grundlage moderner DFT-Rechnungen bilden die Hohenberg-Kohn-Theoreme und der darauf basierende Kohn-Sham-Ansatz.^{113,114} Die Grundzustandsenergie eines Moleküls wird darin durch einen verhältnismäßig simplen Ausdruck formuliert (Gleichung 2), in welchem die Form der meisten Funktionale, mit Ausnahme des Austausch-Korrelationsfunktionals, exakt bekannt ist. Das Austausch-Korrelationsfunktional kompensiert die Abweichungen in kinetischer Energie und Elektron-Elektron-Abstoßungsenergie, die durch die Eigenwechselwirkungen von Elektronen infolge ihrer Delokalisierung als Elektronenwolke bedingt sind.¹¹⁴ Wäre die Form dieses Funktionals exakt, so wäre die Beschreibung durch den Dichtefunktional-Ansatz vollständig korrekt.¹¹⁷

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2)$$

T = kinetische Energie
ρ = Elektronendichte
V = Kern-Elektron-Potential
J = klass. Elektron-Elektron-Abstoßung

Demzufolge hängt die Exaktheit einer DFT-Methode ausschließlich von der Qualität der Näherung für das Austausch-Korrelationsfunktional ab. Der jüngste große Fortschritt in dieser Hinsicht geht auf Axel Becke zurück, der 1993 die DFT-Austausch-Korrelations-Energie mit einem Hartree-Fock-Term erweiterte und damit die Grundlage für sogenannte Hybrid-Funktionale legte.¹¹⁸ Das später auf dieser Basis entwickelte B3LYP-Funktional^{118,119} ist nach wie vor das populärste und erfolgreichste DFT-Funktional.^{114,117}

1.6.4 Zeitabhängige Dichtefunktional-Theorie

Die Zeitabhängige Dichtefunktional-Theorie TD-DFT bildet eine Erweiterung des DFT-Konzepts zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Elektronendichte eines Systems unter dem Einfluss eines Störfeldes. Dies ermöglicht die Berechnung angeregter Zustände, der zugehörigen Spektren und weiterer Eigenschaften. Das grundlegende Prinzip, die Näherung des Austausch-Korrelationsfunktionals eingeschlossen, ist dabei analog zur DFT. Die Theoreme von Runge-Gross und van Leeuwen bilden das theoretische Fundament der TD-DFT-Methode.⁸⁵

1.6.5 Lösungsmittelmodelle: Explizite versus implizite Beschreibung

Für eine Vielzahl von Anwendungen ist es, insbesondere im Hinblick auf den Vergleich mit experimentellen Daten, von entscheidender Bedeutung, molekulare Systeme nicht nur in

isolierter Form, sondern auch in einem umgebenden Medium wie einem Lösungsmittel untersuchen zu können. Allerdings bringt die Berücksichtigung der Lösungsumgebung in expliziter Form, also durch Einbeziehen einer größeren Anzahl von Lösungsmittel-Molekülen in die Berechnung, verschiedene Schwierigkeiten mit sich. So ist beispielsweise die korrekte Platzierung der Lösungsmittelmoleküle zumindest in der unmittelbaren Umgebung des solvatisierten Systems von entscheidender Bedeutung, ebenso wie die Berücksichtigung verschiedener Konformere und Interaktion der Lösungsmittel-Moleküle untereinander. Dies führt zu einem sehr hohen rechnerischen Aufwand und infolgedessen langen Rechenzeiten.^{120,121}

Eine Alternative stellen sogenannte Kontinuum-Modelle wie das *polarizable continuum model*, kurz PCM, dar, die anstelle expliziter Solvens-Solvat-Wechselwirkungen auf ein Dielektrikum zur Simulation der Lösungsumgebung zurückgreifen, in welchem das Solvat-Molekül in Form eines Hohlraums im Solvens-Feld ausgespart wird (SCRF-Methode).¹²² Dabei werden lösungsmittelspezifische Eigenschaften wie Dielektrizitätskonstante, Dichte und molares Volumen einbezogen. Mithilfe des van-der-Waals-Radius des jeweiligen Lösungsmittels wird die Grenzfläche zwischen Solvens und Solvat bestimmt, indem die Lösungsmittelmoleküle näherungsweise als kugelförmig angenommen werden. Indem die Oberfläche des Solvat-Moleküls mit diesen Sphären abgefahren wird, erhält man die als *solvent excluded surface* (SES) bezeichnete Grenzfläche.¹²⁰ Naturgemäß hat diese Art von Solvatationsmodell seine Grenzen genau dort, wo explizite Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle spielen. Zur Berücksichtigung rein elektrostatischer Effekte der Umgebung ist das PC-Modell allerdings für viele Anwendungen ein überaus effektives Werkzeug bei verhältnismäßig geringem Rechenaufwand, sodass es mittlerweile als ein Standard-Lösungsmittelmodell weite Verbreitung gefunden hat und in viele gängige Software-Pakete integriert wurde.^{120,123}

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen computerchemischen Berechnungen wurden mit dem Gaussian09-Softwarepaket¹²⁴ durchgeführt, in welchem das PC-Modell in der IEFPCM-Variante (Integralgleichungs-Formalismus) als Standardverfahren implementiert ist. Hierbei wird der im Kontinuum ausgesparte Solvat-Hohlraum durch einzelne überlappende Sphären konstruiert.¹²²

1.6.6 Born-Oppenheimer-molekulardynamische Simulationen

In molekulardynamischen Simulationen wird die Bewegung von Atomen und Molekülen, also die Dynamik des untersuchten Systems, in Form von Trajektorien im Sinne der klassischen Newtonschen Mechanik berechnet. Infolge der Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung hat die Dynamik der Elektronen keinen direkten Einfluss auf die Kerne, es können Atomrümpfe und Elektronen voneinander getrennt betrachtet bzw. die Elektronen in Relation zur Kernbewegung als stationär behandelt werden. Die potentielle Energie wird dabei für jeden Einzelschritt der MD-Simulation rechnerisch minimiert.^{125,126}

2. Aufgabenstellung und Motivation

Der ständige Fortschritt bei der Entwicklung sowohl theoretischer als auch praktischer Methoden in den letzten Jahrzehnten hat gezeigt, dass die Notwendigkeit besteht, die allgemein akzeptierten Modellvorstellungen, mit deren Hilfe chemische Reaktionen bezüglich ihrer Selektivität, Kinetik und Thermodynamik üblicherweise beschrieben werden, um Beiträge bestimmter nicht-klassischer Effekte zu erweitern, oder gar alternative theoretische Konzepte zu entwickeln, um der Realität gerecht zu werden. In Abschnitt 1.1 wurde ein Überblick über derartige Phänomene, ebenso wie die theoretischen und experimentellen Konzepte gegeben, mit deren Hilfe diese Mechanismen bisher untersucht wurden. In diese Kategorie nicht-klassischer Reaktionsmechanismen fallen auch die unter 1.2 beschriebenen sekundären Kationen, die im Kontext der Bornylpyrophosphat-Biosynthese auftreten und computerchemischen Studien zufolge Bifurkationspunkte im Umlagerungsnetzwerk dieser Kaskadenreaktion darstellen.

Diese sekundären Carbokationen, Bornyl- **TS47** und Fenchyl-Kation **TS52**, bilden den Ausgangspunkt für die Fragestellungen der vorliegenden Arbeit. So gibt es zwar eine Reihe computerchemischer Untersuchungen zu den besonderen mechanistischen Eigenschaften dieser Strukturen, allerdings beschränken diese sich auf deren intrinsische Reaktivität in der Gasphase und vor allem fehlen die dazu komplementären experimentellen Befunde. Die Bedeutung solcher Komplementärstudien wurde in Abschnitt 1.1 anhand der Arbeit von Yamataka *et al.* sehr deutlich gezeigt. Schon alleine dadurch, dass sich computerchemische, also theoretische, Untersuchungen stets auf Annahmen und Vereinfachungen in Form der jeweils angewandten Methodik stützen, können sie lediglich eine Näherung an die Realität bieten, niemals aber tatsächliche experimentelle Studien ersetzen. Um kurzlebige Intermediate oder gar transiente Spezies, wie die genannten Carbokationen, überhaupt experimentell untersuchen zu können, ist es notwendig, sie *in situ* zu erzeugen. Dazu bietet sich die photochemische Freisetzung aus geeigneten Vorläufer-Substraten oder *precursor*-Verbindungen an. Die Hintergründe dazu wurden in Abschnitt 1.3 erläutert.

Ein Ziel der Arbeit war also zunächst die Synthese geeigneter Vorläufer-Verbindungen zur möglichst effizienten photochemischen Erzeugung der im Fokus stehenden Carbokationen. Dazu gehört unter anderem die Identifizierung einer geeigneten Abgangsgruppe, die es erlaubt, unter den gewählten experimentellen Bedingungen eine hohe Kationenausbeute zu erzielen. In **Abbildung 36** sind, basierend auf computerchemischen Rechnungen von J. Rehbeinⁱⁱ, am Beispiel des Fenchyl-Kations **TS52** mögliche Zugangspunkte zum Umlagerungsnetzwerk mithilfe entsprechender Vorläufer-Verbindungen gezeigt, die es ermöglichen sollen, die Existenz einer Bifurkation auf experimentellem Wege zu belegen. Analoge *precursor*-Verbindungen sollten ebenfalls für Bornyl- **TS47** (1.b)) und Norbornyl-Kation **61** (1.a)) hergestellt werden. Letzteres dient in Ergänzung als Modell- und Referenzsystem (siehe Abschnitt 1.2.2), da ihm dasselbe bizyklische Gerüst zugrundeliegt wie auch Bornyl- und Fenchyl-Kation.

ⁱⁱ J. Rehbein, unveröffentlichte Ergebnisse (2013)

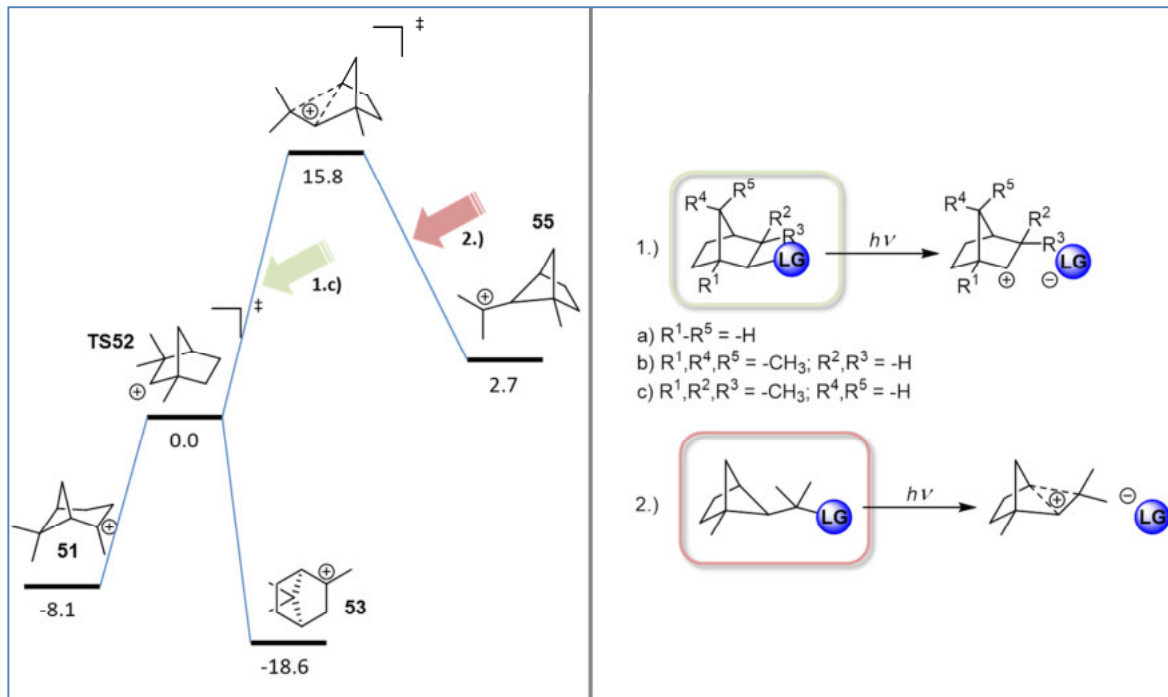


Abbildung 36: links: Reaktionsschema der Gerüstumlagerungen unter Beteiligung des Fenchyl-Kations **TS52**, die im Kontext des BPPS-Netzwerks auftreten; gezeigt sind zudem mögliche experimentelle Zugangspunkte zur Reaktionskaskade; rechts: modellhafte Vorläufer-Verbindungen, mit deren Hilfe die auf der linken Seite dargestellten carbokationischen Strukturen *in situ* durch eine geeignete Methode freigesetzt werden sollen

Als nächstes galt es, die *precursor*-Verbindungen, insbesondere im Hinblick auf die Eignung zur photochemischen Freisetzung von Carbokationen und deren Folgechemie, unter verschiedenen experimentellen Bedingungen und unter Anwendung verschiedener analytischer Techniken bezüglich des Produktspektrums, auftretender Nebenreaktionen und ihrer reaktionskinetischen Eigenschaften systematisch zu untersuchen.

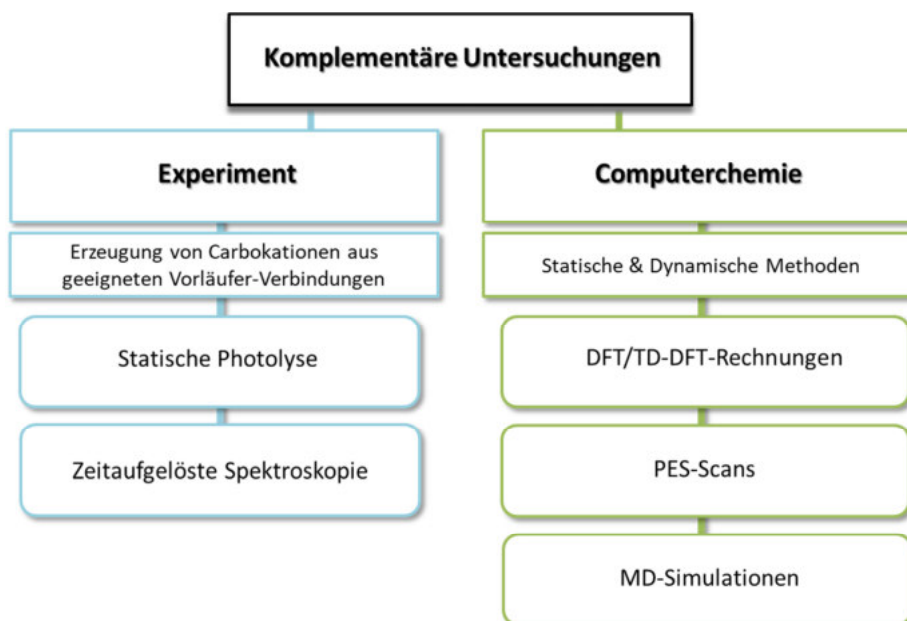


Abbildung 37: schematische Darstellung des komplementären Ansatzes zur Untersuchung potentieller Reaktionspfad-Bifurkationen durch Kombination experimenteller und computerchemischer Methoden

Begleitend dazu sollten computerchemische Studien zu den Reaktionsmechanismen und den Eigenschaften der beteiligten Verbindungen durchgeführt werden, da es von entscheidender Bedeutung ist, die einzelnen Beiträge zum Reaktionsverhalten der involvierten Spezies möglichst detailliert zu verstehen. Eine wichtige Fragestellung in diesem Zusammenhang ist beispielsweise, inwieweit die stereochemische Beschaffenheit des Precursors und der Mechanismus der Freisetzung des Carbokations dessen Folgechemie beeinflussen. Durch die Analyse von Potentialhyperflächen in Verbindung mit molekulardynamischen Simulationen können zusätzlich zu den statischen elektronischen Kalkulationen wichtige Informationen über den Verlauf einer Reaktion gewonnen werden. Wie in Abschnitt 1.1 gezeigt wurde, kann eine solche Kombination verschiedener Methoden (**Abbildung 37**) zudem dazu beitragen, ungewöhnliche mechanistische Situationen aufzudecken.

3. Computerchemische Untersuchungen zur Reaktivität von Bornyl- und Fenchyl-Kation

Wie unter anderem von Weitman und Major beschrieben³³, stellen Bornyl- und Fenchyl-Kation potentielle Bifurkationspunkte im Monoterpen-Netzwerk dar. So verbinden sie einerseits im Sinne eines „klassischen“ Übergangszustands zwei Produkte, Pinyll- **51** und Camphyl-Kation **48** im Falle des Bornyl-Kations **TS47**, sowie Pinyll-Kation und α -Fenchyl-Kation **53** im Falle von Fenchyl **TS52**. In anderen Zusammenhängen tauchen beide Kationen jedoch als transiente Strukturen auf und fungieren nicht als Übergangszustand, sondern als Gabelungspunkte von denen ausgehend im weiteren Verlauf des jeweiligen Vorgangs zwei verschiedene Produkte zugänglich sind. Sie erfüllen somit die Voraussetzungen für einen Bifurkationspunkt auf der Potentialhyperfläche (vgl. Theoretischer Teil, Abschnitt 1.1.1). Diese mechanistische Besonderheit stellt den Ausgangspunkt für die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit dar. Beide Kationen wurden daher in Ergänzung zu den bisherigen computerchemischen Studien aus der Literatur, die sämtlich in der Gasphase oder Enzytmantel durchgeföhrt wurden^{33,64}, auch bezüglich des potentiellen Einflusses einer Lösungsumgebung auf das Reaktionsverhalten untersucht. Dies geschah vor allem im Hinblick auf die komplementären experimentellen Untersuchungen, zu deren Interpretation ein genaues Verständnis des Lösungsmiteleinflusses eine wichtige Rolle spielt und ein direkter Vergleich mit Reaktivitäten in der Gasphase unter Umständen nicht immer zielföhrend ist (vgl. Abschnitt 1.1.1). Ebenso wurden Simulationen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen durchgeföhrt, um zu prüfen, inwieweit die Temperatur einen Einfluss auf die beobachteten Produktverhältnisse hat. Es wurden zu diesem Zweck Born-Oppenheimer-molekulardynamische Simulationen (BOMD) ausgehend von beiden Kationen durchgeföhrt und der Einfluss verschiedener Lösungsmittel mithilfe des PC-Modells simuliert.

Im Folgenden werden im Zuge der Auswertung von MD-Simulationen, sowie als Parameter für Potentialhyperflächenscans bestimmte Bindungslängen bzw. Atomabstände betrachtet und diskutiert, die eine Unterscheidung der auftretenden Spezies im Reaktionsgefüge erlauben und es möglich machen, anhand ihrer Änderung Gerüstumlagerungsprozesse zu verfolgen. Da allen drei untersuchten Kationen, dem Bornyl- und Fenchyl-Kation, sowie dem Modellsystem Norbornyl **61** dasselbe bicyklische Gerüst zugrundeliegt, kann die in **Abbildung 38** gezeigte Zuordnung der Gerüst-atome konsequent verwendet werden.

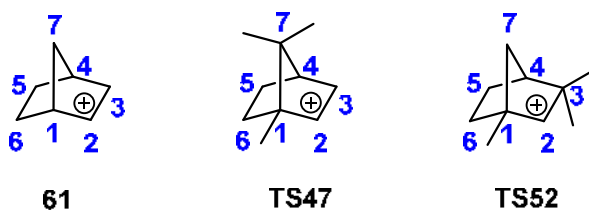


Abbildung 38: Nummerierung der Kohlenstoffatome im bicyklischen Gerüst von Norbornyl- **61**, Bornyl- **TS47** und Fenchyl-Kation **TS52** als Referenz

3.1 Bornyl-Kation

Als Grundlage für die computerchemischen Untersuchungen des Bornyl-Kations **TS47** wurde von der von Tantillo *et al.* veröffentlichten Geometrie des Bornyl-Kations ausgegangen.⁶⁵ Das Kation lässt sich nicht als Grundzustand optimieren, sondern stellt einen Übergangszustand im Reaktionsnetzwerk dar, der Pinyll- **51** und Camphyl-Kation **48** miteinander verbindet, wie die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC) zeigt (**Abbildung 39-a**, siehe auch Hong, Tantillo⁶⁵).

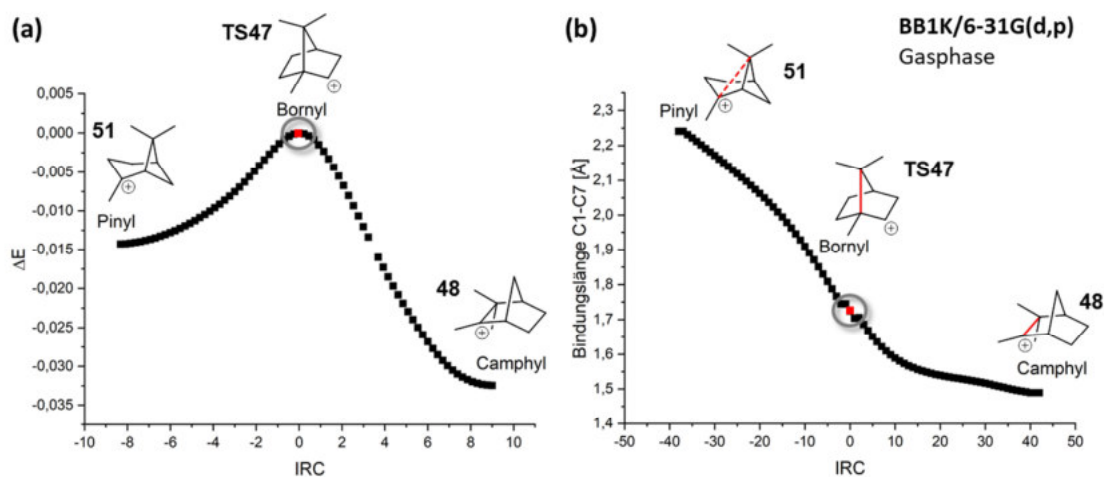


Abbildung 39: (a) Intrinsische Reaktionskoordinate (IRC), die das Bornyl-Kation **TS47** als Übergangszustand mit den beiden Umlagerungsprodukten Pinyll- **51** und Camphyl-Kation **48** verknüpft, die lokale Minima auf der PES darstellen (DFT-Niveau: BB1K/6-31G(d,p), Gasphase); (b) Auftragung gegen die Bindungslänge C1-C7 im Bornyl-Kation, die als Parameter zur Beobachtung der Umlagerungsprozesse in den MD-Simulationen gewählt wurde, da sie die Identifizierung und Unterscheidung aller beteiligten Spezies anhand dieses Abstands ermöglicht

Ausgehend von diesem Übergangszustand, analog zur (idealen) Freisetzung des Kations aus einer geeigneten Precursor-Verbindung im Experiment, wurden molekulardynamische Simulationen mit BB1K und 6-31+G(d,p) als Methode und Basissatz durchgeführt, um die nachfolgenden Prozesse zu untersuchen. Die Wahl des theoretischen Niveaus orientiert sich dabei an vergleichbaren Berechnungen aus der Literatur³³ (Details zur Auswahl der computerchemischen Methoden siehe Abschnitt 9.2). Zur Auswertung eines Ensembles von MD-Trajektorien bezüglich einer bestimmten Umlagerung wurden ausgewählte Bindungslängen bzw. Atomabstände gegen die Zeit aufgetragen. Im Falle des Bornyl-Kations eignet sich der Abstand der beiden Kohlenstoffatome C1 und C7 zur Unterscheidung der denkbaren Umlagerungsprodukte besonders gut, wie die Darstellung der intrinsischen Reaktionskoordinate anhand dieses Abstands für die beiden Hauptprodukte anschaulich zeigt (**Abbildung 39-b**). Auch Terpinyl-ähnliche, ringgeöffnete Strukturen **46** werden bei dieser Darstellung erfasst, da bei dem entsprechenden Bindungsbruch dieselbe Bindung betroffen ist und sich somit der Abstand dieser beiden Kohlenstoffatome vergrößert.

3.1.1 Bornyl-Kation, MD-Simulationen in der Gasphase

Zunächst wurden 149 BOMD-Trajektorien unter Verwendung von BB1K/6-31+G(d,p) in der Gasphase berechnet und bezüglich des Abstands von C1 und C7 ausgewertet (**Abbildung 40**). Die gezeigten Beispielstrukturen wurden den jeweiligen MD-Simulationen entnommen und sind repräsentativ für die verschiedenen beobachteten Umlagerungsvorgänge. In **Abbildung 41** und **Abbildung 43** ist der Verlauf der Simulationen durch Histogramme verschiedener Zeitabschnitte und statistische Auswertungen bezüglich der Häufigkeit bestimmter Bindungslängen zu frühen und späten Simulationszeiten veranschaulicht.

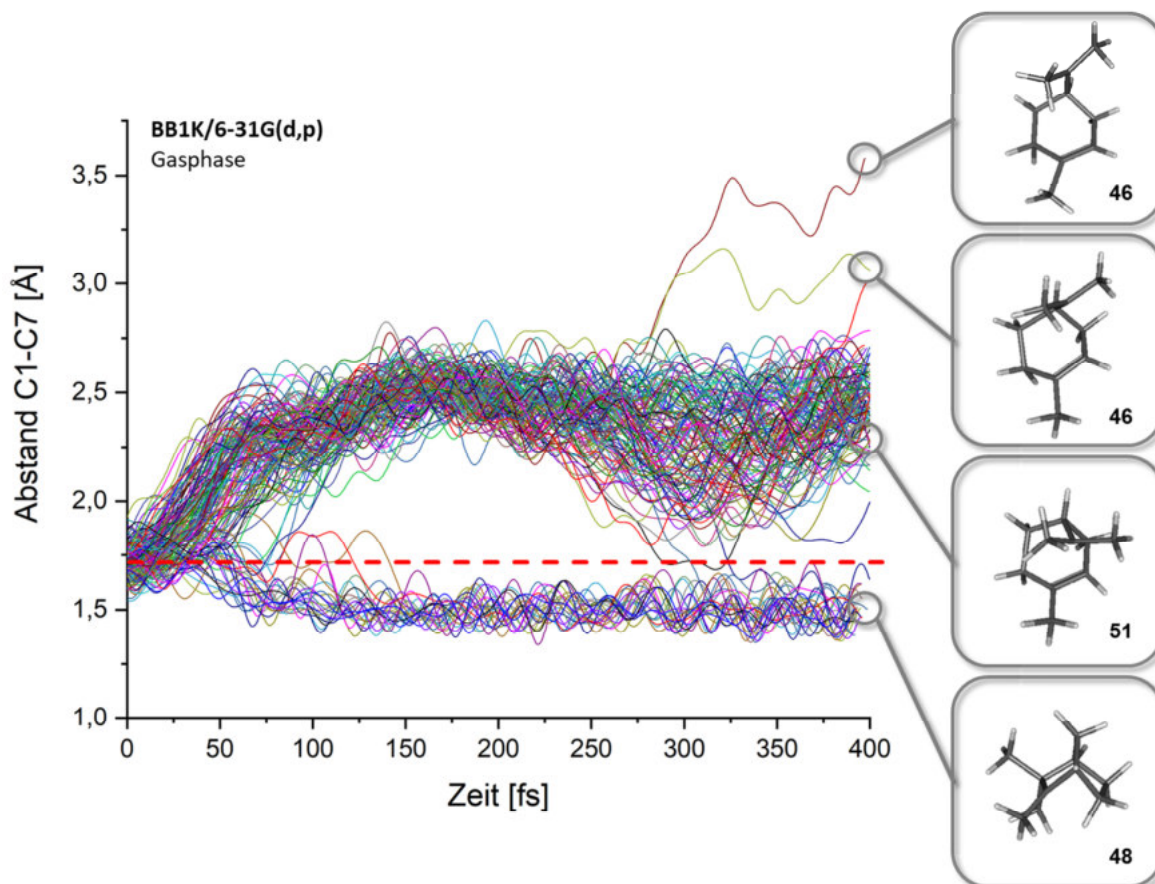


Abbildung 40: Zeitliche Entwicklung des C1-C7-Atomabstands sämtlicher BOMD-Trajektorien ausgehend vom Bornyl-Kation **TS47** (BB1K/6-31G(d,p), Gasphase, 149 Trajektorien); die rote Linie markiert den C1-C7-Abstand im Bornyl-Kation zum Vergleich, die dargestellten Strukturen (rechts) repräsentieren exemplarisch die verschiedenen beobachteten Umlagerungsprozesse zu Pinyll- **51**, Camphyl- **48** bzw. Terpinyl-Kation **46**

Zunächst werden nur die beiden IRC-Produkte Pinyll- **51** und Camphyl-Kation **48** beobachtet, wobei sich innerhalb der ersten 50-100 fs bereits entscheidet, zu welchem der beiden Umlagerungsprodukte die jeweilige Trajektorie verläuft. Dabei liegt das Verhältnis zunächst bei 85% Pinyll und 15% Camphyl (Angabe bei 175 fs). Zu späteren Zeiten, etwa ab 200 fs Simulationszeit, wird die Verteilung der Trajektorien, die zunächst eine Pinyll-Struktur einnehmen, bezüglich des betrachteten Atomabstands deutlich breiter und diffuser. Wie das Histogramm des Zeitabschnitts 300-350 fs in **Abbildung 41** deutlich zeigt, geht hier mit fortschreitender Reaktionszeit Information bzw. Selektivität verloren, das heißt die initial bevorzugt in bestimmten Schwingungsmoden (beispielsweise bezüglich C1-C7) lokalisierte Energie verteilt sich

zunehmend statistisch und resultiert in einer breiteren Verteilung bezüglich des betrachteten Strukturmerkmals, wobei ein Teil der Trajektorien seinen eindeutigen Pinyll-Charakter verliert.

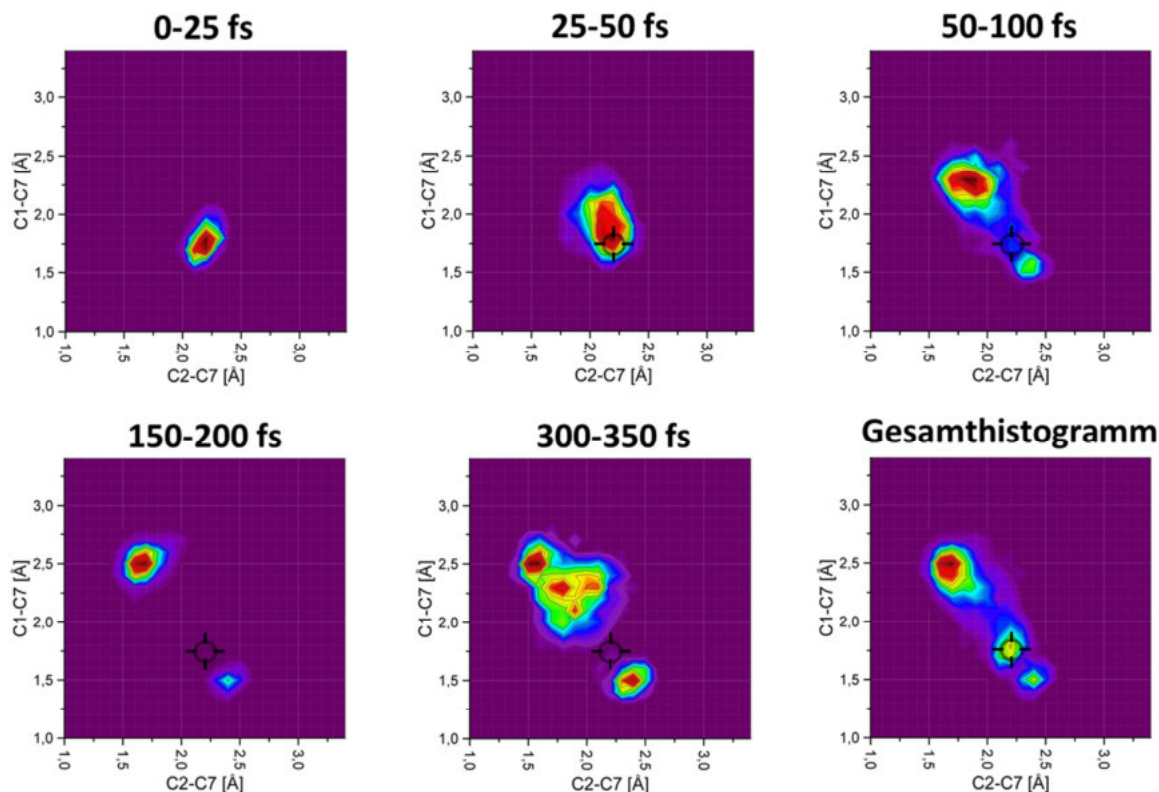


Abbildung 41: Histogramme verschiedener Zeitabschnitte sowie ein Gesamthistogramm der BOMD-Simulationen mit dem Bornyl-Kation (BB1K/6-31G(d,p), Gasphase) zeigen das Auftreten und die Häufigkeit der verschiedenen Spezies im Simulationsverlauf anhand der Auftragung zweier aussagekräftiger Atomabstände (Y: C1-C7, X: C2-C7); die Ausgangssituation wird in den Histogrammschnitten zu fortgeschrittenen Reaktionszeiten durch ein Fadenkreuz als Referenz angezeigt

Infolgedessen passieren einige Trajektorien erneut den Übergangszustand und wechseln teilweise zum anderen Hauptprodukt, dem Camphyl-Kation. Andere Trajektorien wiederum weisen einen vollständigen Bindungsbruch zwischen C2 und C7 auf und bilden nach Ringöffnung Terpinyl-artige Strukturen **46** aus. Somit ändert sich nicht nur das Produktverhältnis von Pinyll- zu Camphyl-Kation, sondern auch die Selektivität des Reaktionsvorgangs mit der Zeit. Während im Histogramm des Zeitabschnitts von 150-200 fs (**Abbildung 41**) eine sehr klare Zuordnung zu den Produkten der beiden Hauptreaktionspfade mit geringer Streuung der Werte für die gemessenen Bindungslängen zu beobachten ist, verliert der Pinyll-bildende Pfad seine Selektivität mit zunehmendem Reaktionsfortschritt zugunsten eines breiteren strukturellen Spektrums, während bei den Camphyl-bildenden Trajektorien im betrachteten Zeitraum eine solche Änderung nicht zu sehen ist. Eine detaillierte Betrachtung dieses Abschnitts zeigt, dass bestimmte Atom-Anordnungen dabei mit größerer Häufigkeit auftreten. In **Abbildung 42** werden diese Anordnungen anhand beispielhafter Geometrien illustriert. Der Übergang von Struktur (1) zu Struktur (2) bildet demnach die Simulationen ab, deren finales Produkt das Pinyll-Kation **51** ist. Geometrie (5) weist den größten C2-C7-Abstand auf und wird im weiteren Verlauf vermutlich bevorzugt zum Terpinyl-Kation **46** führen. Struktur (4) hat zudem einen deutlich kürzeren C1-C7-Abstand als die anderen Geometrien, was dafür spricht, dass ausgehend von dieser Anordnung bei längerer Simulationsdauer das erneute Passieren des Bornyl-Übergangszustands **TS47** und ein

Wechsel des Produktpfades zu Camphyl **48** am wahrscheinlichsten ist. Damit ist zu erwarten, dass sich das Produktverhältnis bei fortschreitender Dauer der Simulation weiter verändert, indem ein nennenswerter Anteil der Trajektorien, die zunächst dem Pinyln-Typ zuzuordnen sind, letztendlich zu Camphyl- oder Terpinyl-Kation reagiert.

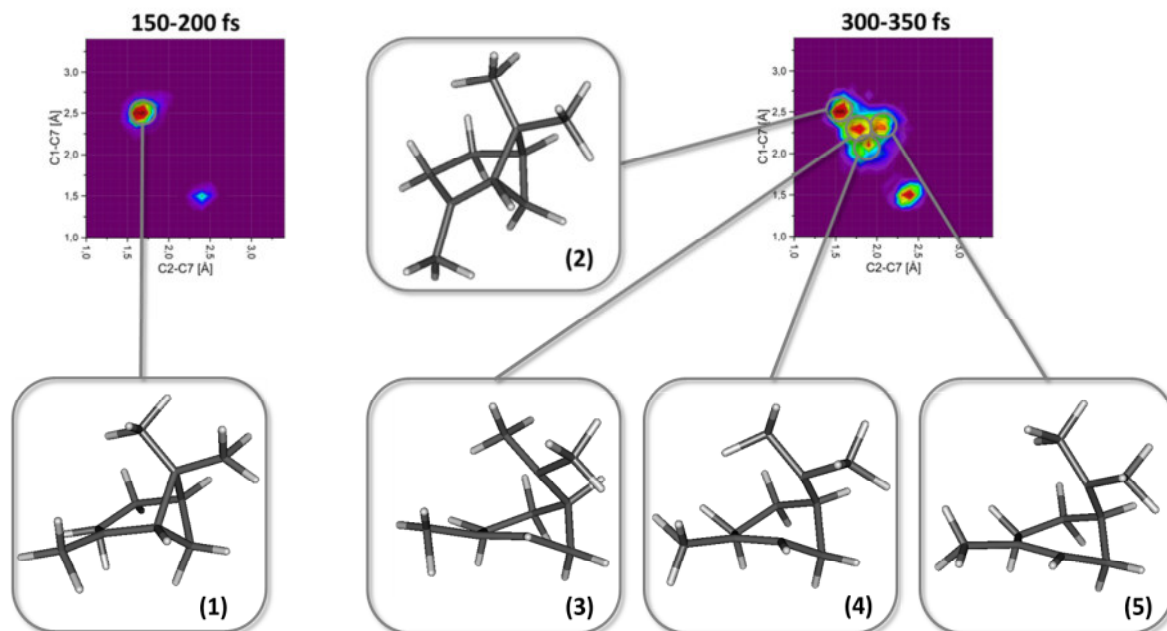


Abbildung 42: Das Histogramm des Zeitabschnitts von 300-350 fs der BOMD-Simulationen mit dem Bornyl-Kation **TS47** zeigt eine größere strukturelle Vielfalt im Bereich der Pinyln-bildenden Trajektorien als zu früheren Simulationszeiten (150-200 fs); bestimmte Strukturmerkmale finden sich dabei mit größerer Häufigkeit, wie anhand des entsprechenden Histogramms ebenfalls deutlich wird; diese Atom-Anordnungen werden hier anhand der Beispiel-Geometrien (1)-(5) illustriert

Es ist anzunehmen, dass die geringere Stabilität des Pinyln-Kations gegenüber dem Camphyl-Kation ($\Delta G = 8$ kcal/mol, BB1K/6-31+G(d,p), Gasphase), wohl auch infolge der erhöhten Ringspannung³³, für dieses Verhalten der Pinyln-Trajektorien bei fortschreitender Simulationszeit verantwortlich ist.

Die statistische Auswertung der MD-Simulationen in **Abbildung 43** verdeutlicht den Selektivitätsverlust des Pinyln-Pfades mit zunehmender Simulationszeit numerisch. Die Trajektorien wurden dabei Kategorien von $\Delta = 0.2$ Å bezüglich des Abstands von C1 und C7 zugeordnet. Nach 175 fs weisen 104 Trajektorien (82% der Pinyln-bildenden Trajektorien) einen C1-C7-Abstand von 2.4-2.6 Å auf, nach der doppelten Simulationsdauer sind es lediglich noch 35 (28%). Unter den Camphyl-bildenden Trajektorien lassen sich bei 175 fs 21 Simulationen (95% der Camphyl-bildenden Trajektorien) in die Kategorie von 1.4-1.6 Å bezüglich des C1-C7-Abstands einordnen, nach 350 fs sind es weiterhin 20 Trajektorien (91%).

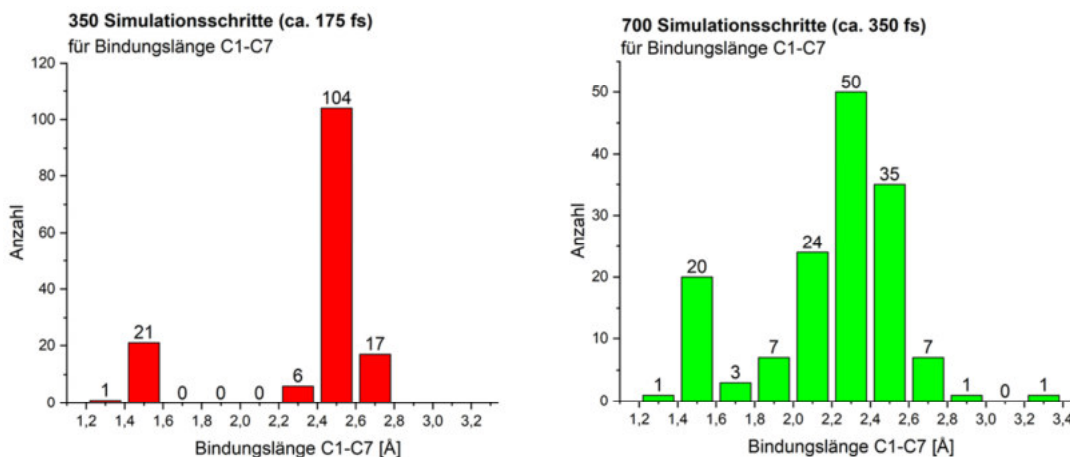


Abbildung 43: statistische Auswertung der BOMD-Simulationen mit dem Bornyl-Kation (BB1K/6-31G(d,p), Gasphase) zu frühen (350 Simulationsschritte, ca 175 fs) und späten Simulationszeiten (700 Simulationsschritte, ca 350 fs); die Häufigkeitszählung erfolgte durch Zuordnung der Trajektorien in Kategorien von $\Delta = 0.2 \text{ \AA}$ bezüglich der Änderung des Abstands von C1 und C7

3.1.2 Bornyl-Kation, PCM

Um den Einfluss einer Lösungsumgebung zu simulieren, wurde das implizite Lösungsmittelmodell PCM verwendet (siehe Abschnitt 1.6.5). Dabei ist zu berücksichtigen, dass dieses Modell nicht in der Lage ist, explizite Wechselwirkungen zwischen Solvens- und Solvat-Molekülen darzustellen, sondern lediglich dem jeweiligen Lösungsmittel entsprechende elektrostatische Effekte imitiert. Es wurden MD-Simulationen mit Acetonitril (ACN), Trifluorethanol (TFE) und Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Während die ersten beiden am ehesten den Bedingungen im Experiment entsprechen, ist Wasser die natürliche Lösungsumgebung bei biosynthetischen Vorgängen.^{127–130} Das im Rahmen dieser Arbeit für Experimente in protisch-polarer Umgebung hauptsächlich verwendete Hexafluoroisopropanol (HFIP) steht als Option für das PC-Modell in der Solvensbibliothek von Gaussian nicht zur Verfügung.¹²² Zwar war es für statische Berechnungen möglich durch Modifikation des implementierten TFE mit den entsprechenden Parametern von HFIP eine Näherung zu erhalten (siehe Abschnitt 9.3.1), auf MD-Simulationen konnte diese Modifikation jedoch nicht angewandt werden. Die Verwendung des *read*-Befehls zum Einlesen der modifizierten Lösungsmittelparameter (vgl. 9.3.1) führte dabei zu fehlerhaften Ergebnissen in Zusammenhang mit dem *BOMD-keyword*. Ebenso wenig gelang dies bei einer separaten, vorgelagerten Strukturoptimierung für die einzelnen Simulationsschritte. Dementsprechend wurde TFE als bestmögliche Entsprechung für die Berechnungen genutzt.

3.1.2.1 Acetonitril

Es wurden mit jedem Lösungsmittel zwei, je 50 Trajektorien umfassende Sätze molekuldynamischer Simulationen berechnet. Dabei wurde einmal von der in der Gasphase optimierten Struktur des Kations ausgegangen und einmal von der unter Verwendung des PC-Modells berechneten Geometrie (**Abbildung 44** a und b). **Abbildung 45** zeigt die dazugehörigen

Häufigkeitsverteilungen bestimmter Atomanordnungen anhand des C1-C7-Abstandes nach kurzer und längerer Simulationszeit für Acetonitril in gleicher Art und Weise wie zuvor für die Simulationen in der Gasphase.

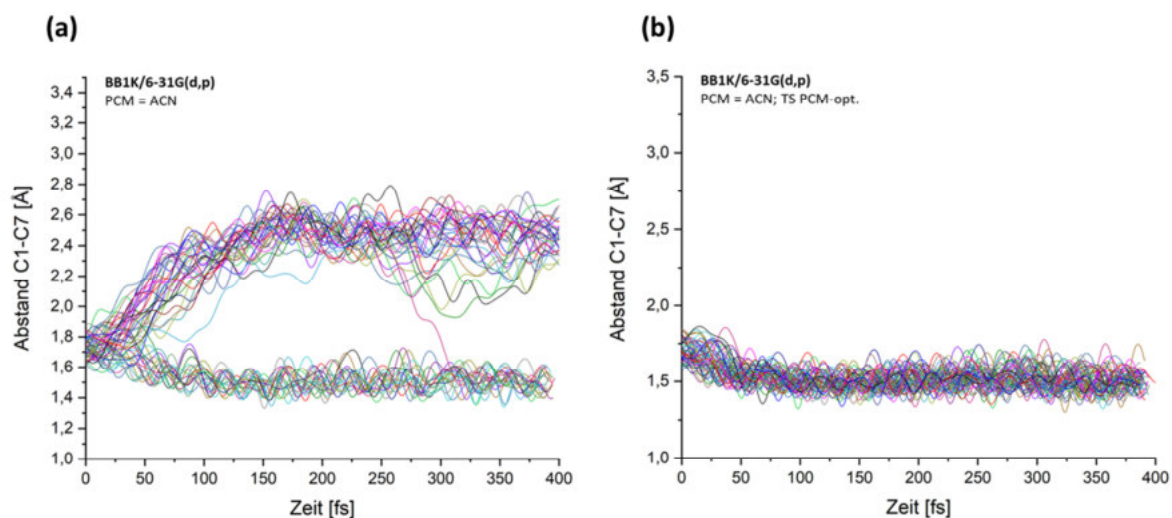


Abbildung 44: Zeitliche Entwicklung des C1-C7-Atomabstands der BOMD-Trajektorien ausgehend vom Bornyl-Kation **TS47** mit Simulation einer Lösungsumgebung (BB1K/6-31G(d,p), PCM=ACN); (a) bei Verwendung der in der Gasphase optimierten ÜZ-Struktur; (b) bei Verwendung der mit PCM optimierten Struktur des Kations

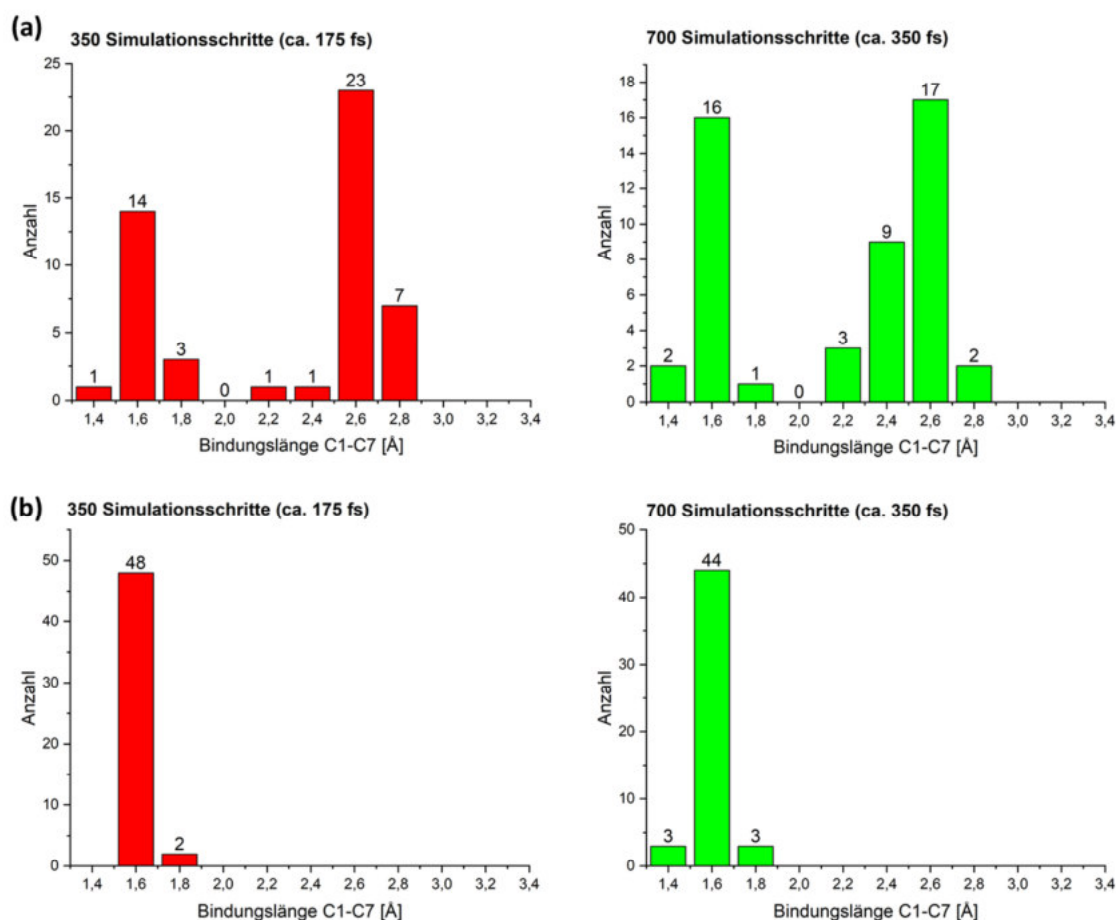


Abbildung 45: statistische Auswertung der BOMD-Simulationen mit dem Bornyl-Kation (BB1K/6-31G(d,p), PCM=ACN) zu frühen (350 Schritte, 175 fs) und späten Simulationszeiten (700 Schritte, 350 fs); die Häufigkeitszählung erfolgte durch Zuordnung der Trajektorien in Kategorien von $\Delta = 0.2$ Å bezüglich der Änderung des Abstands von C1 und C7; (a) bei Verwendung der in der Gasphase optimierten ÜZ-Struktur; (b) bei Verwendung der mit PCM optimierten Struktur des Kations

Es wird deutlich, dass sich das Verhältnis von Pinyll- zu Camphyl-Kation bei Verwendung des Lösungsmittelmodells zugunsten des Camphyl-Kations verschiebt (zur Unterscheidung der beiden Strukturen anhand des C1-C7 Abstands siehe Abschnitt 3.1). So sind bei identischer Startstruktur 36% der Trajektorien nach kurzer Simulationszeit (ca. 175 fs) bzw. 38% der Trajektorien nach 350 fs zum Camphyl-Kation verlaufen. Ähnlich wie bei den Simulationen in der Gasphase ist zu späteren Zeiten eine größere Streuung der Trajektorien mit Pinyll-Struktur zu beobachten. Ebenso wird in einem Fall der Übergangszustand erneut durchlaufen und das alternative Umlagerungsprodukt Camphyl gebildet. Wurde die Startstruktur zuvor unter Verwendung des Lösungsmittelmodells optimiert, entsteht das Camphyl-Kation sogar als ausschließliches Produkt, die Umlagerung zum Pinyll-Kation wird nicht mehr beobachtet.

3.1.2.2 Trifluorethanol

Wie zuvor für Acetonitril beschrieben, wurde auch mit Trifluorethanol als Lösungsmittel verfahren. Die zeitliche Entwicklung des C1-C7-Atomabstands, sowie die Häufigkeitsverteilungen zu frühen und späteren Simulationszeiten sind in den **Abbildung 46** und **Abbildung 47** gezeigt. Für die Simulationen mit der PCM-optimierten Geometrie wurde die Trajektorienanzahl gegenüber den Berechnungen mit Acetonitril erhöht ($n = 150$ statt 50 Trajektorien) um auszuschließen, dass die Pinyll-bildenden Trajektorien aufgrund einer zu kleinen Stichprobe nicht erfasst werden. Die Umlagerung zum Pinyll-Kation wird dennoch nicht beobachtet. Die erhaltenen Ergebnisse unterscheiden sich damit nur unwesentlich von denen mit Acetonitril.

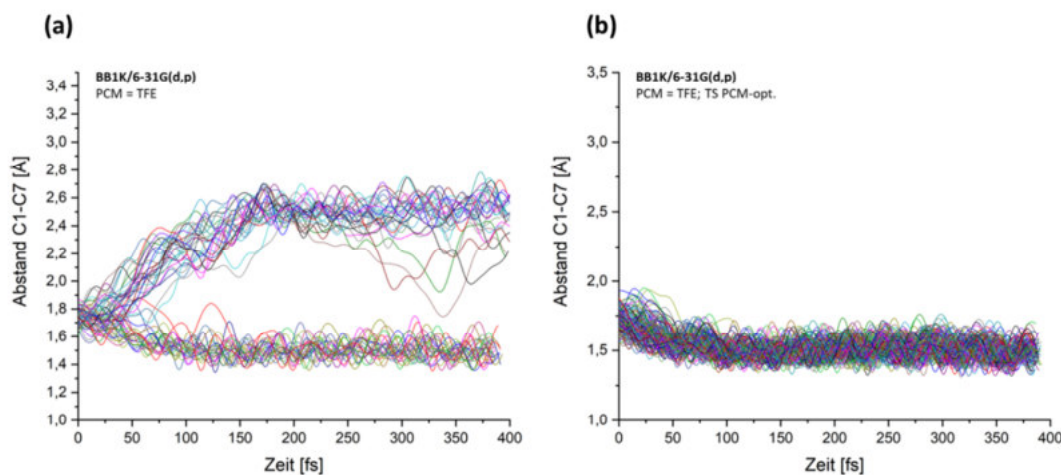


Abbildung 46: Zeitliche Entwicklung des C1-C7-Atomabstands der BOMD-Trajektorien ausgehend vom Bornyl-Kation mit Simulation einer Lösungsumgebung (BB1K/6-31G(d,p), PCM=TFE); (a) bei Verwendung der in der Gasphase optimierten ÜZ-Struktur; (b) bei Verwendung der mit PCM optimierten Struktur des Kations

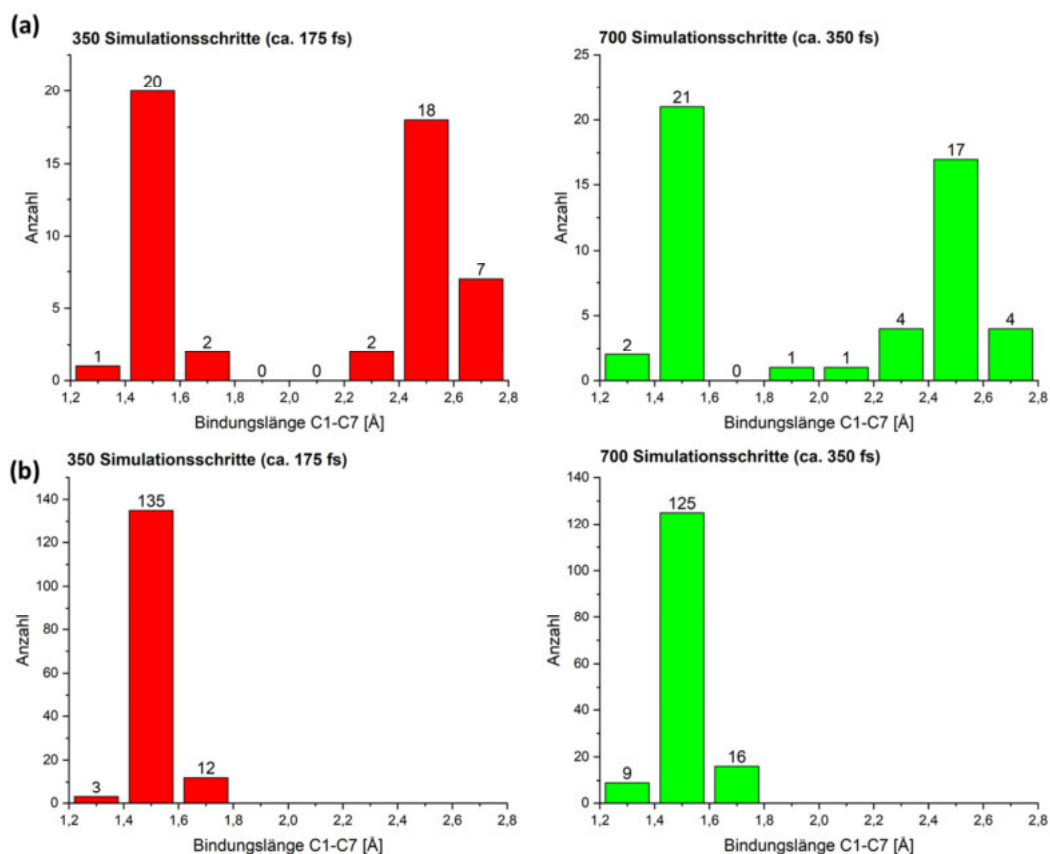


Abbildung 47: statistische Auswertung der BOMD-Simulationen mit dem Bornyl-Kation (BB1K/6-31G(d,p), PCM=TFE) zu frühen (157 fs) und späten Simulationszeiten (315 fs); die Häufigkeitszählung erfolgte durch Zuordnung der Trajektorien in Kategorien von $\Delta = 0.2 \text{ \AA}$ bezüglich der Änderung des Abstands von C1 und C7; (a) bei Verwendung der in der Gasphase optimierten ÜZ-Struktur; (b) bei Verwendung der mit PCM optimierten Struktur des Kations

3.1.2.3 Wasser

Auch hier wurde wie zuvor beschrieben verfahren, wobei wieder je 50 Trajektorien umfassende Ensembles berechnet wurden. Der Einfluss von Wasser als implizite Lösungsumgebung auf die Umlagerung des Bornyl-Kations ist insgesamt qualitativ vergleichbar mit den anderen beiden Lösungsmitteln. Wie die zeitliche Entwicklung der Trajektorien bezüglich des C1-C7-Abstands in **Abbildung 48** zeigt, wird hier allerdings, anders als mit ACN oder TFE, mit der in der Gasphase optimierten Startgeometrie die Ringöffnung zum Terpinyl-Kation beobachtet. Zudem wird der Pinylnyl-Pfad mit der PCM-optimierten Struktur zwar ebenfalls größtenteils unterdrückt, eine Trajektorie verläuft aber dennoch zum Pinylnyl-Kation und verbleibt bei dieser Geometrie. Um festzustellen, ob hier tatsächlich ein Unterschied zu den anderen beiden Lösungsmitteln besteht, reicht die vorliegende Stichprobe nicht aus, es wäre eine größere Anzahl von Simulationen notwendig. Dennoch zeigt das Ergebnis zumindest, dass die Umlagerung zum Pinylnyl-Kation auch im Lösungsmittel noch stattfindet.

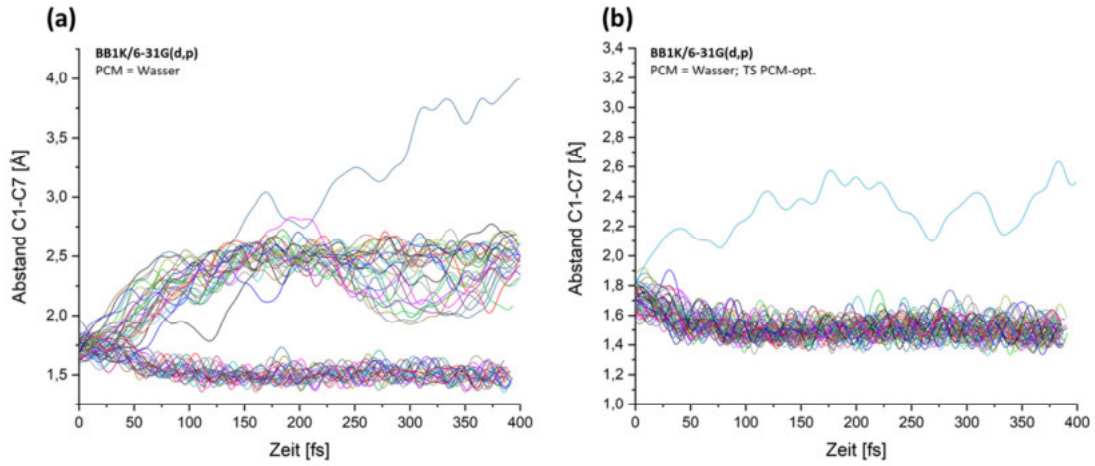


Abbildung 48: Zeitliche Entwicklung des C1-C7-Atomabstands der BOMD-Trajektorien ausgehend vom Bornyl-Kation mit Simulation einer Lösungsumgebung (BB1K/6-31G(d,p), PCM=Wasser); (a) bei Verwendung der in der Gasphase optimierten ÜZ-Struktur; (b) bei Verwendung der mit PCM optimierten Struktur des Kations

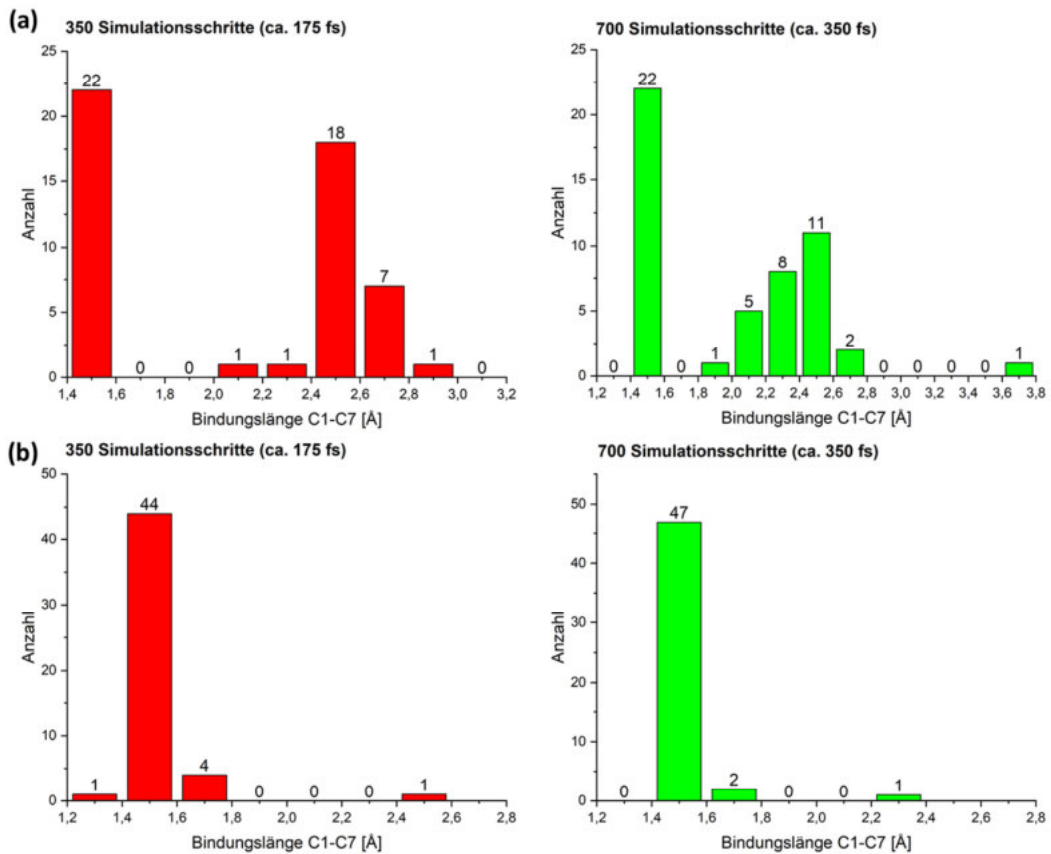


Abbildung 49: statistische Auswertung der BOMD-Simulationen mit dem Bornyl-Kation (BB1K/6-31G(d,p), PCM=Wasser) zu frühen (175 fs) und späten Simulationszeiten (315 fs); die Häufigkeitszählung erfolgte durch Zuordnung der Trajektorien in Kategorien von $\Delta = 0.2$ Å bezüglich der Änderung des Abstands von C1 und C7; (a) bei Verwendung der in der Gasphase optimierten ÜZ-Struktur; (b) bei Verwendung der mit PCM optimierten Struktur des Kations

3.1.3 Einfluss von Lösungsmittel und Temperatur auf spezifische Reaktionsereignisse

Aus den MD-Simulationen ausgehend vom Bornyl-Kation **TS47** in der Gasphase wurden exemplarisch 8 der 149 Trajektorien ausgewählt, die jeweils ein charakteristisches Verhalten zeigen, um zu prüfen, welchen Einfluss eine Änderung der Umgebungsbedingungen, wie Temperatur oder Lösungsmittel, auf bestimmte Ereignisse hat. Von diesen Beispieltrajektorien A-H (**Abbildung 50**) weisen G und H typisches IRC-Verhalten auf. Während G zum Camphyl-Kation **48** verläuft, bildet H das zweite IRC-Produkt Pinyll **51**. Die Trajektorien A und B enden in einer bezüglich der betrachteten Bindungslänge stark aufgeweiteten Pinyll- bzw. einer Terpinyl-artigen Struktur **46**, D und E passieren die ÜZ-Barriere nach längerer Simulationszeit erneut und wechseln den Produktpfad von Pinyll zu Camphyl. Die beiden Trajektorien C und F laufen zwischenzeitlich zum Übergangszustand, dem Bornyl-Kation, zurück, passieren die Barriere jedoch nicht, sondern bilden wieder das ursprüngliche Produkt Pinyll (Trajektorie C) bzw. Camphyl (Trajektorie F).

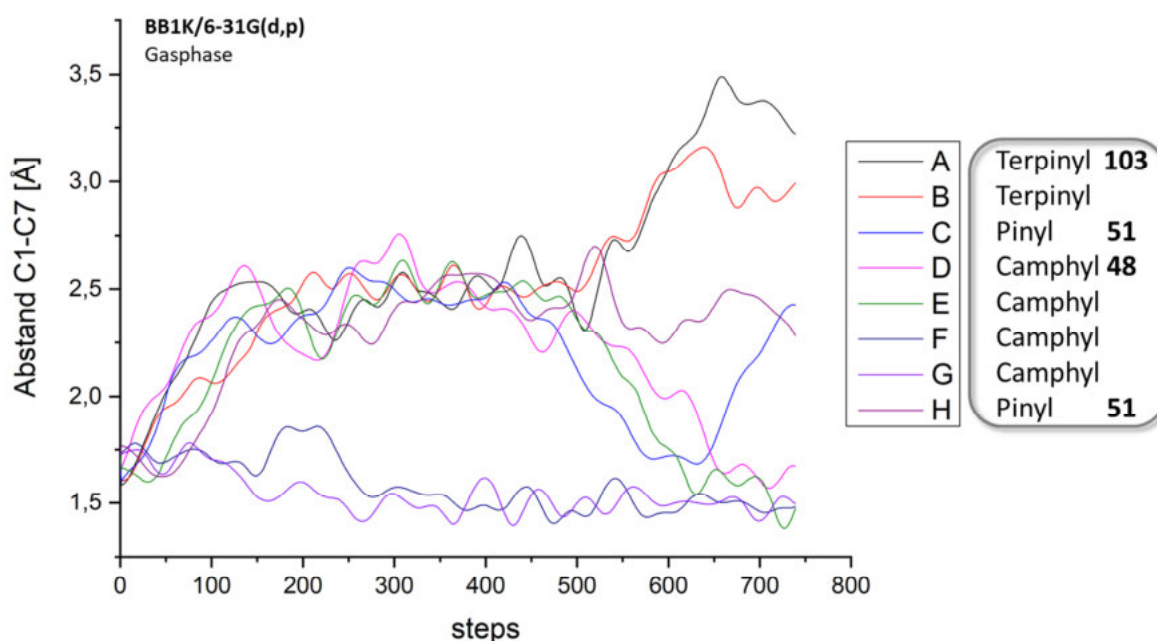


Abbildung 50: exemplarisch ausgewählte Trajektorien der BOMD-Simulationen mit dem Bornyl-Kation **TS47** in der Gasphase (BB1K/6-31G(d,p)); G und H zeigen IRC-Verhalten, bei A und B tritt Ringöffnung zum Terpinyl-Kation **103** auf, D und E durchlaufen den ÜZ zweimal und wechseln den Reaktionspfad und C und F bilden im Verlauf erneut das Bornyl-Kation ohne aber den jeweiligen Pfad zu wechseln

Lösungsmittelinfluss

Wurde das Lösungsmittelmodell mit den Parametern für Wasser in Zusammenhang mit der in der Gasphase optimierten Struktur des Kations verwendet, verliefen die Trajektorien E, F, G und H von Beginn an zum Camphyl-Kation **48**. Trajektorie D wechselte nicht den Pfad zur Camphyl-Struktur, sondern verblieb beim Pinyll-Kation **51**. Die aufgeweitete, Terpinyl-artige Struktur **46** ist nur noch bei A zu finden, während Trajektorie B beim Pinyll-Kation endet. Weder C noch F liefen zum Übergangszustand zurück, wobei sich im Fall von C kurzzeitig eine Zwischenform von Pinyll- und Bornyl-Kation ausbildet.

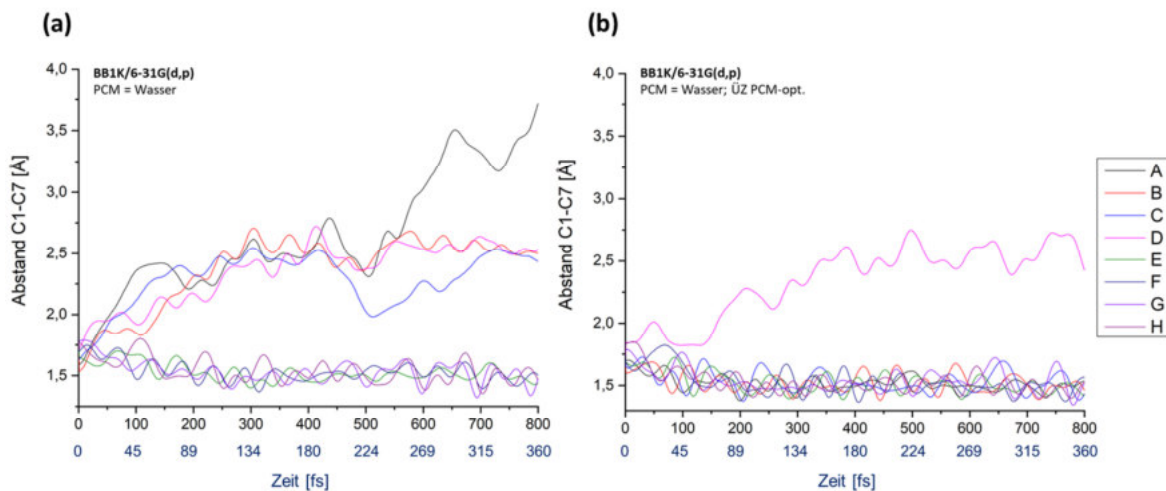


Abbildung 51: BOMD-Beispieltrajektorien A-H berechnet unter Verwendung des PC-Modells für Wasser (BB1K/6-31G(d,p), PCM=Wasser); (a) in der Gasphase optimierte Startgeometrie; (b) PCM-optimierte Startgeometrie

Mit der bereits zuvor mithilfe des PC-Modells in der Lösungsumgebung optimierten Startstruktur zeigte sich ein erwartungsgemäß drastischer Effekt. Lediglich Trajektorie D verlief zum Pinyln-Kation, bei allen anderen Simulationen war die Umlagerung zum Camphyl-Gerüst zu beobachten. Auffällig ist hierbei, dass es sich, verglichen mit den Berechnungen in der Gasphase, zu einem deutlich späteren Zeitpunkt entscheidet, welche Direktionalität Trajektorie D nimmt. Die Umlagerung zum Camphyl-Gerüst ist gegenüber dem Pfad zum Pinyln-Kation im Lösungsmittel deutlich bevorzugt, wie die Rechnungen mit größeren Ensembles bereits gezeigt haben. Bei Verwendung von Trifluorethanol war ein vergleichbarer Effekt zu beobachten. Mit der in der Gasphase optimierten Übergangszustandsstruktur verliefen alle acht Trajektorien zu einem der IRC-Produkte, wobei zusätzlich zu F und G auch die Trajektorien E und H das Camphyl-Kation bildeten. Im Gegensatz zu Wasser fallen mit TFE allerdings auch die Trajektorien A und C eindeutig in die Pinyln-bildende Kategorie. Eine Ringöffnung zu Terpinyl oder eine Rückbildung der Bornyl-Struktur wird vollständig unterdrückt. Die Verwendung des PC-Modells scheint gegenüber der Gasphasen-Simulation ein IRC-typischeres Verhalten zu erzwingen.

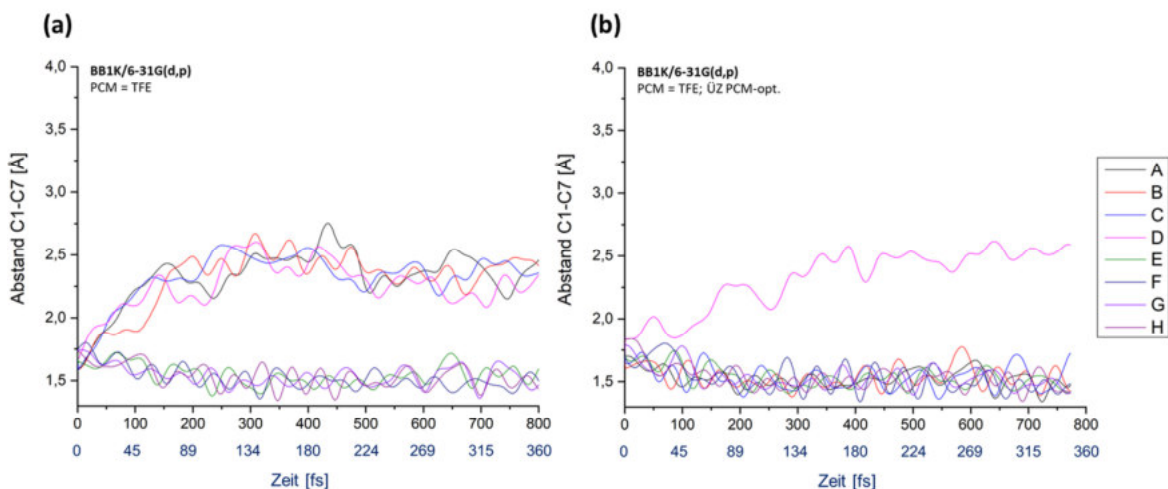


Abbildung 52: BOMD-Beispieltrajektorien A-H berechnet unter Verwendung des PC-Modells für Trifluorethanol (BB1K/6-31G(d,p), PCM=TFE); (a) in der Gasphase optimierte Startgeometrie; (b) PCM-optimierte Startgeometrie

Mit der zuvor im Lösungsmittel optimierten Kationen-Struktur ergibt sich ein nahezu identisches Bild wie mit Wasser als Solvens. Lediglich Trajektorie D verläuft noch zum Pinyll-Kation, ansonsten bildet sich ausschließlich Camphyl. Auch hier entscheidet sich der Verlauf von D erst zu einem späteren Zeitpunkt, als in der Gasphase. Wurde Acetonitril als Lösungsmittel gewählt, resultierte die gleiche Verteilung wie mit TFE. Lediglich mit der nicht in der Lösungsumgebung voroptimierten Startgeometrie wies Trajektorie A zu späteren Simulationszeiten einen etwas größeren C1-C7-Abstand auf als in TFE. Dennoch bleibt hier, anders als in Wasser, die Pinyll-Struktur erhalten und es kommt nicht zu einer Ringöffnung zum Terpinyl-Kation.

Einfluss der Temperatur

Ergänzend zu den Rechnungen bei Raumtemperatur (25 °C), wurden die exemplarisch ausgewählten Trajektorien unter ansonsten identischen Simulationsbedingungen auch bei 100 °C, 150 °C und 250 °C sowie -100 °C, -150 °C, -250 °C und schließlich -272 °C berechnet. Damit sollte ein potentieller Temperatureinfluss auf das Umlagerungsverhalten des Kations geprüft werden.

Bei den höheren Temperaturen (100, 150, 250 °C) fällt zunächst auf, dass die Ringöffnungen und Wechsel des Produktpfades nicht mehr stattfinden. Im Gegensatz zur Ausgangssituation bei Raumtemperatur, hat sich das Verhältnis damit zugunsten des Pinyll-Kations verschoben, da nun sechs der Simulationen bei dieser Spezies enden, während lediglich G und F noch zur Camphyl-Struktur verlaufen. Bei tiefen Temperaturen ist als allgemeiner Effekt zu beobachten, dass die zu späteren Simulationszeiten stets große Varianz der Pinyll-bildenden Trajektorien bezüglich der betrachteten Bindungslänge mit abnehmender Temperatur mehr und mehr gedämpft wird. Dies hat wiederum zur Folge, dass die Ereignisse, die ausgehend von einer verzerrten Pinyll-Geometrie passieren, sprich Ringöffnung und Wechsel des Produktpfades, weniger wahrscheinlich werden. Bei -100 °C findet im Falle von Trajektorie E noch der Wechsel vom Pinyll- zum Camphyl-Pfad statt, bei noch tieferen Temperaturen ist dies nicht mehr zu sehen. In den Simulationen bei sehr niedrigen Temperaturen (-250 °C, -272 °C) ist schließlich eine stärkere Präferenz für das thermodynamisch bevorzugte Camphyl-Kation zu beobachten. Bei -250 °C folgen vier Trajektorien dem Camphyl-Pfad, bei -272 °C sind es sechs. Ähnlich wie bei der Verwendung des PC-Modells ist außerdem zu sehen, dass die Trajektorien, die hierbei noch zum Pinyll-Gerüst umlagern, erst zu späteren Simulationszeiten (ca. 70-90 fs statt 0-45 fs) eindeutig dem Pinyll-Pfad folgen.

Tiefe Simulationstemperaturen begünstigen also ebenso wie die Verwendung des Lösungsmittelmodells den Umlagerungspfad zum Camphyl-Kation, dem energetisch niedriger liegenden der beiden IRC-Produkte des Bornyl-Kations, und dämpfen die Bildung des Pinyll-Kations. Höhere Temperaturen dagegen bewirken, dass eher das Pinyll-Kation bevorzugt entsteht, welches relativ zum Camphyl-Kation energetisch höher liegt (vgl. **Abbildung 39**).

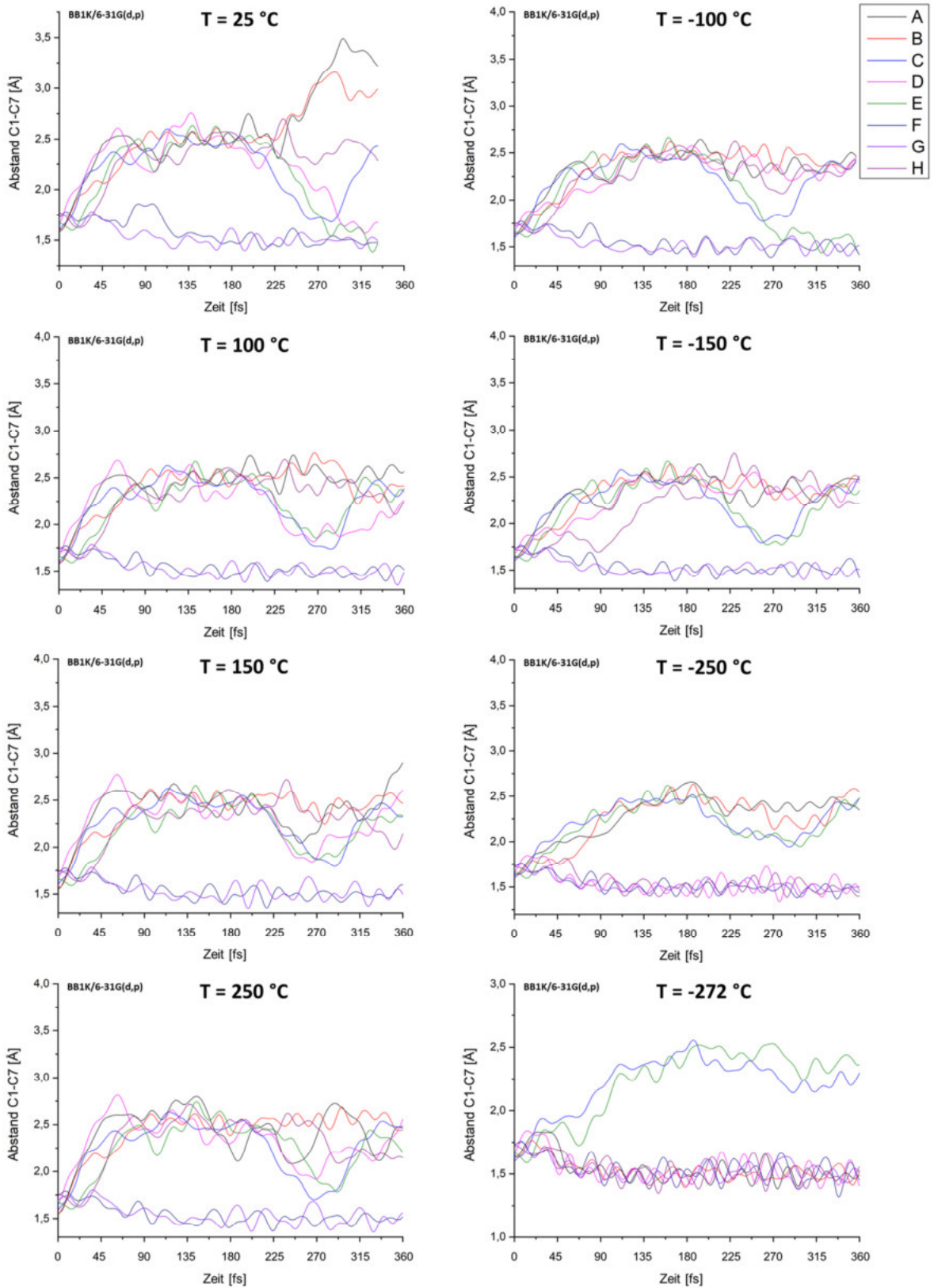


Abbildung 53: ausgewählte BOMD-Trajektorien A-H des Bornyl-Kations **TS47** in der Gasphase (theor. Niveau: BB1K/6-31G(d,p)) berechnet bei verschiedenen Simulationstemperaturen von $T = -272\text{ °C}$ bis $T = +250\text{ °C}$; aufgetragen wurde der C1-C7-Atomabstand als Funktion der Simulationszeit

3.1.4 Zusammenfassung

Ausgehend von Bornyl-Kation **TS47** wurden Born-Oppenheimer-molekulardynamische Trajektorien (BOMD) unter verschiedenen Simulationsbedingungen berechnet. Das Bornyl-Kation fungiert im Reaktionsnetzwerk als Übergangszustand, der Pinyll- **51** und Camphyl-Kation **48** ineinander überführt. Letzteres stellt in diesem Zusammenhang das energetische Minimum dar (vgl. Weitman, Major³³ und Hong, Tantillo³²).

Die in der Gasphase bei Raumtemperatur durchgeführten MD-Simulationen zeigen zunächst mit 85% eine deutliche Präferenz für die Umlagerung zum Pinyll-Gerüst **51**. Oberhalb von 200 fs nach Simulationsbeginn geht die anfänglich hohe Selektivität und geringe Varianz bezüglich der Struktur im Bereich der Pinyll-bildenden Trajektorien allerdings teilweise verloren und es entstehen mehrere Strukturvarianten mit größerer statistischer Häufigkeit. Zudem bildet sich teilweise das Terpinyl-Kation **46** durch Ringöffnung und es kommt in einigen Fällen zu einem erneuten Durchlaufen des Bornyl-Übergangszustands und zur Bildung des Camphyl-Kations **48**, womit zu späteren Zeiten mehr Camphyl und somit ein anderes Produktverhältnis vorliegt, als zu frühen Simulationszeiten. Anhand der untersuchten Strukturparameter ist überdies zu erwarten, dass dies bei fortschreitender Simulationszeit zunehmend passiert. Das Produktverhältnis von Pinyll- und Camphyl-Kation ist damit zeitabhängig.

Die Verwendung einer impliziten Lösungsumgebung in Form des PC-Modells mit den charakteristischen Parametern verschiedener Lösungsmittel führte in allen Fällen dazu, dass das Camphyl-Kation **48** nahezu exklusiv gebildet wurde und lediglich vereinzelt noch die Umlagerung zum Pinyll-Kation zu beobachten war. Das Lösungsmittel-Modell hat also einen drastischen Einfluss auf die Selektivität der untersuchten Umlagerung des Bornyl-Kations. Damit konnte deutlich gezeigt werden, dass für die im Rahmen dieser Arbeit bearbeitete Thematik die Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten zum Vergleich mit experimentellen Resultaten relevant ist.

Der Einfluss der Temperatur auf Trajektorien mit aussagekräftigem Reaktionsverhalten wurde anhand einer Auswahl repräsentativer Beispiele untersucht. Dabei ergab sich, dass das initiale Produktverhältnis (< 200 fs) bei einer Temperaturerhöhung bis auf 250 °C erhalten blieb. Die bei Raumtemperatur gefundenen Ringöffnungen oder ein erneutes Passieren des Übergangszustands zu späteren Simulationszeiten (> 200 fs) wurden allerdings nicht mehr beobachtet. Ein starkes Absenken der Reaktionstemperatur (-250 bis -272 °C) bewirkte dagegen einen Wechsel in der Produktselektivität zugunsten des Camphyl-Kations, wobei weiterhin beide Umlagerungsprodukte auftraten.

Der klassische Selektivitätsbegriff, der für gewöhnlich in Zusammenhang mit chemischen Reaktionen gebraucht wird, kann hier nicht angewandt werden, da es sich zum einen nicht um zwei konkurrierende Transformationen via zwei verschiedene Übergangszustände handelt und zum anderen als Ausgangspunkt der Simulationen der Übergangszustand der Reaktion dient (und es somit keine energetische Barriere zu überwinden gibt). In diesem Fall können beispielsweise die elektronischen Eigenschaften der beteiligten Strukturen und die dem Vorgang

zugrundeliegende Potentialhyperfläche weitere Hinweise zur Interpretation liefern. Untersuchungen dazu finden sich in Abschnitt 3.3.

3.2 Fenchyl-Kation

3.2.1 Fenchyl-Kation, MD-Simulationen in der Gasphase

Ebenso wie das Bornyl-Kation **TS47** kann auch das Fenchyl-Kation **TS52** nur als Übergangszustand optimiert werden, im Grundzustand existiert es nicht. Wie die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC) zeigt, die in **Abbildung 54** dargestellt ist, verknüpft es die beiden Umlagerungsprodukte Pinyll- **51** und α -Fenchyl-Kation **53**. Ausgehend vom Fenchyl-Kation wurden 100 BOMD-Trajektorien in der Gasphase berechnet (BB1K/6-31+G(d,p)). Zur Identifizierung und Unterscheidung der Umlagerungsprodukte wurde analog zum Bornyl-Kation ein geeigneter Atomabstand gewählt (vgl. **Abbildung 39**), allerdings ist die Zuordnung der Trajektorien zu bestimmten Kategorien hier weniger eindeutig als beim Bornyl-Kation, weshalb mehrere Abstände und Bindungslängen betrachtet und ausgewertet wurden. Anstelle der C1-C7-Bindungslänge wurde zunächst der Abstand von C2 zu C7 aufgetragen, mit dessen Hilfe eine Einordnung in Pinyll-bildende und α -Fenchyl-bildende Trajektorien besonders anschaulich ist (**Abbildung 55**).

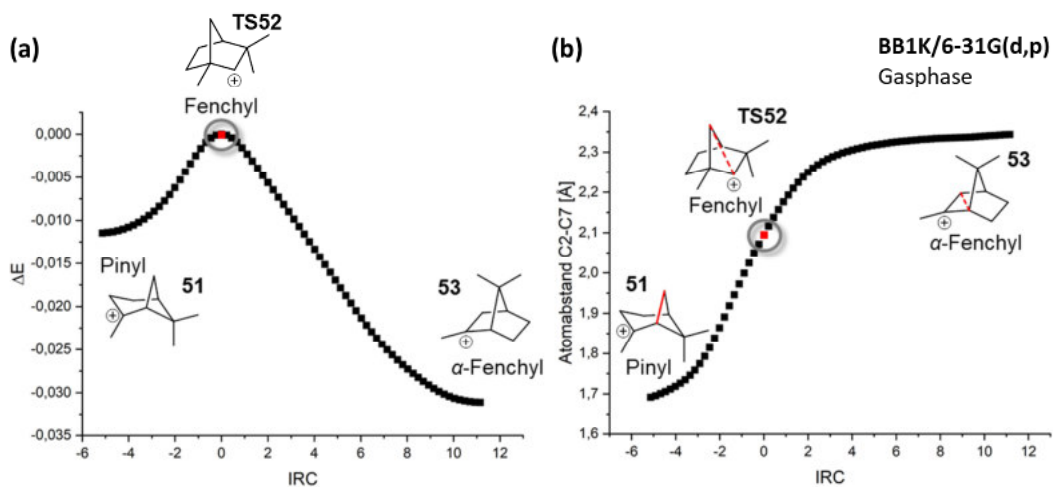


Abbildung 54: (a) Intrinsische Reaktionskoordinate (IRC), die das Fenchyl-Kation **TS52** als Übergangszustand mit den beiden Umlagerungsprodukten Pinyll- **51** und α -Fenchyl-Kation **53** verknüpft, die lokale Minima auf der PES darstellen (DFT-Niveau: BB1K/6-31G(d,p), Gasphase); (b) Auftragung gegen den Atomabstand C2-C7 im Fenchyl-Kation, der als Parameter zur Beobachtung der Umlagerungsprozesse in den MD-Simulationen gewählt wurde, da anhand dieses Abstands die Unterscheidung der IRC-Produkte möglich ist

Die graphische Auswertung der MD-Simulationen zeigt, dass Umlagerungen zu beiden IRC-Produkten stattfinden. Auch hier bildet, wie auch ausgehend von Bornyl, die überwiegende Mehrheit der Trajektorien das Pinyll-Kation **51** mit zunächst 95% zu 5%, die zum α -Fenchyl-Kation **53** umlagern, wobei sich die Direktionalität in den meisten Fällen bereits innerhalb der ersten 45 fs entscheidet.

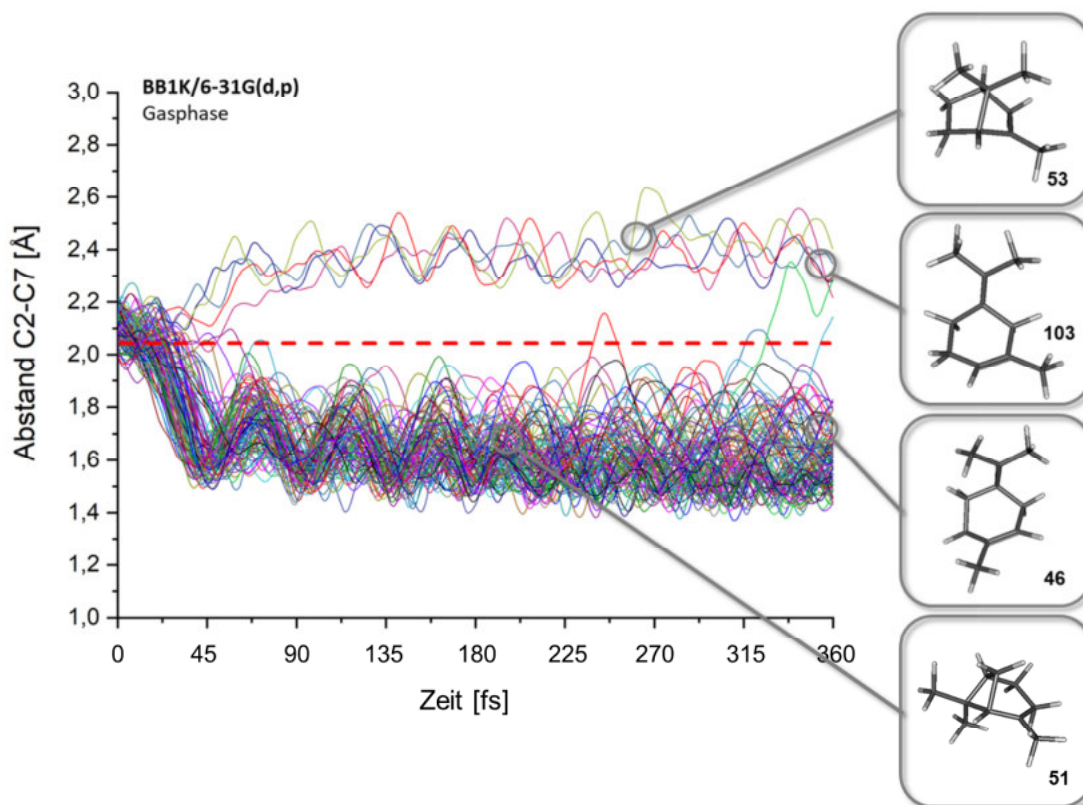


Abbildung 55: Zeitliche Entwicklung des C2-C7-Atomabstands sämtlicher BOMD-Trajektorien ausgehend vom Fenchyl-Kation **TS52** (BB1K/6-31G(d,p), Gasphase, 100 Trajektorien); die rote Linie markiert den C2-C7-Abstand im Fenchyl-Kation zum Vergleich, die dargestellten Strukturen (rechts) repräsentieren exemplarisch die verschiedenen beobachteten Umlagerungsprozesse; zu späteren Simulationszeiten werden Ringöffnungen beobachtet, die anhand dieser Darstellung nicht erfasst werden (Strukturen **46** und **103**)

Wie die als Beispielstrukturen gewählten Momentaufnahmen in **Abbildung 55** veranschaulichen, ist dies jedoch zu späteren Simulationszeiten nicht mehr aussagekräftig, da bei zahlreichen Trajektorien eine Ringöffnung stattfindet, die anhand dieses Abstands nicht erfasst werden kann. Die Auswertung des C2-C3-Abstands dagegen bildet den Bindungsbruch ausgehend von Pinyln- oder α -Fenchyl-Kation ab. Legt man die Grenze zur Unterscheidung willkürlich bei 2,0 Å fest, findet bei 31 (31%) der Trajektorien eine Ringöffnung statt. Dabei handelt es sich in 30 Fällen um die Bildung des Terpinyl-Kations **46** ausgehend vom Pinyln-Kation. Eine Trajektorie bildet zunächst das α -Fenchyl-Kation und daraus das entsprechende Ringöffnungsprodukt **103**. Zu späteren Simulationszeiten, etwa ab 315 fs, wird der Fenchyl-Übergangszustand zudem von zwei Trajektorien zurückgebildet. Noch deutlicher als bei den Untersuchungen mit dem Bornyl-System ist hier der Verlust des innerhalb der ersten 180 fs Simulationszeit relativ einheitlichen Schwingungsverhaltens bezüglich des C2-C7-Abstands bei fortschreitender Zeit (vgl. **Abbildung 55**). Im betrachteten Simulationszeitraum bildet nahezu ein Drittel der berechneten Trajektorien in einem Folgeschritt im Anschluss an die Umlagerung zum Pinyln-Kation **51** das ringgeöffnete Terpinyl-Kation **46** aus. Da die Grenze zur Unterscheidung willkürlich festgelegt und nur ein begrenzter Zeitraum untersucht wurde, ist anzunehmen, dass diese Zahl im weiteren Verlauf noch zunimmt. Die Häufigkeit der Ringöffnung ist damit höher als für das Bornyl-Kation beobachtet (vgl. Abschnitt 3.1), wobei auch dort anzunehmen ist, dass bei fortschreitender Simulationszeit mehr Trajektorien dieses Verhalten zeigen. Für die Ergebnisse der experimentellen Studien mit den Oxadiazolin-*precursor*-Verbindungen ist diese Beobachtung relevant, da das Terpinyl- und

Pinyl-Kation auch Teil des Bornyl-Umlagerungsnetzwerkes sind und im Experiment ein gemeinsames Reaktionsprodukt identifiziert wurde (vgl. Abschnitt 4.8.2).

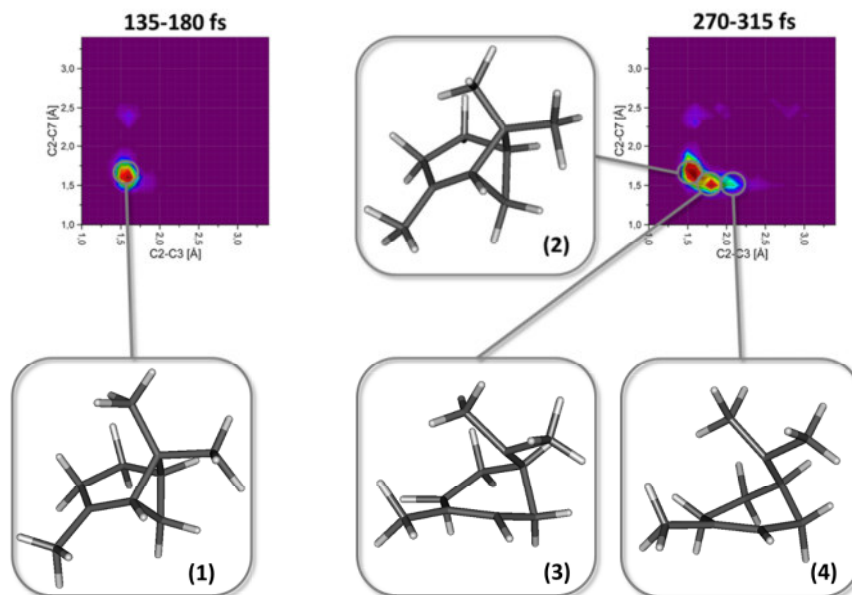


Abbildung 56: Analog zu den Untersuchungen mit dem Bornyl-Kation **TS47** zeigt das Histogramm des späteren Zeitabschnitts von 270-315 fs der BOMD-Simulationen mit dem Fenchyl-Kation **TS52** eine größere strukturelle Vielfalt im Bereich der Pinyl-bildenden Trajektorien als zu früheren Simulationszeiten (135-180 fs); es kommt dabei zunehmend zu einer Aufweitung des C2-C7-Abstands und der Bildung des Terpinyl-Kations **46** durch Ringöffnung; die beispielhaften Geometrien (1) bis (4) werden verwendet, um die entsprechenden Atom-Anordnungen zu illustrieren

Analog zu den Untersuchungen mit dem Bornyl-Kation kann die strukturelle Divergenz der zunächst Pinyl-bildenden Trajektorien bei fortgeschrittener Simulationszeit anhand von Histogrammen ausgewählter Zeitabschnitte und mithilfe entsprechender Beispiel-Geometrien illustriert werden (**Abbildung 56**).

3.2.2 Fenchyl-Kation, PCM

3.2.2.1 Acetonitril

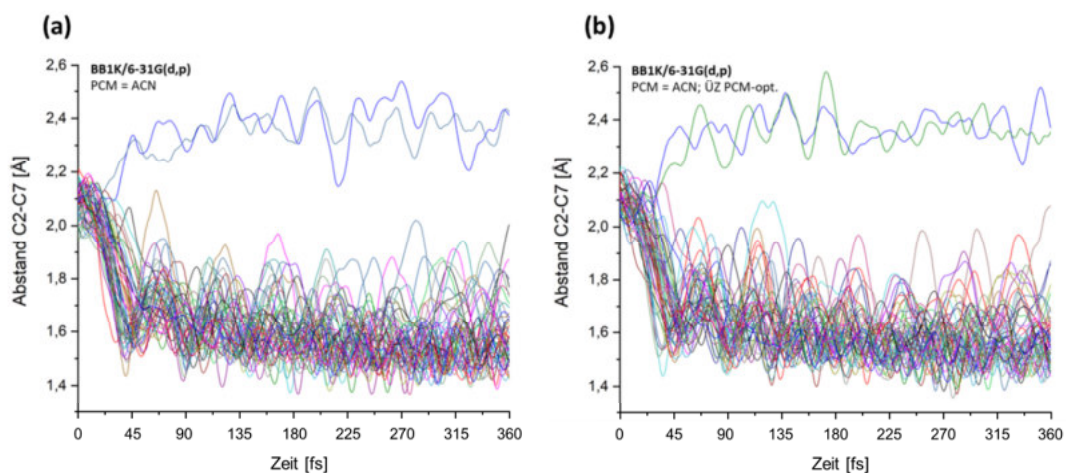


Abbildung 57: Zeitliche Entwicklung des C2-C7-Atomabstands der BOMD-Trajektorien ausgehend vom Fenchyl-Kation mit Simulation einer Lösungsumgebung (BB1K/6-31G(d,p), PCM=ACN); (a) bei Verwendung der in der Gasphase optimierten ÜZ-Struktur; (b) bei Verwendung der mit PCM optimierten Struktur des Kations

Anders als in den Simulationen mit dem Bornyl-Kation lässt sich für das Fenchyl-Kation **TS52** bei der verfügbaren Anzahl von Trajektorien kein signifikanter Lösungsmittelleffekt ausmachen. Lediglich die Häufigkeit des C2-C3-Bindungsbruchs ist für den betrachteten Zeitraum geringer als in der Gasphasen-Simulation. Sowohl mit der PCM-optimierten Struktur, als auch mit dem in der Gasphase berechneten Fenchyl-Kation entstehen beide Umlagerungsprodukte, wobei das Pinyll-Kation **51** nach wie vor das Hauptprodukt darstellt (96%). Die Auftragung des C2-C3-Abstands zeigt, dass auch hier nach der Umlagerung zum Pinyll-Kation die Ringöffnung zum Terpinyl-Kation **46** stattfindet. Sowohl mit der PCM-optimierten Geometrie als auch mit der Gasphasen-Struktur findet sich jeweils eine Trajektorie, die zum Ende der Simulationszeit einen ausgeprägten Terpinyl-Charakter aufweist. Wird die Grenze für die Zuordnung zu Pinyll-Kation oder geöffneter Struktur wie zuvor auf 2.0 Å festgelegt, sind ohne Optimierung 5 (12%) mit PCM-optimierter Geometrie 8 (16%) Trajektorien betroffen.

3.2.2.2 Trifluorethanol

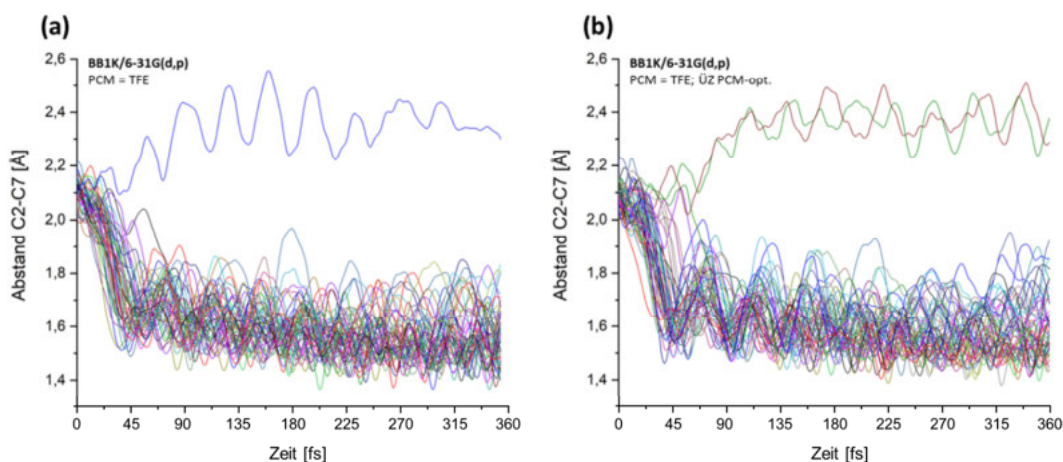


Abbildung 58: Zeitliche Entwicklung des C2-C7-Atomabstands der BOMD-Trajektorien ausgehend vom Fenchyl-Kation mit Simulation einer Lösungsmittelumgebung (BB1K/6-31G(d,p), PCM=TFE); (a) bei Verwendung der in der Gasphase optimierten ÜZ-Struktur; (b) bei Verwendung der mit PCM optimierten Struktur des Kations

Der Effekt von TFE als implizite Lösungsmittelumgebung unterscheidet sich nicht wesentlich von Acetonitril (siehe Abschnitt 3.2.2.1). Für das beobachtete Verhältnis von Pinyll- zu α -Fenchyl-bildenden Trajektorien kann unter Berücksichtigung der Simulationsanzahl kein signifikanter Unterschied zu der in der Gasphase beobachteten Verteilung festgestellt werden. Die Anzahl ringgeöffneter Strukturen oberhalb einer Grenze von 2.0 Å für den Abstand der Kohlenstoffatome 2 und 3 beträgt ohne Optimierung 8 (16%) mit PCM-optimierter Geometrie 11 (22%) und liegt damit etwas höher als in Acetonitril, aber ebenso niedriger als bei den Simulationen in der Gasphase.

3.2.2.3 Wasser

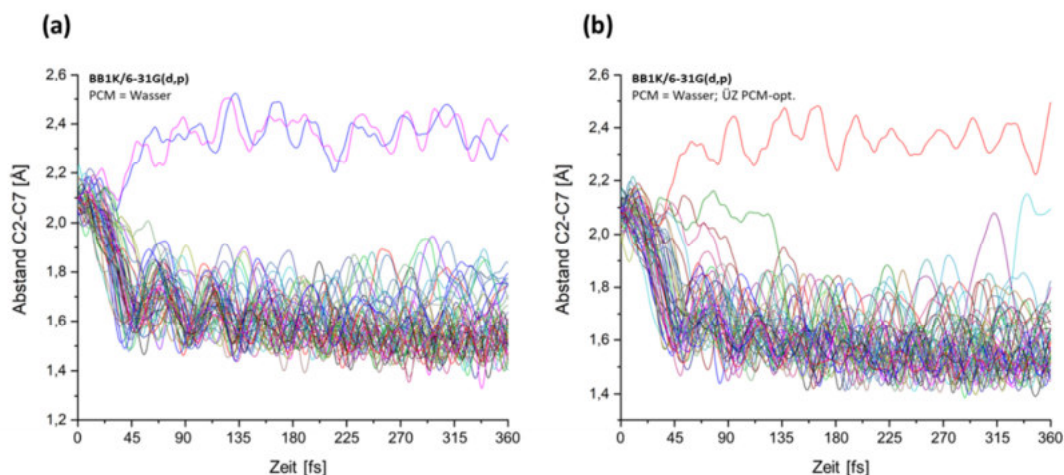


Abbildung 59: Zeitliche Entwicklung des C2-C7-Atomabstands der BOMD-Trajektorien ausgehend vom Fenchyl-Kation mit Simulation einer Lösungsumgebung (BB1K/6-31G(d,p), PCM=Wasser); (a) bei Verwendung der in der Gasphase optimierten ÜZ-Struktur; (b) bei Verwendung der mit PCM optimierten Struktur des Kations

Auch mit Wasser als Lösungsmittel wird kein signifikanter Unterschied zu den anderen verwendeten Simulationsbedingungen beobachtet. Die Anzahl ringgeöffneter Strukturen oberhalb einer Grenze von 2.0 Å für den Abstand der Kohlenstoffatome 2 und 3 beträgt ohne Optimierung 10 (20%) mit PCM-optimierter Geometrie 9 (18%).

Die Verwendung des PC-Modells zur Simulation einer Lösungsumgebung beeinflusst die Umlagerungsprozesse des Fenchyl-Kations also im Gegensatz zum Bornyl-Kation nur unwesentlich. So werden dieselben Produkte beobachtet und auch das Verhältnis der beiden Reaktionspfade bleibt im Rahmen der Fehlertoleranz unbeeinflusst. Einzig die Ringöffnung der Primärprodukte ist im betrachteten Zeitrahmen etwas weniger häufig zu beobachten. Beim Bornyl-Kation dagegen verschiebt sich nicht nur das Produktverhältnis, bei Simulationen mit der unter Verwendung des PC-Modells optimierten Startgeometrie wird der Pinyll-Pfad, der in der Gasphase den Hauptumlagerungsprozess darstellt, sogar vollständig unterbunden. Im folgenden Abschnitt 3.3 sind weiterführende Berechnungen zu den Eigenschaften der Kationen zusammengefasst, aus denen sich eine potentielle Erklärung für diese Beobachtung ableiten lässt.

3.2.3 Zusammenfassung

Analog zu den Untersuchungen mit dem Bornyl-Kation **TS47** wurden BOMD-Simulationen mit dem Fenchyl-Kation **TS52** durchgeführt. Dieses verknüpft als Übergangszustand Pinyll- **51** und α -Fenchyl-Kation **53** miteinander, wobei letzteres das energetische Minimum dieser Transformation darstellt (vgl. Hong, Tantillo³²).

Die Simulationen in der Gasphase ergaben, wie auch im Falle des Bornyl-Kations, dass unter den gegebenen Bedingungen eine deutliche Präferenz für die Bildung des thermodynamisch weniger stabilen Pinyll-Kations **51** vorliegt. So fand bei 95% der Trajektorien die Umlagerung zum Pinyll-Gerüst statt, wohingegen lediglich 5% der MD-Simulationen zum α -Fenchyl-Kation **53** verliefen. Erwartungsgemäß war auch hier zu späteren Simulationszeiten ein Verlust der strukturellen Einheitlichkeit und gleichförmigen Gerüstschwingung bei den Pinyll-bildenden Trajektorien zu

beobachten. Ebenso wurde ein erneutes Passieren des Übergangszustands beobachtet und insbesondere die Ringöffnung zum Terpinyl-Kation **46** durch Verlängerung des C2-C7-Abstands trat im betrachteten Simulationszeitraum mit großer Häufigkeit auf. Zudem wurde bei einer MD-Trajektorie auch eine Ringöffnung des α -Fenchyl-Kations beobachtet. Anders als beim Bornyl-Kation konnte allerdings kein signifikanter Lösungsmittelleffekt identifiziert werden. So hatte die Verwendung des PC-Modells zur Erzeugung einer impliziten Lösungsumgebung im Rahmen der Fehlertoleranz keinerlei sichtbaren Einfluss auf das initiale Produktverhältnis der durchgeführten Simulationen. Die Ringöffnung des Pinyll-Gerüsts durch Verlängerung der C2-C7-Bindung wurde zwar gedämpft, fand aber weiterhin statt. Der ausschlaggebende Faktor für die geringe Auswirkung der Lösungsumgebung ist hier daher womöglich die unterschiedliche Ausgangsstruktur, also der Übergangszustand, der als Startpunkt der MD-Trajektorien dient. Während die Umlagerung zum Pinyll-Gerüst ausgehend vom Bornyl-Kation aus durch den Einfluss des Lösungsmittelfeldes scheinbar ungünstig wird, ist dies möglicherweise beim Fenchyl-Kation als Startpunkt nicht der Fall.

3.3 Vergleich der Eigenschaften in der Gasphase und in Lösung

Verschiedene Eigenschaften der untersuchten Carbokationen wie Polarisierbarkeit, Dipolmoment und Volumen in Gasphase und PCM-Lösungsumgebung wurden untersucht und verglichen. Die Ergebnisse der Berechnungen finden sich in **Tabelle 1** und **Tabelle 2**. In **Abbildung 60** ist die Änderung der Volumina und des Dipolmoments der Kationen bei Verwendung des PC-Modells gegenüber den Berechnungen in der Gasphase zu sehen. Erwartungsgemäß verringern sich allgemein die molaren Volumina und das Dipolmoment nimmt zu, wenn mit dem Lösungsmittelmodell gerechnet wird. Dabei bedeutet eine geringe Änderung des Volumens eine große Zunahme des Dipolmoments und umgekehrt. Besonders drastisch ist der Effekt beim Pinyll-Kation **51**, dessen molares Volumen sich kaum verändert ($\Delta < 2\%$), das Dipolmoment sich aber fast verdreifacht. Die größte Volumenänderung erfährt das Camphyl-Kation **48** (16%).

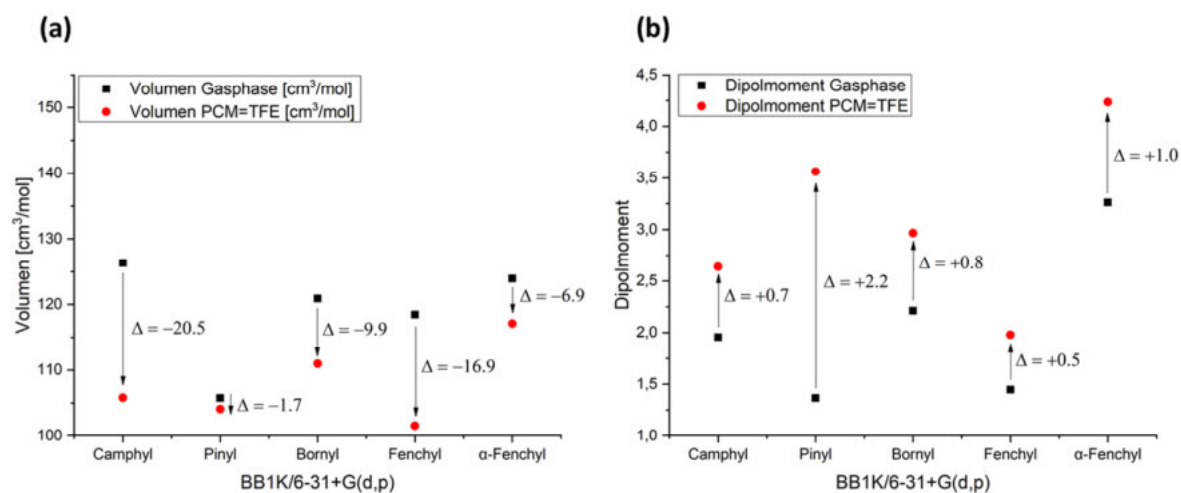


Abbildung 60: berechnete Volumina der untersuchten Carbokationen in Gasphase und TFE (a); Dipolmoment der Kationen in Gasphase und TFE (b)

Tabelle 1: Eigenschaften der carbokationischen Spezies in der Gasphase (theor. Niveau: BB1K/6-31+G(d,p))

	Polarisierbarkeit (exakt)	Polarisierbarkeit (approx.)	Dipolmoment	Molares Volumen
Camphyl 48	108.23	137.3	1.96	1415.6 bohr ³ /mol (126.3 cm ³ /mol)
Pinyl 51	115.3	149.5	1.37	1185.1 bohr ³ /mol (105.8 cm ³ /mol)
Bornyl TS47	100.2	125.3	2.21	1355.0 bohr ³ /mol (120.9 cm ³ /mol)
Fenchyl TS52	112.6	133.3	1.45	1327.6 bohr ³ /mol (118.5 cm ³ /mol)
α -Fenchyl 53	116.5	189.8	3.26	1389.1 bohr ³ /mol (124.0 cm ³ /mol)

Tabelle 2: Eigenschaften der carbokationischen Spezies in Trifluorethanol (theor. Niveau: BB1K/6-31+G(d,p), PCM=TFE)

	Polarisierbarkeit (exakt)	Polarisierbarkeit (approx.)	Dipolmoment	Molares Volumen
Camphyl 48	153.8	204.5	2.6	1185.5 bohr ³ /mol (105.8 cm ³ /mol)
Pinyl 51	155.4	193.2	3.6	1166.3 bohr ³ /mol (104.1 cm ³ /mol)
Bornyl TS47	131.2	124.9	3.0	1243.6 bohr ³ /mol (111.0 cm ³ /mol)
Fenchyl TS52	144.3	132.6	2.0	1137.9 bohr ³ /mol (101.5 cm ³ /mol)
α -Fenchyl 53	152.3	189.6	4.2	1312.2 bohr ³ /mol (117.1 cm ³ /mol)

Das Pinyl-Kation **51** hat in der Lösungsumgebung also, anders als in der Gasphase, ein deutlich höheres Dipolmoment als das Camphyl-Kation **48**, was möglicherweise erklärt, warum der Umlagerungspfad zum Pinyl-Kation bei Verwendung des PC-Modells in den Simulationen ausgehend vom Bornyl-Kation **TS47** unterdrückt wird und fast ausschließlich Camphyl-bildende Trajektorien gefunden werden. Gleichmaßen ließe sich auf Grundlage des Dipolmoments begründen, warum dies bei den Simulationen, deren Ausgangspunkt das Fenchyl-Kation **TS52** bildet, nicht der Fall ist. Das zweite Umlagerungsprodukt neben dem Pinyl-Kation **51** ist hier das α -Fenchyl-Kation **53**, dessen Dipolmoment in der PCM-Umgebung ebenfalls deutlich zunimmt, sodass das Verhältnis der beiden Strukturen bezüglich dieses Parameters zumindest qualitativ erhalten bleibt, auch wenn die Differenz der beiden Werte im Lösungsmittel geringer ist als in der Gasphase.

Zur weiteren Klärung dieser Beobachtung wurden Potentialhyperflächenscans in der Umgebung des Bornyl-Kations **TS47** auf dem theoretischen Niveau der MD-Simulationen (BB1K/6-31+G(d,p))

durchgeführt, wobei neben der Berechnung in der Gasphase auch mit dem PC-Modell für Trifluorethanol und der entsprechend optimierten Übergangszustandsgeometrie gerechnet wurde. Zur dreidimensionalen Darstellung der PES wurden zunächst der C2-C7- sowie der C1-C6-Abstand gewählt, sodass beide IRC-Umlagerungsvorgänge durch je einen Scanparameter repräsentiert werden. Diese Rechnungen lieferten allerdings keine nachvollziehbaren Zusammenhänge für die beobachteten Strukturen. Daher wurde zusätzlich eine Potentialoberfläche mit dem C2-C7-Abstand sowie dem Winkel C6-C2-C1 berechnet. Die Ergebnisse dieser Scans sind in **Abbildung 61** zusammengefasst. Die Verwendung des Lösungsmittelmodells wirkt sich demnach nur geringfügig auf die Topographie der Potentialoberfläche aus, insbesondere in der unmittelbaren Umgebung des Bornyl-Kations sind keine Unterschiede erkennbar, die das Ausbleiben der Umlagerung zum Pinyll-Kation in den BOMD-Simulationen mit der PCM-Lösungsmittelumgebung erklären würden.

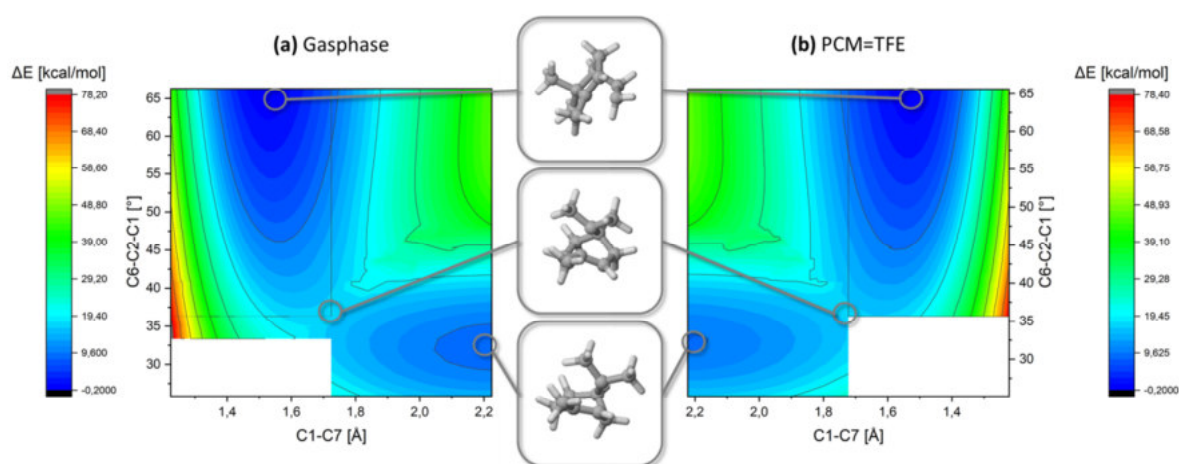


Abbildung 61: Ergebnisse der Potentialhyperflächenscans mit dem Bornyl-Kation **TS47** als Konturdarstellung (a) in der Gasphase (BB1K/6-31+G**) und (b) in Trifluorethanol (BB1K/6-31+G**, PCM=TFE); wie der Vergleich zeigt, ändert sich die Topographie der Potentialoberfläche bei Verwendung des Lösungsmittelmodells nur sehr geringfügig

Den deutlichsten Hinweis zum Verständnis des unterschiedlichen Effekts einer PCM-Lösungsmittelumgebung auf das Verhalten der BOMD-Trajektorien von Bornyl- **TS47** und Fenchyl-Kation **TS52** lieferten also die berechneten Dipolmomente der beteiligten kationischen Spezies in Gasphase und Lösungsmittelumgebung, deren Änderungen mit dem Wechsel in der Produktselektivität, der im Rahmen der MD-Simulationen beobachtet wurde, im Einklang steht.

4. Oxadiazoline

4.1 Synthese

Sämtliche der als photolabile Vorläufer-Verbindungen eingesetzten Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolin-Derivate mit Norbornyl-, Bornyl- und Fenchyl-Gerüst sowie weitere Testsubstrate wurden in einer zweistufigen Synthese ausgehend von den entsprechenden Ketonen hergestellt. Dazu wurde zunächst durch Kondensation mit einem Hydrazid zum *N*-Acetyl- oder *N*-Aryl-*N'*-Alkylhydrazon umgesetzt, woraus anschließend in einer Blei(IV)acetat-vermittelten oxidativen Zyklisierung das jeweilige Oxadiazolin gewonnen wurde (**Abbildung 62**).

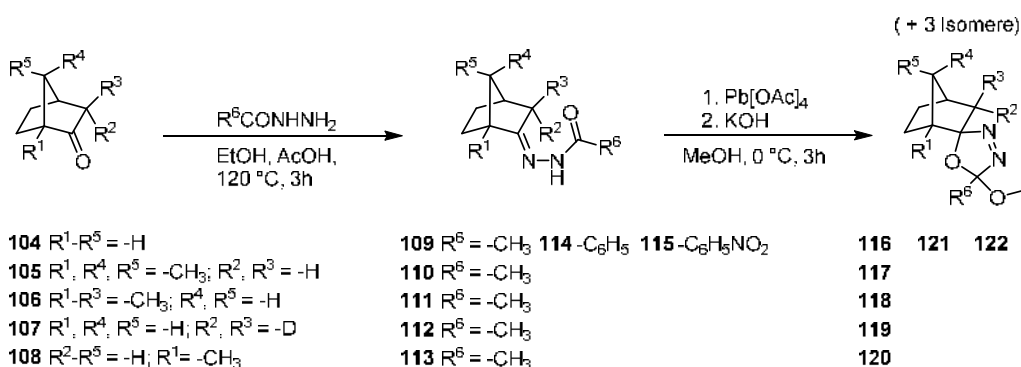


Abbildung 62: allgemeines Reaktionsschema der Synthese von Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen nach Warkentin *et al.*¹³¹ und Übersicht der dargestellten Derivate mit Bicyklo[2.2.1]heptan-Grundstruktur

Der exakte Mechanismus der oxidativen Zyklisierung ist nicht bekannt, Warkentin schlägt die intramolekulare nukleophile Substitution eines Organo-Blei-Intermediats **123** als plausibelste Variante vor, wie in **Abbildung 63-a** zu sehen ist.^{132,133} Ein alternatives mechanistisches Postulat geht von der Bildung von Azoacetaten **125** aus, die unter Austritt von Acetat zum Carbokation ionisiert werden und anschließend zyklisieren (**Abbildung 63-b**).^{100,134}

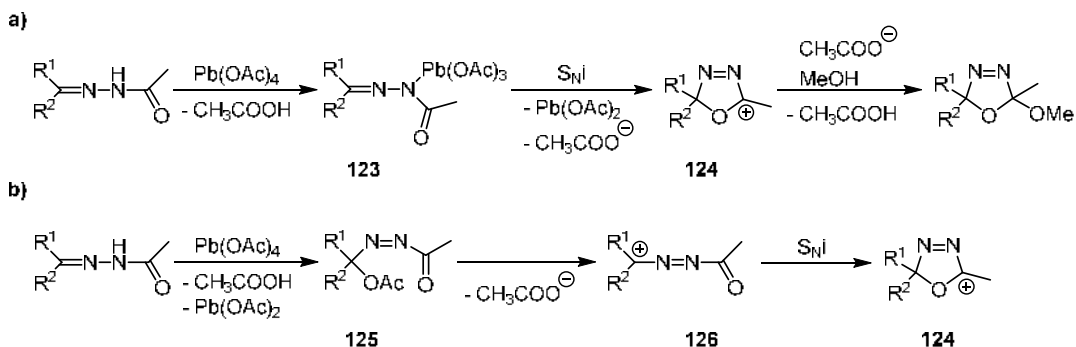


Abbildung 63: Mechanismus der Blei(IV)acetat-vermittelten Zyklisierung von Acetylhydrazonen zu Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen über ein Organo-Blei-Intermediat **123** nach dem von Warkentin vorgeschlagenen Mechanismus^{132,133} (a) und alternativer Mechanismus der Zyklisierung über ein Azoacetat-Intermediat **125** (b)

Kaliumhydroxid dient im Anschluss an den Zyklisierungsschritt dazu, die zu etwa 30% als Nebenprodukte des Oxidationsprozesses entstehenden 2-Acetoxy-Derivate zu den korrespondierenden Alkoholen zu hydrolysieren, welche sich dann infolge ihrer Instabilität

zersetzen.^{135,136} Die Reinigung der Produkte erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel unter Verwendung von Gemischen aus Petrolether und Ethylacetat oder Diethylether als Elutionsmittel. In einigen Fällen konnte die Reinigung trotz der allgemeinen thermischen Instabilität von Oxadiazolinen⁹⁵ zumindest teilweise auch durch vorsichtige Destillation bei vermindertem Druck erfolgen.

Im Folgenden werden für die behandelten Oxadiazoline in ihrer Funktion als photolabile Vorläufer-Verbindungen zu den im Fokus der Arbeit stehenden Carbokationen nicht die systematischen Namen gemäß den Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur verwendet. Stattdessen werden die Verbindungen der besseren Übersicht halber anhand des ihnen zugrundeliegenden Alkyl-Gerüsts benannt, da dies für den vorliegenden Zweck praktischer und intuitiver erscheint.

4.1.1 Synthese von Norbornyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin

Das als Referenzsystem für die mechanistischen Studien gewählte Norbornyl-Oxadiazolin **116** konnte analog der Literaturvorschrift von Warkentin *et al.* zur Herstellung von 2-Methoxy-2-methyl-5,5-dialkyl- Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolin-Derivaten mit einer Ausbeute von **46%** über zwei Synthesestufen ausgehend von Norcampher **104** dargestellt werden.^{103,131,137} Es wurde als Gemisch vier Diastereomere **a-d** im Verhältnis 1.0 : 1.3 : 1.2 : 1.2 erhalten (**Abbildung 64**).

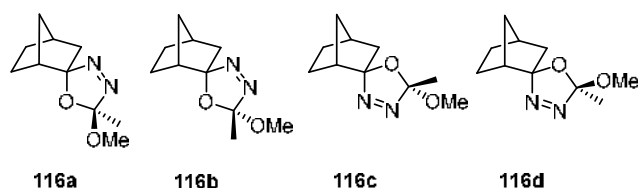


Abbildung 64: Diastereomere des Norbornyl-Oxadiazolins **116**

Eine Trennung der einzelnen Isomere gelang weder säulenchromatographisch in präparativem Maßstab noch unter Verwendung von Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) im analytischen Maßstab, weshalb, auch im Hinblick auf die im Rahmen der mechanistischen Untersuchungen benötigten Mengen, das Diastereomergemisch für die photochemischen Experimente eingesetzt wurde. Eine separate Betrachtung der Reaktivität der einzelnen Isomere konnte zudem dank charakteristischer, basisliniengetrennter Signale im ¹H-NMR-Spektrum dennoch problemlos erfolgen.

4.1.2 Partielle Isomerentrennung des Norbornyl-Oxadiazolins

Die durchgeführten computerchemischen Untersuchungen zur Fragmentierung des Oxadiazolins und den Folgeprozessen (vgl. Abschnitt 4.3 und folgende) zeigen, dass insbesondere die Konfiguration an C-2 des Norbornyl-Gerüsts eine große Relevanz für die nachfolgenden Vorgänge haben kann. Da keine verlässliche chromatographische Methode gefunden werden konnte, um die bei der Herstellung der Oxadiazolin-*precursor* entstehenden Diastereomergemische zu trennen, wurden die unterschiedlichen solvolytischen Eigenschaften der C2-Epimere des Norbornyl-Oxadiazolins **116** im sauren Milieu ausgenutzt, um eine teilweise Trennung des

Gemisches zu ermöglichen und die C2-epimeren Diastereomere voneinander zu separieren (**Abbildung 65**).

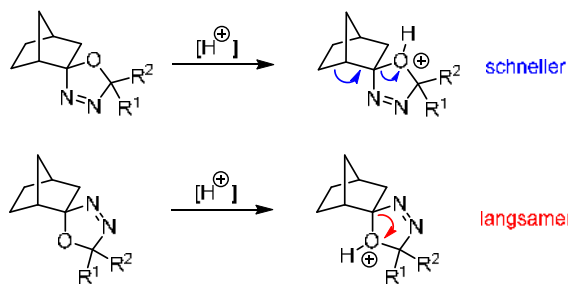


Abbildung 65: schematische Darstellung zur Erklärung des beobachteten unterschiedlichen Solvolysen-Verhaltens von *endo*- und *exo*-Epimeren an C-2 des Norbornylgerüsts analog zu den Beobachtungen von Winstein und Trifan⁶⁸

Es war in Vorversuchen zu den photochemischen Experimenten beobachtet worden, dass die beiden Diastereomere, bei denen das Sauerstoffatom im Oxadiazolin-Ring *exo* zum Norbornylgerüst steht, in Gegenwart größerer Konzentrationen von Trifluoressigsäure ungleich viel schneller reagieren als die entsprechenden *endo*-Isomere. Dieser Effekt bei der Solvolyse von Norbornyl-Derivaten im Allgemeinen ist literaturbekannt und steht im Kontext der Diskussion um die Natur des Norbornyl-Kations **61** (vgl. dazu Abschnitt 1.2.2). Winstein und Trifan beobachteten 1952, dass die Solvolyse von Norbornyl-Brosylaten in Essigsäure nicht nur selektiv zum (racemischen) *exo*-Acetat verläuft, sondern zudem mit dem *exo*-Brosylat 350-mal schneller abläuft, als mit dem entsprechenden *endo*-Isomer. Sie schlussfolgerten, dass die initiale *exo*-Geometrie die Beteiligung des C1-C6-bindenden Elektronenpaars am geschwindigkeitsbestimmenden Ionisierungsschritt zum Carbokation begünstigt. In Zusammenhang mit der Racemisierung spricht dies für die verbrückte Struktur des 2-Norbornyl-Kations.⁶⁸ Eine detaillierte Untersuchung des Solvolysen-Verhaltens von Norbornyl-Derivaten unter Berücksichtigung weiterer Einflussfaktoren wie der Abgangsgruppe wurde später von Schreiner *et al.* durchgeführt.⁷² Um *endo*- und *exo*-Epimere des Norbornyl-Oxadiazolins **116** unter Ausnutzung dieses Effekts voneinander zu trennen, wurde das Diastereomerengemisch in Gegenwart von 1 M Trifluoressigsäure in Acetonitril bei Raumtemperatur gerührt und die beiden Isomere mit *endo*-ständigem Sauerstoffatom nach Aufarbeitung und anschließender chromatographischer Reinigung in einem Überschuss von > 97% erhalten. Auf die Oxadiazolin-Derivate mit Bornyl- **117** und Fenchyl-Gerüst **118** (siehe Abschnitt 4.1.4 und 4.1.5) ließ sich dieses Verfahren nicht übertragen, da eine schnellere Solvolyse der *exo*-O-Epimere dort nicht zu beobachten war.

4.1.3 Synthese deuterierter Derivate des Norbornyl-Oxadiazolins

Mit dem Ziel, potentielle Umlagerungsreaktionen des carbozyklischen Gerüsts NMR-spektroskopisch verfolgen zu können, wurde die Möglichkeit untersucht, deuterierte Derivate des Norbornyl-Oxadiazolins **116** herzustellen. Dazu wurden zunächst im als Ausgangsverbindung dienenden Norcampher beide Wasserstoffatome in Position C-3 durch Deuterium ausgetauscht, indem dieses zweimal in Folge mit Lithiumdeuteriumoxid umgesetzt wurde (**Abbildung 66**).¹³⁸ Unter Zuhilfenahme von ¹H-NMR-Spektroskopie wurde der Deuterierungsgrad durch Integration

der zu den jeweiligen Protonen gehörigen Signale ermittelt.¹³⁹ Nach der ersten Umsetzung betrug dieser für das 3-*exo*-Proton 80% und etwa 83% für die *endo*-Position. Nach erneuter Reaktion wurde ein Deuteriumgehalt von 99% für H-3_x und von 85% für die 3_n-Position ermittelt. Laut Tidwell ist die Reaktionsgeschwindigkeit des basenkatalysierten Wasserstoff-Deuterium-Austausches für die *exo*-Position von Norcampher um den Faktor 715 schneller als für die *endo*-Position¹⁴⁰, was den niedrigeren Deuterierungsgrad der *endo*-Position und die verhältnismäßig geringe Verbesserung des Ergebnisses bei erneuter Umsetzung erklärt.

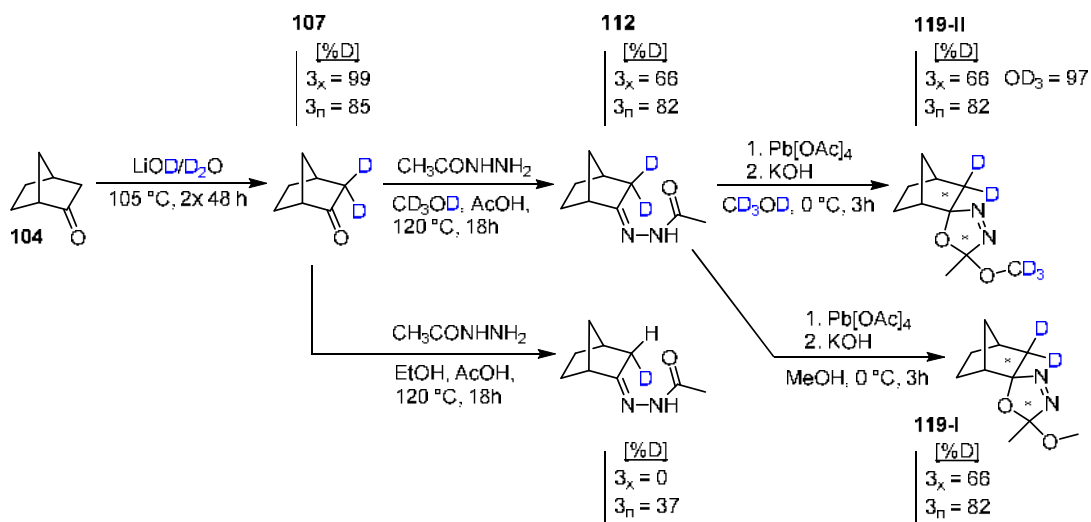


Abbildung 66: Syntheserouten zur Darstellung verschiedener deuterierter Derivate **119** des Norbornyl-Oxadiazolins unter Angabe des jeweils erzielten Deuterierungsgrades für die einzelnen Synthesestufen

Die anschließende Darstellung des Acetylhydrazons **112** wurde zu Vergleichszwecken sowohl in Ethanol, als auch in deuteriertem Methanol durchgeführt, wobei jeweils Molekularsieb zum Binden des bei der Kondensation entstehenden Wassers zugesetzt wurde. Hierbei zeigte wiederum der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren die Notwendigkeit auf, diesen Syntheseschritt in deuteriertem Lösungsmittel durchzuführen. Während in Methanol-*d*4 ein Deuterierungsgrad von immerhin 82% für H-3_n und 66% für H-3_x erzielt wurde, betrug der Deuteriumgehalt des in Ethanol hergestellten Acetylhydrazons lediglich noch 37% in Position 3_n und 0% für das *exo*-ständige Proton. Während das Deuterium-Label in *exo*-Position infolge seiner leichten Austauschbarkeit im nicht-deuterierten Lösungsmittel vollständig verloren geht, konnte auch im deuterierten Methanol ein anteiliger Verlust von Deuterium nicht verhindert werden. Ursächlich dafür sind möglicherweise Essigsäure/Acetat und das bei der Reaktion freigesetzte Wasser als Protonenquelle in Zusammenhang mit einer Hydrason-Enhydrazin-Tautomerie des Acetylhydrazons **112** wie in **Abbildung 67** dargestellt.^{141,142}

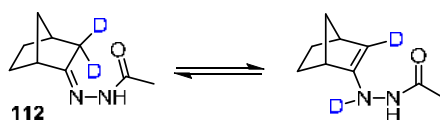


Abbildung 67: ein tautomeres Gleichgewicht zwischen Hydrazone- und Enhydrazin-Form des Norbornyl-N-Acetylhydrazons **112** bietet einen Erklärungsansatz für den Deuterium-Verlust gegenüber dem eingesetzten 3,3-dideuterierten Keton

Der nachfolgende Zyklisierungsschritt zum Oxadiazolin **119** wurde wiederum zum Vergleich in Methanol und Methanol-*d*₄ durchgeführt. Die Variante im deuterierten Lösungsmittel lieferte das zusätzlich zu 97% an der Methoxygruppe des zweiten Stereozentrums deuterierte Derivat **119-II**, da hier das Lösungsmittel an der Reaktion beteiligt ist. In beiden Fällen wurde für diesen Syntheseschritt kein weiterer Deuterium-Verlust im Norbornyl-Gerüst festgestellt. Damit ist die Herstellung des Acetylhydrazons **112** der kritische Schritt. Um den Wasserstoff-Deuterium-Austausch bei dieser Synthesestufe zusätzlich zu verringern, müsste auch das Hydrazid in deuterierter Form eingesetzt werden.

4.1.4 Synthese von Bornyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin

Bornyl-Oxadiazolin **117** dient als Vorläufer-Verbindung zur photochemischen Freisetzung des Bornyl-Kations **TS47**, welches vermutlich in Zusammenhang mit einer Bifurkation im Reaktionsnetzwerk der Bornylpyrophosphat-Biosynthese steht (siehe Abschnitt 1.2.1). Das Bornyl-Oxadiazolin konnte gemäß der Arbeitsvorschrift von Warkentin *et al.* zur Synthese von 2-Methoxy-2-methyl-5,5-dialkyl- Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolin-Derivaten mit einer Ausbeute von maximal **57%** über zwei Synthesestufen ausgehend von Campher **105** hergestellt werden (**Abbildung 68**). Es wurde als Gemisch vier Diastereomere **a-d** im Verhältnis 1.0 : 2.1 : 3.8 : 2.7 erhalten.

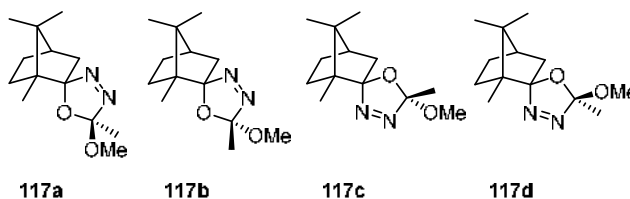


Abbildung 68: Diastereomere des Bornyl-Oxadiazolins **117**

4.1.5 Synthese von Fenchyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin

Ebenso wie das Bornyl-Kation **TS47** stellt auch das Fenchyl-Kation **TS52** einen potentiellen Bifurkationspunkt im Reaktionsgefüge der Bornylpyrophosphat-Biosynthese dar (siehe Abschnitt 1.2.1), weshalb das entsprechende Oxadiazolin **118** als photochemische *precursor*-Verbindung zum Fenchyl-Kation hergestellt wurde. Fenchyl-Oxadiazolin konnte analog dem von Warkentin *et al.* beschriebenen Syntheseverfahren mit einer Ausbeute von maximal **11%** über zwei Synthesestufen ausgehend von Fenchon **106** hergestellt werden (**Abbildung 69**). Es wurde als Gemisch vier Diastereomere **a-d** im Verhältnis 1.0 : 5.8 : 5.4 : 2.2 erhalten.

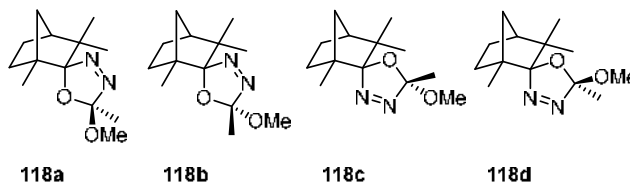


Abbildung 69: Diastereomere des Fenchyl-Oxadiazolins **118**

Verglichen mit den Synthesen ausgehend von Norcampher und Campher wurden mit Fenchon deutlich schlechtere Umsätze erzielt, was vermutlich vor allem mit der sterischen Abschirmung des reaktiven Zentrums im Fenchyl-Gerüst zusammenhängt. Das infolgedessen im ersten Syntheseschritt nicht umgesetzte Fenchon stellte nachfolgend ein Problem dar, weil es im Rahmen der chromatographischen Aufarbeitung mit den gängigen Verfahren zum einen nicht detektiert werden konnte und zudem ein sehr ähnliches Laufverhalten wie die Zielverbindung aufwies. Um dieses Problem zu umgehen, wurde das Rohprodukt des thermisch stabilen Acetylhydrazons bei vermindertem Druck nochmals erwärmt, um überschüssiges Fenchon zu entfernen.

4.1.6 Synthese von 5'-Phenyl-Norbornyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin

Es wurde die Möglichkeit untersucht, einen aromatischen Substituenten am zweiten Stereozentrum des Oxadiazolin-Rings einzuführen. Dies hätte den Vorteil, dass der als Spaltprodukt bei der photochemischen Fragmentierung entstehende Ester **127** bzw. **128** leicht UV/Vis-spektroskopisch detektiert werden und somit als intramolekulare Sonde für die Reaktion fungieren kann (**Abbildung 70**). Prinzipiell sind zwei Varianten für die Einführung einer Phenylgruppe denkbar, entweder (a) durch Herstellung eines Benzoylhydrazons **114** oder (b) durch den Einsatz von Phenol als Reagenz im Zyklisierungsschritt zum Oxadiazolin (**Abbildung 70** oben).

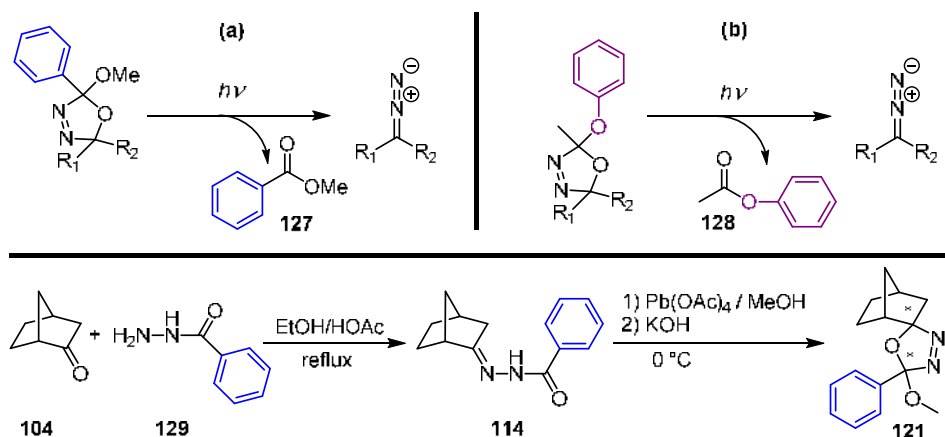


Abbildung 70: Möglichkeiten zur Einführung eines aromatischen Substituenten bei der Synthese von Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolin als intramolekulare Sonde in Photolyse-Experimenten mit UV/Vis-spektroskopischer Verfolgung (oben); Syntheschema der Darstellung des phenylierten Norbornyl-Oxadiazolin-Derivats **121** (unten)

Da bei Verwendung von Phenol als Reagenz ohne Methanol als Lösungsmittel gearbeitet werden müsste, weil ansonsten gemischte oder ausschließlich methylierte Produkte entstünden, wurde die erstgenannte Variante gewählt und Benzoylhydrazid **129** anstelle des ansonsten verwendeten Acetylhydrazids eingesetzt (**Abbildung 70** unten). Das 5'-Phenyl-Norbornyloxadiazolin **121** wurde als Gemisch vierer Diastereomere **a-d** im Verhältnis 1.2 : 1.0 : 1.4 : 2.4 mit einer Ausbeute von **39%** hergestellt.

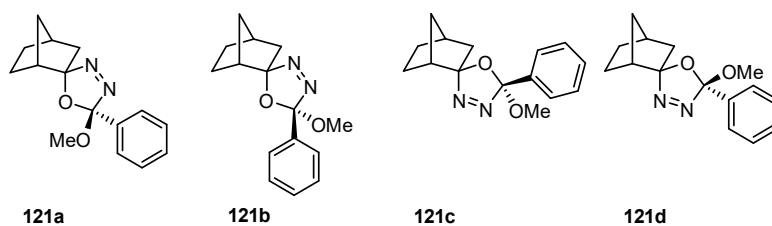


Abbildung 71: Diastereomere des benzylierten Norbornyl-Oxadiazolins **121**

Eines der Diastereomere (**121c**) konnte durch fraktionierte Kristallisation aus einem Gemisch von Petrolether (50-70) und Diethylether bei Raumtemperatur angereichert und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 72).

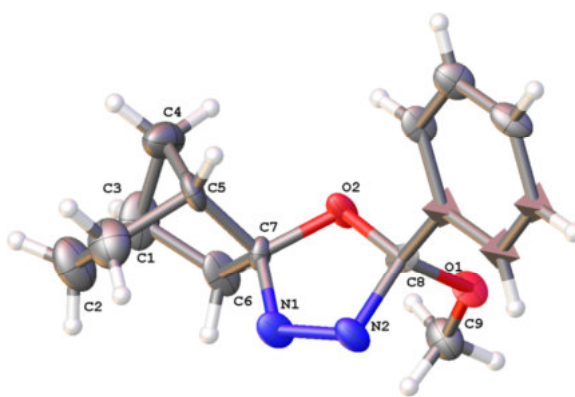


Abbildung 72: Kristallstruktur des isolierten Isomers **121c** des benzylierten Norbornyl-Oxadiazolins **121** (Graphik erstellt mit Ortep3¹⁴³)

4.1.7 Synthese weiterer Oxadiazolin-Derivate

Als weitere Testsubstrate wurden 1-Methyl-2-Norbornyl-Oxadiazolin **120** und 5'-(4-Nitrophenyl)-Norbornyl-Oxadiazolin **122** mithilfe der zuvor beschriebenen Prozedur (Abschnitt 4.1) hergestellt. Durch Einführung des Nitro-Substituenten sollte die Lage der Absorptionsbanden im Hinblick auf bessere Anregungseigenschaften mit einer Wellenlänge von 355 nm verschoben werden (siehe dazu Abschnitt 4.2 und 4.10.1). Das in Position 1 methylierte Derivat **120** stellt eine Modifikation des Norbornyl-Oxadiazolins **116** bezüglich der zu erwartenden Gerüstumlagerungen des Carbokations dar und diente als weitere Testsubstanz.

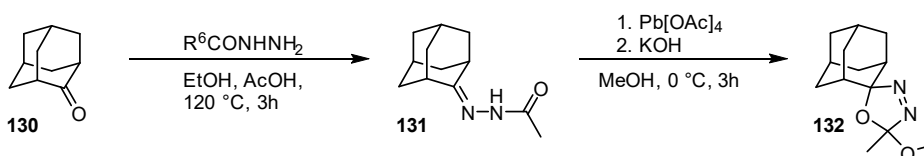


Abbildung 73: Synthese von Adamantyl-Oxadiazolin als Referenzverbindung

Adamantyl-Oxadiazolin **132** wurde ausgehend von 2-Adamantanon **130** als Referenzverbindung zum Vergleich mit Literaturangaben synthetisiert (Abbildung 73).

4.2 Spektroskopische und Photophysikalische Eigenschaften

Im Hinblick auf die photochemischen Experimente und die damit in Zusammenhang stehenden Detektionsmethoden wurden die Eigenschaften der Oxadiazolin-*precursor*-Verbindungen mit verschiedenen spektroskopischen Techniken untersucht. Zusätzlich zu den experimentellen Daten wurden computerchemisch berechnete Spektren zum Vergleich und zur Interpretation herangezogen, um ein besseres Verständnis der photophysikalischen Prozesse zu ermöglichen und auch, um mögliche Observablen für die Photolyse-Experimente mit der jeweiligen Detektionsmethode zu ermitteln.

4.2.1 UV/Vis-Absorptionsspektren

UV/Vis-Absorptionsspektren der Oxadiazolin-*precursor*-Verbindungen wurden in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP) sowie von Norbornyl-, Bornyl- und Fenchyl-Oxadiazolin zusätzlich in Acetonitril aufgenommen (**Abbildung 74**).

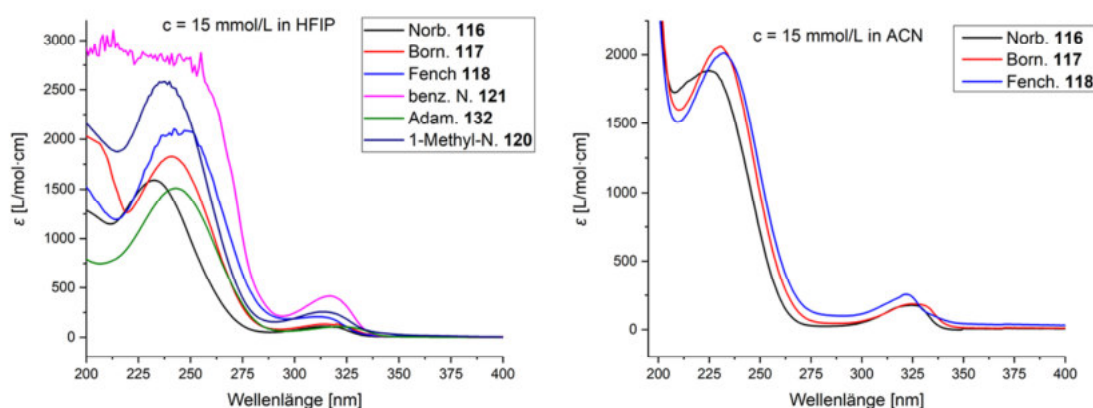


Abbildung 74: experimentelle UV/Vis-Absorptionsspektren der Oxadiazolin-*precursor*-Verbindungen in HFIP (links) und Acetonitril (rechts); eine Übersicht der spektroskopischen Eigenschaften aller untersuchten Verbindungen ist in

Tabelle 3 und **Tabelle 4** gegeben

Außerdem erfolgte in Ergänzung zu den experimentellen Spektren eine computerchemische Berechnung der elektronisch angeregten Zustände der Oxadiazoline mittels TD-DFT (B3LYP/6-31G*) sowohl in der Gasphase, als auch unter Verwendung einer impliziten Lösungsumgebung mit den Parametern für Acetonitril und 2,2,2-Trifluorethanol (TFE). Eine Übersicht der experimentellen und berechneten spektroskopischen Daten zu den beiden im Experiment relevanten Absorptionsbanden der Oxadiazoline sowie der zugehörigen Orbitalübergänge sind in

Tabelle 3 und **Tabelle 4** gegeben. TFE wurde als Näherung anstelle von HFIP verwendet, da dieses in Gaussian09 nicht als Option für das PC-Modell implementiert ist.¹²² Ausgehend von Populationsanalysen wurden zudem die, an den jeweiligen spektroskopischen Übergängen beteiligten Molekülorbitale graphisch dargestellt. Für die vier Isomere des Norbornyl-Oxadiazolins

116 ist dies in **Abbildung 75** exemplarisch für den Übergang bei höherer Wellenlänge gezeigt. Die beiden für die photochemischen Experimente mit UV-B- ($\lambda_{\max} = 300 \text{ nm}$) und UV-C-Lampen ($\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$) im Photoreaktor bzw. mit den entsprechenden Laser-Wellenlängen des LFP-Spektrometers von 266 nm bzw. 355 nm relevanten Absorptionsbanden werden im Folgenden als λ_1 und λ_2 bezeichnet. In Abhängigkeit von der bei der Photolyse eingestrahlichten Wellenlänge können unterschiedliche Orbitale an der elektronischen Anregung des *precursor*-Moleküls beteiligt sein. In allen Fällen erfolgt der Übergang allerdings in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO), das im Wesentlichen aus dem antibindenden π^* -Orbital der beiden Stickstoffatome besteht. Die bei der statischen Photolyse relevanten UV-B-Lampen ($\lambda_{\max} = 300 \text{ nm}$) würden demnach bevorzugt den Übergang vom HOMO zum LUMO anregen, wie in der Abbildung dargestellt. Bei Verwendung von UV-C-Lampen oder einer Laser-Pumpwellenlänge von 266 nm erfolgt der intensivste Übergang dagegen aus dem HOMO-1 in das LUMO. Wie in **Abbildung 75** zu sehen ist, hat die Konfiguration an C2 des Norbornyl-Gerüsts einen Einfluss auf die Lage von λ_1 . Die beiden Epimere bei denen das Sauerstoffatom des Oxadiazolin-Rings *endo*-ständig ist, absorbieren bei höherer Wellenlänge als die beiden *exo*-Epimere und zudem mit geringerer Intensität. Das HOMO dieser beiden Diastereomere beinhaltet zusätzlich das n-Orbital des Sauerstoffatoms der Methoxygruppe. Da ein solcher n- π^* -Übergang verboten ist, lässt sich die geringere Intensität der Banden gegenüber den *exo*-Epimeren erklären.

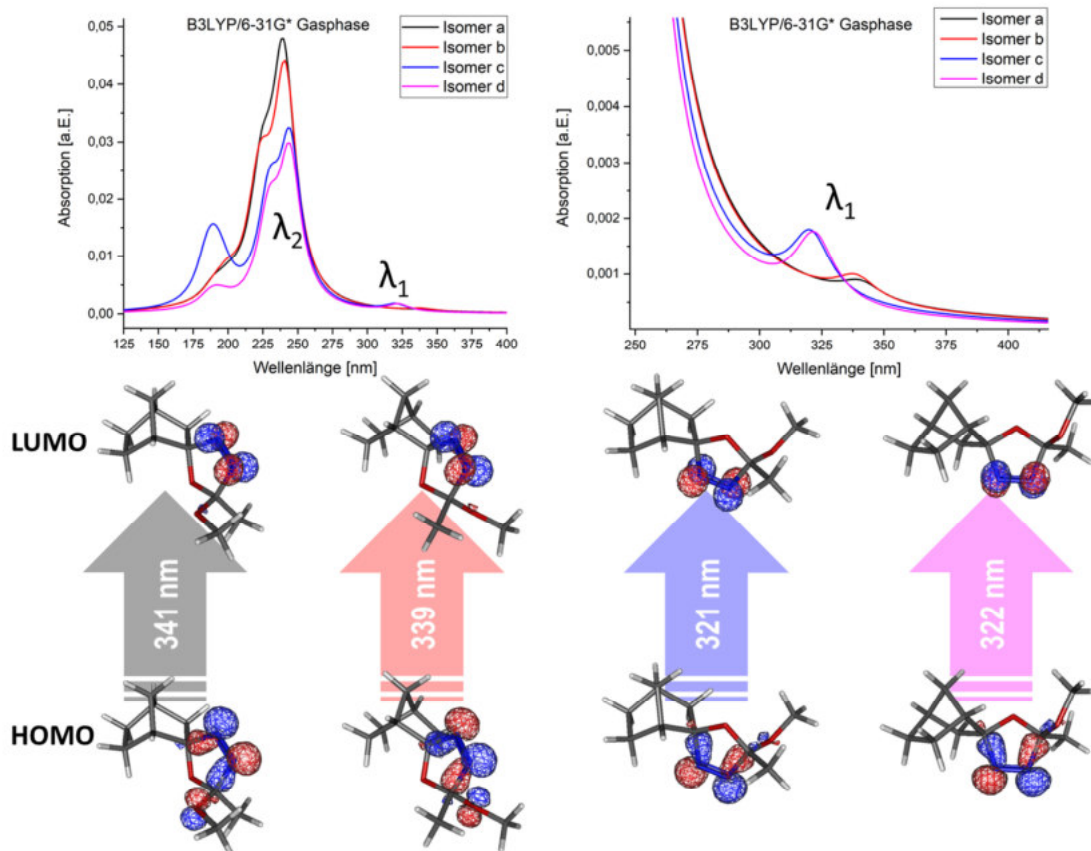


Abbildung 75: mittels TD-DFT (B3LYP/6-31G*, Gasphase) berechnete UV/Vis-Absorptionsspektren der vier Diastereomere des Norbornyl-Oxadiazolins **116** sowie die zu λ_1 gehörenden Orbitalübergänge (vgl.

Tabelle 3); die zu λ_2 gehörenden elektronischen Übergänge sind nicht dargestellt, sie erfolgen aber ebenfalls jeweils in das LUMO des Oxadiazolins und führen damit bei photochemischer Anregung zum selben Fragmentierungsvorgang

Tabelle 3: Experimentell bestimmte und mittels TD-DFT (B3LYP/6-31G*) in der Gasphase und unter Verwendung des PC-Modells für verschiedene Lösungsumgebungen berechnete UV/Vis-Absorptionseigenschaften der Oxadiazoline; $\lambda_{\max,1}$

Eintrag	Verbindung	EXPERIMENT		TD-DFT (B3LYP/6-31G*)			Beteiligte Orbitale
		$\lambda_{\max,1}$ [nm]	ϵ_1 $\frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$	$\lambda_{\max,1}$, berechnete Übergänge [nm], (Oszillatorstärke)			
				GP	PCM=TFE	PCM=ACN	
1	116 (Norb.)	315 (HFIP)	101 (HFIP)	341 (f=0.0003)	339 (f=0.0002)	339 (f=0.0002)	HOMO→LUMO
				339 (f=0.0004)	337 (f=0.0005)	337 (f=0.0005)	
		325 (ACN)	178 (ACN)	321 (f=0.0011)	319 (f=0.0011)	319 (f=0.0011)	
				322 (f=0.0012)	321 (f=0.0013)	321 (f=0.0013)	
2	117 (Born.)	315 (HFIP)	128 (HFIP)	342 (f=0.0003)	341 (f=0.0003)	341 (f=0.0003)	HOMO→LUMO
				343 (f=0.0003)	342 (f=0.0003)	342 (f=0.0003)	
		325 (ACN)	186 (ACN)	323 (f=0.0009)	322 (f=0.0008)	322 (f=0.0009)	
				322 (f=0.0010)	321 (f=0.0011)	321 (f=0.0010)	
3	118 (Fench.)	311 (HFIP)	118 (HFIP)	343 (f=0.0003)	342 (f=0.0002)	342 (f=0.0002)	HOMO→LUMO
				324 (f=0.0009)	323 (f=0.0009)	323 (f=0.0010)	
		321 (ACN)	256 (ACN)	340 (f=0.0007)	338 (f=0.0007)	338 (f=0.0007)	
				326 (f=0.0009)	325 (f=0.0010)	325 (f=0.0011)	
4	120 (1-Me-Norb.)	313 (HFIP)	183 (HFIP)	340 (f=0.0003)	338 (f=0.0003)	338 (f=0.0003)	HOMO→LUMO
				341 (f=0.0003)	339 (f=0.0003)	339 (f=0.0003)	
		322 (f=0.0009)	321 (f=0.0009)	321 (f=0.0010)	320 (f=0.0011)	320 (f=0.0011)	
5	121 (benz.-Norb.)	317 (HFIP)	315 (HFIP)	343 (f=0.0003)	342 (f=0.0005)	342 (f=0.0005)	HOMO→LUMO
				342 (f=0.0004)	340 (f=0.0008)	340 (f=0.0008)	
		324	325	325	HOMO→LUMO		

				(f=0.0067)	(f=0.0100)	(f=0.0103)	HOMO-2→LUMO (HOMO-3→LUMO, Isomer c)
				326 (f=0.0075)	327 (f=0.0112)	327 (f=0.0115)	
6	122 (4-NO ₂ - benz.- Norb.)	k. A.	k. A.	347 (f=0.0001)	346 (f=0.0007)	346 (f=0.0007)	HOMO→LUMO+1 (HOMO→LUMO, nur PCM); (HOMO-4→LUMO, nur GP); HOMO→LUMO (HOMO→LUMO+1, nur PCM)
				330 (f=0.0000)	337 (f=0.0001)	337 (f=0.0001)	
				326 (f=0.0004)	327 (f=0.0000)	327 (f=0.0000)	
				345 (f=0.0002)	345 (f=0.0014)	345 (f=0.0014)	
				330 (f=0.0000)	336 (f=0.0002)	336 (f=0.0002)	
				325 (f=0.0003)	327 (f=0.0000)	327 (f=0.0000)	
				334 (f=0.0315)	338 (f=0.0551)	338 (f=0.0568)	HOMO→LUMO
				331 (f=0.0007)	328 (f=0.0004)	328 (f=0.0004)	HOMO→LUMO+1; (HOMO-3→LUMO, Isomer c)
				336 (f=0.0360)	340 (f=0.0634)	340 (f=0.0652)	HOMO-4→LUMO
				331 (f=0.0002)	328 (f=0.0002)	328 (f=0.0002)	
7	132 (Adam.)	320 (HFIP)	104 (HFIP)	349 (f=0.0003)	348 (f=0.0003)	348 (f=0.0003)	HOMO→LUMO

Tabelle 4: Experimentell bestimmte und mittels TD-DFT (B3LYP/6-31G*) in der Gasphase und unter Verwendung des PC-Modells für verschiedene Lösungsumgebungen berechnete UV/Vis-Absorptionseigenschaften der Oxadiazoline; $\lambda_{\max,1}$

Eintrag	Verbindung	EXPERIMENT		TD-DFT (B3LYP/6-31G*)			Beteiligte Orbitale
		$\lambda_{\max,2}$ [nm]	ϵ_2 $\frac{L}{mol \cdot cm}$	$\lambda_{\max,2}$, berechnete Übergänge [nm], (Oszillatorstärke)			
				GP	PCM=TFE	PCM=ACN	
1	116 (Norb.)	232 (HFIP)	1589 (HFIP)	240 (f=0.0421)	246 (f=0.0494)	246 (f=0.0506)	HOMO-1→LUMO
				224 (f=0.0189)	227 (f=0.0269)	227 (f=0.0275)	HOMO-2→LUMO; HOMO-2→LUMO
		225 (ACN)	1883 (ACN)	241 (f=0.0392)	247 (f=0.0462)	248 (f=0.0473)	HOMO-1→LUMO;
				223 (f=0.0199)	225 (f=0.0304)	225 (f=0.0311)	HOMO-2→LUMO
				245 (f=0.0271)	254 (f=0.0309)	254 (f=0.0340)	HOMO-1→LUMO;
				229 (f=0.0166)	237 (f=0.0178)	237 (f=0.0204)	HOMO-2→LUMO
				244 (f=0.0256)	253 (f=0.0309)	254 (f=0.0317)	HOMO-1→LUMO;
				229 (f=0.0144)	237 (f=0.0178)	237 (f=0.0181)	HOMO-2→LUMO
2	117 (Born.)	241 (HFIP)	1826 (HFIP)	248 (f=0.0548)	253 (f=0.0633)	253 (f=0.0647)	HOMO-1→LUMO
				227 (f=0.0124)	230 (f=0.0174)	230 (f=0.0178)	(HOMO-2→LUMO, nur GP); HOMO-2→LUMO HOMO-3→LUMO
		231 (ACN)	2059 (ACN)	244 (f=0.0417)	250 (f=0.0495)	250 (f=0.0507)	HOMO-1→LUMO;
				226 (f=0.0222)	229 (f=0.0307)	229 (f=0.0314)	HOMO-2→LUMO HOMO-3→LUMO
				245 (f=0.0304)	255 (f=0.0371)	255 (f=0.0380)	HOMO-1→LUMO;
				228 (f=0.0164)	236 (f=0.0189)	236 (f=0.0192)	HOMO-2→LUMO (HOMO-3→LUMO, nur PCM)

				248 (f=0.0366)	258 (f=0.0439)	258 (f=0.0450)	HOMO-1→LUMO; HOMO-2→LUMO
				230 (f=0.0126)	238 (f=0.0150)	238 (f=0.0152)	
3	118 (Fench.)	245 (HFIP)	(HFIP)	249 (f=0.0513)	255 (f=0.0596)	255 (f=0.0611)	HOMO-1→LUMO; HOMO-2→LUMO
				226 (f=0.0119)	230 (f=0.0173)	230 (f=0.0177)	(HOMO-3→LUMO, nur PCM)
		232 (ACN)	2014 (ACN)	250 (f=0.0327)	259 (f=0.0393)	259 (f=0.0403)	HOMO-1→LUMO; HOMO-2→LUMO
				226 (f=0.0133)	234 (f=0.0164)	234 (f=0.0168)	
				261 (f=0.0379)	266 (f=0.0488)	266 (f=0.0501)	HOMO-1→LUMO; HOMO-2→LUMO
				232 (f=0.0156)	235 (f=0.0179)	235 (f=0.0183)	(HOMO-3→LUMO, nur PCM)
				253 (f=0.0362)	262 (f=0.0439)	262 (f=0.0450)	HOMO-1→LUMO; HOMO-2→LUMO
				231 (f=0.0096)	239 (f=0.0113)	239 (f=0.0115)	
4	120 (1-Me- Norb.)	238 (HFIP)	2582 (HFIP)	245 (f=0.0505)	251 (f=0.0581)	251 (f=0.0594)	HOMO-1→LUMO; HOMO-2→LUMO
				225 (f=0.0113)	229 (f=0.0164)	229 (f=0.0168)	
				242 (f=0.0380)	248 (f=0.0448)	248 (f=0.0459)	
				223 (f=0.0212)	226 (f=0.0302)	226 (f=0.0309)	
				245 (f=0.0282)	255 (f=0.0347)	255 (f=0.0356)	
				229 (f=0.0154)	237 (f=0.0185)	238 (f=0.0189)	
				248 (f=0.0331)	257 (f=0.0404)	258 (f=0.0414)	
				230 (f=0.0143)	238 (f=0.0168)	238 (f=0.0171)	
5	121 (benz.- Norb.)	k. A.		264 (f=0.0338)	271 (f=0.0175)	271 (f=0.0179)	HOMO-1→LUMO; HOMO-2→LUMO; HOMO-3→LUMO
				253 (f=0.0031)	261 (f=0.0001)	261 (f=0.0001)	(nur intensivster Beitrag jeweils)
				239 (f=0.0260)	242 (f=0.0501)	242 (f=0.0513)	
				263 (f=0.0348)	271 (f=0.0162)	271 (f=0.0165)	
				253 (f=0.0033)	260 (f=0.0002)	261 (f=0.0002)	
				240 (f=0.0237)	243 (f=0.0472)	243 (f=0.0483)	
				257 (f=0.0604)	264 (f=0.0533)	264 (f=0.0557)	HOMO-1→LUMO; HOMO-2→LUMO; HOMO-3→LUMO
				252 (f=0.0241)	261 (f=0.0496)	261 (f=0.0500)	(nur intensivster Beitrag jeweils)
				238 (f=0.0114)	246 (f=0.0153)	246 (f=0.0157)	
				256 (f=0.0458)	264 (f=0.0379)	264 (f=0.0395)	
				252 (f=0.0379)	260 (f=0.0618)	261 (f=0.0628)	
				238 (f=0.0099)	247 (f=0.0141)	247 (f=0.0145)	
6	122 (4-NO ₂ - benz.- Norb.)	266 (HFIP)		292 (f=0.0001)	297 (f=0.0166)	297 (f=0.0172)	
				280 (f=0.0163)	286 (f=0.2190)	286 (f=0.2415)	
				271 (f=0.2391)	285 (f=0.0313)	285 (f=0.0162)	
				292 (f=0.0001)	297 (f=0.0162)	297 (f=0.0168)	
				280 (f=0.0151)	287 (f=0.2265)	287 (f=0.2360)	
				272 (f=0.2251)	285 (f=0.0064)	285 (f=0.0042)	
				297 (f=0.0405)	304 (f=0.0313)	304 (f=0.0317)	
				292 (f=0.0009)	299 (f=0.0394)	299 (f=0.0419)	
				283 (f=0.0279)	288 (f=0.1334)	288 (f=0.1372)	
				273 (f=0.1377)	286 (f=0.0040)	286 (f=0.0031)	
				298 (f=0.0485)	305 (f=0.0426)	305 (f=0.0435)	
				292 (f=0.0004)	299 (f=0.0376)	299 (f=0.0397)	
				283 (f=0.0275)	286 (f=0.0314)	286 (f=0.0510)	
				271 (f=0.1211)	285 (f=0.0637)	285 (f=0.0464)	

7	132 (Adam.)	243 (HFIP)	1511 (HFIP)	245 (f=0.0481) 228 (f=0.0148)	251 (f=0.0567) 232 (f=0.0179)	251 (f=0.0580) 232 (f=0.0182)	HOMO-1→LUMO (+HOMO-4 →LUMO, PCM); HOMO- 2→LUMO, HOMO- 5→LUMO (+HOMO- 3/-4→LUMO, PCM)
---	-----------------------	---------------	----------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	---

4.2.2 Infrarot-Spektroskopie

Im Hinblick auf die Versuchsreihen zur zeitaufgelösten IR-Spektroskopie der Oxadiazoline wurden die Spektren der *precursor*-Verbindungen sowie der angenommenen Intermediate und Produkte der Photoreaktion sowohl mithilfe von Dichtefunktional-Berechnungen computerchemisch untersucht, als auch Vorversuche mit IR-Flüssigkeitsküvetten und den jeweiligen Lösungsmitteln durchgeführt, um geeignete experimentelle Bedingungen für die zeitaufgelösten Messungen zu ermitteln (vgl. Abschnitt 4.10.2). Die TR-IR-Experimente wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von N. Huse am Center for Free-Electron Laser Science (CFEL) in Hamburg durchgeführt und werden in Abschnitt 4.10.2 beschrieben und diskutiert.

4.2.3 Raman-Spektroskopie

Vorversuche zur zeitaufgelösten Raman-Spektroskopie der Oxadiazoline wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von M. Rübhausen am Center for Free-Electron Laser Science (CFEL) in Hamburg durchgeführt. Experimentelle Raman-Spektren von Norbornyl-Oxadiazolin **116**, Acetonitril sowie Norcampher und Methylacetat als Referenzsubstanzen für das Photolysat wurden im Hinblick auf zeitaufgelöste *pump-probe*-Experimente mit dieser Methode aufgenommen. Raman-Spektren aller Intermediate, Transienten, Photoprodukte und des Lösungsmittels wurden zudem computerchemisch berechnet, um die Interpretation des Experiments zu erleichtern.

Die dazugehörigen Spektren finden sich in Anhang II (digital).

4.3 Thermische Fragmentierung: Computerchemische Untersuchungen

Verschiedene mechanistische Szenarien zur Fragmentierung der im Rahmen dieser Arbeit als *precursor*-Verbindungen verwendeten Oxadiazolin-Derivate wurden computerchemisch untersucht. Zunächst wurden die möglichen thermischen Zersetzungsprozesse, also Fragmentierungsreaktionen auf der Potentialhyperfläche des elektronischen Grundzustands betrachtet. Obgleich allgemein angenommen wird, dass die Fragmentierung der Oxadiazoline unter photochemischen Bedingungen direkt aus einem elektronisch angeregten Zustand

erfolgt^{91,95}, kann auch beispielsweise eine Reaktion nach Rückkehr in den elektronischen Grundzustand nicht ausgeschlossen werden. Formal entspricht die 1,3-dipolare Cycloreversion zu Ester und Diazoalkan dem beobachteten photochemischen Reaktionsverhalten.^{99,103} Von besonderem Interesse sind zudem auch die Folgereaktionen der bei der Fragmentierung gebildeten Intermediate, wie etwa des Diazoalkans, das auch im Photoexperiment als unmittelbarer Vorläufer zu Carben oder Kation eine Schlüsselrolle spielt. In jedem Fall lassen die Berechnungen allgemeinere Schlussfolgerungen über die Reaktivität der betrachteten Oxadiazoline zu.

Die u.a. von Miesuet *et al.* und Warkentin beschriebenen möglichen Cycloreversionen von Oxadiazolinen^{95,99,101}, in **Abbildung 76** a-c dargestellt unter Verwendung eines Isopropylrests als Modellverbindung, wurden auf die hier untersuchten Systeme übertragen und auf verschiedenen computerchemischen Niveaus analysiert. Die drei betrachteten Hauptreaktionspfade sind die Fragmentierungen zu Diazoalkan **135** (a), Keton **138** (b) bzw. zum Carbonylylid **141** (c).

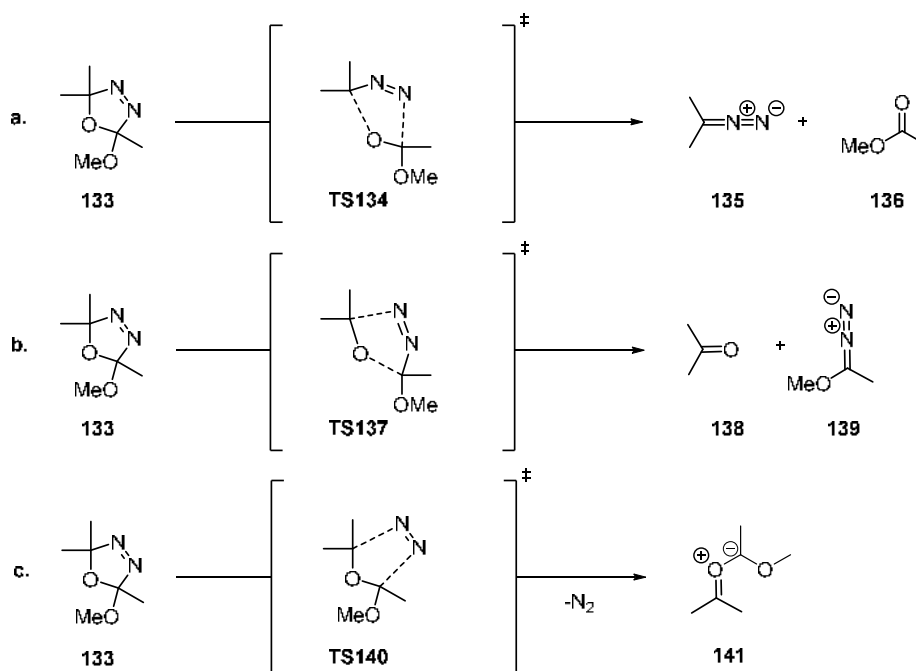


Abbildung 76: computerchemisch untersuchte thermische Fragmentierungspfade von Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen; radikalische Mechanismen wurden hierbei zunächst nicht berücksichtigt (vgl. dazu Abschnitt 4.4)

Dazu wurden Ausgangsverbindungen, Produkte und Intermediate der Reaktionen optimiert, sowie Übergangszustände der verschiedenen Vorgänge identifiziert und relative Barrierehöhen miteinander verglichen. Anschließend folgen in Abschnitt 4.4 Berechnungen zur photochemischen Fragmentierung der Oxadiazoline ausgehend von elektronisch angeregten Zuständen mithilfe von TD-DFT und Potentialhyperflächen-Scans. Für das oben gezeigte Modell **133** mit Isopropyl-Rest sind in **Abbildung 77** alle drei Varianten der Fragmentierungsreaktion in einem Reaktionskoordinatendiagramm zusammengefasst. Die dargestellten Strukturen und Energien wurden mit dem B3LYP-Funktional und 6-31G*-Basissatz in der Gasphase berechnet. Die niedrigste Aktivierungsbarriere weist der konzertierte Stickstoffaustritt (c.) unter Ausbildung eines Carbonylylids **141** auf, im Einklang mit dem experimentell beobachteten thermischen

Reaktionsverhalten⁹⁹, die höchste Barriere wurde für die Fragmentierung (b.) zu Aceton **138** und 1-Diazo-1-methoxyethan **139** gefunden. Etwas mehr Energie als für die Reaktion zum Ylid ist zur Bildung des Diazoalkans **135** unter Abspaltung von Methylacetat **136** vonnöten (a.). Dieser Vorgang ist als einziger exergonisch und nur geringfügig endotherm.

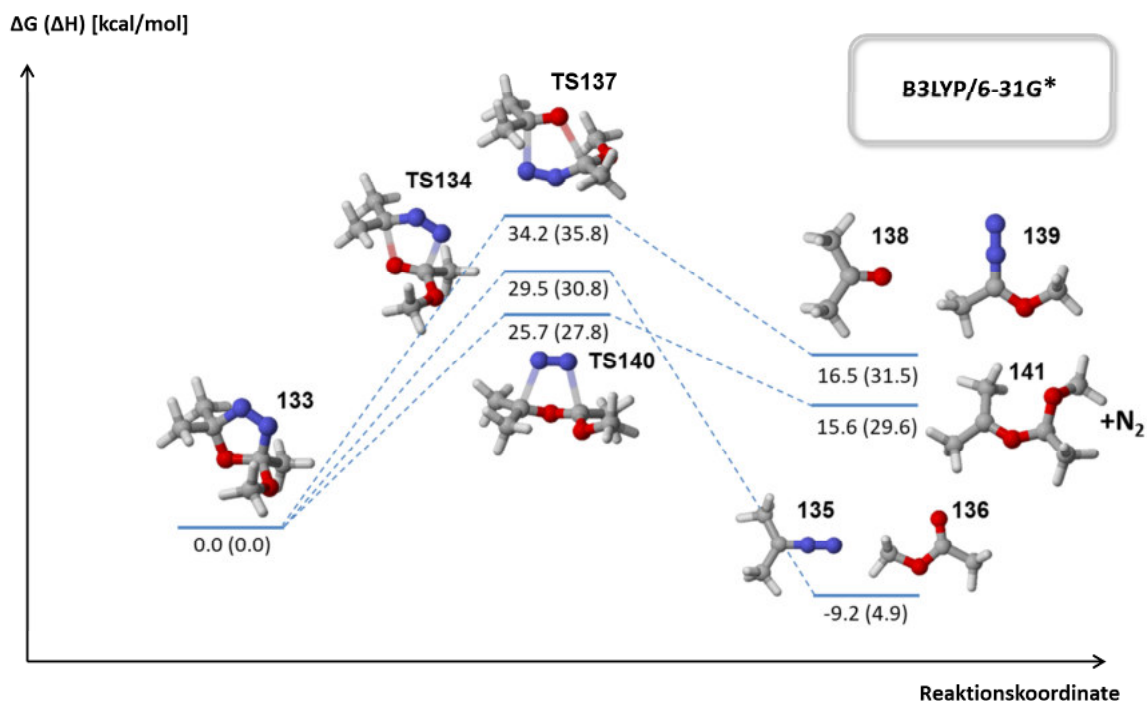


Abbildung 77: Reaktionskoordinatendiagramm der thermischen Fragmentierungspfade des Cyclopropyl-Modellsystems **133**, berechnet mit B3LYP/6-31G* in der Gasphase

4.3.1 [3+2]-Cycloreversion zu Diazoalkan und Methylacetat

In den **Abbildungen 79, 81 und 83** sind die computerchemisch berechneten Reaktionsschemata der [3+2]-Cycloreversion des Referenzsystems Norbornyl-Oxadiazolin **116** und der beiden Realsysteme Bornyl- **117** und Fenchyl-Oxadiazolin **118** zum Diazoalkan und Methylacetat jeweils für alle vier Diastereomere des *precursors* dargestellt. Diese Variante der thermischen Oxadiazolin-Fragmentierung ist für die vorliegende Arbeit am ehesten relevant, da bei Photolyse der *precursor*-Verbindungen zumindest dieselben Reaktionsprodukte beobachtet werden (siehe Abschnitte 4.8 und 4.9), auch wenn diese auf photochemischem Wege über einen anderen Mechanismus entstehen. Zudem ist auch bei photochemischer Anregung eine Reaktion nach Rückkehr in den elektronischen Grundzustand prinzipiell denkbar. Als Referenzpunkt für die Erstellung der Reaktionskoordinatendiagramme wurden hier der Übersicht halber Diazoalkan und Ester verwendet, da alle vier Diastereomere des jeweiligen Oxadiazolins gleichermaßen zu diesen zwei Reaktionsprodukten fragmentieren.

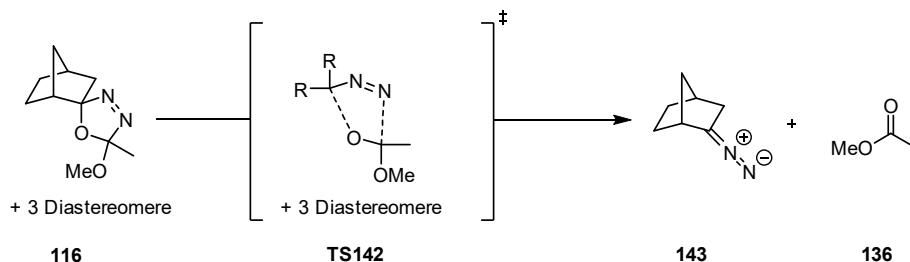


Abbildung 78: Reaktionsschema der thermischen Fragmentierung von Norbornyl-Oxadiazolin **116** zu 2-Diazonorbornan **143** und Methylacetat **136**

Die Wahl der verwendeten Methoden und Basissätze orientiert sich an Literaturbeispielen und wird in Kapitel 9.2 ausführlich beschrieben und begründet. Die dazugehörigen Barrierehöhen und Reaktionsenthalpien sind **Tabelle 5** und **Tabelle 6** zu entnehmen.

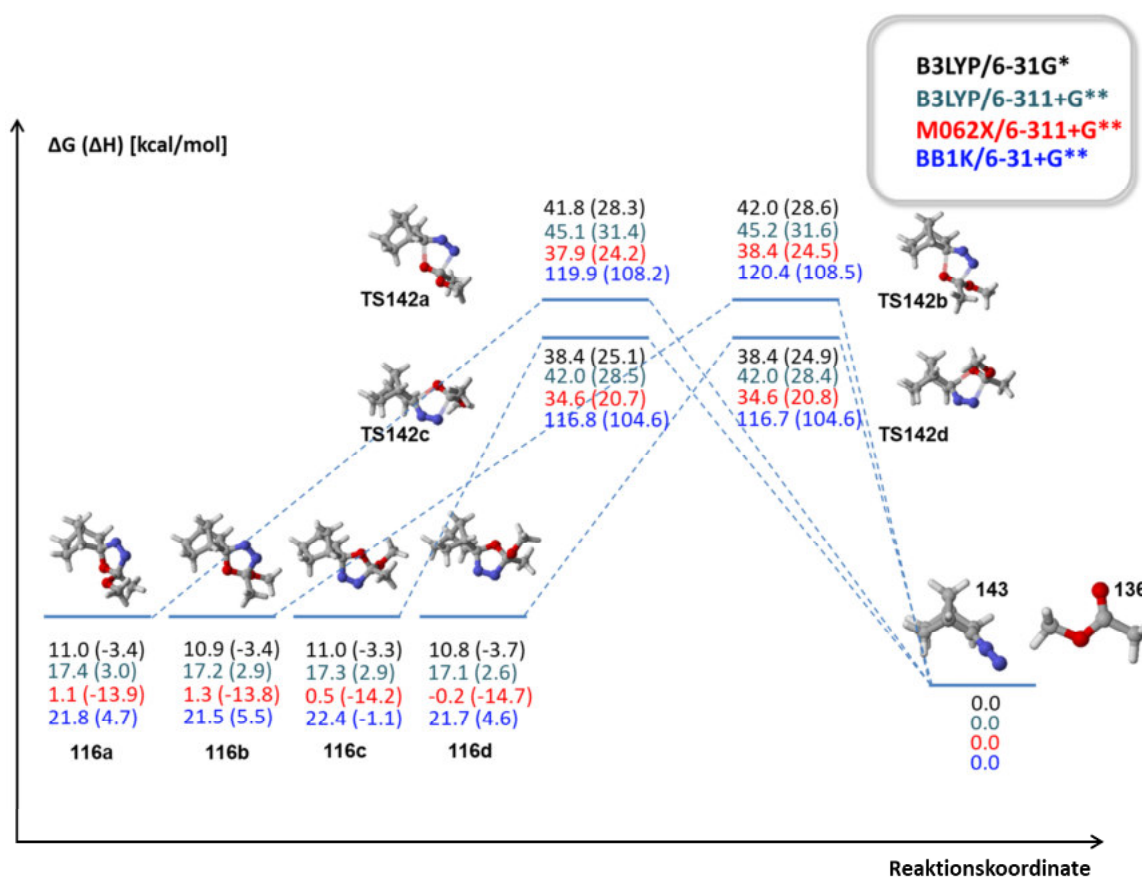


Abbildung 79: Reaktionskoordinatendiagramm der thermischen Fragmentierung aller Diastereomere von Norbornyl-Oxadiazolin **116** zu 2-Diazonorbornan **143** und Methylacetat **136**; es sind die Ergebnisse der Berechnungen auf verschiedenen computerchemischen Niveaus dargestellt

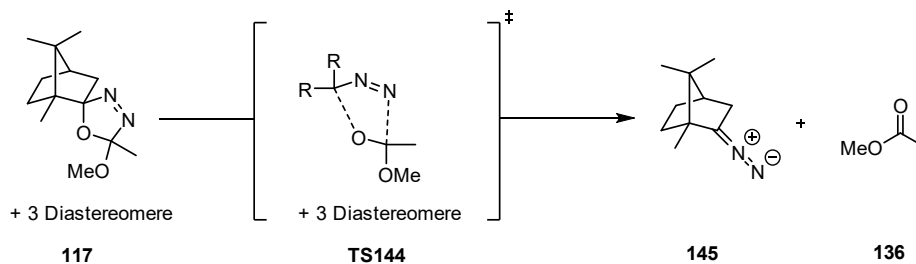


Abbildung 80: Reaktionsschema der thermischen Fragmentierung von Bornyl-Oxadiazolin zu 2-Diazobornan und Methylacetat

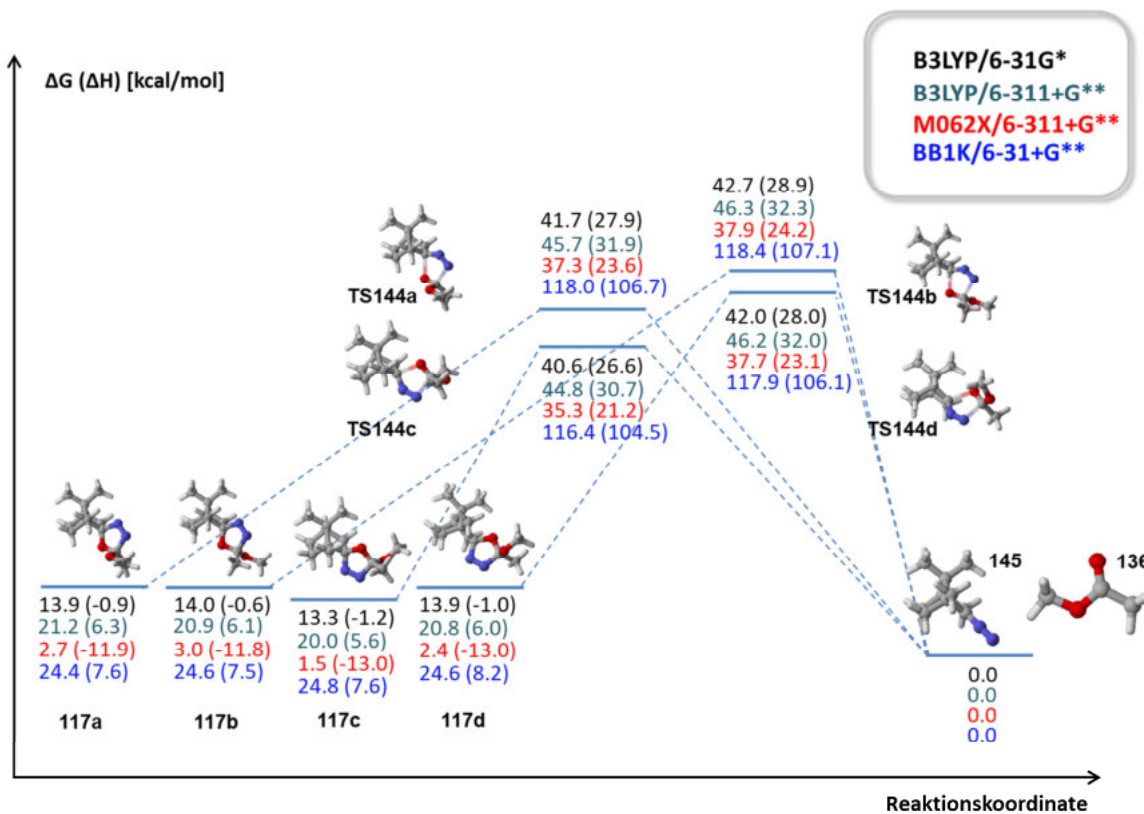


Abbildung 81: Reaktionskoordinatendiagramm der thermischen Fragmentierung aller Diastereomere von Bornyl-Oxadiazolin **117** zu 2-Diazobornan **145** und Methylacetat **136**; es sind die Ergebnisse der Berechnungen auf verschiedenen computerchemischen Niveaus dargestellt

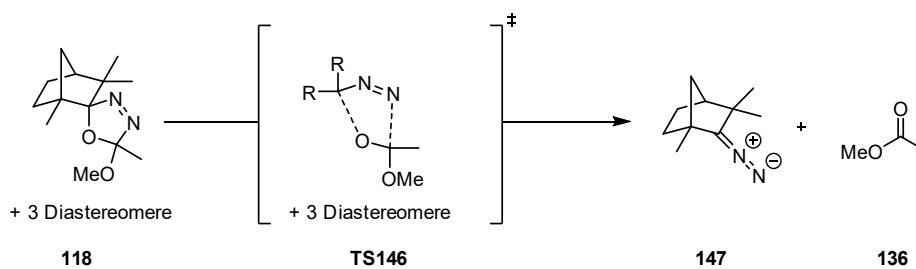


Abbildung 82: Reaktionsschema der thermischen Fragmentierung von Fenchyl-Oxadiazolin **118** zu 2-Diazoferchan **147** und Methylacetat **136**

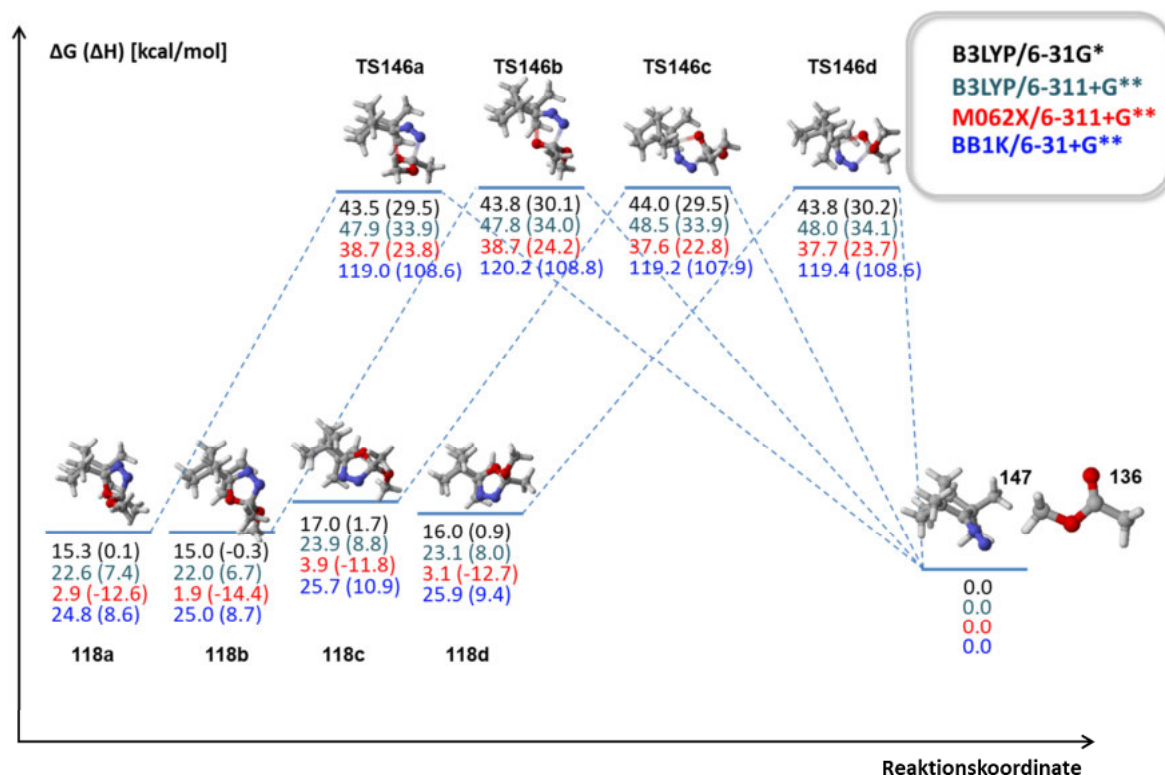


Abbildung 83: Reaktionskoordinatendiagramm der thermischen Fragmentierung aller Diastereomere von Fenchyl-Oxadiazolin **118** zu 2-Diazoferan **147** und Methylacetat **136**; es sind die Ergebnisse der Berechnungen auf verschiedenen computerchemischen Niveaus dargestellt

Die Fragmentierung zu Diazoalkan und Ester ist demzufolge für alle drei Oxadiazoline exergonisch, mit Ausnahme von Isomer **d** des Norbornyl-Systems mit M062X/6-311+G**, dessen Reaktion um einen Betrag von 0.2 kcal/mol endergonisch ist. Im Rahmen der Fehlertoleranz bei Betrachtung aller erhaltenen Werte ist der Vorgang allerdings eher als thermoneutral zu bewerten. Die auf den verschiedenen computerchemischen Niveaus berechneten Energiedifferenzen sind in **Tabelle 6** aufgeführt. Am größten ist der Differenzbetrag demnach für das Fenchyl-System, am geringsten mit Norbornyl-Gerüst. Vergleicht man die mit den unterschiedlichen Methoden erhaltenen Ergebnisse, fällt allerdings auf, dass mit dem M062X-Funktional im Verhältnis zu den Berechnungen mit B3LYP und BB1K besonders niedrige $\Delta_R G$ -Werte resultieren. Die mit M062X/6-311+G** erhaltenen Barrierehöhen sind dagegen höher als mit B3LYP, aber dennoch signifikant niedriger als bei Verwendung des BB1K-Functionals. Es ist bekannt, dass viele gängige DFT-Funktionale Probleme bei der korrekten Vorhersage von Barrierehöhen haben, insbesondere für Cycloadditionen bzw. -reversionen. Dies hängt mit der Qualität der Näherung für das Austausch-Korrelationsfunktional zusammen (vgl. dazu Abschnitt 1.6.3).^{117,144–146} Von Yu *et al.* wurden diese Methoden speziell im Hinblick auf die Berechnung von Cycloreversionen heterocyclischer Verbindungen mithilfe einer Datenbank von Referenzwerten für entsprechende Reaktionen untersucht.¹⁴⁶ Dabei zeigte sich, dass B3LYP mit einer Standardabweichung von 35.0 kJ/mol (entspricht 8.4 kcal/mol) und maximaler Abweichung von 47.1 kJ/mol (11.3 kcal/mol) von den Energien der Referenzdatenbank sehr schlechte Ergebnisse liefert, das M062X-Funktional aufgrund eines größeren HF-Austausch-Anteils dagegen mit 6.8 kJ/mol (1.6 kcal/mol) und 12.3

kJ/mol (2.9 kcal/mol) deutlich besser abschneidet. Demzufolge wären die mit dieser Methode berechneten Energiewerte am verlässlichsten.

Im Falle des Norbornyl-Oxadiazolins **116** wird ein deutlicher Unterschied in der Höhe der Energiebarriere für die Epimere an C-2 des Norbornyl-Gerüsts gefunden. Für die Diastereomere **116c** und **116d**, bei denen das Sauerstoffatom *exo* zum Norbornylrest steht, liegt die Aktivierungsbarriere um etwa 3 kcal/mol niedriger als für die korrespondierenden *endo*-Isomere **116a** und **116b** (vgl. **Tabelle 5**). Diese Beobachtung trifft unabhängig vom verwendeten theoretischen Niveau zu. Ähnlich, wenn auch deutlich weniger stark ausgeprägt, verhält es sich beim Fenchyl-*precursor* **118**, während der Effekt mit Bornyl nicht eindeutig ist.

Tabelle 5: Vergleich der mithilfe verschiedener DFT-Methoden berechneten Barrierehöhen für den Fragmentierungsprozess der drei Oxadiazoline **116-118** zu Diazoalkan und Methylacetat

	B3LYP/6-31G*		B3LYP/6-311+G**		M062X/6-311+G**		BB1K/6-31+G**	
	[kcal/mol]		[kcal/mol]		[kcal/mol]		[kcal/mol]	
	$\Delta^\ddagger G$	$\Delta\Delta^\ddagger G$	$\Delta^\ddagger G$	$\Delta\Delta^\ddagger G$	$\Delta^\ddagger G$	$\Delta\Delta^\ddagger G$	$\Delta^\ddagger G$	$\Delta\Delta^\ddagger G$
Norc-a	30.8	3.38	27.7	3.1	36.8	2.7	98.1	3.7
Norc-b	31.1	3.70	28.0	3.4	37.1	3.0	98.8	4.5
Norc-c	27.4	0	24.6	0	34.1	0	94.3	0
Norc-d	27.7	0.25	24.8	0.2	34.9	0.8	95.0	0.6
Born-a	27.8	0.45	24.5	0	34.6	0.8	93.6	2.0
Born -b	28.7	1.29	25.3	0.8	34.8	0.9	93.7	2.2
Born -c	27.4	0	24.8	0.3	33.9	0	91.6	0
Born -d	28.1	0.67	25.4	0.8	35.3	1.4	93.4	1.8
Fench-a	28.1	1.07	25.3	0.8	35.8	2.0	94.2	0.8
Fench-b	28.8	1.70	25.8	1.2	36.8	3.1	95.1	1.7
Fench-c	27.1	0	24.5	0	33.7	0	93.5	0
Fench-d	27.8	0.68	24.9	0.3	34.6	0.9	93.5	0.0

Tabelle 6: Berechnete freie Reaktionsenthalpien und Reaktionsenthalpien der Fragmentierung aller drei Oxadiazoline **116-118** zu Diazoalkan und Methylacetat

	B3LYP/6-31G*		B3LYP/6-311+G**		M062X/6-311+G**		BB1K/6-31+G**	
	[kcal/mol]		[kcal/mol]		[kcal/mol]		[kcal/mol]	
	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)
Norc-a	11.0 (-3.4)	17.4 (3.0)	1.1 (-13.9)	21.8 (4.7)				
Norc-b	10.9 (-3.4)	17.2 (2.9)	1.3 (-13.8)	21.5 (5.5)				
Norc-c	11.0 (-3.3)	17.3 (2.9)	0.5 (-14.2)	22.4 (-1.1)				
Norc-d	10.8 (-3.7)	17.1 (2.6)	-0.2 (-14.7)	21.7 (4.6)				
Born-a	13.9 (-0.9)	21.2 (6.3)	2.7 (-11.9)	24.4 (7.6)				
Born -b	14.0 (-0.6)	20.9 (6.1)	3.0 (-11.8)	24.6 (7.5)				
Born -c	13.3 (-1.2)	20.0 (5.6)	1.5 (-13.0)	24.8 (7.6)				
Born -d	13.9 (-1.0)	20.8 (6.0)	2.4 (-13.0)	24.6 (8.2)				
Fench-a	15.3 (0.1)	22.6 (7.4)	2.9 (-12.6)	24.8 (8.6)				
Fench-b	15.0 (-0.3)	22.0 (6.7)	1.9 (-14.4)	25.0 (8.7)				
Fench-c	17.0 (1.7)	23.9 (8.8)	3.9 (-11.8)	25.7 (10.9)				
Fench-d	16.0 (0.9)	23.1 (8.0)	3.1 (-12.7)	25.9 (9.4)				

Eine qualitative Übereinstimmung im Experiment findet sich mit dem solvolytischen Verhalten der drei Oxadiazoline **116-118** in Gegenwart von Trifluoressigsäure (siehe Abschnitt 4.1.2). Dabei konnte nur mit dem Norbornyl-System eine Trennung der *endo*- und *exo*-Epimere erzielt werden. Eine Übersicht der relativen Barrierehöhen und Energiedifferenzen auf verschiedenen theoretischen Niveaus ist in **Tabelle 5** gegeben. Um einen möglichen Zusammenhang zur Geometrie des jeweiligen Übergangszustandes herzustellen, wurden die Längen der beiden bei der Fragmentierung zu brechenden Bindungen C2-O und C8-N betrachtet und verglichen (vgl. **Tabelle 7**). Im Falle des Norbornyl-precursors **116** ist die C-N-Bindung der beiden Diastereomere mit C2-*endo*-ständigem Sauerstoffatom um 0.04 bzw. 0.05 Å größer, als bei den beiden *exo*-Isomeren. Dies steht im Einklang mit der höheren Barriere der *endo*-Epimere. Mit 0.07 bzw. 0.08 Å ist dieser Unterschied bei den Diastereomeren des Bornyl-Oxadiazolins **117** sogar noch etwas größer, zudem sind die C-O-Bindungen bei den beiden *endo*-Isomeren hier etwas kürzer. Im Gegensatz dazu ist der C-N-Abstand bei den vier Isomeren des Fenchyl-Oxadiazolins **118** nahezu gleich, während die C-O-Bindung der Isomere b und c gegenüber den anderen beiden Diastereomeren um 0.07 bzw. 0.08 Å länger ist. Ein eindeutiger systematischer Zusammenhang zwischen der Geometrie des Übergangszustands und der Höhe der Aktivierungsbarriere scheint hier also nicht zu bestehen. Im Hinblick auf die mögliche Beteiligung nicht-klassischer, verbrückter Strukturanteile an diesem Effekt wurde die Ausprägung des nicht-klassischen Charakters der Übergangszustände durch Vergleich der C2-C6-Abstände im bicyklischen Gerüst gegenüber der Ausgangsstruktur betrachtet (**Tabelle 7**). Tatsächlich zeigt sich, dass der Abstand der beiden Kohlenstoffatome in allen *exo*-Isomeren von Edukt zu Übergangszustand minimal stärker verringert wird. Allerdings hat dies nicht einen Übergangszustand mit größerem nicht-klassischen Charakter zur Folge, sondern ist auf einen etwas größeren Atomabstand in der Ausgangsverbindung bei den *exo*-Epimeren zurückzuführen.

Tabelle 7: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Atomabstände von Ausgangsverbindungen und Übergangszuständen aus den mit B3LYP/6-31G* (Gasphase) berechneten Geometrien

	Atomabstände (B3LYP/6-31G* Gasphase)					Δ C2-C6 [Å]
	C2-O [Å]	C8-N [Å]	C2-C6 Precursor [Å]	C2-C6 Übergangszst. [Å]		
Norc-a	2.06	1.99	2.50	2.47	0.03	
Norc-b	2.06	2.00	2.50	2.48	0.02	
Norc-c	2.06	1.95	2.53	2.49	0.04	
Norc-d	2.06	1.95	2.53	2.48	0.05	
Born-a	2.08	1.96	2.47	2.44	0.03	
Born -b	2.07	1.96	2.47	2.45	0.02	
Born -c	2.10	1.89	2.49	2.44	0.05	
Born -d	2.10	1.88	2.50	2.44	0.06	
Fench-a	2.09	1.86	2.51	2.47	0.04	
Fench-b	2.17	1.86	2.51	2.47	0.04	
Fench-c	2.10	1.85	2.54	2.49	0.05	
Fench-d	2.17	1.86	2.53	2.48	0.05	

Es ist daher anzunehmen, dass andere Faktoren wie etwa Nachbargruppeneffekte, beispielsweise Wechselwirkungen mit dem *endo*-ständigen Wasserstoffatom an C6 des bicyklischen Grundgerüsts die höhere Energiebarriere der *endo*-Diastereomere bedingen, wie unter anderem von Schreiner und Schleyer für die Solvolyse von 2-Norbornyl-Derivaten diskutiert.⁷²

4.3.2 Cycloreversion zu Keton und 1-Diazo-1-methoxyethan

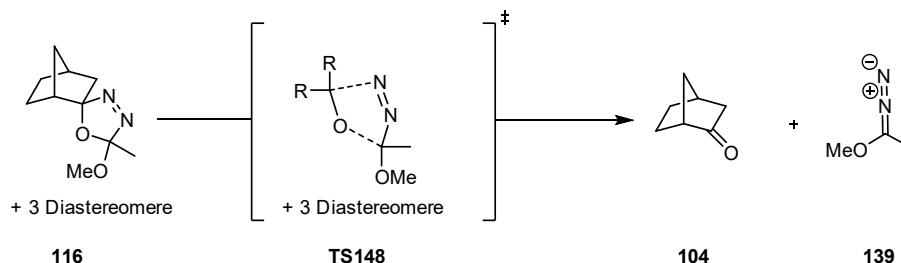


Abbildung 84: Reaktionsschema der thermischen Fragmentierung von Norbornyl-Oxadiazolin **116** zu Norcampher **104** und 1-Diazo-1-methoxyethan **139**

Alternativ kann die Fragmentierung des Oxadiazolins so formuliert werden, dass anstelle des Diazoalkans das entsprechende Keton entsteht. In **Abbildung 85** ist dies am Beispiel des Norbornyl-Oxadiazolins **116** dargestellt. Im Gegensatz zur Bildung des Diazoalkans **143** ist dieser Prozess um etwa 16 kcal/mol ((a) B3LYP/6-31G*, Gasphase) bzw. 26-27 kcal/mol ((b) M062X/6-311+G**) endergon und die Aktivierungsbarriere liegt deutlich höher ((a) 41 kcal/mol für die *exo*- und 39 kcal/mol für *endo*-Form; ((b): 49-50 bzw. 46 kcal/mol).

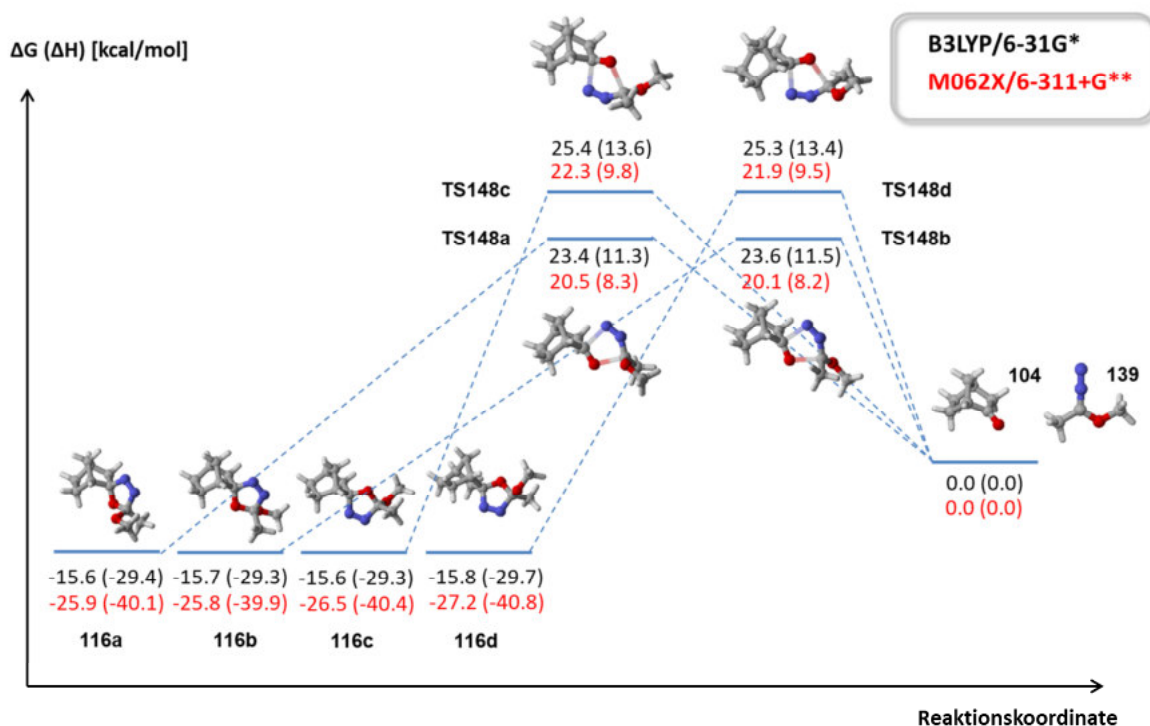


Abbildung 85: Reaktionskoordinatendiagramm der thermischen Fragmentierung aller Diastereomere von Norbornyl-Oxadiazolin **116** zu Norcampher **104** und 1-Diazo-1-methoxyethan **139**; es sind die Ergebnisse der Berechnungen auf verschiedenen computerchemischen Niveaus dargestellt

Da in diesem Fall das Sauerstoffatom am Gerüst verbleibt, ist die Barrierehöhe hier für die Diastereomere mit *exo*-ständigem Sauerstoffatom größer als für die entsprechenden *endo*-Isomere. Verglichen mit den Barrieren der Fragmentierung zum Diazoalkan (**Tabelle 5**) liegen die Übergangszustände der *endo*-Diastereomere damit 26-27% (a) bzw. 24-26% (b) höher und die der *exo*-Isomere 48-50% (a) bzw. 42-43% (b) in guter Übereinstimmung beider verwendeter Methoden. In **Tabelle 8** sind die berechneten Barrierehöhen und Reaktionsenthalpien der Fragmentierung aller vier Isomere des Norbornyl-Oxadiazolins zusammengefasst.

Tabelle 8: computerchemisch berechnete Barrierehöhen und Reaktionsenthalpien des Fragmentierungsprozesses der vier Diastereomere von Norbornyl-Oxadiazolin **116** zu Norcampher **104** und 1-Diazo-1-methoxyethan **139**

	B3LYP/6-31G*		M062X/6-311+G**		B3LYP/6-31G*		M062X/6-311+G**	
	[kcal/mol]		[kcal/mol]		[kcal/mol]		[kcal/mol]	
	$\Delta^\ddagger G$	$\Delta\Delta^\ddagger G$	$\Delta^\ddagger G$	$\Delta\Delta^\ddagger G$	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)		$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	
Norc-a	39.0	0	46.3	0.4	23.4 (11.3)		20.5 (8.3)	
Norc-b	39.3	0.3	45.9	0	23.6 (11.5)		20.1 (8.2)	
Norc-c	41.0	2.0	48.8	2.9	25.4 (13.6)		22.3 (9.8)	
Norc-d	41.1	2.1	49.6	3.7	25.3 (13.4)		21.9 (9.5)	

4.3.3 Fragmentierung zu Ylid und Distickstoff

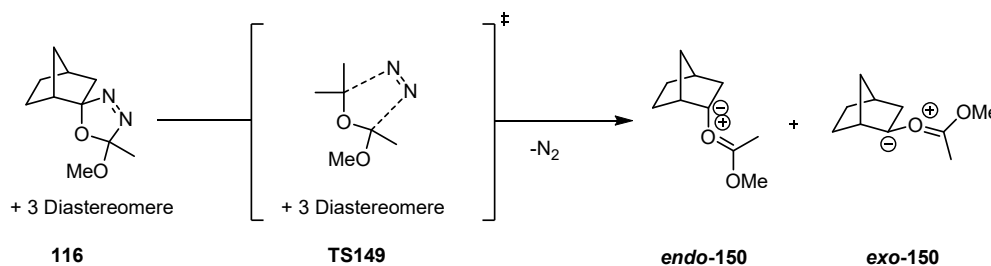


Abbildung 86: Reaktionsschema der thermischen Fragmentierung von Norbornyl-Oxadiazolin **116** zu den C2-epimeren Carbonyl-Yliden **endo-150** und **exo-150** unter Stickstoff-Abspaltung

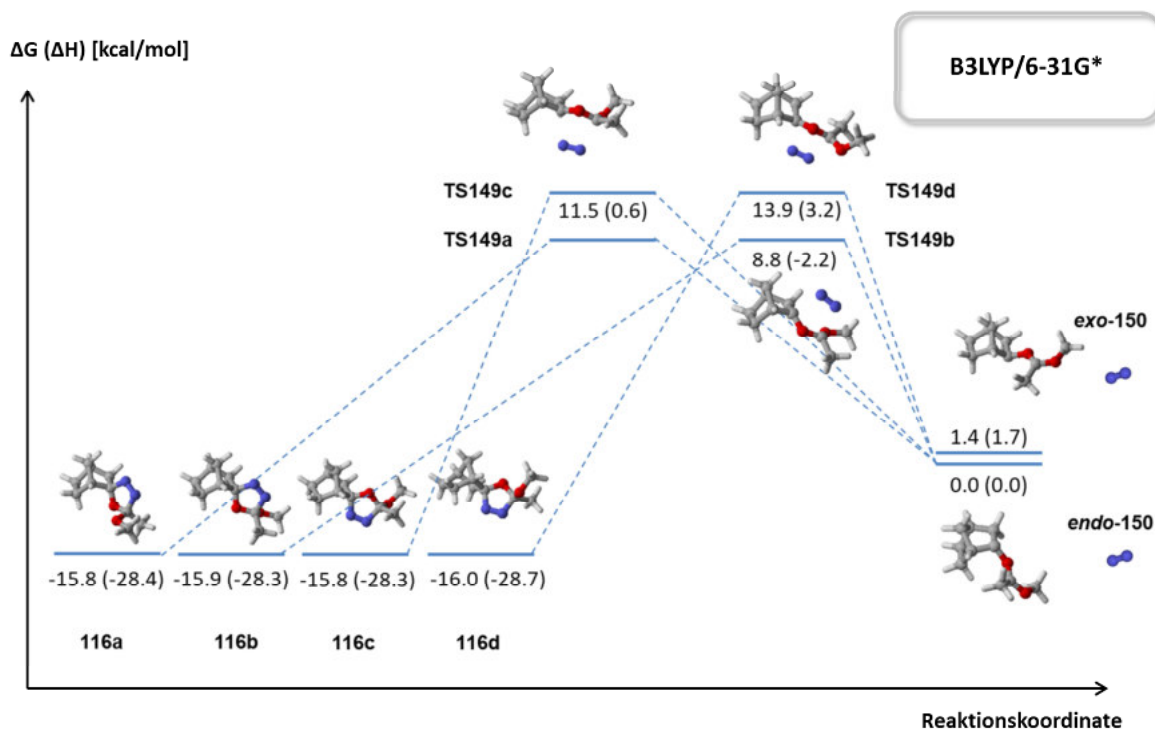


Abbildung 87: Reaktionskoordinatendiagramm der thermischen Fragmentierung aller Diastereomere von Norbornyl-Oxadiazolin **116** zu den C2-epimeren Carbonyl-Yliden **endo-150** und **exo-150** unter Austritt von Distickstoff; lediglich für Isomer **116a** konnte der zugehörige Übergangszustand der Stickstoff-Abspaltung nicht lokalisiert werden

Ein dritter möglicher Fragmentierungsmechanismus führt unter Austritt von Distickstoff durch konzertierten Bindungsbruch zur Bildung eines Carbonylylids.^{95,99,101} Ebenso wie bei der Bildung des Ketons liegt hier die Aktivierungsbarriere für die Isomere mit *endo*-ständigem Sauerstoffatom niedriger und die Bildung des Produkts ist endotherm. Hierbei handelt es sich laut Miesuset *et al.* um den unter thermischen Reaktionsbedingungen bevorzugten Reaktionspfad von Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen.⁹⁹ Warkentin *et al.* zufolge werden bei der Thermolyse von 2-Acetoxy-2-methoxy-5,5-dimethyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolinen sowohl die Fragmentierung zum Ylid, als auch die Fragmentierung zum Diazoalkan beobachtet, während lediglich die Bildung des Ketons im Einklang mit der hohen berechneten Barriere unwahrscheinlich ist.¹⁰¹ Mit dem hier als Referenzverbindung untersuchten Norbornyl-System **116** konnte der Übergangszustand für die Reaktion zum Carbonylylid nur für drei der vier Diastereomere lokalisiert werden, ausgehend von der Geometrie des Isomers **116a** konnte trotz Verwendung verschiedener Methoden (QST2, PES-Scan) keine sinnvolle Übergangszustandsstruktur optimiert werden. Das Carbonyl-Ylid **150** existiert in Form zweier C2-epimerer Verbindungen. Die Aktivierungsbarrieren (vgl. **Tabelle 9**) ähneln in ihrer Dimension denen, die für die Bildung des Diazoalkans **143** berechnet wurden, liegen jedoch insgesamt geringfügig niedriger. Auf Grundlage der Berechnungen ist damit für die hier untersuchten Systeme unter thermischen Reaktionsbedingungen dieselbe Präferenz für die Fragmentierungspfade zu Diazoalkan bzw. Ylid zu erwarten, die von Warkentin bzw. Miesuset beschrieben wurde.^{99,101}

Tabelle 9: computerchemisch berechnete Barrierehöhen und Reaktionsenthalpien des Fragmentierungsprozesses der vier Diastereomere von Norbornyl-Oxadiazolin **116** zu den Yliden *endo*-**150** bzw. *exo*-**150** durch Austritt von Stickstoff

	B3LYP/6-31G* [kcal/mol]		
	$\Delta^\ddagger G$	$\Delta\Delta^\ddagger G$	$\Delta_R G (\Delta_R H)$
Norc-a	-	-	15.8 (28.4)
Norc-b	24.7	0	15.9 (28.3)
Norc-c	27.3	2.6	17.2 (30.0)
Norc-d	29.9	5.2	17.4 (30.4)

4.3.4 Konzertierte Fragmentierung und Umlagerung

Um zu untersuchen, ob eine Fragmentierung des Oxadiazolins **116** mit gleichzeitiger Gerüstumlagerung denkbar ist, wurde zusätzlich nach Übergangszuständen gesucht, in denen die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zwischen Norbornyl-Struktur und Oxadiazolin-Ring gebrochen und gleichzeitig eine Umlagerung zum Norpinyl-Gerüst stattfindet. Die Optimierung war erfolgreich für die beiden Diastereomere mit *endo*-ständigem Sauerstoffatom **116a** und **116b** (Abbildung 88, dargestellt für **116a**), während die anderen beiden Isomere zu Diazoalkan **143** und Methylacetat **136** bzw. Norbornyl-Carben, Distickstoff und Methylacetat fragmentierten. Die erhaltenen Übergangszustände verknüpfen das Oxadiazolin mit einem Oxadiazin-Derivat **152** von Norpinyl. Die Energiebarriere ist allerdings mit 96 kcal/mol gegenüber den anderen Fragmentierungspfaden hoch (theor. Niveau M062X/6-311+G**, Gasphase), wohl auch infolge der erhöhten Ringspannung im carbozyklischen Gerüst, und lässt einen solchen Verlauf, insbesondere unter photochemischen Reaktionsbedingungen, unwahrscheinlich erscheinen.

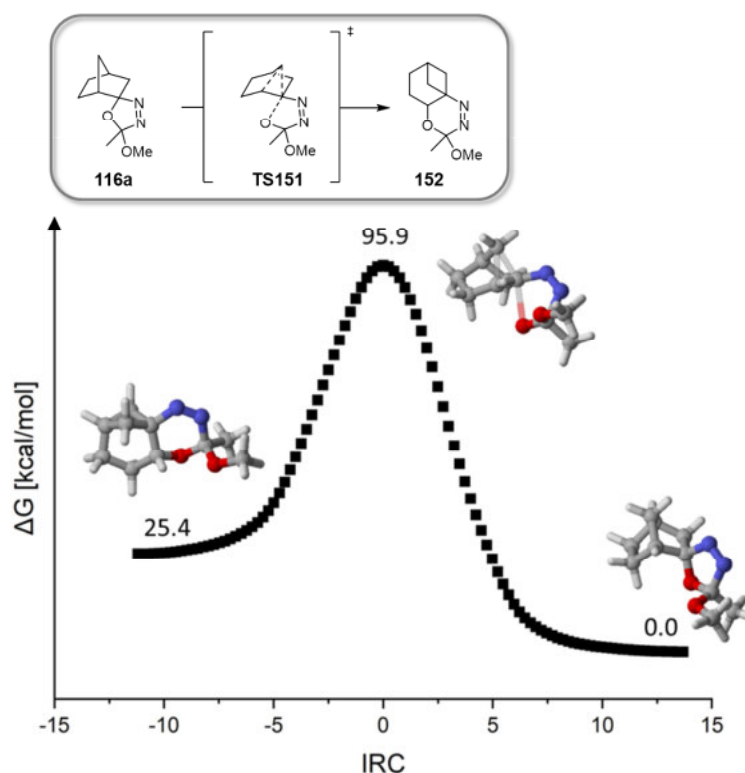


Abbildung 88: Umlagerung von Norbornyl-Oxadiazolin **116a** zum Oxadiazin-Derivat **152** mit Norpinyl-Gerüst (M062X/6-311+G**, Gasphase); dargestellt ist die intrinsische Reaktionskoordinate (IRC) des gefundenen Übergangszustands TS151

4.3.5 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der computerchemischen Untersuchung thermischer Fragmentierungsprozesse der drei Oxadiazolin-Derivate **116**, **117** und **118**, die unter anderem auch im Hinblick auf mögliche Nebenreaktionen bei den photochemischen Experimenten durchgeführt wurden, stehen mit den Befunden aus Studien chemisch vergleichbarer Systeme in Einklang.^{99,101} So sind die Bildung eines Ylids unter Stickstoffaustritt sowie die Cycloreversion zu Diazoalkan und Ester gegenüber der Cycloreversion zu Keton und Diazomethoxyethan unter thermischen Reaktionsbedingungen bevorzugt zu erwarten. Alternative Reaktionsmechanismen, bei denen Fragmentierung und Umlagerungen des carbozyklischen Gerüsts konzertiert erfolgen (vgl. 4.3.4) sind aufgrund der hohen Energiebarrieren dagegen unwahrscheinlich.

Der Vergleich der vier Diastereomere des jeweiligen Derivats untereinander zeigt, dass im Falle des Norbornyl-Oxadiazolins **116** die Isomere, bei denen das Sauerstoffatom an C2 *exo* zum Norbornyl-Gerüst steht, bei der Cycloreversion zu Diazolkan und Ester eine geringere Barrierehöhe aufweisen als diejenigen, bei denen das Sauerstoffatom an dieser Position *endo* zum Rest positioniert ist. Ähnlich verhält es sich mit dem Fenchyl-System **118**, wenngleich der Unterschied dort weniger stark ausgeprägt ist. Für das Bornyl-Oxadiazolin **117** hat die Konfiguration an C2 dagegen keine charakteristische Auswirkung auf die Barrierehöhe der Fragmentierung.

4.4 Photochemische Fragmentierung: Computerchemische Untersuchungen

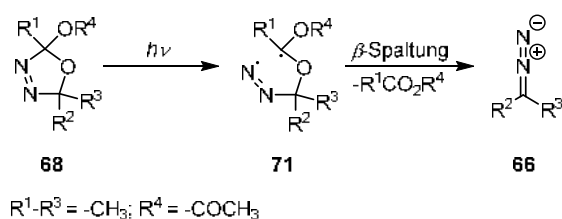


Abbildung 89: Mechanismus der photochemischen Fragmentierung von Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen nach Warkentin⁹⁵

Für die photochemische Fragmentierung der Δ^3 -1,3,4-Oxadiazoline **68** wird in der entsprechenden Literatur u. a. von Warkentin *et al.* angenommen, dass sie aus einem elektronisch angeregten Zustand schrittweise über ein 1,5-Diradikal **71** verläuft, aus welchem sich dann schließlich ein Diazoalkan **66** bildet (**Abbildung 89**).^{95,104} Im Experiment (siehe Abschnitt 4.8.6 sowie 4.9.1-4.9.3) konnten das jeweilige Diazoalkan, ebenso wie der bei der Reaktion freigesetzte Methylester, mithilfe von $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie für die in dieser Arbeit verwendeten Oxadiazoline eindeutig als Hauptprodukte der Photolyse nachgewiesen werden. Für die computerchemische Analyse der photochemischen Spaltung wurden die angeregten Zustände der *precursor*-Verbindung mithilfe von TDDFT (B3LYP/6-31G*-Niveau) berechnet, die Geometrien der

angeregten Zustände optimiert und verglichen, sowie Potentialhyperflächen-Scans ausgehend von Grundzustand S_0 und angeregten Zuständen durchgeführt. Dabei wurden sowohl Singulett- als auch Triplett-Zustände berücksichtigt. Die Absorptionsspektren der Oxadiazolin-Derivate, ihre elektronischen Übergänge sowie die daran beteiligten Orbitale wurden in Abschnitt 4.2.1 diskutiert. Am Beispiel des Norbornyl-Oxadiazolins **116** (siehe auch 4.2.1, **Abbildung 75**), wurde deutlich, dass die Anregung der bei statischer Photolyse oder Laser-gestützter Spektroskopie bevorzugt verwendeten Wellenlängen im UV-B- und UV-C-Bereich des elektromagnetischen Spektrums, die in diesem Beispiel den Lagen der ersten drei angeregten Singulett-Zustände entsprechen, gleichermaßen Elektronenübergänge in das LUMO des Oxadiazolins bewirken, welches zur Hauptsache aus dem antibindenden π^* -Orbital der Stickstoffatome besteht. Die computerchemische Optimierung der zu den jeweiligen elektronisch angeregten Zuständen gehörenden Geometrien zeigt eine Verzerrung des Oxadiazolin-Rings im angeregten Zustand gegenüber dem elektronischen Grundzustand (vgl. **Abbildung 90**). Der Diederwinkel C2-N1-N2-C8 beträgt im S_1 -Zustand 35.95° , in der Grundzustandsgeometrie 1.84° .

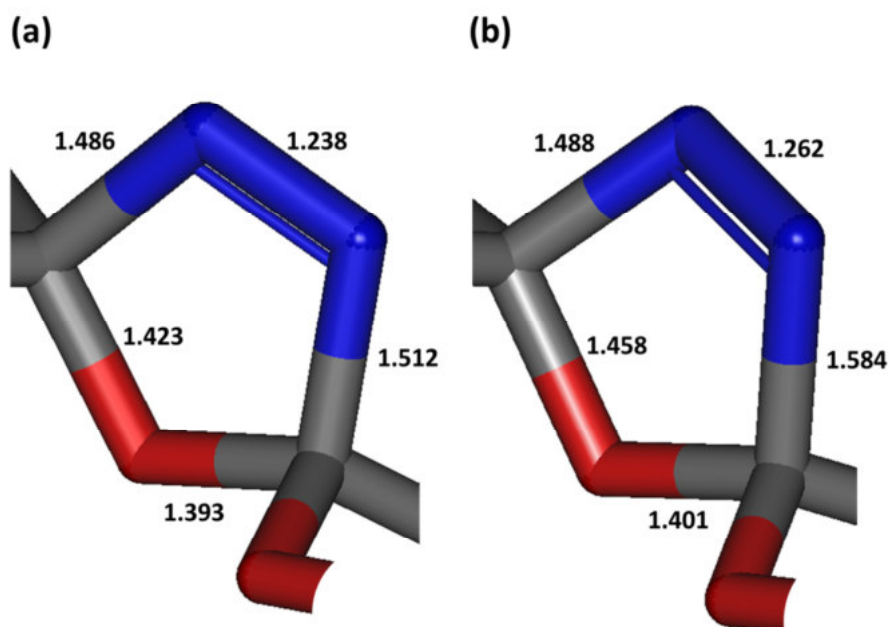


Abbildung 90: Vergleich der Geometrien von Norbornyl-Oxadiazolin **116a**: (a) im elektronischen Grundzustand S_0 und (b) im ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 (B3LYP/6-31G*, Gasphase)

Tabelle 10: Vergleich ausgewählter geometrischer Parameter des Grundzustands S_0 sowie des ersten elektronisch angeregten Zustands S_1 von Norbornyl-Oxadiazolin **116a**

Bindung	Grundzustand S_0	Erster Angeregter Zustand S_1	Differenz [Å]
C2-N1	1.486	1.488	0.002 (+0.1%)
N1-N2	1.238	1.262	0.024 (+1.9%)
N2-C8	1.512	1.584	0.072 (+4.8%)
C8-O1	1.393	1.401	0.008 (0.6%)
O1-C2	1.423	1.458	0.035 (2.5%)

Die relevanten Bindungslängen von Grundzustand S_0 und erstem elektronisch angeregten Singulett-Zustand S_1 sowie deren Differenzen sind in **Tabelle 10** aufgeführt. Wie bei der Population des antibindenden π^* -Orbitals zu erwarten, ist der N-N-Abstand im angeregten Zustand gegenüber dem Grundzustand etwas vergrößert (2%), um 2.5% verlängert ist die Bindung des Sauerstoffatoms zum Norbornyl-Gerüst. Die größte Änderung ist bei der Bindung von Stickstoffatom N2 zum zweiten Stereozentrum im Oxadiazolin-Ring zu beobachten. Diese ist im ersten angeregten Singulett-Zustand um ca. 5% länger als im Grundzustand. Es handelt sich dabei um die Bindung, die dem postulierten photochemischen Mechanismus zufolge zuerst gebrochen wird. Für den zweiten angeregten Singulett-Zustand ist die Situation nahezu vollständig identisch. Das hängt vermutlich damit zusammen, dass in beiden Fällen eine Anregung in das LUMO des Oxadiazolins erfolgt und somit, unabhängig von der Herkunft der Elektronendichte, eine sehr ähnliche Verzerrung der Molekülgeometrie resultiert. Für die photochemische Anregung legt dies nahe, dass beide Anregungswellenlängen im Experiment (UV-B oder UV-C) zu einem vergleichbaren Fragmentierungsprozess führen. Dies entspricht den Beobachtungen aus den Photoexperimenten bei UV-B und UV-C-Bestrahlung, bei denen lediglich Unterschiede bei der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt wurden, nicht aber bezüglich der resultierenden Reaktionsprodukte (Abschnitt 4.8).

Vergleicht man die verzerrte Geometrie des Rings im ersten angeregten Zustand mit einer in ähnlichem Maße aufgeweiteten Struktur aus der intrinsischen Reaktionskoordinate der thermischen Fragmentierung zu Diazonorbornan und Methylacetat, so fällt auf, dass die beiden Bindungen, die die größte Verlängerung aufweisen, dieselben sind, nämlich die C2-O1- die C8-N2-Bindung. Im elektronisch angeregten Zustand tritt allerdings infolge der Besetzung des LUMO zusätzlich eine Torsion des Oxadiazolin-Rings auf, die sich gut mithilfe des Diederwinkels C2-N1=N2-C8 beschreiben lässt. Eine solche Verzerrung ist bei der thermischen Fragmentierung nicht zu beobachten. Außerdem wird dabei die C-O-Bindung stärker geweitet und im weiteren Reaktionsverlauf zuerst gebrochen.

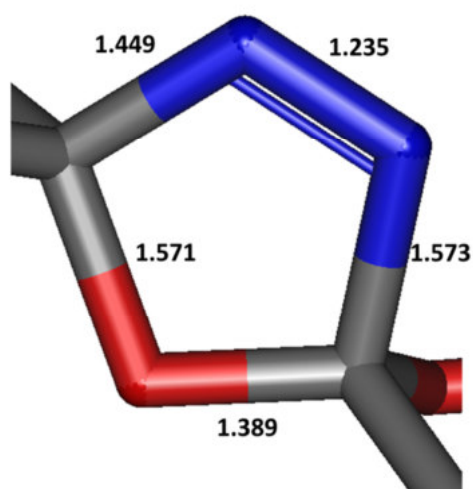


Abbildung 91: Geometrie aus der intrinsischen Reaktionskoordinate der thermischen Fragmentierung von Norbornyl-Oxadiazolin **116b** zu Diazoalkan **143** und Methylacetat **136** zu einem frühen Reaktionszeitpunkt; C2-O1- und C8-N2-Bindung sind etwa in gleichem Maße gegenüber der Ausgangsgeometrie verlängert

Die Fragmentierungsmechanismen und beteiligten Geometrien der thermischen und photochemischen Reaktion sind also bereits zu frühen Zeitpunkten sehr unterschiedlich, führen aber möglicherweise dadurch, dass die gleichen Bindungen beteiligt sind, letztendlich zu einem ähnlichen Fragmentierungsmuster. Der Übergangszustand für die Fragmentierung aus dem ersten angeregten Triplett-Zustand T_1 konnte mithilfe von PES-Scans lokalisiert werden und ist im folgenden Abschnitt diskutiert.

4.4.1 PES-Scans

Zur weiteren computerchemischen Untersuchung der Fragmentierungsprozesse im elektronisch angeregten Zustand wurden Potentialhyperflächenscans des elektronischen Grundzustands S_0 , sowie des ersten angeregten Singulett- und des ersten Triplett-Zustands (S_1 und T_1) für die beiden C2-Epimere **116a** und **116c** durchgeführt, wobei die Verlängerung des C8-N2-Abstands als linearer Parameter für den Scan diente. Die PES-Scans wurden sowohl in der Gasphase als auch mit dem PC-Modell für TFE auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-31G* durchgeführt (**Abbildung 92**). Generell ist dabei anzumerken, dass diese Vorgehensweise nicht unproblematisch ist. So traten bei den Berechnungen in einigen Fällen, insbesondere auch bei energetisch höher liegenden angeregten Zuständen, bei Verlassen der Franck-Condon-Region zunehmend Konvergenzprobleme auf, ebenso wie fehlerhafte Zuordnungen der Zustände. Letzteres resultiert wohl daraus, dass sich die Orbitale, durch die die jeweiligen Übergänge charakterisiert sind, mit den Veränderungen in der Molekülgeometrie ebenfalls ändern und infolgedessen andere, von der Ausgangssituation abweichende Zuordnungen erhalten. Dennoch zeichnen die erhaltenen Energieprofile, zumindest der ersten drei untersuchten Zustände, ein qualitativ schlüssiges Bild der Fragmentierungsprozesse, das zudem mit den postulierten photochemischen und thermischen Zersetzungsmechanismen und experimentellen Beobachtungen in Einklang steht.^{91,95,99,101}

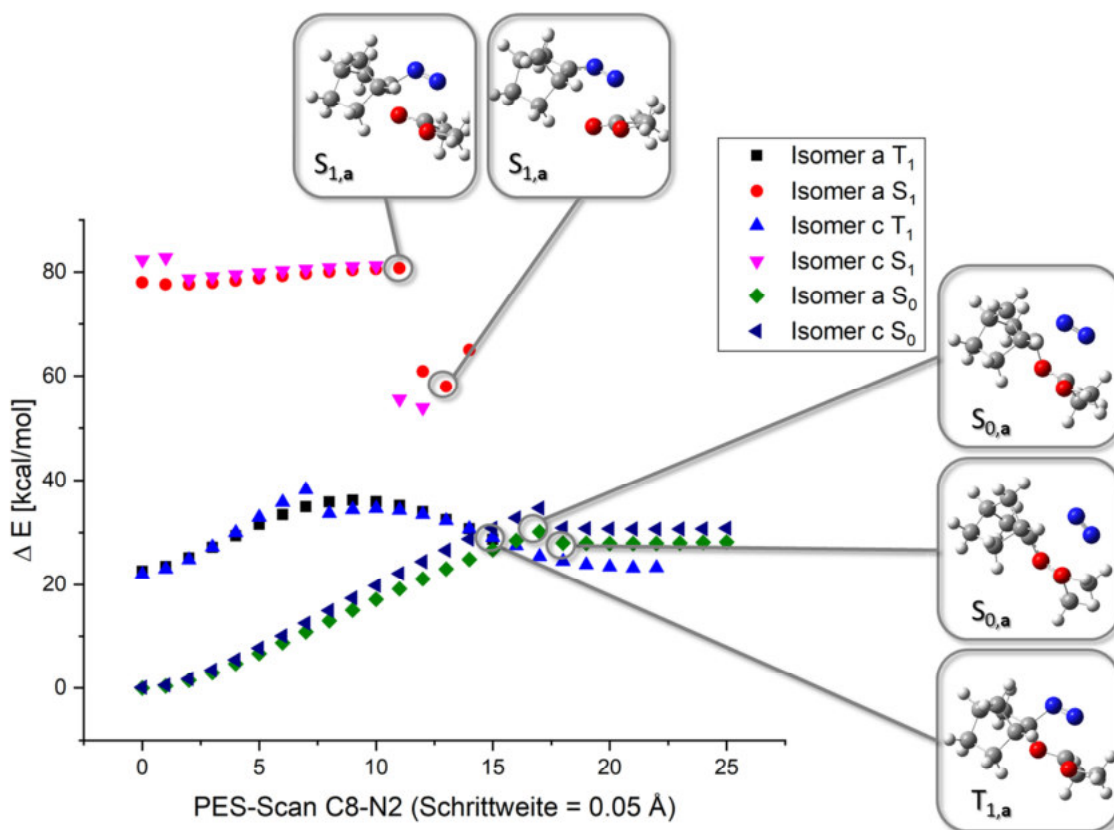


Abbildung 92: Potentialhyperflächenscans der beiden C2-epimeren Norbornyl-Oxadiazoline **116a** und **116c** ausgehend vom Grundzustand S_0 , dem ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 , sowie dem ersten Triplett-Zustand T_1 bezüglich der C8-N2-Bindung (uB3LYP/6-31G*, Gasphase); der bevorzugte Fragmentierungspfad im Grundzustand ist demnach die Abspaltung von N_2 zum Ylid **150**; ausgehend von den elektronisch angeregten Zuständen folgt auf den Bruch der C-N-Bindung die Spaltung der C-O-Bindung und es bilden sich Diazoalkan **143** und Ester **136** entsprechend der zu erwartenden photochemischen Reaktivität; die einzelnen Vorgänge sind beispielhaft für Isomer a anhand entsprechender Strukturen illustriert

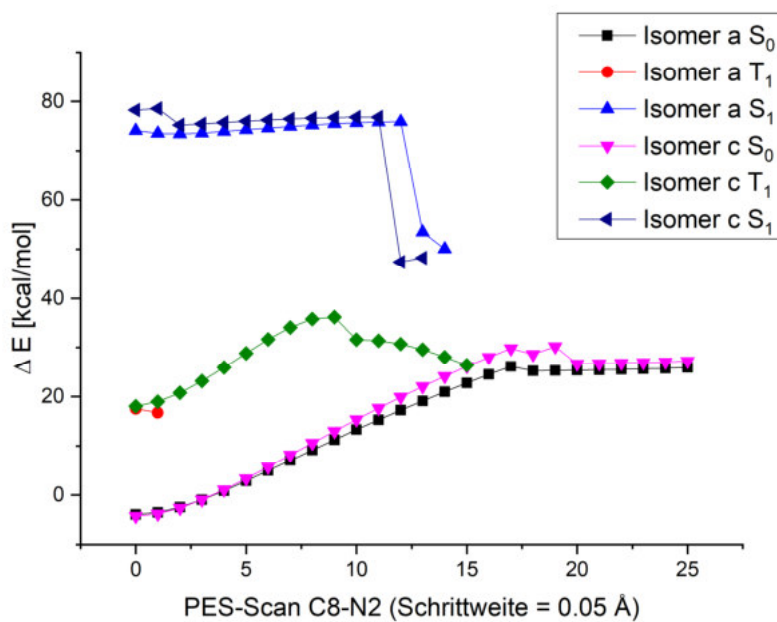


Abbildung 93: Potentialhyperflächenscans der beiden C2-epimeren Norbornyl-Oxadiazoline **116a** und **116c** für S_0 , S_1 und T_1 unter Berücksichtigung einer Lösungsumgebung (uB3LYP/6-31G*, PCM=TFE)

Die PES-Berechnungen der beiden Isomere unterscheiden sich dabei nur unwesentlich. Ausgehend vom Grundzustand S_0 erfolgt die thermische Fragmentierung entsprechend Abschnitt 4.3.3 zum Ylid **150** unter Abspaltung von Stickstoff. Der erste angeregte Singulett-Zustand S_1 liegt etwa 80 kcal/mol über dem Grundzustand und weist lediglich eine sehr flache Energiebarriere bezüglich der C-N-Spaltung auf. Auf den Bruch der C-N-Bindung folgt die Spaltung der C-O-Bindung, wobei sich gemäß der erwarteten photochemischen Reaktivität Diazonorbornan **143** und Methylacetat bilden. Der niedrigliegende T_1 -Zustand befindet sich nur etwas mehr als 20 kcal/mol oberhalb des Grundzustands und weist eine Barriere von etwa 15 kcal/mol für den Bindungsbruch auf. Wurde mit größeren Schrittweiten gerechnet, war auch für den Triplett-Zustand schließlich ein Bruch der C-O-Bindung und die Entstehung von Diazonorbornan zu beobachten, wobei die Verlässlichkeit diesbezüglich aus den eingangs genannten Gründen zweifelhaft ist. Die Potentialverläufe von S_0 und T_1 sind an einem Punkt energetisch entartet, es existiert ein *minimum-energy crossing point* (MECP) an dem potentiell *intersystem crossing* (ISC) zwischen den beiden Zuständen stattfinden kann.^{85,147,148} Allerdings konnte computerchemisch nicht eindeutig geklärt werden, ob die photochemische Fragmentierung aus dem S_1 - oder T_1 -Zustand oder aus beiden Zuständen erfolgt, da die Spaltung zum Diazoalkan in beiden Fällen beobachtet wurde.

Für den ersten angeregten Triplett-Zustand T_1 konnte ausgehend von den PES-Scans ein Übergangszustand für den C8-N2-Bindungsbruch lokalisiert werden, die optimierte Geometrie ist in **Abbildung 94** gezeigt. Dies steht ebenfalls im Einklang mit dem postulierten Fragmentierungsmechanismus^{95,104} im Anschluss an die photochemische Anregung von Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen.

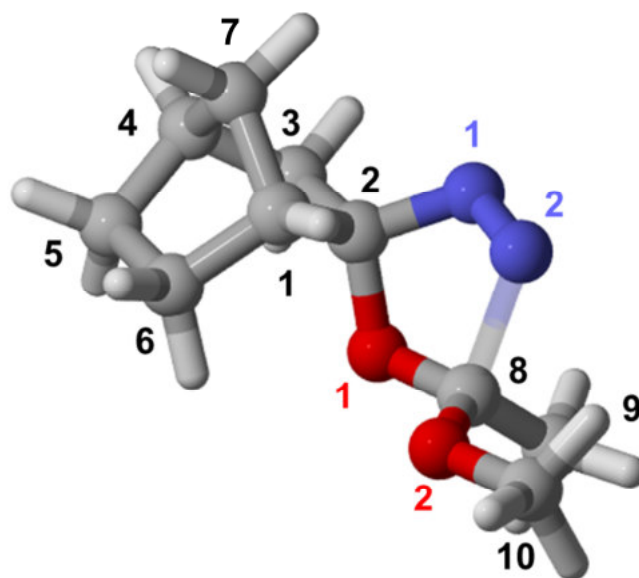


Abbildung 94: Übergangszustand des C-N-Bindungsbruchs auf der Potentialhyperfläche des ersten angeregten Triplett-Zustands T_1 (uB3LYP/6-31G*, Gasphase) von Diastereomer **116a** des Norbornyl-Oxadiazolins

Um die eingangs geschilderten Probleme bei der PES-Berechnung der angeregten Zustände zu umgehen, wurden zur Ergänzung rigide Potentialhyperflächen-Scans des Grundzustands, sowie des ersten angeregten Singulett- und des ersten Triplett-Zustands von **116a** durchgeführt. Dabei

wurde zwar jeweils von der optimierten Geometrie des elektronischen Grundzustands bzw. angeregten Zustands ausgegangen, im Verlauf des Scans aber keine Optimierung der einzelnen Schritte mehr durchgeführt, sodass lediglich die Energie in Abhängigkeit vom jeweilig verlängerten Atomabstand betrachtet wird. Dabei handelt es sich natürlich um eine grobe Vereinfachung, da der Fragmentierungsprozess auf die beiden zu brechenden Bindungen reduziert wird und jegliche Änderungen im Molekül, die diese hervorrufen, ignoriert werden. Die als Funktion der C2-O1- und C8-N2-Bindungslänge des Oxadiazolins aufgespannte Potentialoberfläche des Grundzustands zeigt erwartungsgemäß eine Präferenz für den Bruch der C-N- gegenüber der C-O-Bindung (vgl. **Abbildung 95-a**). Die Berechnung der entsprechenden Flächen der angeregten Zustände war mit dieser Methode jedoch nicht erfolgreich bzw. lieferte keine eindeutigen Ergebnisse, die erhaltenen PES sind in **Abbildung 95-c-d** graphisch dargestellt.

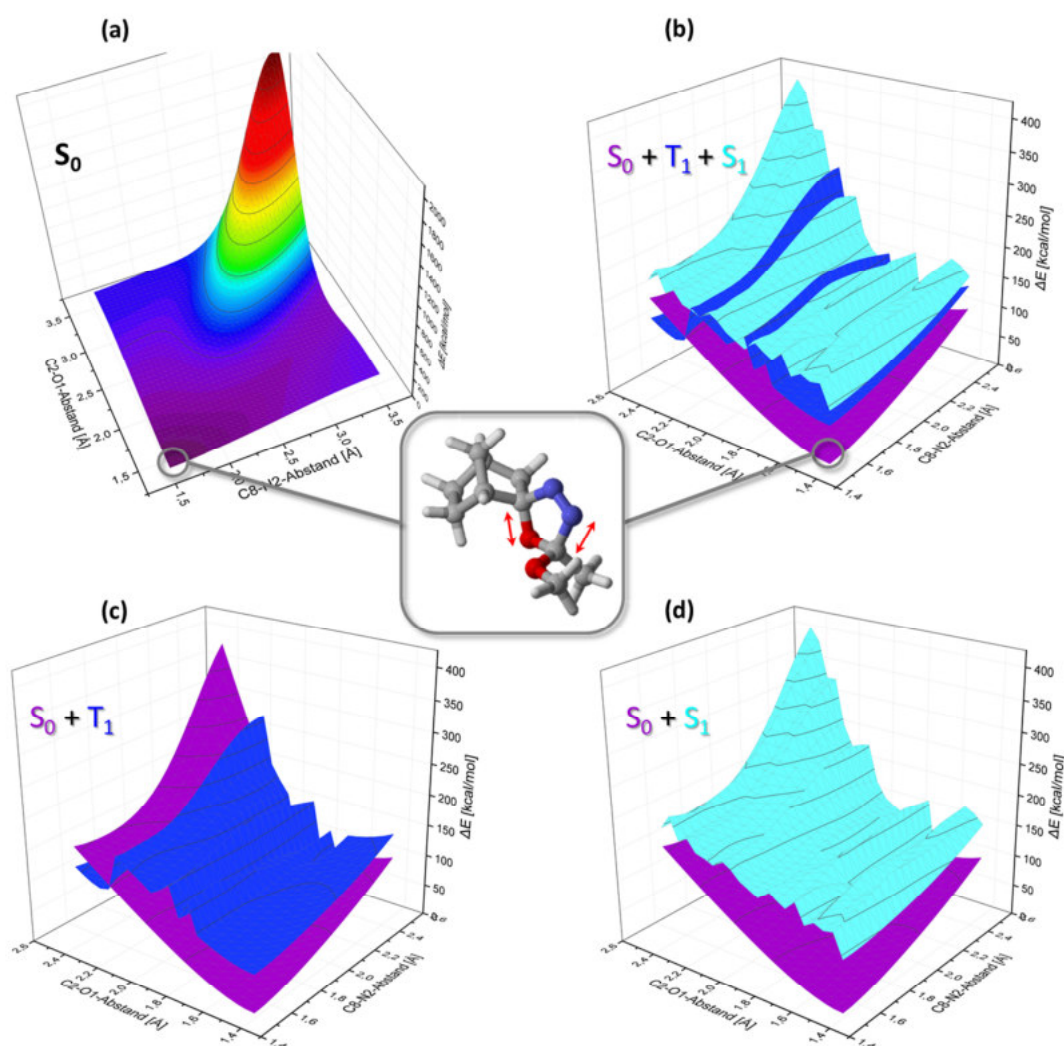


Abbildung 95: (a) rigider PES-Scan des elektronischen Grundzustands S_0 von **116a** mit C2-O1- und C8-N2-Bindungslänge als Scanparameter; (b) Überlagerung der drei PES von S_0 , T_1 und S_1 unter Verwendung derselben Parameter; (c) Vergleich der rigid Scans von $S_0 + T_1$; (d) Vergleich der Scans von $S_0 + S_1$

4.4.2 Zusammenfassung

Um das Reaktionsverhalten der Oxadiazoline unter photochemischen Reaktionsbedingungen computerchemisch abzubilden, wurden angeregte Singulett- und Triplett-Zustände des Norbornyl-Oxadiazolins **116** in beiden C2-epimeren Konfigurationen mittels TDDFT berechnet und Potentialhyperflächenscans ausgehend von diesen Zuständen durchgeführt. Die erhaltenen Molekülgeometrien und PES wurden mit denen des elektronischen Grundzustandes verglichen. Im Einklang mit dem postulierten Reaktionsmechanismus ist sowohl ausgehend vom ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 als auch vom ersten angeregten Triplett-Zustand T_1 die Fragmentierung zu Diazoalkan **143** und Ester **136** zu beobachten, wobei zunächst in beiden Fällen die C8-N2-Bindung gebrochen wird. Ylid **150** stellt dagegen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.3 das Reaktionsprodukt der Fragmentierung im elektronischen Grundzustand S_0 dar.

Anhand der an den jeweiligen Übergängen beteiligten Orbitale konnte veranschaulicht werden, weshalb die im Experiment (siehe dazu Abschnitt 4.8 und folgende) verwendeten unterschiedlichen Anregungswellenlängen denselben Fragmentierungsprozess bewirken. So erfolgt der elektronische Übergang bei photochemischer Anregung im UV-B- und UV-C-Spektralbereich gleichermaßen hauptsächlich in das LUMO des Oxadiazolins, wodurch infolge vergleichbarer Elektronenverteilung nahezu identische Geometrien resultieren.

4.5 Dissoziation des Diazoalkans: Computerchemische Untersuchungen

Das Diazoalkan spielt eine entscheidende Rolle als Intermediat im Zuge der Fragmentierung des Oxadiazolins. Je nach experimentellen Bedingungen stellt es den unmittelbaren Vorläufer zu Carben oder Diazonium-Ion dar (**Abbildung 96**), weshalb seine Reaktivität und Folgechemie in protischer und aprotischer Umgebung mit verschiedenen computerchemischen Werkzeugen detailliert untersucht wurde.

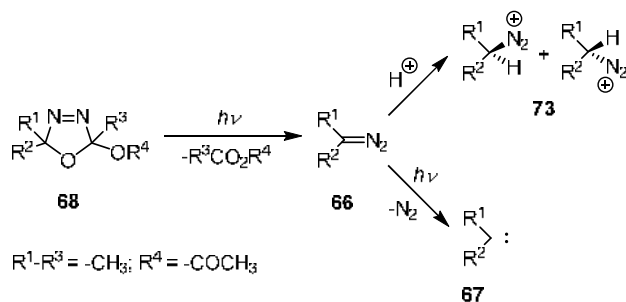


Abbildung 96: das Diazoalkan **66** tritt als Primärprodukt der photochemischen Fragmentierung von Oxadiazolinen auf, wobei es je nach Reaktionsbedingungen als Vorläufer zu Diazoniumionen **73** (protisches Milieu) oder Carbenen **67** fungiert (aprotisches Milieu)

Zunächst wurde die Dissoziation des Diazonorbornans **143** zum Carben **154** und molekularem Stickstoff in Abwesenheit einer Protonenquelle betrachtet (**Abbildung 97**-(a)).

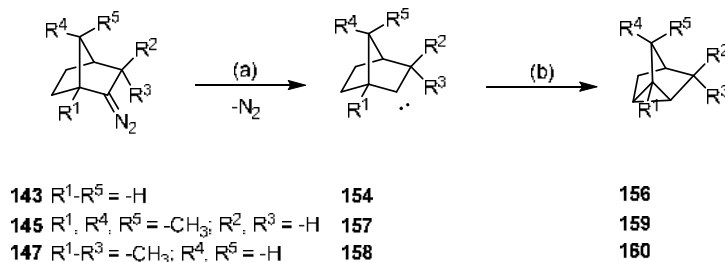


Abbildung 97: Dissoziation der Diazoalkane mit Norbornyl- **143**, Bornyl- **145** und Fenchyl-Gerüst **147** zu den korrespondierenden Carbenen (a) und anschließende intramolekulare Zyklisierung zum jeweiligen Tricyclic-Derivat (b)

Dazu wurden die relevanten stationären Punkte computerchemisch optimiert (zunächst B3LYP/6-31G*-Niveau, Gasphase) und die gefundenen Übergangszustände mithilfe von IRC-Rechnungen verifiziert. Dabei stellte sich heraus, dass ausgehend von der bezüglich C2 trigonal-planaren Geometrie der Ausgangsverbindung zwei Übergangszustände für den Austritt von Distickstoff optimiert werden können, einer, bei dem die Dissoziation *exo* und einer, bei dem der Austritt *endo* erfolgt, wie in **Abbildung 98** zu sehen ist. Die Berechnungen der intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) bestätigen, dass beide Übergangszustände das Diazonorbornan **143** mit dem Carben **154** und Distickstoff verknüpfen. Die Barrieren betragen 29.2 kcal/mol für **exo-TS153** und 32.3 kcal/mol für **endo-TS153** (B3LYP/6-31G*, Gasphase) und unterscheiden sich damit nur um 3 kcal/mol, allerdings zeigen bereits die unterschiedlich ausgeprägten Schwingungen von Gerüst und Abgangsgruppe, dass eine Auswirkung der Austrittsgeometrie auf nachfolgende Prozesse wie etwa Gerüstumlagerungen zu erwarten ist. Ein solcher Folgeschritt ist beispielsweise

die exotherme Bildung von Nortricyclen **156** durch intramolekulare Insertion des Carbens in die C6-H-Bindung des Norbornyl-Gerüsts (vgl. **Abbildung 97**-(b) und **Abbildung 98**).

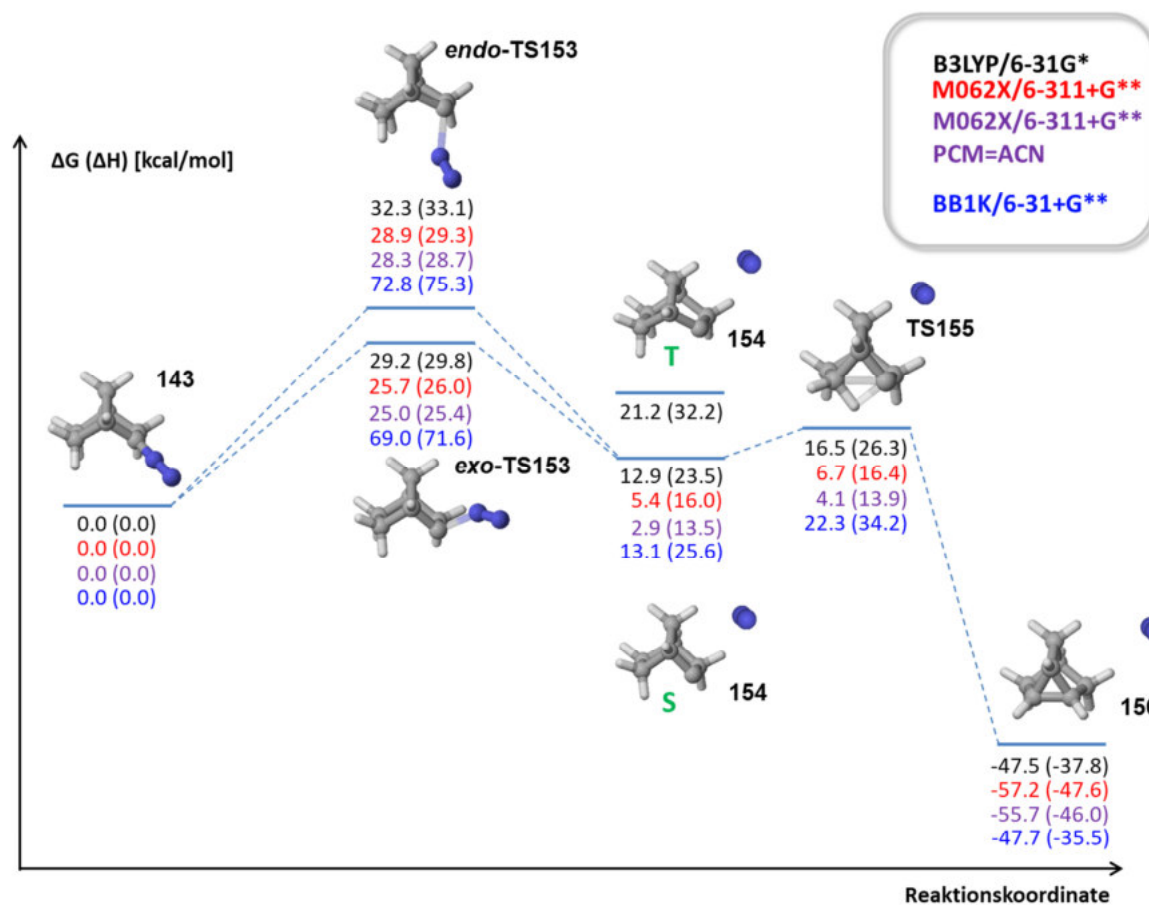


Abbildung 98: Reaktionskoordinatendiagramm der Dissoziation von 2-Diazonorbornan **143** zu Carben **154** und Stickstoff, sowie nachfolgende intramolekulare Reaktion zu Nortricyclen **156**; die Triplett-Form des Norbornyl-Carbens **154** ist zu Vergleichszwecken ebenfalls dargestellt

Hierbei handelt es sich um eine entscheidende Beobachtung, da das Diazoalkan eines der Schlüsselintermediate im Fragmentierungsvorgang darstellt und somit alle Folgeprozesse beeinflusst. Obendrein ist es nun aber auch naheliegend anzunehmen, dass der vorangegangene Reaktionsschritt, der zur Bildung des Diazoalkans führt, gleichermaßen einen Einfluss auf die bevorzugte Austrittsgeometrie bei der Dissoziation des Diazoalkans haben könnte, sofern die Dissoziation geschieht, bevor sich das Molekül in einem Gleichgewichtszustand befindet. Dies könnte beispielsweise durch die initiale Konfiguration an C2 des Oxadiazolin-Vorläufers maßgeblich vorbestimmt sein. Voraussetzung dafür wären allerdings Reaktionsbedingungen, unter denen das Diazoalkan eine entsprechend geringe Lebensdauer aufweist, anders als bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten beobachtet.

Auch hier wurden verschiedene Kombinationen von Funktionalen und Basissätzen zur Berechnung verwendet und Lösungsmittelleffekte mithilfe des PC-Modells simuliert. Besonders erheblich ist erneut der Unterschied der mit dem BB1K-Funktional berechneten Barrierehöhen zu den Ergebnissen mit B3LYP oder M062X. Dies wurde in Abschnitt 4.3.1 bereits diskutiert. Eine Übersicht der relativen Barrierehöhen und Energiedifferenzen auf den verschiedenen

theoretischen Niveaus ist in **Tabelle 11** und **Tabelle 12** gegeben. Die gleiche mechanistische Situation wie bei der Dissoziation von 2-Diazonorbornan **143** wurde auch für die Bornyl- und Fenchyl-Analoga **145** und **147** gefunden. Die entsprechenden Daten finden sich ebenfalls in **Tabelle 11** und **Tabelle 12**.

Tabelle 11: absolute und relative Barrierehöhen der Dissoziation der Diazoalkane mit Norbornyl- **143**, Bornyl- **145** und Fenchyl-Gerüst **147** zum Singulett-Carben über die epimeren *endo*- und *exo*-Übergangszustände, berechnet auf verschiedenen DFT-Niveaus

	B3LYP/6-31G*		M062X/6-311+G**		M062X/6-311+G**, PCM [kcal/mol]		BB1K/6-31+G**	
	$\Delta^\ddagger G$	$\Delta\Delta^\ddagger G$	$\Delta^\ddagger G$	$\Delta\Delta^\ddagger G$	$\Delta^\ddagger G$	$\Delta\Delta^\ddagger G$	$\Delta^\ddagger G$	$\Delta\Delta^\ddagger G$
N- <i>endo</i>	32.3	3.1	28.9	3.2	28.3	3.3	72.8	3.8
N- <i>exo</i>	29.2	0	25.7	0	25.0	0	69.0	0
B- <i>endo</i>	33.3	2.9	30.0	3.1	29.7	3.2	71.9	3.8
B- <i>exo</i>	30.4	0	26.9	0	26.5	0	68.1	0
F- <i>endo</i>	34.5	2.4	30.4	2.9	29.7	2.6	72.6	3.2
F- <i>exo</i>	32.1	0	27.5	0	27.1	0	69.4	0

Tabelle 12: Berechnete freie Reaktionsenthalpien und Reaktionsenthalpien der Dissoziation der Diazoalkane mit Norbornyl- **143**, Bornyl- **145** und Fenchyl-Gerüst **147** zum Singulett-Carben, berechnet auf verschiedenen DFT-Niveaus

	B3LYP/6-31G*		M062X/6-311+G**		M062X/6-311+G**, PCM [kcal/mol]		BB1K/6-31+G**	
	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)
Norb	12.9 (23.5)		5.4 (16.0)		2.9 (13.5)		13.1 (25.6)	
Born	12.9 (23.8)		6.5 (17.3)		4.1 (14.9)		13.2 (25.4)	
Fench	13.1 (24.0)		6.2 (17.1)		4.0 (14.9)		11.9 (24.8)	

Der Vergleich der drei Systeme zeigt methodenübergreifend eine hohe Übereinstimmung, sowohl was die absoluten und relativen Aktivierungsbarrierehöhen des Dissoziationsprozesses betrifft, als auch bezüglich der erhaltenen Reaktionsenthalpien. Der relative Unterschied der Barrieren von *endo*- und *exo*-Übergangszustand wird zudem von allen verwendeten DFT-Methoden nahezu identisch vorhergesagt. Die Beschaffenheit des Alkylgerüsts scheint also für diesen Reaktionsschritt von untergeordneter Bedeutung zu sein, da sich die drei Diazoalkane in ihrem Dissoziationsverhalten praktisch nicht unterscheiden.

4.5.1 PES-Scan

Um weitere Informationen zur Reaktivität des Diazoteilchens zu erhalten, wurde die Potentialhyperfläche der Dissoziation von Diazonorbornan **143** berechnet und molekulardynamische Simulationen ausgehend von beiden Übergangszuständen durchgeführt.

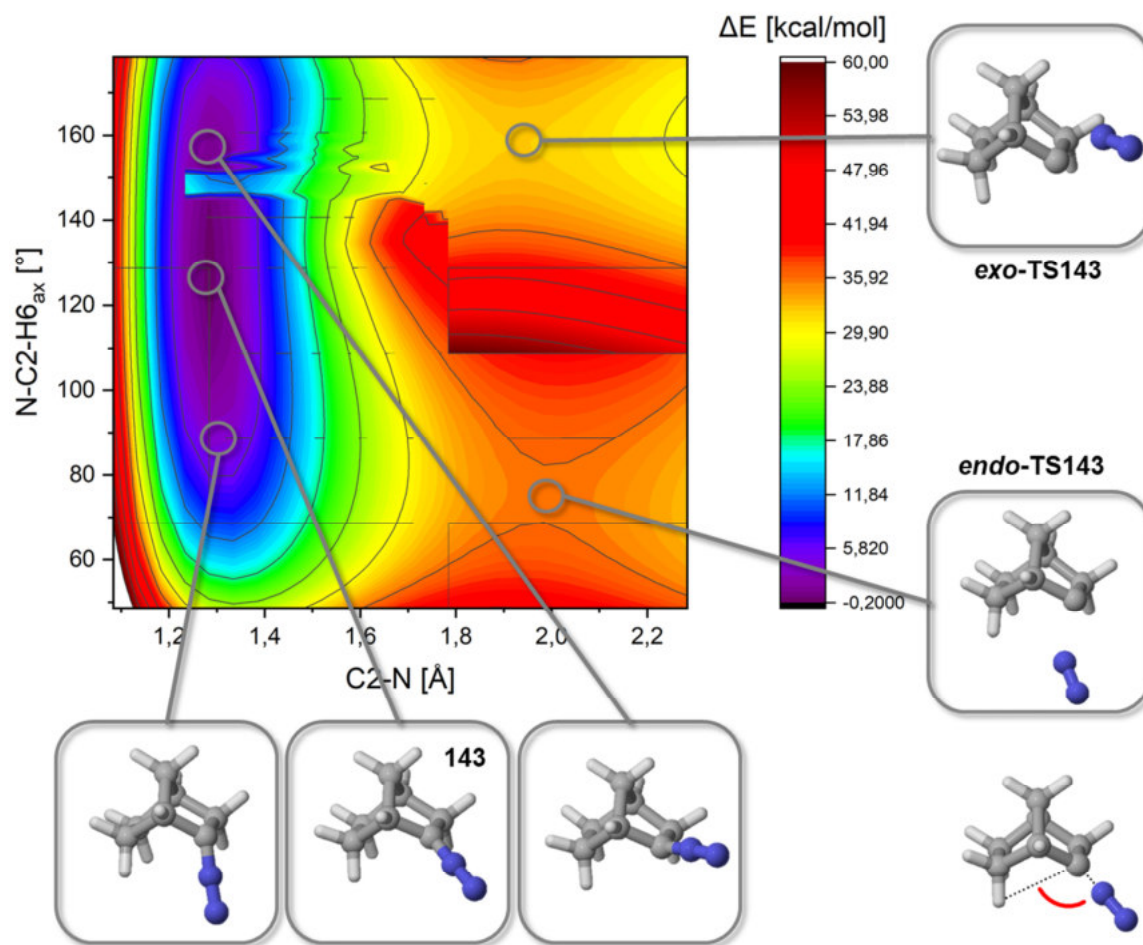


Abbildung 99: Potentialoberfläche der Dissoziation von 2-Diazonorboman **143** als Konturdarstellung mit dazugehörigen Strukturen (B3LYP/6-31G*, Gasphase); die Grundzustands-Geometrie befindet sich im Bereich einer bezüglich des Stickstoff-Austrittswinkels sehr breiten Potentialmulde, von der aus zwei Reaktionspfade in Form der *endo*- und *exo*-Übergangszustände *endo-TS153* und *exo-TS153* für die Abspaltung von Distickstoff zugänglich sind

Als Parameter für die graphische Darstellung des PES-Scans wurde der C-N-Abstand der bei der Dissoziation zu brechenden Bindung gegen einen Winkel aufgetragen, der die Geometrie des Stickstoff-Austritts abbildet. Somit beschreibt die dargestellte Potentialenergiefläche die Umgebung der beiden in **Abbildung 98** gezeigten Reaktionspfade. Dabei zeigte sich, dass die Diazonorboman-Grundstruktur **143** im Bereich eines sehr breiten, flachen Minimums bezüglich dieses Winkels liegt, das zwei Austrittskanäle in Form der beiden gefundenen Übergangszustände *exo-TS153* und *endo-TS153* aufweist (**Abbildung 99**). Diese große geometrische Flexibilität des Diazonorbomans ohne nennenswerte Änderung der Energie erklärt das Vorhandensein zweier möglicher Wege für die Dissoziation ausgehend von derselben Grundstruktur. Gleichzeitig legt diese Topographie eine große Anfälligkeit für jegliche Art von Faktoren nahe, die die Wahl des Austrittspfades beeinflussen könnten.

4.5.2 MD-Simulationen

Die durchgeführten MD-Simulationen wiederum bestätigen die Vermutung, dass die Geometrie des Übergangszustandes erhebliche Auswirkungen auf die nachfolgenden Vorgänge hat. Es wurden 224 Trajektorien ausgehend von *exo-TS153* und 234 Trajektorien ausgehend von *endo-TS153* berechnet (theoretisches Niveau B3LYP/6-31G*, Gasphase). Um die Trajektorien bezüglich

bestimmter Ereignisse kategorisieren zu können, wurden Bindungslängen bzw. Atomabstände ausgewählt, in denen infolge eines Bindungsbruchs, einer Bindungsbildung oder einer Umlagerung eine aussagekräftige Änderung auftritt. Bei der Auftragung einer solchen Bindungslänge gegen die Zeit lassen sich so Zeitpunkte, Verläufe und Häufigkeiten bestimmter Prozesse in einem Satz von Trajektorien anschaulich darstellen. Zur Darstellung des Dissoziationsvorgangs wurde der Abstand von C2 zum austretenden Stickstoff aufgetragen. Um die Umlagerung zu Nortricyclen **156** zu beschreiben eignen sich zum einen der Abstand der Kohlenstoffatome 2 und 6, zwischen denen eine neue Bindung entsteht, und der Abstand von Kohlenstoffatom 2 bzw. 6 und dem Wasserstoffatom in äquatorialer/*endo*-Position an C6, das bei der Bildung des Nortricyclens auf C2 übertragen wird. Beide Darstellungsweisen liefern erwartungsgemäß dasselbe Ergebnis.

Während sämtliche Trajektorien, die von der *exo*-Struktur ausgehen, dissoziieren, geschieht dies ausgehend vom *endo*-Übergangszustand nur in 23% der Fälle. Die übrigen 77% verlaufen zum Diazonorbornan. Eine Superposition von Sätzen von Trajektorien beider Strukturen zeigt außerdem, dass die Dissoziation im *endo*-Fall erst zu späteren Zeitpunkten stattfindet (**Abbildung 100**). Während dies für die *exo*-Konfiguration nämlich vollständig innerhalb der ersten 0-50 fs geschieht, dissoziieren die Trajektorien ausgehend vom *endo*-Übergangszustand erst im Zeitraum von etwa 30-90 fs nach Simulationsbeginn.

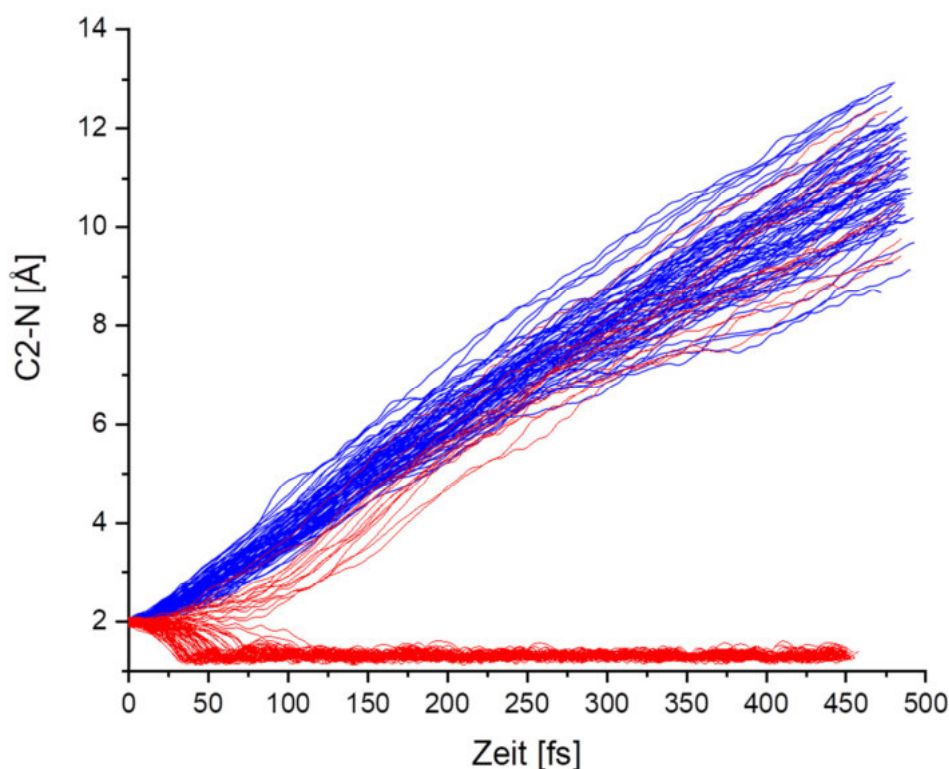


Abbildung 100: direkter Vergleich des Dissoziationsverhaltens der berechneten BOMD-Trajektorien in den Simulationen mit *endo*-**TS153** (rot, 85 Trajektorien) und *exo*-**TS153** (blau, 79 Trajektorien) des 2-Diazonorbornans **143** (B3LYP/6-31G*, Gasphase); der Übersicht halber ist hier nur ein Teil der Simulationen abgebildet (gesamt: 224 *exo*, 234 *endo*)

Nur 6% der Trajektorien, die beim **exo-TS153** beginnen, durchlaufen im Anschluss an die Dissoziation die Umlagerung zu Nortricyclen **156**, im *endo*-Fall sind es 11% bezogen auf die Zahl der Trajektorien, die dissoziieren. Die Umlagerung ist somit in Relation fast doppelt so häufig.

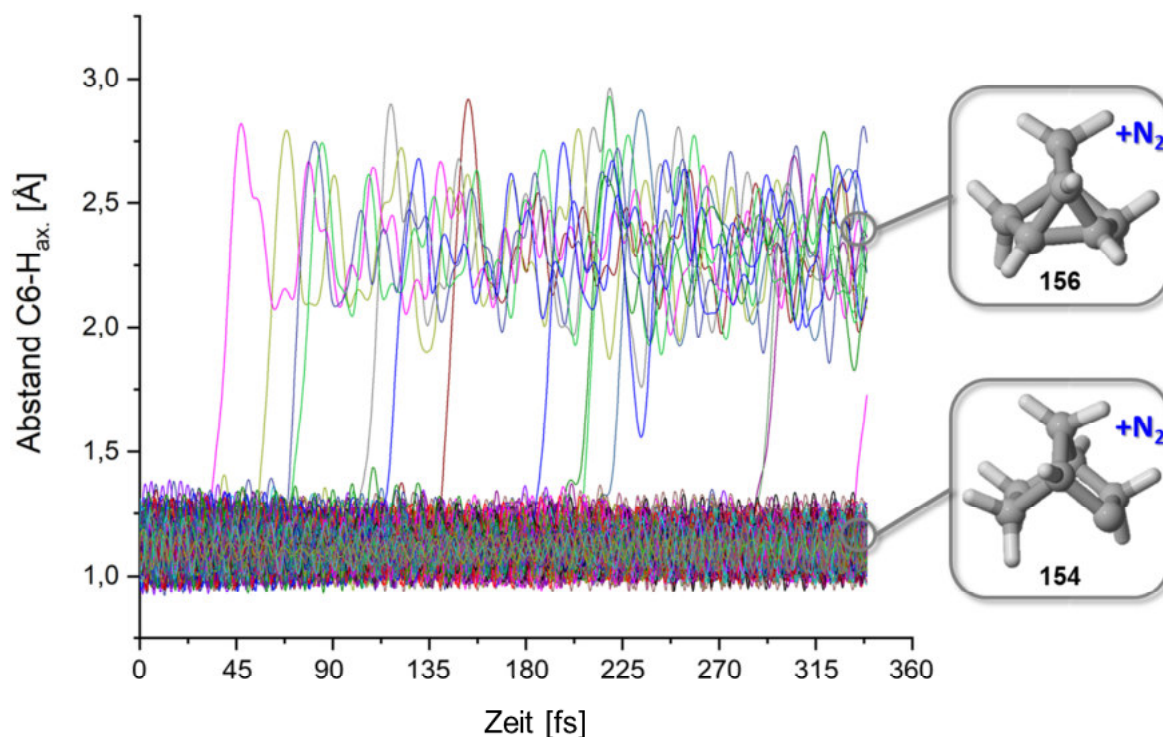


Abbildung 101: BOMD-Simulationen ausgehend vom *exo*-Übergangszustand **exo-TS153** der 2-Diazonorbornan-Dissoziation (B3LYP/6-31G*, Gasphase, 224 Trajektorien); dargestellt ist die intramolekulare Bildung von Nortricyclen **156** anhand des Abstands des von C6 zu C2 übertragenen Wasserstoffatoms zu C6

Auf den ersten Blick erscheint das kontraintuitiv, berücksichtigt man die Gerüstschwingung im *exo*-ÜZ, die diese Umlagerung eher zu begünstigen scheint. Andererseits ist eine mögliche Erklärung, dass der austretende Stickstoff im *exo*-Fall mehr Energie trägt, da hier alle Trajektorien zu einem frühen Zeitpunkt dissoziieren und auch die imaginäre Frequenz der assoziierten Normalschwingung mit -324 cm^{-1} gegenüber -303 cm^{-1} einen höheren Zahlenwert aufweist. Auch die im Experiment gefundenen Unterschiede der Produktverhältnisse bei der Photolyse von C2-*endo*-O-Norbornyl-Oxadiazolin **116a,b** gegenüber dem Gemisch aller vier Diastereomere lassen sich auf diese Weise erklären (Vergleich dazu Abschnitt 4.9.1.2). Geht man nämlich davon aus, dass die Isomere mit *endo*-ständigem Sauerstoffatom bei der Fragmentierung mit größerer Wahrscheinlichkeit zunächst eine *exo*-verzerrte Orientierung der Diazogruppe einnehmen, wäre in der Folge analog zu den MD-Simulationen mit dem *exo*-ÜZ eine schnellere Dissoziation, eine geringere Schwingungsenergie im Norbornyl-Gerüst und damit schließlich eine geringere Tendenz zur Bildung von Nortricyclen zu erwarten. Tatsächlich zeigt das experimentelle Produktverhältnis der beiden *endo*-O-Isomere unter den in 4.9.1.2 beschriebenen Bedingungen nahezu 50% weniger Nortricyclen und entsprechend mehr Folgeprodukte des nicht-umgelagerten Norbornyl-Carbens **154** unter identischen Versuchsbedingungen.

Tabelle 13: Auswertung der BOMD-Trajektorien ausgehend von den Übergangszuständen der Dissoziation des 2-Diazonorbornans **143**

B3LYP/6-31G*, Gasphase	<i>endo</i> -ÜZ		<i>exo</i> -ÜZ	
	Dissoziation	Keine Diss.	Dissoziation	Keine Diss.
	23% (54)	77% (180)	100% (224)	0% (0)
2-Norbornylcarben 154	89% (48)		94% (211)	
Nortricyclen 156	11% (6)		6% (13)	

4.5.3 Zusammenfassung

Die Dissoziation der Diazoalkane mit Norbornyl-, Bornyl- und Fenchyl-Gerüst zu den korrespondierenden Carbenen wurde computerchemisch untersucht. Die Optimierung der damit in Zusammenhang stehenden stationären Punkte ergab, dass für die Distickstoff-Abspaltung zwei verschiedene Übergangszustände existieren, je nachdem, ob der Austritt *exo* oder *endo* zum Gerüst erfolgt. Der *exo*-Übergangszustand liegt jeweils energetisch etwas niedriger, die Differenz zwischen den beiden Barrieren beträgt jedoch nur etwa 3 kcal/mol. Ungeachtet dessen lassen die unterschiedlichen Gerüstschwingungen einen maßgeblichen Einfluss der ÜZ-Geometrie auf nachfolgende Prozesse wie etwa Umlagerungen vermuten. Für alle drei untersuchten Verbindungen wird, trotz der unterschiedlichen Alkylgerüste, diesbezüglich eine hohe Übereinstimmung gefunden.

Als weiterführende Untersuchungen wurden Potentialhyperflächenscans und molekulardynamische Simulationen mit Diazonorbornan **143** durchgeführt. Die berechnete PES, dargestellt in **Abbildung 99**, verdeutlicht die Situation anschaulich. Das Diazoalkan ist in seinem Grundzustand in einer bezüglich des N-C2-H6-Winkels breiten, flachen Potentialmulde lokalisiert, sodass eine Änderung dieses Winkels nur eine geringe Energieänderung zur Folge hat. Ausgehend davon existieren zwei separate Austrittskanäle, die den beiden gefundenen Übergangszuständen der Dissoziation entsprechen.

Die molekulardynamischen Simulationen bestätigten die Vermutung, dass die Übergangszustandsgeometrie Einfluss auf Folgeprozesse der Dissoziation nimmt. Der erste maßgebliche Unterschied zwischen *exo*- und *endo*-Form, den die MD-Simulationen aufzeigten, besteht in der sehr unterschiedlichen Neigung zur Dissoziation. So dissoziieren sämtliche Trajektorien, die von der *exo*-Geometrie ausgehend berechnet wurden, lediglich aber 23% der Simulationen mit der *endo*-konfigurierten Struktur, während die übrigen Trajektorien zum Diazoalkan **143** verlaufen. Die im Anschluss an die erfolgte Dissoziation beobachtete intramolekulare Zyklisierung zu Nortricyclen **156** trat dagegen ausgehend vom *endo*-ÜZ mit 11% der dissoziierten Trajektorien nahezu doppelt so häufig auf wie für die *exo*-Variante (6%). Dieses Ergebnis deckt sich mit den experimentellen Befunden aus Abschnitt 4.9.1.2 und liefert einen möglichen Erklärungsansatz.

4.6 Reaktion des Norbornylcarbens in Gegenwart eines Säureadditivs: Computerchemische Untersuchungen

Begleitend zu den photochemischen Experimenten im aprotischen Lösungsmittel Acetonitril mit und ohne Zusatz von Säuren als Additiv wurde die Protonierung des Norbornyl-Carbens **154** durch ein Säuremolekül computerchemisch untersucht.

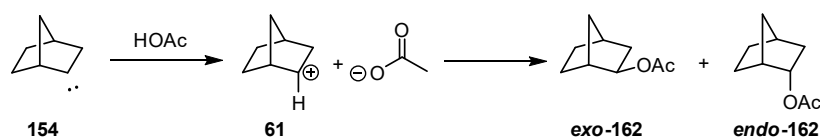


Abbildung 102: Die Reaktion des 2-Norbornyl-Carbens **154** mit Essigsäure wurde computerchemisch untersucht unter der Annahme, dass dieses zunächst zum 2-Norbornyl-Kation **61** protoniert wird und anschließend zum Ester **162** weiterreagiert; alternativ ist eine konzertierte Insertion des Carbens in die Säure-O-H-Bindung denkbar

Zunächst wurde versucht, Übergangszustände für die Protonierung durch die drei ebenfalls im Experiment eingesetzten Säuren Essigsäure, Trifluoressigsäure und Methylsulfonsäure zu optimieren (B3LYP/6-31G*). Dies erfolgte sowohl in der Gasphase als auch unter Verwendung des impliziten Lösungsmittelmodells PCM mit den Parametern für Acetonitril. Lediglich für Essigsäure konnte ein solcher Übergangszustand lokalisiert werden, in allen anderen Fällen scheiterte die Optimierung und es wurden stattdessen die Produkte oder Edukte des Vorgangs erhalten. Neben einer Geometrie, bei der das Säuremolekül *endo* zum Norbornyl-Gerüst angeordnet ist (**endo-TS161**, **Abbildung 103** rechts), konnte auch ein weiterer Übergangszustand gefunden werden, in welchem die Säure eine *exo*-Orientierung einnimmt (**exo-TS161**, **Abbildung 103** links). Ausgehend von beiden Varianten wurden molekulardynamische Simulationen in der Gasphase und mit denselben Trajektorien-Parametern nochmals unter Verwendung des PC-Modells für Acetonitril durchgeführt.

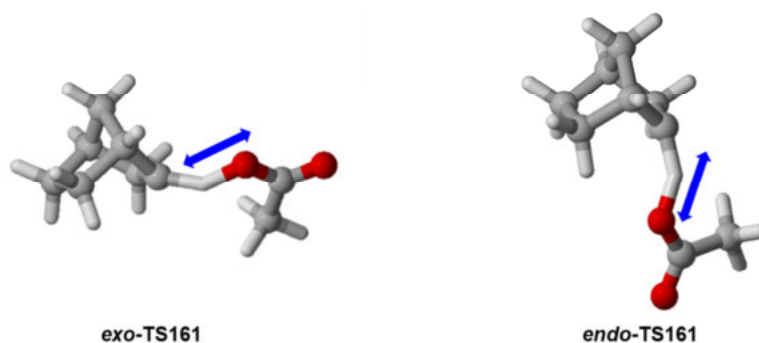


Abbildung 103: Übergangszustände der Protonierung des Norbornyl-Carbens durch ein Essigsäuremolekül in *endo*- und *exo*-Konfiguration (B3LYP/6-31G*, Gasphase); IRC-Rechnungen bestätigen, dass 2-Acetoxy-norbornan **162** in der jeweiligen Konfiguration das Reaktionsprodukt darstellt

Um die Auswertung eines Ensembles von Trajektorien bezüglich eines bestimmten Vorgangs zu ermöglichen, wurden, wie bereits zuvor für die Dissoziation von Diazonorbornan **143** beschrieben,

Bindungslängen bzw. Atomabstände ausgewählt, in denen sich die gesuchte Struktur von der Ausgangsstruktur unterscheidet. Wie im Falle des Diazonorborens wurden die Trajektorien zunächst auf die Bildung von Nortricyclen **156** durch intramolekulare Carbeninsertion, sowie zusätzlich auf die Bildung von Norbornylacetat **162** untersucht, welches hier mit der Säure durch Protonierung und anschließende Reaktion mit dem Säurerestanion gebildet wird und als weiteres Hauptprodukt zu erwarten ist. Dabei zeigte sich allerdings, dass die zuvor verwendeten Parameter nicht ausreichen, um sämtliche Trajektorien verlässlich einordnen zu können, da in Gegenwart der Säure ein alternativer Reaktionspfad zum Nortricyclen existiert und die Identifizierung von Nortricyclen-bildenden Trajektorien erschwert (vgl. **Abbildung 104**).

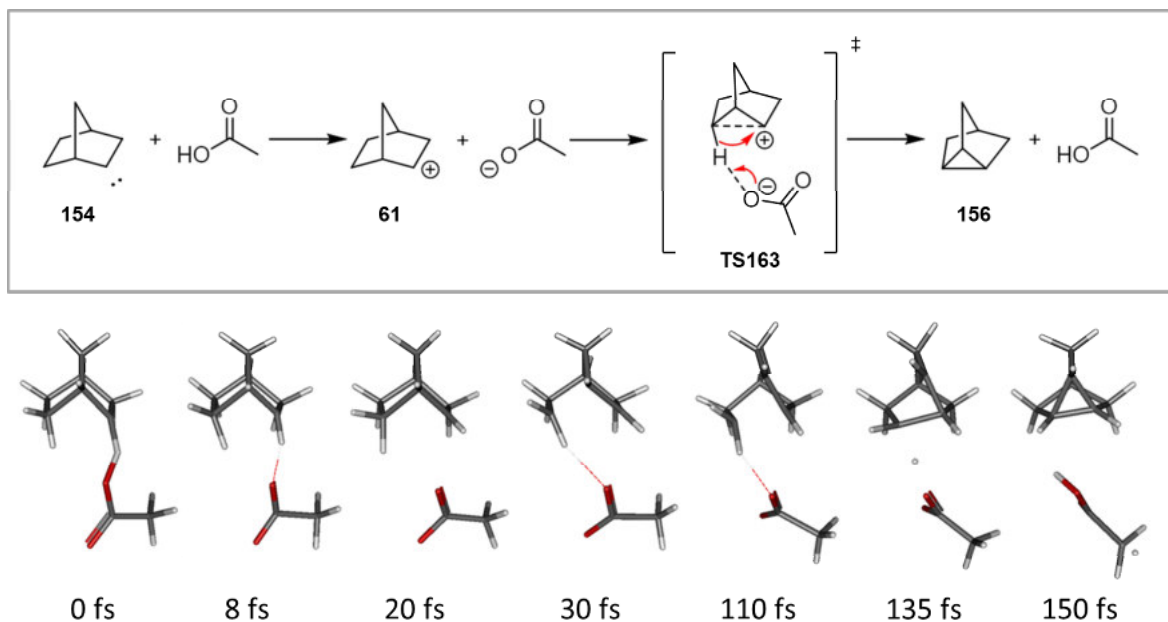


Abbildung 104: Beispieltrajektorie (B3LYP/6-31G*, PCM=ACN) für den alternativen Mechanismus zur Bildung von Nortricyclen **156** aus dem Carben **154** in Gegenwart von Essigsäure; das Carben wird zunächst durch die Säure zum 2-Norbornyl-Kation **61** protoniert, anschließend abstrahiert das Acetat-Anion das axiale Proton an C6 bei zeitgleicher Bindungsbildung zwischen C2 und C6 zu Nortricyclen

Bei diesem Reaktionsweg wird das Carben **154** im ersten Schritt durch Essigsäure zum 2-Norbornyl-Kation **61** in seiner zunächst klassischen Struktur protoniert. Während dieses zunehmend in die nicht-klassische, verbrückte Form übergeht, bleibt der Acetat-Rest weiterhin koordiniert und abstrahiert schließlich das Proton in axialer Position an C-6, während sich gleichzeitig eine Bindung zwischen C-6 und C-2 ausbildet. Der entsprechende Übergangszustand **TS163** konnte ausgehend von der Struktur nach 135 fs Simulationszeit (**Abbildung 104**) optimiert und mittels IRC-Rechnungen verifiziert werden. Es ist also Nortricyclen **156** entstanden, ohne dass das axiale Proton von C-6 auf C-2 übertragen wurde, wie es bei der Carbeninsertion der Fall gewesen wäre. Diese Möglichkeit muss bei der Auswertung separat berücksichtigt werden. Desweiteren finden sich ausgehend vom *endo*-Übergangszustand *endo*-**TS161** bei Verwendung des PC-Modells zusätzlich ein ringgeöffnetes Acetat-Abfangprodukt **167** und in einem Fall Norbornen **165**, entstanden durch Deprotonierung des Norbornyl-Kations in α -Position an C-3. Bei einer größeren Produktvielfalt, wie in diesem Beispiel, bedarf es weiterer Kriterien, um alle Ereignisse zu erfassen.

Im Folgenden sind die Resultate der BOMD-Simulationen ausgehend von den zwei ÜZ-Orientierungen in Gasphase und Lösungsmittel im Einzelnen beschrieben. In Abschnitt 4.6.5 findet sich eine Übersicht der Simulationsergebnisse.

4.6.1 *endo*-Übergangszustand, Gasphase

Es wurden 98 Trajektorien ausgehend vom *endo*-Übergangszustand **endo-TS161** in der Gasphase berechnet (theor. Niveau: B3LYP/6-31G*). Mit 93% verläuft die überwiegende Mehrheit der Trajektorien zum Acetat-Abfangprodukt **162**, in diesem Fall dem *endo*-Acetat, welches im Experiment infolge der hohen *exo*-Selektivität des Norbornyl-Kations⁶⁸ allerdings nicht beobachtet wird. Unter den hier diskutierten Simulationsbedingungen entsteht das *endo*-Acetat durch die vorgegebene räumliche Orientierung der beiden Reaktionspartner in der Startgeometrie anstelle des unter realen Reaktionsbedingungen bevorzugten *exo*-Esters. Die übrigen Trajektorien enden beim Norbornyl-Carben **154** und Essigsäure, die Bildung von Nortricyclen **156** tritt nicht auf.

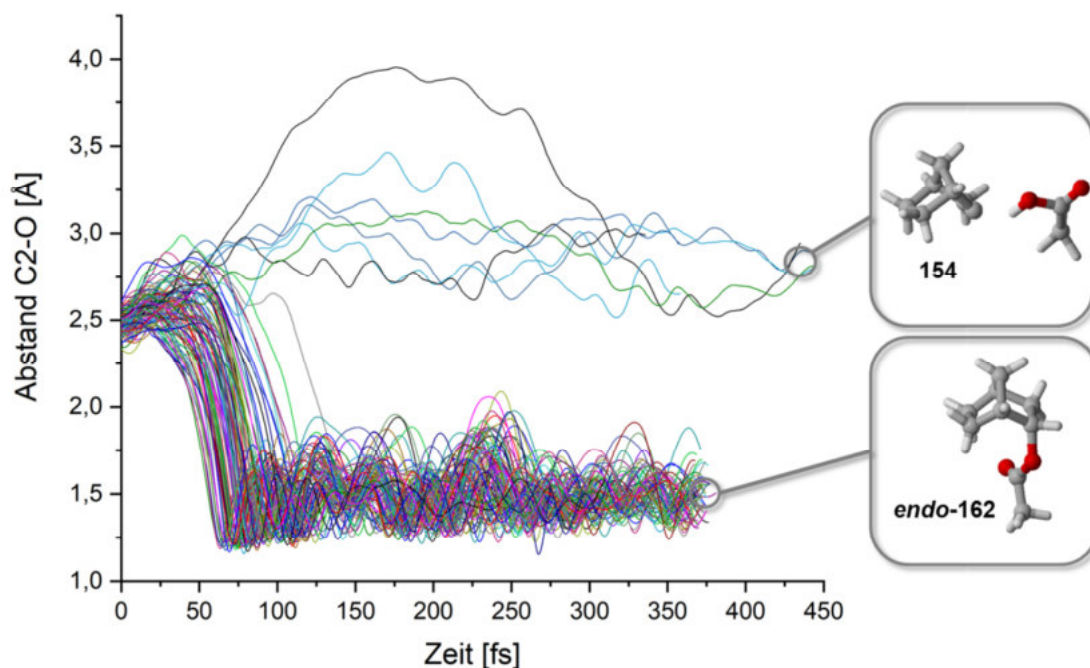


Abbildung 105: BOMD-Simulationen ausgehend vom *endo*-Übergangszustand **endo-TS161** der Protonierung von 2-Norbornylcarben **154** durch Essigsäure (B3LYP/6-31G*, Gasphase, 98 Trajektorien); die Bildung des Acetats **endo-162** lässt sich anhand des Abstands von C2 und dem OH-Sauerstoffatom des Säuremoleküls verfolgen und von dissoziativen Trajektorien unterscheiden

4.6.2 *endo*-Übergangszustand, PCM=ACN

Bei zusätzlicher Verwendung des Lösungsmittelmodells unter ansonsten identischen Ausgangsbedingungen ändert sich das Resultat drastisch. Lediglich 55% der Trajektorien verlaufen noch zum Acetat **162**. In 24 Fällen (25%) wird auf dem zuvor beschriebenen Wege Nortricyclen **156** gebildet, indem zunächst das Norbornyl-Kation **61** entsteht und anschließend wieder deprotoniert wird. Ebenfalls nicht beobachtet wird die Nortricyclen-Bildung durch intramolekulare Insertion des Carbens **154**. In einem Fall wird Norbornen **165** durch

Deprotonierung des Norbornyl-Kations an C-3 gebildet (**Abbildung 106**), eine weitere Trajektorie bildet der ringgeöffnete Ester **167** (**Abbildung 107**). Alle weiteren Trajektorien führen, unterschiedlich stark räumlich separiert, zu Norbornyl-Kation und Acetat. Trajektorien, die Nortricyclen über die Deprotonierung des Norbornyl-Kations bilden, können, wie zuvor beschrieben, mithilfe des $H_{6,ax}$ -OAc-Abstands identifiziert werden. Norbornen entsteht durch Abstraktion eines Protons in α -Position des Norbornyl-Kations, wie in **Abbildung 106** gezeigt und ist in der MD-Simulation durch den entsprechenden H-OAc-Abstand charakterisiert.

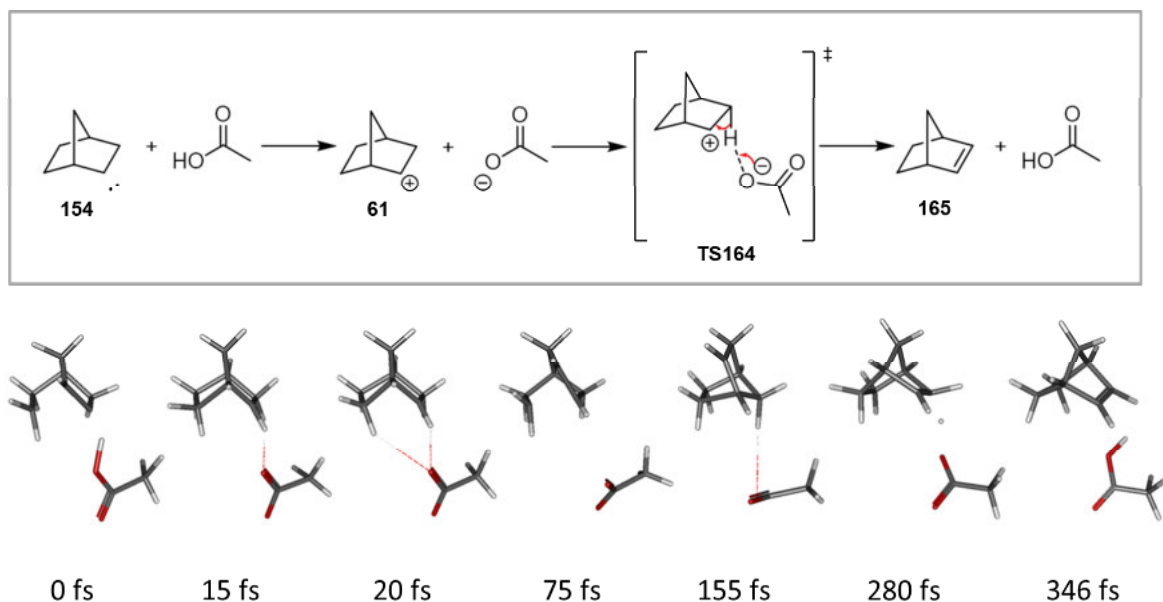


Abbildung 106: Beispieltrajektorie (B3LYP/6-31G*, PCM=ACN) zur Bildung von Norbornen **165** aus dem Carben **154** in Gegenwart von Essigsäure; das Carben wird zunächst durch die Säure zum 2-Norbornyl-Kation **61** protoniert, anschließend abstrahiert das Acetat-Anion das axiale Proton in α -Position

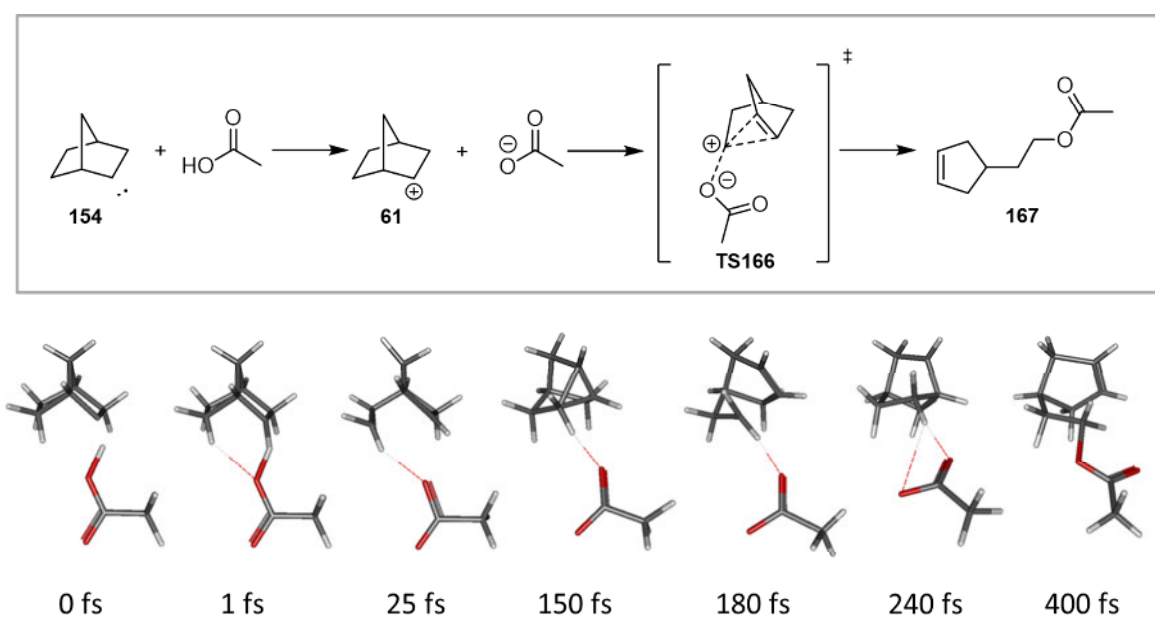


Abbildung 107: Beispieltrajektorie (B3LYP/6-31G*, PCM=ACN) zur Bildung von Ester **167** aus dem Carben **154** in Gegenwart von Essigsäure; das Carben wird zunächst durch die Säure zum 2-Norbornyl-Kation **61** protoniert, anschließend addiert das Acetat-Anion an C6 unter Ringöffnung des Bicyklus

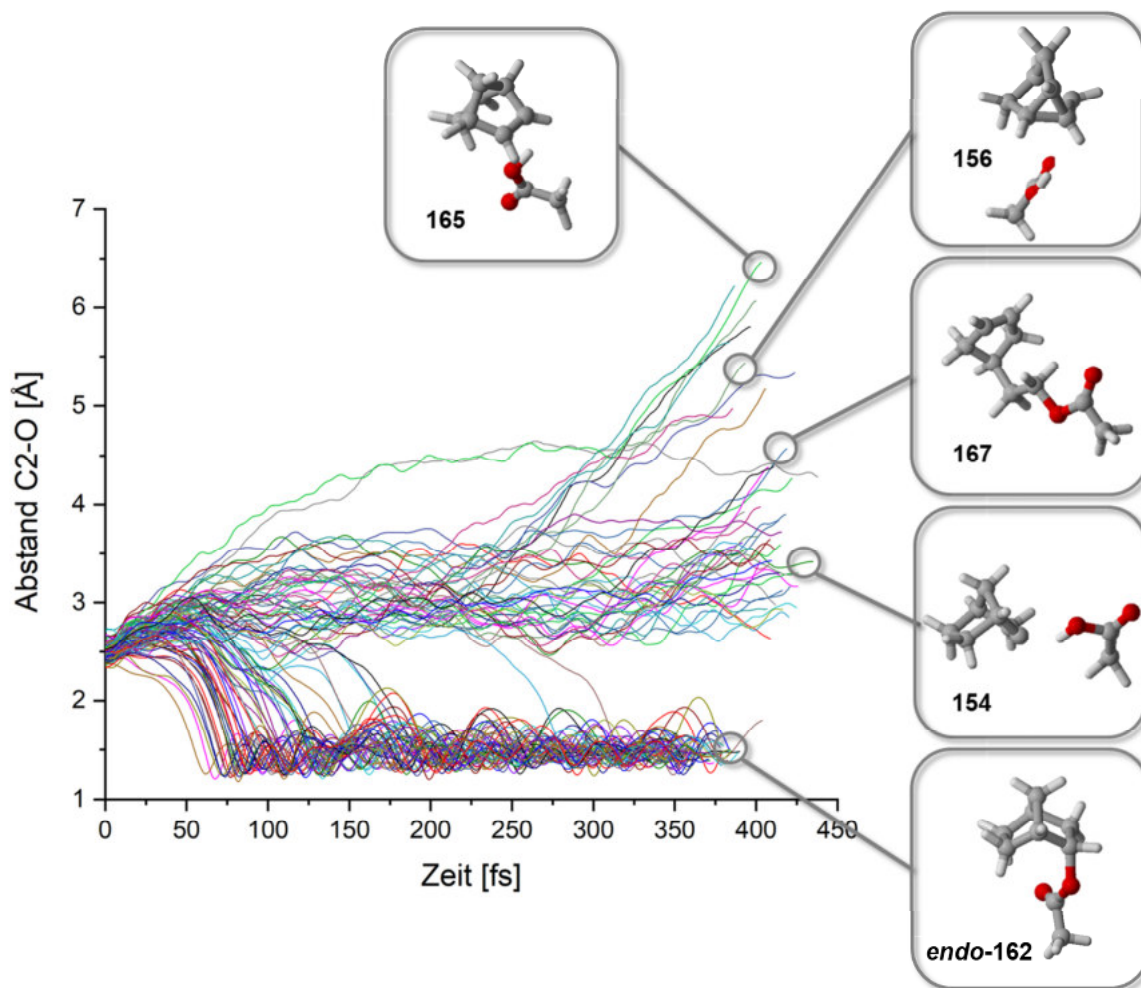


Abbildung 108: BOMD-Simulationen ausgehend vom *endo*-Übergangszustand der Protonierung von 2-Norbornylcarben **154** durch Essigsäure in Acetonitril (B3LYP/6-31G*, PCM=ACN, 95 Trajektorien) mit Beispiel-Geometrien für die beobachteten Produkte; es wird deutlich weniger 2-Norbornylacetat **162** gebildet als in der Gasphase, stattdessen entsteht zusätzlich Nortricyclen **156** über den Acetat-Pfad; zudem werden Carben **154**, Norbornen **165** und ein ringgeöffnetes Produkt **167** beobachtet

4.6.3 *exo*-Übergangszustand, Gasphase

Die Auswertung der Simulationen erfolgte unter Verwendung derselben Parameter wie für den *endo*-Übergangszustand beschrieben. Von 97 Trajektorien, die ausgehend vom *exo*-Übergangszustand **exo-TS161** in der Gasphase berechnet wurden, verliefen lediglich 23% zum *exo*-2-Norbornylacetat **exo-162**. In einigen Fällen fand die Bildung des Acetats erst zu späten Zeiten statt. Während bei zwei Trajektorien über den intramolekularen Insertionspfad das Nortricyclen **156** gebildet wurde, ist der Acetat-vermittelte Mechanismus nicht zu beobachten. Das hängt wohl auch mit der räumlichen Anordnung des Acetat-Rests in der *exo*-orientierten Geometrie zusammen.

Die Trajektorien wurden nochmals mit doppelter Simulations-Schrittzahl berechnet. Dabei verliefen zu späten Zeiten (400-750 fs) weitere 12 Trajektorien zum Acetat **162** und weitere 2 Trajektorien über den intramolekularen Weg zum Nortricyclen. Die Protonenabstraktion durch Acetat wurde wiederum nicht beobachtet, womit sich das Bild qualitativ nicht ändert.

4.6.4 *exo*-Übergangszustand, PCM=ACN

Mit dem Lösungsmittelmodell wurden 100 Trajektorien ausgehend vom *exo*-Übergangszustand der Protonierung berechnet. Hierbei konnte erneut in zwei Fällen der Acetat-vermittelte Mechanismus der Bildung von Nortricyclen **156** beobachtet werden, wie für die Simulationen mit der *endo*-Startstruktur beschrieben, der Insertionspfad dagegen wurde nicht mehr beobachtet. 75% der Trajektorien verlaufen im betrachteten Simulationszeitraum zum 2-Norbornylacetat **162**, die übrigen 23% bilden das 2-Norbornyl-Kation **61** und Acetat.

4.6.5 Einfluss von Konfiguration und Lösungsumgebung auf die Produktverteilung

In **Tabelle 14** findet sich eine Übersicht der Resultate aus den BOMD-Simulationen beider Übergangszustandskonfigurationen in der Gasphase und in der PCM-Lösungsumgebung (B3LYP/6-31G*). Erwartungsgemäß ist die Bildung des 2-Norbornylacetats **162** in der jeweiligen Konfiguration der Hauptreaktionspfad. In der Gasphase wurde allerdings für den *exo*-Übergangszustand bei 75% der Trajektorien das 2-Norbornylcarben **154** und lediglich bei 23% das Acetat gefunden, bei doppelter Simulationszeit bildeten weitere 12% das Acetat. Auch mit dem *endo*-Übergangszustand wurde das Carben in 7% der Fälle beobachtet. Die Anwendung des Lösungsmittelmodells begünstigte dagegen den Protonentransfer auf das Carben und führte zu 75% Acetat mit der *exo*-Geometrie, während das Carben nicht mehr auftrat. Stattdessen bildeten 23% der Trajektorien das 2-Norbornyl-Kation **61**. Mit der *endo*-Startstruktur konnte bei Verwendung der PCM-Option ebenfalls in 18% der Fälle das Kation beobachtet werden.

Tabelle 14: Übersicht der Resultate der MD-Simulationen mit den Übergangszuständen der Protonierung des 2-Norbornylcarbens **154** durch Essigsäure (B3LYP/6-31G*)

B3LYP/6-31G*,	<i>endo</i> -ÜZ	<i>exo</i> -ÜZ
Gasphase		
2-Norbornylcarben 154	7% (7)	75% (73) / 61% (59)*
2-Norbornyl-Kation 61	0% (0)	0% (0) / 0% (0)*
<i>endo</i> -Acetat 162	93% (91)	0% (0) / 0% (0)*
<i>exo</i> -Acetat 162	0% (0)	23% (22) / 35% (34)*
Nortricyclen 156	0% (0)	2% (2) ^b / 4% (4) ^{b*}
*bei doppelter Anzahl Simulationsschritte		
B3LYP/6-31G*,	<i>endo</i> -ÜZ	<i>exo</i> -ÜZ
PCM=ACN		
2-Norbornylcarben 154	0% (0)	0% (0)
2-Norbornyl-Kation 61	18% (17)	23% (23)
<i>endo</i> -Acetat 162	55% (52)	0% (0)
<i>exo</i> -Acetat 162	0% (0)	75% (75)
Nortricyclen 156	25% (24) ^a	2% (2) ^a
Norbornen 165	1% (1)	0% (0)
Ringöffnung zu 167	1% (1)	0% (0)
^a über Acetat		^b intramolekular

Zudem bildete sich in 25% der Simulationen Nortricyclen **156** über den zuvor beschriebenen Acetat-vermittelten Reaktionspfad (siehe **Abbildung 104**). Dieses Produkt war in der Gasphase nicht zu beobachten. Ausgehend vom *exo*-Übergangszustand dagegen entstanden sowohl in der Gasphase als auch mit Lösungsmittelumgebung mit 2% bzw. 4% (GP) und 2% (PCM) jeweils nur geringe Anteile Nortricyclen. Bemerkenswert ist allerdings, dass dabei ein Wechsel im Mechanismus stattfindet. Während dies in der Gasphasen-Simulation über den intramolekularen Pfad geschieht (vgl. Abschnitt 4.6.3), findet die Bildung im Lösungsmittel über den Acetat-vermittelten Weg statt, obwohl von der *exo*-konfigurierten ÜZ-Geometrie ausgegangen wurde. Als weitere Reaktionsprodukte wurden zudem ausschließlich mit dem PCM-Modell im *endo*-Fall Norbornen **165** und das ringgeöffnete 2-Cyclopentenylethylacetat **167** gefunden. Ähnlich wie bei der Bildung des Nortricyclens begünstigt das Lösungsmittel-Kontinuum hier die Reaktion mit dem Acetat-Anion gegenüber der Simulation in der Gasphase.

4.6.6 Zusammenfassung

Um die Reaktion des Norbornyl-Carbens **154** in protischer Umgebung zu untersuchen, wurde versucht, Übergangszustände für die Protonierung des Carbens durch ein einzelnes Säuremolekül zu lokalisieren. Für die Reaktion mit Essigsäure konnten zwei Übergangszustände identifiziert werden, bei denen die Protonierung des Carbens an C2 entweder in einer *exo*- oder einer *endo*-Orientierung stattfindet (siehe **Abbildung 103**). Diese wurden mithilfe molekuldynamischer Simulationen untersucht. Dabei zeigte sich, dass unter protischen Reaktionsbedingungen ein alternativer, säurekatalysierter Reaktionspfad zur Bildung von Nortricyclen **156** existiert, der über das Norbornyl-Kation **61** als Zwischenstufe verläuft. Damit ist das Zyklisierungsprodukt nicht mehr exklusiv dem Carben-Pfad zuzuordnen, da es theoretisch auch durch Deprotonierung aus dem Norbornyl-Kation gebildet werden kann. Im untersuchten Beispiel begünstigt die Verwendung einer PCM-Lösungsmittelumgebung die Protonierung und die Bildung entsprechender Folgeprodukte gegenüber den Simulationen in der Gasphase und bewirkt beispielsweise bei der Bildung von Nortricyclen den Wechsel vom intramolekularen Mechanismus (aprotisch) zur säurekatalysierten Variante, unabhängig von der Konfiguration der Startgeometrie. Weitere Reaktionsprodukte unter diesen Simulationsbedingungen sind Norbornen **165** und der durch Ringöffnung gebildete Ester **167**. Eine Übersicht der gebildeten Produkte findet sich in **Tabelle 14**.

4.7 Dissoziation des Diazonium-Ions: Computerchemische Untersuchungen

Unter protischen Umgebungsbedingungen stellen Diazonium-Ionen **73** die Schlüsselintermediate bei der Oxadiazolin-Fragmentierung dar (vgl. **Abbildung 96**). Sie entstehen durch Protonierung des Diazoalkans und sind die unmittelbaren Vorläufer für die Bildung von Carbokationen. Sowohl *endo*- als auch *exo*-Form des Diazonium-Ions wurden für das Modellsystem Norbornyl sowie mit Bornyl- und Fenchyl-Gerüst computerchemisch untersucht. Zunächst wurden stationäre Punkte,

die mit dem Dissoziationsvorgang in Zusammenhang stehen, auf verschiedenen theoretischen Niveaus optimiert. Darauf folgten Born-Oppenheimer-molekulardynamische Simulationen (BOMD) ausgehend von den Übergangszuständen des Dissoziationsvorgangs. Für Bornyl- und Fenchyl-Diazonium wurden zusätzlich Potentialhyperflächenscans bezüglich der Dissoziation des Ions durchgeführt. Wie am Beispiel des Diazoalkans bereits zu sehen war, spielt die Konfiguration des unmittelbaren *precursors* eine wichtige Rolle für Umlagerungsprozesse und Folgereaktionen im Anschluss an die Dissoziation. Für die Darstellung der Potentialhyperflächen wurden zum einen die zu brechende Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung sowie jeweils ein Atomabstand gewählt, der die auftretenden Gerüstumlagerungen möglichst eindeutig charakterisiert. Dieselben Parameter ermöglichen eine Auswertung der MD-Trajektorien in Bezug auf bestimmte Ereignisse.

4.7.1 Norbornyl-Diazonium

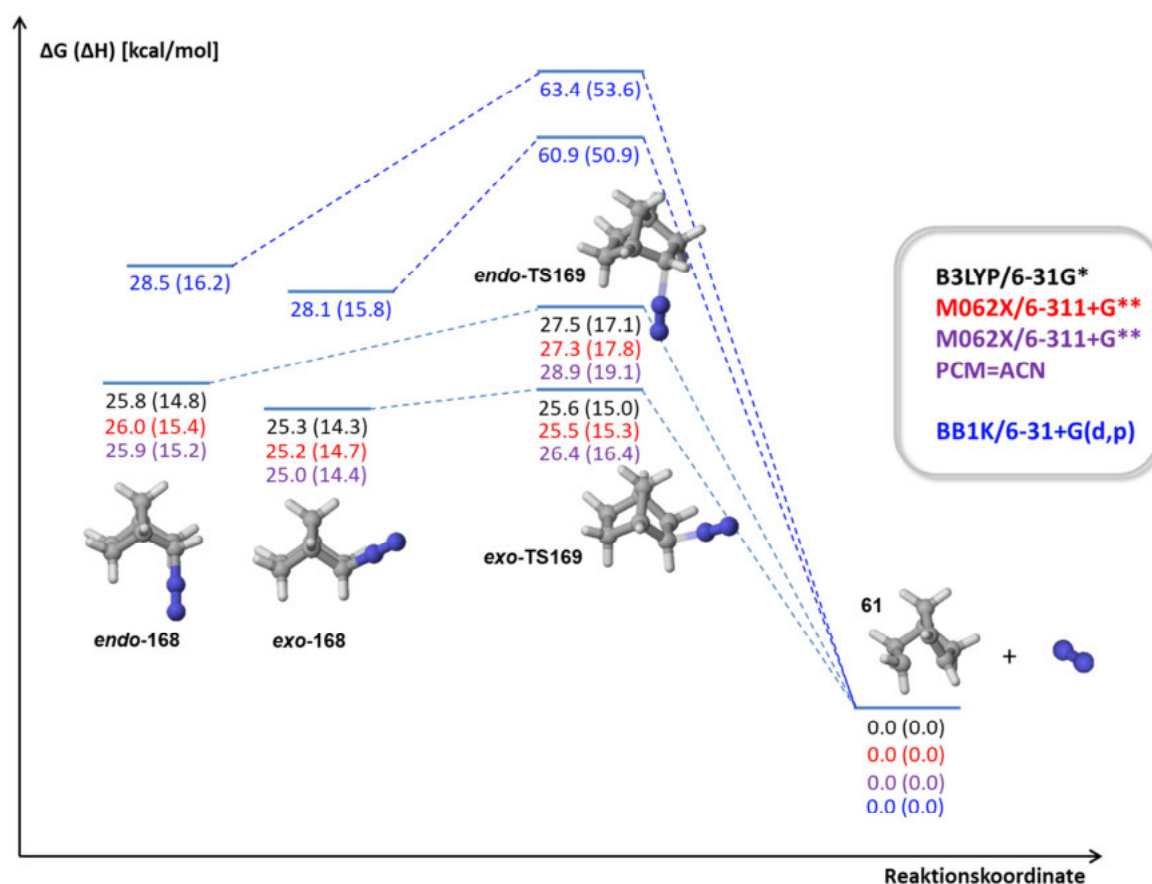


Abbildung 109: Reaktionskoordinatendiagramm für die Dissoziation der beiden epimeren 2-Norbornyldiazoniumionen *endo-168* und *exo-168* zum 2-Norbornyl-Kation **61** und Stickstoff, berechnet auf verschiedenen computerchemischen Niveaus (siehe Abbildung)

Der Dissoziationsvorgang der beiden C2-epimeren Norbornyl-Diazoniumionen *endo-168* und *exo-168* wurde auf verschiedenen theoretischen Niveaus computerchemisch untersucht. In **Abbildung 109** ist das Reaktionskoordinatendiagramm der Elementarreaktion mit den dazugehörigen relativen Energiewerten dargestellt, Aktivierungsenergien/-enthalpien und die Reaktionsenergien/-enthalpien, die bei den verschiedenen Berechnungen erhalten wurden, sind zudem in **Tabelle 15** zu finden. Der Übersicht halber wurde das Norbornyl-Kation **61** als Referenzpunkt für die Darstellung gewählt.

Tabelle 15: auf verschiedenen DFT-Niveaus berechnete Aktivierungsbarrieren und Reaktionsenthalpien für den Dissoziationsprozess der epimeren Norbornyl-Diazonium-Ionen

Theoretisches Niveau	<i>endo</i> [kcal/mol]		<i>exo</i> [kcal/mol]	
	$\Delta^\ddagger G$ ($\Delta^\ddagger H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)	$\Delta^\ddagger G$ ($\Delta^\ddagger H$)	$\Delta_R G$ ($\Delta_R H$)
B3LYP/6-31G*, Gasphase	1.7 (2.3)	25.8 (14.8)	0.3 (0.7)	25.3 (14.3)
M062X/6-311+G**, Gasphase	1.4 (2.4)	26.0 (15.4)	0.2 (0.6)	25.2 (14.7)
M062X/6-311+G**, PCM=ACN	3.0 (3.9)	25.9 (15.2)	1.4 (2.0)	25.0 (14.4)
BB1K/6-31+G(d,p), Gasphase	34.8 (37.4)	28.5 (16.2)	32.8 (35.1)	28.1 (15.8)

B3LYP- und M062X-Funktional lieferten ähnliche Energiewerte. Die Aktivierungsbarrieren für die Dissoziation beider Ionen sind sehr niedrig mit 1.7 bzw. 1.4 kcal/mol für die *endo*-Form und 0.3 bzw. 0.2 kcal/mol für das *exo*-Isomer in der Gasphase, sodass dieser Vorgang bei Raumtemperatur ohne weiteres spontan abläuft. Auch bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM (Lösungsmittel: Acetonitril) in Zusammenhang mit dem M062X/6-311+G**-Niveau wurden mit 3.0 kcal/mol für **endo-TS169** und 1.4 kcal/mol für **exo-TS169** nur geringfügig höhere Aktivierungsenergien gegenüber den Berechnungen in der Gasphase erhalten. Wurde dagegen auf dem BB1K/6-31+G**-Niveau gerechnet, lagen die Übergangszustände für den Dissoziationsvorgang energetisch um ein Vielfaches höher. So wurde für das *endo*-Diazoniumion eine Aktivierungsbarriere von 34.8 kcal/mol gefunden, für das *exo*-Ion ein Wert von 32.8 kcal/mol. Demzufolge wären beide Diazoniumionen bei Raumtemperatur stabil. Die Resultate unterscheiden sich also nicht nur quantitativ erheblich, sondern auch bezüglich ihrer qualitativen Aussage. Laut Truhlar *et al.* gehört BB1K zu den DFT-Hybrid-Funktionalen, die die besten Näherungen für Barrierehöhen liefern, während das B3LYP-Funktional diese systematisch und in teilweise erheblichem Maße unterschätzt.^{149,150} Weitman und Major bestätigen diese Tendenz in Zusammenhang mit der Untersuchung der Reaktionsmechanismen von Monoterpenen.³³ Die Ergebnisse der hier durchgeführten experimentellen Studien, im Zuge derer keine bei Raumtemperatur stabilen Diazonium-Ionen beobachtet wurden (siehe Abschnitt 4.9), lassen allerdings darauf schließen, dass das BB1K-Funktional die Barrierehöhen, zumindest bei den hier untersuchten Transformationen, systematisch überschätzt.

MD-Simulationen, *endo*-Diazonium, Gasphase

Von den 50 BOMD-Trajektorien (theoretisches Niveau M062X/6-31G*, Gasphase), die ausgehend vom Übergangszustand **endo-TS169** berechnet wurden, dissoziierte das Norbornyl-Diazonium-Ion in 50% der Fälle innerhalb des betrachteten Simulationszeitraumes. Dabei ist zu bemerken, dass sich die Ereignisse über die gesamte untersuchte Zeitspanne verteilen und sowohl unmittelbar vom Übergangszustand, also der Startstruktur der Simulation, sowie, zu späteren Zeitpunkten, erst nach Rückkehr zum Diazonium-Grundzustand aus diesem passieren (vgl. **Abbildung 110**).

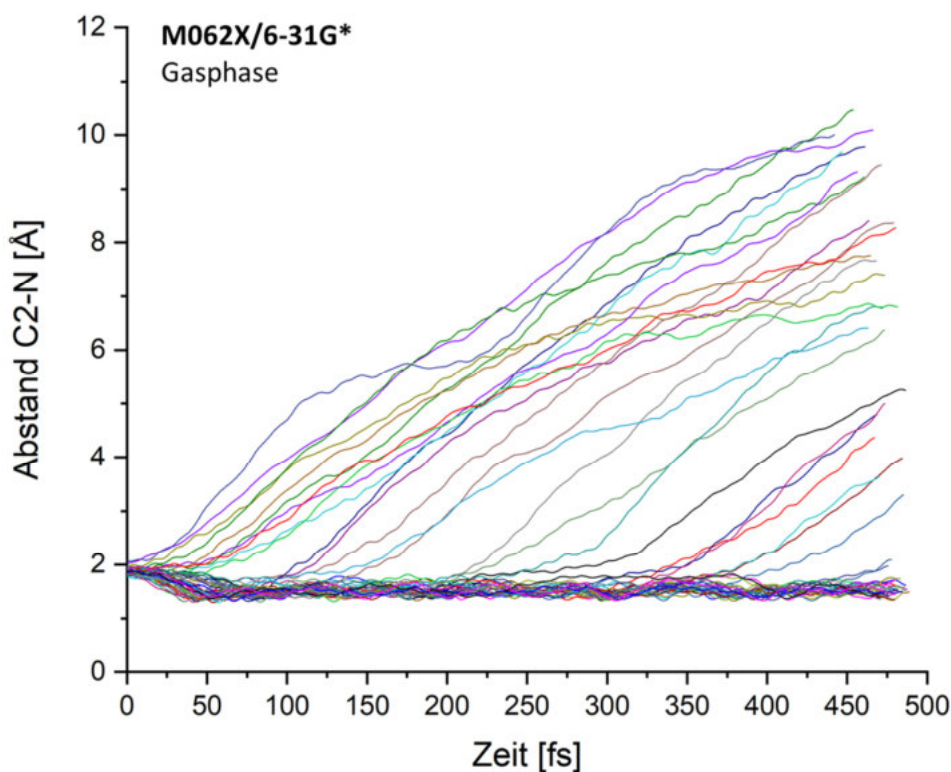


Abbildung 110: BOMD-Simulationen ausgehend vom Übergangszustand **endo-TS169** der Dissoziation von *endo*-2-Diazoniumnorbornan (50 Trajektorien, M062X/6-31G*, Gasphase); der Dissoziationsvorgang wird anhand des C2-N-Abstands verfolgt

Im Anschluss an die Dissoziation des Diazonium-Ions zum 2-Norbornyl-Kation **61** und Distickstoff sind Gerüstumlagerungen sowohl in Form der Wagner-Meerwein-Umlagerung zum strukturell identischen 2-Norbornyl- als auch zum Norpinyll-Kation **170** zu beobachten, teilweise aufeinander folgend. Das Auftreten der Umlagerung zum Norpinyll-Kation bestätigt die von Kirmse und Söllnbohmer gemachte Annahme, dass bei der Ionisierung von *endo*-2-Norbornyl-Derivaten eine Beteiligung der C1-C7-Bindung möglich sein sollte, ähnlich wie dies für die C1-C6-Bindung in den entsprechenden *exo*-Derivaten gilt.¹⁵¹ Auch die Animation der Normalschwingungen der beiden hier diskutierten epimeren Übergangszustände **endo-TS169** und **exo-TS169** zeigte bereits, dass durch die Dissoziation jeweils Gerüstschwingungen induziert werden, die den jeweiligen Umlagerungsvorgang zum strukturell identischen 2-Norbornyl-Kation **61** im *exo*-Fall und zum Norpinyll-Kation **170** im *endo*-Fall begünstigen.

Für eine einzelne ausgewählte Trajektorie ist dies in **Abbildung 111** veranschaulicht, indem verschiedene, für das jeweilige Ereignis aussagekräftige Atomabstände gegen den Simulationsfortschritt aufgetragen wurden.

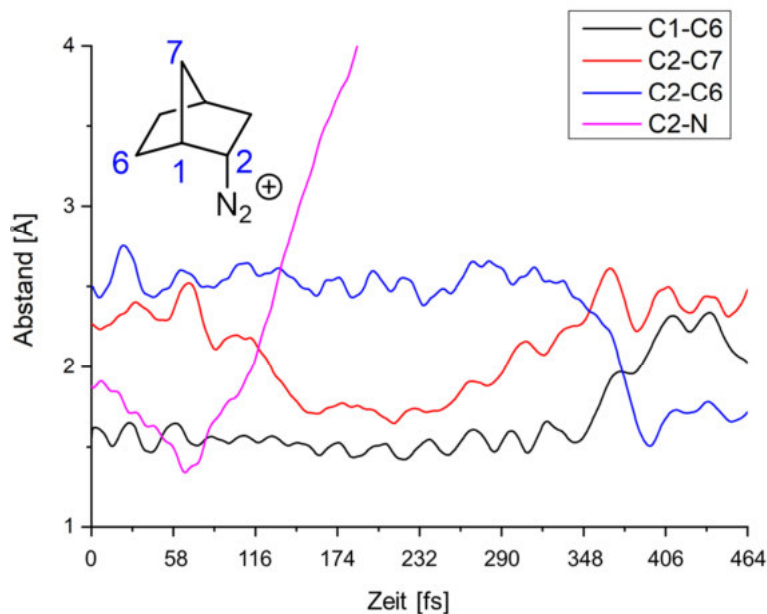


Abbildung 111: Beispieltrajektorie der Dissoziation von *endo*-2-Diazoniumnorbornan (M062X/6-31G*, Gasphase); dargestellt sind verschiedene Bindungslängen bzw. Atomabstände, die es erlauben den Dissoziationsvorgang sowie die darauffolgenden Gerüstumlagerungsprozesse zu verfolgen

Die C2-N-Bindungslänge illustriert den Dissoziationsvorgang. Sie verkürzt sich zunächst, da die Trajektorie vom Übergangszustand zum Diazonium-Grundzustand zurückfällt. Von dort aus wird der Übergangszustand erneut durchlaufen und Dissoziation tritt ein, was durch den stetig zunehmenden C-N-Abstand deutlich wird. Die übrigen Atomabstände charakterisieren die Umlagerungsprozesse im Norbornyl-Gerüst. Während sich im Zuge der Norbornyl-Norbornyl-Umlagerung eine Bindung zwischen C-2 und C-6 ausbildet und sich der Abstand zwischen diesen Atomen somit verkürzt, bedeutet ein verringerter Abstand zwischen C-2 und C-7, dass eine Umlagerung zum Norpinyl-Kation stattgefunden hat. Umgekehrt kann ein vergrößerter Abstand zwischen C-1 und C-7 diese Umlagerung beschreiben. Bei einem Grenzwert von 1.9 Å für den Abstand zwischen C-2 und C-7 durchlaufen 15-17 Trajektorien im betrachteten Zeitraum ein- oder mehrere Male eine Norpinyl-Struktur.

MD-Simulationen, *exo*-Diazonium, Gasphase

Alle 50 Trajektorien, die von **exo-TS169** ausgehend berechnet wurden, dissoziieren innerhalb der ersten 75 fs (**Abbildung 112**), anders als bei den Simulationen mit der *endo*-Struktur, bei denen Dissoziation während des gesamten Simulationszeitraums passiert. Auch wird nicht, wie im korrespondierenden *endo*-Fall häufig aufgetreten, zwischenzeitlich der Diazonium-Grundzustand durchlaufen (siehe **Abbildung 110**). Die Gerüstumlagerung zum Norpinyl-Kation **170** wird zudem, im Einklang mit den für den *endo*-ÜZ gemachten Schlussfolgerungen, überhaupt nicht beobachtet, alle Trajektorien durchlaufen ausschließlich mehrmals die Wagner-Meerwein-Umlagerung über C-2 und C-6.

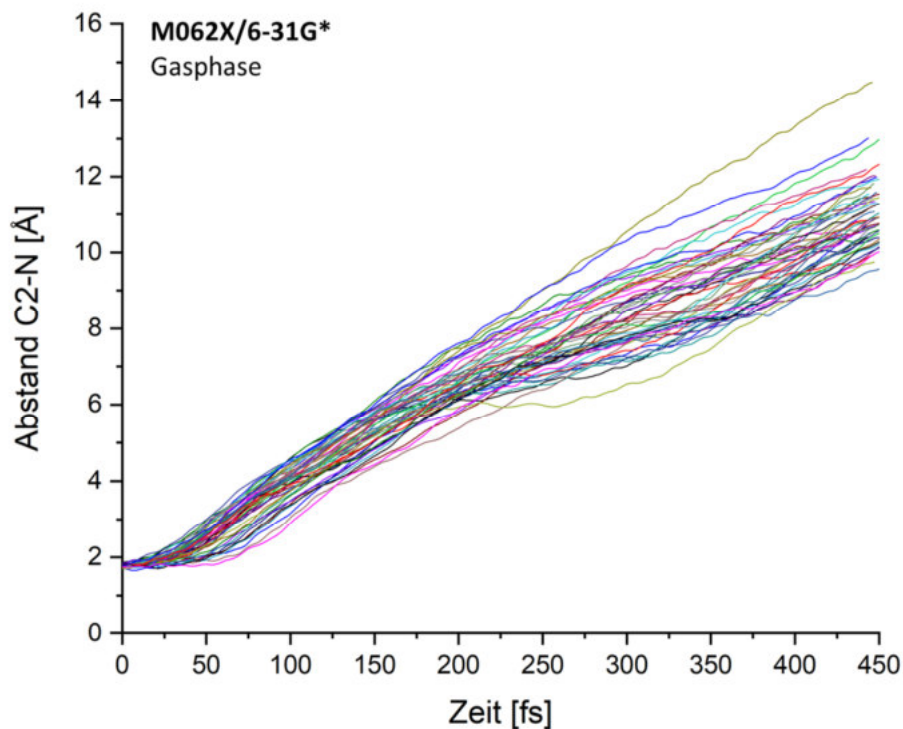


Abbildung 112: BOMD-Simulationen ausgehend vom Übergangszustand der Dissoziation von *exo*-2-Diazoniumnorbornan (50 Trajektorien, M062X/6-31G*, Gasphase); der Dissoziationsvorgang wird anhand des C2-N-Abstands verfolgt

In **Abbildung 113** sind die, aus den MD-Simulationen beider Strukturen abgeleiteten mechanistischen Vorgänge in Form eines qualitativen Reaktionsschemas zusammengefasst.

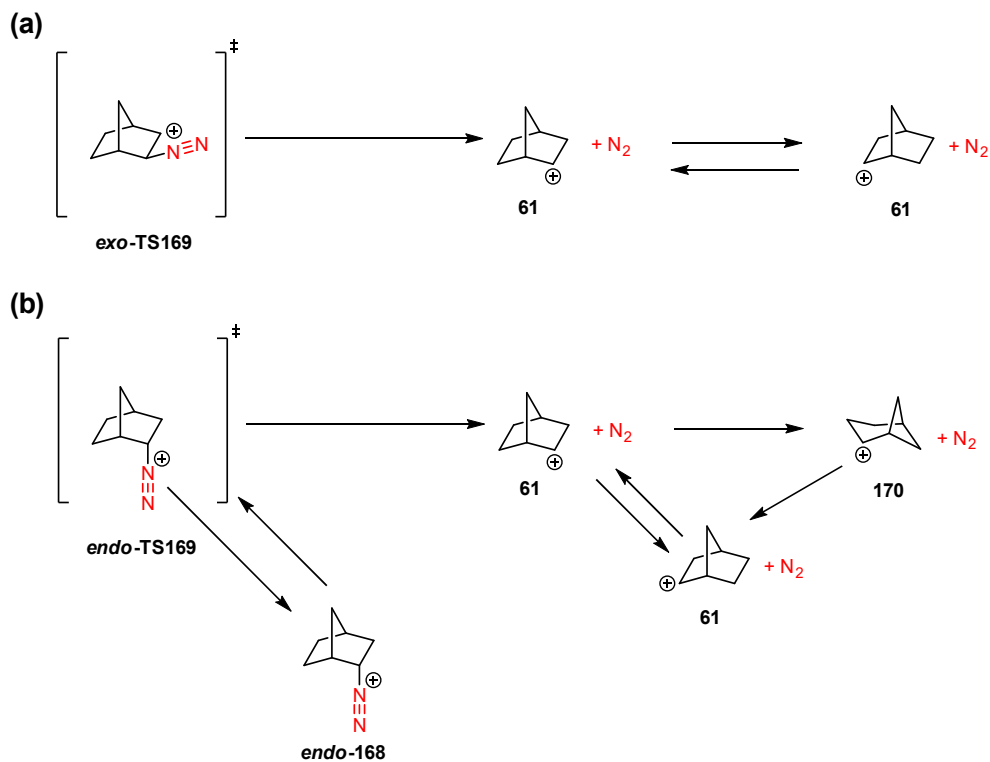


Abbildung 113: aus den BOMD-Simulationen abgeleitetes Reaktionsschema ausgehend von den Übergangszuständen der Dissoziation in *exo*- (a) und *endo*-Konfiguration (b)

Die Konfiguration an C-2 bestimmt offensichtlich, ob ein bestimmter Umlagerungsprozess, in diesem Fall die Bildung des Norpinyli-Kations **170**, überhaupt stattfindet. Während die Struktur ausgehend vom *endo*-Diazonium-Ion bei einer nennenswerten Anzahl der Trajektorien auftritt (60-68%), wird sie im Falle der *exo*-Konfiguration nicht beobachtet. Auch auf den eigentlichen Dissoziationsvorgang hat die Konfiguration augenscheinlich einen erheblichen Einfluss. So erfolgt Dissoziation ausgehend von der *exo*-Struktur im betrachteten Zeitraum doppelt so häufig und zudem innerhalb kurzer Zeit nach Beginn der Simulation. Dieses Reaktionsverhalten entspricht den Resultaten aus Solvolyse-Experimenten mit C-2-epimeren Norbornyl-Derivaten (vgl. auch Abschnitte 1.1.2 und 4.1.2).^{68,72}

Tabelle 16: Resultate der BOMD-Simulationen ausgehend von den Übergangszuständen der Dissoziation der epimeren Norbornyl-Diazoniumionen

M062X/6-31G*, Gasphase	<i>endo</i> -TS169		<i>exo</i> -TS169	
	Dissoziation	Keine Diss.	Dissoziation	Keine Diss.
	50% (25)	50% (25)	100% (50)	0% (0)
Norbornyl-Kation 61	32-40% (8-10)*	-	100% (50)	-
Norpinyli-Kation 170	60-68% (15-17)*	-	0% (0)	-

*es finden multiple Umlagerungen statt; als Norbornyl klassifiziert sind daher solche Trajektorien, in deren Verlauf das Norpinyli-Kation nicht auftritt, Norpinyli-Trajektorien bilden das Norpinyli-Kation dagegen ein- oder mehrere Male

PES-Scan, *endo*-Diazonium, Gasphase und PCM=ACN

Als aussagekräftige Parameter zur dreidimensionalen Darstellung der Potentialhyperfläche für die Dissoziation des *endo*-Diazoniumnorbornyl-Kations **endo-168** wurde neben dem Abstand von C-2 zum austretenden Stickstoffmolekül als Maß für den Dissoziationsfortschritt, der Abstand zwischen C-2 und C-7 ausgewählt, über den sich die Gerüstumlagerung zum Norpinyli-Kation **170** ideal beschreiben lässt (siehe MD-Simulationen). Die resultierende Potentialoberfläche ist in **Abbildung 114** dargestellt.

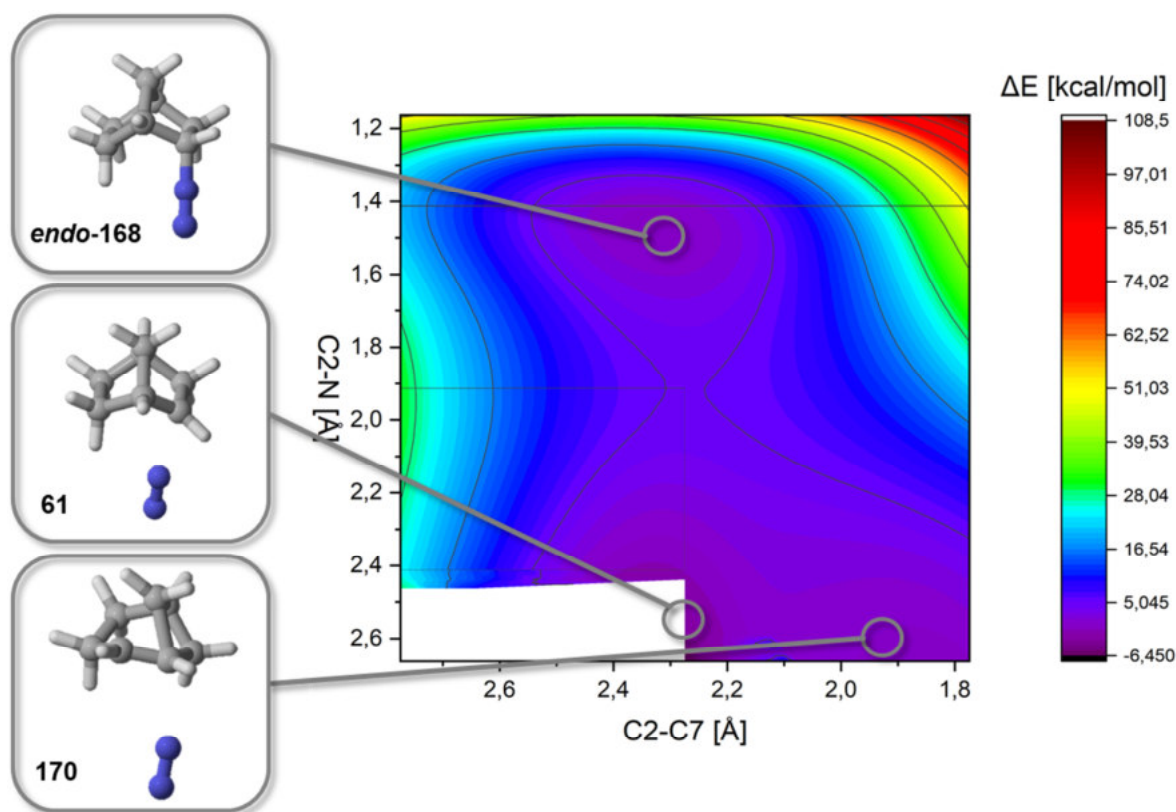


Abbildung 114: Potentialenergiefläche der Dissoziation von *endo*-2-Diazoniumnorbornan **endo-168** (M062X/6-31G*, Gasphase) als Konturdarstellung; die PES weist nach erfolgter Dissoziation von N₂ eine Bifurkation bezüglich Norbornyl- **61** und Norpinyl-Kation **170** auf

Der Übergangszustand der Dissoziation **endo-TS169** ist erwartungsgemäß in Richtung eines sich verkürzenden C2-N₂-Abstands mit der Potentialmulde des *endo*-Diazonium-Grundzustands **endo-168** verknüpft, die in drei Raumrichtungen durch hohe Energiebarrieren begrenzt ist. Vergrößert sich der Abstand des Norbornyl-Gerüsts zum austretenden Stickstoffmolekül, so ist dort eine breite, flache Potentialmulde zu finden, in deren Bereich zwei Minima existieren. Dabei handelt es sich zum Einen, in direkter Verbindungslinie zum Diazonium-Minimum, um das Norbornyl-Kation **61** und zum Anderen um das Norpinyl-Kation **170**, die zweite im Zuge der MD-Simulationen durch Gerüstumlagerung auftretende Struktur. Im Bereich des Norbornyl-Kations kam es bei den Berechnungen wiederholt zu Konvergenzproblemen, möglicherweise durch die zunehmend nicht-klassische Struktur des Kations, weshalb nur ein Teil des Produkttals sinnvoll dargestellt werden konnte. Die Topographie der berechneten PES deutet auf das Vorhandensein einer Bifurkation im Reaktionsgefüge hin. Ausgehend vom Übergangszustand der Dissoziation sind zwei Produktminima zugänglich, die wiederum orthogonal zur Reaktionskoordinate des Dissoziationsvorgangs über eine flache Barriere miteinander verknüpft sind. Die Situation ähnelt der, die für das *endo*-Diazoniumion mit Fenchyl-Gerüst gefunden wurde (Abschnitt 4.7.3), allerdings ist die Produktregion im hier gezeigten Fall deutlich flacher, insbesondere in der Umgebung des Norpinyl-Kations. Dies spiegelt sich auch im Ergebnis der entsprechenden molekulardynamischen Simulationen wieder, in deren Verlauf sich die Produkte teilweise mehrfach ineinander umwandeln (siehe oben, **Abbildung 113-b**). Wurde mit dem Lösungsmittelmodell und der entsprechend optimierten Übergangszustandsgeometrie gerechnet, blieb die Bifurkation erhalten (**Abbildung 115**).

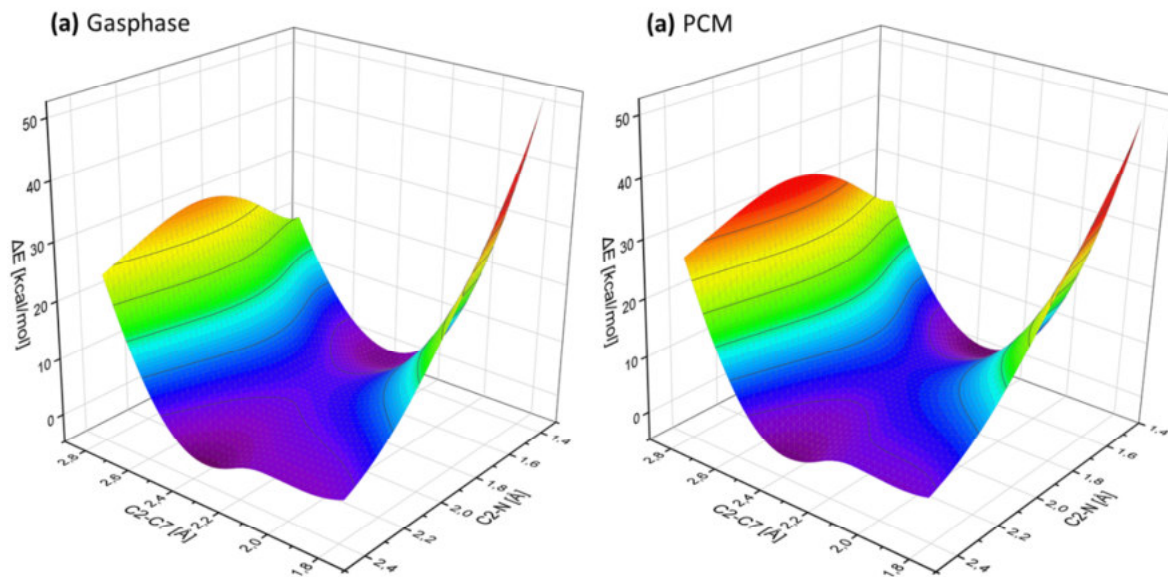


Abbildung 115: 3D-Potentialenergieflächen der Dissoziation von *endo*-2-Diazoniornorbornan **endo-168** (M062X/6-31G*) berechnet in der Gasphase (a) und unter Verwendung des PC-Modells für Acetonitril (b)

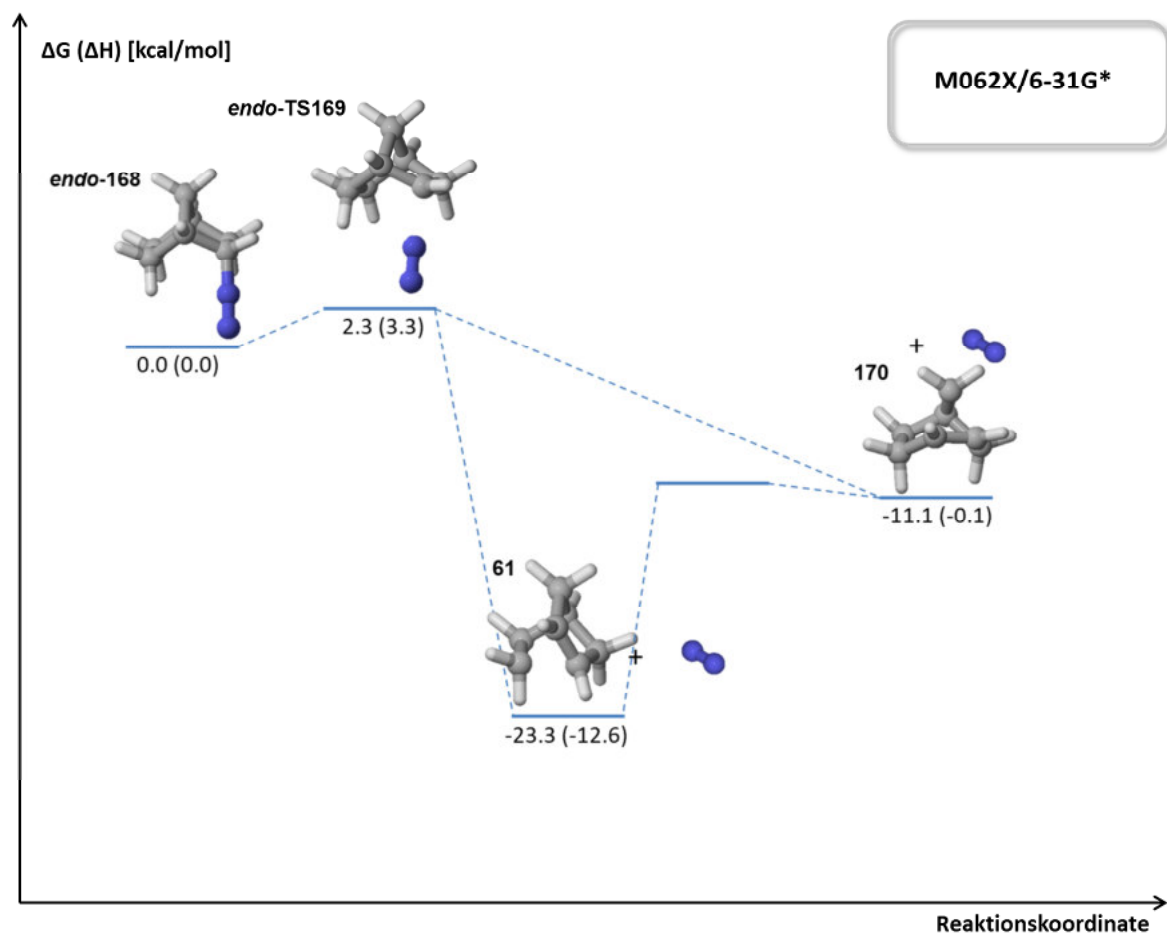


Abbildung 116: Reaktionskoordinatendiagramm der im Rahmen der PES-Scans und MD-Simulationen mit dem *endo*-2-Norbornyldiazoniumion **endo-168** beobachteten Spezies (M062X/6-31G*, Gasphase); der Übergangszustand, der Norbornyl- **61** und Norpinyli-Kation **170** auf der PES verknüpft, konnte durch separate Optimierung nicht lokalisiert werden

PES-Scan, *exo*-Diazonium, Gasphase

Die Berechnung der Potentialenergiefläche in der Umgebung der Dissoziation des *exo*-Übergangszustands **exo-TS169** erfolgte unter Verwendung derselben Scanparameter wie zuvor beim *endo*-Übergangszustand. Auch hier bildet die Topographie der erhaltenen PES das Ergebnis der BOMD-Simulationen ab (**Abbildung 113-a**), in dem der Übergangszustand das Diazonium-Ion im Grundzustand **exo-168** mit dem 2-Norbornyl-Kation **61** verknüpft, ein weiteres Produktminimum jedoch nicht unmittelbar zugänglich ist. Die resultierende PES ist in **Abbildung 117** dargestellt.

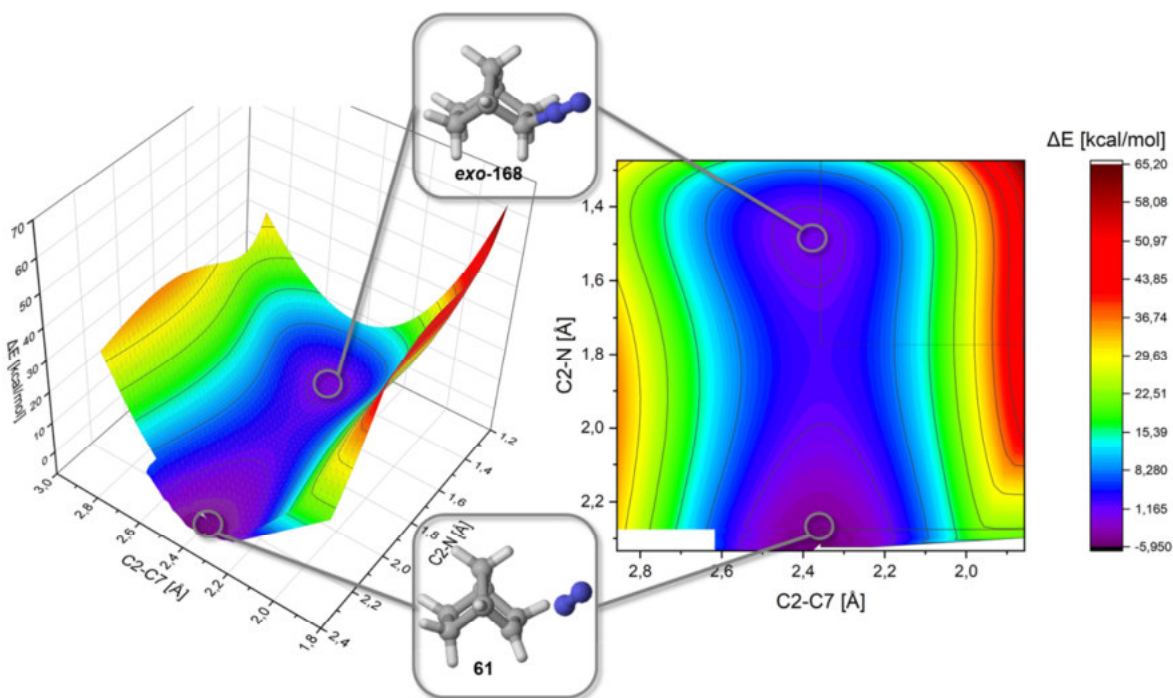


Abbildung 117: Potentialenergiefläche der Dissoziation von *exo*-2-Diazoniumnorbornan **exo-168** (M062X/6-31G*, Gasphase) als 3D- und Konturdarstellung; die PES weist nach erfolgter Dissoziation von N₂ lediglich ein konsekutives Minium auf, das zum 2-Norbornyl-Kation **61** gehört

4.7.2 Bornyl-Diazonium

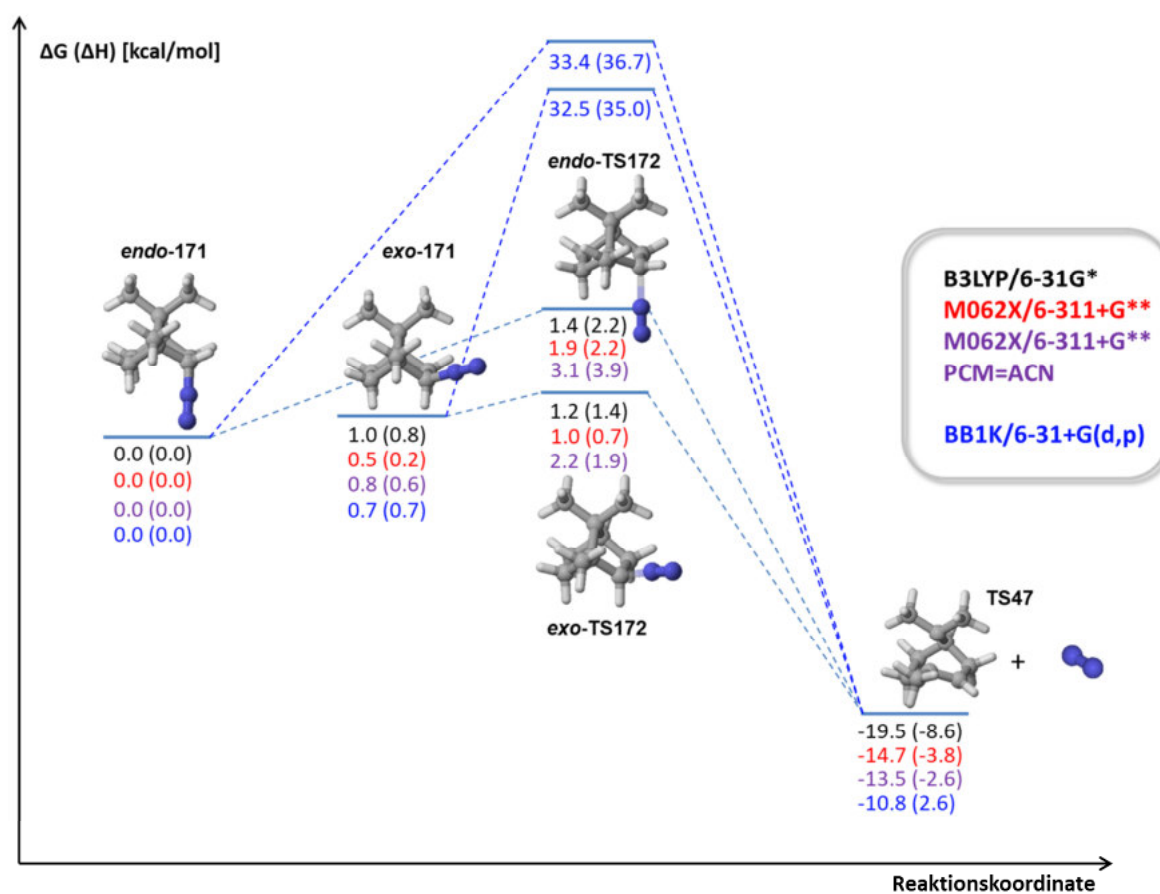


Abbildung 118: Reaktionskoordinatendiagramm für die Dissoziation der beiden epimeren 2-Bornyldiazoniumionen *endo*-171 und *exo*-171 zum 2-Bornyl-Kation TS47 und Stickstoff, berechnet auf verschiedenen computerchemischen Niveaus (siehe Abbildung); das Bornyl-Kation ist hier zur Orientierung dargestellt, die finalen IRC-Produkte der beiden Dissoziationsvorgänge sind in **Abbildung 119** und **Abbildung 123** zu finden

Wie zuvor schon für die Diazonium-Ionen mit Norbornylgerüst beschrieben, wurde auch der Dissoziationsvorgang der beiden C2-epimeren Bornyl-Diazoniumionen *endo*-171 und *exo*-171 unter Verwendung verschiedener theoretischer Niveaus computerchemisch analysiert. In **Abbildung 118** ist das entsprechende Reaktionskoordinatendiagramm des Vorgangs zu sehen. Die Aktivierungsenergien, die bei den Berechnungen erhalten wurden, sind in **Tabelle 17** aufgeführt. In diesem Fall wurde als Referenzpunkt für das Diagramm das *endo*-Diazonium-Ion gewählt.

Tabelle 17: berechnete Aktivierungsbarrieren der Dissoziation beider Bornyl-Diazoniumionen *endo*-171 und *exo*-171

Theoretisches Niveau	<i>endo</i> [kcal/mol]	<i>exo</i> [kcal/mol]
	$\Delta^\ddagger G$ ($\Delta^\ddagger H$)	$\Delta^\ddagger G$ ($\Delta^\ddagger H$)
B3LYP/6-31G*, Gasphase	1.4 (2.2)	0.3 (0.6)
M062X/6-311+G**, Gasphase	1.9 (2.2)	0.5 (0.5)
M062X/6-311+G**, PCM=ACN	3.1 (3.9)	1.4 (1.3)
BB1K/6-31+G(d,p), Gasphase	33.4 (36.7)	31.7 (34.2)

Wie beim analogen Norbornyl-System, ist die Aktivierungsbarriere des *endo*-Diazoniumions etwas höher als die der *exo*-Form, ausgehend von den Berechnungen mit M062X und B3LYP sind beide Vorgänge allerdings bereits bei Raumtemperatur zu erwarten. Anders als das Norbornyl-Kation **61**, stellt das hier freigesetzte Bornyl-Kation **TS47** selbst einen Übergangszustand dar. Hierbei fällt bereits wieder auf, dass mit dem B3LYP-Funktional die niedrigste Energie und mit BB1K ein deutlich höherer Energiewert erhalten wird. Besonders erheblich ist die Diskrepanz erneut bei der Höhe der Aktivierungsbarrieren des Dissoziationsvorgangs, wie zuvor schon für die Norbornyl-Diazoniumionen beobachtet wurde. Den Resultaten der Berechnungen mit dem BB1K-Funktional zufolge, würde die Dissoziation bei Raumtemperatur nicht freiwillig ablaufen, was erneut dafür spricht, dass dieses Funktional die Barrierehöhen im hier untersuchten Kontext überschätzt.

Die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) beider Dissoziationsvorgänge ergab zwei unterschiedliche Reaktionsprodukte. So wurde ausgehend von *endo*-**TS172** das Pinyll-Kation **51**, ausgehend von *exo*-**TS172** aber das Camphyl-Kation **48** als Endprodukt der Dissoziation identifiziert.

MD-Simulationen, *endo*-Diazonium, Gasphase

73 Trajektorien wurden ausgehend vom Übergangszustand der Dissoziation des *endo*-Diazoniumions mit Bornylgerüst *endo*-**TS172** berechnet. Bei allen ist zu Beginn eine Rückkehr in den Grundzustand des Diazonium-Ions zu sehen. Verglichen mit dem entsprechenden Norbornyl-Analogen *endo*-**TS169** erfolgt die Dissoziation des Teilchens noch seltener und zu späteren Zeitpunkten, auch wenn dies, ähnlich wie bei Norbornyl, über einen breiten Zeitraum geschieht. Insgesamt tritt Dissoziation innerhalb der untersuchten Zeitspanne lediglich bei 30% der Trajektorien auf, die anderen Simulationen enden beim Diazonium-Ion *endo*-**171**.

Bei den Simulationen, bei denen Dissoziation eintritt, lagert das Bornyl-Kation **TS47** in 82% der Fälle zum Pinyll-Kation **51**, dem IRC-Produkt dieser Transformation, um. Zwei der Trajektorien (entspricht einem Anteil von 9%) weisen eine Gerüstumlagerung zum Camphyl-Kation **48** auf, zwei weitere enden bei einer Bornyl-Struktur.

MD-Simulationen, *exo*-Diazonium, Gasphase

Wie zuvor bereits für das Norbornyl-Gerüst festgestellt, ist die Dissoziationsrate beim *exo*-Übergangszustand *exo*-**TS172** deutlich höher. Während 84% der Trajektorien innerhalb der ersten 90 fs unmittelbar vom ÜZ aus dissoziieren, verlaufen die übrigen Simulationen zum Diazonium-Grundzustand *exo*-**171**. Zwei dieser Trajektorien dissoziieren schließlich zu einem späteren Zeitpunkt zusätzlich, womit insgesamt in 88% der Fälle eine Dissoziation eintritt. Bei allen dieser Trajektorien folgt auf die Dissoziation eine Gerüstumlagerung zum Camphyl-Kation **48**, das hier das IRC-Produkt darstellt. Das Pinyll-Kation **51** bildet sich hingegen nicht.

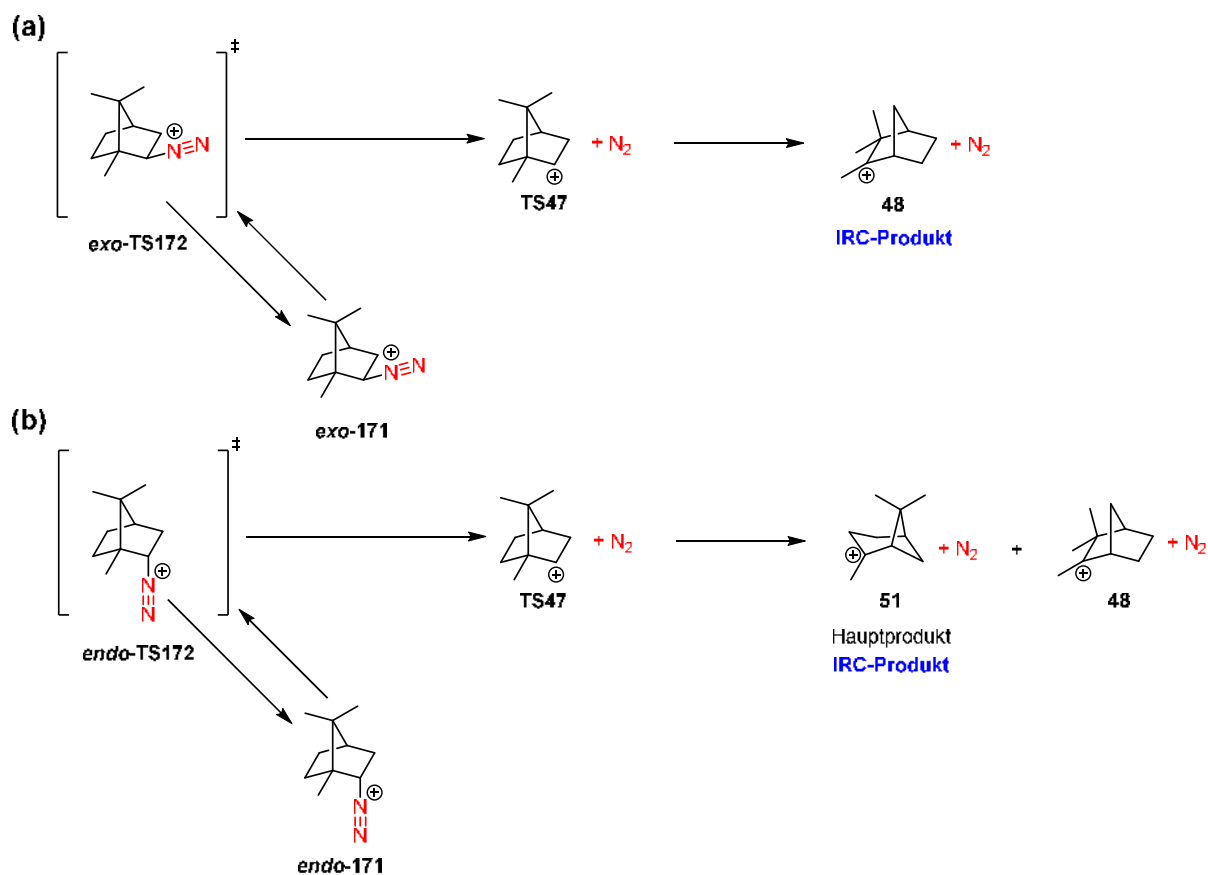


Abbildung 119: aus den BOMD-Simulationen abgeleitetes Reaktionsschema für Bornyl-Diazonium **172** ausgehend von den Übergangszuständen der Dissoziation in *exo*- (a) und *endo*-Konfiguration (b); das durch IRC-Rechnungen identifizierte Reaktionsprodukt ist jeweils gekennzeichnet

Das Reaktionsschema in **Abbildung 119** stellt eine mechanistische Zusammenfassung der in den MD-Simulationen beobachteten Transformationen dar. Die Konfiguration des Diazonium-Ions **171** mit Bornyl-Struktur hat prinzipiell die gleichen Auswirkungen auf Dissoziation und Gerüstumlagerungen wie zuvor für das Norbornyl-System beobachtet, allerdings erscheinen die Effekte weniger stark ausgeprägt. Dabei spielt möglicherweise der gegenüber dem Norbornyl-System schwächere nicht-klassische Charakter bzw. eine geringere Beteiligung der C6-C1-Bindung eine Rolle. So begünstigt zwar die *exo*-Konfiguration wiederum einen direkten, schnellen Dissoziationsvorgang, jedoch enden diesmal auch Trajektorien beim Diazonium-Grundzustand und es treten Dissoziationsereignisse zu späteren Simulationszeiten auf. Im Gegensatz zum Norbornyl-System dissoziieren 12% der Trajektorien überhaupt nicht. Auch beim *endo*-Übergangszustand **endo-TS172** dissoziieren im Vergleich zum Norbornyl-Analogon **endo-TS169** weniger Trajektorien. Ähnlich wie zuvor wird aber ausschließlich ausgehend vom *endo*-Diazonium-Ion ein zweites Umlagerungsprodukt gebildet. Da mit dem Bornyl-Gerüst durch die Umlagerungen thermodynamisch stabilere tertiäre Carbokationen aus den transienten sekundären Kationen entstehen, unterscheidet sich die Produktbildung von der Situation mit dem Norbornyl-Gerüst, bei dem unter den Umständen der Simulation kein stabiles Produktminimum existiert und das zweite Umlagerungsprodukt, das Norpinylium-Kation **170** in einem sehr flachen Bereich der PES lokalisiert ist.

Tabelle 18: Resultate der BOMD-Simulationen ausgehend von den Übergangszuständen der Dissoziation der epimeren Bornyl-Diazoniumionen *endo*-171 und *exo*-171

M062X/6-31G*, Gasphase	<i>endo</i> -TS172		<i>exo</i> -TS172	
	Dissoziation	Keine Diss.	Dissoziation	Keine Diss.
	30% (22)	70% (51)	88% (44)	12% (6)
Bornyl-Kation TS47	9% (2)	-	0% (0)	-
Pinyl-Kation 51	82% (18)	-	0% (0)	-
Camphyl-Kation 48	9% (2)	-	100% (44)	-

PES-Scan, *endo*-Diazonium, Gasphase

Zur Darstellung der Potentialhyperfläche für die Dissoziation des *endo*-Diazoniumbornyl-Kations *endo*-171 wurde neben dem Abstand von C-2 zum austretenden Stickstoffmolekül, zunächst der Abstand zwischen C-2 und C-7 ausgewählt, über den sich die Gerüstumlagerung zum Pinyl-Kation **51** am besten beschreiben lässt. Aufgrund des großen rechnerischen Umfangs und der Tatsache, dass die Berechnungen an zahlreichen Stellen infolge von Konvergenzproblemen fehlschlagen oder unsinnige Werte lieferten, wurde die Fläche in kleine Abschnitte unterteilt, die separat berechnet und anschließend zusammengefügt wurden. **Abbildung 120** zeigt die resultierende Gesamtoberfläche für den Dissoziationsprozess des Bornyl-*endo*-Diazoniumions mit diesen Scan-Parametern. Das Diazonium-Ion *endo*-171 stellt in seinem Grundzustand eine in drei Raumrichtungen von hohen Energiebarrieren umgebene Potentialmulde dar, die über eine niedrige Barriere ($\Delta^\ddagger G = 2.4$ kcal/mol), den Übergangszustand der Dissoziation, mit dem tieferliegenden Minimum des Pinyl-Kations **51** verknüpft ist ($\Delta_R G = -21.1$ kcal/mol, vgl. **Abbildung 123**), welches auch laut MD-Simulationen das Hauptprodukt der Reaktion darstellt. Dieses Minimum ist deutlich breiter und über eine flache und ebenfalls breite Barriere **TS173** mit einem weiteren Minimum, dem Terpinyl-Kation **103** verknüpft. Die Barriere entspricht dem Bindungsbruch zwischen C-1 und C-7. Auch wenn das Pinyl-Kation in direkter räumlicher Verknüpfung zum Edukt liegt, ist es anzunehmen, dass eine größere Anzahl von Teilchen nach Überwinden des Übergangszustands genügend Energie hat, um die zweite, relativ flache Barriere zu passieren. Es wird allerdings anhand dieser Darstellung nicht deutlich, auf welchem Wege es zur Bildung des zweiten Umlagerungsproduktes, des Camphyl-Kations **48** kommt. Im Gegensatz zu den analogen PES-Berechnungen mit den Norbornyl- und Fenchyl-Analoga (Abschnitt 4.7.1 und 4.7.3) gibt es zunächst keine Hinweise für eine Bifurkation bei der Dissoziation des Bornyl-*endo*-Diazoniumions.

Da anhand dieser Darstellung die Bildung des Camphyl-Kations **48** nicht eingeordnet werden kann, wurden zwei weitere Flächenscans mit dem C2-C6- (**Abbildung 121**, Mitte) beziehungsweise dem C1-C6-Atomabstand (**Abbildung 121**, links) als zweiter Parameter durchgeführt. Die resultierenden Potentialoberflächen beinhalten beide das gesuchte, zum Camphyl-Kation gehörende Minimum. Wie zuvor bereits beschrieben, traten auch hierbei, gerade im entscheidenden Bereich der Produktmulden, häufiger Probleme bei den Berechnungen auf.

Infolge dieser Konvergenzprobleme lässt sich nicht eindeutig identifizieren, ob lediglich ein Reaktionspfad vom Diazoniumion **endo-171** zum Pinyll-Kation **51** existiert und das Camphyl-Kation **48** in einem weiteren oder alternativen Reaktionsschritt unter Beteiligung eines weiteren Übergangszustands gebildet wird, oder ob auch hier eine Bifurkation nach Durchlaufen des Übergangszustands der Dissoziation vorliegt.

Infolge der beschriebenen Schwierigkeiten, die Dissoziation und die Gerüstumlagerungsprodukte auf der Potentialhyperfläche des *endo*-2-Bornyldiazoniumions **endo-171** anhand zweier Atomabstände abzubilden, wurde ein weiterer PES-Scan durchgeführt, bei welchem der aus den Atomen C6, C2 und C1 bestehende Winkel als zweiter Scanparameter neben dem C2-N-Abstand fungiert. Die so berechnete Potentialenergiefläche ist in **Abbildung 122** zu sehen.

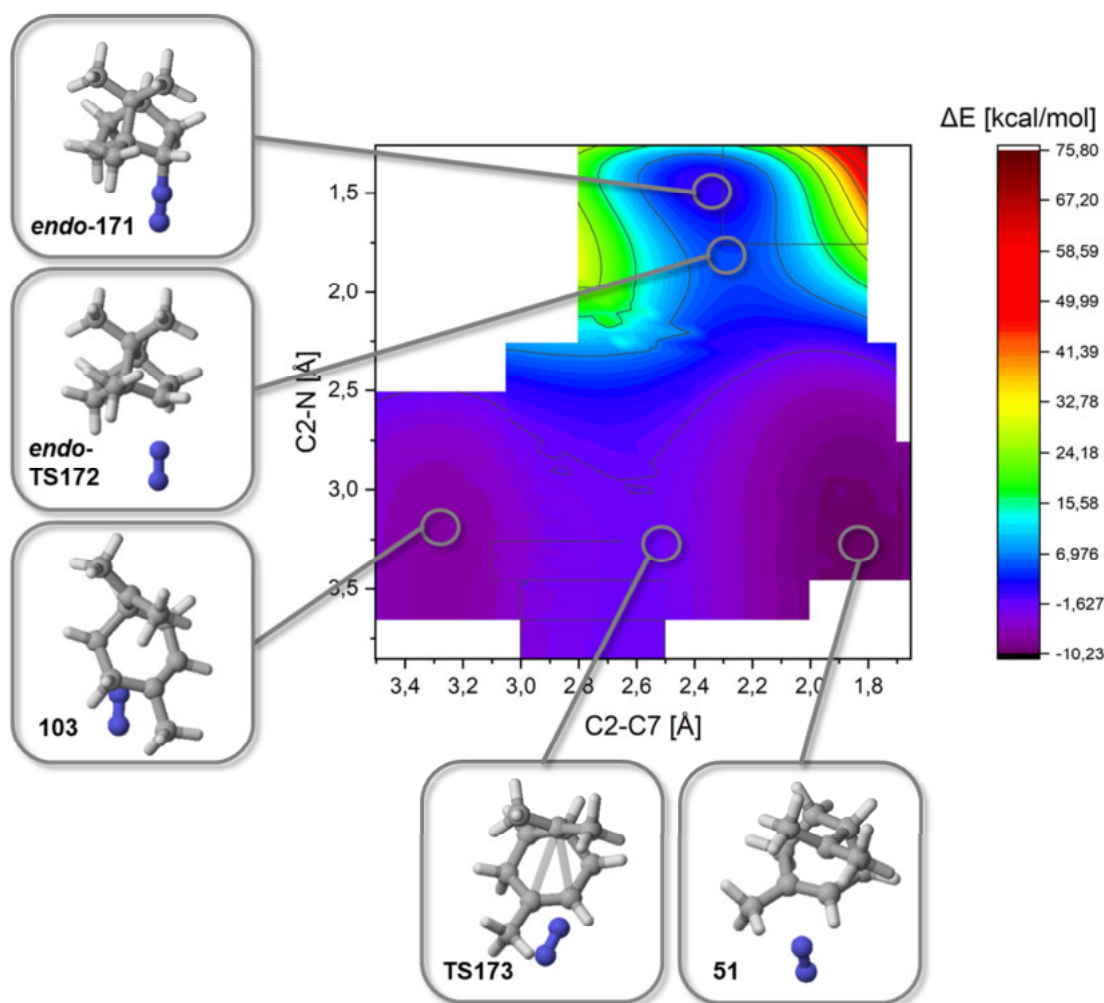


Abbildung 120: Potentialenergiefläche der Dissoziation von *endo*-2-Bornyldiazonium **endo-171** (M062X/6-31G*, Gasphase) als Konturdarstellung; die PES weist keine Anzeichen für eine Bifurkation auf, das zweite IRC-Produkt des Bornyl-Kations **TS47**, das Camphyl-Kation **48** wird nicht beobachtet

Die bei Verwendung des C6-C2-C1-Winkels als zweiten Scanparameter erhaltene Fläche beinhaltet nun beide gesuchten Umlagerungsprodukte des Bornyl-Gerüsts als Produktminima, die, in Übereinstimmung mit den Resultaten der MD-Simulationen, prinzipiell ausgehend vom selben Übergangszustand zugänglich sind. Konvergenzprobleme in der Umgebung der Produktmulden wie bei den vorherigen Scans (**Abbildung 121** links und Mitte) traten nicht auf.

Damit konnte auch hier eine mögliche Bifurkation für die Dissoziation des *endo*-Diazoniumions **endo-171** identifiziert werden. Im Vergleich mit den nahezu symmetrisch zum Übergangszustand positionierten Produktminima auf den berechneten Oberflächen von Fenchyl- und Norbornyl-Diazonium liegt hier allerdings eine diesbezüglich stark verschobene, asymmetrische Situation vor. So findet sich das Hauptlagerungsprodukt der BOMD-Simulationen, das Pinyll-Kation **51**, in direkter Linie zum Übergangszustand der Dissoziation und somit dem Edukt, was zunächst einmal weitestgehend dem klassischen (der TST genügenden) Modell einer Abfolge von Edukt, Übergangszustand und Produkt entspricht. Dies war auch mit dem C2-C6- bzw. C1-C6-Abstand als Darstellungsparameter bereits beobachtet worden, es handelt sich also nicht um eine Eigenschaft speziell dieser dreidimensionalen Darstellung. Das zum zweiten Gerüstlagerungsprodukt, dem Camphyl-Kation **48** gehörige Potentialminimum ist recht weit von dieser Zentrallinie verschoben (siehe **Abbildung 122**), dennoch aber prinzipiell nach Durchlaufen des ersten Übergangszustands unmittelbar zugänglich, sofern eine Trajektorie die entsprechende Bewegungsrichtung aufweist. Hier sind dynamische Einflussfaktoren möglicherweise entscheidend für die Steuerung der Produktselektivität.

Interessanterweise ähnelt das Verhältnis der beiden Umlagerungsprodukte zueinander in den MD-Simulationen dem Verhältnis der Produkte bei den entsprechenden Simulationen mit dem Fenchyl-Gerüst (vgl. Abschnitt 4.7.4), obwohl den beiden Vorgängen offenbar sehr unterschiedliche PES-Topographien zugrundeliegen.

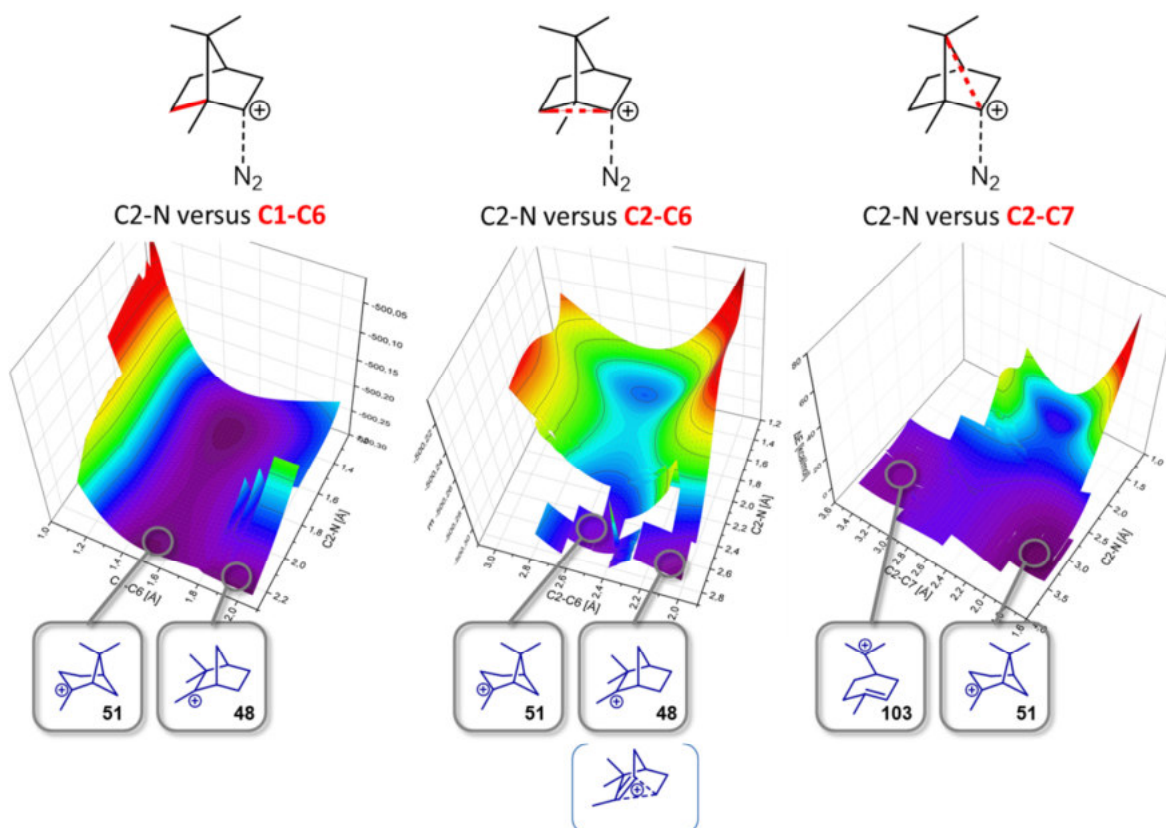


Abbildung 121: Darstellungen verschiedener Potentialhyperflächenscans der Dissoziation von *endo*-2-Bornyldiazonium **endo-171** (M062X/6-31G*, Gasphase) mit unterschiedlichen Bindungslängen und Atomabständen als Scanparameter;

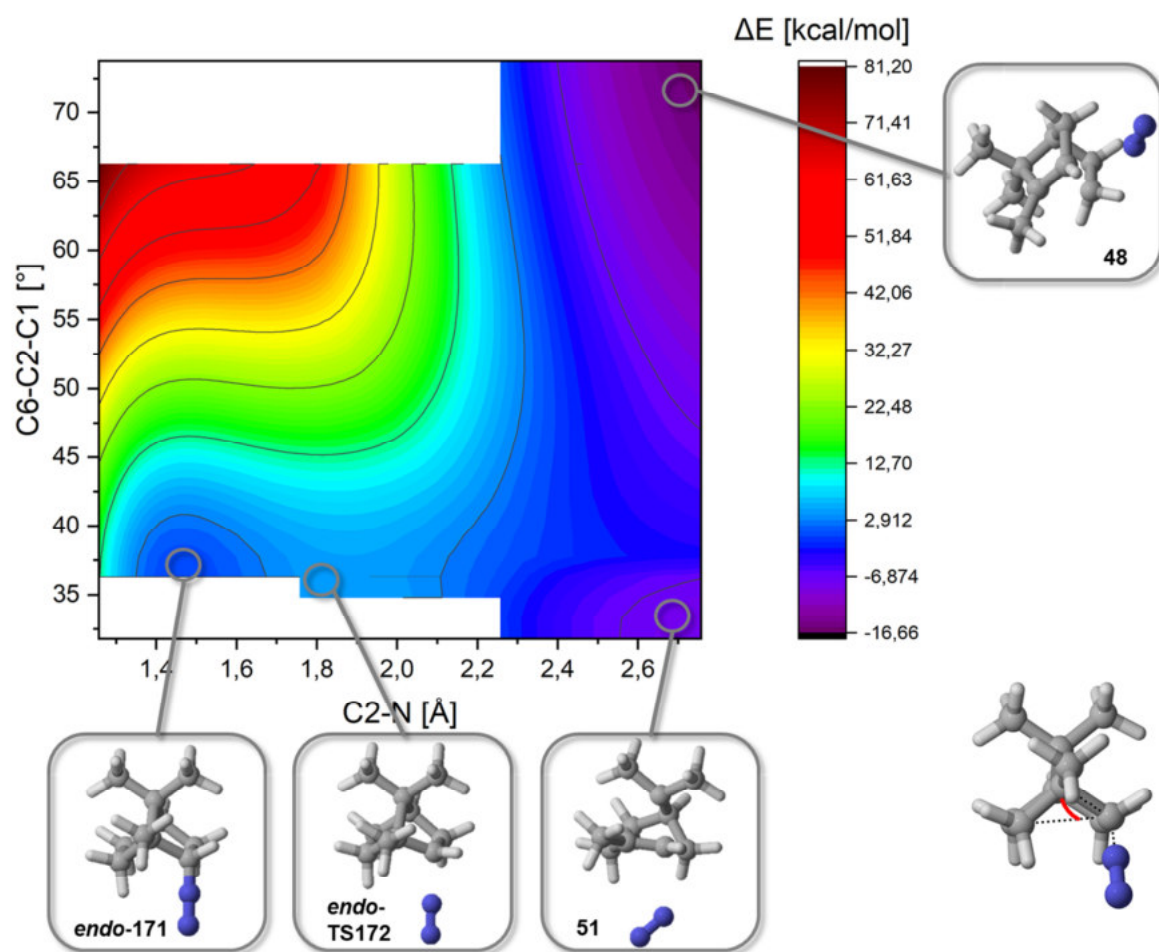


Abbildung 122: Potentialhyperfläche der Dissoziation des *endo*-2-Bornyldiazoniumions *endo*-**171**, dargestellt anhand des C6-C2-C1-Winkels in Abhängigkeit vom Dissoziationsfortschritt der C2-N-Bindung (M062X/6-31G*, Gasphase)

Dieses Beispiel illustriert die Problematik, die die Reduktion eines n-dimensionalen Sachverhalts auf eine dreidimensionale Darstellung mit sich bringt. Die Parameter, mit deren Hilfe es möglich war, die Bifurkationen auf den PES der Norbornyl- und Fenchyl-*endo*-Diazoniumionen abzubilden, eignen sich bei dem Bornyl-Analogon **171** nicht oder nur bedingt.

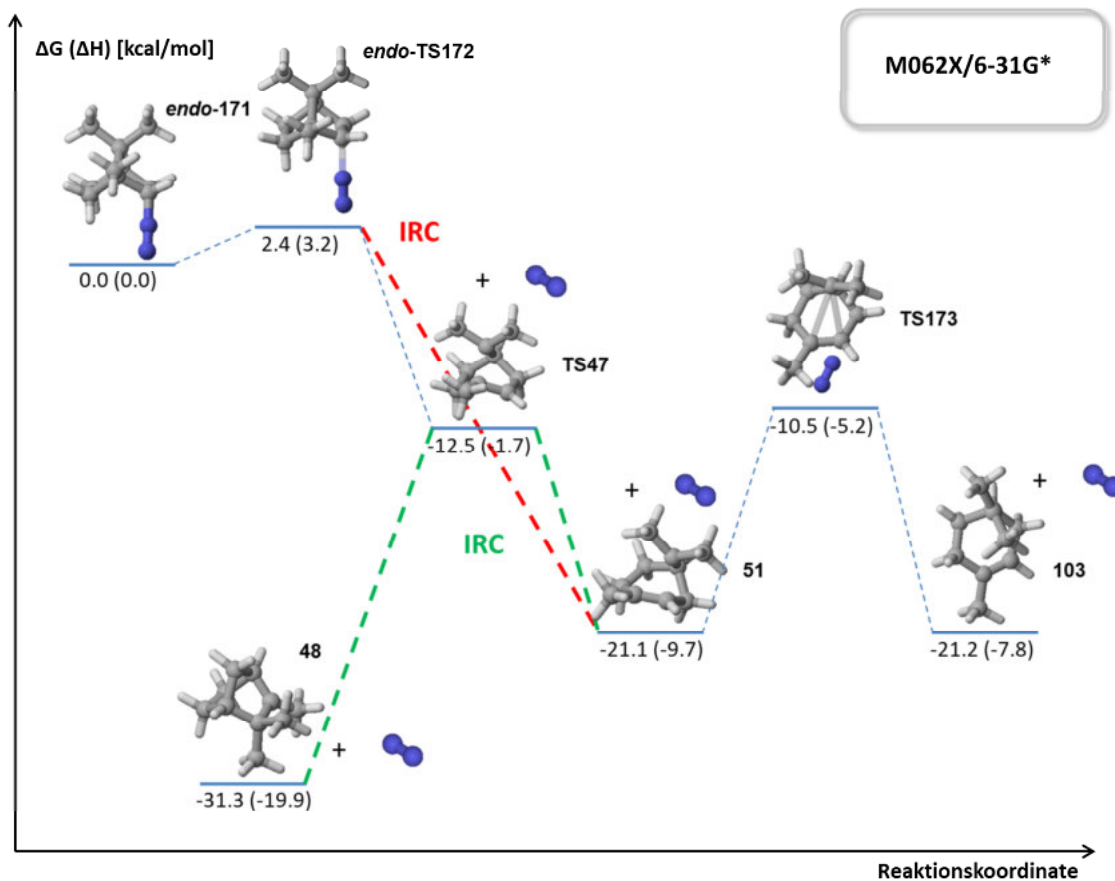


Abbildung 123: Reaktionskoordinatendiagramm der im Rahmen der PES-Scans und MD-Simulationen mit dem *endo*-2-Bornyldiazoniumion **endo-171** beobachteten Spezies (M062X/6-31G*, Gasphase); der IRC-Pfad des Bornyl-Kations **TS47** als Übergangszustand wurde grün hervorgehoben, der IRC-Pfad des Dissoziationsvorgangs via **endo-TS172** ist rot markiert

PES-Scan, *exo*-Diazonium, Gasphase

Die Potentialhyperfläche des entsprechenden *exo*-Diazoniumions **exo-171** wurde in gleicher Weise berechnet. Als Parameter für die dreidimensionale graphische Darstellung wurden die bei der Dissoziation gebrochene Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung, sowie der Abstand zwischen C-2 und C-6 als Maß für die Gerüstumlagerung des resultierenden Kations gewählt. Hierbei zeigt sich, dass das zum Diazonium-Ion gehörige Minimum über einen niedrig-liegenden Übergangszustand in direkter Linie mit der zum Camphyl-Kation **48** gehörenden Potentialmulde verknüpft ist. Dies entspricht gleichermaßen dem Resultat der MD-Simulationen und der IRC-Berechnung, denen zufolge Camphyl das einzige Umlagerungsprodukt des Kations darstellt.

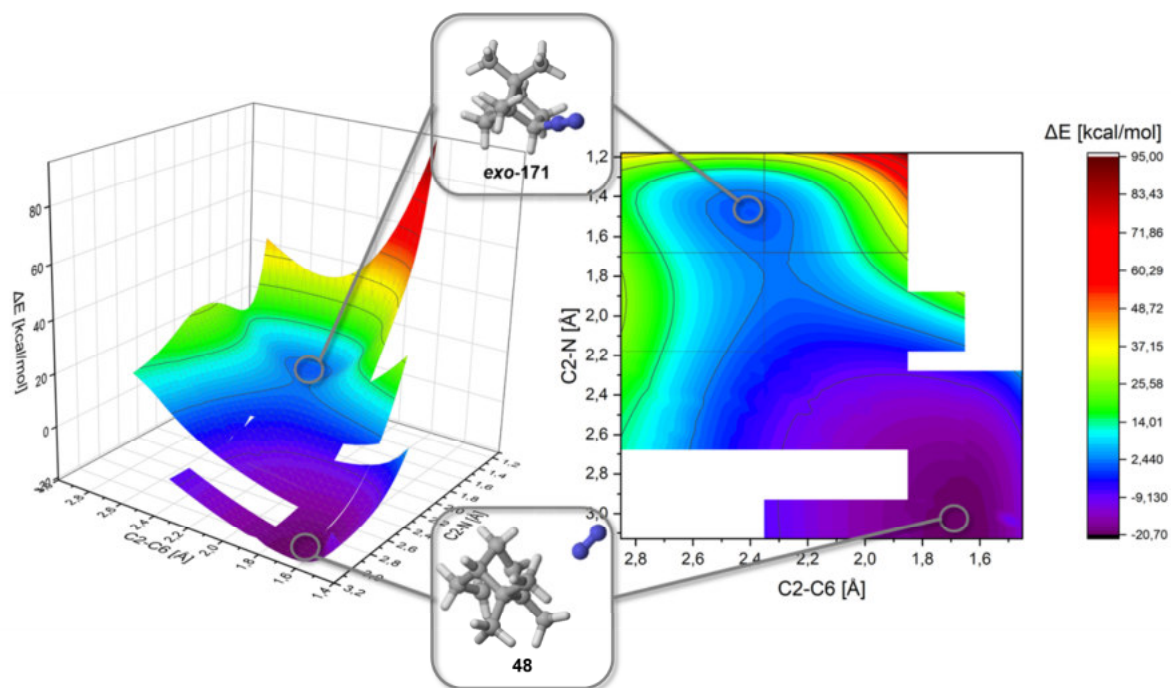


Abbildung 124: Potentialenergiefläche der Dissoziation von *exo*-2-Diazoniumbornan **exo-171** (M062X/6-31G*, Gasphase) als 3D- und Konturdarstellung; die PES weist nach erfolgter Dissoziation von N₂ lediglich ein konsekutives Minimum auf, das zum IRC-Produkt Camphyl-Kation **48** gehört

4.7.3 Fenchyl-Diazonium

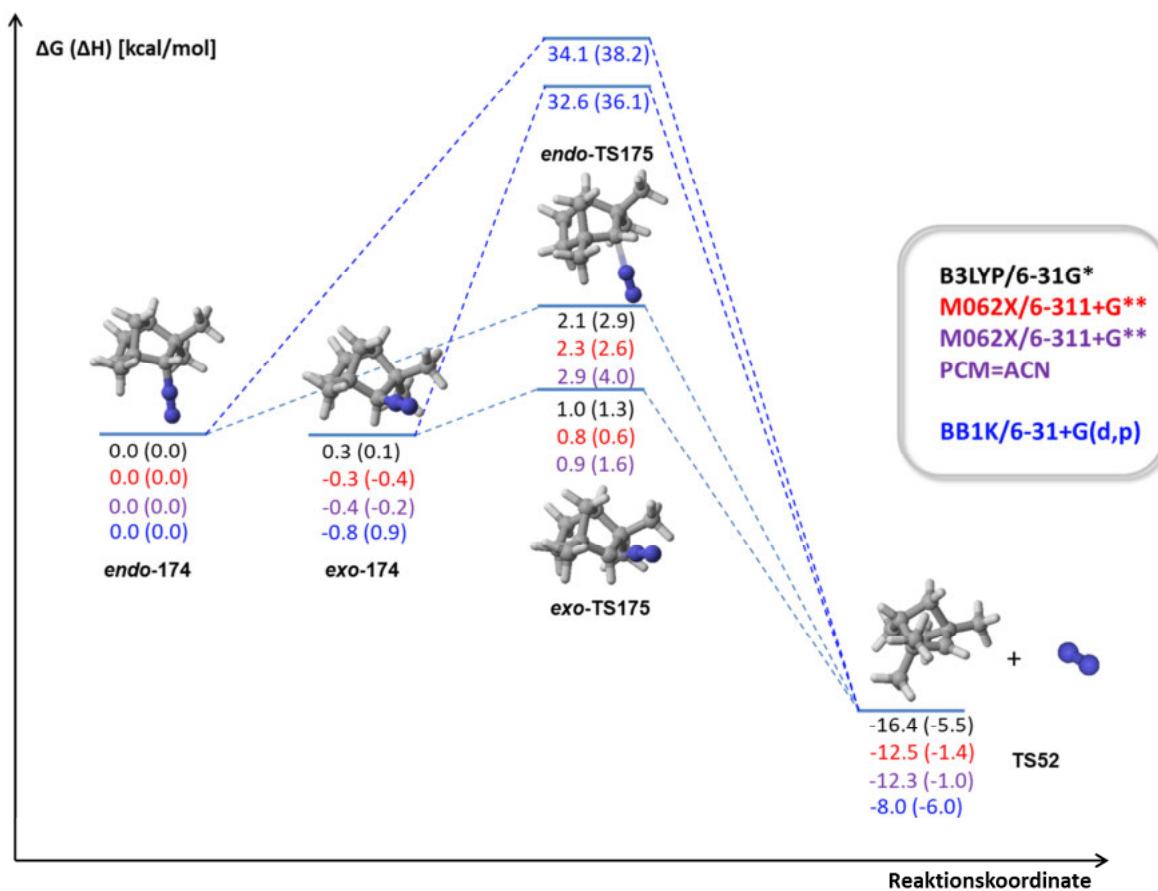


Abbildung 125: Reaktionskoordinatendiagramm für die Dissoziation der beiden epimeren 2-Fenchyldiazoniumionen *endo-174* und *exo-174* formal zum 2-Fenchyl-Kation *TS52* und Stickstoff, berechnet auf verschiedenen computerchemischen Niveaus (siehe Abbildung); das Fenchyl-Kation ist hier zur Orientierung dargestellt, die finalen IRC-Produkte der beiden Dissoziationsvorgänge sind in **Abbildung 126** und **Abbildung 128** zu finden

Die beiden epimeren Fenchyl-Diazoniumionen *endo-174* und *exo-174* wurden unter Verwendung derselben theoretischen Niveaus untersucht, wie zuvor die entsprechenden Bornyl- und Norbornyl-Spezies. In **Abbildung 125** ist das Reaktionskoordinatendiagramm des Dissoziationsvorgangs zu sehen. Die Aktivierungsenergien, die bei den Berechnungen erhalten wurden, sind in **Tabelle 19** aufgeführt. Wie zuvor wurde als Referenzpunkt für das Diagramm das *endo*-Diazonium-Ion gewählt.

Tabelle 19: auf verschiedenen theoretischen Niveaus berechnete Aktivierungsenergien der Dissoziation der epimeren Fenchyldiazoniumionen *endo-174* und *exo-174*

Theoretisches Niveau	<i>endo</i> [kcal/mol]	<i>exo</i> [kcal/mol]
	$\Delta^\ddagger G$ ($\Delta^\ddagger H$)	$\Delta^\ddagger G$ ($\Delta^\ddagger H$)
B3LYP/6-31G*, Gasphase	2.1 (2.9)	0.7 (1.2)
M062X/6-311+G**, Gasphase	2.3 (2.6)	1.1 (1.0)
M062X/6-311+G**, PCM=ACN	2.9 (4.0)	1.2 (1.8)
BB1K/6-31+G(d,p), Gasphase	34.1 (38.2)	33.4 (35.2)

Wie bei den beiden anderen Systemen, ist die Aktivierungsbarriere für die Dissoziation des *endo*-Diazoniumions etwas höher als die der *exo*-Form. Ausgehend von den Ergebnissen der Berechnungen mit M062X und B3LYP sind beide Vorgänge erneut bereits bei Raumtemperatur zu erwarten. Besonders groß ist abermals der Unterschied in der Höhe der Aktivierungsbarrieren des Dissoziationsvorgangs, wenn das BB1K-Funktional verwendet wurde. Den Resultaten der Berechnungen mit diesem Funktional zufolge, würde die Dissoziation bei Raumtemperatur auch hier nicht freiwillig ablaufen. Ebenso wie bei den analogen Berechnungen mit Norbornyl- und Fenchyl-Gerüst ist daher unter Berücksichtigung der experimentellen Befunde anzunehmen, dass die mit dem BB1K-Funktional erhaltenen Energiebarrieren zu hoch liegen.

Die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) ausgehend von *endo*-TS175 und *exo*-TS175 zeigte einen bemerkenswerten Unterschied zu den strukturell analogen Bornyl-Systemen auf: sowohl *endo*- als auch *exo*-Übergangszustand führen zu demselben Umlagerungsprodukt, dem α -Fenchyl-Kation **53**. Anders als bei den Bornyl-Diazoniumionen hat die Konfiguration an C2 hier keine Auswirkung auf das Endprodukt des IRC.

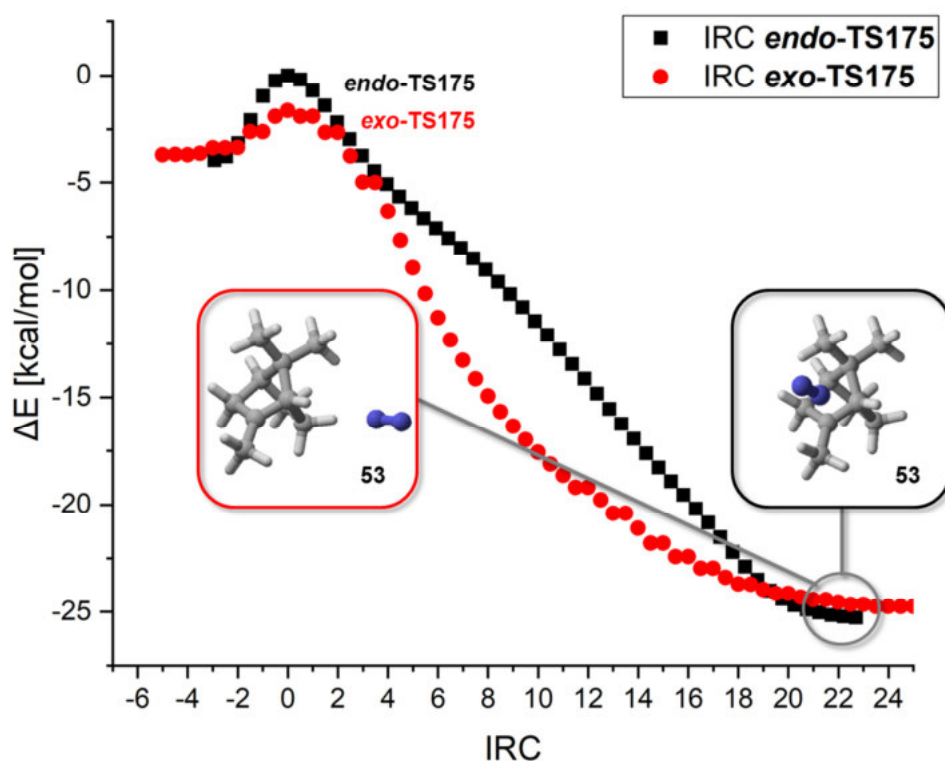


Abbildung 126: berechnete intrinsische Reaktionskoordinaten (IRC, B3LYP/6-31G*, Gasphase) beider Übergangszustände der Dissoziation ausgehend von den epimeren Fenchyl-Diazoniumionen **174**; beide IRC-Pfade führen hier zum selben Umlagerungsprodukt, dem α -Fenchyl-Kation **53**, die Energiewerte sind in Relation zu *endo*-TS175 angegeben

MD-Simulationen, *endo*-Diazonium, Gasphase

Verglichen mit Norbornyl- und Bornyl- verhält sich das Fenchyl-*endo*-Diazonium-Ion *endo*-**174** anders bezüglich der Dissoziation, was möglicherweise unter anderem sterische Gründe hat. So findet in 88% der Simulationen eine Dissoziation des Diazonium-Teilchens statt. Diese erfolgt zudem innerhalb kurzer Zeiten (bis \approx 75 fs) und unmittelbar von der Übergangszustandsstruktur

aus, ähnlich wie sonst für die *exo*-Diazonium-Ionen beobachtet. Die übrigen Trajektorien verlaufen zum Diazonium-Ion. Von den 44 Fällen, in denen Dissoziation auftritt, lagern 39 Trajektorien zu einer Pinyll-artigen Struktur **51** um, 5 Trajektorien bilden dagegen α -Fenchyl **53**. Das entspricht einem Verhältnis von 89% Pinyll und 11% α -Fenchyl. Wie schon mit dem Bornyl-Gerüst, werden auch hier ausgehend vom *endo*-ÜZ **endo-TS175** zwei denkbare Umlagerungsprodukte gefunden.

Bemerkenswert ist hierbei allerdings, dass das Hauptprodukt der Simulationen nicht das durch die IRC-Berechnung vorhergesagte Reaktionsprodukt ist, die Ergebnisse der MD-Simulationen also im Widerspruch zum vorhergesagten, thermodynamisch bevorzugten Hauptprodukt der Reaktion stehen. Damit ist eine der Voraussetzungen für das Vorhandensein einer dynamisch-gesteuerten Bifurkation des Reaktionspfades gemäß der in Abschnitt 1.1.1 vorgestellten Definition gegeben.

MD-Simulationen, *endo*-Diazonium, PCM=ACN

Um einen möglichen Lösungsmiteleinfluss auf Dissoziation und Umlagerungsvorgänge zu untersuchen, wurden für das Fenchyl-System zusätzliche MD-Simulationen mit dem *endo*-Diazoniumfenchyl-ÜZ **endo-TS175** unter Verwendung des PC-Modells mit den Parametern für Acetonitril zur Simulation einer Lösungsumgebung durchgeführt. Die Verwendung des Lösungsmittelmodells wirkte sich dabei vor allem auf das Dissoziationsverhalten aus. Im betrachteten Zeitraum weisen nurmehr 60% der Trajektorien eine Dissoziation des Diazoniumteilchens auf. Während die Abspaltung von Stickstoff bei der Mehrheit der Trajektorien zwar nach wie vor nach kurzer Zeit (50-75 fs) erfolgt, gibt es nun auch Fälle, bei denen Dissoziation erst zu späteren Simulationszeiten (bis 325 fs nach Simulationsbeginn) und ausgehend vom Diazonium-Ion passiert. Was die Umlagerungsprodukte betrifft, scheint das Produktverhältnis aber erhalten zu bleiben. So bilden 26 Trajektorien (87% der Simulationen mit Dissoziation) das Pinyll-Kation **51** und nur 4 Trajektorien das IRC-Produkt α -Fenchyl-Kation **53** (13%). Um hierbei eine Tendenz ausmachen zu können, bedürfte es ansonsten weiterer Simulationen/einer größeren Anzahl Trajektorien.

MD-Simulationen, *exo*-Diazonium, Gasphase

Die MD-Simulationen mit der *exo*-Diazonium-Struktur **exo-TS175** zeigen umgekehrt eine weniger ausgeprägte Dissoziationsneigung als die mit der *endo*-Form. In lediglich 68% der Fälle tritt Dissoziation auf, die je nach Zeitpunkt sowohl direkt vom Übergangszustand aus, als auch zunächst über das Diazonium-Ion **exo-174** geschieht. Dabei verteilen sich die Ereignisse über den gesamten betrachteten Zeitraum, wie mit Norbornyl- und Bornyl-Grundgerüst für die *endo*-Übergangszustände gefunden. Trotzdem wird hier, wie mit allen anderen *exo*-Strukturen, nur ein einziges Umlagerungsprodukt beobachtet. Sämtliche Trajektorien, bei denen eine Dissoziation erfolgt, enden im Einklang mit der IRC-Berechnung beim α -Fenchyl-Kation **53**, das ebenfalls denkbare Pinyll-Kation **51** wird nicht gefunden.

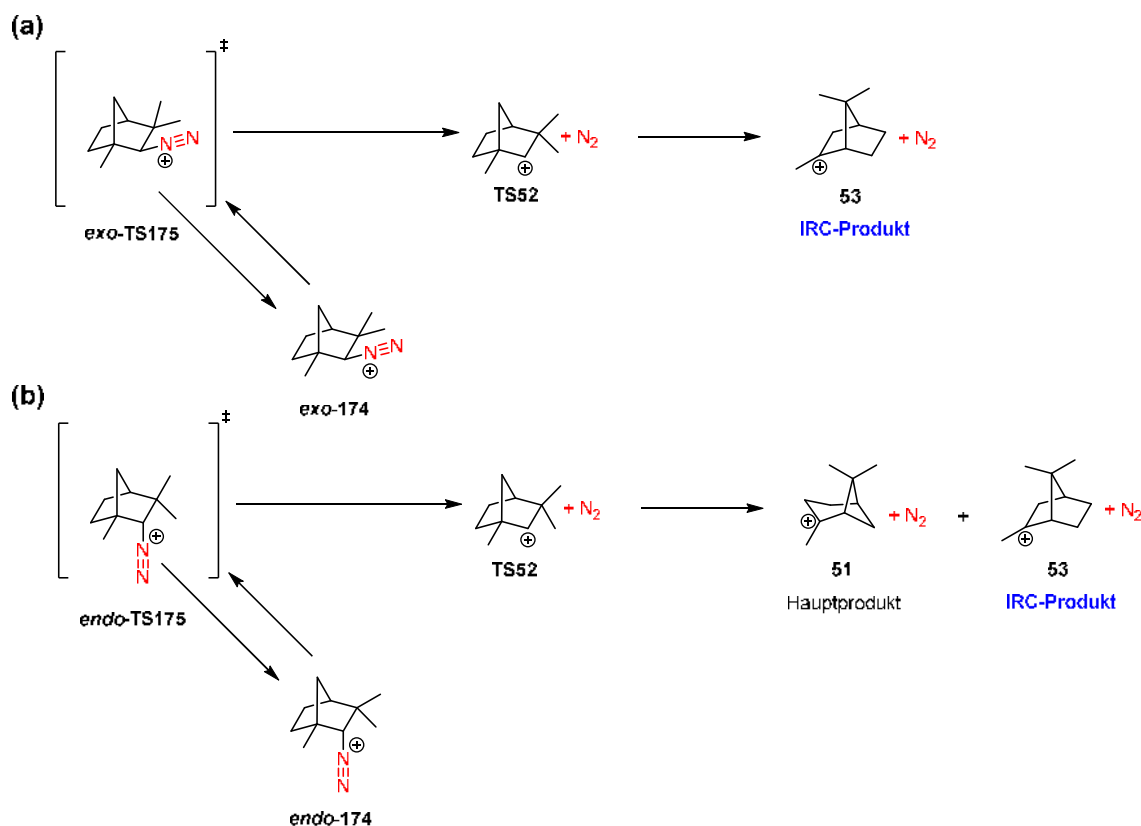


Abbildung 127: aus den BOMD-Simulationen abgeleitetes Reaktionsschema für Fenchyl-Diazonium **174** ausgehend von den Übergangszuständen der Dissoziation in *exo*- (a) und *endo*-Konfiguration (b); das durch IRC-Rechnungen identifizierte Reaktionsprodukt ist jeweils gekennzeichnet; hierbei fällt auf, dass das Hauptprodukt der Simulationen mit dem *endo*-konfigurierten Ion nicht mit dem berechneten IRC-Produkt dieses Vorgangs übereinstimmt

Bezüglich des Produktspektrums zeigt auch das Fenchyl-Diazoniumion **174** das Bild, das auf Grundlage der Ergebnisse aus den Simulationen mit den Norbornyl- und Bornyl-Analoga zu erwarten wäre. So ist ein zweites Umlagerungsprodukt nur ausgehend von der C2-*endo*-Konfiguration im Übergangszustand **endo-TS175** zugänglich, während das *exo*-konfigurierte Ion nur ein einziges Produkt liefert (**Abbildung 127**). Für den Dissoziationsprozess hingegen wird eine gegenüber den anderen beiden untersuchten Beispielen umgekehrte Tendenz beobachtet. So tritt Dissoziation im betrachteten Simulationszeitraum für das *endo*-Diazoniumion hier häufiger auf als mit der entsprechenden *exo*-Konfiguration. Es ist wahrscheinlich, dass die Sterik des Fenchyl-Gerüsts dabei eine maßgebliche Rolle spielt, ebenso aber elektronische Effekte benachbarter Gruppen.

Tabelle 20: Resultate der BOMD-Simulationen ausgehend von den Übergangszuständen der Dissoziation der epimeren Fenchyl-Diazoniumionen **endo-TS175** und **exo-TS175**

M062X/6-31G*, Gasphase	<i>endo</i> -TS175		<i>exo</i> -TS175	
	Dissoziation	Keine Diss.	Dissoziation	Keine Diss.
Fenchyl-Kation TS52	88% (44)	12% (6)	68% (34)	32% (16)
Pinyl-Kation 51	0% (0)	-	0% (0)	-
α -Fenchyl-Kation 53	11% (5)	-	100% (34)	-

PES-Scan, *endo*-Diazonium, Gasphase

Ein fast symmetrisches Bild bietet sich bei der dreidimensionalen graphischen Darstellung des Potentialhyperflächen-Scans des Fenchyl-*endo*-Diazoniumions **endo-174** bezüglich seiner Dissoziation. Anders als beim Bornyl-Analogen **endo-TS175** sind hier ausgehend vom ersten Übergangszustand unmittelbar zwei Produktminima, das Pinyli-Kation **51** und das energetisch tieferliegende α -Fenchyl-Kation **53** zugänglich. Auf dem Bergrücken zwischen dem Übergangszustand der Dissoziation und den beiden Produktmulden findet sich das Fenchyl-Kation **TS52** in Dissoziationsrichtung als transiente Struktur, beziehungsweise, orthogonal dazu ausgerichtet, als zweiter Übergangszustand, der die beiden Produkttäler mit einander verknüpft. Dies deutet, wie in Abschnitt 1.1.1 beschrieben, darauf hin, dass hier eine Reaktionspfad-Bifurkation vorliegt, da ausgehend von einem Übergangszustand (der Dissoziation des Diazoniumions) ein direkter Zugang zu zwei möglichen Produkten besteht. Eine ähnliche Situation fand sich bereits mit dem analogen Norbornyl-Diazoniumion **endo-168** (Abschnitt 4.7.1). Das im Rahmen der MD-Simulationen mit **endo-TS175** beobachtete Produktverhältnis, bei dem das thermodynamisch weniger stabile nicht-IRC-Produkt Pinyli **51** stark bevorzugt wird, lässt sich anhand der Topographie der PES nicht hinreichend begründen, da diese in der Umgebung der Dissoziationsbarriere nahezu symmetrisch ist. Dieser Befund stützt den Verdacht, dass ein dynamischer Effekt die Produktverteilung steuert.

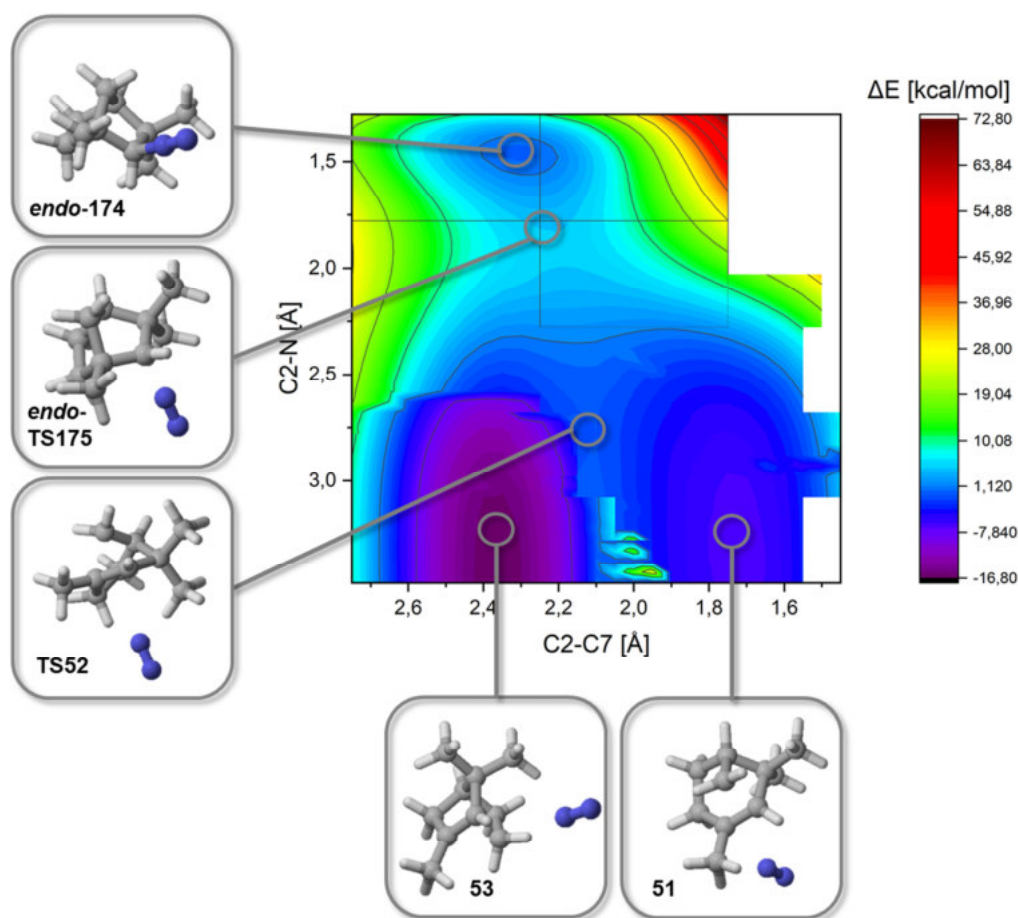


Abbildung 128: Potentialenergiefläche der Dissoziation von *endo*-2-Fenchyldiazonium **endo-174** (M062X/6-31G*, Gasphase) als Konturdarstellung und Geometrien stationärer Punkte; die PES weist nach erfolgter Dissoziation von N₂ eine Bifurkation bezüglich α -Fenchyl- **53** und Pinyli-Kation **51** auf

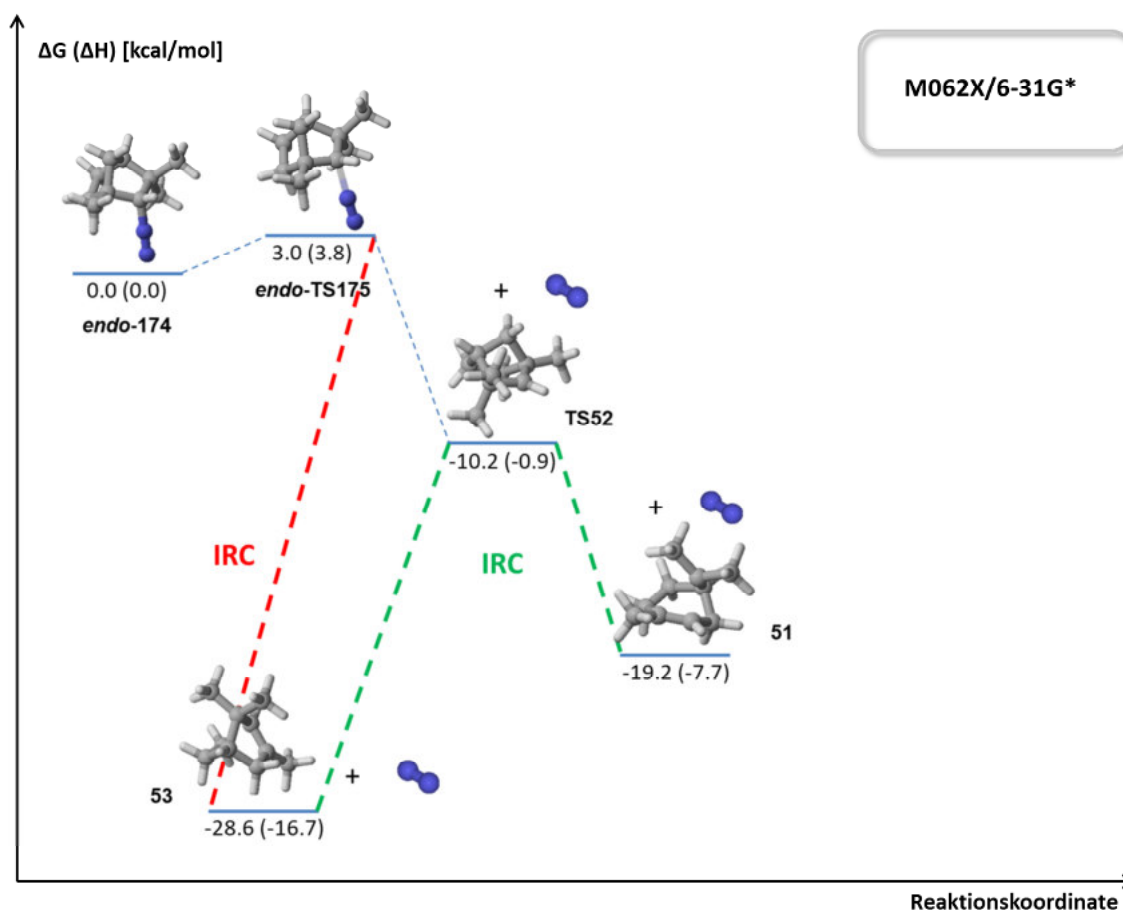


Abbildung 129: Reaktionskoordinatendiagramm der im Rahmen der PES-Scans und MD-Simulationen mit dem *endo*-2-Fenchyldiazoniumion ***endo-174*** beobachteten Spezies (M062X/6-31G*, Gasphase); der IRC-Pfad des Fenchyl-Kations **TS52** als Übergangszustand wurde grün hervorgehoben, der IRC-Pfad des Dissoziationsvorgangs via ***endo-TS175*** ist rot markiert

PES-Scan, *exo*-Diazonium, Gasphase

Der Dissoziation des entsprechenden *exo*-Diazoniumions ***exo-174*** liegt eine ähnliche Potentialhyperfläche zugrunde wie dem Bornyl-*exo*-Diazoniumion ***exo-171***. Das Edukt-Minimum ist über eine niedrige Barriere in direkter Linie mit dem zum α -Fenchyl-Kation **53** gehörigen Minimum verknüpft (**Abbildung 130**), was mit den Ergebnissen der korrespondierenden BOMD-Simulationen sowie der IRC-Berechnung in Einklang steht.

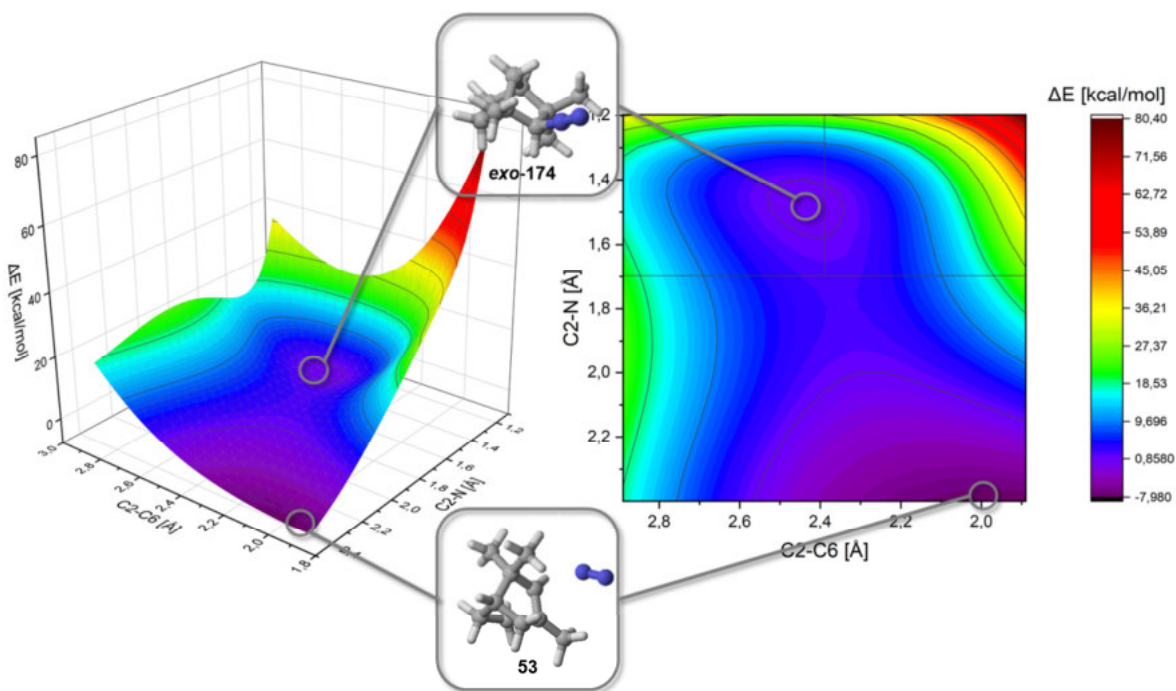


Abbildung 130: Potentialenergiefläche der Dissoziation von *exo*-2-Diazoniumfenchan **exo-174** (M062X/6-31G*, Gasphase) als 3D- und Konturdarstellung; die PES weist nach erfolgter Dissoziation von N₂ lediglich ein konsekutives Minimum auf, das zum IRC-Produkt α -Fenchyl-Kation **53** gehört

4.7.4 Vergleich der Reaktivität von Norbornyl-, Fenchyl- und Bornyl-Diazoniumionen

Tabelle 21 gibt einen Überblick über die Resultate der BOMD-Simulationen aller sechs untersuchten Diazoniumionen. Der Vergleich macht deutlich, dass alle *endo*-Übergangszustände eine deutliche Präferenz für die Umlagerung zum Pinylnyl- **51** (bzw. Norpinylnyl- **170**) Gerüst aufweisen. Die Verhältnisse der beiden beobachteten Umlagerungsprodukte sind bei Bornyl- und Fenchyl-Gerüst dabei sehr ähnlich, beim Norbornyl-System finden Umlagerungsprozesse innerhalb der Simulationszeit wiederholt statt, sodass sich ein derartiges Verhältnis nicht eindeutig bestimmen lässt. Ebenso einheitlich ist festzustellen, dass alle *exo*-Ionen ausschließlich ein Umlagerungsprodukt bilden, nämlich jenes, das ausgehend von der analogen *endo*-Spezies den geringeren Anteil ausmacht. Größere Unterschiede zeigen sich beim Dissoziationsverhalten der Diazoniumionen. Mit dem Norbornyl-Gerüst dissoziieren alle Trajektorien ausgehend von der *exo*-Konfiguration und exakt die Hälfte der Trajektorien mit *endo*-Konfiguration im betrachteten Simulationszeitraum. Ähnlich verhält es sich bei den beiden Bornyl-Diazoniumionen. Hier dissoziieren ausgehend vom *exo*-ÜZ 88% der Trajektorien und nur 30% in den Simulationen mit der *endo*-Geometrie. Mit dem Fenchyl-Gerüst dagegen passiert die Dissoziation des *endo*-Ions mit 88% häufiger als die des *exo*-Ions, mit dem lediglich in 68% der Simulationen eine Dissoziation beobachtet wurde.

Erwähnenswert ist zudem, dass das Hauptprodukt der Simulationen mit dem *endo*-konfigurierten Fenchyl-Diazoniumion **endo-174/endo-TS175** nicht mit dem durch IRC-Berechnungen vorhergesagten Produkt übereinstimmt, sodass diese beiden Methoden im direkten Vergleich

widersprüchliche Ergebnisse liefern. Neben der Topographie der zugrundeliegenden PES ist eine solche Diskrepanz ein möglicher Hinweis auf das Vorhandensein einer Bifurkation unter starkem Einfluss dynamischer Faktoren auf das resultierende Produktspektrum der betrachteten Reaktion.

Tabelle 21: Zusammenfassung der Resultate aus den BOMD-Simulationen mit den Diazoniumionen-ÜZ aller drei untersuchten Alkylgerüste

Norbornyl-N₂⁺	endo-TS169		exo-TS169	
	Dissoziation	Keine Diss.	Dissoziation	Keine Diss.
	50% (25)	50% (25)	100% (50)	0% (0)
Norbornyl-Kation	32-40% (8-10)*	-	100% (50)	-
Norpinyll-Kation	60-68% (15-17)*	-	0% (0)	-

Bornyl-N₂⁺	endo-TS172		exo-TS172	
	Dissoziation	Keine Diss.	Dissoziation	Keine Diss.
	30% (22)	70% (51)	88% (44)	12% (6)
Bornyl-Kation	9% (2)	-	0% (0)	-
Pinyll-Kation	82% (18)	-	0% (0)	-
Camphyl-Kation	9% (2)	-	100% (44)	-

Fenchyl-N₂⁺	endo-TS175		exo-TS175	
	Dissoziation	Keine Diss.	Dissoziation	Keine Diss.
	88% (44)	12% (6)	68% (34)	32% (16)
Fenchyl-Kation	0% (0)	-	0% (0)	-
Pinyll-Kation	89% (39)	-	0% (0)	-
α-Fenchyl-Kation	11% (5)	-	100% (34)	-

*es finden multiple Umlagerungen statt; als Norbornyl klassifiziert sind daher solche Trajektorien, in deren Verlauf das Norpinyll-Kation nicht auftritt, Norpinyll-Trajektorien bilden das Norpinyll-Kation dagegen ein- oder mehrere Male

Wie die Animation der zu den imaginären Frequenzen der Übergangszustände gehörigen Normalschwingungen zeigt, entspricht der mit der jeweiligen Konfiguration beobachtete bevorzugte Umlagerungsprozess jeweils der Richtung dieser Gerüstschwingung. Die höhere Dissoziationsneigung der *exo*-Ionen mit Norbornyl- und Bornyl-Struktur korreliert mit dem Betrag der imaginären Schwingung, also der in der betreffenden Schwingungsmode lokalisierten Energie (vgl. **Tabelle 22**), dies gilt jedoch nicht für die Fenchyl-Diazoniumionen.

Tabelle 22: Imaginäre Schwingungsfrequenzen der sechs diskutierten Diazoniumionen (M062X/6-31G*, Gasphase)

	endo-ÜZ	exo-ÜZ	Δ	Verhältnis
	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	
Norbornyl TS169	-251.47	-287.90	-36.42	1.14
Bornyl TS172	-259.14	-301.71	-42.57	1.16
Fenchyl TS175	-239.11	-272.41	-33.30	1.14

Ein stabilisierender Effekt der im Fenchylgerüst zu C-2 benachbarten Methylgruppen ist als Erklärung denkbar.

4.7.5 Nicht-klassischer Charakter der Übergangszustände: Einflussfaktor für die Existenz einer Bifurkation?

Die Tatsache, dass die Solvolyse von *exo*-Norboryl-Derivaten um ein Vielfaches schneller abläuft, als die der korrespondierenden *endo*-Isomere wurde bereits zuvor diskutiert. Als Grund dafür kann die Ausprägung des nicht-klassischen Charakters des sich bildenden Carbokations am Übergangszustand betrachtet werden. Ein anschauliches Maß für diesen nicht-klassischen Anteil an der Struktur der Übergangszustände für die Dissoziation der Diazoniumionen ist der Atomabstand zwischen C2 und C6 des bicyklischen Gerüsts oder alternativ der Winkel, den die Atome C2, C1 und C6 bilden. In **Tabelle 23** sind die C2-C6-Abstände der sechs hier diskutierten Übergangszustände aufgeführt. Erwartungsgemäß ist der betrachtete Atomabstand aller *exo*-Übergangszustandsstrukturen im Einklang mit deren Reaktionsverhalten jeweils kürzer als in den entsprechenden *endo*-Varianten. Sehr ähnlich sind die gefundenen Distanzen insgesamt bei den Norbornyl- und Fenchyl-Diazoniumionen. Mit dem Boryl-Gerüst allerdings weisen sowohl *exo*- als auch *endo*-Form in Relation zu den anderen beiden Kationen geringere C2-C6-Abstände auf. Während das für das *exo*-Ion keine Konsequenzen bezüglich der Produktselektivität hat, da dort ohnehin nur ein einziges Umlagerungsprodukt entsteht, könnte dies für das *endo*-Ion bedeuten, dass die Umlagerung über C2 und C6 hier gegenüber der alternativen Umlagerung über C2 und C7 stärker begünstigt wird, als im entsprechenden Norbornyl- oder Fenchyl-Ion und sich dies entsprechend auf die Gestalt der PES auswirkt.

Tabelle 23: auf verschiedenen theoretischen Niveaus berechnete C2-C6-Atomabstände in den zur Dissoziation der Diazonium-Ionen gehörigen Übergangszuständen der drei im Fokus stehenden Systeme Norbornyl, Boryl und Fenchyl

	Theor. Niveau	Atomabstand [Å] C2-C6	Atomabstand [Å] C2-C6
		<i>endo</i> -ÜZ	<i>exo</i> -ÜZ
Norbornyl TS169	B3LYP/6-31G*	2.52	2.38
	B3LYP/6-311+G**	2.52	2.39
	M062X/6-311+G**	2.50	2.36
	M062X/6-311+G**, PCM	2.49	2.34
	BB1K/6-31+G**	2.48	2.33
Boryl TS172	B3LYP/6-31G*	2.49	2.34
	B3LYP/6-311+G**	2.49	2.35
	M062X/6-311+G**	2.49	2.35
	M062X/6-311+G**, PCM	2.47	2.32
	BB1K/6-31+G**	2.46	2.29
Fenchyl TS175	B3LYP/6-31G*	2.51	2.38
	B3LYP/6-311+G**	2.51	2.39
	M062X/6-311+G**	2.51	2.39
	M062X/6-311+G**, PCM	2.49	2.35
	BB1K/6-31+G**	2.47	2.33

Auch wenn dieser Effekt gering ist, ließe sich auf diese Weise begründen, warum sich auf der für das *endo*-Bornyl-Diazoniumion berechneten Potentialhyperfläche mit denselben Parametern, die zuvor für das Fenchyl- und das Norbornyl-System verwendet wurden, keine eindeutige Bifurkation lokalisieren ließ.

Um diese Hypothese zu prüfen, reichen die Befunde aus den beschriebenen Beispielen nicht aus. Aus diesem Grund wurden zwei Modell-Diazoniumionen mit dem Ziel entworfen, Strukturen mit stärker verlängertem bzw. verkürztem C2-C6-Atomabstand zu erhalten. Dazu wurde jeweils eines der Wasserstoffatome an Kohlenstoffatom 6 des bicyklischen Gerüsts durch eine Methylgruppe ersetzt (**Abbildung 131-a**). Abhängig davon, ob die Methylgruppe äquatorial oder axial positioniert ist, sollte so infolge der Sterik eine Verkürzung oder Verlängerung des C2-C6-Abstandes erzwungen werden.

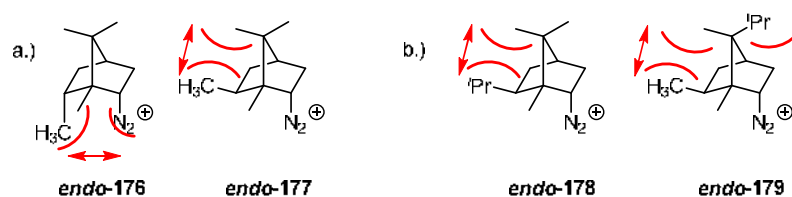


Abbildung 131: Modell-Diazoniumionen *endo*-176-179, deren Gerüstsubstitutionsmuster mit mehr oder weniger sterisch anspruchsvollen Alkyl-Gruppen zu einer Verzerrung der Molekülgeometrie bezüglich des C2-C6-Abstands führt; mit diesem Parameter als Maß für die Ausprägung einer nicht-klassischen Geometrie sollte deren Einfluss auf die Gestalt der Potentialhyperfläche, genauer auf das Auftreten einer Bifurkation hin, untersucht werden

Tabelle 24: berechnete C2-C6-Atomabstände der in **Abbildung 131** gezeigten Modell-*endo*-Diazoniumionen im Vergleich zum entsprechenden Bornyl-Analogen

M062X/6-31G*	Atomabstand [Å] C2-C6			
	<i>endo</i> -179	<i>endo</i> -177	<i>endo</i> -171 (Bornyl)	<i>endo</i> -176
<i>endo</i> -TS	2.417	2.466	2.472	2.524
<i>exo</i> -TS	n.a.	2.300	2.309	2.349

Wie die Atomabstände in **Tabelle 24** zeigen, hat die axial positionierte Methylgruppe nur einen verhältnismäßig geringen Effekt, während sie in äquatorialer Stellung zu einer deutlichen Verlängerung der C2-C6-Distanz führt. Es wurden daher zusätzlich die zwei in **Abbildung 131-b** gezeigten Strukturen mit Isopropyl-Gruppen berechnet, um Beispiele mit einem geringeren C2-C6-Abstand zu erhalten. Nur Diazoniumion *endo*-179 wies dabei einen gegenüber der an C6 äquatorial methylierten Form weiter verkürzten C2-C6-Abstand auf und ließ sich als Übergangszustand des gesuchten Dissoziationsvorgangs optimieren, weshalb die Version mit Isopropylgruppe an C6 *endo*-178 beim Vergleich nicht berücksichtigt wurde. Bei diesem Molekül wird zudem die Geometrie so verzerrt, dass die C2-C6-Distanz ähnlich groß ist wie beim Bornyl-Diazoniumion. Die *exo*-Form von 179 konnte nicht optimiert werden. Ergänzend dazu wurde ein Hybrid aus Bornyl- und Fenchyl-Kation berechnet, der sowohl die Methylgruppen an C3 als auch an C7 trägt. Die Struktur des Übergangszustands *endo*-172/175 dieser Verbindung weist mit 2.486 Å nahezu denselben C2-C6-Abstand auf wie das Fenchyl-Analogen *endo*-TS175 (2.490 Å)

und ist damit zum direkten Vergleich im Sinne der ursprünglichen Fragestellung ideal geeignet (vgl. **Abbildung 132**). Es wurden anschließend Potentialhyperflächenscans mit C2-C7-, C2-C6- und C1-C6-Abstand als zweitem Scanparameter durchgeführt und mit den Ergebnissen der Scans von Bornyl- und Fenchyl-Diazoniumion verglichen, die Resultate der Scans finden sich in **Anhang II**.

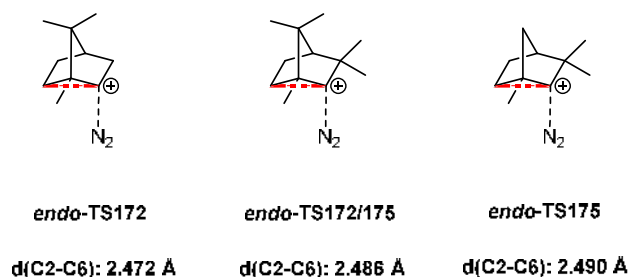


Abbildung 132: Übergangszustände mit C2-*endo*-Konfiguration von Bornyl-Diazonium, Fenchyl-Diazonium und der Modellverbindung **endo-TS172/175**, die einen Hybrid beider Gerüstvarianten darstellt; angegeben ist zudem jeweils der C2-C6-Atomabstand in der jeweiligen Struktur

Ein eindeutiger Effekt des C2-C6-Abstands bzw. C6-C2-C1-Winkels als Maß für den nicht-klassischen Charakter des Übergangszustands auf das Auftreten einer Bifurkation konnte nicht identifiziert werden. Die eingangs formulierte Hypothese, dass die Gestalt der für das Bornyl-Diazoniumion **endo-171** berechneten Potentialhyperfläche durch die Ausprägung des nicht-klassischen Charakters des korrespondierenden Übergangszustands **endo-TS172** mitbestimmt wird, ist auf Grundlage der durchgeführten Rechnungen ebensowenig zu belegen. So ähneln die mit den Modell-Kationen erhaltenen PES sämtlich der des *endo*-Bornyl-Diazoniumions, unabhängig davon, ob der C2-C6-Abstand (oder C6-C2-C1-Winkel) größer oder kleiner ist als bei der Ausgangsstruktur. Besonders deutlich wird dies beim Vergleich der PES von Bornyl-/Fenchyl-Hybridstruktur **endo-171/174** mit der Potentialhyperfläche des Fenchyl-Diazoniumions **endo-174**. Trotz eines nahezu identischen C2-C6-Abstands in beiden Strukturen ähnelt die berechnete Fläche der des Bornyl-Derivats **endo-171** und nicht der des Fenchyl-Diazoniumions (Abschnitt 4.7.3). Daraus lässt sich schließen, dass andere Strukturmerkmale des Bornylgerüsts, wie die Methylgruppen an C7, dafür verantwortlich sind, dass die auftretende Bifurkation nicht mit denselben Parametern abgebildet werden kann wie bei den analogen Norbornyl- und Fenchyl-Derivaten.

4.7.6 Zusammenfassung

Diazonium-Ionen stellen bei der Photolyse von Oxadiazolinen unter protischen Reaktionsbedingungen die unmittelbaren Vorläufer-Verbindungen zu den Carbokationen dar, die im Rahmen dieser Arbeit im Fokus stehen. Ausgehend von den Oxadiazolinen mit Norbornyl-, Bornyl- und Fenchyl-Grundgerüst existieren jeweils eine *exo*- und eine *endo*-Form bezüglich der Konfiguration an C2.

Im Anschluss an die computerchemische Optimierung der relevanten stationären Punkte des Dissoziationsvorganges wurden Potentialhyperflächenscans und molekulardynamische Simulationen mit allen sechs Diazonium-Ionen durchgeführt und ausgewertet.

Wie bereits am Beispiel des Diazoalkans (Kapitel 4.5) deutlich wurde, hat die Konfiguration an C2 der Übergangszustände einen Einfluss auf das Dissoziationsverhalten und auf nachfolgende Reaktionsvorgänge, indem bestimmte Umlagerungen durch die auftretenden Schwingungen des Gerüsts begünstigt werden. Ähnlich wie auch beim Diazoalkan fand in den MD-Simulationen mit den *endo*-konfigurierten Norbornyl- und Bornyl-Diazonium-Ionen (ÜZ **endo-TS169** und **endo-TS172**) deutlich seltener eine Dissoziation statt als mit den entsprechenden *exo*-konfigurierten Ionen. Bei den Fenchyl-Analoga wurde allerdings der qualitativ umgekehrte Fall beobachtet, also eine häufigere Dissoziation des *endo*-Ions gegenüber dem *exo*-Ion. Daran ist zu erkennen, dass auch die Beschaffenheit des Gerüsts hierbei eine Rolle spielt.

Die Ergebnisse der Potentialhyperflächenscans aller drei *endo*-konfigurierten Diazonium-Ionen **endo-168**, **endo-171** und **endo-174** deuten auf das Vorhandensein einer Bifurkation im Reaktionspfad der Dissoziation hin. So führt jeweils ein einziger Übergangszustand zu zwei unterschiedlichen Reaktionsprodukten und zwar Norbornyl- und Norpinyl-Kation ausgehend von **endo-168**, Piny- und Camphyl-Kation ausgehend von **endo-171** sowie Piny- und α -Fenchyl-Kation im Falle des Fenchyl-Diazoniumions **endo-174**.

Hinweise für einen starken Einfluss dynamischer Faktoren auf das Bifurkationsszenario fanden sich zudem im letzteren Fall, da hierbei das in den MD-Simulationen mit **endo-TS175** beobachtete Hauptprodukt der Transformation nicht mit dem berechneten IRC-Produkt des Vorgangs übereinstimmt. Das thermodynamisch weniger stabile Piny-Kation **51** wird gegenüber dem α -Fenchyl-Kation **53** stark bevorzugt gebildet.

Die PES der korrespondierenden *exo*-Formen der Diazonium-Ionen dagegen weisen im Einklang mit der klassischen Modellvorstellung einer Elementarreaktion nur ein einziges direkt vom Übergangszustand aus zugängliches Produktminimum auf. Die Ergebnisse der MD-Simulationen bestätigen das angenommene mechanistische Szenario. So bilden die *exo*-konfigurierten Ionen ausschließlich ein einziges Reaktionsprodukt und zwar jenes Umlagerungsprodukt, das ausgehend von der *endo*-Konfiguration das Nebenprodukt darstellt. Alle *endo*-konfigurierten Diazonium-Ionen liefern zwei Umlagerungsprodukte, wobei das Piny- bzw. Norpinyl-Kation jeweils das Hauptprodukt darstellt.

Um zu überprüfen, ob die Ausprägung des nicht-klassischen Charakters des Alkyl-Gerüsts am Übergangszustand der Dissoziation unmittelbar mit der Existenz einer Bifurkation in Verbindung zu bringen ist und infolgedessen als Parameter/Indiz zum Auffinden einer solchen geeignet ist, wurden durch gezielte Variation relevanter geometrischer Parameter (Winkel, Atomabstände) Modellstrukturen erstellt und computerchemisch untersucht. Eine solcher direkter Zusammenhang konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

4.8 Photochemische Erzeugung von Carbokationen und deren Nachweis mithilfe von 1,3,5-Trimethoxybenzol als Abfangreagenz

Die erste experimentelle Zielsetzung nach erfolgreicher Herstellung der Oxadiazolin-*precursor*-Verbindungen zu Norbornyl-, Bornyl- und Fenchyl-Kation bestand darin, sie unter geeigneten Reaktionsbedingungen photolytisch umzusetzen, sowie die dabei entstehenden carbokationischen Intermediate und/oder etwaige Umlagerungsprodukte mithilfe einer geeigneten Methode nachzuweisen und zu charakterisieren. Analog zu den Experimenten von Pezacki *et al.*⁹¹ wurde 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) **72** als Abfang-Reagenz verwendet, um die Kationen *in situ* abzufangen und anschließend in Form langlebiger Addukte spektroskopisch zugänglich zu machen (vgl. Abschnitt 1.4). Die Photoexperimente wurden in 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol (HFIP) durchgeführt, da dieses Lösungsmittel eine geringe Nukleophilie aufweist, ionische Intermediate besonders gut stabilisiert^{92,152–154} und zudem die zur Bildung der Carbokationen notwendigen Protonen liefert.⁹¹ Das Reaktionsprinzip des Abfang-Experiments ist in **Abbildung 133** anhand der Photolyse von Norbornyl-Oxadiazolin **116** dargestellt.

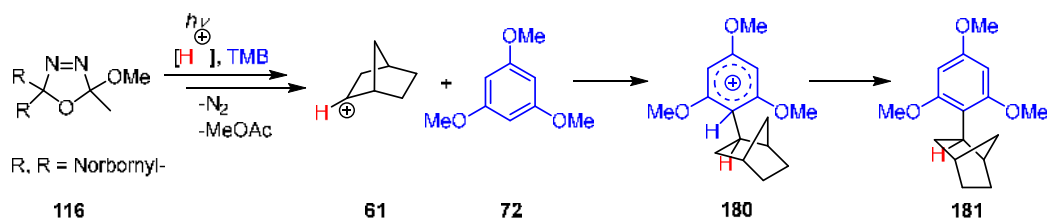


Abbildung 133: Reaktionsprinzip des *trapping*-Experiments mit 1,3,5-Trimethoxybenzol **72**; das photolytisch freigesetzte Carbokation **61** reagiert mit dem Aromaten im Sinne einer elektrophilen Addition zum σ -Komplex **180**, aus dem sich unter Rearomatisierung das stabile TMB-Addukt **181** bildet

Es wurden Probenlösungen der Oxadiazoline mit Norbornyl-, Bornyl- und Fenchylgerüst in HFIP hergestellt, jeweils TMB im Überschuss zugegeben, die Lösungen anschließend sorgsam entgast und unter Inertgasatmosphäre in UV/Vis-Küvetten mit J.Young-Patentverschluss photolytisch. Dazu wurden die Proben 1-2 Stunden in einem Rayonet RPR-100-Photoreaktor ausgestattet mit UV-B-Lampen ($\lambda_{max} = 300$ nm) bestrahlt. Nach beendeter Photoreaktion wurde das Hexafluoroisopropanol bei vermindertem Druck destillativ entfernt und der Photolyse-Rückstand mittels NMR-Spektroskopie und GC-MS auf TMB-Addukte der Carbokationen untersucht.

4.8.1 Photolyse von Norbornyl-Oxadiazolin in Gegenwart von TMB

Das Gaschromatogramm des Photolysats der Umsetzung von Norbornyl-Oxadiazolin **116** mit TMB **72** als *trapping*-Additiv (**Abbildung 135**, oben) weist zwei Hauptkomponenten auf. Der intensivere der beiden Peaks wurde nach einer Retentionszeit von 4.9 Minuten detektiert und entspricht dem nicht umgesetzten Trimethoxybenzol ($m/z = 168.10$). Das zweite intensive Signal erscheint im Chromatogramm nach einer längeren Retentionszeit von 6.7 Minuten. Es handelt sich dabei um

das gesuchte Norbornyl-TMB-Addukt **181**, das sich aus dem Norbornyl-Kation **61** und dem Abfangreagenz **72** gebildet hat. Das zugehörige Massenspektrum ist in **Abbildung 135** unten zu sehen. Neben dem Molekülpeak der Verbindung ($m/z = 262.20$) findet sich auch das TMB-Fragment ($m/z = 168.10$). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind zusätzliche Signale aromatischer Protonen ($\delta = 6.13$ ppm, in CDCl_3), sowie von Methoxygruppen ($\delta = 3.80$ und 3.78 ppm) zu finden, die gegenüber denen des freien TMB ($\delta = 6.09$ ppm bzw. 3.77 ppm) geringfügig verschoben sind. Weiterhin sind die charakteristischen Aufspaltungsmerkmale eines an Position 2 substituierten Norbornyl-Gerüsts zu erkennen. Zusätzliche Addukte möglicher Gerüstumlagerungsprodukte des 2-Norbornyl-Kations, wie etwa Addukte mit dem Norpinyll-Kation **170** (vgl. Abschnitt 4.7.1) wurden nicht beobachtet. Der Grund hierfür ist wohl die erhöhte Ringspannung im C1-C2-C7-verbrückten Ion gegenüber dem Norbornyl-System. Entsprechend wurde auch in solvolytischen Experimenten mit vergleichbaren 2-Norbornyl-Derivaten die Umlagerung zum Norpinyll-Gerüst nur mit bestimmten substituierten Ausgangsverbindungen beobachtet.¹⁵¹

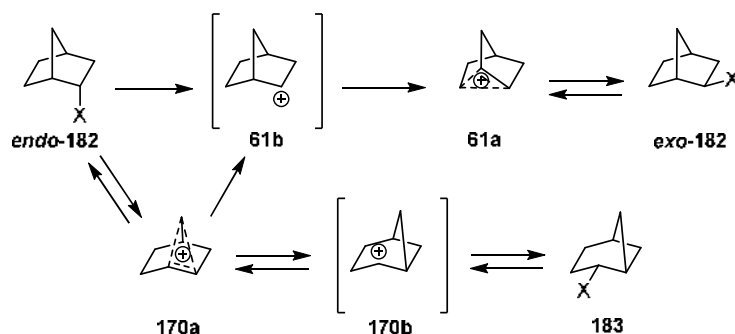


Abbildung 134: Wagner-Meerwein-Umlagerung versus Norbornyl-Norpinyll-Umlagerung; infolge der erhöhten Ringspannung in **170b** wird der Pfad via **61** bevorzugt¹⁵¹

Abbildung 136 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der isolierten Reinverbindung des Norbornyl-TMB-Addukts **181** (vgl. 10.3.4).

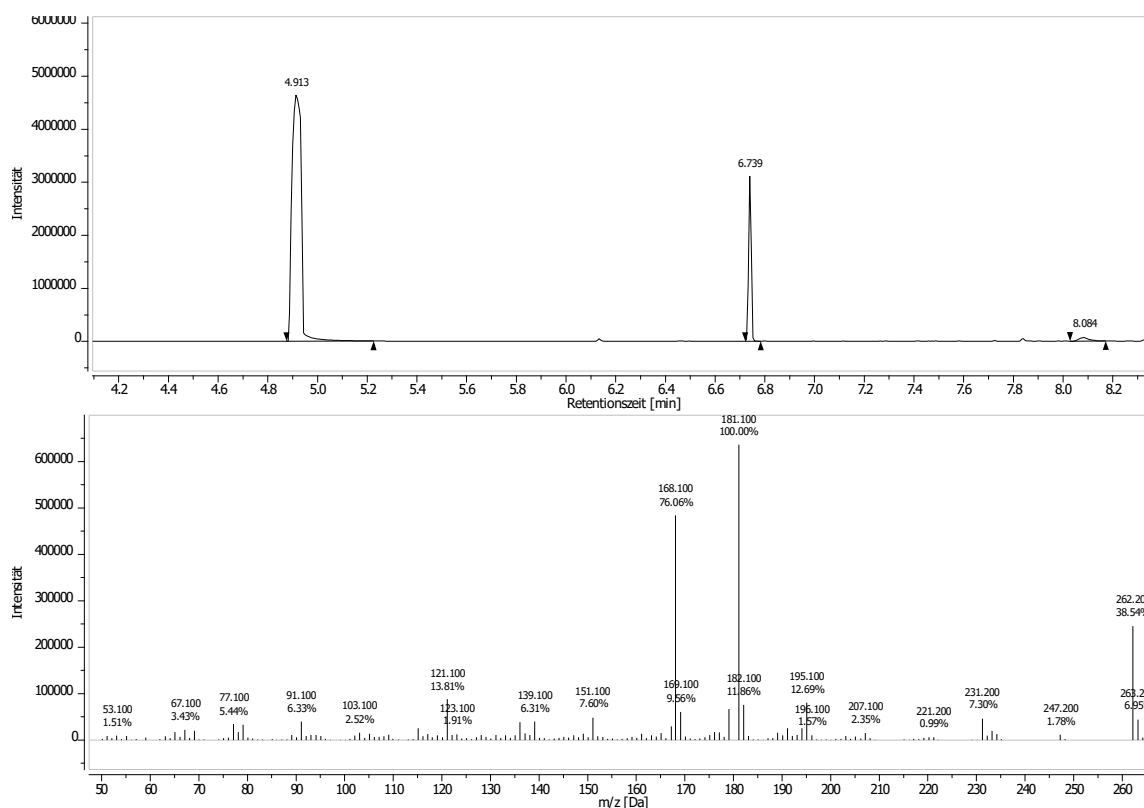


Abbildung 135: GC-Chromatogramm (oben) und zu dem Signal bei einer Retentionszeit von 6.7 min gehöriges Massenspektrum (unten) aus der GC-MS-Analyse des Photolyse-Rückstands der Reaktion von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in Gegenwart von TMB **72**; bei dem detektierten Produkt handelt es sich um das 2-Norbornyl-TMB-Addukt **181**

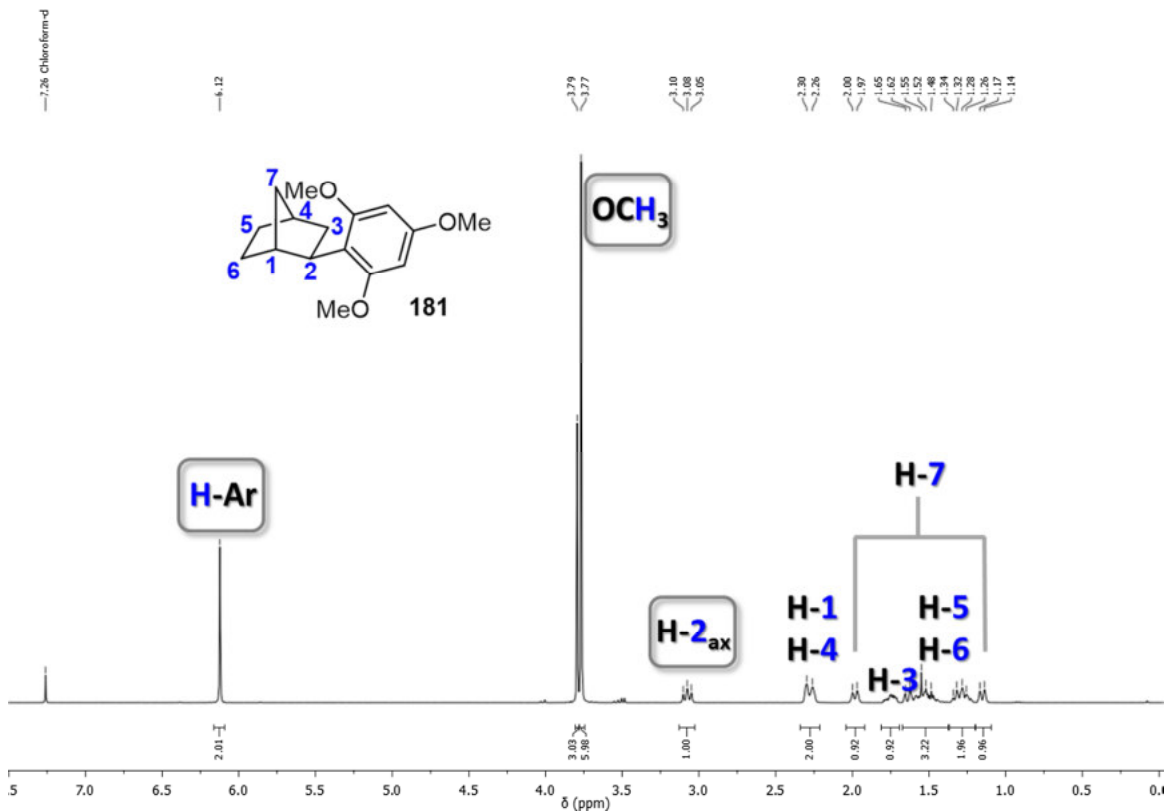


Abbildung 136: ¹H-NMR-Spektrum des als Referenzverbindung hergestellten *exo*-2-Norbornyl-TMB-Addukts **181** mit Zuordnung; die zuvor diskutierten charakteristischen Signale, die eine Identifizierung des Addukts im Photolysat des Norbornyl-Oxadiazolins **116** ermöglichen, wurden hervorgehoben

4.8.2 Photolyse von Bornyl- und Fenchyl-Oxadiazolin in HFIP in Gegenwart von TMB

Mit den Photolyse-Rückständen der Bornyl- und Fenchyl-Vorläuferverbindungen wurde in gleicher Weise verfahren, wie mit dem Referenzsystem Norbornyl. Die Photolysate wurden mittels GC-MS und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht und auf das Vorhandensein von TMB-Addukten geprüft. Im Gaschromatogramm konnten erneut jeweils nicht-umgesetztes TMB **72**, sowie ein TMB-Addukt **184** als Hauptkomponenten der Probe identifiziert werden, wobei die Intensitäten der Produktpeaks verglichen mit dem entsprechenden Signal aus dem Norbornyl-Experiment deutlich geringer sind. Das Chromatogramm des Photolysats des Bornyl-Oxadiazolins **117** ist in **Abbildung 137** zu sehen. Die Retentionszeit der Produktfraktion ist mit 6.8 Minuten ähnlich wie die des analogen Norbornyl-Addukts **181**. Das zugehörige Massenspektrum weist einen Molekülpeak mit einer Masse von $m/z = 304.40$ auf, was der erwarteten Masse eines Bornyl-TMB-Addukts entspricht.

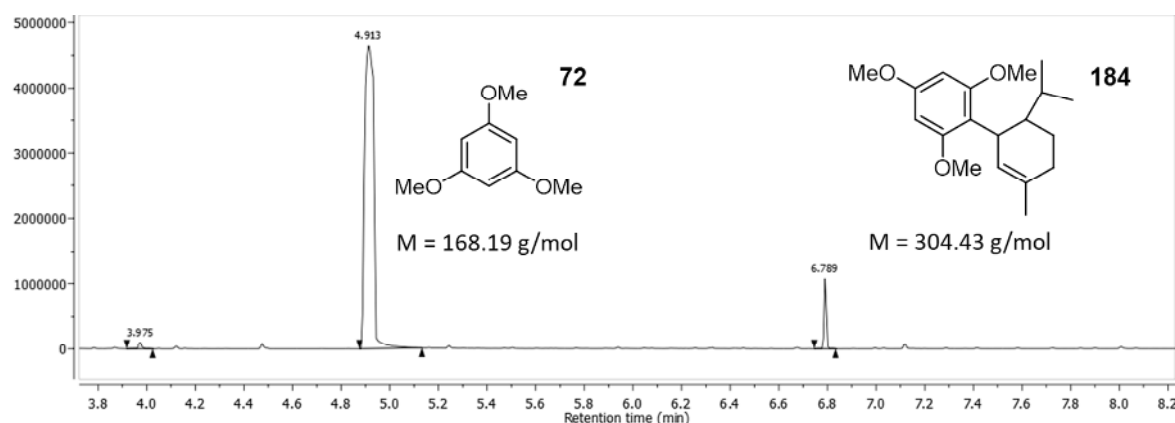


Abbildung 137: Gaschromatogramm des Photolyse-Rückstands der UV-B-Photoreaktion von Bornyl-Oxadiazolin **117** in HFIP in Gegenwart von TMB **72** als Abfangreagenz; neben TMB wurde ein TMB-Addukt **184** als zweite Hauptkomponente des Photolysats identifiziert

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Photolyse-Rückstands ist die Adduktbildung erneut durch Signale zusätzlicher aromatischer Protonen und Methoxygruppen zu erkennen, allerdings entspricht das Aufspaltungsmuster im aliphatischen Bereich des Spektrums nicht dem, das für das Bornyl-Gerüst zu erwarten gewesen wäre. Das spricht in Zusammenhang mit der gefundenen korrekten Molekülmasse dafür, dass eine Gerüstumlagerung des Bornyl-Kations stattgefunden hat und das Umlagerungsprodukt durch TMB abgefangen wurde. Überraschenderweise wurde dasselbe Reaktionsprodukt auch im Photolysat des Fenchyl-Oxadiazolins **118** nachgewiesen. Auch hier wurde kein Hinweis auf Addukte mit der ursprünglichen Fenchyl-Struktur gefunden. Augenscheinlich konvergieren die Reaktionspfade der beiden freigesetzten sekundären Kationen unter den gewählten experimentellen Bedingungen, möglicherweise über ein gemeinsames Intermediat, zum selben Umlagerungsprodukt.

Mit beiden Oxadiazolinen wurde das *trapping*-Experiment daraufhin in präparativem Maßstab wiederholt und das TMB-Addukt jeweils säulenchromatographisch isoliert. Die NMR-spektroskopische Analyse der Reinverbindungen bestätigte, dass in beiden Fällen dasselbe Produkt gebildet wurde und zeigt, dass sich das isolierte TMB-Addukt **184** von dem allylischen

Phellandryl-Kation ableitet (**Abbildung 138**). Die Zuordnung der einzelnen Signale wurde anhand von NMR-Korrelationsexperimenten vorgenommen.

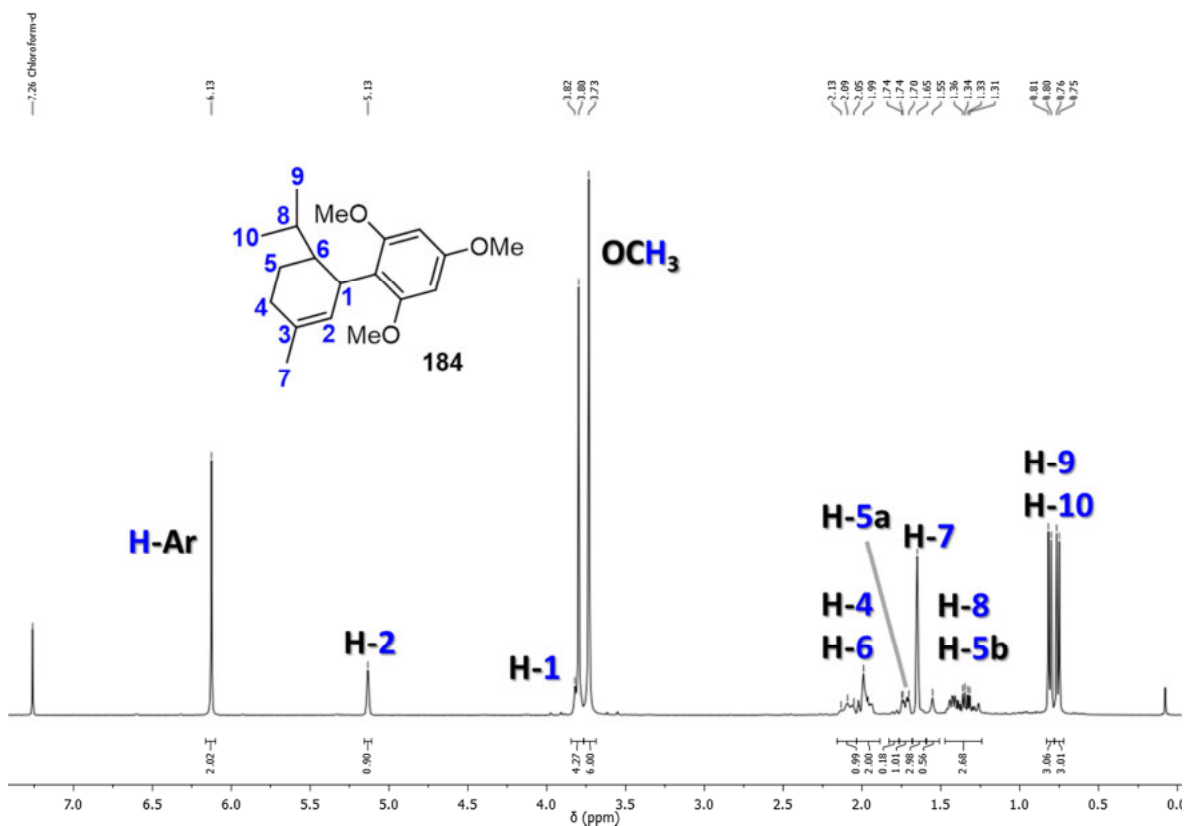


Abbildung 138: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des TMB-Addukts **184**, das gleichermaßen aus den Photolyserückständen des Bornyl- **117** wie des Fenchyl-Oxadiazolins **118** isoliert wurde; mithilfe von NMR-Korrelationsexperimenten konnte gezeigt werden, dass sich das Kohlenstoffgerüst vom allylischen Phellandryl-Kation ableitet

So sind eine Isopropyl-Gruppe, sowie ein einzelnes olefinisches Proton in unmittelbarer Nachbarschaft des aromatischen Rings zu sehen. Dies legt nahe, dass die Bildung des gefundenen Produkts über das α -Terpinyl- oder Menthyl-Kation **46** verläuft, aus welchem das resonanzstabilisierte Phellandryl-Kation **57** durch eine [1,3]-Hydrid-Verschiebung entstehen kann.¹⁵⁵ Das Terpinyl-Kation **46** wiederum ist Bestandteil des Umlagerungsnetzwerks von Bornyl-**TS47** und Fenchyl-Kation^{32,33,155} **TS52** und verknüpft die beiden über die Pinyln-Struktur **51**, aus welcher es durch Ringöffnung zugänglich ist. Daraus lässt sich der in **Abbildung 139** dargestellte mechanistische Zusammenhang ableiten, über den die Bildung des gefundenen TMB-Addukts **184(a)** aus beiden sekundären Kationen nachvollziehbar erklärt werden kann.

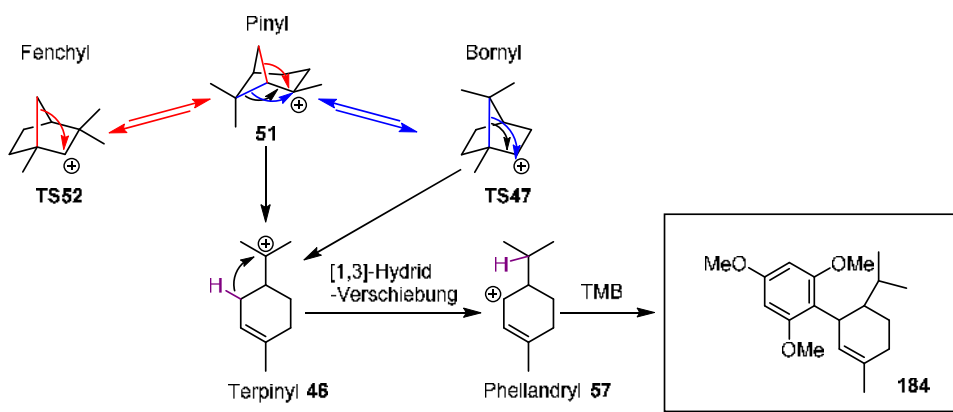


Abbildung 139: mechanistischer Zusammenhang von Fenchyl- **TS52** und Bornyl-Kation **TS47** über das Pinylyl- **51** bzw. Terpinyl-Kation **46**; auf diese Weise lässt sich die Bildung des im photochemischen Experiment ausgehend von Vorläufer-Verbindungen mit beiden Gerüsten isolierte Phellandryl-TMB-Addukt **184** anschaulich erklären

Die Rohspektren der Photolysate des Fenchyl-Oxadiazolins **118** zeigten zudem die Bildung mindestens eines weiteren TMB-Addukts als Nebenprodukt, welches ein ähnliches Aufspaltungsmuster aufweist wie das Phellandryl-Addukt **184(a)** und bei entsprechenden Experimenten mit dem Bornyl-*precursor*-System **117** nicht gefunden wurde. Der Anteil dieses Reaktionsprodukts **184b** an der Gesamtmenge des TMB-Addukts betrug etwa 20%, es konnte allerdings im Gegensatz zu **184(a)** nicht chromatographisch isoliert werden. Die unter 3.2 beschriebenen computerchemischen Untersuchungen zum Umlagerungsverhalten des Fenchyl-Kations **TS52** und der Vergleich mit simulierten Spektren legen nahe, dass es sich dabei um das Abfangprodukt **184b** (**Abbildung 140**) des allylichen Kations **104** handelt, welches im Kontext der MD-Simulationen mit dem Fenchyl-Kation als eines der Umlagerungsprodukte gefunden wurde (vgl. Abschnitt 3.2). Dabei entsteht durch Umlagerung des Fenchyl-Gerüsts zunächst das α -Fenchyl-Kation **53**, dessen Ringöffnung analog zur in **Abbildung 139** gezeigten Öffnung des Bornyl-Kations **TS47** zum Terpinyl-Kation **46** das Kation **103** ausbildet. Wie zuvor erfolgt dann eine [1,3]-Hydrid-Verschiebung zum allylichen Carbokation **104**, welches in gleicher Weise durch TMB abgefangen wird, wie das strukturell verwandte Phellandryl-Kation **57**. So entsteht schließlich das Addukt **184b**.

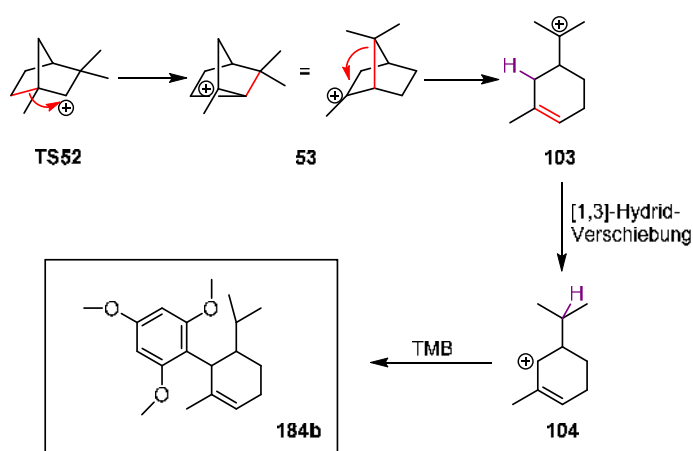


Abbildung 140: Mechanismus der Bildung des zweiten, ausschließlich im Kontext der Photolyse des Fenchyl-Oxadiazolins **118** gefundenen TMB-Addukts **184b**, dass nach Umlagerung des Fenchyl-Kations **TS52** zum α -Fenchyl-Kation **53** durch Ringöffnung aus diesem entsteht; dabei entsteht intermediär, wie zuvor für das Hauptprodukt beschrieben, ein allylisches Carbokation **104** durch Hydrid-Verschiebung, welches schließlich durch TMB abgefangen wird

4.8.3 Photolyse der Oxadiazoline in HFIP in Abwesenheit von TMB

Die Oxadiazolin-Vorläuferverbindungen zu Norbornyl-, Bornyl- und Fenchyl-Kation wurden unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen auch in Abwesenheit von Trimethoxybenzol photolysiert. Dabei zeigte sich, dass das 2-Norbornyl-Kation **61** in diesem Fall anstelle der Adduktbildung mit dem Aromaten mit dem Lösungsmittel HFIP reagiert und den entsprechenden Ether **185** bildet (**Abbildung 141**). Dieser HFIP-Ether findet sich als Nebenprodukt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auch dann, wenn TMB zugegen ist. Alternativ wäre es denkbar, dass der Ether durch Insertion des Norbornyl-Carbens **154** in die O-H-Bindung des Lösungsmittelmoleküls entsteht, dies konnte zu einem späteren Zeitpunkt (vgl. Abschnitt 4.9.1.3) jedoch ausgeschlossen werden. Mit Bornyl- und Fenchyl-Oxadiazolin wurde ein solches Lösungsmittel-Addukt nicht gefunden, weder mit Bornyl- bzw. Fenchyl-Gerüst, noch mit dem zuvor beobachteten Umlagerungsprodukt Phellandryl.

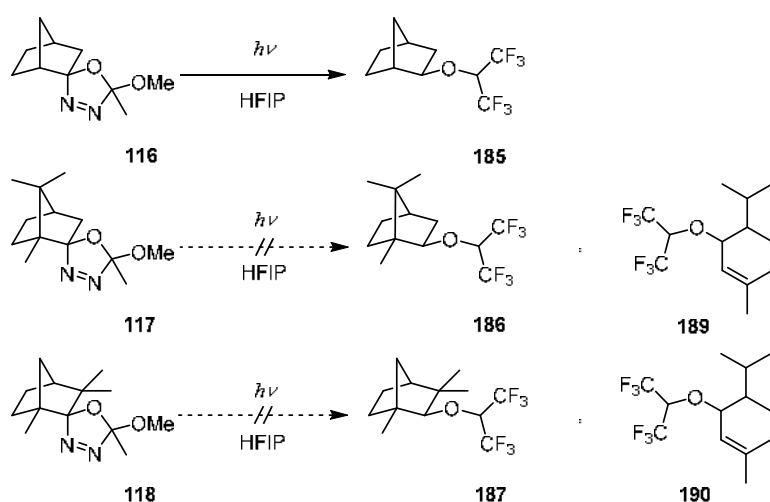


Abbildung 141: Die Adduktbildung des freigesetzten Kations mit dem Lösungsmittel HFIP unter Ausbildung eines Ethers wurde nur im Falle des Norbornyl-Gerüsts beobachtet; die Experimente mit Bornyl- und Fenchyl-Vorläuferverbindungen führten dagegen nicht zur Bildung von Lösungsmitteladdukten

Diese Beobachtung lässt sich über die Eigenschaften der freigesetzten Kationen erklären. Lediglich das 2-Norbornyl-Kation **61** ist als solches existent (sprich Minimum/Intermediat), während Bornyl-**TS47** und Fenchyl-Kation **TS52** unmittelbar im Anschluss an deren Freisetzung Gerüstumlagerungen durchlaufen. Verschiedene Signale olefinischer Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Photolysate dieser Verbindungen deuten auf Eliminierungsprodukte hin, die im Anschluss an die Umlagerungsvorgänge entstehen. Dabei finden diese intramolekularen Prozesse im Vergleich zu einer möglichen nukleophilen Addition eines HFIP-Moleküls so schnell statt, dass die Reaktion mit dem Lösungsmittel praktisch keine Rolle spielt.

4.8.4 Photolyse von Norbornyl-Oxadiazolin in Acetonitril

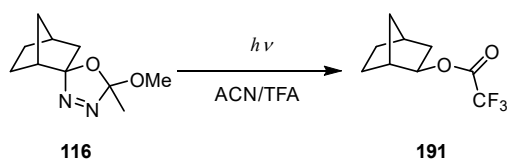


Abbildung 142: Die Photolyse von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in Acetonitril in Gegenwart von TFA führt zur Bildung des entsprechenden Esters **191**; das Norbornyl-TMB-Addukt **181** entsteht nicht

Um zu prüfen, ob das Norbornyl-Kation **61** auch in aprotischem Medium gebildet und durch TMB abgefangen werden kann, sofern eine geeignete Protonenquelle vorhanden ist, wurde das Norbornyl-Oxadiazolin **116** in Acetonitril photolysiert. Als Protonendonator wurde in äquimolarem Verhältnis Trifluoressigsäure (TFA) zugesetzt und erneut TMB **72** als Abfangreagenz für das Carbokation hinzugefügt. Im Photolysat wurde der TFA-Ester **191** nachgewiesen, nicht aber das TMB-Addukt **181**. Sofern das 2-Norbornyl-Kation hier als echtes Zwischenprodukt existiert, scheint dessen Lebensdauer in Acetonitril zumindest nicht hoch genug zu sein, um durch Trimethoxybenzol abgefangen zu werden.

4.8.5 Vergleichsexperimente mit Adamantyl-Oxadiazolin

Oxadiazolin **132** mit Adamantyl-Gerüst wurde als Referenzverbindung hergestellt, da zu dessen Photochemie bereits Untersuchungen publiziert wurden.⁹¹ Die Oxadiazolin-Vorläuferverbindung zum Adamantyl-Kation wurde in HFIP sowohl mit als auch ohne Zusatz von TMB photolysiert. In beiden Fällen wurde das Lösungsmitteladdukt, der HFIP-Ether **192**, als Hauptprodukt der Photoreaktion identifiziert. Anders als von Pezacki *et al.* beschrieben⁹¹, konnte mit dem Adamantyl-Oxadiazolin jedoch kein TMB-Addukt nachgewiesen werden (**Abbildung 143**). Dabei ist zu beachten, dass die Addukte mit TMB- bzw. dem Lösungsmittel HFIP annähernd dieselbe Molmasse aufweisen, weshalb die Zuordnung auf Grundlage der GC-MS-Daten alleine unter Umständen keine eindeutigen Ergebnisse liefern kann. Erst der Vergleich mit dem Referenz-Experiment in Abwesenheit von TMB und den entsprechenden NMR-Daten ermöglicht dies zweifelsfrei.

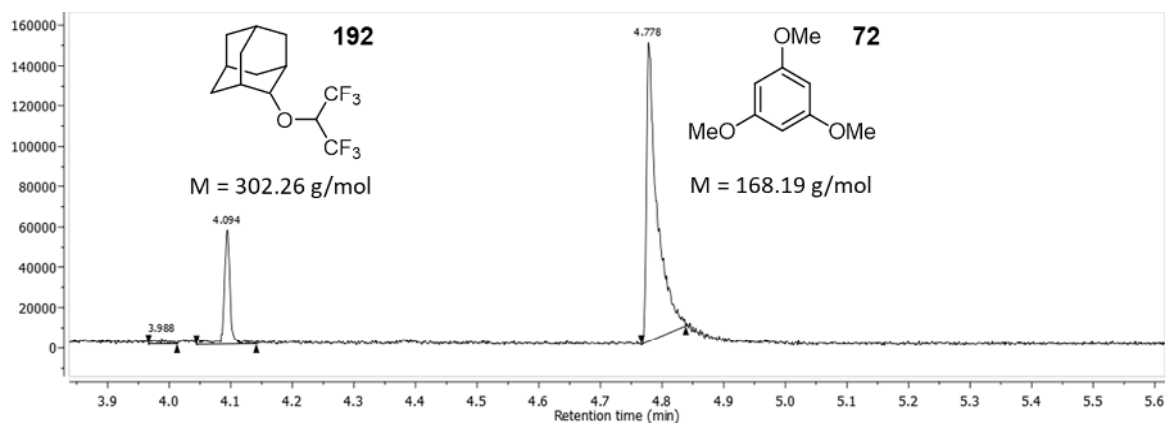


Abbildung 143: GC-Chromatogramm des Rückstands der UV-B-Photoreaktion von Adamantyl-Oxadiazolin **132** in HFIP in Gegenwart von TMB **72**; das Addukt des Adamantyl-Gerüsts mit dem Lösungsmittel **192** wird beobachtet, nicht aber das TMB-Abfangprodukt

4.8.6 Nachweis und Vergleich der IR-spektroskopischen Eigenschaften der Diazoalkane mit Norbornyl-, Bornyl- und Fenchyl-Gerüst

Der für die Oxadiazolin-Photofragmentierung angenommene Mechanismus führt zur Bildung eines Diazoalkans als Primärprodukt der Photolyse, wie unter anderem in 4.4 diskutiert. Der Nachweis und die Untersuchung dieser Diazoverbindungen ist somit von entscheidender Wichtigkeit für alle Folgeprozesse der Fragmentierung.

Probenlösungen der drei Oxadiazoline **116-118** in Acetonitril-*d*₃ wurden unter den in 4.9 beschriebenen Reaktionsbedingungen analog zu den Kinetik-Experimenten durch Bestrahlung mit UV-B-Lampen photolysiert und die resultierenden Photolysate anschließend mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen IR-Spektren sind in **Abbildung 144** zu finden. Alle drei Diazoalkane zersetzen sich mit der Zeit an der Luft, was bereits am Verlust der charakteristischen Rosafärbung der Probenlösungen zu erkennen ist. Deutliche Unterschiede sind dabei bezüglich der relativen Stabilität der drei Diazoalkan-Derivate zu beobachten. Während mit Bornyl- **145** und Fenchyl-Gerüst **147** nach vorsichtigem Evaporieren des Lösungsmittels noch eine ausgeprägte Diazo-Schwingungsbande im IR-Spektrum gefunden wird, ist diese beim Norbornyl-Analogon **143** bereits nahezu vollständig verschwunden (vgl. **Abbildung 144**).

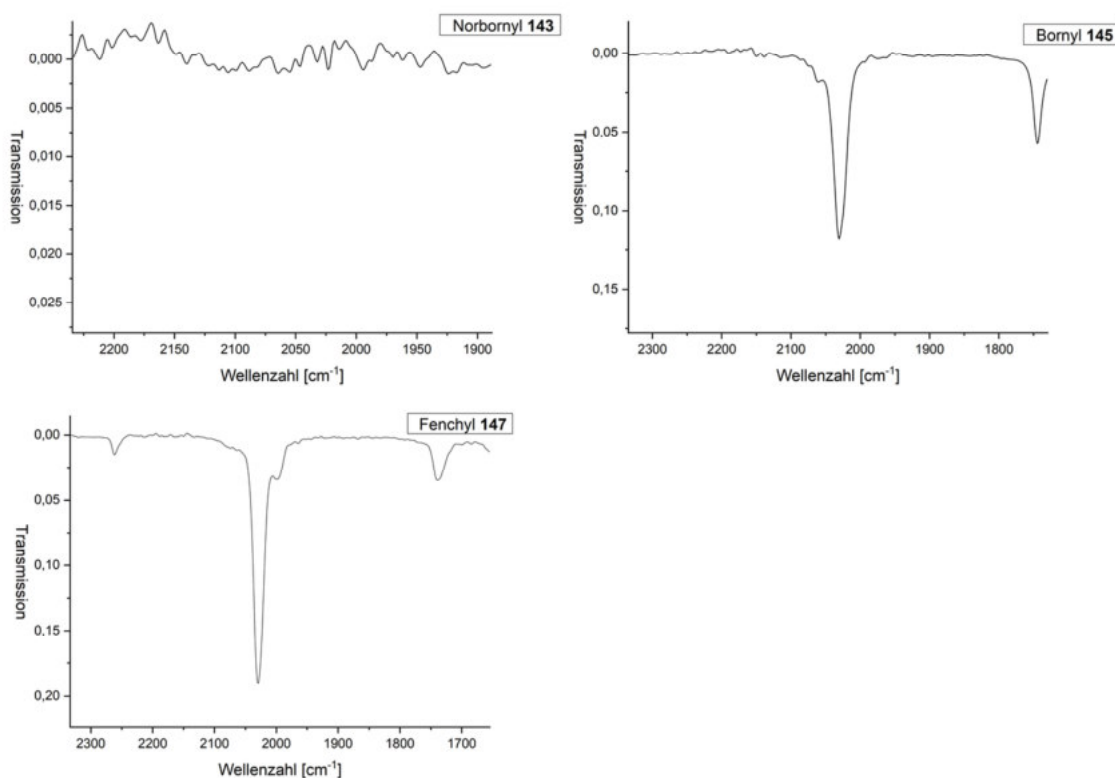


Abbildung 144: Diazospektralbereich der IR-Spektren, die von den UV-B-Photolysaten der Oxadiazoline **116-118** in ACN-*d*₃ aufgenommen wurden; während im Falle der Diazoalkane mit Bornyl- und Fenchylgerüst **145** und **147** ausgeprägte Diazo-Schwingungsbanden erkennbar sind, hat sich das entsprechende Norbornyl-Analogon **143** bereits fast vollständig zersetzt

Dies stimmt mit den Beobachtungen bezüglich der Stabilität der Diazoalkane überein, die im Zuge der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Photoreaktionen der Oxadiazoline gemacht wurden (vgl. Abschnitt 4.9.1-4.9.3).

Zusätzlich zu den experimentellen Spektren wurden computerchemische Berechnungen durchgeführt, auch im Hinblick auf die Interpretation der zeitaufgelösten IR-Experimente (siehe 4.10.2), wobei sowohl mit harmonischen als auch mit anharmonischen Potentialen gerechnet wurde. In **Tabelle 25** sind die experimentell bestimmten und computerchemisch berechneten Positionen der jeweiligen IR-Schwingungsbanden aufgeführt. Der Vergleich der erhaltenen Daten zeigt, dass die mit dem harmonischen Potential berechneten Werte zu hoch, die mit dem anharmonischen Potential erhaltenen Werte dagegen konsequent zu niedrig liegen. Der Mittelwert beider Berechnungen liefert im Falle des Fenchyl-Derivats **147** eine recht gute Näherung. Wie mithilfe zeitaufgelöster IR-spektroskopischer Untersuchungen später gezeigt werden konnte, bestehen die Diazo-Schwingungsbanden in der Realität aus zwei Beiträgen, es liegt Fermi-Resonanz vor. Die Einzelbande bei niedriger Wellenlänge wurde computerchemisch bei Verwendung des anharmonischen Potentials korrekt vorhergesagt. Die Diskussion der entsprechenden Experimente ist in Abschnitt 4.10.2 zu finden.

Tabelle 25: computerchemisch berechnete und experimentell bestimmte IR-Schwingungsbanden der Diazoverbindungen **143**, **145** und **147**; zur Berechnung der IR-Banden wurden sowohl harmonische als auch anharmonische Potentiale verwendet

Diazoalkan	[cm ⁻¹]			Experiment
	B3LYP/6-311+G** (a) harmonisch, GP	B3LYP/6-311+G** (b) anharmonisch, GP	B3LYP/6-311+G** Mittelwert	
143	2067.2	2024.6	2045.9	2032.0
145	2060.7	2022.1	2041.4	2030.6
147	2053.5	2008.4	2031.0	2029.2

4.8.7 Ergänzende computerchemische Untersuchungen

Im Experiment sollen auftretende Carbokationen mithilfe von 1,3,5-Trimethoxybenzol abgefangen werden, um sie dann in Form spektroskopisch zugänglicher Intermediate zeitaufgelöst beziehungsweise bei Analyse der Reaktionsprodukte als stabile Addukte detektieren und untersuchen zu können. In protisch-polarer Umgebung spielt darüber hinaus die Bildung von Addukten mit dem Lösungsmittel eine wichtige Rolle. Insbesondere letzteres lässt sich computerchemisch nur schwierig abbilden, da es in Kontexten, in denen protische Wechselwirkungen von Bedeutung sind, in der Regel nicht genügt, ein einzelnes Lösungsmittelmolekül bei der Reaktion zu berücksichtigen. Vielmehr müsste ein ganzes Netzwerk aus Solvens-Molekülen berechnet werden, was einen erheblichen rechnerischen Aufwand bedeuten würde. Auch gängige Lösungsmittelmodelle wie PCM erlauben es lediglich, elektrostatische Wechselwirkungen mit einzubeziehen.

Trotzdem wurde die Reaktion des 2-Norbornyl-Kations **61** mit HFIP computerchemisch untersucht, um die Bildung von *endo*- und *exo*-Lösungsmitteladdukt untereinander vergleichen zu können. Dabei wurde die Addition eines neutralen Lösungsmittelmoleküls an das bereits gebildete Kation betrachtet. Alle beteiligten Strukturen wurden zunächst auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-311+G** mit und ohne Lösungsmittelkorrektur (PCM=TFE) optimiert. Dabei lag

der Übergangszustand für die *exo*-Addition **exo-TS193** um $\Delta G = 5.1$ kcal/mol bzw. 5.9 kcal/mol (PCM) niedriger als der Übergangszustand für die *endo*-Addition **endo-TS193**. Die für den Grundzustand des kationischen Addukts erhaltenen Energiewerte lagen jedoch zum Teil noch höher als die der ÜZ. Daher wurden die Berechnungen mit dem M062X-Funktional wiederholt, das auch Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt, und sinnvollere Ergebnisse lieferte (**Abbildung 145**). Der Energieunterschied der beiden Übergangszustände beträgt hier 5.0 kcal/mol in der Gasphase. Während die Bildung des *endo*-Lösungsmitteladdukts **endo-185** endotherm verläuft, ist der Pfad zum *exo*-Addukt um einen Betrag von 1.9 kcal/mol ($\Delta_R H$) exotherm.

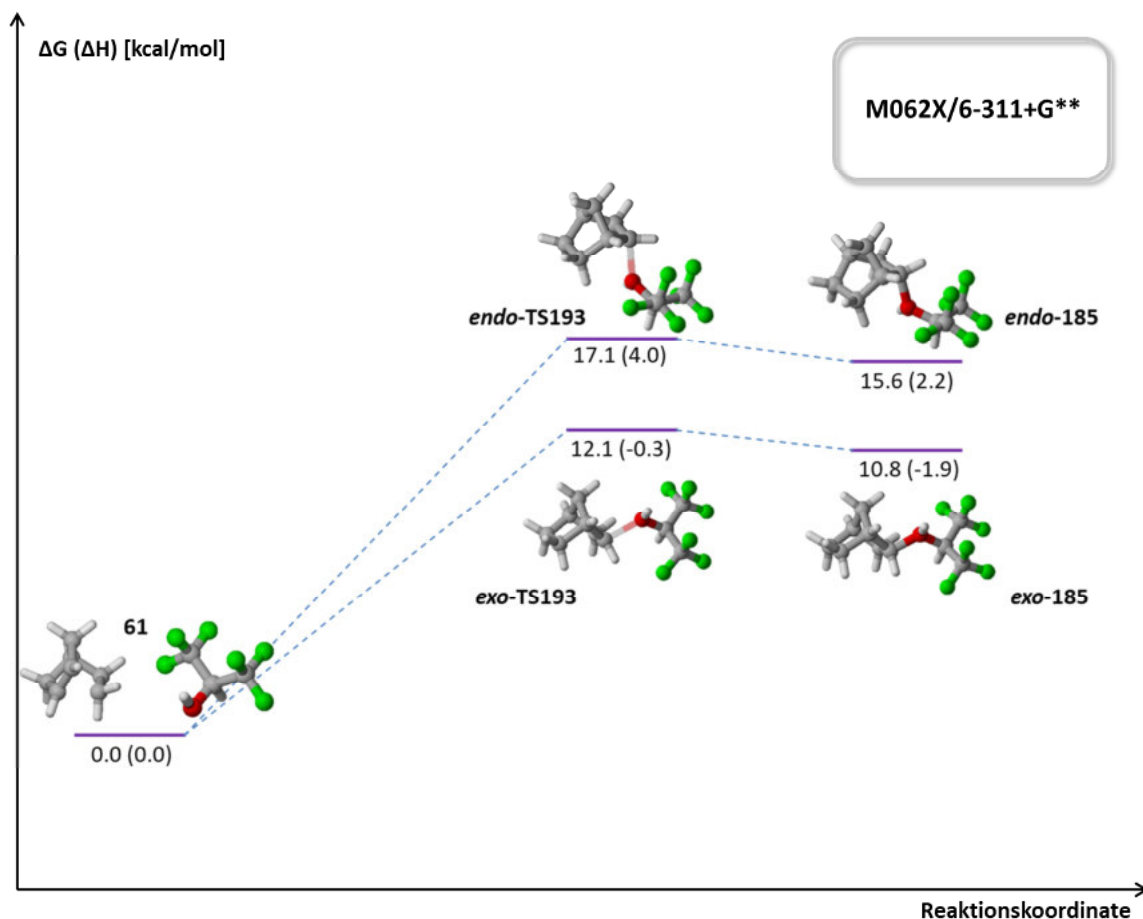


Abbildung 145: Reaktionskoordinatendiagramm der Reaktion des 2-Norbornyl-Kations **61** mit HFIP zu den C2-epimeren Addukten **endo-185** und **exo-185**; die Bildung des *exo*-Addukts ist, im Gegensatz zur Bildung des *endo*-Addukts, geringfügig exotherm

2-Norbornyl-Kation und TMB

Ein Übergangszustand für die Bildung des [2-Norbornyl-TMB]⁺-Addukts **180** durch Addition von TMB **72** an das Kation **61** zum intermediären σ -Komplex (vgl. **Abbildung 133**) konnte nicht lokalisiert werden. Der Grund hierfür ist vermutlich, ähnlich wie bei der Addition des Lösungsmittels, dass eine komplexere explizite chemische Umgebung des Kations (Solvens-Käfig, Gegenion) simuliert werden müsste, um der Realität gerecht zu werden, und die isolierte Betrachtung der beiden Moleküle hierfür nicht ausreichend ist.

Es konnten allerdings zwei Übergangszustände optimiert werden, in denen TMB **72** und das 2-Norbornyl-Kation **61** in seiner vollständig ausgeprägten nicht-klassischen Struktur bei sehr

unterschiedlicher Anordnung des Aromaten nebeneinander vorliegen (**Abbildung 146**). Die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) zeigte, dass beide Übergangszustände jeweils Enantiomere des [2-Norbornyl-TMB]⁺-Addukts miteinander verknüpfen, also die Racemisierung desselben beschreiben. In beiden Fällen ist ausschließlich die C2-*exo*-Geometrie zu finden. Die Barriere für die Racemisierung des kationischen Addukts ist mit 0.05 kcal/mol sehr gering, sodass sie bei Raumtemperatur oder geringeren Temperaturen bereits ohne weiteres überwunden wird.

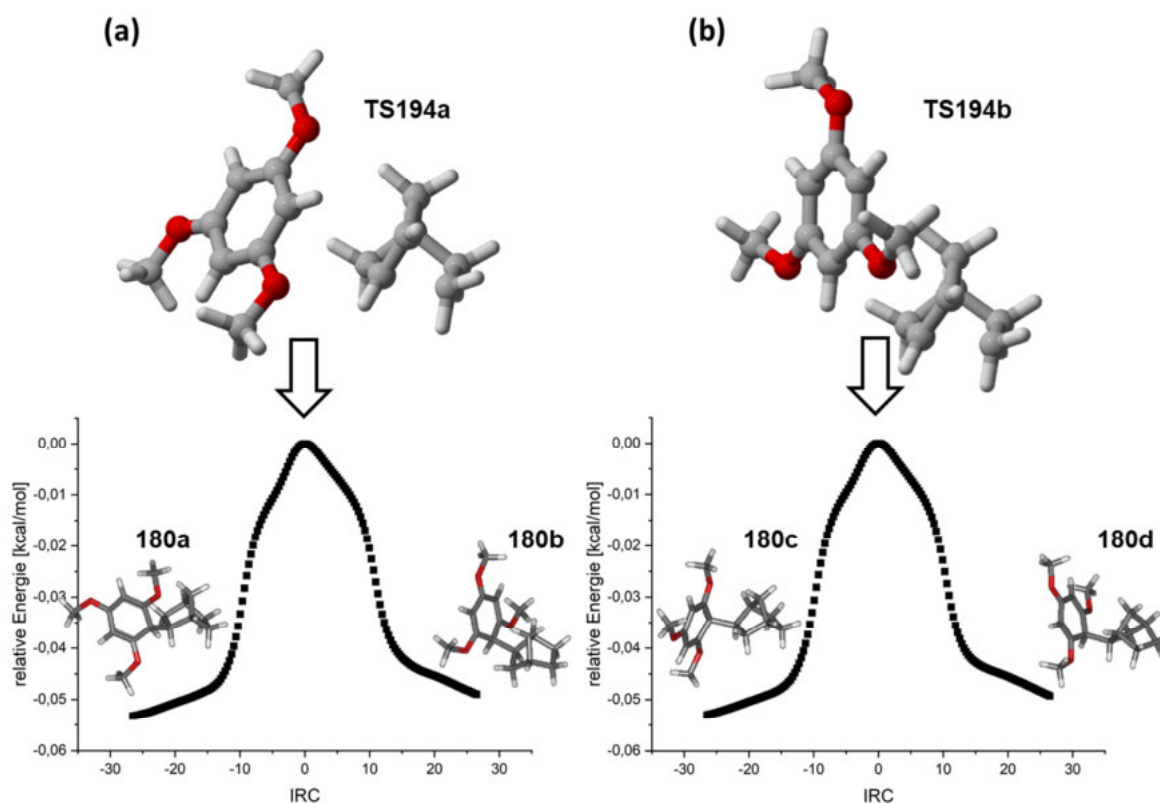


Abbildung 146: computerchemisch optimierte Übergangszustandsgeometrien **TS194a** und **TS194b** der Racemisierung des kationischen *exo*-2-Norbornyl-TMB- σ -Addukts **180** und die dazugehörigen intrinsischen Reaktionskoordinaten (B3LYP/6-311+G**, Gasphase)

4.8.8 Zusammenfassung

Die Oxadiazoline mit Norbornyl-, Bornyl- und Fenchyl-Gerüst wurden in HFIP in Gegenwart von TMB als Abfangreagenz für Carbokationen mit UV-B-Strahlung photolysiert. Die dabei gebildeten TMB-Addukte wurden isoliert und charakterisiert. Während mit dem Norbornyl-Oxadiazolin **116** das Addukt **181** des Norbornyl-Kations entstand, wurde bei der Photolyse des Bornyl-Analogs **117** ebenso wie im entsprechenden Experiment mit dem Fenchyl-Oxadiazolin **118** ein Umlagerungsprodukt des ursprünglichen Gerüsts als Addukt mit TMB isoliert. Hierbei handelte es sich in beiden Fällen um dieselbe Verbindung, das Phellandryl-TMB-Addukt **184**. Mindestens ein weiteres, strukturell ähnliches Abfangprodukt **184b** konnte zudem im Photolysat des Fenchyl-Oxadiazolins nachgewiesen werden.

In Abwesenheit des Abfangreagenzes reagierte das Norbornyl-Kation mit dem Lösungsmittel HFIP zum korrespondierenden Ether **185**. Solche Lösungsmitteladdukte wurden in den Experimenten mit Bornyl- und Fenchyl-Oxadiazolin nicht beobachtet. Da Bornyl- und Fenchyl-Kation beide nicht als Grundzustand existieren, passieren unmittelbar im Anschluss an deren Freisetzung Gerüstumlagerungen mit darauffolgender Eliminierung, sodass die verhältnismäßig langsame Reaktion mit dem schwach nukleophilen Lösungsmittel nicht stattfinden kann (siehe dazu Kapitel 4.9.3 und 4.9.3).

Bei Photolyse von **116** im aprotischen Lösungsmittel Acetonitril in Gegenwart stöchiometrischer Mengen TFA als Protonenquelle konnten keine Hinweise auf die Bildung des Norbornyl-Kations gefunden werden, eine Adduktbildung mit TMB wurde nicht beobachtet.

Neben den Carbokationen und deren Addukten mit TMB kommt den Diazoalkanen als Primärprodukte der Oxadiazolin-Fragmentierung (siehe Kapitel 4.5) eine wichtige Rolle im Zuge der experimentellen Untersuchungen zu. Um zu prüfen, inwieweit sich diese unter den gegebenen Versuchsbedingungen spektroskopisch verfolgen lassen, wurden Reaktionslösungen der drei genannten Oxadiazoline in Acetonitril-*d*₃ photolysiert. Sowohl IR- als auch NMR-spektroskopisch konnten die drei Diazoalkane **143**, **145** und **147** dabei nachgewiesen und jeweils geeignete Observablen identifiziert werden. Computerchemische Berechnungen der Schwingungsbanden mit verschiedenen Methoden erfolgten als Ergänzung (siehe **Tabelle 25**, weiterführende Untersuchungen der Diazoalkane mithilfe von IR-Spektroskopie finden sich in Kapitel 4.10.2).

4.9 Mechanistische und kinetische Untersuchungen zur Photoreaktion von Oxadiazolinen mit Norbornyl-, Bornyl- und Fenchyl-Gerüst

Während die Photolyse-Experimente, die im vorangegangenen Abschnitt 4.8 beschrieben wurden, zum Ziel hatten, die Bildung der gesuchten Carbokationen unter den gewählten Bedingungen nachzuweisen, sowie ihre Folgeprodukte zu isolieren und zu charakterisieren, wurde anschließend der gesamte photochemische Reaktionsmechanismus der drei Oxadiazolin-Vorläuferverbindungen **116**, **117** und **118** unter verschiedenen experimentellen Bedingungen untersucht, um den photochemischen Fragmentierungsprozess der *precursor*-Verbindungen besser zu verstehen, Konkurrenz- und Nebenreaktionen zu identifizieren und die Faktoren zu untersuchen, die den Reaktionsverlauf unter Beteiligung carbokationischer Zwischenstufen begünstigen. Dabei galt das Interesse insbesondere auch der Chemie weiterer beteiligter Vor- und Zwischenstufen, wie dem Diazoalkan und dem Carben, die, wie die computerchemischen Studien des Reaktionsmechanismus (vgl. Abschnitte 4.5-4.7) gezeigt haben, einen maßgeblichen Einfluss auf die Umlagerungsprozesse des carbozyklischen Gerüsts haben können.

Zu diesem Zweck wurden Produktanalysen und kinetische Untersuchungen von Ausgangsverbindungen und den verschiedenen Reaktionsprodukten anhand geeigneter charakteristischer Signale im ^1H -NMR-Spektrum durchgeführt. Die Herstellung und Charakterisierung von Referenzsubstanzen ermöglichte es, die Zuordnung der Signale durch Vergleich mit Spektren der Reinverbindungen zu verifizieren. Da es sich bei der hier verwendeten Photolyse-Methode um ein statisches Verfahren handelt, werden kurzlebige Zwischenstufen nicht erfasst. Hierzu sind zeitaufgelöste Messtechniken vonnöten. Die entsprechenden Experimente zur zeitaufgelösten Spektroskopie werden in Abschnitt 4.10 beschrieben.

Es wurden insgesamt drei Serien von Reaktionsverfolgungen durchgeführt. Zunächst wurde an die in Abschnitt 4.8 beschriebenen Vorversuche angeknüpft und die Oxadiazoline unter denselben Bedingungen in HFIP und Acetonitril photolysiert. Für jeden Messpunkt der Kinetik wurde dazu ausgehend von einer Stammlösung ein separates Photoexperiment mit der entsprechenden Reaktionsdauer durchgeführt (**Methode 1**). Der Nachteil bei dieser Vorgehensweise liegt darin, dass infolge der Aufarbeitung, bei der das Lösungsmittel destillativ entfernt wird, flüchtige Reaktionsprodukte nicht erfasst werden können. In Anbetracht des hohen Preises für deuteriertes Hexafluoroisopropanol stellten diese Messreihen für die Reaktion in diesem Lösungsmittel jedoch eine wichtige Ergänzung dar. Die zweite Serie von Experimenten erfolgte in deuteriertem Acetonitril und wurde in einer Standard-Quarzküvette unter Normalbedingungen durchgeführt (**Methode 2**). Nach definierten Zeitintervallen wurde jeweils ein Aliquot der Reaktionslösung entnommen und NMR-spektroskopisch vermessen. Für die dritte Serie von Reaktionsverfolgungen wurden Quarz-NMR-Röhrchen mit J.Young-Patentverschluss verwendet und unter Sauerstoffausschluss gearbeitet (**Methode 3**). Experimente wurden mit entgasten Probenlösungen und unter Inertgasatmosphäre sowohl in deuteriertem Acetonitril als auch in deuteriertem Hexafluoroisopropanol durchgeführt. Ergänzend wurden Vergleichsproben in einer Glovebox präpariert und unter denselben Reaktionsbedingungen photolysiert und vermessen. Da die Versuchsreihen aufeinander aufbauen, werden sie im Folgenden für jede *precursor*-Verbindung nacheinander separat beschrieben und diskutiert.

Auswertung der kinetischen Daten und Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten

Sofern die kinetische Verfolgung eines Reaktionsproduktes mithilfe charakteristischer, integrierbarer Signale im ^1H -NMR-Spektrum möglich war, wurde die zeitliche Entwicklung der anhand der Integrale ermittelten Substanzkonzentration aufgetragen und durch Anpassung mit einer geeigneten mathematischen Funktion die Geschwindigkeitskonstante des Bildungs- oder Zersetzungsprozesses der jeweiligen Verbindung bestimmt. In der Regel wurden dazu unter Annahme einer Kinetik erster oder pseudoerster Ordnung monoexponentielle Funktionen verwendet, da diese zumeist eine sehr gute Näherung lieferten. Tatsächlich handelte es sich in der Realität aber meistens um komplexere Vorgänge mit einer gebrochenen Reaktionsordnung. Die logarithmische Darstellung der Oxadiazolin-Abnahme mitsamt ihrer linearen Regression ist am Beispiel des Norbornyl-*precursors* **116** gezeigt (**Abbildung 147**). Es ist zu sehen, dass bis zu einem *precursor*-Umsatz von etwa 70% ein guter linearer Zusammenhang im Sinne eines

Reaktionsmechanismus erster Ordnung besteht, der Gesamtverlauf jedoch leicht kurvenförmig ist.

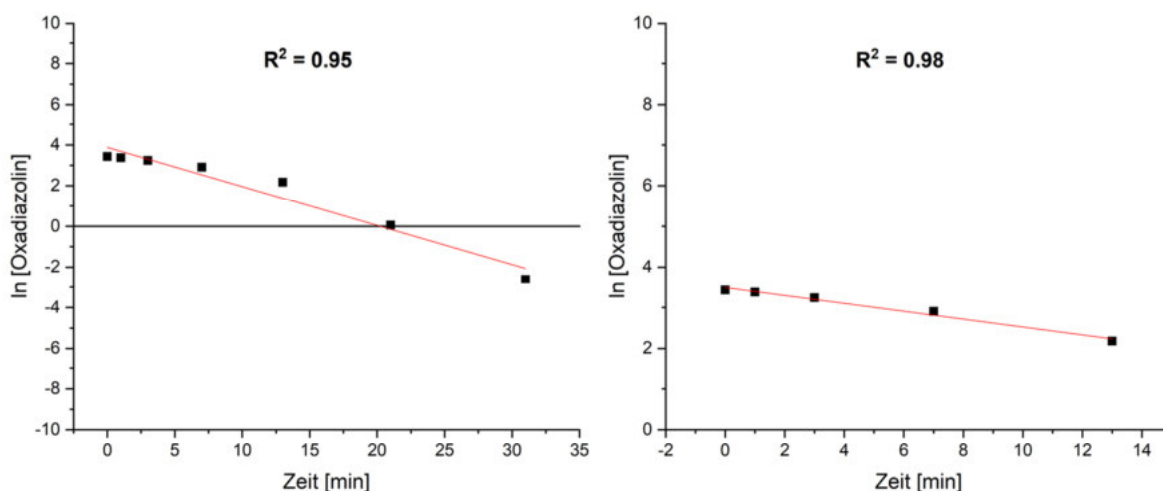


Abbildung 147: logarithmische Darstellung und lineare Regression der *precursor*-Abnahme bei der Photoreaktion von Norbornyl-Oxadiazolin **116**; wie das Bestimmtheitsmaß der linearen Anpassung zeigt, handelt es sich um eine akzeptable Näherung zur Beschreibung des beobachteten Reaktionsverlaufs

Auch für offensichtlich bimolekulare Prozesse wie beispielsweise die Bildung von 2-(2,2,2-Trifluoracetoxy)norborman **191** in Gegenwart lediglich stöchiometrischer Mengen der Säure in Relation zum Oxadiazolin-*precursor* liefert die Betrachtung als Kinetik pseudoerster Ordnung die beste Näherung. Der Grund hierfür liegt darin, dass das 2-Norbornylcarben **154**, das in diesem Fall das reaktive Intermediat darstellt, erst nach und nach durch die Photofragmentierung freigesetzt wird und die Säure somit stets in hinreichend großem Überschuss vorhanden ist.

4.9.1 Norbornyl-Oxadiazolin

Als direkte Observablen für die Fragmentierungsreaktion des Oxadiazolins **116** konnten sowohl die Abnahme der *precursor*-Verbindung selbst, als auch die Bildung des bei der Photolyse als Spaltprodukt freigesetzten Methylacetats **136** anhand der Integrale basisliniengetrennter Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verfolgt werden (**Abbildung 148**). Weitere Reaktionsprodukte wurden ebenfalls anhand charakteristischer Signale quantifiziert und kinetisch verfolgt.

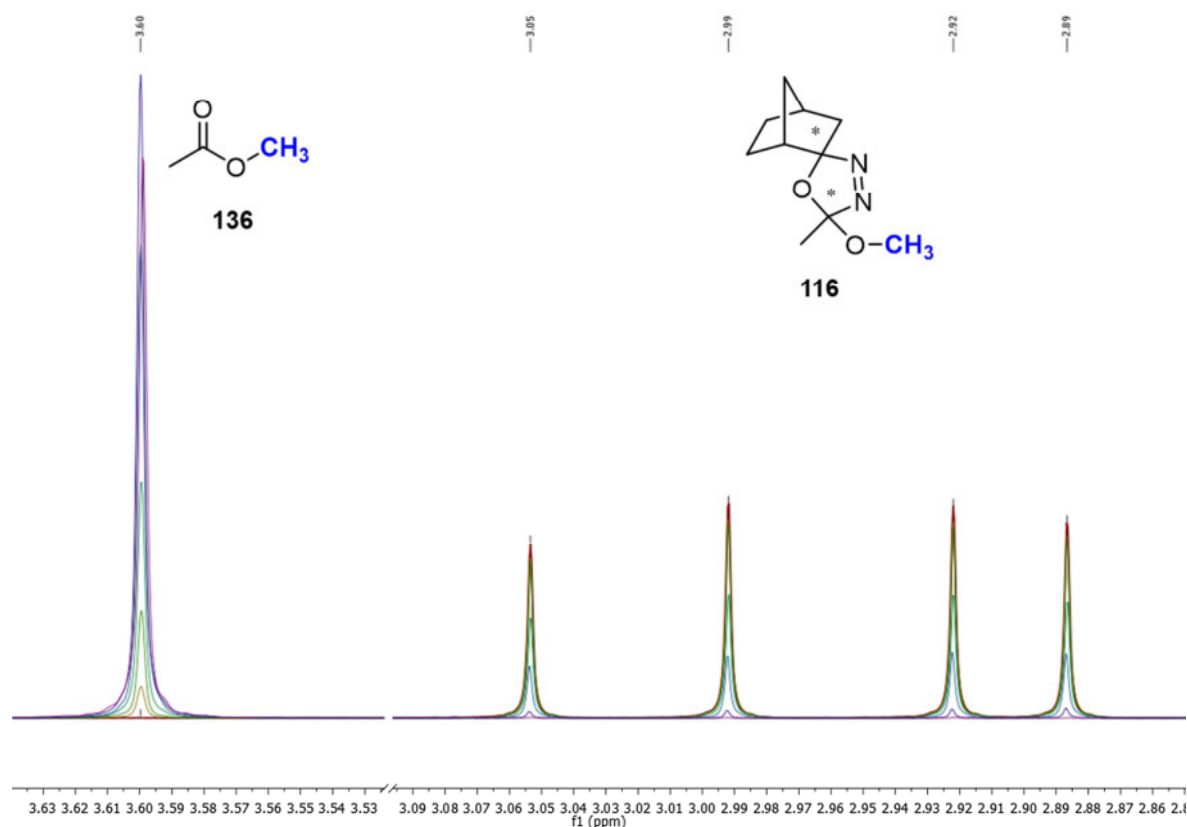


Abbildung 148: Die charakteristischen Signale der Methoxygruppen von Oxadiazolin **116** und Methylacetat **136** im ^1H -NMR-Spektrum, die eine kinetische Verfolgung des photochemischen Fragmentierungsprozesses des Norbornyl-Oxadiazolins erlauben

Tabelle 26: chemische Verschiebungen der zur Reaktionsverfolgung verwendeten Signale im ^1H -NMR-Spektrum

Verbindung	Zuordnung der Signale	$\delta(^1\text{H})$ in Acetonitril- d_3 [ppm]
Norb. Isomer 116a	-OCH ₃	3.05
Norb. Isomer 116b	-OCH ₃	2.99
Norb. Isomer 116c	-OCH ₃	2.92
Norb. Isomer 116d	-OCH ₃	2.89
MeOAc 136	CH ₃ CO-OCH ₃	3.60

4.9.1.1 Reaktionsverfolgung und Produktanalyse, Methode 1

Details zu den Einzelexperimenten finden sich in Abschnitt 10.6. In einigen Fällen reagieren Primärprodukte der Photoreaktion selbst unter den Bedingungen des Experiments. In diesen Fällen wird der maximale beobachtete prozentuale Anteil zusätzlich zur Endkonzentration im Produktgemisch in Klammern angegeben.

Photolysen in Acetonitril mit und ohne TMB als Additiv

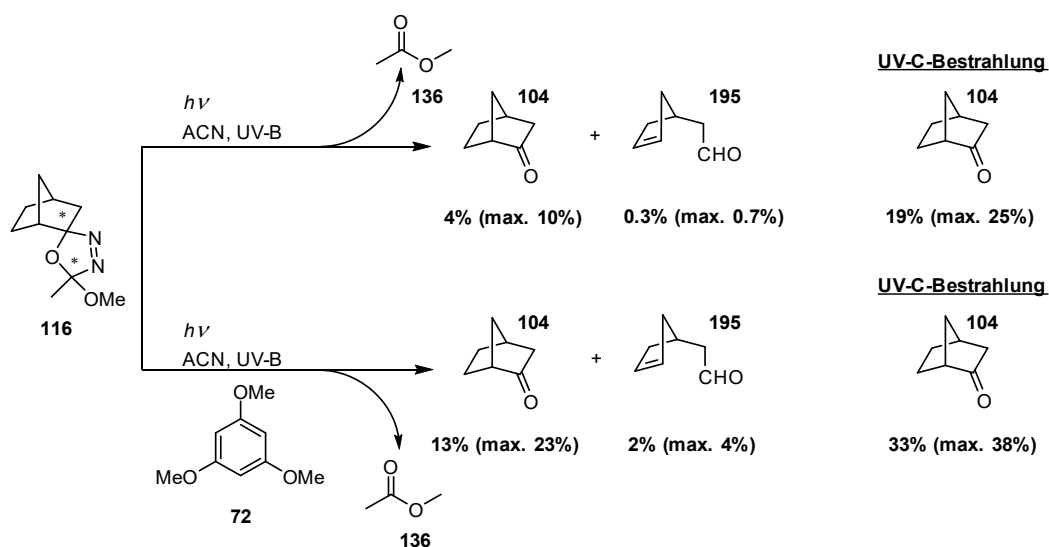


Abbildung 149: Auf Grundlage der durchgeführten Photoexperimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in Acetonitril in An- und Abwesenheit von TMB **72**

Bei Bestrahlung des Oxadiazolins **116** in Acetonitril mit UV-B-Lampen ($\lambda_{\max} = 300$ nm) wurden Norcampher **104** und ein ungesättigter Aldehyd **195** als Reaktionsprodukte gefunden. Wie mithilfe eines Kontrollexperimentes (vgl. 10.6.4.32) gezeigt werden konnte, bildet sich dieser Aldehyd (sowie weitere, nicht näher identifizierte Nebenprodukte) photochemisch aus dem Keton **104** in einer Reaktion vom Norrish-Typ wie von Agosta und Herron analog für Campher beschrieben.¹⁵⁶ Dies zeigte sich auch daran, dass die Konzentration von Norcampher im Photolysat zunächst zunahm, sich bei fortschreitender Reaktionszeit aber wieder verringerte (siehe **Abbildung 150**).

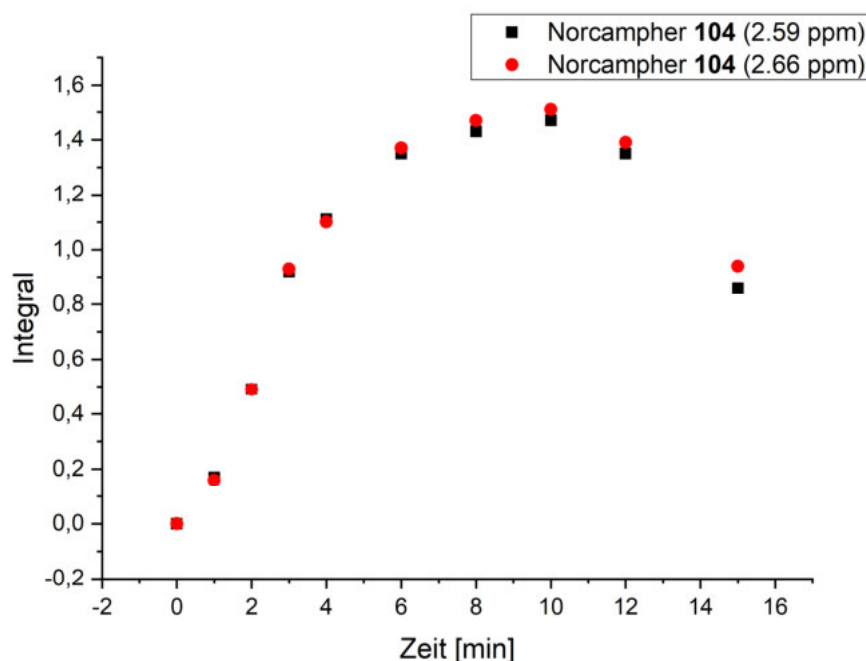


Abbildung 150: Konzentrationsverlauf von Norcampher **104** während der Photolyse von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in Acetonitril, dargestellt anhand der Integrale zweier charakteristischer Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

Da die maximale beobachtete Menge an Norcampher im Experiment lediglich 10% der eingesetzten *precursor*-Menge entspricht, ist davon auszugehen, dass der Hauptanteil des Produktgemischs unter den Aufarbeitungsbedingungen flüchtig ist und somit nicht erfasst werden konnte. Bei Bestrahlung der Probenlösung mit UV-C-Lampen ($\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$) unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen wurde ausschließlich Norcampher im Photolysat gefunden. Der höchste Anteil im Reaktionsverlauf betrug dabei 25% der Ausgangskonzentration des Oxadiazolins, die Menge nach beendeter Photoreaktion 19%. Beide Experimente wurden als Kontrollversuche in Gegenwart von TMB wiederholt, wobei qualitativ dasselbe Ergebnis erhalten wurde. Bei UV-B-Bestrahlung betrug die Menge Norcampher **104** maximal 23% der Ausgangskonzentration des *precursors* und 13% nach vollständigem Umsatz des Oxadiazolins. Die Menge an Aldehyd **195** betrug 2% zum Ende der Kinetik und zwischenzeitlich maximal 4% des eingesetzten Oxadiazolins. Wurde mit UV-C-Lampen photolysiert konnte wiederum nur Norcampher im Photolysat identifiziert werden. Die Menge des Ketons betrug 33% bzw. maximal 38% der initialen Konzentration des *precursors*. In beiden Fällen wurde erwartungsgemäß keine Adduktbildung mit TMB beobachtet.

Für die Bildung des Ketons **104** bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten. Unter den gegebenen experimentellen Umständen ist es wahrscheinlich, dass Norcampher durch Reaktion des Norbornyl-Carbens **154** mit Luftsauerstoff entsteht. Hinweise dafür finden sich auch in der Literatur.^{157–159} So nimmt beispielsweise Pezacki¹⁵⁷ analog für Adamantyliden an, dass die Reaktion des Triplett-Carbens mit molekularem Sauerstoff über das entsprechende Carbonyloxid zur Bildung des Ketons führt, wie in **Abbildung 151** für das hier verwendete Norbornyl-System dargestellt.

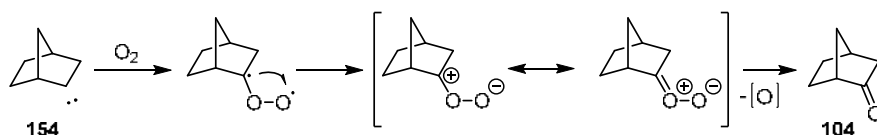


Abbildung 151: Entstehung des Ketons **104** durch Reaktion des Norbornyl-Carbens **154** mit Luftsauerstoff analog Pezacki¹⁵⁷

Denkbar wäre allerdings auch ein alternativer Fragmentierungspfad der Ausgangsverbindung, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Die computerchemischen Berechnungen sowohl der thermischen als auch der photochemischen Fragmentierungsprozesse sprechen jedoch dagegen.

Photolysen in Acetonitril in Gegenwart von TFA mit und ohne TMB als Additiv

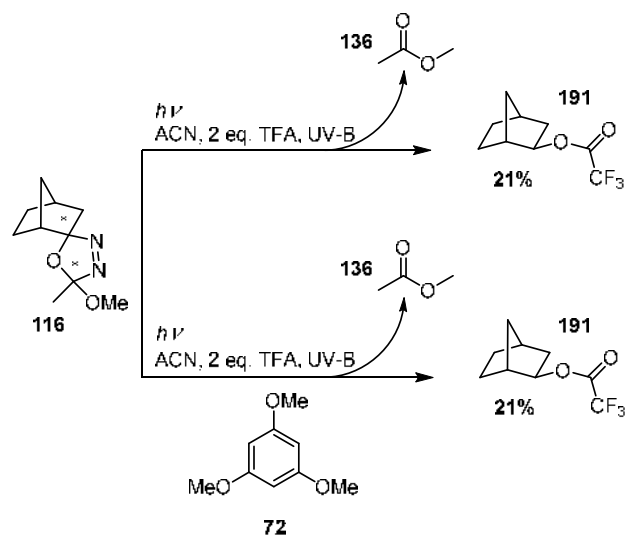


Abbildung 152: Auf Grundlage der durchgeführten Photoexperimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in Acetonitril in An- und Abwesenheit von TMB **72** bei Zusatz von Trifluoressigsäure als Protonenquelle

Wie im Vorversuch (Abschnitt 4.8.4) wurde Trifluoressigsäure sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von TMB als Protonendonator zugesetzt. Als Produkt dieser Photoreaktionen wurde jeweils der unter 4.8.4 beschriebene TFA-Ester **191** mit einem Anteil von **21%** bezogen auf den Umsatz gefunden. Wie auch im Vorversuch bildete sich kein TMB-Addukt **181**. Ebenso wenig entstand das Keton **104** unter diesen Reaktionsbedingungen.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum bestätigt, dass sich neben TFA ($\delta(^{19}\text{F}) = -75.0$ ppm) eine weitere fluoriierte Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{19}\text{F}) = -75.5$ ppm gebildet hat, bei der es sich um das Norbornyltrifluoroacetat **191** handelt.

Photolysen in Hexafluoroisopropanol mit und ohne TMB als Additiv

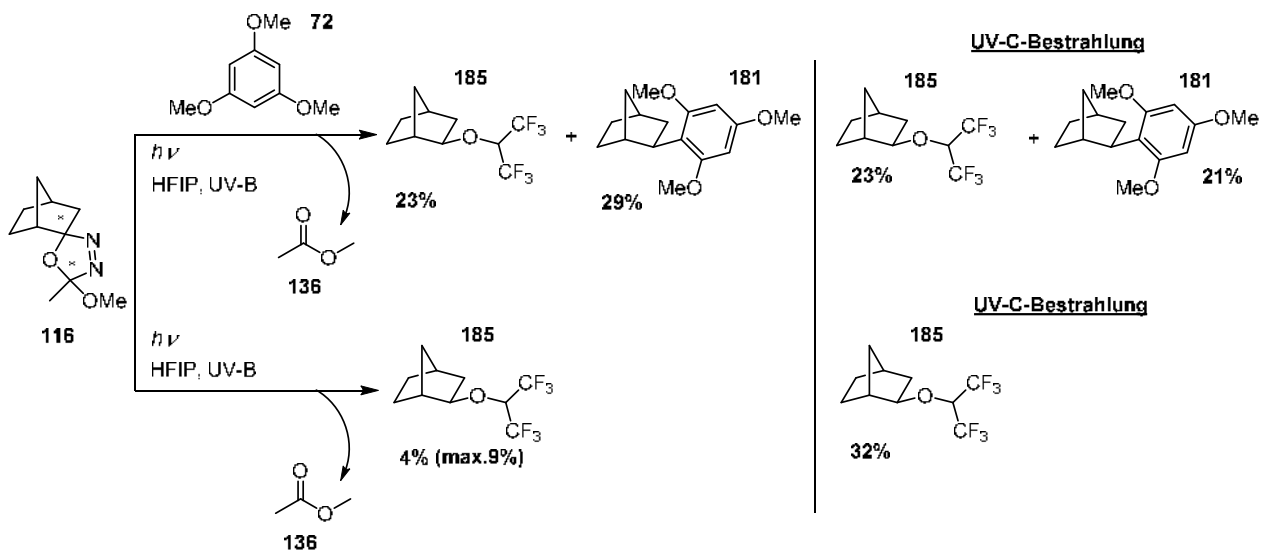


Abbildung 153: Auf Grundlage der durchgeführten Photoexperimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in Hexafluoroisopropanol (HFIP) in An- und Abwesenheit von TMB **72**

Ohne Zusatz von TMB wurde die Bildung des unter 4.8.3 beschriebenen HFIP-Ethers **185** beobachtet. Mit UV-B-Lampen wurden allerdings nur geringe Mengen (4%, max. 9%) des Ethers gefunden. Vermutlich spielen hierbei Substanzverluste beim Entfernen des Lösungsmittels eine Rolle. Bei Verwendung von UV-C-Lampen betrug der Umsatz zum HFIP-Addukt 32%. In Gegenwart von TMB entstand das Norbornyl-TMB-Addukt **181** bei UV-B-Bestrahlung zu 29%, während die Menge an Lösungsmittel-Addukt 23% der ursprünglichen *precursor*-Menge betrug. Mit UV-C-Lampen wurden ebenfalls 23% des Oxadiazolins zum HFIP-Ether umgesetzt, die Menge an TMB-Addukt betrug 21%.

4.9.1.2 Reaktionsverfolgung und Produktanalyse, Methode 2

Die hier beschriebenen Experimente gehören zur zweiten, unter 4.9 beschriebenen Serie von Photolysen. Im Gegensatz zu den unter 4.9.1.1 beschriebenen Versuchsreihen werden hier auch leichtflüchtige Reaktionsprodukte erfasst. Sämtliche Experimente wurden in deuteriertem Acetonitril bei UV-B-Bestrahlung durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte zunächst unter Normalbedingungen, also in Anwesenheit von Luftsauerstoff.

Photolysen in Acetonitril-*d*3

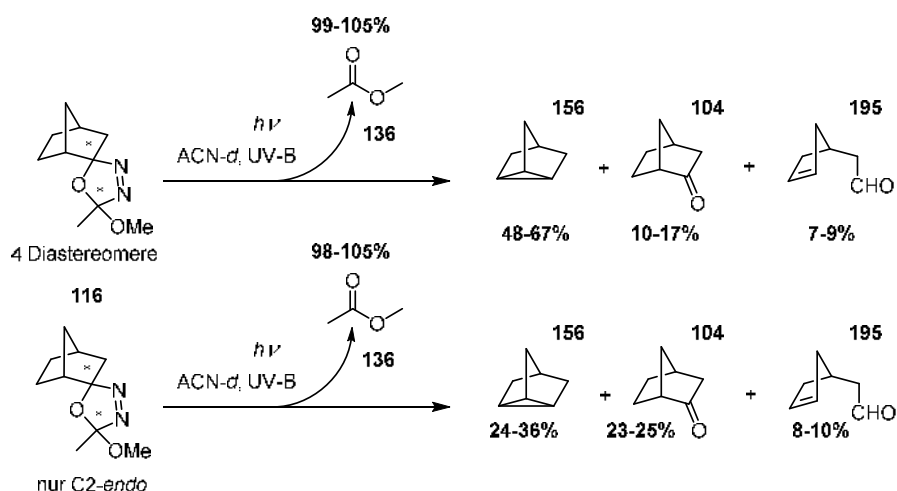


Abbildung 154: Auf Grundlage der durchgeführten Photoexperimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in deuteriertem Acetonitril; erfasst sind hierbei auch flüchtige Bestandteile des Photolysats; das Experiment wurde sowohl mit dem vollständigen Diastereomerenmischung als auch mit den separierten C2-*endo*-O-Epimeren durchgeführt

Bei der Photolyse des Norcampher-Oxadiazolins **116** in deuteriertem Acetonitril konnten mehrere Verbindungen im Reaktionsverlauf mithilfe charakteristischer Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kinetisch verfolgt werden. Die Fragmentierungsreaktion der Ausgangsverbindung ließ sich sowohl anhand der Abnahme der zu den Methoxy-Gruppen des Oxadiazolins gehörenden Signale als auch über den als Spaltprodukt freigesetzten Methylester **136** beobachten. Als weitere Reaktionsprodukte wurden Nortricyclen **156**, Norcampher **104** und der unter 4.9.1.1 bereits erwähnte Aldehyd **195** aus der Norrish-Typ-Photoreaktion des Ketons **104** identifiziert. Eine graphische Auftragung des beobachteten Reaktionsverlaufes ist in **Abbildung 155** zu sehen. Das Hauptprodukt der Photoreaktion ist Nortricyclen mit einem Anteil von maximal **67%** (Mittelwert

56%). Ebenso wie das bereits zuvor beobachtete Keton, entsteht dieses über den Carben-Reaktionspfad. Dies geschieht durch intramolekulare Insertion des Carbens in die C6-H-Bindung. Es konnte in den vorangegangenen Versuchen infolge seiner Flüchtigkeit nicht nachgewiesen werden.

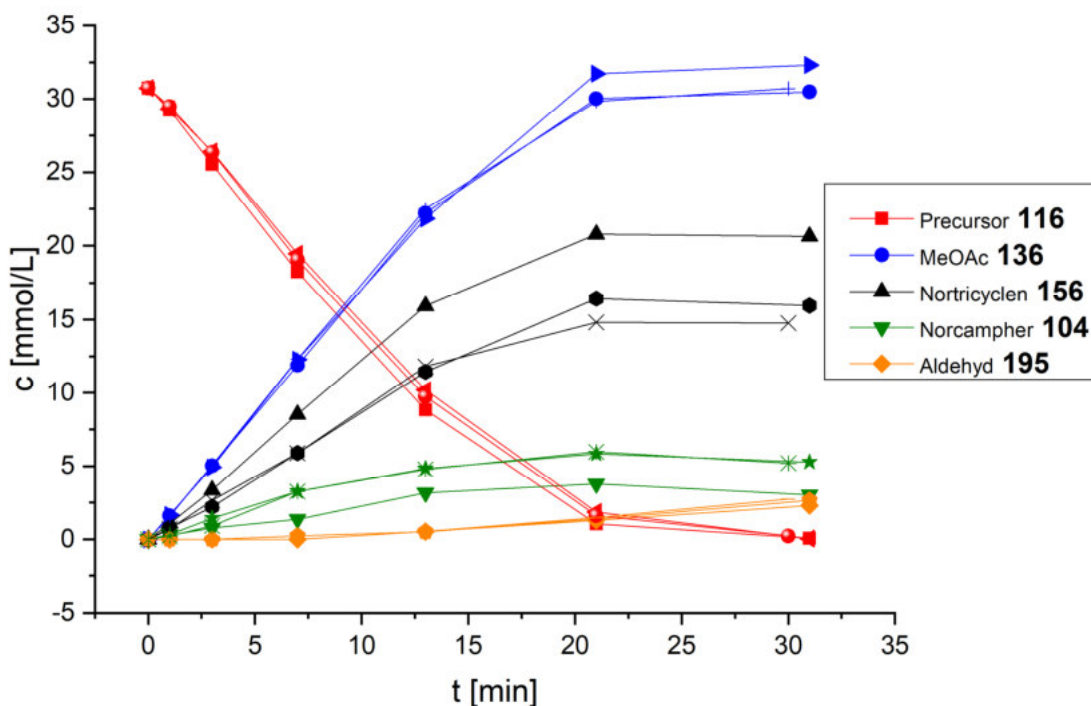


Abbildung 155: reaktionskinetische Verfolgung der UV-B-Photoreaktion von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in $\text{ACN-}d_3$ durchgeführt in einer Quarzküvette (Dreifachbestimmung); die Konzentrationen der aufgeführten Spezies wurden durch Integration geeigneter Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung ermittelt

Dasselbe Experiment wurde mit den beiden separierten *C2-endo-O*-Epimeren von **116** (vgl. Abschnitt 4.1.2) durchgeführt, um zu prüfen, ob die Konfiguration der *precursor*-Verbindung an C2 einen Einfluss auf das Produktverhältnis hat. Es wurden dieselben Reaktionsprodukte gefunden wie mit dem vollständigen Diastereomerenmischung, allerdings wurde ein erheblicher Unterschied im Verhältnis der Reaktionsprodukte beobachtet. So bildeten sich maximal **36%** Nortricyclen **156** (im Mittel 29%), während der Anteil des Ketons **104** am Produktgemisch mit **24%** deutlich höher war als zuvor (10-17%). Die graphische Darstellung des Reaktionsverlaufs ist in **Abbildung 156** zu sehen.

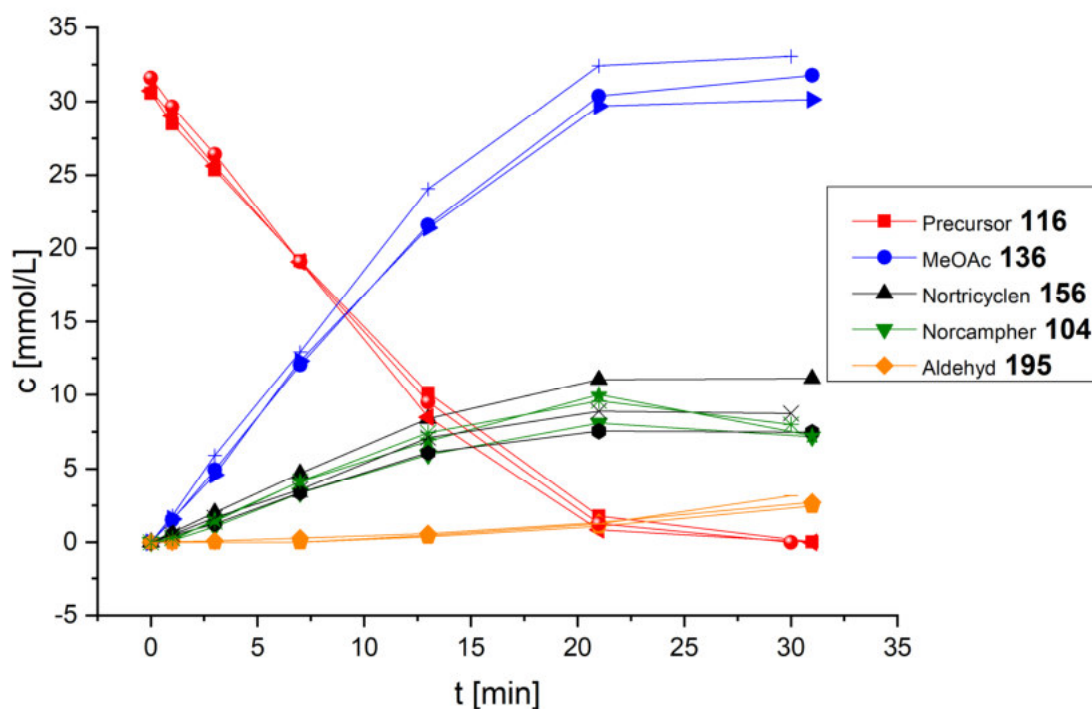


Abbildung 156: reaktionskinetische Verfolgung der UV-B-Photoreaktion der C2-*endo*-Diastereomere **116a** und **116b** des Norbornyl-Oxadiazolins in ACN-*d*₃ durchgeführt in einer Quarzküvette (Dreifachbestimmung); die Konzentrationen der aufgeführten Spezies wurden durch Integration geeigneter Signale im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ermittelt

Im direkten Vergleich ist dies ein Hinweis darauf, dass die *exo*-konfigurierten Diastereomere eine deutlich höhere Zyklisierungstendenz zum Nortricyclen aufweisen, als die entsprechenden *endo*-Epimere. Die durch monoexponentielle Anpassung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der *precursor*-Abnahme sind im Rahmen der Fehlertoleranz in beiden Experimenten identisch (**Tabelle 27**). Dasselbe gilt für die *k*-Werte der Bildung von Methylacetat **136** (vgl. Abschnitt 10.6), das als primäres Spaltprodukt der Photofragmentierung des Oxadiazolins ebenfalls als Maß für die Umsetzung der *precursor*-Verbindung aussagekräftig ist.

Tabelle 27: monoexponentielle Geschwindigkeitskonstanten und Anteil von Nortricyclen **156** am Produktspektrum der UV-B-Photoreaktion von Norbornyl-Oxadiazolin **116** als Epimerengemisch (a) sowie der isolierten C2-*endo*-Epimere (b) im Vergleich, durchgeführt in Acetonitril-*d*₃

Eintrag	Precursor	<i>k</i> (Prec.) [min ⁻¹]	∅ <i>k</i> [min ⁻¹]	<i>k</i> (Nortr.) [min ⁻¹]	Anteil Nortr. [%]	∅ <i>k</i> [min ⁻¹]	∅ Anteil Nortr. [%]
1 (a)	4 Isomere	0.069		0.081	68.09		
2 (a)	4 Isomere	0.062		0.069	50.35		
3 (a)	4 Isomere	0.064	0.065 s = 0.0029	0.076	50.40	0.075 s = 0.0029	56.28 s = 8.35
1 (b)	nur <i>endo</i>	0.062		0.089	34.86		
2 (b)	nur <i>endo</i>	0.066		0.074	28.95		
3 (b)	nur <i>endo</i>	0.066	0.065 s = 0.0019	0.071	30.92	0.078 s = 0.0079	31.58 s = 2.46

Da im ersten Experiment beide C2-epimeren Formen von **116** vorliegen, der Anteil an C2-*exo*-O-Norbornyl-Oxadiazolin also nur etwa 50% beträgt, müsste der Anteil an Nortricyclen im Falle reiner *exo-precursor*-Verbindung entsprechend noch höher sein. Damit wäre unter den hier gewählten experimentellen Bedingungen hypothetisch ein Anteil von etwa 80% Nortricyclen zu erwarten. Unterstützt wird diese Schlussfolgerung möglicherweise durch die Resultate der unter 4.5 beschriebenen computerchemischen Untersuchungen des 2-Diazonorbornans **143**, zu dessen Dissoziation in Zusammenhang mit einer sehr flexiblen Grundzustands-Geometrie sowohl ein *endo*- wie auch ein *exo*-Übergangszustand gefunden wurden. Geht man nämlich davon aus, dass die Konfiguration des Vorläufer-Moleküls, also des Oxadiazolins **116**, einen Einfluss auf die bevorzugte Übergangszustands-Geometrie des Folgeprozesses, der Stickstoff-Abspaltung, hat, entspricht die Beobachtung im Experiment den Ergebnissen der molekulardynamischen Simulationen in Abschnitt 4.5. Aufgrund der theoretisch verhältnismäßig langen Lebensdauer des Diazoalkans (siehe dazu die zeitaufgelösten Experimente TRIR, Abschnitt 4.10.2) wäre es wohl allerdings eine notwendige Voraussetzung, dass entweder auch die verzerrten Geometrien des Grundzustands eine gewisse Lebensdauer über transiente Zeitskalen hinaus aufweisen oder aber, bei kontinuierlicher Bestrahlung, ein größerer Teil des Diazoalkans nach dessen Bildung unmittelbar weiterreagiert.

Photolyse in Acetonitril-*d*3 in Gegenwart von Säuren

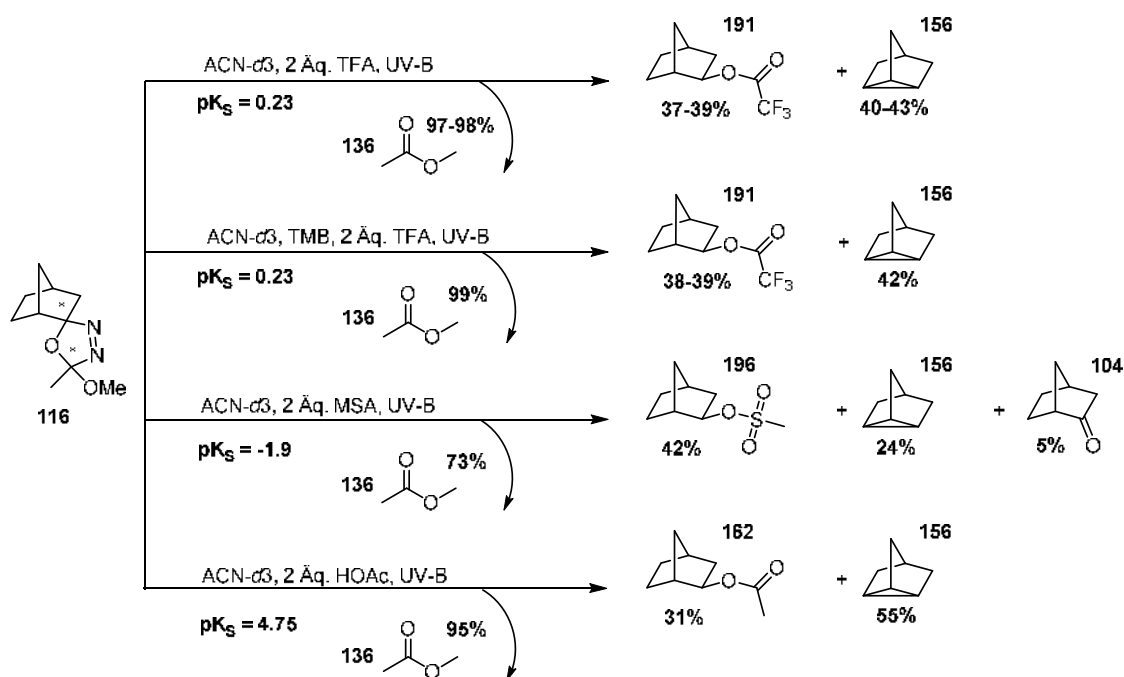


Abbildung 157: Auf Grundlage der durchgeführten Photoexperimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in deuteriertem Acetonitril in Gegenwart verschiedener Säureadditive, sowie in An- und Abwesenheit von TMB **72**

Wie bei den in Abschnitt 4.9.1.1 beschriebenen Versuchen wurde die Photoreaktion erneut in Gegenwart von zwei Äquivalenten Trifluoressigsäure (TFA) als Protonenquelle durchgeführt.

Darüber hinaus wurden auch Essigsäure und Methansulfonsäure (MSA) als Säureadditive verwendet.

Die Experimente mit TFA führten im Mittel zur Bildung von **38%** TFA-Ester **191** und **42%** Nortricyclen **156** als Hauptprodukte der Photoreaktion, unabhängig davon, ob TMB zugesetzt wurde oder nicht. Das TMB-Abfangprodukt konnte nicht nachgewiesen werden. Bei Einsatz von Essigsäure wurde mit **31%** weniger Ester **162** gebildet. Der Anteil an Nortricyclen dagegen war mit **55%** höher als mit TFA. Eine größere Menge des entsprechenden Esters **196** wurde hingegen mit Methansulfonsäure gefunden. Hier betrug der Anteil **42%** und die Menge an Nortricyclen lediglich **24%**. Zudem wurden **5%** Norcampher **104** gebildet. Die Stärke der eingesetzten Säure beeinflusst augenscheinlich die Menge an Ester, die bei der Reaktion entsteht. Die pKS-Werte der verwendeten Säure-Additive sind zum Vergleich in **Abbildung 157** aufgeführt. Die schwache Essigsäure führt zur Bildung einer geringeren Menge, die stärkere MSA dagegen zu mehr Ester, als bei der entsprechenden Reaktion mit TFA. Die Säurekonzentration spielt bei den verwendeten Mengen unter den gegebenen Umständen dagegen keine Rolle, wie die unter 10.6.4.31 beschriebenen Experimente zeigen konnten (Diskussion in Abschnitt 4.9.1.3). Es handelt sich bei der Esterbildung und der intramolekularen Reaktion zu Nortricyclen **156** also offensichtlich um konkurrierende Prozesse, deren Produktverhältnis durch die Stärke der zugesetzten Säure beeinflusst werden kann.

4.9.1.3 Reaktionsverfolgung und Produktanalyse, Methode 3

Die Verwendung von NMR-Röhrchen mit J.Young-Patentverschluss ermöglichte die Untersuchung der Photoreaktion unter Stickstoffatmosphäre und in Abwesenheit von Sauerstoff. Darüber hinaus konnten dank des deutlich geringeren Lösungsmittelbedarfs von nur etwa 0.5 mL pro Experiment auch mehrere Versuche in deuteriertem Hexafluoroisopropanol (HFIP) durchgeführt werden. Aufgrund der veränderten Reaktionsbedingungen, die sich aus Form und geringerem Querschnitt des Reaktionsbehältnisses ergeben, wurden mehrere der unter 4.9.1.2 diskutierten Experimente unter diesen Bedingungen wiederholt, um einen Vergleich der Versuchsergebnisse zu ermöglichen.

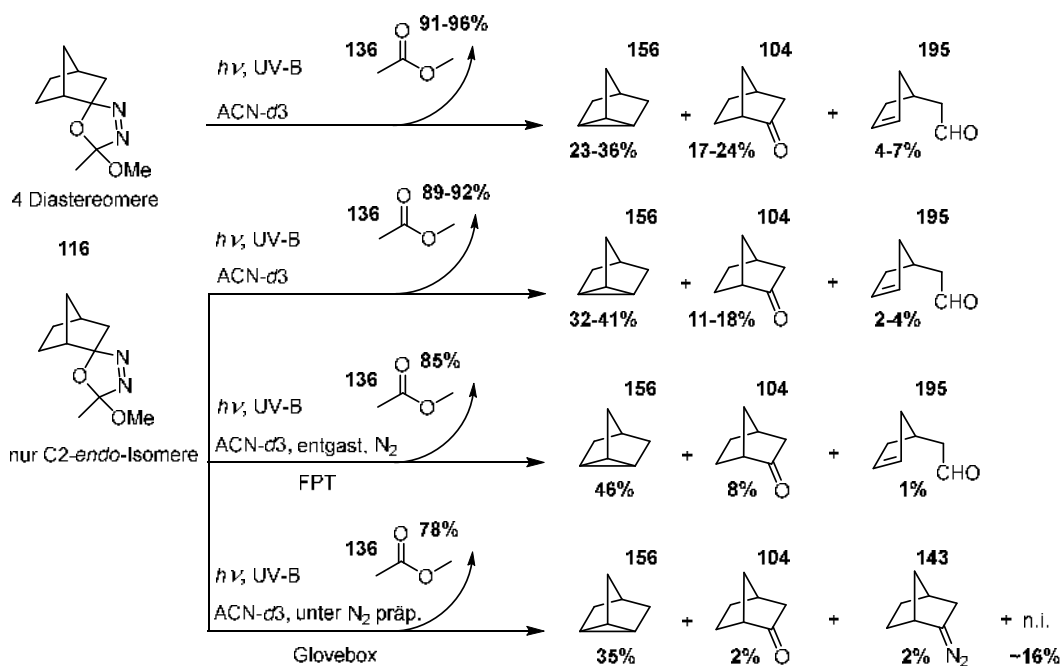
Photolysen in Acetonitril-*d*3

Abbildung 158: Auf Grundlage der Photoexperimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in deuteriertem Acetonitril (Quarz-NMR-Röhrchen); die Experimente wurden unter Normalbedingungen sowie unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit durchgeführt

Zunächst wurde zu Vergleichszwecken eine Mehrfachbestimmung der Photoreaktion von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in Acetonitril-*d*3 unter Normalbedingungen durchgeführt. Erwartungsgemäß wurden dieselben Hauptprodukte beobachtet, wie bei den Photolyse-Experimenten in der Quarzküvette. Die durch monoexponentielle Anpassung der *precursor*-Abnahme ermittelte Geschwindigkeitskonstante ist um den Faktor 2.5 größer als im analogen Experiment in der Küvette (Abschnitt 4.9.1.2). Dies entspricht infolge des geringeren Probenvolumens und der Beschaffenheit des Probengefäßes den Erwartungen. Im Gegensatz zum Experiment in der Küvette wird allerdings mit **23-36%** (Mittel: **29%** aus vier Bestimmungen) deutlich weniger Nortricyclen **156** gebildet. Die Menge an Norcampher **104** ist mit **17-24%** entsprechend höher. Auffällig ist zudem, dass die Daten der *precursor*-Abnahme bei Wiederholung eine sehr gute Reproduzierbarkeit aufwiesen, während die Bildungskinetiken der Reaktionsprodukte eine verhältnismäßig große Streuung und unregelmäßige Kurvenverläufe zeigen, wie in **Abbildung 159** zu sehen ist. Eine Erklärung dafür könnten photochemisch induzierte Folgeprozesse der Primärprodukte sein, was auch erklären würde, warum die Fragmentierung des Oxadiazolins selbst nicht davon betroffen zu sein scheint. Weitere Hinweise auf derartige photochemische Folgereaktionen geben die Ergebnisse der Kontrollexperimente in Abschnitt 10.6.4.32.

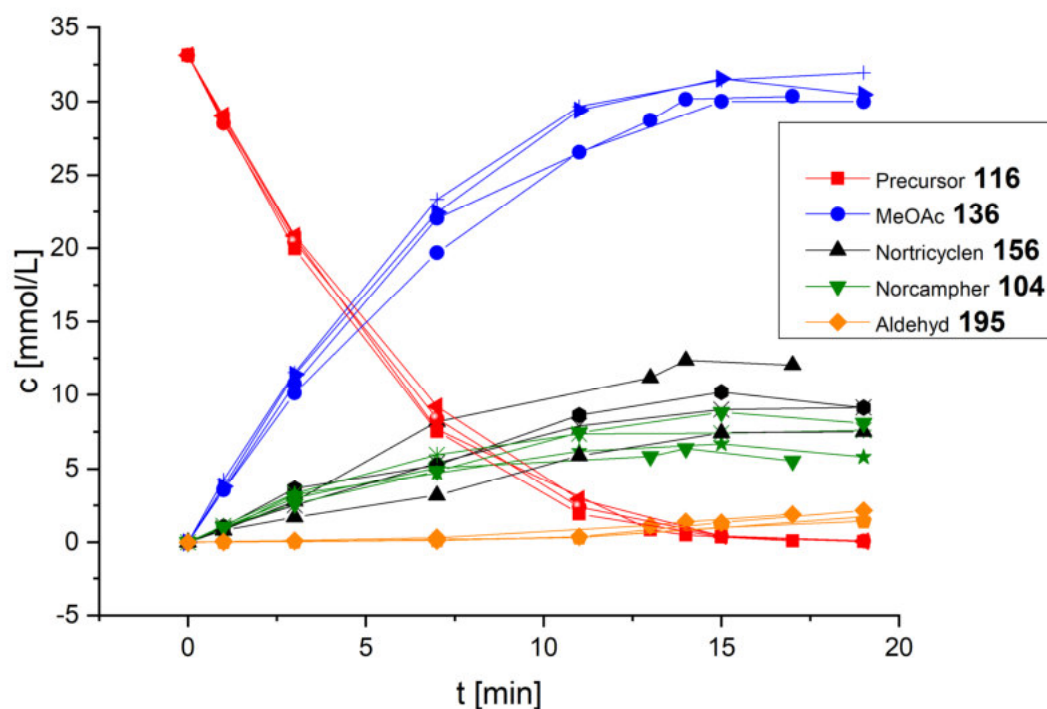


Abbildung 159: reaktionskinetische Verfolgung der UV-B-Photoreaktion von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in ACN-*d*3 durchgeführt im Quarz-NMR-Röhrchen (Vierfachbestimmung); die Konzentrationen der aufgeführten Spezies wurden durch Integration geeigneter Signale im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ermittelt

Wurden nur die *endo*-konfigurierten Diastereomere von **116** unter denselben Bedingungen untersucht, entstand Nortricyclen mit **36%** (Mittelwert einer Dreifachbestimmung; Einzelbestimmungen im Bereich von 32-41%) und das Keton mit **14%** (11-18%). Auch hier sind die Kurvenverläufe unregelmäßig und es liegt eine große Streuung der Daten der einzelnen Bestimmungen vor. Die in Abschnitt 4.9.1.2 beschriebene Abhängigkeit des Produktverhältnisses von der Konfiguration des Oxadiazolins kann hier nicht beobachtet werden, insgesamt ist der Anteil an Nortricyclen bei Verwendung der *endo*-Epimere im Durchschnitt sogar höher. Da sich allerdings Einzelbestimmungen aus beiden Versuchsreihen finden, deren Produktverhältnisse übereinstimmen, lässt sich auf Grundlage dieser Ergebnisse keine eindeutige Tendenz festlegen.

Unter Ausschluss von Luftsauerstoff durch Entgasen der Probe mittels *freeze-pump-thaw*-Zyklen erhöhte sich der Anteil des gebildeten Nortricyclens auf **46%**, gleichzeitig reduzierte sich die Menge an Norcampher. Dies deutet, wie zuvor bereits vermutet, darauf hin, dass für die Bildung von Norcampher eine konkurrierende Reaktion des Norbornyl-Carbens mit Luftsauerstoff verantwortlich ist (vgl. Abschnitt 4.9.1.1). Die Tatsache, dass dennoch Keton und geringe Mengen Aldehyd entstehen, spricht dafür, dass der Sauerstoff mit dieser Methode nicht vollständig aus der Probe entfernt werden konnte. Als Kontrollversuch wurde daher eine Probe der *endo*-Isomere in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre präpariert und vermessen. Bei diesem Experiment fällt zunächst auf, dass die Menge des gebildeten Methylacetats bei einem *precursor*-Umsatz von **97%** lediglich **76%** beträgt. Das entspricht **78%** der zu erwartenden Menge. Unter Normalbedingungen wurden 96% des *precursor*-Umsatzes und bei Entgasen mittels FPT 86%

Methylacetat gefunden. Es scheint, je weniger Sauerstoff in der Lösung zugegen ist, desto weniger Ester findet sich in der Produktbilanz. Eine potentielle Erklärung wäre, dass der Sauerstoff die Intermediate radikalischer Nebenreaktionen abfängt, die sich im Zuge der Photoreaktion bilden und die für den allgemein beobachteten Substanzverlust im Reaktionsverlauf (vgl. auch Kontrollexperimente Abschnitt 10.6.4.32) verantwortlich sind. Möglicherweise aus demselben Grund wird nicht, wie man durch Umgehen der Nebenreaktion des Norbornyl-Carbens **154** mit Luftsauerstoff erwarten könnte, mehr Nortricyclen **156** gefunden. Das Zyklisierungsprodukt macht **35%** des Umsatzes aus, ähnlich wie unter Normalbedingungen. Zusätzlich sichtbar wird unter den Sauerstoff-freien Reaktionsbedingungen aber das 2-Diazonorboman **143**. Durch Auftragung der Integrale zweier Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 2.39 ppm und 3.02 ppm lässt sich der Reaktionsverlauf verfolgen, wengleich der beobachtete Anteil des Diazoalkans am Produktspektrum aufgrund seiner verhältnismäßig geringen Lebensdauer stets sehr niedrig bleibt (vgl. **Abbildung 160**). Weitere, nicht näher identifizierte Verbindungen, bei denen es sich möglicherweise um Dimerisierungsprodukte mit Norbornyl-Struktur handelt, sind vermutlich das Ergebnis von Folgereaktionen.

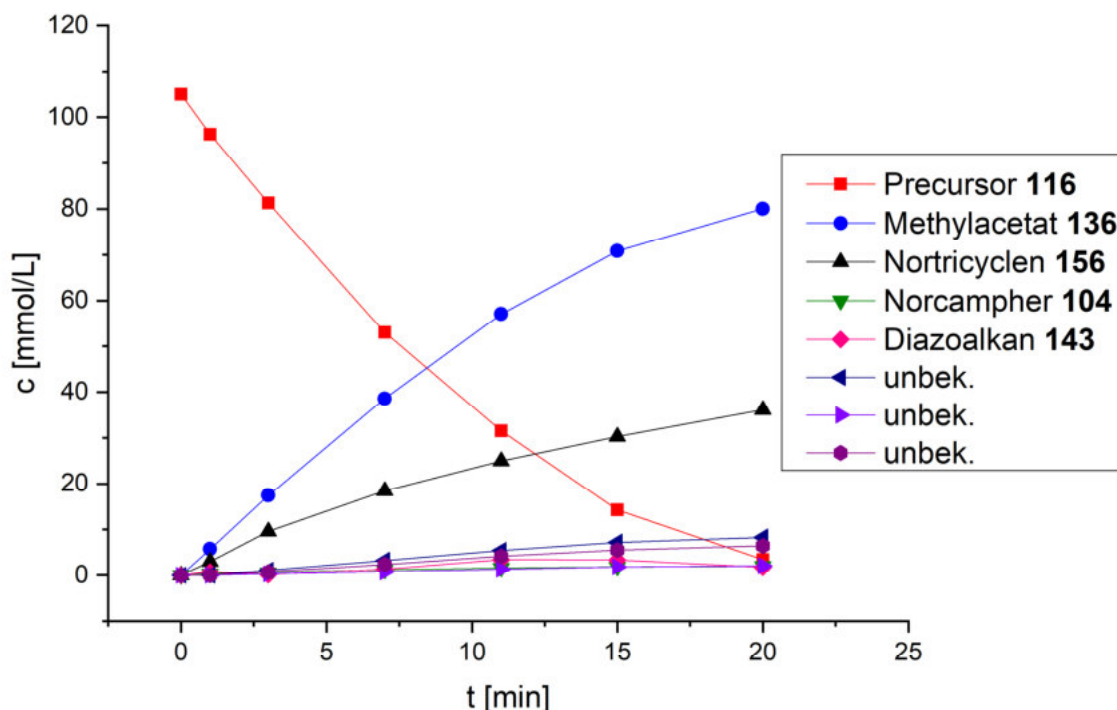


Abbildung 160: reaktionskinetische Verfolgung der UV-B-Photoreaktion von *endo*-Norbornyl-Oxadiazolin **116** in $\text{ACN-}d_3$ unter sauerstofffreien Reaktionsbedingungen, durchgeführt im Quarz-NMR-Röhrchen; die Konzentrationen der aufgeführten Spezies wurden durch Integration geeigneter Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung ermittelt

Desweiteren fällt auf, dass trotz der Probenpräparation unter Stickstoffatmosphäre eine geringe Menge Norcampher **104** entsteht (2% des Umsatzes). Damit besteht zumindest die Möglichkeit, dass eine mechanistische Variante ähnlich der unter 4.3.2 beschriebene Fragmentierung als Nebenreaktion eine Rolle spielt. Da allerdings die Menge an Methylacetat **136** als Maß für den Umsatz des Oxadiazolins zum Diazoalkan infolge der durch Kontrollexperimente (Abschnitt 10.6.4.32) verifizierten photochemisch induzierten Nebenreaktionen einiger Reaktionsprodukte ungeeignet ist, fehlen dafür weitere Anhaltspunkte.

Photolysen in Acetonitril- d_3 in Gegenwart von Trifluoressigsäure

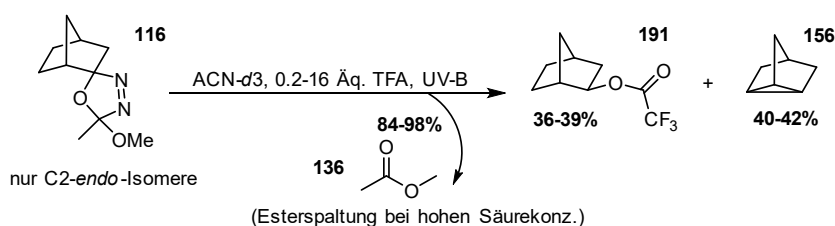


Abbildung 161: Auf Grundlage der durchgeführten photochemischen Experimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von *C2-endo*-Norbornyl-Oxadiazolin **116** in deuteriertem Acetonitril (Quarz-NMR-Röhrchen) bei verschiedenen hohen Konzentrationen von Trifluoressigsäure

Es wurden die beiden an *C2-endo*-konfigurierten Diastereomere des Oxadiazolins **116** als *precursor*-Verbindungen eingesetzt, um den Einfluss der Säurekonzentration auf die gebildete Menge an Ester im Photoexperiment zu untersuchen. Die *endo*-Isomere sind, wie zuvor beschrieben (4.1.2), sehr viel weniger anfällig für die als Konkurrenzprozess auftretende Solvolyse des Oxadiazolins durch TFA, es wird der Einfluss dieser Nebenreaktion somit gegenüber dem vollständigen Diastereomeren-Gemisch minimiert. Es wurden insgesamt sechs Photolyseexperimente durchgeführt und dabei bezogen auf das Oxadiazolin 0.2 (0.4) bis 16 Äquivalente Trifluoressigsäure zugegeben. Die Auftragung der Reaktionsverläufe ist in **Abbildung 162** dargestellt.

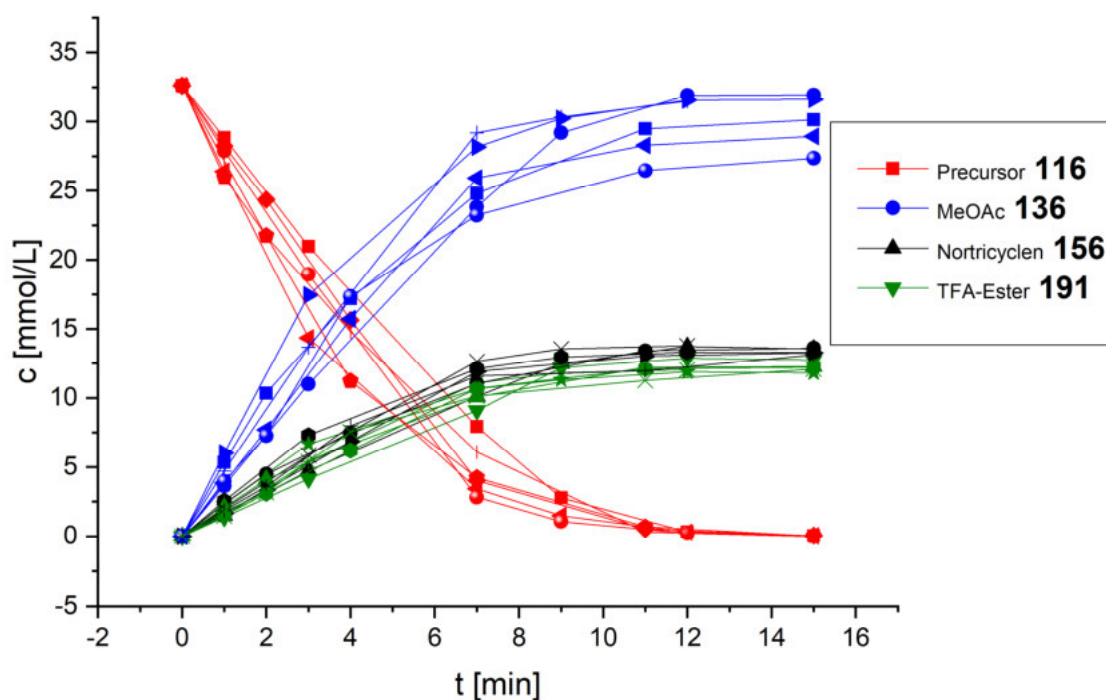


Abbildung 162: reaktionskinetische Verfolgung der UV-B-Photoreaktion von *endo*-Norbornyl-Oxadiazolin **116** in $ACN-d_3$ in Gegenwart verschiedener Konzentrationen TFA (0.2-16 Äq.), durchgeführt im Quarz-NMR-Röhrchen; die Konzentration des Säureadditivs hat keinen Einfluss auf das Verhältnis der beiden Hauptprodukte **191** und **156**

Auffällig ist, dass in allen sechs Experimenten mit sehr hoher Übereinstimmung dieselben Mengen an Nortricyclen **156** und TFA-Ester **191** entstehen, nämlich **41%** des Zyklisierungsprodukts und **37%** des Esters als Mittelwerte aller Experimente. Desweiteren fällt auf, dass die Menge des Spaltprodukts Methylacetat **136** mit zunehmender Säurekonzentration kontinuierlich geringer

wird, da dieses offensichtlich mit der Säure unter Esterspaltung reagiert. So beträgt die Endkonzentration an Methylacetat bei 0.2 Äquivalenten TFA 98% der Ausgangskonzentration des *precursors*, bei 16 Äquivalenten Säure jedoch nur noch 84%. Alle gewählten Säurekonzentrationen liegen augenscheinlich unter den gegebenen experimentellen Umständen (schrittweise Freisetzung der reaktiven Intermediate infolge der Photolyse) im Sättigungsbereich für die Bildung des Esters gegenüber der intramolekularen Reaktion zum Nortricyclen.

Photolysen in Hexafluoroisopropanol-*d*2 mit und ohne TMB

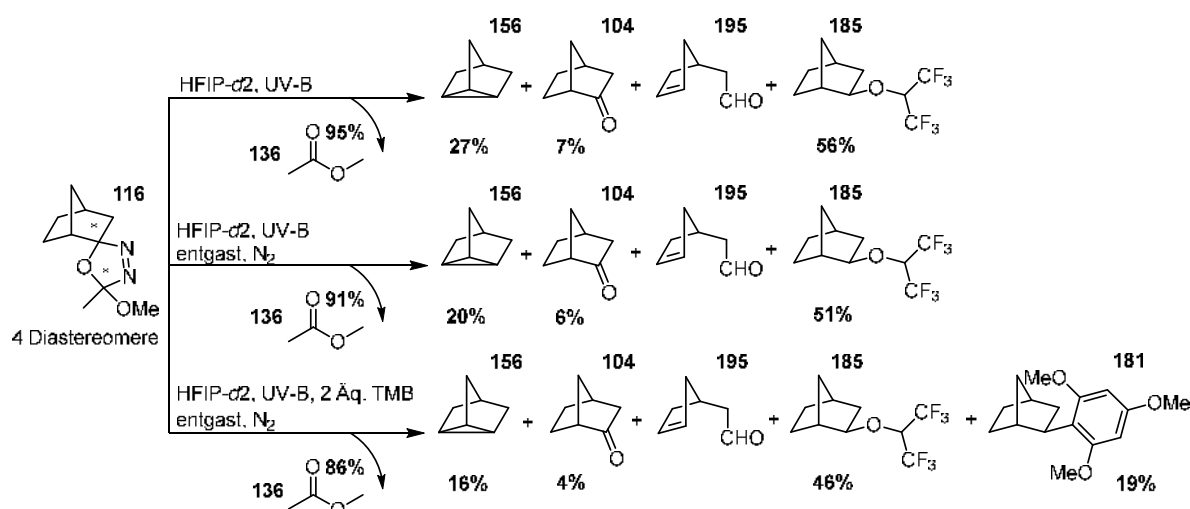


Abbildung 163: Auf Grundlage der durchgeführten photochemischen Experimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in deuteriertem Hexafluoroisopropanol (Quarz-NMR-Röhrchen); die Experimente erfolgten unter Normalbedingungen sowie unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit

Bei Photolyse des Oxadiazolins **116** in HFIP-*d*2 unter Normalbedingungen wurde die Bildung dreier Hauptprodukte beobachtet. Gemäß den Erwartungen auf Grundlage der Vorversuche (Abschnitt 4.8) und Kinetik-Experimente aus Abschnitt 4.9.1.1 entstand das Lösungsmittel-Addukt des 2-Norbornyl-Kations, der Hexafluoroisopropylether **185**, als Hauptprodukt des erwarteten kationischen Reaktionspfades. Zusätzlich wurden aber auch die beiden Hauptprodukte des Carben-Pfades, nämlich Nortricyclen **156** und Norcampher **104** gefunden, die belegen, dass die Reaktion via das Carben **154** weiterhin einen Konkurrenzprozess darstellt. Das vorherige Entgasen der Probenlösung hatte keinen eindeutigen Einfluss auf den Reaktionsverlauf.

Die Bildung des HFIP-Adduktes **185** konnte auch mithilfe von ¹⁹F-NMR-Spektroskopie anhand des Wachstums zweier Multipletts bei -74.6 und -74.3 ppm beobachtet und verfolgt werden, deren Zugehörigkeit durch Vergleich mit dem ¹⁹F-NMR-Spektrum der undeuterten Referenzverbindung verifiziert wurde (**Abbildung 164**). Für die Bildung weiterer fluorierter Spezies finden sich keine Hinweise.

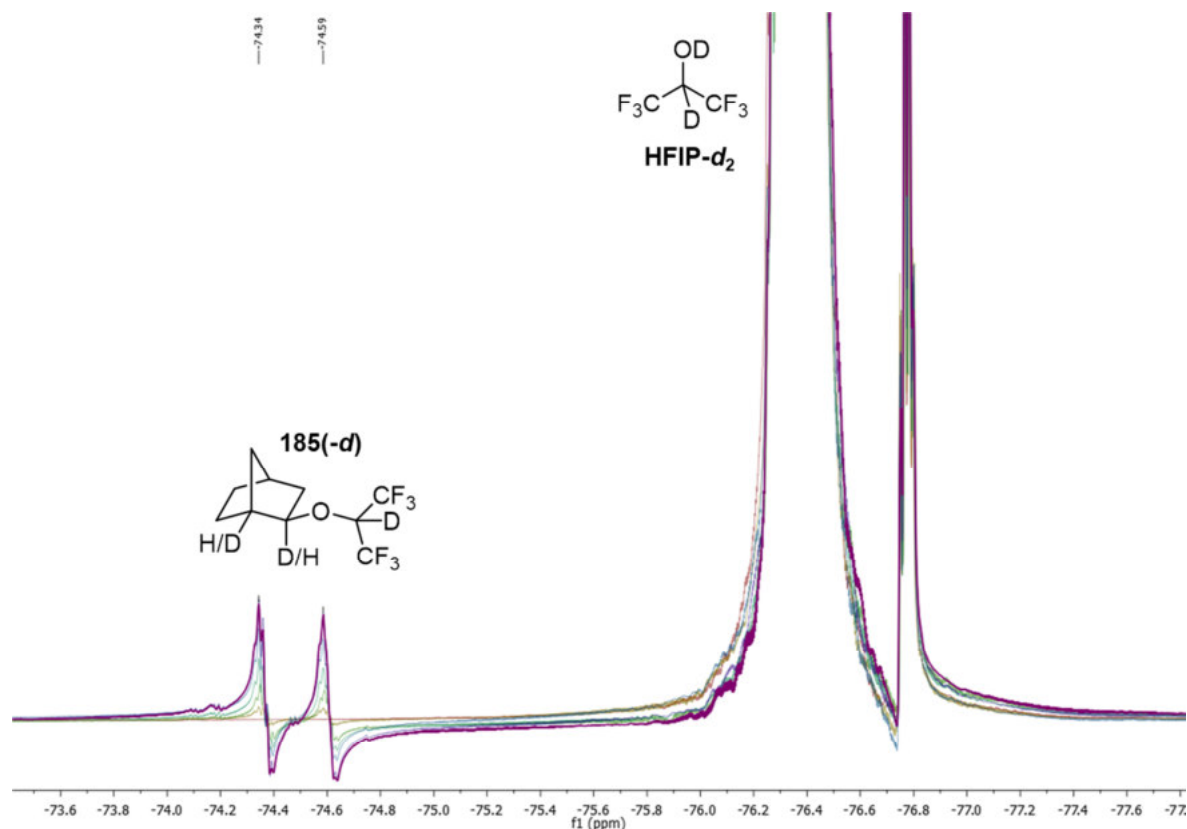


Abbildung 164: ^{19}F -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der UV-B-Photolyse von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in HFIP-d_2 ; neben dem Lösungsmittel findet sich eine weitere fluoridierte Spezies, die durch Vergleich mit den spektroskopischen Daten einer Referenzverbindung als das Norbornyl-HFIP-Addukt **185** identifiziert wurde

Ein besonders bedeutsames Ergebnis dieses Photoexperiments in deuteriertem HFIP ist der Nachweis für das Auftreten des 2-Norbornyl-Kations **61** als echtes Intermediat unter den gewählten experimentellen Bedingungen. Dabei handelt es sich um eine der Grundvoraussetzungen im Sinne der ursprünglichen Zielsetzung der Arbeit. Den entscheidenden Hinweis dazu liefert das im ^1H -NMR-Spektrum gefundene Deuterierungsmuster des Norbornylgerüsts im HFIP-Addukt. Wie die Superposition mit dem Spektrum der als Referenzverbindung hergestellten Reinsubstanz (10.3.5) anschaulich zeigt (vgl. dazu **Abbildung 165**), ist das Gerüst des Addukts aus dem Photoexperiment sowohl in Position 1 als auch in Position 2 zu etwa 50% deuteriert. Dies lässt sich durch Integration der zu den entsprechenden Protonen gehörenden Signale bei 3.9 ppm und 2.4 ppm feststellen. Da das zur Bildung des 2-Norbornyl-Kations nötige Proton aus dem Lösungsmittel stammt, in diesem Fall also ein Deuteron ist, wäre in jedem Fall die Position 2 des Norbornyl-Gerüsts im Addukt deuteriert. Dies wäre aber auch dann gegeben, wenn sich der HFIP-Ether durch Insertion des Norbornyl-Carbens **154** in die H-O-Bindung des Alkohols bildete. Da sich beim 2-Norbornyl-Kation **61** hingegen in klassischer Betrachtungsweise zwei Strukturen über eine Wagner-Meerwein-Umlagerung in einem dynamischen Gleichgewichtszustand befinden, hat dies infolge der energetischen Entartung der beiden Umlagerungsprodukte zur Folge, dass zwei Positionen im Gerüst zu 50% deuteriert vorlägen, so wie es im Experiment beobachtet wurde. Dasselbe Bild ergibt sich, legt man die inzwischen allgemein anerkannte nicht-klassische Struktur des Kations mit partiellem Doppelbindungscharakter zwischen C1 und C2 zugrunde, da auch hier zwei gleichwertige Positionen für die Deuterierung zur Verfügung stehen.

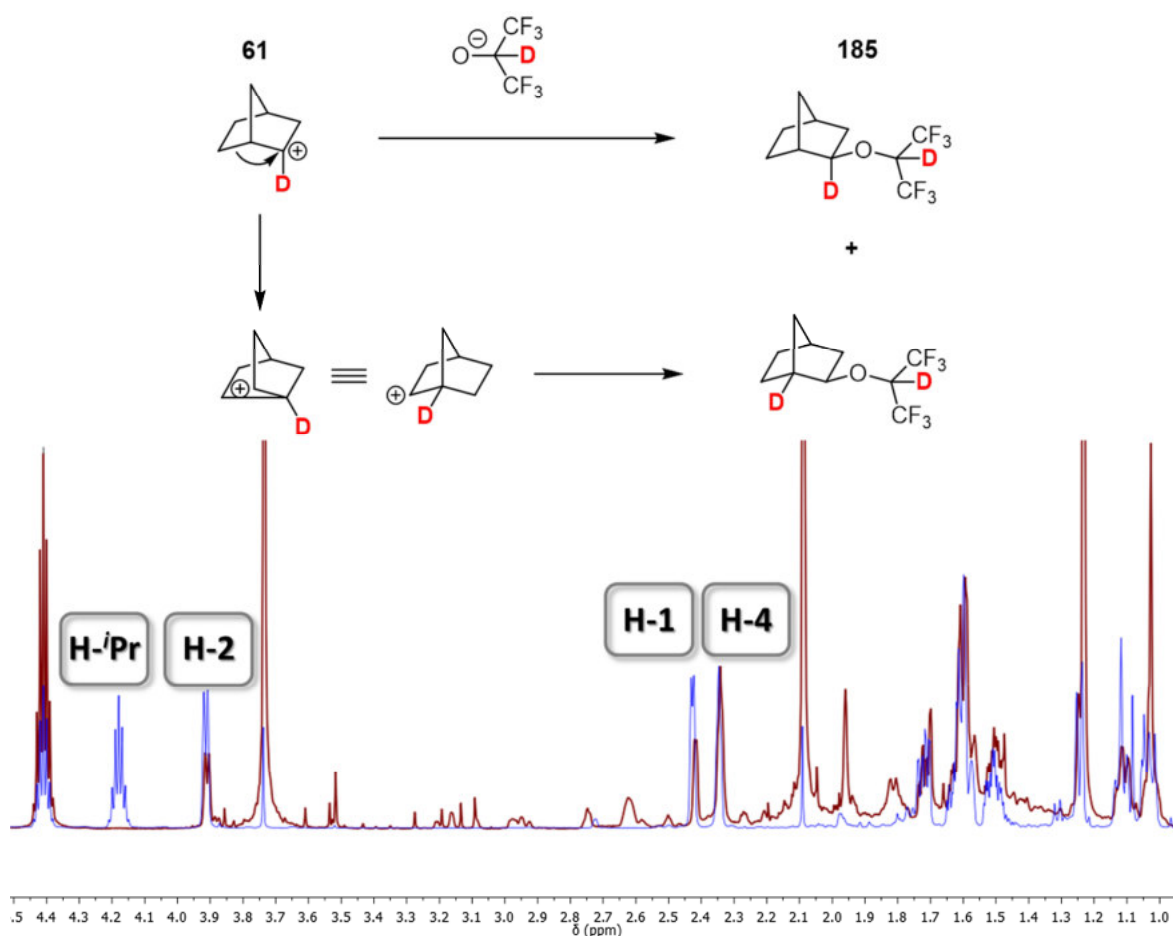


Abbildung 165: Superposition der ^1H -NMR-Spektren des Photolysats von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in HFIP- d_2 mit dem Spektrum der undeuterten Referenzverbindung des Lösungsmitteladdukts **185**; die Überlagerung zeigt anschaulich die etwa 50%ige Deuterium-Substitution an den Positionen 1 und 2 des Norbornyl-Gerüsts gegenüber der undeuterten Brückenkopfposition 4

Für das Produktverhältnis ergibt sich ein Umsatz von **51-56%** des Oxadiazolins **116** zum HFIP-Addukt **185** und von bis zu **33%** zu Produkten des Carben-Reaktionspfades (20-26% Nortricyclen **156**, 6-7% Norcampher **104**).

Das beschriebene Experiment wurde in Gegenwart von drei Äquivalenten Trimethoxybenzol **72** als *trapping*-Reagenz wiederholt. Die Reaktionslösung wurde mittels FPT-Zyklen entgast und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Neben dem Norbornyl-TMB-Addukt **181**, das **19%** des Umsatzes ausmachte, wurden dieselben Reaktionsprodukte beobachtet wie zuvor. Der Anteil des Lösungsmitteladdukts **185** betrug **46%**, die der Carben-Folgeprodukte Nortricyclen **156** und Norcampher **104** **16%** und **4%**. Damit stellt das Lösungsmitteladdukt nach wie vor das Hauptprodukt der Photoreaktion dar, von allen Reaktionsprodukten entsteht jedoch bei Anwesenheit von TMB weniger.

4.9.1.4 Kinetische Analyse

In **Tabelle 28** und **Tabelle 29** sind die durch kinetische Verfolgung der statischen Photolysen in Quarzküvette (Methode 2) und Quarz-NMR-Röhrchen (Methode 3) (vgl. Abschnitt 4.9) in

Wiederholungsexperimenten bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion aller vier Diastereomere des Oxadiazolins **116** sowie des gesamten *precursors* unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen aufgeführt. Die k-Werte der Versuchsreihe, bei der die Photolyse in Quarz-NMR-Röhrchen erfolgte, sind aufgrund des geringeren Probenvolumens und Querschnitts sowie der Lichtdurchlässigkeit des Reaktionsbehältnisses in alle Richtungen gegenüber den Geschwindigkeitskonstanten aus den Experimenten mit Standard-Quarzküvetten um einen Faktor von etwa 2.5 größer.

Wie unter 2.9 beschrieben, wird für die photolytische Fragmentierung des Oxadiazolin-*precursors* im Einklang mit dem postulierten Reaktionsmechanismus eine Kinetik erster Ordnung angenommen. Entsprechend wurden die Messwerte der Reaktionsverfolgung mit einer monoexponentiellen Funktion angepasst, um die Geschwindigkeitskonstanten des Fragmentierungsvorgangs zu ermitteln. Die vier Isomere **a-d** des Oxadiazolins **116** reagieren mit nur geringfügig unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Am langsamsten wird **116d** umgesetzt, am schnellsten reagiert **116b**, wobei die Geschwindigkeitskonstante von **b** in Acetonitril-*d*3 das 1.19-fache (Versuchsreihe 2) bzw. 1.13-fache (Versuchsreihe 3) des k-Werts von **d** beträgt (vgl. **Tabelle 28**). In HFIP-*d*2 ist die Differenz etwas größer, am schnellsten reagiert hier **116a**, wobei die k-Werte von **a** und **b** ebenso wie in Acetonitril sehr ähnlich hoch sind. Die für **116a** ermittelte Geschwindigkeitskonstante beträgt in HFIP-*d*2 das 1.29-fache des entsprechenden Wertes für die Reaktion von **116d**.

Tabelle 28: durch monoexponentielle Anpassung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der *precursor*-Abnahme bei der UV-B-Photolyse des Norbornyl-Oxadiazolins **116** in der Quarz-Küvette (Methode 2) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Verbindung	k[min^{-1}]		
	ACN- <i>d</i> 3	ACN- <i>d</i> 3, 2 Äq. TFA (\pm TMB)	ACN- <i>d</i> 3, 6 Äq. H ₂ O
116a	0.067	0.065	0.066
116b	0.069	0.065	0.068
116c	0.064	0.061	0.063
116d	0.058	0.055	0.057
116 gesamt	0.065	0.061	0.063

Tabelle 29: durch monoexponentielle Anpassung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der *precursor*-Abnahme bei der UV-B-Photolyse des Norbornyl-Oxadiazolins **116** im Quarz-NMR-Röhrchen (Methode 3) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Verbindung	k[min^{-1}]		
	ACN- <i>d</i> 3	ACN- <i>d</i> 3 (<i>endo</i>)	HFIP- <i>d</i> 2
116a	0.174	-	0.151
116b	0.182	0.187	0.149
116c	0.170	0.186	0.131
116d	0.160	-	0.117
116 gesamt	0.168	0.187	0.138

4.9.2 Bornyl-Oxadiazolin

Die Fragmentierungsreaktion des Bornyl-Oxadiazolins **117** konnte, wie beim Norbornyl-Analogen **116**, sowohl anhand der Abnahme der *precursor*-Verbindung selbst, als auch anhand der Bildung des Spaltprodukts Methylacetat **136** mithilfe der Signale der Methoxygruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verfolgt werden. Unter 4.9.1 wurde dies für das Norbornyl-System **116** anhand des entsprechenden Spektrums exemplarisch illustriert.

4.9.2.1 Reaktionsverfolgung und Produktanalyse, Methode 1

Details zu den Einzelexperimenten finden sich in Abschnitt 10.6.3. In einigen Fällen reagieren Primärprodukte der Photoreaktion selbst unter den Bedingungen des Experiments. In diesen Fällen wird der maximale beobachtete prozentuale Anteil zusätzlich zur Endkonzentration im Produktgemisch in Klammern angegeben.

Photolysen in Acetonitril mit und ohne TMB als Additiv

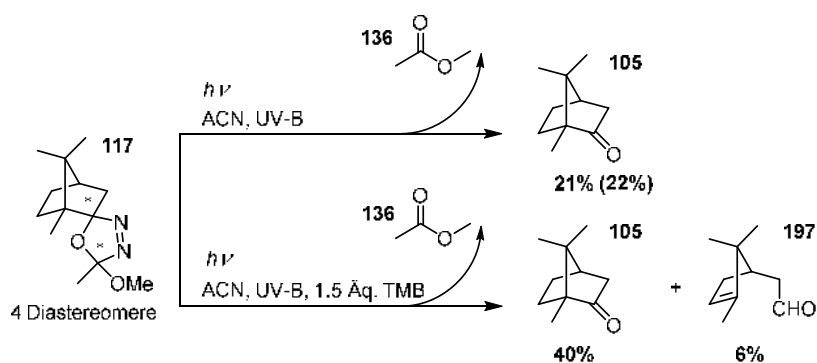


Abbildung 166: Auf Grundlage der durchgeführten Photoexperimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Bornyl-Oxadiazolin **117** in Acetonitril in An- und Abwesenheit von TMB **72**

Bei Bestrahlung des Bornyl-Oxadiazolins **117** in Acetonitril mit UV-B-Lampen fanden sich als Reaktionsprodukte Campher **105** (21%, maximal 22%) und der/die daraus durch die Norrish-Reaktion entstandene(n) Aldehyd(e) **197** in geringer Menge. Analog zu den mit dem Norbornyl-Analogen gefundenen Produkten lässt sich daraus folgern, dass unter den gewählten Bedingungen auch hier zunächst nur die wenig flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches erfasst wurden. Die Bildung des Ketons **105** spricht für einen vergleichbaren Mechanismus wie im Falle des Norbornyl-Oxadiazolins unter Beteiligung eines Carben-Intermediats **157** mit der initialen Bornyl-Struktur.

In Gegenwart von Trimethoxybenzol (TMB) **72** wurden dieselben Produkte gefunden. Mit **40%** bezogen auf den *precursor*-Umsatz war der Anteil an Campher **105** allerdings fast doppelt so hoch. Entsprechend betrug die Menge an Aldehyd **197** zum Ende der Photoreaktion **6%** des Umsatzes. Reaktionsprodukte, die auf eine Reaktion des TMB hindeuten, wurden nicht beobachtet.

Photolysen in Hexafluoroisopropanol mit TMB als Additiv

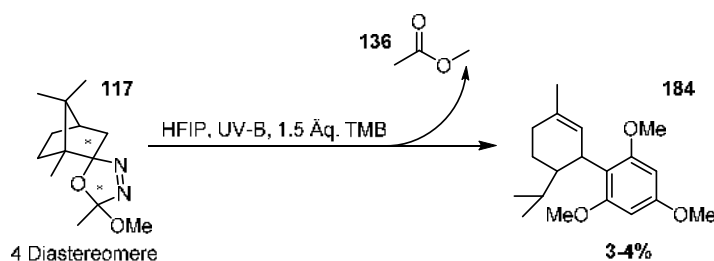


Abbildung 167: Reaktionsschema der statischen Photolyse von Bornyl-Oxadiazolin **117** in HFIP in Gegenwart von TMB **72**; der Hauptanteil der Reaktionsprodukte ist flüchtig und unter diesen experimentellen Umständen daher nicht erfasst

Da in den Vorversuchen in HFIP mit Bornyl-Oxadiazolin **117** und Fenchyl-Oxadiazolin **118** kein Lösungsmitteladdukt gefunden wurde, wie es mit dem Norbornyl-Analogen **116** gebildet wird, wurde die Photolyse des Bornyl-Oxadiazolins unter diesen Reaktionsbedingungen (erstes Verfahren, Abschnitt 4.9) nur in Gegenwart von TMB untersucht. Dabei bildete sich das TMB-Addukt **184** des umgelagerten Kations (vgl. 4.8.2) mit einem Anteil von maximal **4%** am Gesamtumsatz.

4.9.2.2 Reaktionsverfolgung und Produktanalyse, Methode 2

Die hier beschriebenen Experimente gehören zur zweiten, unter 4.9 beschriebenen Serie von Photolysen. Im Gegensatz zu den unter 4.9.2.1 beschriebenen Versuchsreihen werden hier auch leichtflüchtige Reaktionsprodukte erfasst. Sämtliche Experimente wurden in deuteriertem Acetonitril bei UV-B-Bestrahlung durchgeführt.

Photolysen in Acetonitril- d_3

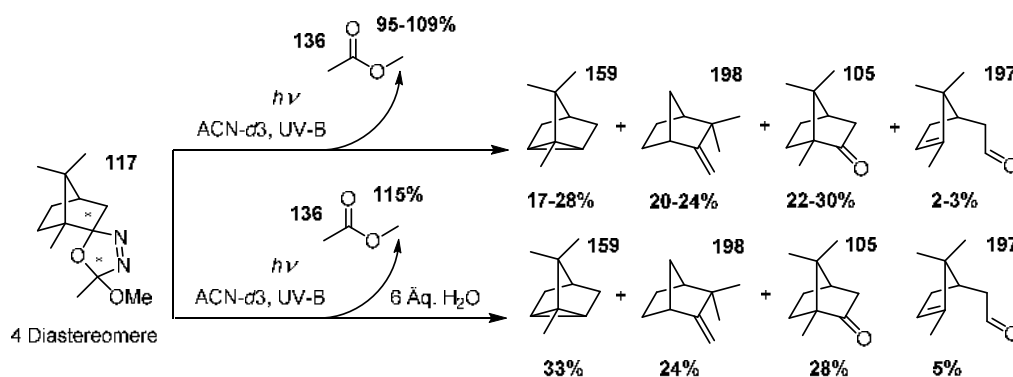


Abbildung 168: Auf Grundlage der durchgeführten Photoexperimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Bornyl-Oxadiazolin **117** in Acetonitril- d_3 ; zusätzlich wurde der Einfluss von Wasser auf den Reaktionsverlauf untersucht

Anders als mit dem analogen Norbornyl-Oxadiazolin **116** lassen sich die einzelnen Reaktionsprodukte zum Teil in Ermangelung basisliniengetrennter Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht kinetisch verfolgen. Im Falle des Tricyclens **159** beispielsweise, dass sich bei Photolyse in Acetonitril aus dem Carben **157** bildet (wie das analoge Nortricyclen **156**), wird der Anteil am

Produktgemisch zum Ende der Reaktion durch Subtraktion überlagernder Signale der anderen Produkte bestimmt, für die basisliniengetrennte Signale vorliegen. Bei der Photolyse in $\text{ACN-}d_3$ entsteht Tricyclen zu **17-28%** (21% als Mittelwert einer Dreifachbestimmung), **22-30%** entfallen auf Campher **105** und Camphen **198** macht **20-24%** des Umsatzes aus. Die Bildung von Camphen, das sich anhand der olefinischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum leicht nachweisen lässt, ist unerwartet, da es sich typischerweise durch Umlagerung und anschließende Eliminierung eines Protons aus dem Bornyl-Kation **TS47** bildet (**Abbildung 169-a**), in aprotischer Umgebung demnach aber nicht auftauchen sollte. Ein alternativer aprotischer Mechanismus unter Beteiligung von radikalischen Zwischenstufen ist in **Abbildung 169-b** gezeigt und könnte das Auftreten des Camphens erklären.

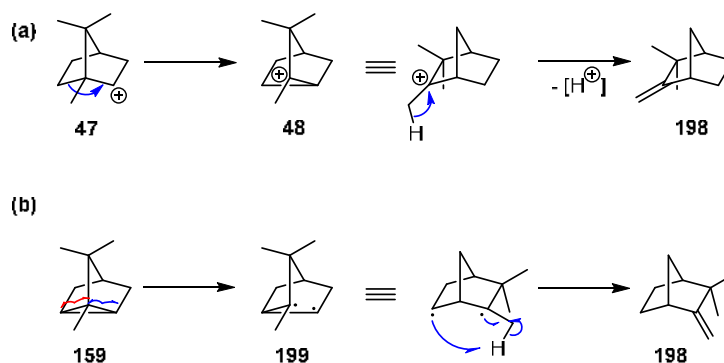


Abbildung 169: Mechanismus der Bildung von Camphen **198** aus dem Bornyl-Kation **TS47** unter protischen Bedingungen (a) und alternativer, radikalischer Mechanismus ausgehend von Tricyclen **159** unter aprotischen Reaktionsbedingungen (b)

In wässrigem Acetonitril wurde eine ähnliche Produktverteilung gefunden, lediglich der Anteil an Tricyclen **159** war mit **33%** geringfügig höher.

Photolysen in Acetonitril- d_3 in Gegenwart von Säuren

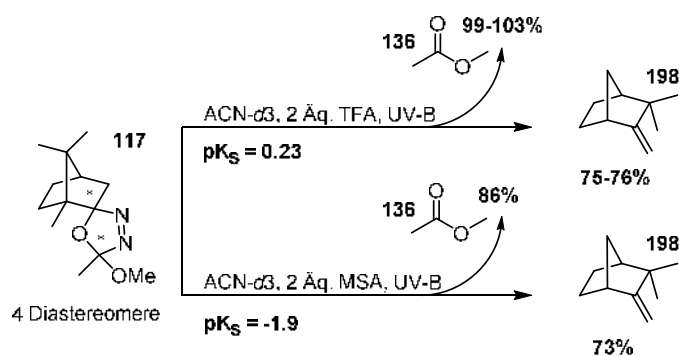


Abbildung 170: Auf Grundlage der durchgeführten Photoexperimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Bornyl-Oxadiazolin **117** in Acetonitril- d_3 in Gegenwart von Säuren

Die Photolyse in Acetonitril- d_3 in Gegenwart von zwei Äquivalenten Trifluoressigsäure (TFA) lieferte Camphen **198** mit **75-76%** als Hauptprodukt der Reaktion, mit der gleichen Menge Methansulfonsäure (MSA) wurden **73%** des *precursors* zu Camphen umgesetzt. Esterbildung des Bornyl-Carbens mit der jeweiligen Säure konnte nicht nachgewiesen werden. Es stellt also Camphen in Gegenwart einer Protonenquelle das gemäß **Abbildung 169-a** bevorzugte Reaktionsprodukt dar.

4.9.2.3 Reaktionsverfolgung und Produktanalyse, Methode 3

Die Verwendung von NMR-Röhrchen mit J.Young-Patentverschluss ermöglichte die Untersuchung der Photoreaktion unter Stickstoffatmosphäre und in Abwesenheit von Sauerstoff. Darüber hinaus konnten dank des deutlich geringeren Lösungsmittelbedarfs von nur etwa 0.5 mL pro Experiment auch mehrere Versuche in deuteriertem Hexafluoroisopropanol (HFIP) durchgeführt werden. Aufgrund der veränderten Reaktionsbedingungen, die sich aus Form und geringerem Querschnitt des Reaktionsbehältnisses ergeben, wurden mehrere der unter 4.9.2.2 diskutierten Experimente unter diesen Bedingungen wiederholt, um einen Vergleich der Versuchsergebnisse zu ermöglichen.

Photolysen in Acetonitril- d_3

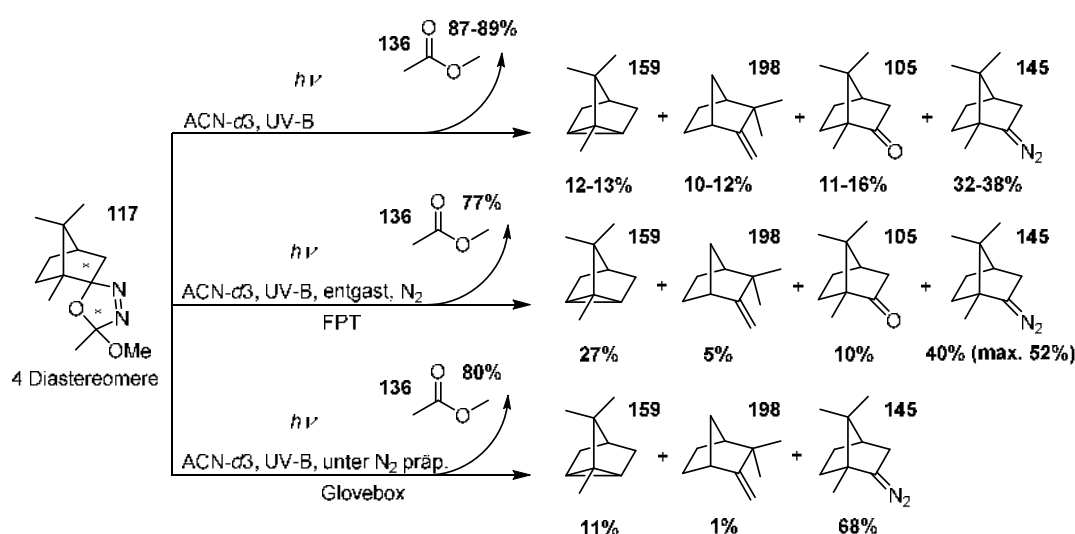


Abbildung 171: Auf Grundlage der durchgeführten Photoexperimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Bornyl-Oxadiazolin **117** in Acetonitril- d_3 (Quarz-NMR-Röhrchen); die Experimente wurden unter Normalbedingungen sowie unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit durchgeführt

Die Photolyse des Bornyl-Vorläufers **117** in deuteriertem Acetonitril lieferte Diazoalkan **145** (36%), Camphen **198** (11%), Tricyclen **159** (13%) und Campher **105** (13%) als Hauptprodukte mit guter Reproduzierbarkeit. Das gebildete Methylacetat **136** entspricht im Mittel 88% des Gesamtumsatzes (**Abbildung 171**). In geringen Mengen fanden sich zudem der durch Norrish-Reaktion aus Campher gebildete Aldehyd **197**, sowie Spuren von α -Pinen und β -Pinen, die durch Superposition mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Referenzverbindungen identifiziert wurden. Hierbei handelt es sich erneut um Produkte, die dem kationischen Reaktionspfad zuzuordnen wären, da sie sich für gewöhnlich durch Umlagerung und Eliminierung aus dem Bornyl-Kation **TS47** bilden.

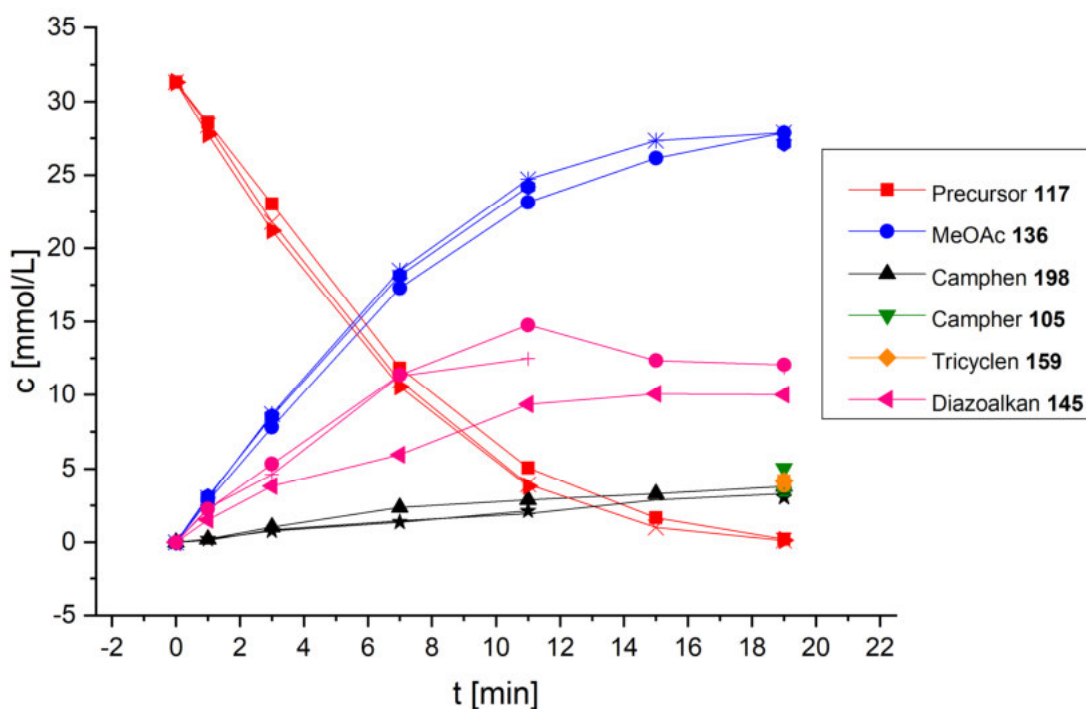


Abbildung 172: reaktionskinetische Verfolgung der UV-B-Photoreaktion von Bornyl-Oxadiazolin **117** in $\text{ACN-}d_3$ durchgeführt im Quarz-NMR-Röhrchen (Dreifachbestimmung); die Konzentrationen der aufgeführten Spezies wurden durch Integration geeigneter Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung ermittelt

Um das Diazoalkan **145** zweifelsfrei nachzuweisen, wurde zusätzlich ein IR-Spektrum des Photolysats aufgenommen, in welchem sich eine charakteristische Diazo-Schwingungsbande bei 2031 cm^{-1} findet (vgl. Abschnitt 4.8.6, **Abbildung 144**). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten ebenfalls die zum Diazoalkan gehörenden Signale durch Vergleich mit dem strukturell verwandten Campher **105** identifiziert werden. Die zeitliche Entwicklung dieser Signale im Verlauf der Photoreaktion bestätigt die Zuordnung (**Abbildung 172**).

Besonders deutlich ist dies im Experiment mit zuvor mittels FPT entgaster Probenlösung zu erkennen (**Abbildung 173-a**). Zu Beginn der Photoreaktion entstehen Methylacetat **136** und Diazoalkan **145** in einem Verhältnis von nahezu 1 : 1, wie es auf Grundlage des angenommenen Fragmentierungsmechanismus zu erwarten wäre. Die Bildung des Diazoalkans wird durch Folgereaktionen überlagert, weshalb bei fortschreitendem Umsatz des Oxadiazolins schließlich eine Abnahme der Konzentration des Diazoteilchens zu sehen ist. Im entsprechenden Verhältnis zu dessen Abreaktion bilden sich über das intermediäre Carben Tricyclen **159** (**27%**), Campher **105** (**10%**) und Camphen **198** (**5%**) als Folgeprodukte des Diazoalkans **145**. Dessen Anteil beträgt zum Ende **40%** des Oxadiazolin-Umsatzes. Die Menge an Methylacetat entspricht **77%** des Umsatzes und liegt demnach 10% niedriger als bei den analogen Experimenten unter Normalbedingungen.

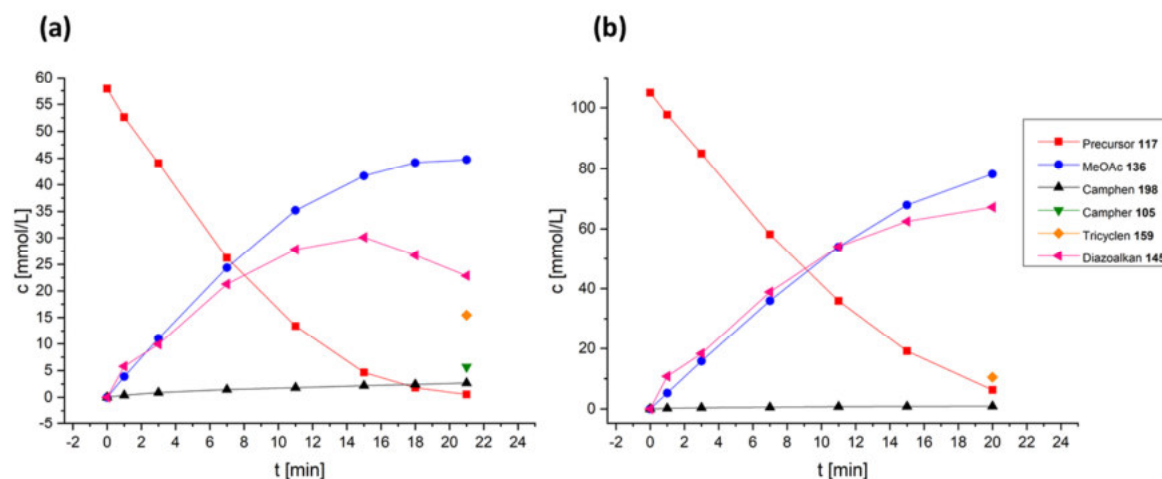


Abbildung 173: reaktionskinetische Verfolgung der UV-B-Photoreaktion von Bornyl-Oxadiazolin **117** in $\text{ACN-}d_3$ durchgeführt im Quarz-NMR-Röhrchen; Probe (a) wurde mithilfe von FPT-Zyklen entgast und enthielt noch geringe Mengen Sauerstoff, Probenlösung (b) wurde unter Inertgasatmosphäre in einer Glovebox präpariert; der Vergleich mit der Reaktionsverfolgung unter Normalbedingungen (**Abbildung 172**) zeigt den deutlichen Einfluss von Sauerstoff auf die Reaktion des Diazoalkans **145**, das als Primärprodukt der Oxadiazolin-Fragmentierung entsteht

Ebenso wie mit dem Norbornyl-Oxadiazolin **116** wurde auch hier eine Probenlösung unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox präpariert. Der Reaktionsverlauf ist in **Abbildung 173-b** zu sehen. Der Vergleich mit der Reaktion der entgasten Probe (**Abbildung 173-a**) und den Lösungen, die in Gegenwart von Luftsauerstoff photolysiert wurden (**Abbildung 172**), zeigt einen deutlichen Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf das Reaktionsverhalten des Diazoalkans **145**. Je weniger Sauerstoff in der Lösung vorhanden ist, desto weniger Folgereaktionen sind zu beobachten. Bei der unter Inertgasatmosphäre hergestellten Lösung beträgt der Anteil des Diazoalkans am Ende **68%** des Umsatzes. Lediglich **11%** des *precursors* bildeten das Zyklisierungsprodukt Tricyclen **159** und **1%** wurde zu Campher **198** umgesetzt. Der Anteil des Methylesters **136** beträgt **80%** des umgesetzten Oxadiazolins. Wie bereits in vorangegangenen Experimenten beobachtet, ist dies deutlich weniger, als auf Basis des Fragmentierungsmechanismus zu erwarten wäre. Die Kontrollexperimente, die in Abschnitt 10.6.4.32 beschrieben sind, zeigen, dass dafür ein photochemischer Prozess verantwortlich ist. Wurde nämlich Methylacetat zusammen mit Norcampher in Acetonitril- d_3 photolysiert, verringerte sich die Menge des Esters ebenfalls kontinuierlich, während in Abwesenheit des Ketons keine Reaktion auftrat. Die im Verlauf der zuvor diskutierten Photoreaktion von Norcampher gebildeten radikalischen Zwischenstufen scheinen demnach dafür verantwortlich zu sein, dass die Menge des bei der Oxadiazolin-Fragmentierung entstehenden Methylesters **136** im Reaktionsverlauf abnimmt und dessen Endkonzentration geringer ist als die ursprüngliche *precursor*-Konzentration.

Photolysen in Hexafluoroisopropanol-*d*2 mit und ohne TMB

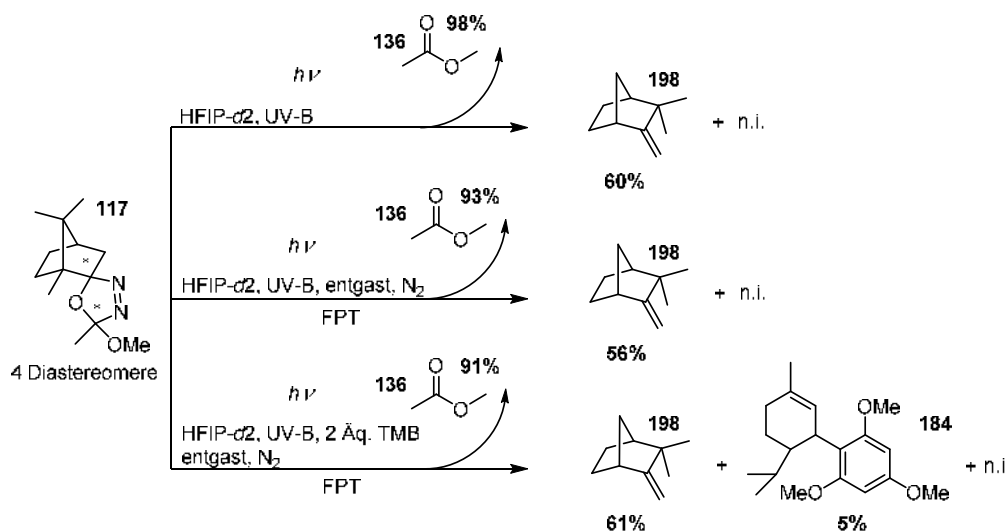


Abbildung 174: Auf Grundlage der durchgeführten photochemischen Experimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Bornyl-Oxadiazolin **117** in deuteriertem Hexafluoroisopropanol (Quarz-NMR-Röhrchen); die Experimente erfolgten unter Normalbedingungen sowie unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit

Als Hauptprodukt der Photolyse in deuteriertem Hexafluoroisopropanol wurde Camphen **198** gefunden, das **60%** des Oxadiazolin-Umsatzes ausmachte. Desweiteren fanden sich im olefinischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mehrere Signale, die auf Umlagerungs-Eliminierungsprodukte des Bornyl-Kations **TS47** hinweisen. Eine genaue Zuordnung ist aufgrund der geringen Mengen und des Fehlens NMR-spektroskopischer Referenzdaten in diesem Lösungsmittel schwierig und bleibt spekulativ. Bei Wiederholung des Experiments mit einer entgasten Probenlösung ergab sich qualitativ das gleiche Bild (56% Camphen bezogen auf *precursor*-Umsatz). Ein erwähnenswerter Einfluss von Sauerstoff auf den Reaktionsverlauf konnte nicht nachgewiesen werden. Wurde der Lösung Trimethoxybenzol **72** hinzugefügt, entstand das bereits zuvor beschriebene Phellandryl-TMB-Addukt **184** (vgl. Abschnitt 4.8.2) mit einem Anteil von **5%** bezogen auf den Umsatz des Oxadiazolins **117**, während **61%** des *precursors* zu Camphen **198** reagierten. Weiterhin finden sich Signale im olefinischen Abschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums. Die Anwesenheit des *trapping*-Reagenzes wirkt sich offensichtlich nicht auf den Reaktionspfad aus, der zur Bildung des Camphens führt, da dessen Anteil am Produktgemisch im Rahmen der Fehlertoleranz unverändert bleibt. Daraus lässt sich folgern, dass lediglich bei der Bildung der Phellandryl-Struktur ein kationisches Intermediat existiert, das zum einen hinreichend langlebig ist und zum anderen die sterischen Voraussetzungen erfüllt, um durch das TMB abgefangen zu werden. Betrachtet man das Camphyl-Kation **48**, aus dem sich Camphen **198** auf dem kationischen Reaktionspfad durch Eliminierung bildet, so ist dieses sterisch stark abgeschirmt, was sehr wahrscheinlich die Reaktion mit dem Aromaten verhindert und dazu führt, dass stattdessen ausgehend von dieser Struktur ausschließlich Eliminierung erfolgt. An diesem Beispiel wird deutlich, dass die *trapping*-Methode mit TMB als Verfahren zum Nachweis kationischer Intermediate und Umlagerungsprodukte ihre Grenzen hat, beispielsweise dann, wenn sterisch anspruchsvolle Substrate verwendet werden und/oder schnelle intramolekulare Prozesse in Konkurrenz treten.

Die ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten der Reaktionsverfolgung deuten darauf hin, dass sich Lösungsmitteladdukte in sehr geringen Mengen auch hier bilden. Im Gegensatz zu den Experimenten mit dem Norbornyl-Analogen **116** finden sich mehrere Signale bei ähnlichen Verschiebungen wie zuvor beim 2-Norbornyl-HFIP-Addukt **185**, bei denen es sich vermutlich um Lösungsmitteladdukte der Folgeprodukte aus Gerüstumlagerungen des Bornyl-Kations **TS47** handelt. Die sehr geringe Intensität dieser Signale in Relation zu HFIP erlaubt allerdings keine eindeutigen Schlussfolgerungen.

4.9.2.4 Kinetische Analyse

In **Tabelle 30** und **Tabelle 31** sind die durch kinetische Verfolgung der statischen Photolysen des Bornyl-Oxadiazolins **117** in Quarzküvette (Methode 2) und Quarz-NMR-Röhrchen (Methode 3) (vgl. Abschnitt 4.9) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der vier Diastereomere **a-d** des Oxadiazolins sowie des gesamten *precursors* unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen aufgeführt. Die k-Werte der Versuchsreihe, bei der die Photolyse in Quarz-NMR-Röhrchen erfolgte, sind aufgrund des geringeren Probenvolumens und Querschnitts sowie der Lichtdurchlässigkeit des Reaktionsbehältnisses in alle Richtungen gegenüber den Geschwindigkeitskonstanten aus den Experimenten mit Standard-Quarzküvetten um einen Faktor von etwa 2.5 größer.

Für die photolytische Fragmentierung des Oxadiazolins wurde wie zuvor für das Norbornyl-Analogen **116** eine Kinetik erster Ordnung angenommen, die Messwerte der Reaktionsverfolgung dementsprechend mit einer monoexponentiellen Funktion angepasst und so die Geschwindigkeitskonstanten des Fragmentierungsvorgangs ermittelt. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der vier Isomere **a-d** des Oxadiazolins **117** ist ähnlich, wie zuvor für **116** beschrieben. Ein detaillierter Vergleich der drei Oxadiazoline diesbezüglich findet sich in Abschnitt 4.9.4.

Tabelle 30: durch monoexponentielle Anpassung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der *precursor*-Abnahme bei der UV-B-Photolyse des Bornyl-Oxadiazolins **117** in der Quarz-Küvette (Methode 2) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Verbindung	k[min^{-1}]		
	ACN- <i>d</i> 3	ACN- <i>d</i> 3, 2 Äq. TFA	ACN- <i>d</i> 3, 6 Äq. H ₂ O (*einfach)
117a	0.064	0.079	0.054
117b	0.075	0.076	0.059
117c	0.061	0.069	0.050
117d	0.048	0.058	0.040
117 gesamt	0.059	0.067	0.059

Tabelle 31: durch monoexponentielle Anpassung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der *precursor*-Abnahme bei der UV-B-Photolyse des Bornyl-Oxadiazolins **117** im Quarz-NMR-Röhrchen (Methode 3) in ACN-*d*3

Verbindung	ACN- <i>d</i> 3	$k[\text{min}^{-1}]$
117a		0.132
117b		0.144
117c		0.124
117d		0.160
117 gesamt		0.123

4.9.3 Fenchyl-Oxadiazolin

Die Fragmentierungsreaktion des Fenchyl-Oxadiazolins **118** konnte ebenfalls durch Integration der zu den Methoxygruppen von *precursor*-Verbindung und dem Spaltprodukt Methylacetat **136** gehörigen Signale im ^1H -NMR-Spektrum verfolgt werden. Unter 4.9.1 wurde dieses Vorgehen für das Norbornyl-System **116** anhand des entsprechenden Spektrums exemplarisch illustriert.

4.9.3.1 Reaktionsverfolgung und Produktanalyse, Methode 2

Da ausgehend von den Vorversuchen und den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe (siehe Abschnitt 4.9, Methode 1) mit dem Bornyl-Oxadiazolin **117** für den Fenchyl-*precursor* **118** keine neuen Erkenntnisse bezüglich der nicht-flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches zu erwarten waren, wurden mit diesem Oxadiazolin ausschließlich Experimente in Küvette und NMR-Röhrchen durchgeführt.

Photolysen in Acetonitril-*d*3

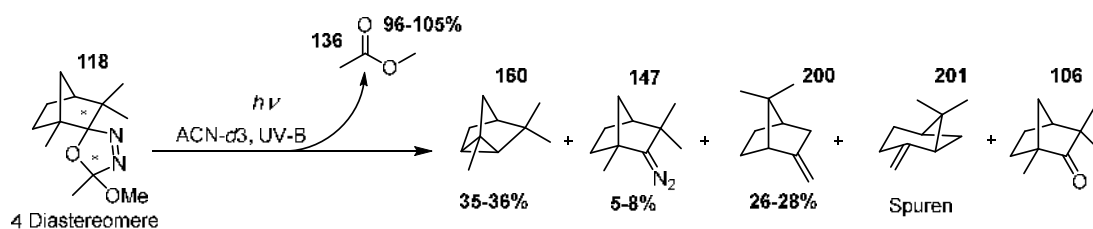


Abbildung 175: Auf Grundlage der durchgeführten Photoexperimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Fenchyl-Oxadiazolin **118** in deuteriertem Acetonitril; erfasst sind hierbei auch flüchtige Bestandteile des Photolysats

In **Abbildung 175** ist das Produktspektrum aus der ^1H -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Photoreaktion des Fenchyl-Oxadiazolins **118** in deuteriertem Acetonitril zu sehen, der entsprechende reaktionskinetische Verlauf ist in **Abbildung 176** dargestellt. Das beobachtete Produktspektrum ist sehr ähnlich zusammengesetzt, wie im analogen Experiment mit dem Bornyl-Vorläufer **117**. So finden sich nach beendeter Photolyse des Oxadiazolins Fenchtricyclen **160** mit **35%** im Mittel, α -Fenchene **200** mit einem Anteil von **27%** und **5-8%** verbleibendes Diazoalkan **147**.

Desweiteren sind Fenchon **106** und das Norrish-Folgeprodukt entstanden. Die Signale des Methylesters **136** im Spektrum werden überlagert, weshalb die ermittelten Endkonzentrationen mit 96-105% bezogen auf den Umsatz des Oxadiazolins etwas zu hoch sind.

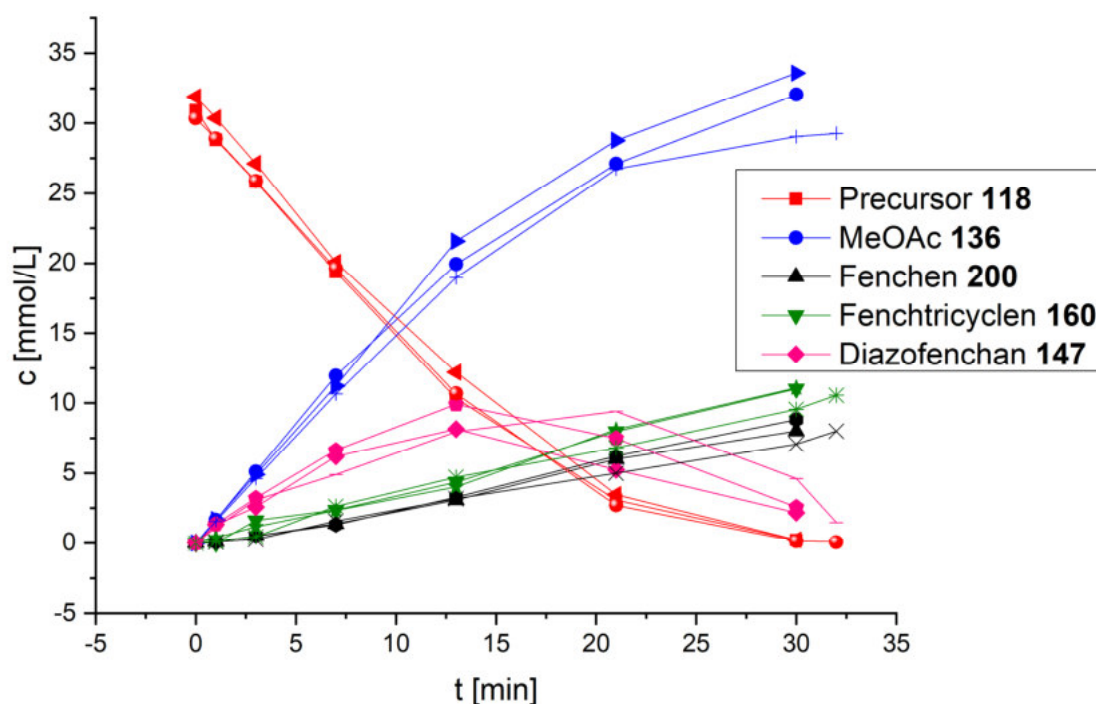


Abbildung 176: reaktionskinetische Verfolgung der UV-B-Photoreaktion von Fenchyl-Oxadiazolin **118** in $\text{ACN-}d_3$ durchgeführt in einer Quarz-Küvette (Dreifachbestimmung); die Konzentrationen der aufgeführten Spezies wurden durch Integration geeigneter Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung ermittelt

Auch hier macht α -Fenchen **200**, das Äquivalent zu Camphen **198** im Bornyl-Reaktionsgefüge, einen nennenswerten Anteil des Produktspektrums aus, was in Anbetracht der aprotischen Reaktionsbedingungen unerwartet ist. Der in **Abbildung 177** gezeigte radikalische Mechanismus stellt eine mögliche Alternative zum kationischen Verlauf dar.

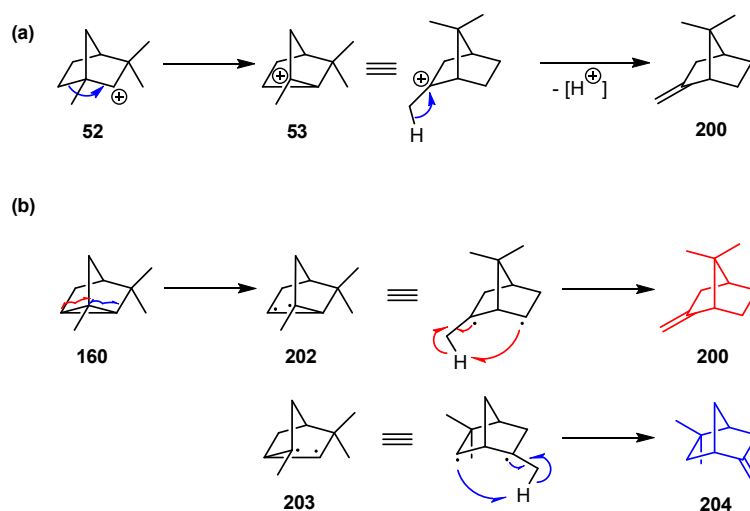


Abbildung 177: Mechanismus der Bildung von α -Fenchen **200** aus dem Fenchyl-Kation **52** unter protischen Bedingungen (a) und alternativer, radikalischer Mechanismus ausgehend von Fenchtricyclen **160** unter aprotischen Reaktionsbedingungen (b), wobei sich hier, im Gegensatz zum analogen Bornyl-Derivat **159**, aufgrund der Asymmetrie des Fenchtricyclens zwei denkbare Produkte formulieren lassen **200** und **204**

Photolysen in Acetonitril-*d*3 in Gegenwart von Säuren

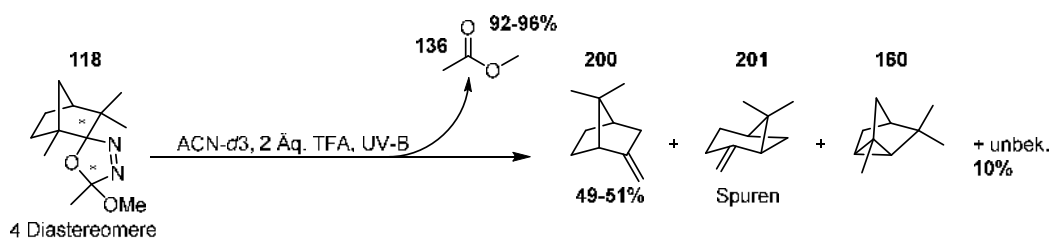


Abbildung 178: Auf Grundlage der durchgeführten Photoexperimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Fenchyl-Oxadiazolin **118** in deuteriertem Acetonitril in Gegenwart von Trifluoressigsäure

Wurde der Probenlösung Trifluoressigsäure hinzugefügt, betrug die gebildete Menge α -Fenchen **200** im Schnitt **50%** des Umsatzes. Auch hier erhöht sich der Anteil dieses Produktes also bei Vorhandensein einer Protonenquelle, wie schon für das Bornyl-System **117** beobachtet. Zusätzlich findet sich ein unbekanntes Reaktionsprodukt mit einem Anteil von **10%**. Die Endkonzentration Methylacetat **136** entspricht **94%** des photolysierten Oxadiazolins. Durch Vergleich mit den spektroskopischen Daten der entsprechenden Referenzverbindungen konnten zudem geringe Mengen von α -Pinen und β -Pinen identifiziert werden. Weitere Signale gehören möglicherweise zu anderen Umlagerungs-Eliminierungs-Produkten des Fenchyl-Gerüsts.

4.9.3.2 Reaktionsverfolgung und Produktanalyse, Methode 3

Die Verwendung von NMR-Röhrchen mit J.Young-Patentverschluss ermöglichte die Untersuchung der Photoreaktion unter Stickstoffatmosphäre und in Abwesenheit von Sauerstoff. Darüber hinaus konnten dank des deutlich geringeren Lösungsmittelbedarfs von nur etwa 0.5 mL pro Experiment auch mehrere Versuche in deuteriertem Hexafluoroisopropanol (HFIP) durchgeführt werden. Aufgrund der veränderten Reaktionsbedingungen, die sich aus Form und geringerem Querschnitt des Reaktionsbehältnisses ergeben, wurden mehrere der unter 4.9.3.1 diskutierten Experimente unter diesen Bedingungen wiederholt, um einen Vergleich der Versuchsergebnisse zu ermöglichen.

Photolysen in Acetonitril-*d*3

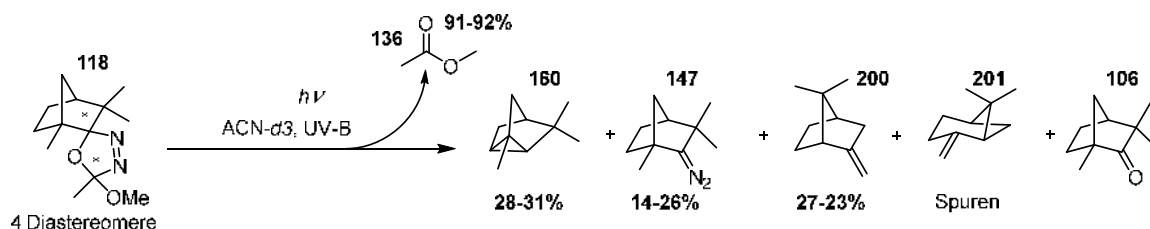


Abbildung 179: Auf Grundlage der durchgeführten Photoexperimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Fenchyl-Oxadiazolin **118** in deuteriertem Acetonitril (Quarz-NMR-Röhrchen)

Wie zuvor mit den anderen beiden Oxadiazolinen wurde auch mit dem Fenchyl-*precursor* **118** zunächst erneut eine Mehrfachbestimmung der Photolyse in deuteriertem Acetonitril

durchgeführt. Die Ergebnisse der Reaktionsverfolgung sind in **Abbildung 180** aufgetragen. Nach vollständiger Photolyse des Oxadiazolins waren Fenchtricyclen **160** mit **29%** im Mittel, α -Fenchen **200** mit einem Anteil von **21%** und gemittelt **19%** verbleibendes Diazoalkan **147** in der Reaktionslösung vorhanden. Das Verhältnis von Fenchtricyclen zu Fenchen entspricht dem im analogen Experiment in der Quarzküvette.

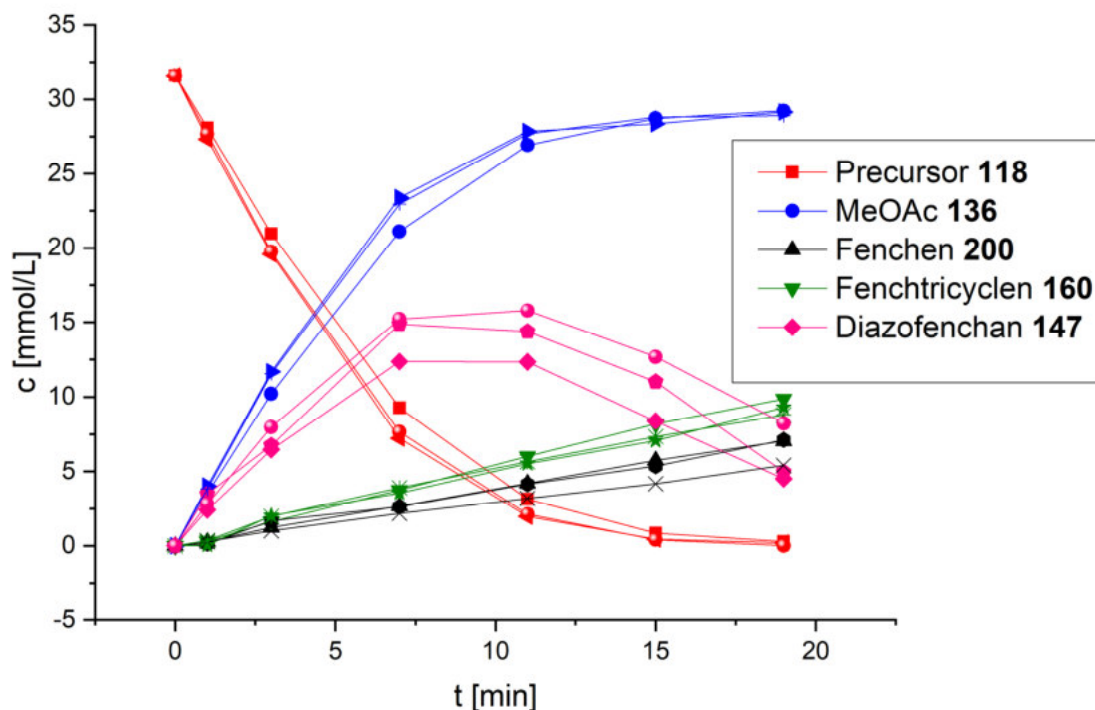


Abbildung 180: reaktionskinetische Verfolgung der UV-B-Photoreaktion von Fenchyl-Oxadiazolin **118** in ACN- d_3 durchgeführt im Quarz-NMR-Röhrchen (Dreifachbestimmung); die Konzentrationen der aufgeführten Spezies wurden durch Integration geeigneter Signale im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ermittelt

Photolysen in Hexafluoroisopropanol- d_2 mit und ohne TMB

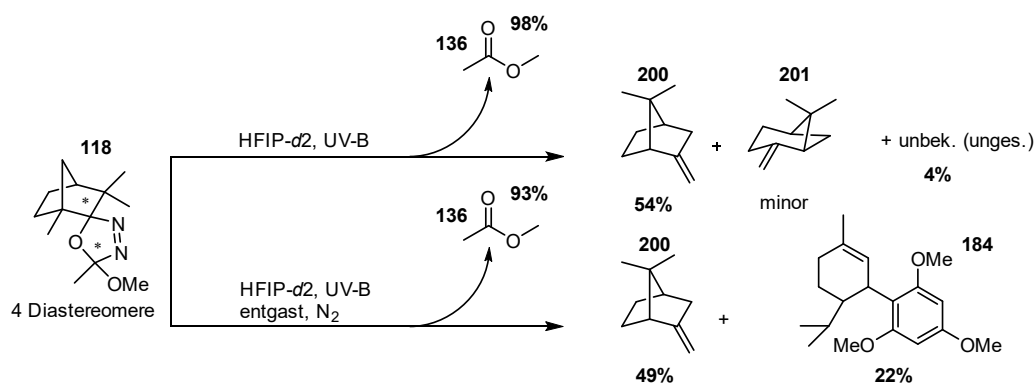


Abbildung 181: Auf Grundlage der durchgeführten photochemischen Experimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen Photolyse von Fenchyl-Oxadiazolin in deuteriertem Hexafluoroisopropanol (Quarz-NMR-Röhrchen); die Experimente erfolgten unter Normalbedingungen sowie unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit und in An- und Abwesenheit von TMB als Abfangreagenz

Die Photolyse in deuteriertem HFIP lieferte als Hauptprodukt erwartungsgemäß α -Fenchen **200**, das **54%** des Oxadiazolin-Umsatzes ausmachte. Im olefinischen Bereich fanden sich dieselben Signale, die auch mit dem Bornyl-*precursor* **117** beobachtet wurden, mit Ausnahme eines Singulett bei 5.48 ppm, das nur in diesem Fall auftrat. Wurde TMB **72** zur Reaktionslösung gegeben, entstand Fenchen **200** zu **49%** des Gesamtumsatzes, das TMB-Addukt **184** machte **22%** des umgesetzten Oxadiazolins **118** aus.

Ähnlich wie mit dem Bornyl-Oxadiazolin **117** wiesen die ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung Signale im Bereich der für HFIP-Addukte typischen Verschiebung auf, die auch hier nur eine sehr geringe Intensität haben. Dabei handelt es sich im Gegensatz zu den analogen Versuchen mit dem Norbornyl-*precursor*-System **116** ebenfalls um mehrere fluoridierte Spezies, wie auch mit dem Bornyl-Oxadiazolin beobachtet.

4.9.3.3 Kinetische Analyse

In **Tabelle 32** und **Tabelle 33** sind die durch kinetische Verfolgung der statischen Photolysen des Fenchyl-Oxadiazolins **118** in Quarzküvette (Methode 2) und Quarz-NMR-Röhrchen (Methode 3) (vgl. Abschnitt 4.9) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der vier Diastereomere **a-d** des Oxadiazolins sowie des gesamten *precursors* unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen aufgeführt. Die k -Werte der Versuchsreihe, bei der die Photolyse in Quarz-NMR-Röhrchen erfolgte, sind aufgrund des geringeren Probenvolumens und Querschnitts sowie der Lichtdurchlässigkeit des Reaktionsbehältnisses in alle Richtungen gegenüber den Geschwindigkeitskonstanten aus den Experimenten mit Standard-Quarzküvetten um einen Faktor von etwa 2.5 größer.

Tabelle 32: durch monoexponentielle Anpassung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der *precursor*-Abnahme bei der UV-B-Photolyse des Fenchyl-Oxadiazolins **118** in der Quarz-Küvette (Methode 2) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Verbindung	$k[\text{min}^{-1}]$		
	ACN- <i>d</i> 3	ACN- <i>d</i> 3, 2 Äq. TFA	ACN- <i>d</i> 3, 4 Äq. TFA
118a	0.047 ($\sigma = 0.004$)	0.053	0.055
118b	0.051 ($\sigma = 0.004$)	0.053	0.054
118c	0.062 ($\sigma = 0.004$)	0.061	0.063
118d	0.062 ($\sigma = 0.005$)	0.054	0.060
118 gesamt	0.056 ($\sigma = 0.004$)	0.055	0.058

Tabelle 33: durch monoexponentielle Anpassung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der *precursor*-Abnahme bei der UV-B-Photolyse des Fenchyl-Oxadiazolins **118** im Quarz-NMR-Röhrchen (Methode 3) in ACN-*d*3

Verbindung	ACN- <i>d</i> 3	k[min^{-1}]
118a		0.148 ($\sigma = 0.006$)
118b		0.153 ($\sigma = 0.014$)
118c		0.175 ($\sigma = 0.016$)
118d		0.176 ($\sigma = 0.022$)
118 gesamt		0.165 ($\sigma = 0.015$)

Für die photolytische Fragmentierung des Oxadiazolins wurde wie zuvor für die Norbornyl- und Bornyl-Analoga eine Kinetik erster Ordnung angenommen, die Messwerte der Reaktionsverfolgung dementsprechend mit einer monoexponentiellen Funktion angepasst und so die Geschwindigkeitskonstanten des Fragmentierungsvorgangs ermittelt. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der vier Isomere **a-d** des Oxadiazolins **118** unterscheidet sich geringfügig von denen, die für **116** und **117** ermittelt wurden. So reagieren hier die Isomere **c** und **d** schneller als **a** und **b**. Ein detaillierter Vergleich der drei Oxadiazoline diesbezüglich findet sich in Abschnitt 4.9.4.

4.9.4 Vergleich der reaktionskinetischen Eigenschaften von Norbornyl-, Bornyl- und Fenchyl-Oxadiazolin bei der Photolyse mit UV-B-Lampen

Für alle drei Oxadiazolin-*precursor*-Systeme **116-118** konnten durch Anpassung der erhaltenen Konzentrationsverläufe mithilfe entsprechender Funktionen monoexponentielle Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden, die einen Vergleich der photochemischen Reaktivitäten der Oxadiazoline untereinander erlauben. In **Tabelle 34** und **Tabelle 35** findet sich eine Übersicht dieser Geschwindigkeitskonstanten der UV-B-Photolysen in Acetonitril-*d*3, sowohl der einzelnen Diastereomere, als auch des Gesamtintegrals aller vier Methoxygruppen aus den Versuchsreihen in der Quarzküvette (Methode 2) und den Experimenten im Quarz-NMR-Röhrchen (Methode 3). Ergänzend dazu sind in **Abbildung 182** die *k*-Werte der einzelnen Verbindungen graphisch gegenübergestellt.

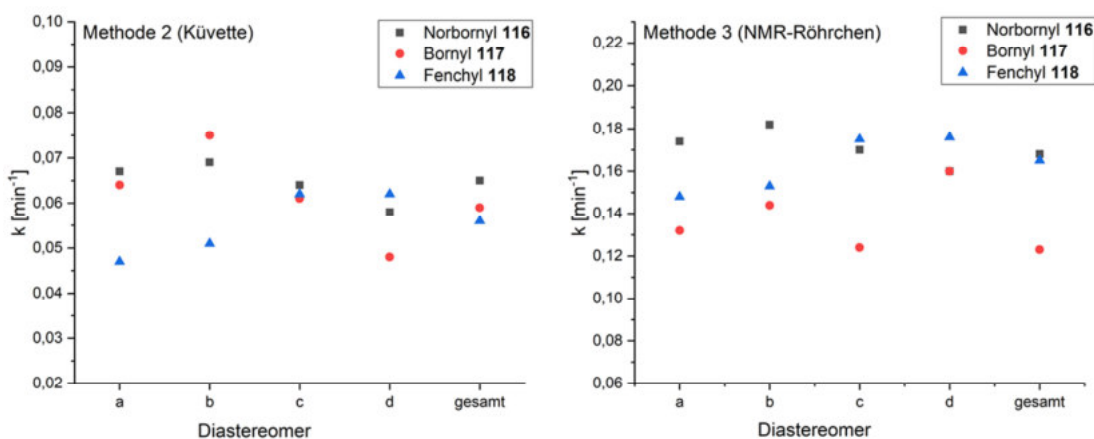


Abbildung 182: Durch monoexponentielle Anpassung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der *precursor*-Abnahme bei der UV-B-Photolyse der Oxadiazoline **116-118** in ACN-d_3 ; die Versuchsreihen in Quarz-Küvette (Methode 2) und NMR-Röhrchen (Methode 3) sind separat dargestellt

Die graphische Auftragung der Daten verdeutlicht, dass das qualitative Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Diastereomere eines Oxadiazolins untereinander insgesamt unabhängig von der Methode gleichbleibt, der kleinere Querschnitt also lediglich die absolute Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Eine nennenswerte relative Veränderung zeigt sich nur bei Isomer **d** des Bornyl-Oxadiazolins **117**. Wie die Streuung der einzelnen Werte aller drei Verbindungen zeigt, lässt sich dabei keine eindeutige gerüstspezifische Tendenz ausmachen.

Tabelle 34: Durch monoexponentielle Anpassung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der *precursor*-Abnahme bei der UV-B-Photolyse der Oxadiazoline **116-118** in ACN-d_3 in der Quarz-Küvette (Methode 2)

k[min^{-1}] in ACN-d_3			
Verbindung	116	117	118
a	0.067 ($\sigma = 0.006$)	0.064 ($\sigma = 0.009$)	0.047 ($\sigma = 0.004$)
b	0.069 ($\sigma = 0.005$)	0.075 ($\sigma = 0.008$)	0.051 ($\sigma = 0.004$)
c	0.064 ($\sigma = 0.006$)	0.061 ($\sigma = 0.006$)	0.062 ($\sigma = 0.004$)
d	0.058 ($\sigma = 0.005$)	0.048 ($\sigma = 0.011$)	0.062 ($\sigma = 0.005$)
gesamt	0.065 ($\sigma = 0.006$)	0.059 ($\sigma = 0.007$)	0.056 ($\sigma = 0.004$)

Tabelle 35: Durch monoexponentielle Anpassung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der *precursor*-Abnahme bei der UV-B-Photolyse der Oxadiazoline **116-118** in ACN-d_3 im Quarz-NMR-Röhrchen (Methode 3)

k[min^{-1}] in ACN-d_3			
Verbindung	116	117	118
a	0.174 ($\sigma = 0.008$)	0.132 ($\sigma = 0.008$)	0.148 ($\sigma = 0.006$)

b	0.182 ($\sigma = 0.008$)	0.144 ($\sigma = 0.014$)	0.153 ($\sigma = 0.014$)
c	0.170 ($\sigma = 0.007$)	0.124 ($\sigma = 0.010$)	0.175 ($\sigma = 0.016$)
d	0.160 ($\sigma = 0.003$)	0.160 ($\sigma = 0.003$)	0.176 ($\sigma = 0.022$)
gesamt	0.168 ($\sigma = 0.010$)	0.123 ($\sigma = 0.012$)	0.165 ($\sigma = 0.015$)

Interessant ist nun der Vergleich mit den Proben, die unter Inertgasatmosphäre in einer Glovebox präpariert wurden. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten (vgl. **Tabelle 36**) sind in ihrer Dimension eher mit denen aus der Versuchsreihe in der Quarzküvette vergleichbar (Bornyl-Oxadiazolin **117**) bzw. liegen noch niedriger (Fenchyl- **118** und Norbornyl-Oxadiazolin **116**), obwohl im NMR-Röhrchen photolysiert wurde. Diese Beobachtung legt nahe, dass das Vorhandensein von Sauerstoff den Spaltprozess des Oxadiazolins zum 1,5-Diradikal-Intermediat erheblich begünstigt. Während laut Pezacki *et al.* die TMB-*trapping*-Experimente mit aus Oxadiazolinen generierten Carbokationen bezüglich Bildung und Zerfall der in der entsprechenden Studie im Fokus stehenden Cyclohexadienyl-Kationen nicht von der Anwesenheit von Sauerstoff beeinflusst wurden⁹¹, scheint dies für die Photolyse des Oxadiazolins selbst nicht unbedingt zu gelten.

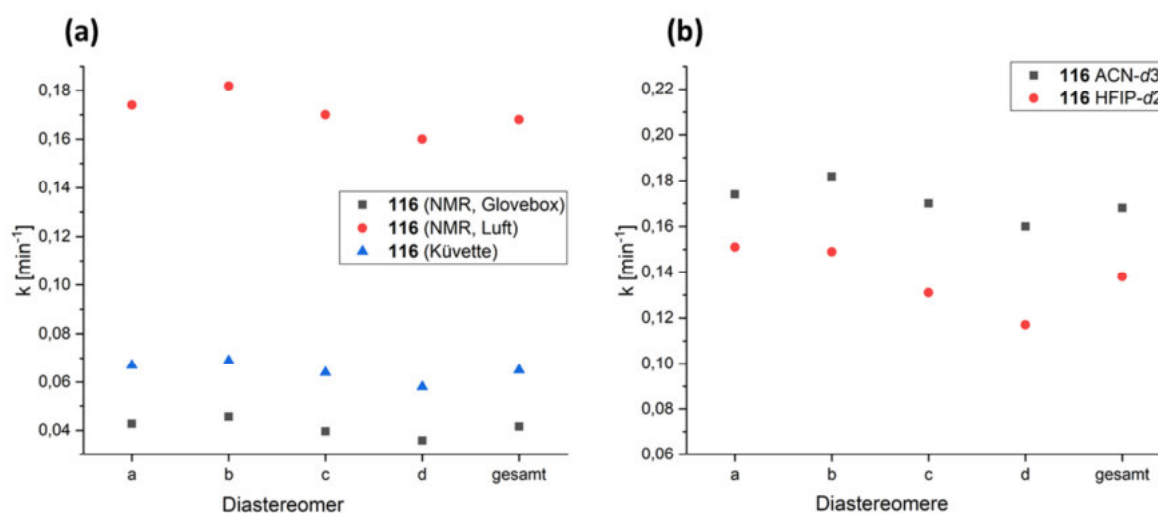


Abbildung 183: (a) exemplarischer Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der photochemischen Zersetzung von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in der Quarz-Küvette (Methode 2) und im NMR-Röhrchen (Methode 3) an der Luft und unter Inertgasatmosphäre (Glovebox); die kleinsten k -Werte wurden im NMR-Röhrchen unter Stickstoffatmosphäre gemessen, die höchsten ebenfalls im NMR-Röhrchen in Gegenwart von Sauerstoff; die relativen Reaktivitäten der Diastereomere bleiben dabei unverändert; (b) Vergleich der ermittelten k -Werte von **116** in ACN-*d*3 und HFIP-*d*2

Am Beispiel des Norbornyl-*precursors* **116** ist allerdings sehr deutlich zu erkennen, dass das Verhältnis der k -Werte bzw. der Reaktivitäten der einzelnen Isomere relativ zueinander qualitativ erhalten bleibt, während sich die Dimension der Geschwindigkeitskonstanten aber erheblich verändert, wenn Sauerstoff zugegen ist (**Abbildung 183-a**). Damit relativiert sich der Effekt, der zunächst ausschließlich auf den Durchmesser des Probengefäßes zurückgeführt wurde.

Tabelle 36: Durch monoexponentielle Anpassung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der *precursor*-Abnahme bei der UV-B-Photolyse der Oxadiazoline **116-118** in ACN-*d*3 im Quarz-NMR-Röhrchen (Methode 3); die Probenpräparation und Photoreaktion erfolgten unter Inertgasatmosphäre

Verbindung	k[min^{-1}] in ACN- <i>d</i> 3		
	116	117	118
a	0.0428	0.0702	0.0720
b	0.0457	0.0739	0.0688
c	0.0396	0.0532	0.0819
d	0.0358	0.0596	0.0864
gesamt	0.0416	0.0562	0.0770

In **Abbildung 183-b** ist außerdem der Effekt des verwendeten Lösungsmittels auf die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten des Norbornyl-Oxadiazolins **116** dargestellt. Es zeigt sich, dass die Verwendung der zwei bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften sehr unterschiedlichen Lösungsmittel HFIP-*d*2 und ACN-*d*3 keinen nennenswerten Einfluss auf die Reaktivität des Oxadiazolins insgesamt und ebensowenig auf die relativen Reaktivitäten der Diastereomere hat. Der Fragmentierungsprozess der *precursor*-Verbindung geschieht augenscheinlich weitestgehend unabhängig von der Lösungsumgebung. Vergleichbare Ergebnisse wurden mit den Bornyl- und Fenchyl-Analoga erhalten.

4.9.5 Zusammenfassung

Aufbauend auf die qualitativen Untersuchungen aus Kapitel 4.8 wurden die photochemische Fragmentierung der drei Oxadiazoline und ihre Folgeprozesse bezüglich des gesamten Produktspektrums sowie mechanistischer und reaktionskinetischer Aspekte mithilfe von NMR-Spektroskopie untersucht.

Zur Identifizierung der gebildeten Produkte wurden Referenzverbindungen hergestellt und spektroskopisch charakterisiert. Die Reaktionsverfolgung geschah durch Integration charakteristischer Signale der jeweiligen Substanz im NMR-Spektrum.

Norbornyl-Oxadiazolin 116

Das Norbornyl-Oxadiazolin bildet bei Photolyse in Acetonitril unter aeroben Bedingungen Nortricyclen durch intramolekulare Zyklisierung des 2-Norbornylcarbens und Norcampher durch die Reaktion des Carbens mit Sauerstoff. Bei der Versuchsreihe, die in einer Quarzküvette als Reaktionsbehältnis durchgeführt wurde, entstand mit dem Gemisch aller vier *precursor*-Diastereomere Nortricyclen zu 48-67%, während das Keton 10-17% des Umsatzes ausmachte. 7-9% entfielen auf den durch Norrish-Reaktion aus Norcampher gebildeten Aldehyd. Wurden nur die beiden Isomere eingesetzt, bei denen das Sauerstoffatom an C2 *endo* zum Gerüst steht, ergab sich unter identischen Reaktionsbedingungen ein Verhältnis von nur 24-36% Nortricyclen, 23-25% Keton und 8-10% Aldehyd. Die *endo*-konfigurierten Diastereomere scheinen demnach eine deutlich geringere Zyklisierungstendenz aufzuweisen als die entsprechenden *exo*-Isomere des

Oxadiazolins. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen der computerchemischen Untersuchungen zur Dissoziation des 2-Diazonorbornans bezüglich der Austritts-Geometrie an C2 des Norbornylgerüsts (siehe Kapitel 4.5). Bei der Durchführung der Photoreaktion im Quarz-NMR-Röhrchen, die aufgrund des geringeren Behälterquerschnitts deutlich schneller abläuft, konnte dieser Unterschied allerdings nicht beobachtet werden. Im NMR-Röhrchen bildete sich im Vergleich zur Reaktion in der Küvette weniger Nortricyclen und mehr Norcampher. Ein Entgasen der Probenlösung reduzierte erwartungsgemäß die Menge an Keton und verschob das Produktverhältnis zugunsten des Zyklisierungsproduktes. Erst wenn die Probenpräparation vollständig unter Inertgasatmosphäre in einer Glovebox erfolgte, konnten geringe Mengen (2%) des Diazoalkans im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

Die Zugabe einer Säure als Protonenquelle führte zur Bildung des korrespondierenden 2-Norbornylesters und Nortricyclen, es fand keine Adduktbildung mit TMB statt. Die Entstehung des 2-Norbornyl-Kations konnte daher unter diesen Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Das Verhältnis von Ester zu Nortricyclen zeigte eine Abhängigkeit vom pK_s -Wert der verwendeten Säure wobei es bereits im Bereich unterstöchiometrischer Mengen konzentrationsunabhängig unverändert blieb. Der Grund dafür ist, dass das reaktive Intermediat, das Carben, durch die Photoreaktion des Oxadiazolins erst nach und nach freigesetzt wird.

Bei Experimenten in Hexafluoroisopropanol wurde das 2-Norbornyl-Kation als Abfangprodukt mit TMB und als Addukt mit dem Lösungsmittel nachgewiesen. Die Versuche mit deuteriertem HFIP belegten zudem das Auftreten des 2-Norbornyl-Kations als echtes Intermediat dieser Reaktion, da im Abfangprodukt zwei Positionen des Norbornyl-Gerüsts, C1 und C2, zu je 50% deuteriert vorlagen. In Gegenwart von Luftsauerstoff, ebenso wie mit sorgsam entgasen Probenlösungen entstand das Lösungsmitteladdukt (50%-56%) jedoch weiterhin neben Reaktionsprodukten des Carben-Pfades, die etwa ein Drittel des Produktspektrums ausmachen. So bildeten sich außerdem 20-27% Nortricyclen, 6-7% Norcampher und der daraus photochemisch entstehende Aldehyd in geringen Mengen. In Gegenwart von 2 Äquivalenten TMB wurden 19% des Oxadiazolins zum TMB-Addukt umgesetzt, 46% bildeten das HFIP-Addukt und 16% des Umsatzes entfielen auf Nortricyclen. Damit ist eindeutig gezeigt, dass auch unter protischen Reaktionsbedingungen ein nennenswerter Teil des Oxadiazolins über das Carben als Intermediat reagiert.

Bornyl-Oxadiazolin 117

Bei Photolyse in Acetonitril- d_3 in Gegenwart von Luftsauerstoff bildete das Bornyl-Oxadiazolin ähnlich wie das strukturell verwandte Norbornyl-Analogon das Carben-Zyklisierungsprodukt Tricyclen (17-28%) sowie Campher (22-30%) durch Reaktion des Carbens mit Sauerstoff. Zusätzlich wurden aber 20-24% der Ausgangsverbindung zu Camphen umgesetzt, einem Produkt, dessen Entstehung über einen protischen Reaktionsmechanismus zu erwarten wäre. Die gezielte Zugabe stöchiometrischer Mengen von Trifluoressigsäure oder Methylsulfonsäure bestätigt, dass Camphen unter sauren Versuchsbedingungen mit bis zu 76% das Hauptprodukt der Reaktion darstellt. Als Erklärung kommt ein alternativer Bildungsmechanismus unter Beteiligung radikalischer Zwischenstufen infrage. Beide Varianten sind in **Abbildung 169** dargestellt. Ein

weiterer, deutlicher Unterschied zu den Versuchen mit dem analogen Norbornyl-Oxadiazolin zeigt sich beim Diazoalkan, welches mit dem Bornyl-Gerüst deutlich stabiler ist und einen Anteil von 32-38% des Umsatzes ausmacht. Wurde die Probenlösung vor der Reaktion mittels FPT-Zyklen entgast, nahm der Anteil des Diazoalkans zu und es wurden entsprechend geringere Mengen des Zyklisierungsprodukts, des Camphens und des Ketons gefunden. Unter Inertgasatmosphäre in einer Glovebox präparierte Proben ergaben schließlich mit fast 70% das Diazobornan als Hauptreaktionsprodukt der Photolyse, lediglich 11% Tricyclen und 1% Camphen fanden sich noch unter diesen Bedingungen. Die zugehörige graphische Darstellung des reaktionskinetischen Verlaufs in **Abbildung 173** zeigt anschaulich, dass der angenommene photochemische Fragmentierungsmechanismus des Oxadiazolins zu Diazoalkan und Methylacetat als Primärprodukte korrekt ist, da eine sehr gute Korrelation mit der Abnahme der Ausgangsverbindung besteht. Zu späteren Zeiten wird der Einfluss sekundärer Prozesse, also der Folgereaktionen der Primärprodukte deutlich sichtbar.

In Hexafluoroisopropanol-*d*2 stellte Camphen mit 60% das Hauptprodukt der Bornyl-Oxadiazolin-Photolyse dar. Zusätzliche Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deuten auf weitere Umlagerungs-/Eliminierungs-Produkte hin, eine zweifelsfreie Zuordnung dieser Signale war jedoch nicht möglich. In Gegenwart von TMB als Abfangreagenz für carbokationische Intermediate bildete sich zusätzlich das Phellandryl-TMB-Addukt mit einem Anteil von bis zu 5% am Gesamtumsatz. Ein eindeutiger Einfluss von Sauerstoff auf die Verhältnisse der gefundenen Reaktionsprodukte konnte hierbei nicht identifiziert werden.

Fenchyl-Oxadiazolin 118

Die Experimente mit dem Fenchyl-Oxadiazolin führten zu sehr ähnlichen Resultaten wie die Versuche mit dem Bornyl-Analogen. So ergab die Photolyse in ACN-*d*3 (Küvette, aerobe Bedingungen) ein Produktverhältnis von 35-36% Fenchtricyclen, 26-28% α -Camphen, 5-8% Diazoalkan sowie Spuren von Fenchon und β -Camphen. Wurde Säure zugegeben, stieg der Umsatz zu α -Camphen auf bis zu 51%. Analog zum Bornyl-System wird hier unter aprotischen Reaktionsbedingungen ein alternativer radikalischer Mechanismus zur Bildung dieses Produkts vorgeschlagen.

In HFIP-*d*2 wurden 54% des Oxadiazolins zu α -Camphen umgesetzt. War TMB als Abfangreagenz für die gebildeten Carbokationen zugegen, reagierten 22% der photolysierten *precursor*-Verbindung zum Phellandryl-TMB-Addukt. Damit wird ausgehend vom Fenchyl-Oxadiazolin verglichen mit dem Bornyl-Oxadiazolin fast das Viereinhalbfache dieses Abfangproduktes gebildet.

Photochemischer Mechanismus und allgemeine Schlussfolgerungen

Die durchgeführten Experimente lassen neben den Beobachtungen zu Reaktivität und gerüstspezifischen Produktspektren der Oxadiazoline auch allgemeine Schlussfolgerungen über den Mechanismus der untersuchten photochemischen Reaktionen zu.

Betrachtet man die Produktbilanzen der Photoreaktionen fällt auf, dass die Summe der Produkte je nach Experiment die Ausgangsmenge an Edukt mehr oder weniger stark unterschreitet. Sehr deutlich zeigt sich dies im einzelnen z.B. bei Methylacetat, dessen Menge nach vollständigem Umsatz des Oxadiazolins dessen Ausgangsmenge entsprechen müsste, da es bei der Fragmentierung in äquimolarem Verhältnis freigesetzt wird. Die tatsächliche Menge lag zumeist deutlich niedriger, teilweise sogar unter 80% der Ausgangskonzentration des *precursors*. Da für einen alternativen Fragmentierungsmechanismus keine Hinweise gefunden werden konnten, wurden Kontrollexperimente mit Methylacetat durchgeführt. Diese sind in Abschnitt 10.6.4.32 beschrieben. Dabei zeigte sich, dass der Ester alleine keinerlei photochemische Reaktivität aufweist. War allerdings Norcampher in der Reaktionslösung zugegen, welches, wie zuvor diskutiert, photochemisch reagiert, nahm auch die Menge an Methylacetat im Verlauf der Photolyse deutlich ab. Damit konnte gezeigt werden, dass der Substanzverlust durch Nebenreaktionen zustandekommt, deren Produkte vermutlich teilweise flüchtige Fragmente sind und die daher in der Gesamtbilanz spektroskopisch nicht erfasst werden.

Im selben Zusammenhang wird eine deutliche Abhängigkeit von der vorhandenen Sauerstoffmenge beobachtet. Je weniger Sauerstoff in der Probenlösung zur Verfügung steht, desto stärker ist die Abnahme des Methylacetats (siehe Abschnitt 4.9.1.3). Dies ist ein weiterer Hinweis für radikalische Nebenreaktionen, da in der Lösung vorhandener Sauerstoff etwaige radikalische Zwischenprodukte abfangen und somit den Abbau des Methylacetats verringern würde.

Während die gerüstspezifischen Unterschiede der Photoreaktionen der drei Oxadiazoline im Vergleich gering sind, auch was die Wahl des Lösungsmittels und der Reaktionsbedingungen insgesamt betrifft, hat Sauerstoff einen deutlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Photofragmentierung. So zeigt der Vergleich in Abschnitt 4.9.4, dass die unter Inertgasatmosphäre präparierten Proben deutlich langsamer reagieren als die entsprechenden Proben, die in Gegenwart von Luftsauerstoff photolysiert wurden. Anhand dessen lässt sich eine Beteiligung von Sauerstoff am Fragmentierungsprozess vermuten, was zudem erklären würde, warum die monoexponentielle Anpassung der kinetischen Kurven zwar eine gute Näherung darstellt, aber dennoch eine systematische Abweichung des Verlaufs von der angepassten Exponentialfunktion zeigt.

Was das Abfangen mit TMB als Methode zur Untersuchung des mit den hier verwendeten Systemen auftretenden carbokationischen Produktspektrums betrifft, so zeigte sich, dass diese Strategie nur bedingt geeignet ist. Wie am Beispiel der Bornyl- und Fenchyl-Gerüste zu sehen ist, stehen intramolekulare Umlagerungs- und Eliminierungsprozesse mit der TMB-Adduktbildung in Konkurrenz, sodass nur solche Carbokationen abgefangen werden können, die eine hinreichend große Lebensdauer aufweisen. Wahrscheinlich ist zudem auch, dass bestimmte Strukturen aus sterischen Gründen keine Addukte mit TMB bilden, wie es z.B. mit dem Adamantyl-Kation der Fall ist (Abschnitt 4.8.5).

4.10 Zeitaufgelöste Spektroskopie

4.10.1 Nanosekunden-Laserflashphotolyse

Von Pezacki *et al.* wurden photochemisch aus Oxadiazolinen erzeugte Carbokationen nach Adduktbildung mit 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) in Form von Cyclohexadienyl-Kationen spektroskopisch nachgewiesen und verfolgt.⁹¹ Mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *precursor*-Verbindungen sollten vergleichbare Experimente durchgeführt werden, um zeitaufgelöste Informationen über die Fragmentierungsprozesse der Oxadiazoline und das Verhalten der gebildeten Carbokationen zu gewinnen.

4.10.1.1 Photoprotonierung von Trimethoxybenzol

Als Referenzexperiment für das zur Verfügung stehende LFP-Setup wurde zunächst die Photoprotonierung von TMB **72** in Hexafluoroisopropanol durchgeführt, wie durch Steenken und McClelland untersucht und diskutiert (**Abbildung 184**).¹⁶⁰

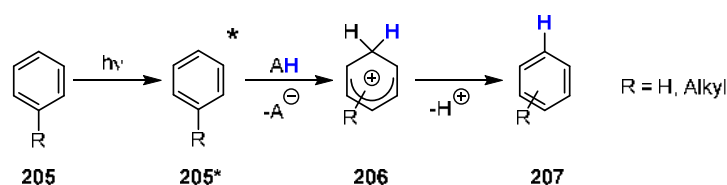


Abbildung 184: allgemeiner Mechanismus der Photoprotonierung von Aromaten **205** nach Steenken *et al.*¹⁶⁰

Das resultierende TMBH⁺-Kation **208** wird dort als sehr langlebig mit nur geringem Zerfall innerhalb von 10 ms beschrieben, sofern keine zusätzlichen Basen/Nukleophile zugegen sind.

Eine Lösung von Trimethoxybenzol **72** in HFIP (0.25 mmol/L) wurde dazu bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm (4. Harmonische, Nd:YAG-Laser) beschossen. Diese Wellenlänge entspricht dem Absorptionsmaximum des Aromaten in diesem Wellenlängenbereich des UV-Spektrums (siehe **Abbildung 185**). Dabei wurde ein transientes UV/Vis-Spektrum der Probenlösung aufgenommen. Es ist in **Abbildung 185** in Überlagerung mit dem Spektrum der Ausgangsverbindung dargestellt.

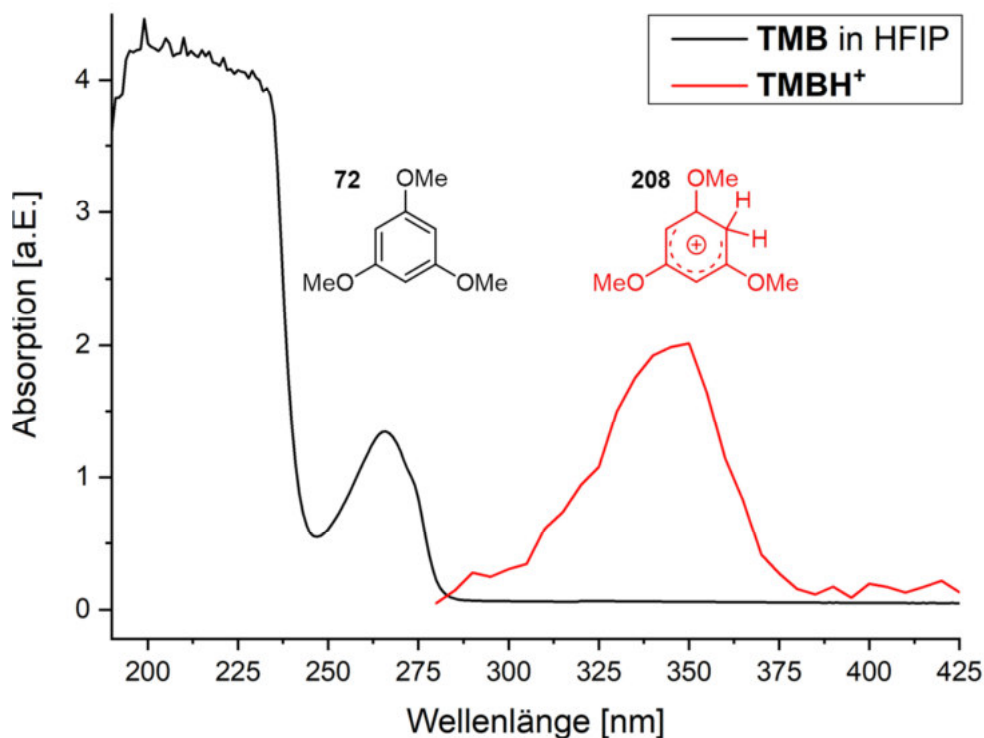


Abbildung 185: Superposition des Absorptionsspektrums von TMB **72** in HFIP ($c = 0.25$ mmol/L) mit dem transienten Absorptionsspektrum des TMBH⁺-Kations **208** aus der LFP von TMB in HFIP ($\lambda_{exc} = 266$ nm, $c = 0.01$ mol/L, RLE = 16, 8 Einzelmessungen)ⁱⁱⁱ

Der Vergleich mit den Literaturangaben zeigt, dass es sich dabei um das gesuchte Cyclohexadienyl-Kation **208** handelt (**Tabelle 37**). Das mit λ_2 angegebene Absorptionsmaximum konnte im Experiment aufgrund der Nähe zur Anregungswellenlänge nicht aufgelöst werden.

Tabelle 37: mithilfe von LFP-Messungen experimentell bestimmte Absorptionseigenschaften des TMBH⁺-Kations in HFIP und Vergleich mit Angaben aus der Literatur

	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]
gemessen	345-350	k.A.
Literaturwert ¹⁶⁰	345	250

Die Absorptionsspektren von TMB **72** und TMBH⁺ **208** wurden zudem sowohl in der Gasphase als auch in Lösung (PCM=TFE) computerchemisch berechnet. Sie sind in **Abbildung 186** unter Angabe der jeweils intensivsten Übergänge dargestellt. Die im LFP-Experiment beobachtete Absorptionsbande λ_1 bei 345-350 nm entspricht demnach dem HOMO-LUMO-Übergang des TMBH⁺-Kations, während die zweite, im Experiment aufgrund ihrer Nähe zur Wellenlänge des Anregungspulses nicht beobachtete Bande zur Hauptsache dem Elektronenübergang vom HOMO-1 in das LUMO des Kations zuzuordnen ist.

ⁱⁱⁱ angegeben wird hier jeweils die von der Software angezeigte relative Laserenergie (RLE), Messergebnisse zur absoluten Energie der Laserpulse sind in Abschnitt 10.8 tabelliert

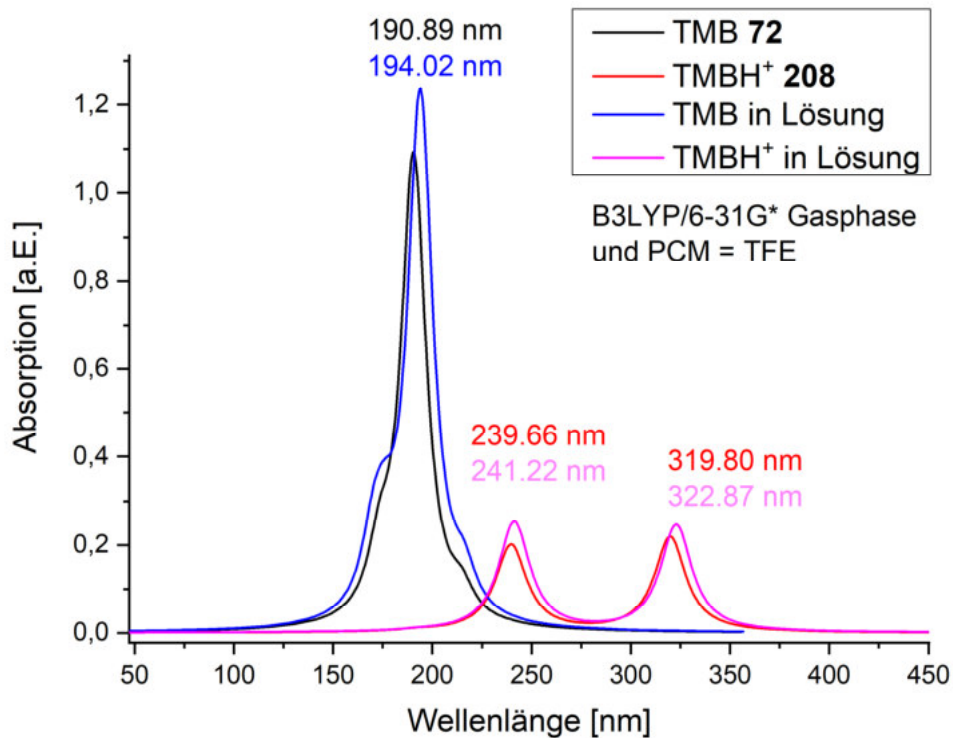


Abbildung 186: computerchemisch berechnete Absorptionsspektren von TMB **72** und TMBH⁺ **208** (TD-DFT, B3LYP/6-31G*, Gasphase und PCM)

Die zeitaufgelöste Verfolgung der Absorption bei 345 nm zeigt, dass die transiente Spezies eine verhältnismäßig hohe Lebensdauer aufweist, auf der Zeitskala des Experiments (3.5 μ s) findet kein sichtbarer Zerfall statt (**Abbildung 187**).

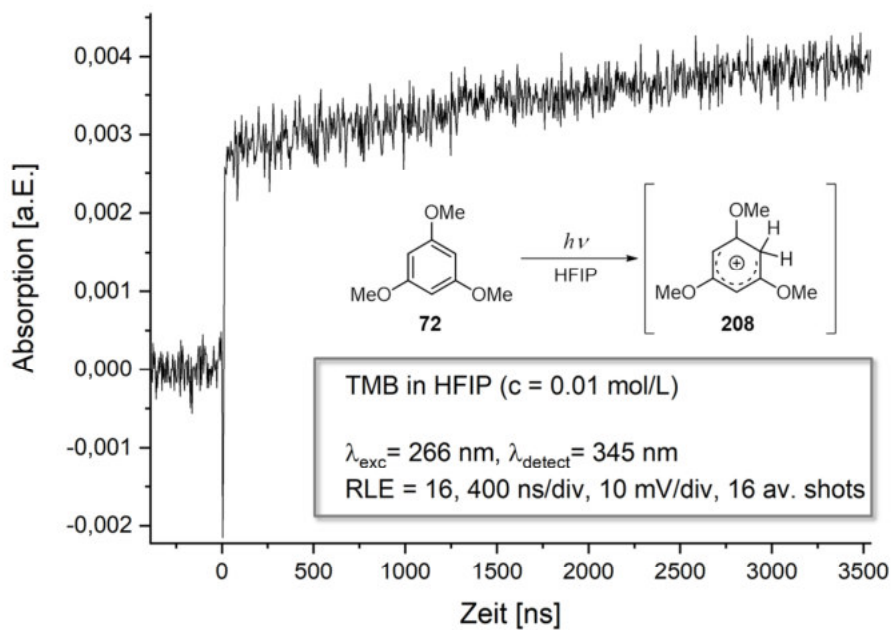


Abbildung 187: Zeitaufgelöste Absorptionsmessung nach 266nm-LFP von TMB **72** in Hexafluoroisopropanol bei 345 nm (λ_{max}) über einen Zeitraum von 3.5 μ s; das resultierende TMBH⁺-Kation **208** ist auf der Zeitskala des Experiments stabil (es wurde keine Drift-Korrektur durchgeführt)

4.10.1.2 LFP der Oxadiazoline in Gegenwart von TMB

Für die Laserflash-Photolyse der hier verwendeten Oxadiazolin-*precursor*-Verbindungen ergibt sich aufgrund der apparativ bedingten Einschränkung, dass im Spektralbereich von Interesse nur $\lambda_{\text{exc}} = 266$ und 355 nm als Anregungswellenlängen zur Verfügung stehen, eine Problematik, die deutlich wird, wenn man die UV/Vis-Absorptionsspektren sowohl der Oxadiazoline selbst (**Abbildung 188**) als auch der zu erwartenden Cyclohexadienyl-Kationen betrachtet (vgl. Abschnitt 4.10.1.1 **Abbildung 185** und Pezacki⁹¹).

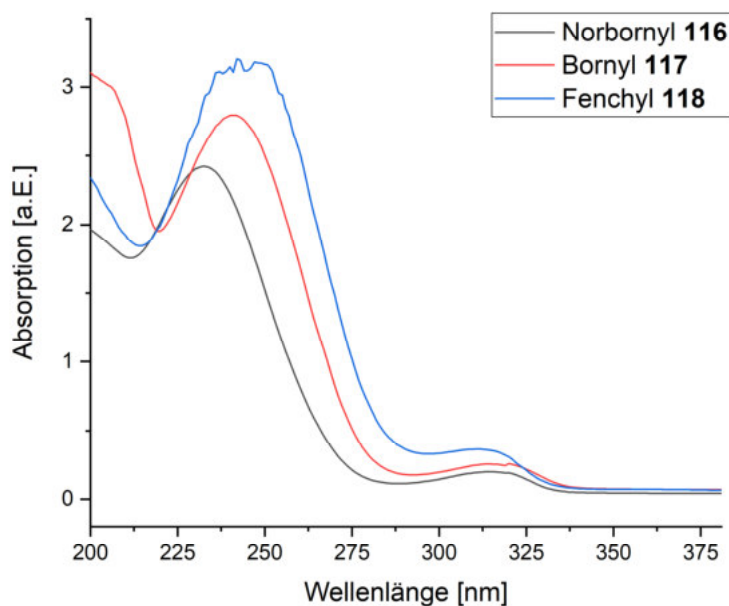


Abbildung 188: UV/Vis-Absorptionsspektren der Oxadiazolin-*precursor* **116-118** in HFIP ($c = 1.5$ mmol/L)

Während Pezacki *et al.* die Möglichkeit hatten, die Verbindungen mit einer Pumpwellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm anzuregen^{91,104,161}, die genau im Bereich der ersten Absorptionsbande der Oxadiazoline liegt (eine detaillierte Beschreibung der UV/Vis-Absorptionseigenschaften der *precursor*-Verbindungen findet sich in Abschnitt 4.2.1), befindet sich die hier zur Verfügung stehende Anregungswellenlänge von 355 nm deutlich oberhalb des Absorptionsmaximums der untersuchten Verbindungen. Zudem liegt sie unmittelbar im Bereich der beobachteten transienten Absorption von TMBH^+ **208** (siehe 4.10.1.1) und der von Pezacki *et al.* beschriebenen Cyclohexadienyl-Kationen ($\lambda = 340\text{-}380$).⁹¹ Damit ist zum Einen fraglich, ob die Anregung der Vorläufer-Verbindungen in der gewünschten Art und Weise geschieht und zum Anderen kaum zu vermeiden, dass die Cyclohexadienyl-Kationen, sofern sie denn gebildet werden, durch den Laser unmittelbar ebenfalls angeregt werden.

Das entsprechende Experiment wurde zunächst mit Lösungen von Norbornyl-Oxadiazolin **116** bzw. Bornyl-Oxadiazolin **117** (5 mmol/L) und TMB **72** (1.34 mol/L) in Hexafluoroisopropanol durchgeführt. Dabei wurden die in **Abbildung 189** jeweils in Zusammenhang mit den UV/Vis-Spektren der Ausgangsverbindungen gezeigten transienten Absorptionen aufgenommen. Die beobachteten Maxima liegen deutlich höher, als für die Cyclohexadienyl-Kationen zu erwarten

wäre, zudem zeigen die zeitaufgelösten Messungen bei den jeweiligen Wellenlängen einen unterschiedlich stark ausgeprägten exponentiellen Zerfall, während die Kationen auf der betrachteten Zeitskala den Literaturangaben zufolge stabil sein sollten.⁹¹ Als Kontrolllexperiment wurde der Versuch mit dem Adamantyl-Derivat **132** des Oxadiazolins wiederholt. Wie unter 4.8.5 beschrieben, konnte bei diesem Substrat keine Adduktbildung des Adamantyl-Kations mit TMB beobachtet werden. Wie das dabei gemessene LFP-Spektrum jedoch zeigt, ist dennoch eine vergleichbare transiente Absorption zu beobachten. Das spricht dafür, dass die hier im Experiment erzeugten kurzlebigen Spezies auf andere Prozesse als die Bildung der gesuchten Kationen zurückzuführen sind, bzw. im Falle von Norbornyl- und Bornyl-Oxadiazolin zumindest maßgeblich durch solche überlagert werden. Damit erscheint es unwahrscheinlich, dass Cyclohexadienyl-Kationen unter den hier verwendeten experimentellen Umständen untersucht werden können.

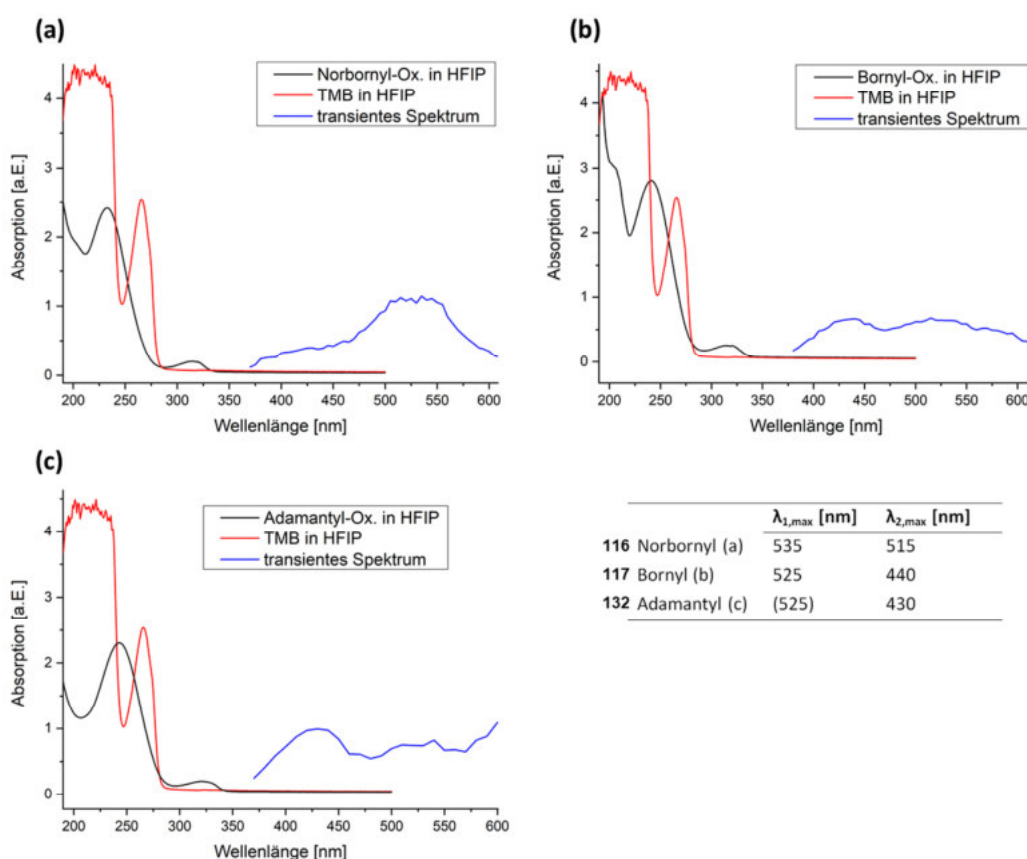


Abbildung 189: transiente Absorptionsspektren, die bei der LF-Photolyse von (a) Norbornyl- **116**, (b) Bornyl- **117** und (c) Adamantyl-Oxadiazolin **132** erhalten wurden ($\lambda_{exc.} = 355$ nm, $c(\text{Precursor}) = 1.5$ mmol/L, $c(\text{TMB}) = 1.36$ mol/L, 10 nm Schrittweite, 200 ns/div, 20 mV/div, 8 average shots, RLE = 45); zum Vergleich sind jeweils die Spektren der Ausgangsverbindung ($c = 1.5$ mmol/L) sowie von TMB **72** ($c = 5$ mmol/L) in HFIP dargestellt; die Lage der gefundenen transienten Absorptionsmaxima ist der Tabelle zu entnehmen (rechts unten)

Zur Erklärung der beobachteten transienten Absorptionsphänomene kommen zum einen, wie auch von Pezacki *et al.* in Zusammenhang mit der 266-nm-LFP von Trimethoxybenzol vorgeschlagen⁹¹, TMB-Radikalkationen infrage. Pezacki schreibt die beobachteten breiten Absorptionsbanden im Bereich von 500-630 nm ($\lambda_{max} \approx 595$ nm) dem TMBH^+ -Radikalkation **209** zu. Die Gasphasen-Absorptionsspektren von TMB^+ **210** und TMBH^+ **209** wurden daher zum Vergleich

computerchemisch berechnet (uB3LYP/6-31G*) und sind in **Abbildung 190** dargestellt. Beide Spezies weisen Absorptionsmaxima im relevanten Wellenlängenbereich auf (vgl. **Abbildung 189**), wobei das berechnete Spektrum von **209** am ehesten mit den von Pezacki gemachten Angaben⁹¹ übereinstimmt. Da für die Radikalkationen mit dem nicht-restriktiven Formalismus (uB3LYP) gerechnet wurde, werden hier α - und β -Spinorbitale unterschieden. Die gefundene Absorptionsbande bei 584.8 nm (vgl. **Abbildung 190**) ist hauptsächlich das Ergebnis von Elektronenübergängen aus dem β -HOMO-1 in das β -LUMO, weitere Beiträge stammen aus Übergängen vom α -HOMO-1 ins α -LUMO sowie vom α -HOMO ins α -LUMO+1-Orbital.

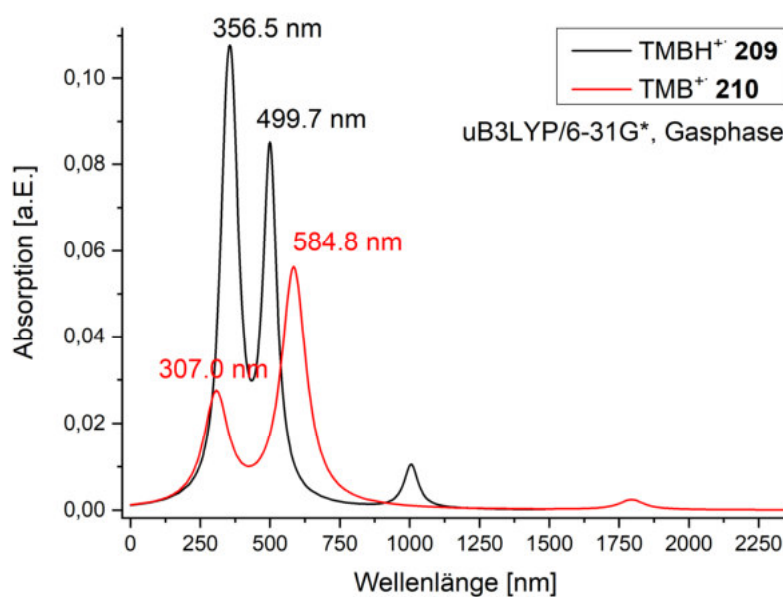


Abbildung 190: computerchemisch berechnete Absorptionsspektren der Radikalkationen TMB⁺ 210 und TMBH⁺ 209 in der Gasphase (uB3LYP/6-31G*); insbesondere das Spektrum des TMB⁺-Radikalkations stimmt mit der von Pezacki *et al.* beobachteten Absorption in diesem Wellenlängenbereich überein⁹¹

Zum anderen ist zusätzlich zu den diskutierten radikalkationischen Spezies, insbesondere für den Bereich höherer Wellenlängen, die Bildung solvatisierter Elektronen wahrscheinlich. Charakteristisch für diese transienten Spezies sind breite Absorptionsbanden im Bereich von 700 nm oder darüber und je nach chemischer Umgebung verhältnismäßig hohe Lebensdauern von mehreren hundert Nanosekunden, wie von Hart und Boag beschrieben.¹⁶² Die Solvatation von Elektronen in verschiedenen Alkoholen wurde u.A. von Shi *et al.* mithilfe zeitaufgelöster Spektroskopie detailliert untersucht.¹⁶³ Insbesondere die im LFP-Experiment mit Adamantyl-Oxadiazolin **132** gemessene Transiente (**Abbildung 189-c**) weist einen deutlichen Anstieg der Absorption oberhalb von 600 nm auf, wofür höchstwahrscheinlich die Bildung solvatisierter Elektronen verantwortlich ist.

Um weitere Informationen zu gewinnen, wurden systematische Versuchsreihen mit Norbornyl-**116** und Adamantyl-Oxadiazolin **132** in HFIP und TFE durchgeführt. Dabei wurden zeitaufgelöste Messungen jeweils beider Absorptionsmaxima des beobachteten transienten Spektrums aufgenommen. Für jedes Experiment wurden drei Probenlösungen vermessen und mit jeder Lösung zudem drei Einzelbestimmungen durchgeführt. Durch Anpassung der erhaltenen Kurven

mithilfe einer einfachen Exponentialfunktion wurden die in **Tabelle 38** und **Tabelle 39** aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten bestimmt.

Tabelle 38: durch monoexponentielle Anpassung der Messdaten ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der LFP von Norbornyl-Oxadiazolin **116** und Adamantyl-Oxadiazolin **132** in HFIP bei beiden Absorptionsmaxima λ_1 und λ_2 ; die Veränderung der k-Werte bei Wiederholungsmessungen ist in **Abbildung 191-a** zusätzlich graphisch aufgetragen

Precursor	sample	(1) $k[s^{-1}]$ HFIP	(2) $k[s^{-1}]$ HFIP	(3) $k[s^{-1}]$ HFIP
Adamantyl-Oxadiazolin 132	A	$k(\lambda_1)=2,97816 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=2,68280 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=2,74423 \cdot 10^6$
		$k(\lambda_2)=2,97063 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,93767 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,88514 \cdot 10^6$
$\lambda_1=430$ nm	B	$k(\lambda_1)=3,09794 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=2,56504 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=2,54974 \cdot 10^6$
		$k(\lambda_2)=2,99528 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,86215 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,67959 \cdot 10^6$
$\lambda_2=520$ nm	C	$k(\lambda_1)=2,64129 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=2,45934 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=2,49257 \cdot 10^6$
		$k(\lambda_2)=2,68357 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,56732 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,56134 \cdot 10^6$
Norbornyl-Oxadiazolin 116	A	$k(\lambda_1)=-$	$k(\lambda_1)=2,76458 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=2,69772 \cdot 10^6$
		$k(\lambda_2)=2,96601 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,93152 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,71302 \cdot 10^6$
$\lambda_1=425$ nm	B	$k(\lambda_1)=2,96168 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=2,84232 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=2,62632 \cdot 10^6$
		$k(\lambda_2)=2,98196 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,82942 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,71176 \cdot 10^6$
$\lambda_2=515$ nm	C	$k(\lambda_1)=2,89566 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=2,67202 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=2,49727 \cdot 10^6$
		$k(\lambda_2)=2,91476 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,76612 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,64907 \cdot 10^6$

Tabelle 39: durch monoexponentielle Anpassung der Messdaten ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der LFP von Norbornyl-Oxadiazolin **116** und Adamantyl-Oxadiazolin **132** in TFE bei beiden Absorptionsmaxima λ_1 und λ_2 ; die Veränderung der k-Werte bei Wiederholungsmessungen ist in **Abbildung 191-b** zusätzlich graphisch aufgetragen

Precursor	sample	(1) $k[s^{-1}]$ TFE	(2) $k[s^{-1}]$ TFE	(3) $k[s^{-1}]$ TFE
Adamantyl-Oxadiazolin 132	A	$k(\lambda_1)=1,41998 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=1,59400 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=1,95786 \cdot 10^6$
		$k(\lambda_2)=1,34849 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=1,97632 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,32979 \cdot 10^6$
$\lambda_1=430$ nm	B	$k(\lambda_1)=1,21497 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=1,76061 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=2,14821 \cdot 10^6$
		$k(\lambda_2)=1,46392 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,06462 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,38404 \cdot 10^6$
$\lambda_2=520$ nm	C	$k(\lambda_1)=1,26710 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=1,69204 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=2,11001 \cdot 10^6$
		$k(\lambda_2)=1,44193 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,23023 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,45374 \cdot 10^6$
Norbornyl-Oxadiazolin 116	A	$k(\lambda_1)=1,37080 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=1,54732 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1)=1,87057 \cdot 10^6$
		$k(\lambda_2)=1,44062 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=1,86966 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2)=2,39141 \cdot 10^6$

$\lambda_1 = 425 \text{ nm}$	B	$k(\lambda_1) = 1,51077 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1) = 1,94282 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1) = 2,35321 \cdot 10^6$
		$k(\lambda_2) = 1,72017 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2) = 2,40651 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2) = 3,23535 \cdot 10^6$
$\lambda_2 = 515 \text{ nm}$	C	$k(\lambda_1) = 1,68114 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1) = 1,84200 \cdot 10^6$	$k(\lambda_1) = 2,37673 \cdot 10^6$
		$k(\lambda_2) = 1,85206 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2) = 2,37032 \cdot 10^6$	$k(\lambda_2) = 2,93310 \cdot 10^6$

In HFIP nehmen die k-Werte im Verlauf der Wiederholungsmessungen ab (jeweils 1-3 einer Lösung A, B oder C), in TFE dagegen nehmen sie zu (**Abbildung 191**). Betrachtet man jeweils nur die ersten Messungen der Proben, sind die Geschwindigkeiten in TFE etwa halb so groß wie in HFIP. Bezüglich des verwendeten Oxadiazolins besteht allerdings im Rahmen der Fehlertoleranz kein signifikanter Unterschied.

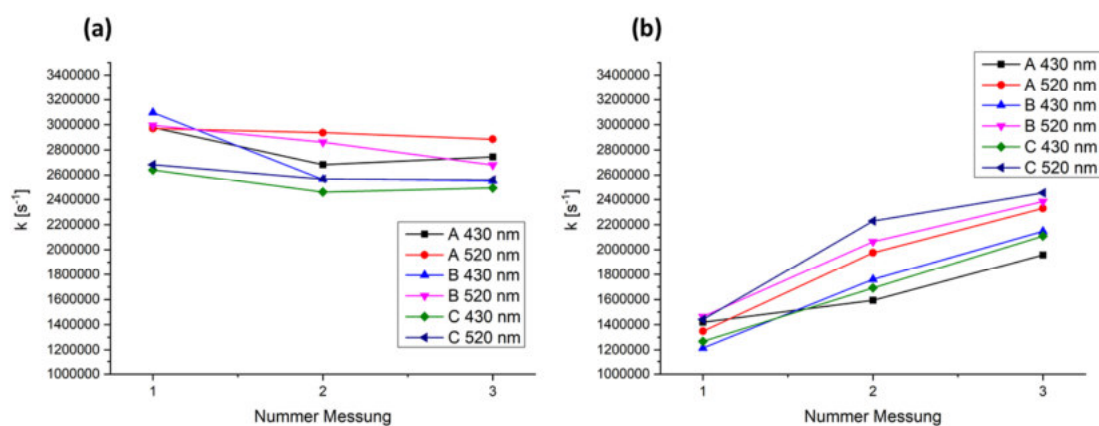


Abbildung 191: Entwicklung der monoexponentiellen Geschwindigkeitskonstanten bei der Laserflash-Photolyse von Adamantyl-Oxadiazolin **132** in Gegenwart von TMB **72** in (a) HFIP und (b) TFE bei Wiederholungsmessungen; mit dem Norbornyl-Oxadiazolin **116** wurden vergleichbare Messergebnisse erhalten

4.10.1.3 Variation der Laser-Energie: mono- oder biphotonischer Prozess?

Durch die systematische Variation des *laser sync delay* Parameters wurde der Zusammenhang zwischen relativer Laser-Energie und der maximalen Absorptionsintensität des transienten Spektrums bei der 355nm-Laserflash-Photolyse von Oxadiazolinen in TFE und HFIP in Gegenwart eines Überschusses an TMB untersucht. Dies geschah mit dem Ziel zu prüfen, ob es sich dabei um einen mono- oder biphotonischen Prozess handelt. Während nämlich bei einem ein-Photonen-Prozess eine lineare Abhängigkeit dieser beiden Größen zu erwarten ist, ließe ein exponentieller Verlauf auf einen zwei-Photonen-Mechanismus schließen.^{88,164,165} Betrachtet wurden wie zuvor die beiden Absorptionsmaxima bei $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 520 \text{ nm}$ des Adamantyl-Oxadiazolins **132** bzw. $\lambda_1 = 425 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 515 \text{ nm}$ des Norbornyl-Oxadiazolins **116**. **Abbildung 192** zeigt die Auftragung und lineare bzw. exponentielle Anpassung der Daten, die mit dem Adamantyl-Oxadiazolin erhalten wurden. Für das Norbornyl-Oxadiazolin sind die entsprechenden Ergebnisse in **Abbildung 193** dargestellt.

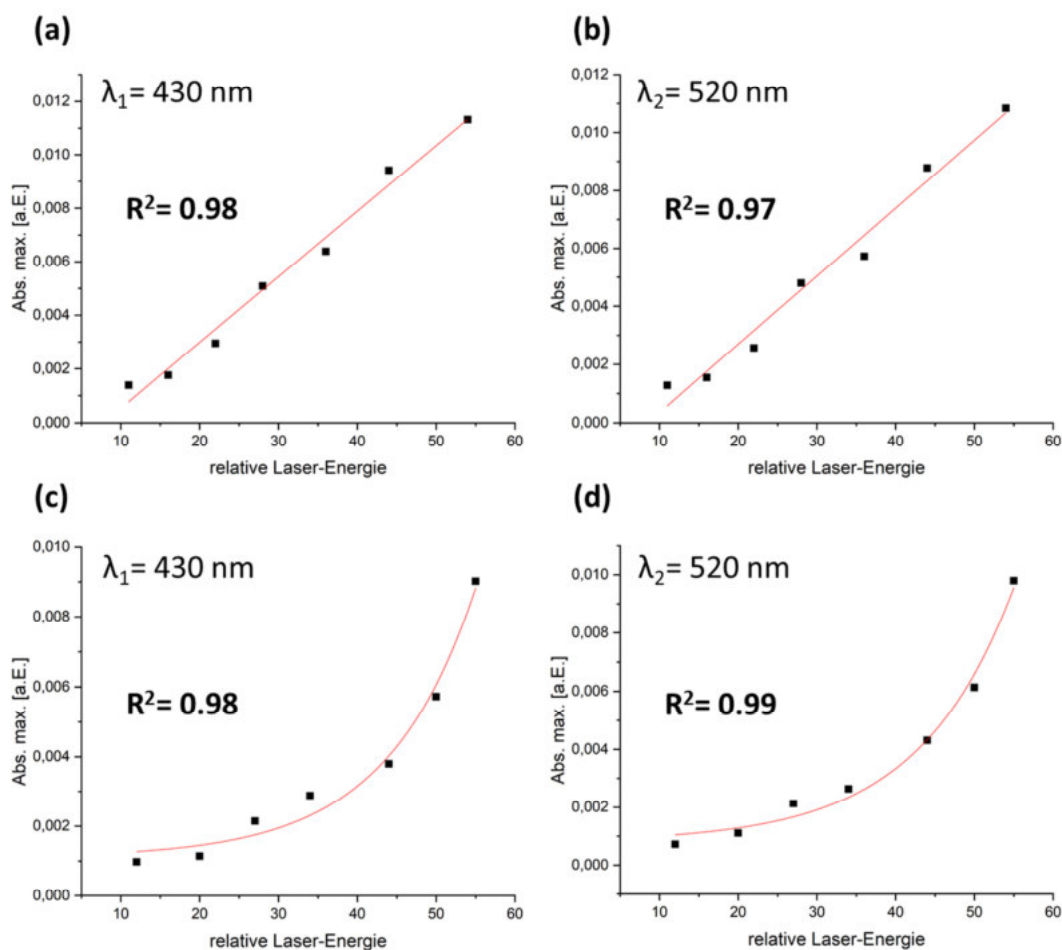


Abbildung 192: Auftragung der maximalen Intensität der transienten Absorption bei systematischer Variation der Laser-Energie bei der 355nm-LFP von Adamantyl-Oxadiazolin **132** in HFIP (a, b) und TFE (c, d), dargestellt für beide Absorptionsmaxima λ_1 und λ_2 ; die in HFIP gemessenen Daten wurden mittels linearer Regression angepasst, die in TFE erhaltenen Werte mithilfe einer monoexponentiellen Funktion; als Maß für die Güte der Anpassungen ist jeweils das Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben

Wie in **Abbildung 192** zu sehen ist, wurden die für den Adamantyl-precursor **132** in Hexafluoroisopropanol erhaltenen Daten (a, b) mithilfe linearer Regression angepasst und dabei eine recht gute Korrelation erhalten. Die monoexponentielle Anpassung dieser Messreihen lieferte allerdings eine qualitativ nahezu gleichwertige Näherung, weshalb eine eindeutige Aussage bezüglich des Mechanismus hier schwierig ist. In Trifluorethanol (c, d) besteht eindeutig kein linearer Zusammenhang und die Anpassung mit einer monoexponentiellen Funktion lieferte für beide Maxima eine gute Korrelation, was auf einen biphotonischen Prozess hinweist.

Umgekehrt verhält es sich bei den Daten, die mit dem Norbornyl-Oxadiazolin **116** aufgenommen wurden (**Abbildung 193**). In HFIP besteht eindeutig ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen Absorptionsintensität und relativer Laser-Energie, die Anpassung mit einer monoexponentiellen Funktion bildet den Verlauf, mit Ausnahme des letzten Messwertes, in sehr guter Näherung ab. Die mit Trifluorethanol als Lösungsmittel gemessenen Daten zeigen allerdings recht unzweifelhaft eine lineare Abhängigkeit, im Fall von λ_1 wird sogar ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 1.00$ für die lineare Regression erhalten.

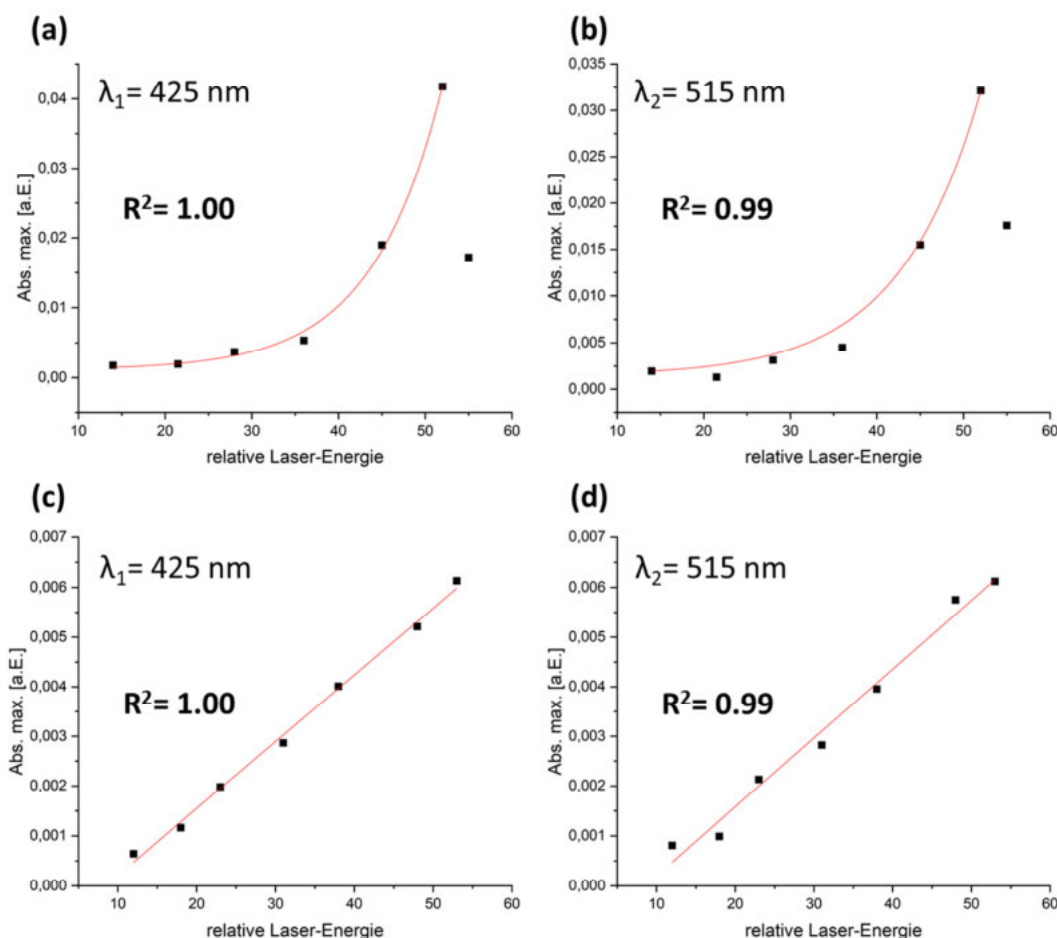


Abbildung 193: Auftragung der maximalen Intensität der transienten Absorption bei systematischer Variation der Laser-Energie bei der 355nm-LFP von Norbornyl-Oxadiazolin **116** in HFIP (a, b) und TFE (c, d), dargestellt für beide Absorptionsmaxima λ_1 und λ_2 ; anders als mit dem Adamantyl-System wurden in diesem Fall die in HFIP gemessenen Daten monoexponentiell angepasst, die in TFE erhaltenen Werte ergaben dagegen eine lineare Korrelation; als Maß für die Güte der Anpassungen ist wiederum jeweils das Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben

Die Ergebnisse dieser Experimente belegen keine Abhängigkeit des Photolyse-Mechanismus vom verwendeten Lösungsmittel, da der lineare oder exponentielle Zusammenhang je nach verwendetem Oxadiazolin in jeweils anderen Lösungsmitteln beobachtet wurde. Ebensovienig kann auf Grundlage der erhaltenen Daten eindeutig geklärt werden, ob es sich bei der beobachteten Reaktivität um einen mono- oder biphotonischen Prozess handelt. Die unter 4.10.1.2 beschriebenen Experimente haben bereits die Problematik aufgezeigt, die sich infolge der verwendeten Anregungswellenlänge von $\lambda_{exc.} = 355$ nm ergibt. Zwar werden die Oxadiazoline photolysiert, wie mithilfe von $^1\text{H-NMR}$ und GC-MS verifiziert werden konnte, jedoch liegen die Absorptionsmaxima der *precursor*-Verbindungen deutlich unterhalb der Wellenlänge des Laserpulses, wie ein Vergleich mit der Übersicht der spektroskopischen Daten in Abschnitt 4.2.1 bzw. **Abbildung 74** zeigt. Die Folge sind, wie die gemessenen transienten Spektren belegen, weitere laserinduzierte Prozesse, wie etwa die Bildung von Radikalkationen oder das Auftreten solvatisierter Elektronen (Abschnitt 4.10.1.2). Die unterschiedliche Lage der angeregten Absorptionsmaxima von Adamantyl- und Norbornyl-Oxadiazolin ($\lambda_1 = 320$ nm bzw. 315 nm in HFIP, siehe Abschnitt 4.2.1), die zudem auch vom Lösungsmittel abhängt, beeinflusst demnach auch das Maß, in welchem diese durch den Laserpuls angeregt und photolysiert werden können. Damit

ließe sich das beobachtete Verhalten in Abhängigkeit von der Anregungsenergie erklären, denn die beobachteten Prozesse hingen demnach auch vom verwendeten Oxadiazolin ab. Weiterhin hat die Auswertung der statischen Photolyse-Experimente beider precursor-Verbindungen gezeigt, dass das Norbornyl-Kation Addukte mit TMB bildet, somit also auch die entsprechenden Alkyl-Cyclohexadienyl-Kationen als Intermediate zu erwarten sind, während mit dem Adamantyl-Kation keine solchen Addukte entstehen (Abschnitte 4.8.1 und 4.8.5).

4.10.1.4 Diazoalkan

Die Bildung des Diazoalkans ist ein Indikator dafür, dass der photolytische Fragmentierungsprozess wie gewünscht abläuft. Sowohl das Norbornyl- als auch das Adamantyl-Oxadiazolin wurden in HFIP bei $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm angeregt und die transiente Absorption im Spektralbereich von 200-300 nm auf einer Nanosekunden-Zeitskala untersucht. Auch wenn die erhaltenen Daten ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis aufwiesen, so konnte jeweils bei Mittelung aller Messwerte im Falle beider precursor-Verbindungen ein deutliches Absorptionsmaximum bei 250 nm festgestellt werden, was mit den Literaturangaben von Pezacki *et al.* zur Absorption von Diazoalkanen übereinstimmt.¹⁰⁴ Die durch Mittelung erhaltenen transienten Spektren aus den LF-Photolysen beider Oxadiazoline sind in **Abbildung 194** dargestellt.

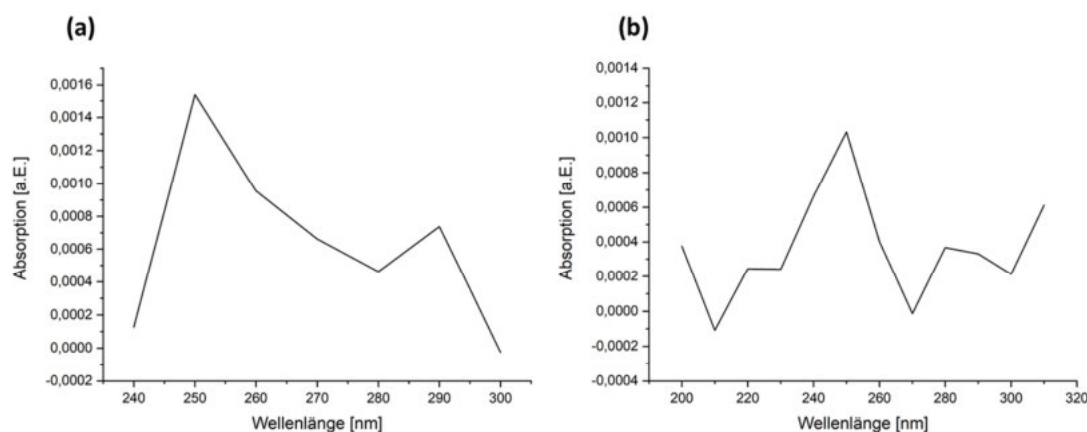


Abbildung 194: transiente LFP-Absorptionsspektren des Diazospektralbereichs der Photolysen von (a) Norbornyl-Oxadiazolin **116** ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm, $c(\text{Precursor}) = 1.5$ mmol/L in HFIP, 10 nm Schrittweite, 400 ns/div, 20 mV/div, 4 average shots, RLE = 45) und (b) Adamantyl-Oxadiazolin **132** ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm, $c(\text{Precursor}) = 1.5$ mmol/L in HFIP, 10 nm Schrittweite, 200 ns/div, 1 mV/div, 8 average shots, RLE = 45, Blende/Apertur: 1.0 mm)

Die Tatsache, dass die Diazo-Absorptionsbande in beiden Fällen im LFP-Experiment nachgewiesen werden konnte, zeigt, dass zumindest ein Teil der precursor-Verbindung auch bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm zum Diazoalkan fragmentiert, obwohl diese oberhalb des beobachteten Absorptionsmaximums der Oxadiazoline liegt.

4.10.1.5 Systematische LFP-Experimente mit Bornyl-Oxadiazolin und Komponentenanalyse

Anders als bei den Norbornyl- und Adamantyl-*precursor*-Verbindungen wurde bei der statischen Photolyse der Bornyl- und Fenchyl-Oxadiazoline **117** und **118** ein Reaktionsprodukt gefunden, das durch Umlagerung des freigesetzten Bornyl- **TS47** bzw. Fenchyl-Kations **TS52** entsteht und welches sich vom allylischen Phellandryl-Kation **57** ableitet (siehe Abschnitt 4.8.2). Es wird somit unter Beteiligung einer theoretisch UV/Vis-spektroskopisch detektierbaren transienten Spezies gebildet. Als Referenz computerchemisch berechnete Absorptionsspektren des Phellandryl-Kations **57** in der Gasphase sowie die Darstellung der beiden am intensivsten Übergang beteiligten Molekülorbitale sind in **Abbildung 195** zu sehen. Dieser findet demnach hauptsächlich ausgehend vom bindenden-Molekülorbital (HOMO) in das nicht-bindende Molekülorbital (LUMO) des allylischen Molekülteils statt und liegt je nach verwendeter Methode bei einer Wellenlänge von 290.4 nm (BB1K/6-31+G**) bzw. 296.4 nm (M062X/6-311+G**). In der Literatur finden sich für vergleichbare allylische Carbokationen Werte von λ_{\max} = 275 nm (1,3-Dimethylcyclopentyl-Kation) bis 315 nm (1,3,5,5-Tetramethylcyclohexenyl-Kation).¹⁶⁶

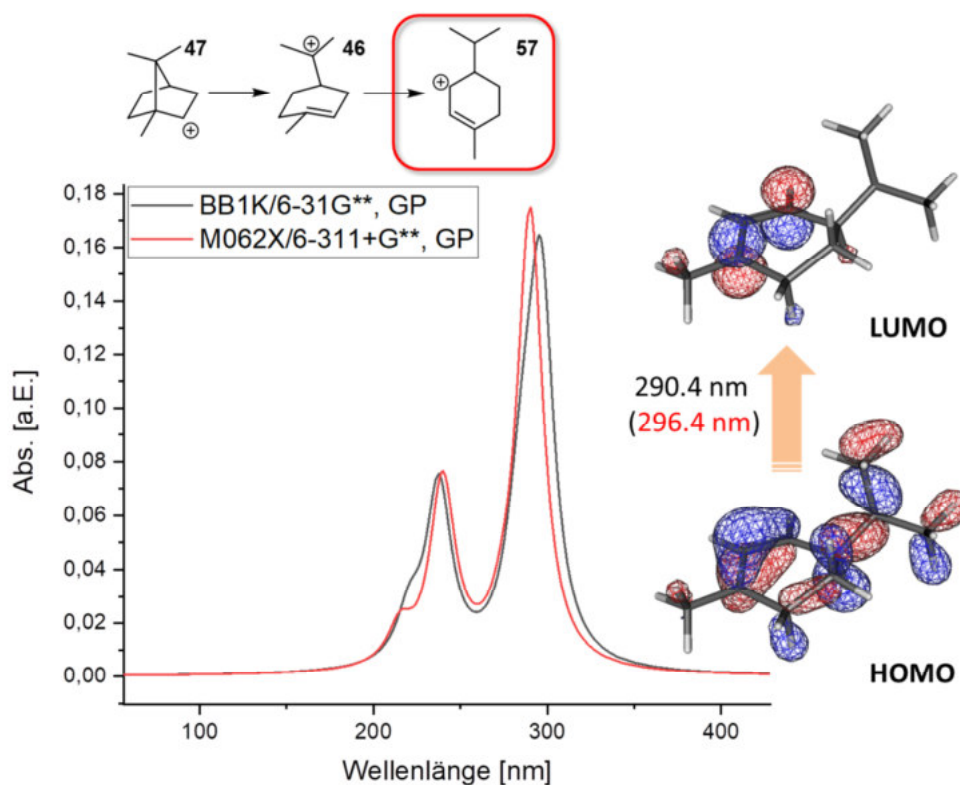


Abbildung 195: mittels TD-DFT berechnete Absorptionsspektren des allylischen Phellandryl-Kations **57** in der Gasphase und die zum intensivsten Übergang von $\lambda_{\max,1}$ gehörigen Grenzorbitale

Basierend auf der Annahme, dass sich somit eine weitere potentielle Observable für die LF-Photolyse dieses *precursor*-Systems ergibt, wurden mit dem Bornyl-Oxadiazolin **117** systematisch weitere LFP-Experimente unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt und die erhaltenen Messdaten bezüglich ihrer kinetischen Eigenschaften ausgewertet, sowie die Spektren einer SVD-Analyse (Singulärwertzerlegung, *singular value decomposition*) bzw.

Hauptkomponentenanalyse unterzogen. Diese ermöglicht es, ein Gesamtspektrum in die Beiträge einzelner Komponenten zu zerlegen.

Zeitaufgelöste transiente Absorptionsspektren

Zeitaufgelöste transiente Absorptionsspektren der Photoreaktion wurden unter den in **Tabelle 40** aufgeführten Versuchsbedingungen aufgenommen. **Abbildung 196** zeigt die dreidimensionale Auftragung der beiden Spektren, die bei der LF-Photolyse in HFIP (a) und in ACN (b) erhalten wurden. Die unter den anderen Reaktionsbedingungen aufgenommenen Messwerte unterscheiden sich nur unwesentlich von diesen beiden Fällen.

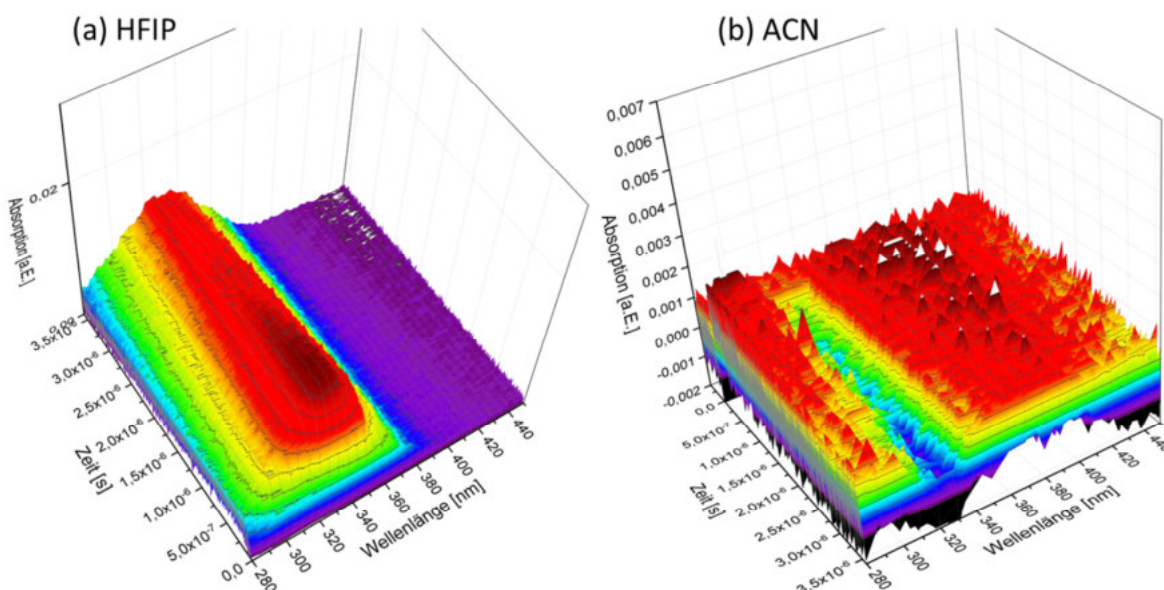


Abbildung 196: Zeitaufgelöste transiente Absorptionsspektren der 266nm-LFP von Bornyl-Oxadiazolin **117** in HFIP (a) und Acetonitril (b)

Tabelle 40: Versuchsbedingungen für die Messung zeitaufgelöster transienter Spektren mittels LFP von Bornyl-Oxadiazolin **117**

	Reaktionsbedingungen c[Prec.] = 42 mmol/L	λ_{exc} [nm]	Beobachtung
1	HFIP, destilliert	266	Bildung einer (oder mehrerer) Spezies, dann Abnahme
2	HFIP, trocken (Molsieb)	266	Bildung einer (oder mehrerer) Spezies, dann Abnahme
3	ACN	266	nur Abnahme (Precursor)
4	ACN + TFA	266	nur Abnahme (Precursor)
5	HFIP : ACN (4 : 1)	266	nur Abnahme (Precursor)

Deutlich zu sehen ist, dass nur im protischen Lösungsmittel HFIP eine nennenswerte Aktivität mit einem Absorptionsmaximum bei 330 nm resultiert, während im aprotischen Acetonitril lediglich ein *bleach* infolge der Abnahme der *precursor*-Verbindung **117** zu sehen ist, die Absorption nach

dem Laserpuls also im negativen Bereich verläuft. In HFIP ist die Bildung der beobachteten Absorptionsbande zudem auffällig langsam, der Absorptionsverlauf wächst noch bis etwa 0.5 μs nach dem Puls an. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass bereits ein Anteil von 25% Acetonitril in einem Lösungsmittelgemisch mit HFIP genügt, um das in **Abbildung 196** links gezeigte Absorptionsverhalten zu unterdrücken (siehe Experiment 5). Wenn also eine protische Umgebung Voraussetzung für die Bildung der beobachteten transienten Absorption ist, liegt es nahe anzunehmen, dass der protische Reaktionspfad nach der Fragmentierung des Oxadiazolins dabei eine Rolle spielt. Im Gemisch mit Acetonitril reicht die Acidität des Lösungsmittels dann offensichtlich nicht mehr aus, um das Diazoalkan bzw. Carben in hinreichendem Maße zu protonieren. Dies steht prinzipiell im Einklang mit den Ergebnissen der Produktanalysen bei der statischen Photolyse der Oxadiazoline (vgl. Abschnitt 4.9). Hier konnte gezeigt werden, dass auch im protischen Milieu der über das Carben verlaufende aprotische Reaktionspfad zum Teil weiterhin eine Rolle spielt.

Kinetische Auswertung

Das transiente Absorptionsspektrum der Laserflashphotolyse von Bornyl-Oxadiazolin **117** in HFIP weist ein Maximum bei 330 nm auf. Bei dieser Wellenlänge wurden kinetische Messungen mit einer höheren Auflösung durchgeführt und mithilfe monoexponentieller Anpassung gemäß einer Kinetik erster Ordnung ausgewertet. Dazu wurden Bildungs- und Zerfallsprozesse separat betrachtet. **Tabelle 41** enthält neben den errechneten Geschwindigkeitskonstanten die mittlere Lebensdauer sowie Halbwerts- bzw. Verdoppelungszeiten der einzelnen Vorgänge.

Tabelle 41: Ergebnisse der kinetischen Auswertung der 266nm-LFP von Bornyl-Oxadiazolin **117** in HFIP

	k(Bildung) [s⁻¹]	k(Zerfall) [s⁻¹]
1	$5.7 \cdot 10^6$ ($R^2=0.990$)	$1.7 \cdot 10^5$ ($R^2=0.991$)
2	$5.7 \cdot 10^6$ ($R^2=0.993$)	$1.8 \cdot 10^5$ ($R^2=0.993$)
3	$5.7 \cdot 10^6$ ($R^2=0.994$)	$2.0 \cdot 10^5$ ($R^2=0.993$)
4	$5.9 \cdot 10^6$ ($R^2=0.993$)	$2.0 \cdot 10^5$ ($R^2=0.993$)
5	$5.8 \cdot 10^6$ ($R^2=0.989$)	$1.9 \cdot 10^5$ ($R^2=0.991$)
Mittelwert	$5.7 \cdot 10^6$ ($s=1.4 \cdot 10^5$)	$1.9 \cdot 10^5$ ($s=1.4 \cdot 10^4$)
Halbwerts-/Verdoppelungszeit	$\tau_{1/2} = 0.12 \mu\text{s}$	$\tau_{1/2} = 3.7 \mu\text{s}$
Mittlere Lebens-/Bildungsdauer	$\tau = 0.18 \mu\text{s}$	$\tau = 5.3 \mu\text{s}$

Komponentenanalyse

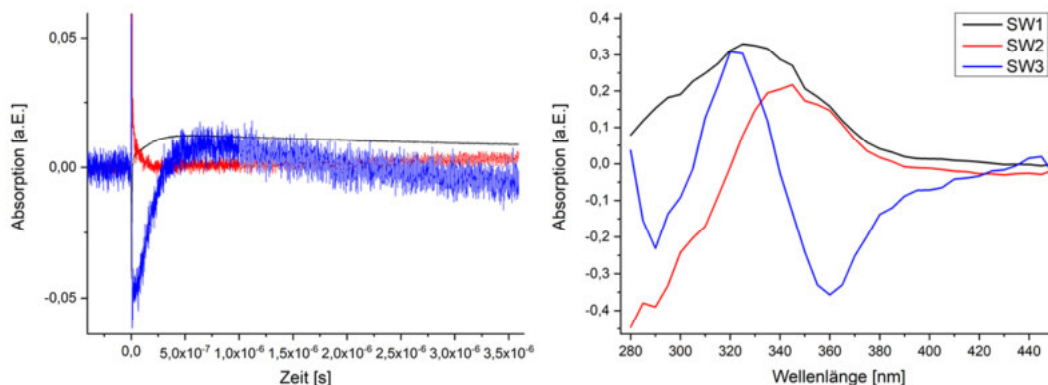


Abbildung 197: Ergebnisse der SVD-Analyse der 266nm-LFP von Bornyl-Oxadiazolin **117** in HFIP; dargestellt sind die Singulärvektoren in Zeitauflösung (links) und die spektralen Komponenten (rechts)

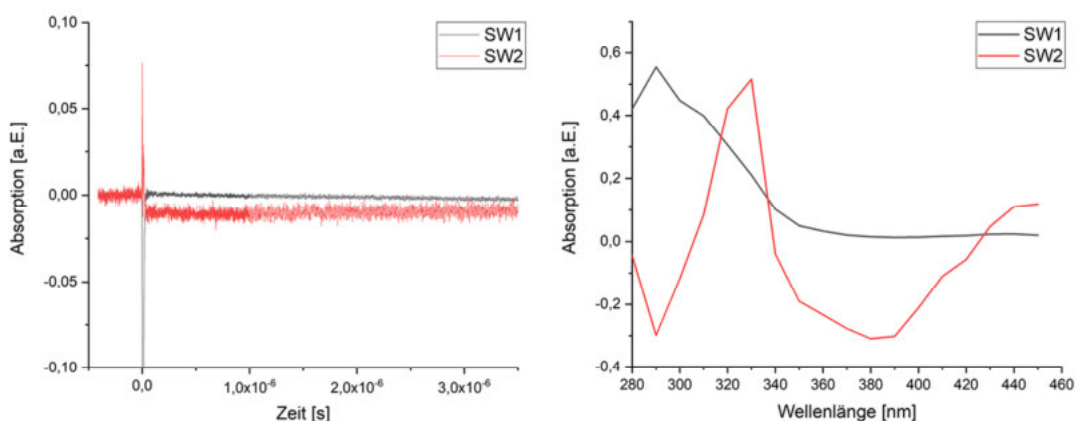


Abbildung 198: Ergebnisse der SVD-Analyse der 266nm-LFP von Bornyl-Oxadiazolin **117** in ACN; dargestellt sind die Singulärvektoren in Zeitauflösung (links) und die spektralen Komponenten (rechts)

Bei der SVD-Analyse dieses Datensatzes ergeben sich drei sinnvolle Beiträge (**Abbildung 197**). Eine der Komponenten stellt recht eindeutig einen (kurzlebigen) angeregten Zustand dar, der auf einer Zeitskala von wenigen Nanosekunden wieder abklingt. Eine vergleichbare Komponente findet sich auch in Acetonitril (**Abbildung 198** und **Tabelle 42** sowie den anderen Experimenten, vgl. **Tabelle 40**), weshalb es sich vermutlich um das angeregte Oxadiazolin handelt. Zwei weitere Komponenten finden sich in HFIP, die möglicherweise mit einer allylisch-carbokationischen Spezies in Zusammenhang stehen, wie oben beschrieben. Auch wenn die beobachteten Wellenlängen etwas höher liegen, als die Literaturangaben zu vergleichbaren Systemen, ist die Bildung des Phellandryl-Kations **57** in HFIP eine plausible Erklärung für das beobachtete Absorptionsverhalten der Probe, zumal sich daraus auch erschließt, weshalb eine derartige

Beobachtung im aprotischen Acetonitril, sowie im Kontrollversuch mit dem Norbornyl-Analogon **116** in HFIP nicht gemacht wurde.

Die bei der SVD-Analyse resultierenden Komponenten wurden ebenfalls bezüglich Bildungs- und Zerfallskinetiken ausgewertet, die Ergebnisse sind in **Tabelle 42** zusammengefasst.

Tabelle 42: Kinetische Auswertung der SVD-Komponenten der 266nm-LFP von Bornyl-Oxadiazolin **117** in HFIP

	Bildung	Zerfall
Komponente 1 $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$	$k = 6.4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($R^2=0.984$) $\tau_{1/2} = 0.11 \text{ }\mu\text{s}$ $\tau = 0.16 \text{ }\mu\text{s}$	$k = 1.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ($R^2=0.986$) $\tau_{1/2} = 4.53 \text{ }\mu\text{s}$ $\tau = 6.54 \text{ }\mu\text{s}$
Komponente 2 $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$	- - -	$k = 1.8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ ($R^2=0.950$) $\tau_{1/2} = 3.78 \text{ ns}$ $\tau = 5.45 \text{ ns}$
Komponente 3 $\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm}$	$k = 5.3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($R^2=0.960$) $\tau_{1/2} = 0.13 \text{ }\mu\text{s}$ $\tau = 0.19 \text{ }\mu\text{s}$	$k = 3.8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ($R^2=0.653$) $\tau_{1/2} = 1.82 \text{ }\mu\text{s}$ $\tau = 2.63 \text{ }\mu\text{s}$

Tabelle 43: Kinetische Auswertung der SVD-Komponenten der 266nm-LFP von Bornyl-Oxadiazolin **117** in ACN

	Bildung	Zerfall
Komponente 1 $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$	- - -	$k = 4.3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ($R^2=0.257$) $\tau_{1/2} = 1.63 \text{ }\mu\text{s}$ $\tau = 2.35 \text{ }\mu\text{s}$
Komponente 2 $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$	- - -	$k = 7.0 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ($R^2=0.559$) $\tau_{1/2} = 9.95 \text{ ns}$ $\tau = 14.35 \text{ ns}$

LFP in Gegenwart von TMB

Aufgrund der Absorption des Aromaten in diesem Bereich lässt sich bei Verwendung einer Pumpwellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$ in Gegenwart von TMB nicht vermeiden, dass dieses angeregt wird und wie unter 4.10.1.1 beschrieben reagiert. Es besteht dennoch die Möglichkeit, dass zumindest ein Teil des TMB Cyclohexadienyl-Kationen durch Reaktion mit den aus dem Oxadiazolin freigesetzten Carbokationen bildet. Das zeitaufgelöste Spektrum der LF-Photolyse von Bornyl-Oxadiazolin **117** in HFIP in Gegenwart von 0.3 Äquivalenten Trimethoxybenzol **72** ist in **Abbildung 199** links zu sehen.

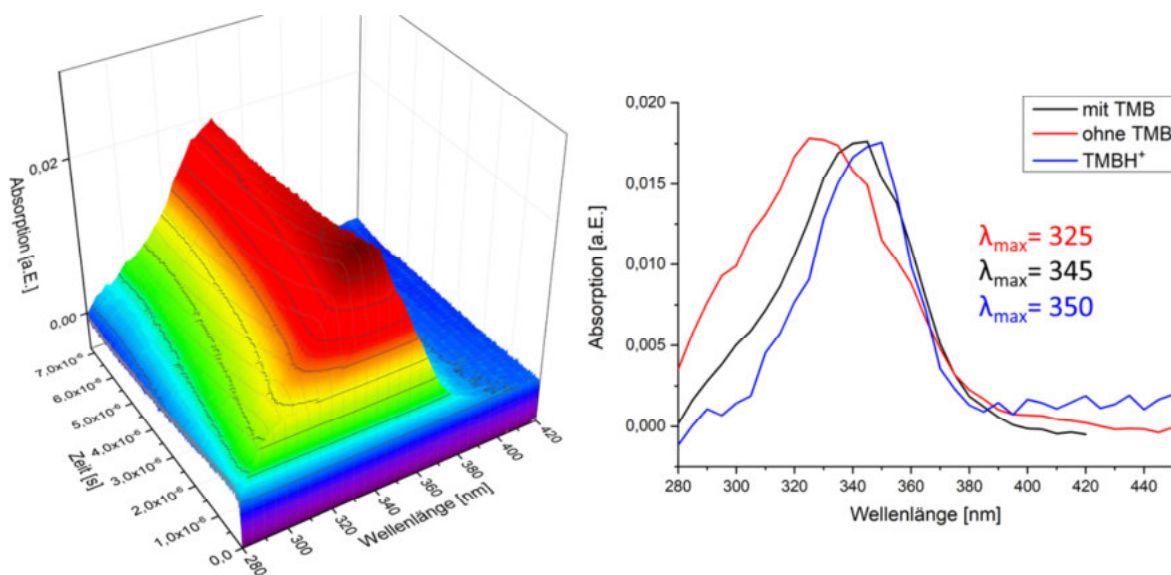


Abbildung 199: Zeitaufgelöstes transientes Absorptionsspektrum der 266nm-LFP von Bornyl-Oxadiazolin **117** in HFIP in Gegenwart von 0.3 Äq. TMB **72** (links); Superposition der skalierten gemittelten transienten Absorptionen von Bornyl-Oxadiazolin mit und ohne Zusatz von TMB sowie des TMBH⁺-Kations **208** (rechts)

In **Abbildung 199** rechts ist die Überlagerung der LFP-Spektren von Bornyl-Oxadiazolin **117** mit und ohne Zusatz von TMB **72** und des transienten Spektrums des TMBH⁺-Kations **208** aus dem Vorversuch zu sehen. Die drei Datensätze wurden der Anschaulichkeit halber skaliert, sodass sich die Lage der Absorptionsmaxima besser vergleichen lässt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das in Abwesenheit von TMB beobachtete Maximum bei einer niedrigeren Wellenlänge liegt, als die mit dem Aromaten zusammenhängenden Transienten. Ebenfalls recht eindeutig ist es, dass bei Photolyse des Oxadiazolins in Gegenwart von TMB ein Teil der Absorptionsaktivität erwartungsgemäß dem TMBH⁺-Kation zuzuschreiben ist, allerdings ist die beobachtete Bande im Bereich kleinerer Wellenlängen deutlich breiter als beim TMBH⁺-Kation. Betrachtet man einen Ausschnitt des Spektrums zu einem Zeitpunkt 63 ns nach dem Laserpuls, ist eindeutig zu erkennen, dass die Verbreiterung durch Überlagerung mit einer weiteren Absorptionsbande zustande kommt, deren Maximum bei etwa 300 nm liegt (vgl. **Abbildung 200**). Es wird in diesem Experiment also eine weitere transiente Spezies beobachtet.

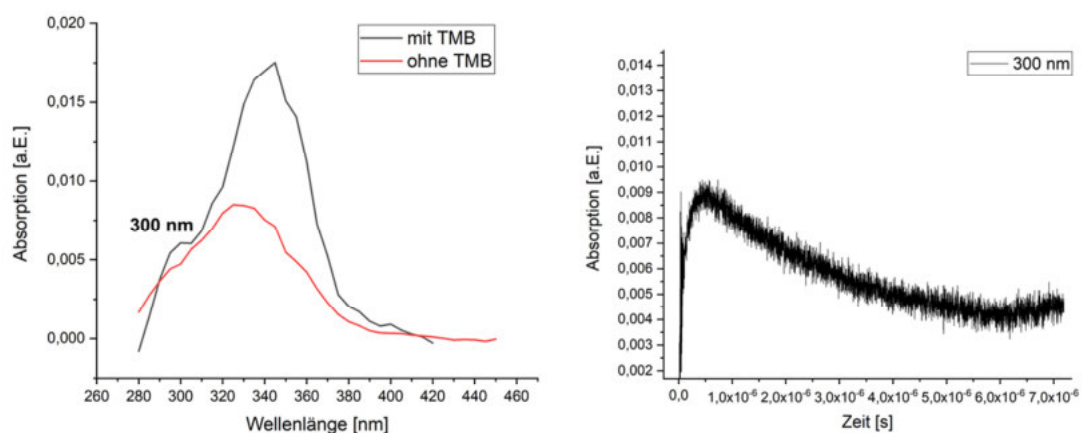


Abbildung 200: transientes Absorptionsspektrum der LFP von Bornyl-Oxadiazolin **117** in HFIP in Gegenwart von 0.3 Äq. TMB bei 65 ns nach dem Anregungspuls (links), das gemittelte Spektrum aufgenommen ohne TMB ist zu Vergleichszwecken dargestellt; zeitlicher Verlauf der Absorption bei 300 nm (rechts)

Das Ergebnis der Komponentenanalyse dieses Datensatzes mittels Singulärwertzerlegung ist in **Abbildung 201** zu sehen. Das Ergebnis ist in diesem Fall weniger aussagekräftig als bei der Messung in Abwesenheit von TMB und die Qualität der gefundenen Singulärvektoren deutlich schlechter. Insgesamt ergeben sich fünf oder sechs potentiell sinnvolle spektrale Komponenten, beurteilt anhand der resultierenden Teilspektren, was in Anbetracht des Vorhandenseins von TMB eine logische Anzahl wäre. Aufgrund der schlechten Datenqualität der Zerlegung ist eine eindeutige Zuordnung allerdings kaum möglich. Auf Grundlage des Eigenwertendiagramms (*screeplot*) wären lediglich die ersten vier Komponenten zu berücksichtigen, um zufällige Korrelationen ausschließen zu können.^{167,168}

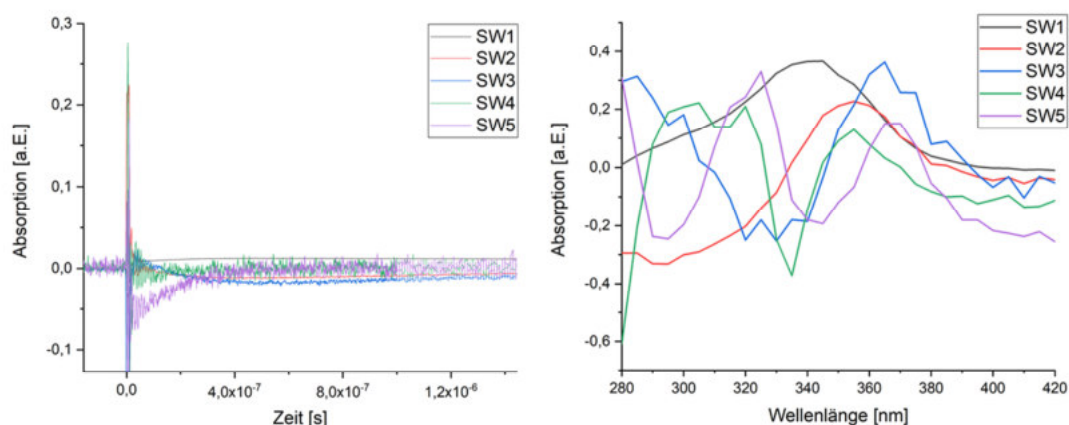
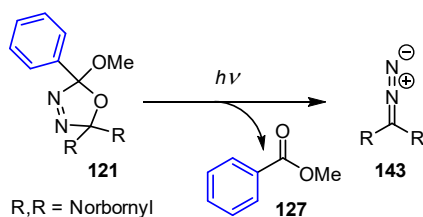


Abbildung 201: Ergebnisse der SVD-Analyse der 266nm-LFP von Bornyl-Oxadiazolin **117** in HFIP in Gegenwart von 0.3 Äq. TMB **72**; dargestellt sind die Singulärvektoren in Zeitauflösung (links) und die spektralen Komponenten (rechts)

Tabelle 44: Absorptionsmaxima der SVD-Komponenten der 266nm-LFP von Bornyl-Oxadiazolin **117** in Gegenwart von TMB

Singulärwert-Index	λ_1	λ_2	λ_3
1	345	-	-
2	355	-	-
3	285	365	-
4	305	320	355
5	325	370	-

4.10.1.6 LFP des benzylierten Norbornyl-Oxadiazolins



In Abschnitt 4.1.6 wurde die Herstellung des benzylierten Norbornyl-Oxadiazolins **121** beschrieben. Diese Variante der *precursor*-Verbindung sollte ermöglichen, dass das bei der Photolyse zum Diazoalkan **143** simultan freigesetzte Ester-Fragment **127** infolge seiner Aromatizität im Experiment als intramolekulare UV/Vis-Sonde fungieren kann. In **Abbildung 202** ist die UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der statischen Photolyse dieses Oxadiazolins **121** bei $\lambda_{\max} = 300$ nm zu sehen. Die Abnahme des *precursors* sowie die Bildung des Methylbenzoats **127** lassen sich anhand ihrer charakteristischen Absorptionsbanden beobachten. Die Auftragung der Absorptionentwicklung bei 317 nm ergibt eine nahezu ideale Korrelation erster Ordnung für die Abnahme des Oxadiazolins. Wurden stattdessen UV-C-Lampen ($\lambda_{\max} = 254$ nm) verwendet, war die Photoreaktion bei qualitativ identischem Verlauf um einen Faktor von 2.2 schneller.

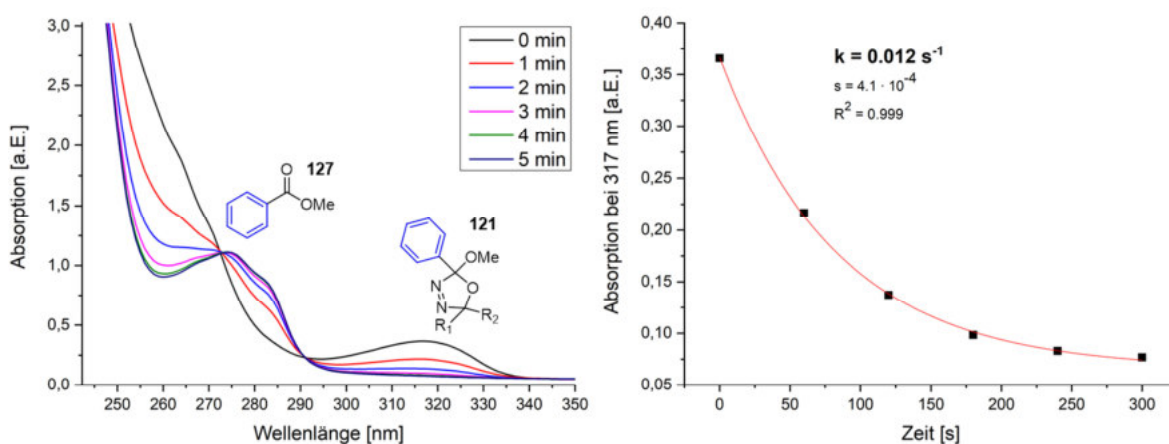


Abbildung 202: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der UV-B-Photoreaktion von Oxadiazolin **121** in HFIP sowie Auftragung des zeitlichen Absorptionsverlaufs bei 317 nm mit monoexponentieller Anpassung; *precursor*-Verbindung und das Spaltprodukt Methylbenzoat **127** lassen sich anhand separater Absorptionsbanden verfolgen

Analog zu den zuvor beschriebenen Experimenten mit den Norbornyl- und Adamantyl-Analoga **116** und **132** wurde ein transientes Absorptionsspektrum des benzylierten Oxadiazolins **121** in HFIP aufgenommen, allerdings ohne Zusatz von TMB (**Abbildung 203**).

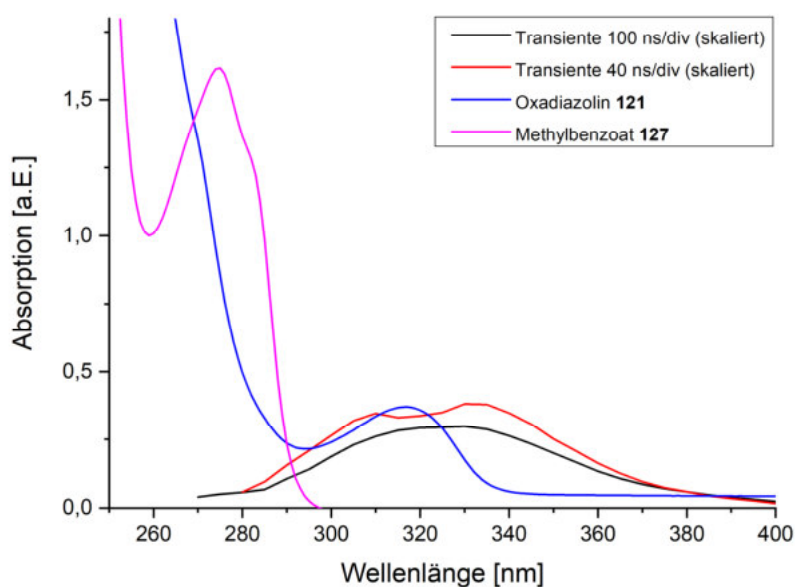


Abbildung 203: Überlagerung der transienten Absorptionsspektren der 355nm-LFP von Oxadiazolin **121** in HFIP mit den UV/Vis-Absorptionsspektren von Ausgangsverbindung und Spaltprodukt **127** (Methylbenzoat); die Transienten wurden bei unterschiedlicher Zeitauflösung aufgenommen (100 und 40 ns/div)

Die Lage der Absorptionsbande der beobachteten transienten Spezies unterscheidet sich von der Position der Maxima von Oxadiazolin und Methylbenzoat im Grundzustand, wie die Überlagerung der entsprechenden UV/Vis-Spektren zeigt. Eine der beiden in **Abbildung 203** dargestellten Transienten weist deutlich zwei Maxima auf. Ein Kontrollexperiment mit Methylbenzoat in Abwesenheit des Oxadiazolins zeigt, dass sich das Spektrum in der Tat aus den Beiträgen zweier Spezies zusammensetzt (siehe **Abbildung 204**).

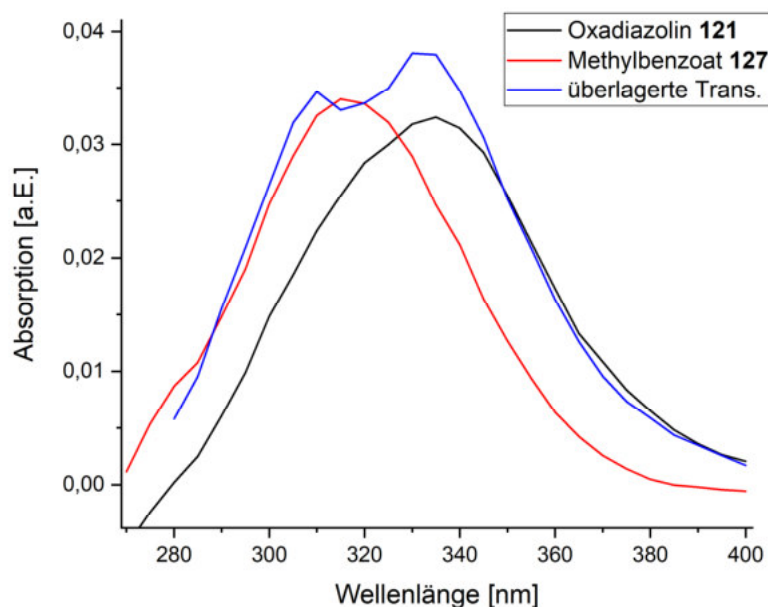


Abbildung 204: Superposition transienter Absorptionsspektren aus LFP-Experimenten: (a) angeregter Zustand des Oxadiazolins **121**, (b) angeregter Zustand des Spaltprodukts Methylbenzoat **127** als Referenz, (c) Transiente, die eine Überlagerung beider Absorptionsbanden aufweist

Das Kontrollexperiment legt zudem nahe, dass es sich bei den beobachteten transienten Absorptionen um angeregte Zustände des Methylbenzoats respektive des aromatischen Oxadiazolins handelt, die nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Fragmentierung der *precursor*-Verbindung stehen.

4.10.2 Zeitaufgelöste IR-Spektroskopie

Experimente zur zeitaufgelösten Infrarot-spektroskopischen Verfolgung (TRIR) der Oxadiazolin-Photofragmentierung wurden in Zusammenarbeit mit K. Adamczyk aus der Arbeitsgruppe von N. Huse am Center for Free-Electron Laser Science (CFEL) in Hamburg durchgeführt. Von Pezacki *et al.* wurden Diazoalkan und Ester bei der LFP von Oxadiazolinen in Acetonitril anhand ihrer charakteristischen Banden bei $2036 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 1744 cm^{-1} mithilfe von TRIR beobachtet.¹⁰⁴ Beide IR-Absorptionen wurden dabei bereits unmittelbar nach der Anregung beobachtet, die Bildung geschah also innerhalb der Reaktionszeit/Zeitauflösung des verwendeten Spektrometers, und waren auf der Zeitskala des Experiments stabil. Über den eigentlichen Bildungsprozess dieser beiden Spezies bei der Fragmentierung des Oxadiazolins sind demnach keine Informationen vorhanden. In Gegenwart von Trifluoressigsäure (3.0 mmol/L) wurde infolge der Protonierung zum Diazonium-Ion ein Zerfall des Diazoalkans gemäß einer Kinetik erster Ordnung bei einer mittleren Lebensdauer von $\tau = 30 \text{ }\mu\text{s}$ beobachtet.¹⁰⁴

Zur Identifizierung weiterer potentieller Observablen und um die Interpretation der experimentellen Ergebnisse zu erleichtern, wurden die IR-Spektren der Edukte, Produkte sowie der angenommenen Intermediate für die hier durchgeführten Versuche im Voraus computerchemisch berechnet. Die erhaltenen Spektren sind in **Abbildung 205** dargestellt. Die Lage der IR-Banden wurde mithilfe eines Skalierungsfaktors für die verwendete Kombination aus Methode und Basissatz korrigiert.¹⁶⁹

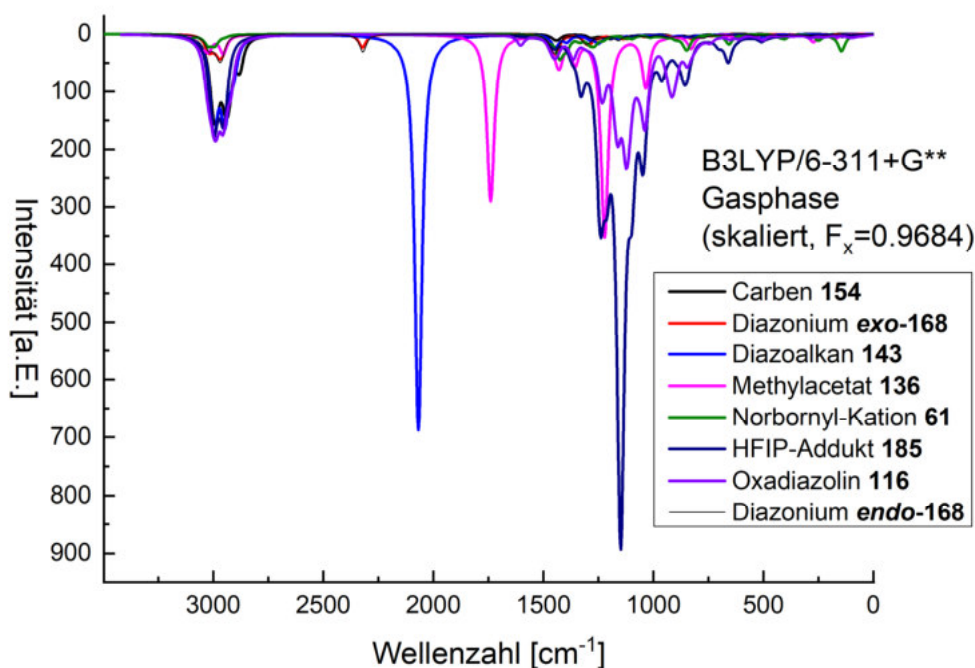
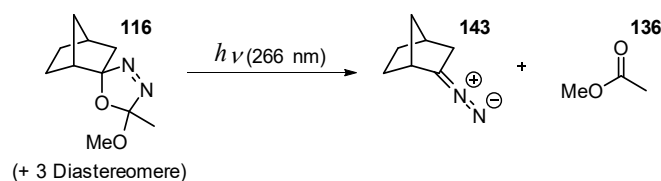


Abbildung 205: Mittels DFT berechnete und skalierte IR-Spektren von Edukten, Produkten und Intermediaten der Photoreaktion von Norbornyl-Oxadiazolin **116** (theor. Niveau: B3LYP/6-311+G**, Gasphase)

In Vorversuchen mit den verwendeten IR-Sandwich-Zellen und den beiden Lösungsmitteln Acetonitril und HFIP wurden Spektren des Norbornyl-Oxadiazolins **116** aufgenommen. Dabei war zu sehen, dass HFIP ein „Fenster“ im Bereich von $1500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ aufweist, in welchem wenig oder keine Überlagerung mit dem Lösungsmittel zu erwarten ist, mit Acetonitril gilt dies entsprechend für den Bereich oberhalb von etwa 1500 cm^{-1} . Wie anhand der berechneten Spektren zu sehen ist, zeigen nur das Diazonorbornan **143** und der Methylester **136** ausgeprägte IR-Aktivität in diesem Abschnitt, die zudem nicht von Banden anderer Spezies überlagert wird.

4.10.2.1 Norbornyl-Oxadiazolin in Acetonitril



Eine Lösung des Norbornyl-Oxadiazolins in Acetonitril (0.18 mol/L) wurde bei einer Wellenlänge von 266 nm angeregt und die zeitliche Entwicklung des Infrarot-Spektrums im Bereich der Diazo-Schwingung auf einer Pikosekunden-Zeitskala verfolgt. Die Rohdaten sowie die basislinienkorrigierten Spektren sind in **Abbildung 206** dargestellt.

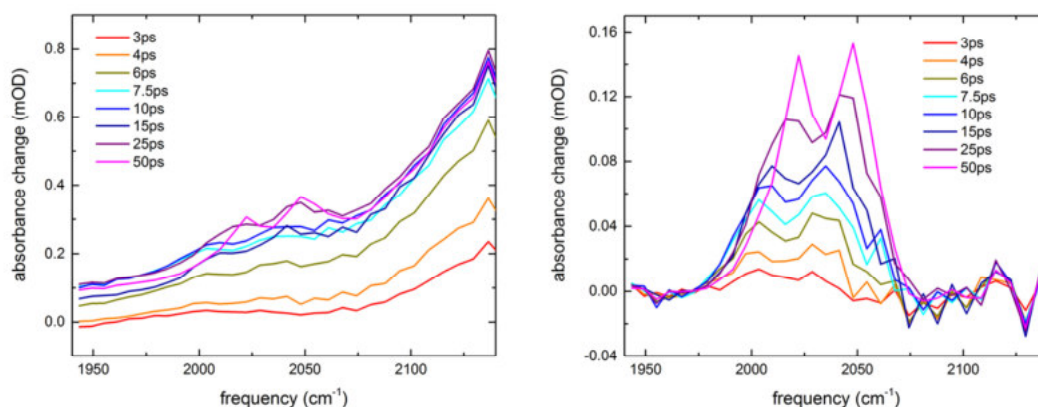


Abbildung 206: Rohdaten (links) und Basislinien-korrigierte zeitaufgelöste IR-Spektren der Diazo-Schwingungsbande von 2-Diazonorbornan **143** nach LFP des Norbornyl-Oxadiazolins **116** bei 266 nm in Acetonitril^{iv}

Es fällt zuerst auf, dass im untersuchten Spektralbereich zwei Banden zu sehen sind, obwohl lediglich eine Diazo-Schwingungsbande zu erwarten wäre (vgl. **Abbildung 205**). Die Maxima dieser Banden liegen bei 2023.0 cm^{-1} und 2050.1 cm^{-1} in Acetonitril. Das bei der Fragmentierung ebenfalls gebildete Methylacetat **136** wird in Form einer charakteristischen Carbonyl-Bande bei 1738.7 cm^{-1} beobachtet (**Abbildung 207**).

^{iv} Messung und Datenmanipulation durchgeführt von K. Adamczyk

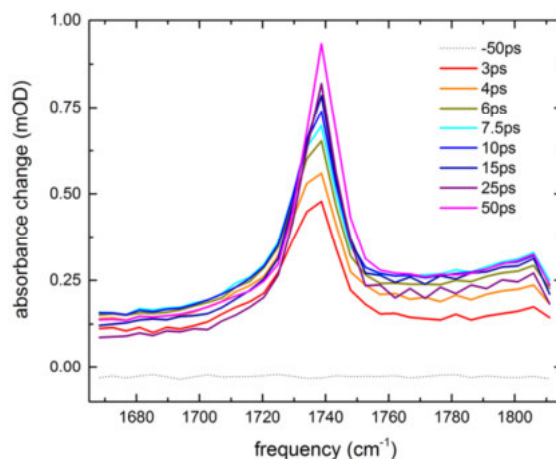


Abbildung 207: zeitaufgelöste IR-Spektren der Carbonyl-Schwingungsbande von Methylacetat **136** nach LFP des Norbornyl-Oxadiazolins **116** bei 266 nm in Acetonitril^v

Tabelle 45: IR-Spektroskopische Daten der LFP des Norbornyl-Oxadiazolins **116** bei 266 nm in Acetonitril; die Werte in Klammern wurden mit einer anderen Fit-Methode erhalten

	Diazo 1	Diazo 2	Carbonyl
ν_{\max} [cm^{-1}]	2023.0 (2022.7)	2050.1 (2050.2)	1738.7
w [cm^{-1}]	13.2 (23.0)	11.8 (19.1)	12.2
k [ps^{-1}]	0.062	0.065 (0.072)	0.059
τ [ps]	16.2 ± 0.4	15.3 ± 0.4 (13.8 ± 0.3)	16.9 ± 0.2

Mittelt man die Frequenzen der beiden beobachteten Banden im Spektralbereich der Diazo-Schwingung erhält man 2036.6 cm^{-1} (bzw. 2036.5 cm^{-1}), was im Rahmen der Fehlertoleranz recht genau der im statischen Experiment für das 2-Diazonorbornan **143** gefundenen Bande bei 2032.0 cm^{-1} entspricht. Diese Tatsache spricht dafür, dass es sich bei der beobachteten Doppelbande um ein Fermi-Dublett infolge von Schwingungsmodenkopplung handelt. Fermi-Resonanz tritt dann auf, wenn zwei Schwingungszustände gleicher Symmetrierasse zufällig entartet sind, oder zumindest nahezu gleiche Energie besitzen und über den anharmonischen Teil des intramolekularen Potentials gekoppelt sind. Infolge der Kopplung kommt es zu einer Abstoßung der Energieniveaus beider Schwingungen und zu einer Vermischung ihrer Wellenfunktionen. Dies führt zu einem Mischzustand und infolgedessen einem Dublett im Spektrum.¹⁷⁰

4.10.2.2 Norbornyl-Oxadiazolin in HFIP

Eine Lösung des Norbornyl-Oxadiazolins **116** in Hexafluoroisopropanol (0.16 mol/L) wurde bei einer Wellenlänge von 266 nm angeregt und die zeitliche Entwicklung des Infrarot-Spektrums im Bereich der Diazo-Schwingung auf einer Pikosekunden-Zeitskala verfolgt, wie zuvor für das Experiment in Acetonitril beschrieben. Die Rohdaten sowie die basislinienkorrigierten Spektren sind in **Abbildung 208** dargestellt.

^v Messung und Datenmanipulation durchgeführt von K. Adamczyk

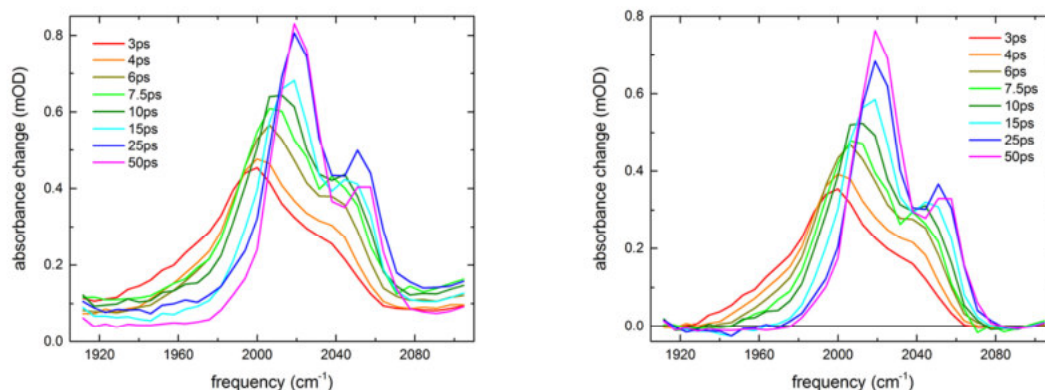


Abbildung 208: Rohdaten (links) und Basislinien-korrigierte zeitaufgelöste IR-Spektren der Diazo-Schwingungsbande von 2-Diazonorboman **143** nach LFP des Norbornyl-Oxadiazolins **116** bei 266 nm in HFIP^{vi}

Erneut wird anstelle einer einzelnen Diazo-Schwingungsbande ein Dublett im Infrarot-Spektrum beobachtet, das auf das Auftreten von Fermi-Resonanz hinweist. Im Gegensatz zu der in Acetonitril beobachteten Doppelbande ist die Intensität der Bande bei höherer Wellenzahl gegenüber der niedriger liegenden Bande in HFIP deutlich geringer. Die Absorptionsmaxima der Banden befinden sich bei 2019.3 cm^{-1} und 2054.3 cm^{-1} , was einer Abweichung von $\pm 17.5 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. $\pm 13.6 \text{ cm}^{-1}$ in Acetonitril) vom Mittelwert (2036.8 cm^{-1}) entspricht.

Tabelle 46: IR-Spektroskopische Daten der LFP des Norbornyl-Oxadiazolins **116** bei 266 nm in Acetonitril; die Werte in Klammern wurden mit einer anderen Fit-Methode erhalten

	Diazo 1	Diazo 2
$\nu_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}]$	2019.3 cm^{-1}	2054.3 cm^{-1}
$w [\text{cm}^{-1}]$	28.8	20.7
$k [\text{ps}^{-1}]$	0.13	0.10
$\tau [\text{ps}]$	7.7 ± 0.2	9.8 ± 0.1

Der Spektralbereich der Carbonyl-Schwingung wurde in HFIP nicht untersucht.

^{vi} Messung und Datenmanipulation durchgeführt von K. Adamczyk

4.10.3 Zusammenfassung

Um kurzlebige Zwischenstufen bei der Photoreaktion der Oxadiazoline bezüglich ihrer spektroskopischen und kinetischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden Laserflashphotolyse-Experimente mit UV-Detektion bei Nanosekunden-Zeitauflösung sowie zeitaufgelöste IR-Spektroskopie auf einer Pikosekunden-Zeitskala durchgeführt.

Nanosekunden-Laserflashphotolyse

Analog Pezacki *et al.*⁹¹ konnte das TMBH⁺-Kation durch Beschuss einer Probenlösung von TMB in HFIP mit Laserpulsen der Wellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm erzeugt und spektroskopisch nachgewiesen werden. Die aus den Oxadiazolinen photochemisch freigesetzten Carbokationen sollten in gleicher Art und Weise mit TMB zu den entsprechenden Addukten umgesetzt und spektroskopisch verfolgt werden. Aufgrund apparativer Einschränkungen standen zur Anregung im relevanten Spektralbereich allerdings nur $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm und $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm als Pump-Wellenlängen zur Verfügung, während Pezacki *et al.* Laserpulse einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm nutzten, um die Oxadiazoline zu photolysieren. 266-nm-Pulse eignen sich nicht, sofern TMB zugegen ist, da dieses sonst wie eingangs beschrieben reagiert, 355 nm ist als Anregungswellenlänge allerdings auch nur bedingt geeignet, da die Absorptionsmaxima der *precursor*-Verbindungen unterhalb dieser Wellenlänge liegen, wie in **Abbildung 188** zu sehen ist. So reagierten die Oxadiazoline zwar bei Beschuss mit 355-nm-Laserpulsen, die gemessenen transienten Absorptionsspektren entsprachen jedoch nicht denen, die für Cyclohexadienyl-Kationen zu erwarten gewesen wären. Die beobachteten Maxima liegen bei deutlich höheren Wellenlängen und zeigen Zerfallskinetiken, während die gesuchten Kationen auf der Zeitskala des Experiments stabil sein müssten. Als Ursache für das beobachtete Absorptionsverhalten kommen zum einen TMB-Radikalkationen infrage, wie unter anderem computerchemische Studien der Absorptionseigenschaften dieser Spezies bestätigten, zum anderen ist die Bildung solvatisierter Elektronen eine wahrscheinliche Erklärung für die Absorptionsbanden im Bereich von 700 nm oder darüber. Ob sich dennoch Cyclohexadienyl-Kationen bildeten und deren Absorption durch die genannten Prozesse überlagert wurde, ließ sich nicht feststellen, im Sinne der ursprünglichen Fragestellung war die Methode somit ungeeignet. Einen Hinweis dafür, dass zumindest die Fragmentierung des Oxadiazolins in der gewünschten Art und Weise geschieht, liefert die Diazobande bei 250 nm, die zeigt, dass das jeweilige Diazoalkan entstanden ist. Aufgrund der schlechten Qualität der erhaltenen Spektren in diesem Bereich, war eine kinetische Verfolgung dieser Spezies jedoch nicht möglich.

Da die spektroskopische Verfolgung carbokationischer Intermediate durch Abfangen mit TMB mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich war, wurde als Alternative zu den Cyclohexadienyl-Kationen versucht, das bei der statischen Photolyse von Bornyl- und Fenchyl-Oxadiazolin in HFIP nachgewiesene Phellandryl-Kation **57** mittels LFP zu detektieren, welches laut computerchemischen Berechnungen aufgrund seines allylischen Charakters eine ausgeprägte Absorptionsbande im Bereich von 290-300 nm aufweist. Es konnte bei der LFP des Bornyl-Oxadiazolins in HFIP eine entsprechende transiente Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 330$ nm beobachtet

werden, die in Acetonitril sowie mit dem Norbornyl-Analogen in HFIP nicht auftrat. Die Auswertung der Daten spricht dafür, dass es sich bei der beobachteten Spezies um das gesuchte allylische Kation **57** handelt. Somit gelang es zumindest, eines der gesuchten carbokationischen Intermediate der Oxadiazolin-Photoreaktion im LFP-Experiment unmittelbar nachzuweisen und spektroskopisch zu verfolgen.

Als weitere alternative experimentelle Strategie wurden Versuche mit dem benzylierten Oxadiazolin **121** durchgeführt, welches bei der Fragmentierung anstelle von Methylacetat Methylbenzoat freisetzt, das infolge seiner Aromatizität UV/Vis-spektroskopisch detektiert werden kann. Bei der Laserflashphotolyse wurden angeregte Zustände von Oxadiazolin und Spaltprodukt beobachtet, eine Verfolgung des Fragmentierungsprozesses anhand des freigesetzten Esters war jedoch unter diesen experimentellen Umständen nicht möglich.

Zeitaufgelöste IR-Spektroskopie

Um Informationen über die Bildung von Diazoalkan und Methylester und damit den Fragmentierungsprozess des Oxadiazolins zu gewinnen, wurden zeitaufgelöste Messungen mit IR-spektroskopischer Verfolgung (TRIR) durchgeführt. Als Vorarbeit dazu wurden die IR-Spektren der Edukte, Produkte und Intermediate der photochemischen Reaktion des Norbornyl-Oxadiazolins computerchemisch berechnet.

TRIR-Experimente erfolgten in Acetonitril und HFIP, wobei das Diazoalkan anhand der charakteristischen Diazo-Streckschwingung und Methylacetat anhand der Carbonyl-Bande auf einer Pikosekunden-Zeitskala verfolgt wurden. Es wurde mit Laserpulsen der Wellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm angeregt.

Im Diazospektralbereich wurden Banden bei 2023.0 cm^{-1} und 2050.1 cm^{-1} beobachtet. Der Mittelwert dieser beiden Werte entspricht in guter Näherung der Lage der Diazo-Schwingungsbande, die im statisch gemessenen IR-Spektrum des Photolysats von Norbornyl-Oxadiazolin **116** gefunden wurde (vgl. Abschnitt 4.8.6). Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass es sich um ein Fermi-Dublett infolge von Schwingungsmodenkopplung handelt. Fermi-Resonanz der Diazo-Schwingung wurde in beiden Lösungsmitteln beobachtet.

5. Phenylether

5.1 Synthese

Norbornyl-Phenylether **209** konnten *exo*-selektiv in guten bis moderaten Ausbeuten durch Hydroalkoxylierung von Norbornen **165** mit dem jeweiligen Phenolderivat **88** dargestellt werden. Dabei wurde entweder Kupfer(II)trifluormethansulfonat oder Trifluormethansulfonsäure als Katalysator eingesetzt (**Abbildung 209**), wobei die aktive katalytische Spezies Literaturangaben zufolge in beiden Fällen jeweils TfOH ist.^{171–173} Durch Variation der Substituenten am aromatischen Ring sollte zudem deren Einfluss auf das Absorptions- und Fragmentierungsverhalten der Ether geprüft werden. Während die Substituenten bei der sauren Hydrolyse von *exo*-2-Norbornylphenylethern nur einen sehr geringen Effekt auf das Reaktionsverhalten der Ether haben¹⁷⁴, sind unter photochemischen Bedingungen aufgrund des elektronischen Einflusses der verschiedenen Gruppen deutlich größere Unterschiede zu erwarten. Im Folgenden werden die diskutierten Phenylether **209** im Einzelnen abweichend von der fortlaufenden Nummerierung anhand ihrer Substituenten benannt und unterschieden (*p*-OMe, *m*-Cl etc.). Dies dient der besseren Übersicht.

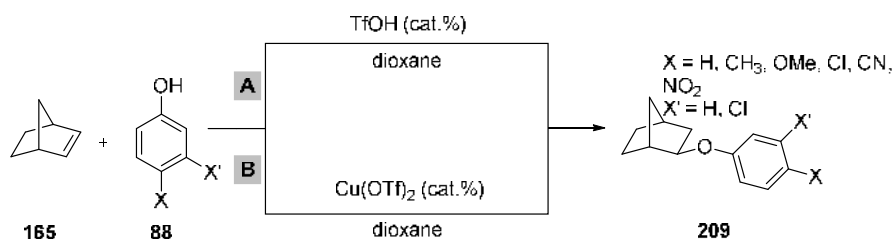


Abbildung 209: allgemeines Reaktionsschema der Synthese von Norbornyl-Phenylethern **209** durch Triflat-katalysierte Hydroalkoxylierung von Norbornen **165**

Eine detaillierte computerchemische Studie des zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus dieser katalytischen Addition von Phenolen an Olefine wurde von Li *et al.* veröffentlicht.¹⁷⁵ Der Einsatz von Brønsted-Säuren als Katalysator führt demzufolge zu einer elektrophilen Aktivierung der olefinischen Doppelbindung, bildet aber gleichzeitig auch einen Übergangszustand aus, der eine hohe Stereoselektivität bedingt. Für die Addition an das hier verwendete Norbornen ist eine sehr große *exo*-Selektivität allerdings ohnehin gegeben.¹⁷⁶ Dies wurde zuvor bereits diskutiert (Abschnitt 1.2.2). Li zufolge bildet sich aus Olefin, Katalysator und Phenolkomponente zunächst ein Komplex, wobei eine Wasserstoffbrücke zwischen dem phenolischen O-H und der Säure, die Wechselwirkung zwischen dem Säureproton und der olefinischen Doppelbindung sowie eine Interaktion zwischen olefinischem C-H und dem phenolischen Sauerstoff die zentralen Wechselwirkungen sind, die zur Komplexbildung führen. Darüber hinaus existiert eine schwache Interaktion der CF₃-Gruppe des Katalysators mit einem olefinischen Wasserstoffatom (**Abbildung 210**).

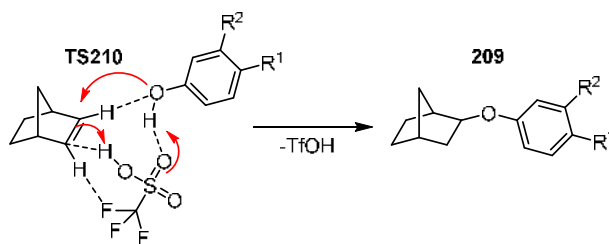


Abbildung 210: Mechanismus der säurekatalysierten Addition von Phenolen **88** an Norbornen **165** über die Bildung einer Komplexverbindung **TS210** aus Olefin, Katalysator und Phenol-Derivat nach Li *et al.*¹⁷⁵

Wird anstelle von Trifluormethansulfonsäure Kupfer(II)triflat als Katalysator verwendet, bildet sich laut Tschan *et al.* die katalytisch aktive Säure durch Reduktion des Kupfertriflats mit dem Olefin als Wasserstoff-Donor via radikalische Dehydrogenierung. Da dies verhältnismäßig langsam geschieht, sind die Reaktionszeiten entsprechend länger, ein Vorteil ist allerdings, dass die bei der Reduktion entstehenden Kupfer(I)-Ionen mögliche Polymerisationsreaktionen unterdrücken.¹⁷³

Eine Übersicht der durchgeführten Synthesen und verwendeten Reaktionsbedingungen ist in **Tabelle 47** zu finden. Die Wahl und Menge des Katalysators, der Reaktionstemperatur sowie der Reaktionszeit wurden je nach Art des eingesetzten Phenol-Derivats angepasst.

Tabelle 47: Übersicht über die hergestellten Phenylether **209**, die verwendeten Reaktionsbedingungen sowie die erzielten Ausbeuten

Eintrag	Substituenten	Äq. Norbornen	Äq. Phenol-Komponente	Äq. TfOH	Äq. Cu(OTf) ₂	T [°C]	t [h]	Ausbeute <i>exo</i> -Isomer
1	X = H X' = H	1.2	1.0	-	0.028	90	9.5	93%
2	X = Cl X' = H	1.3	1.0	0.280	-	60	4	71%
3	X = CN X' = H	1.2	1.0	0.066	-	60	4	63%
4	X = OMe X' = H	1.2	1.0	0.025	-	90	7	36%
5	X = OMe X' = H	1.2	1.0	-	0.066	70	4	-
6	X = NO ₂ X' = H	1.5	1.0	-	0.016	80	21	96%
7	X = H X' = NO ₂	1.5	1.0	-	0.030	85	21	91%
8	X = CH ₃ X' = H	1.2	1.0	0.052	-	60/RT	4 (+ 10)	5%
9	X = H X' = Cl	1.2	1.0	0.052	-	60	4	48%
10	X = H X' = OMe	1.2	1.0	-	0.065	60	4	-

Wie die Übersicht in **Tabelle 47** zeigt, hängt der Syntheserfolg in einigen Fällen unmittelbar von der Wahl des Katalysators ab. So wird beispielsweise mit 4-Methoxyphenol kein Produkt erhalten, wenn Kupfertriflat als Katalysator verwendet wird.

5.1.1 Nebenprodukte der Ether-Synthesen

Als Nebenprodukte der Synthese wurden u. A. Dinorbornylether (**Abbildung 211**) und Umlagerungsprodukte vom Fries-Typ identifiziert. Letztere sind als Produkte der Reaktion von Norbornen mit Phenolderivaten bekannt.¹⁷⁷ Eine häufig beobachtete Nebenreaktion war die Entstehung eines Dinorbornylethers **211**, der vermutlich infolge der Reaktion von Norbornen **165** mit Wasser anstelle des Phenol-Derivats und anschließender Addition eines weiteren Norbornen-Moleküls gebildet wurde.

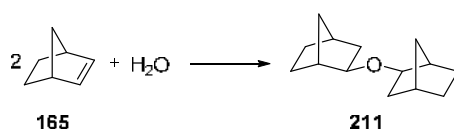


Abbildung 211: möglicher Bildungsmechanismus des als Nebenprodukt beobachteten Dinorbornylethers **211** aus Norbornen **165** und Wasser

Im Falle des 4-Cyanoderivats **p-CN** wurde ein Benzamid als Nebenprodukt identifiziert, dessen Bildung über eine Reaktion des Hauptprodukts mit Norborneol, entstanden aus Norbornen und Wasser, und anschließende Overman-Umlagerung erklärt werden kann (**Abbildung 212**).^{vii 178}

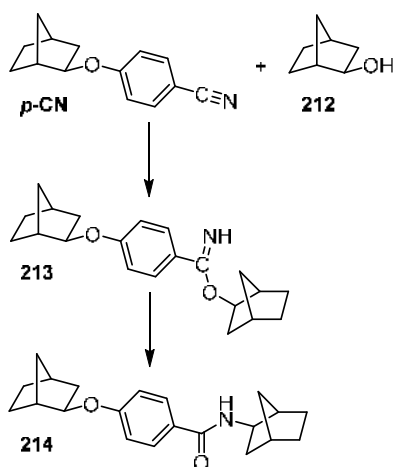


Abbildung 212: mögliche Entstehung des als Nebenprodukt gefundenen Benzamids **214** durch Overman-Umlagerung des Imidats **213** aus 4-Cyanophenyl-2-norbornylether **p-CN** und 2-Norborneol **212**, wie von D. Harms-Pollak vorgeschlagen

Bei der Synthese des 4-Chloro-substituierten Norbornyl-Phenylethers **p-Cl** fand sich teilweise ein zusätzlicher Norbornyl-Rest am Aromaten.

^{vii} D. Harms-Pollak, Protokoll (2016)

5.2 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften

Im Hinblick auf die photochemischen Experimente wurden die Absorptionseigenschaften der hergestellten Norbornyl-Phenylether **209** untersucht. Dazu wurden UV/Vis-Spektren der Ether in Acetonitril aufgenommen (**Abbildung 213**).

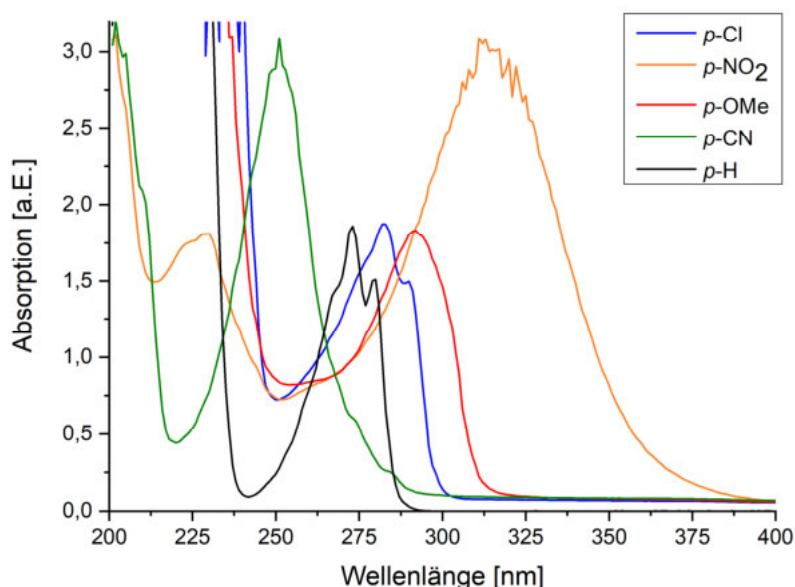


Abbildung 213: Experimentelle UV/Vis-Absorptionsspektren der Norbornyl-Phenylether **209** in Acetonitril; die dargestellten Absorptionsverhältnisse für *p*-H, *p*-Cl und *p*-OMe entsprechen einer Konzentration von $c = 1.0$ mmol/L, *p*-CN und *p*-NO₂ wurden aufgrund ihrer hohen relativen Absorptionsintensitäten bei geringeren Konzentrationen gemessen ($c = 0.125$ bzw. 0.25 mmol/L)

TD-DFT-Rechnungen (theoretisches Niveau B3LYP/cc-pVDZ^{118,119,179–181}) wurden ergänzend durchgeführt, um die beteiligten elektronischen Übergänge zu identifizieren, Anregungsenergien zu ermitteln und berechnete Spektren mit den aufgenommenen experimentellen Daten zu vergleichen. Die verschiedenen substituierten Derivate wurden dabei bezüglich des Effekts elektronenziehender und elektronenschiebender Substituenten auf die Absorptionseigenschaften der Phenylether untersucht. Computerchemisch berechnete und experimentell ermittelte Werte sind in **Tabelle 48** zusammengefasst.

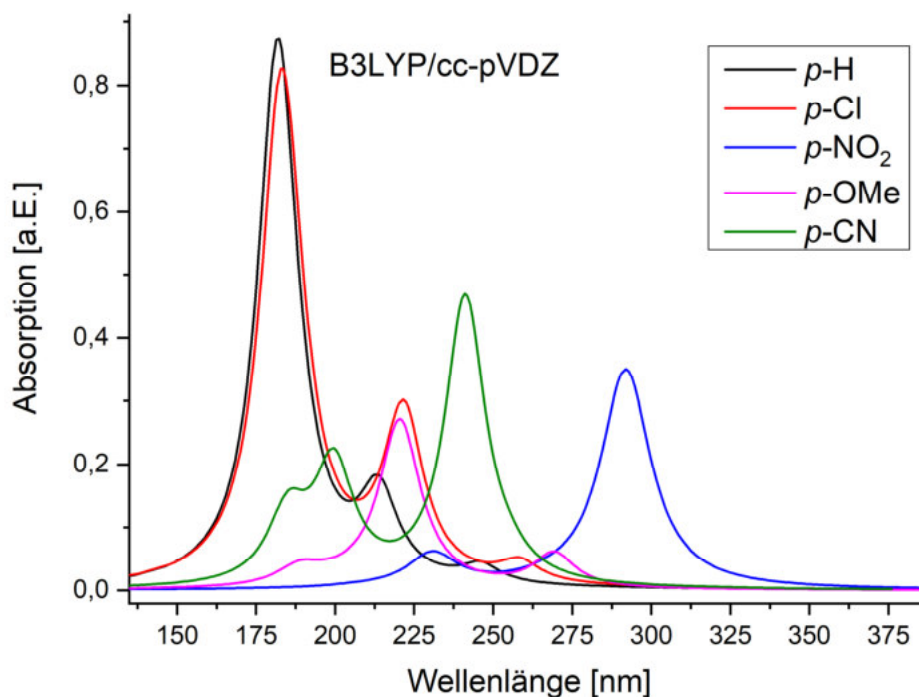


Abbildung 214: computerchemisch berechnete UV/Vis-Absorptionsspektren der Norbornyl-Phenylether **209** (Niveau: B3LYP/cc-pVDZ, Gasphase)

Tabelle 48: experimentell bestimmte und berechnete Absorptionseigenschaften der Norbornyl-Phenylether **209**

Eintrag	Verbindung	λ_1 exp. [nm]	λ_1 ber. [nm]	λ_2 exp. [nm]	λ_2 ber. [nm]
1	p-H	273	246	- ^a	214
2	p-Cl	283	257	- ^a	223
3	p-OMe	292	272	- ^a	222
4	p-CN	252	248 ^b	- ^a	206
5	p-NO₂	315	315	230	236

*experimentelle Spektren wurden in Acetonitril aufgenommen; Berechnungen wurden mit B3LYP/cc-pVDZ und SCRF=PCM durchgeführt; ^a die Lage der zweiten Absorptionsbande kann infolge von Überlagerungen mit der Absorption des Lösungsmittels nicht präzise ermittelt werden; ^b Absorptionsbande besteht aus zwei Übergängen bei 254 nm ($f=0.0358$) und 248 nm ($f=0.5420$)

Im Falle der Verbindungen **p-H**, **p-Cl** und **p-OMe** entspricht die Absorptionsbande bei höherer Wellenlänge (λ_1) dem verbotenen $n-\pi^*$ -Übergang bzw. der α -Bande, die typisch für aromatische Verbindungen ist.^{182,183} Daraus, dass dieser Übergang verboten ist, resultiert eine niedrige Oszillatorstärke f und damit eine relativ geringe Absorptionsintensität. Die zweite beobachtete Bande (λ_2) wird einem $\pi-\pi^*$ -Übergang zugeschrieben. Für die beiden Ether **p-CN** und **p-NO₂** ist die elektronische Situation durch die stark desaktivierenden Nitro- bzw. Cyano-Substituenten allerdings drastisch verschieden. Das beinhaltet unter anderem die Beteiligung anderer Orbitale

an den Übergängen verglichen mit den anderen drei Ethern. Die Übereinstimmung der computerchemisch vorhergesagten Absorptionseigenschaften mit den experimentellen Spektren ist für diese beiden Verbindungen deutlich besser, als bei den anderen drei Phenylethern. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass die photophysikalischen Eigenschaften von **p-CN** und **p-NO₂** zur Hauptsache durch die elektronischen Effekte der Substituenten bestimmt werden¹⁰⁹, während explizite Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel keine maßgebliche Rolle spielen. Beim Norbornyl-4-cyanophenylether **p-CN** ist der HOMO-LUMO-Übergang (89%, $f=0.54$) für die stärkste Absorptionsbande bei 252 nm (ber. 248 nm) verantwortlich (vgl. **Tabelle 48**). Sowohl HOMO als auch LUMO dieser Verbindung bestehen nicht nur aus dem konjugierten π -System des 4-Cyanophenyl-Rings, sondern beteiligen auch das freie Elektronenpaar des Ether-Sauerstoffatoms, wodurch ein *push-pull*-System¹⁸⁴ entsteht. Dies stellt den Hauptunterschied im Vergleich mit den Grenzorbitalen der unsubstituierten Phenylether-Grundstruktur **p-H** dar. Regt man also bei 250 nm an, wäre infolge der Population des antibindenden Orbitals eine Schwächung der C_{aryl}-O-Bindung zu erwarten. Auf Grundlage dessen ist eine bessere Eignung als Abgangsgruppe gegenüber dem unsubstituierten Derivat zu erwarten. Bei höherer Energie ($\lambda_{\text{calc}}=206$ nm) macht der Übergang HOMO-1 \rightarrow LUMO den größten Anteil aus, was eine vergleichbare Polarisierung der C_{aryl}-O-Bindung zur Folge hat. Allgemein sind die berechneten Anregungsenergien hoch genug, um die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zu brechen, geht man von der Bindungsdissoziationsenergie für Anisol (BDE_{C-O}= 64 kcal/mol) als Referenzwert aus.¹⁸⁵

In den Abbildungen 1.2.2 und 1.2.3 sind die relativen Absorptionsintensitäten der beobachteten Maxima und der bathochrome Effekt der Substituenten am Phenolring, also die Verschiebung der Absorption in den langwelligeren Bereich, zu sehen.

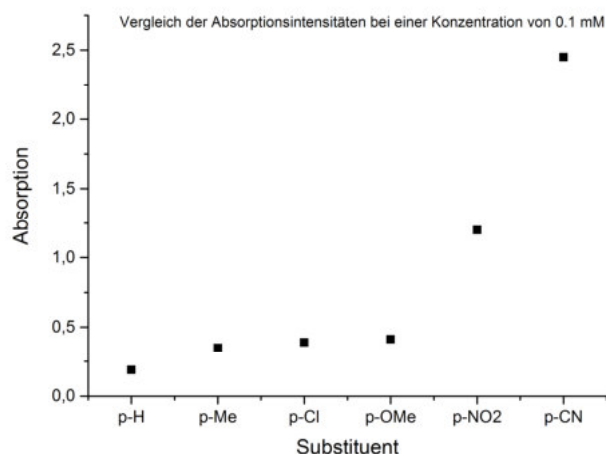


Abbildung 215: Auswirkungen der Substituenten auf die Absorptionsintensität bei λ_{max} der Norbornyl-Phenylether

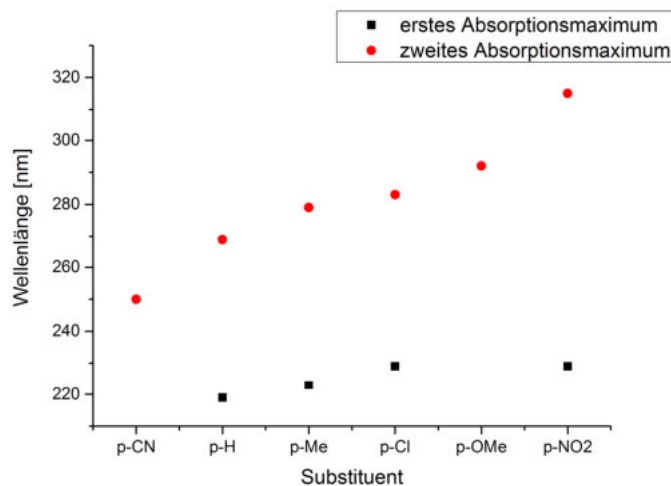


Abbildung 216: bathochromer Effekt der Substituenten auf die Lage von λ_{\max} der Norbornyl-Phenylether

5.3 Photochemische Experimente

Grundsätzlich sind sowohl ein homolytischer als auch ein heterolytischer Bruch der Ether-Alkyl-Bindung möglich (**Abbildung 217**). Im Falle einer homolytischen Spaltung, kann ein Ionenpaar durch Einelektronentransfer (*single electron transfer*, SET) entstehen. In Abschnitt 1.3.4 wurden die möglichen Reaktionspfade nach photochemischer Anregung der *precursor*-Verbindung im Detail diskutiert. Alkyl-Phenylether fragmentieren mit Ausnahme der 4-Cyano-Derivate photochemisch typischerweise über einen radikalischen Mechanismus vom photo-Fries- oder photo-Claisen-Typ (siehe Abschnitt 1.5.1).^{106,186,187} Mit 4-Cyano-Substitution konnten zum Teil auch Produkte eines ionischen Reaktionspfades nachgewiesen werden.^{106,109} Zum besseren Vergleich und um den Einfluss der Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise des Lösungsmittels, auf das Fragmentierungsverhalten der Ether untersuchen zu können, wurden neben dem *p*-CN-substituierten *precursor* im Rahmen dieser Arbeit aber auch weitere Phenylether photolytisiert.

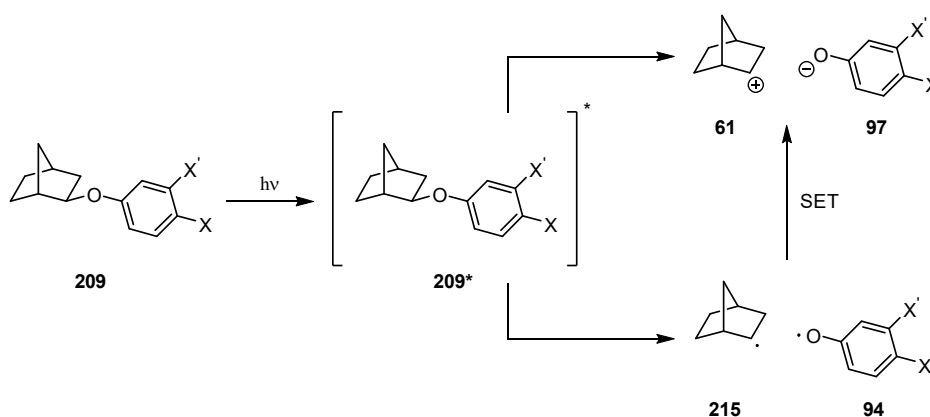


Abbildung 217: Reaktionsschema der Photolyse von Phenylethern des Norbornans **209** mit konkurrierenden Reaktionspfaden für radikalische (homolytische) und ionische (heterolytische) Fragmentierung

5.3.1 Photolyse und UV/Vis-spektroskopische Verfolgung

Um die Eignung der dargestellten Phenylether als photolabile *precursor*-Verbindungen zu sekundären Carbokationen zu untersuchen, wurden zunächst Photolyse-Experimente mit UV/Vis-spektroskopischer Verfolgung durchgeführt. Dabei galt es Unterschiede in der Reaktivität der Ether unter verschiedenen Bedingungen festzustellen und anhand des Absorptionsverhaltens kinetische Informationen zu gewinnen, aber auch mögliche Observablen für die zeitaufgelösten Laserflashphotolyse-Experimente zu finden. Bei *trapping*-Versuchen wurden zusätzlich $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und GC-MS-Chromatogramme aufgenommen, um die Photolysate auf die Bildung von Abfangprodukten der gesuchten Kationen zu überprüfen.

Der *precursor* wurde dazu in 1,1,1,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP), Acetonitril (ACN) bzw. einem Gemisch beider Lösungsmittel unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in einem Rayonet-Photoreaktor UV-Strahlung ausgesetzt, um zu überprüfen, ob die gewünschte Fragmentierung stattfindet. Der Verlauf der Photoreaktion wurde zunächst ausschließlich UV/Vis-spektroskopisch verfolgt, um kinetische Informationen über den Reaktionsvorgang zu gewinnen. Das jeweilige Experiment wurde dann gegebenenfalls in Gegenwart eines *trapping*-Reagenzes, wie etwa Natriumazid **217** oder 1,3,5-Trimethoxybenzol **72** im Überschuss wiederholt, um die *in situ* entstehenden Carbokationen **216** durch ionische Rekombination bzw. Bildung eines σ -Komplexes **219** gefolgt von Deprotonierung abzufangen (**Abbildung 218**).^{89,91} Der Einsatz von Azid als Abfangreagenz ist eine gebräuchliche Methode zum Nachweis ionischer Mechanismen, aber auch zur Bestimmung der Lebensdauer von Kationen durch Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten des *trapping*-Vorgangs und der Rekombination mit dem Lösungsmittel, beispielsweise Wasser, im Sinne eines kompetitiven Kinetik-Experiments (*azide clock*).^{90,188–190}

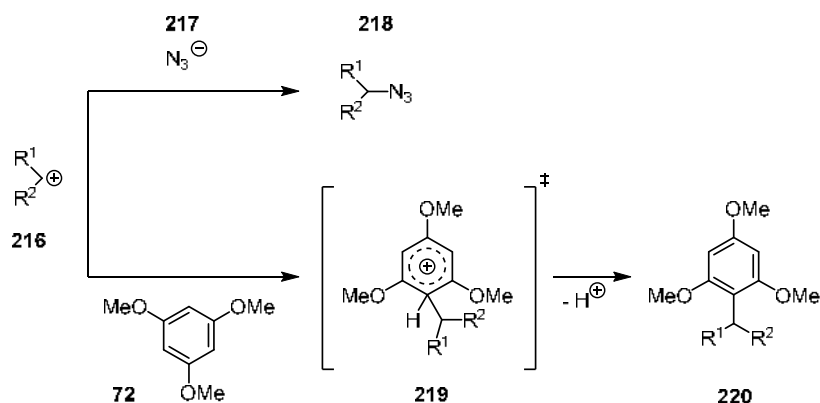


Abbildung 218: Prinzip des *trappings* von Carbokationen mit Azid **217** oder 1,3,5-Trimethoxybenzol **72**

Eine detaillierte Untersuchung der Photoreaktionen durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung wurde anschließend mit dem unsubstituierten System *p*-H, sowie mit den Chloro- und Cyano-substituierten Phenylether-Derivaten *p*-Cl und *p*-CN durchgeführt und wird in Abschnitt 5.3.2 ausführlich diskutiert.

5.3.1.1 *p*-H, unsubstituierter Ether

Der Norbornylphenylether ohne elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten am Phenylring (*p*-H) zeigte sowohl unter UV-B- als auch unter UV-C-Bestrahlung eine photochemische Reaktivität, die aufgenommenen UV/Vis-Kinetiken wiesen dabei auf einen hauptsächlich radikalischen Reaktionsverlauf hin, was dem auf Grundlage der bekannten Literatur zu erwartenden Reaktionsverhalten entspricht.^{106,186} So unterscheiden sich die Absorptionsverläufe maßgeblich, wenn entgast und unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet wurde, gegenüber den nicht-entgasten Probenlösungen. Dies spricht für eine homolytische Bindungsspaltung zu radikalischen Zwischenstufen und eine Beteiligung von Luftsauerstoff. Außerdem konnte im ¹H-NMR-Spektrum und GC-MS-Chromatogramm des Photolysats *exo*-Norborneol durch Vergleich mit einer Referenzsubstanz und entsprechenden Literaturdaten als eines der Reaktionsprodukte der Photoreaktion identifiziert werden.^{191,192} Dieses kann bei der Photolyse des Precursors unter Ausschluss von Feuchtigkeit nur dann gebildet werden, wenn nicht die Bindung zwischen carbocyclischem Gerüst und Phenolat-Rest gespalten wird, sondern stattdessen die Bindung zwischen Sauerstoff und dem aromatischen Ring. Die gezielte Zufuhr von Luftsauerstoff zu einer entgasten Probenlösung zeigte den Effekt dann unmittelbar. Dabei ist eine nennenswerte Änderung im Verlauf der Absorptionsmessungen zu beobachten.

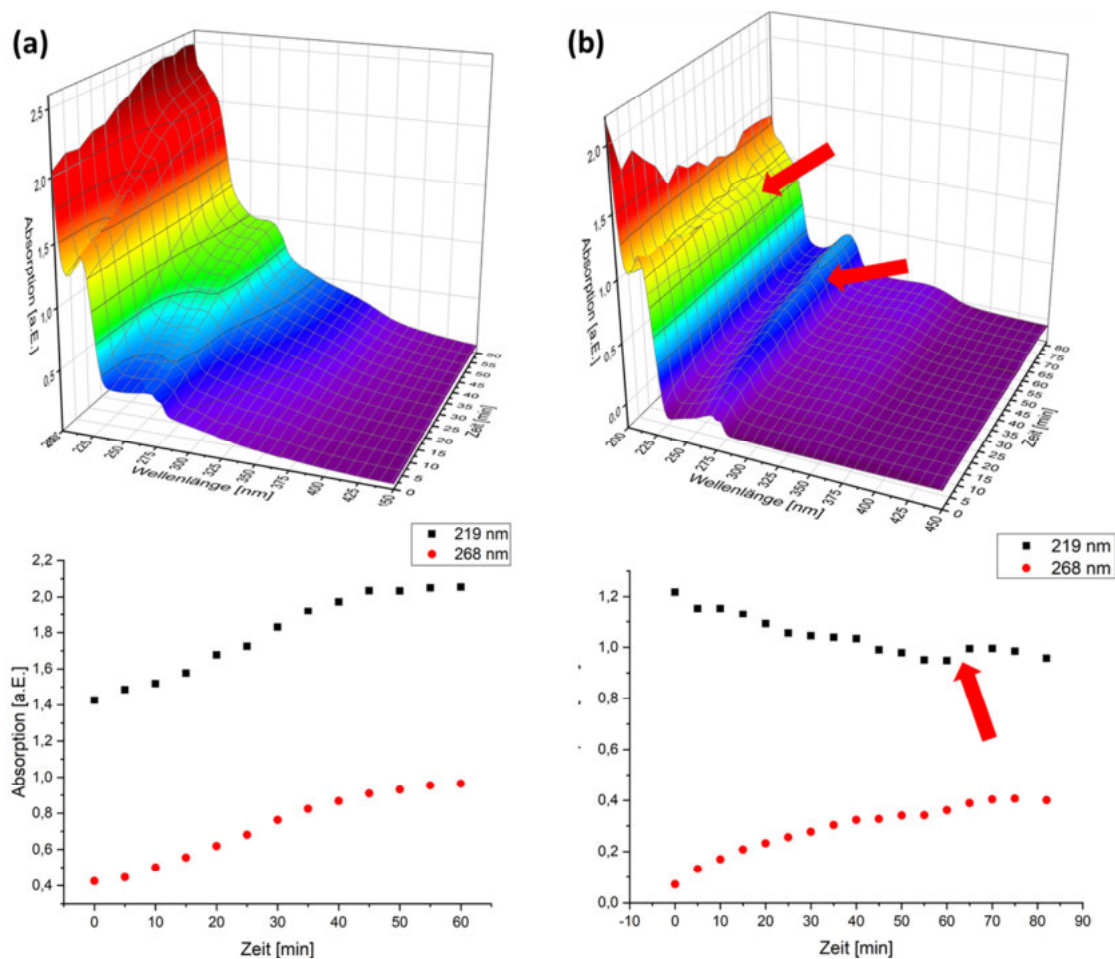


Abbildung 219: UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Photolyse von *p*-H mit UV-C-Lampen ($\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$) in einem Gemisch aus HFIP und ACN im Verhältnis 2 : 1 ($c(\text{Precursor}) = 7 \text{ mmol/L}$) unter Einfluss von Sauerstoff (a), sowie einer entgasten Probenlösung unter Stickstoffatmosphäre (b); dieser Probe wurde nach 60 Minuten Sauerstoff zugeführt, der Zeitpunkt ist in der Graphik durch einen roten Pfeil gekennzeichnet

In **Abbildung 219** ist die zeitliche Entwicklung der UV/Vis-Spektren einer Sauerstoff-haltigen (a) sowie einer entgasten Probenlösung (b) von **p-H** gezeigt. Der entgasten Lösung wurde nach 60 Minuten gezielt Sauerstoff zugeführt. Sehr deutlich erkennbar ist der Wechsel im Reaktionsverhalten auch bei Vergleich der Absorptionsentwicklung der beiden Maxima der Ausgangsverbindung bei $\lambda_1 = 268$ nm und $\lambda_2 = 219$ nm. Während in Anwesenheit von Sauerstoff die Intensität beider Absorptionsbanden zunimmt, ist dies unter Stickstoffatmosphäre nur für λ_1 zutreffend, während λ_2 abnimmt, sofern kein Sauerstoff zugeführt wird. In Abwesenheit von Sauerstoff ändert sich zudem die Kurvenform von S-förmig zu einem exponentiellen Verlauf. In **Tabelle 49** sind die durch Auftragung der Absorptionsmaxima gegen die Zeit erhaltenen kinetischen Daten der Photolyse von **p-H** ohne *trapping*-Reagenz angegeben. Es wurde unter Ausschluss von Luftsauerstoff gearbeitet und drei unabhängig voneinander hergestellte Versuchslösungen photolysiert. Die erhaltenen Daten wurden nach erster Ordnung exponentiell angepasst.

Tabelle 49: kinetische Daten der Photolyse von **p-H** unter Ausschluss von Sauerstoff und ohne *trapping*-Reagenz; Gemisch aus HFIP und ACN im Verhältnis 2 : 1 ($c(\text{Precursor}) = 7$ mM)

Exp.-Nr.	k 219 nm	Fehler	R ²	k 268 nm	Fehler	R ²
1	0.013	0.006	0.975	0.034	0.002	0.997
2	0.032	0.003	0.995	0.062	0.004	0.993
3	0.053	0.007	0.984	0.038	0.009	0.959

Tabelle 50: kinetische Daten der Photolyse von **p-H** bei Verwendung unterschiedlich intensiv entgaster Probenlösungen; Gemisch aus HFIP und ACN im Verhältnis 2 : 1 ($c(\text{Precursor}) = 7$ mM)

Exp.-Nr.	λ [nm]	k [s ⁻¹]	σ	R ²
1	219	0.014	0.006	0.970
1	268	0.012	0.005	0.982
2	220	0.035	0.015	0.995
2	272	0.062	0.011	0.948
3	220	0.059	0.015	0.888
3	272	$1.273 \cdot 10^{-7}$	$6.668 \cdot 10^{-6}$	0.534

Experimente mit Zusatz von TMB **72** zeigten (siehe Abschnitt 5.3.2.1), dass sich das Norbornyl-Kation **61** bei der Photolyse dieses Ethers anteilig bildet, der starke Einfluss von Sauerstoff auf die Reaktivität des *precursors* macht aber deutlich, dass dies wohl durch SET geschieht (vgl. **Abbildung 219**) oder lediglich ein geringer Teil des Ethers heterolytisch fragmentiert.

5.3.1.2 *p*-Me, Methyl-substituiert

Ähnlich wie bei **p-H** unterscheiden sich die kinetischen Experimente, die unter Ausschluss von Luftsauerstoff erfolgten, auch bei dem Precursor mit Methyl-Substituenten am Phenylring **p-Me** stark von denen, die an der Luft durchgeführt wurden, was den Schluss nahelegt, dass hier ebenfalls radikalische Prozesse eine Rolle spielen (**Abbildung 220**).

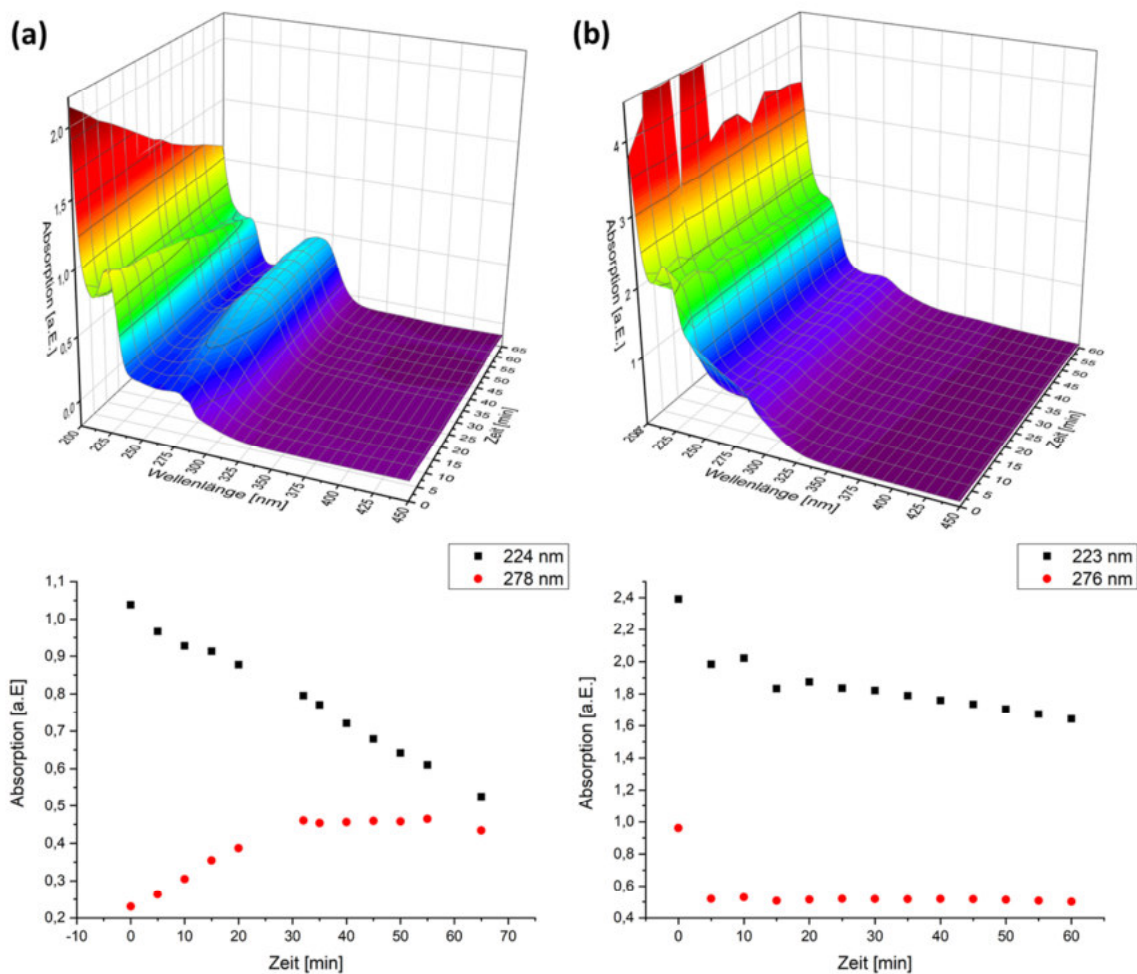


Abbildung 220: UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Photolyse von *p*-Me mit UV-C-Lampen ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$) in einem Gemisch aus HFIP und ACN im Verhältnis 2 : 1 ($c(\text{Precursor}) = 7 \text{ mmol/L}$) unter Einfluss von Sauerstoff (a), sowie einer entgasten Probenlösung unter Stickstoffatmosphäre (b)

Bei der Photolyse in Anwesenheit von Natriumazid als *trapping*-Reagenz sind starke Veränderungen im Reaktionsverlauf sichtbar, wie in **Abbildung 221** zu sehen ist. Die Absorption wurde über einen längeren Zeitraum UV-vis-spektroskopisch verfolgt. Da der Verlauf nahelegt, dass es sich um mehrere aufeinanderfolgende oder simultan ablaufende Prozesse handelt, wurden die einzelnen Abschnitte der Kinetikmessung separat mit entsprechenden Funktionen angepasst (vgl.

Tabelle 51). Ein Kontrollexperiment mit dem als Referenzsubstanz hergestellten 2-Norbornylazid **221** zeigte, dass dieses unter den gewählten photochemischen Reaktionsbedingungen selbst photolysiert wird. Es ist somit als *trapping*-Reagenz unter diesen Umständen nicht gut geeignet.

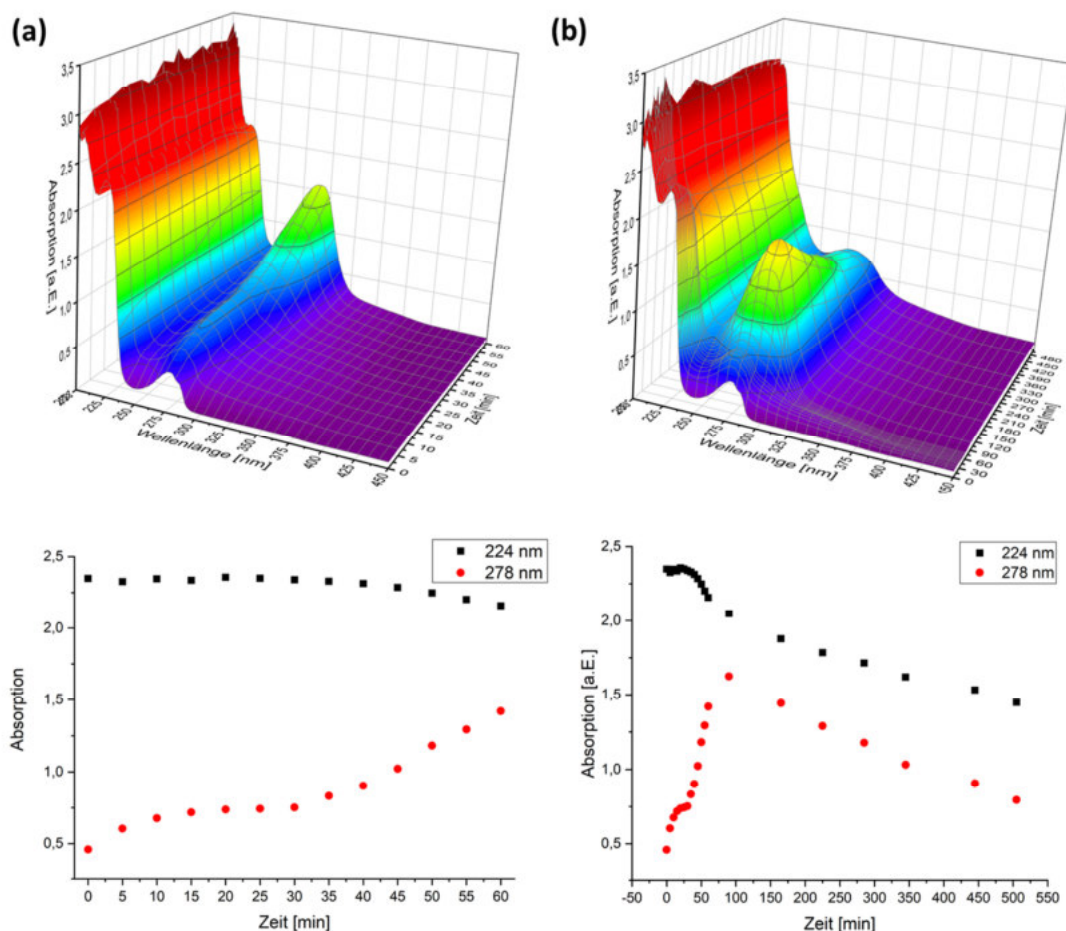


Abbildung 221: UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Photolyse von *p*-Me und Natriumazid als *trapping*-Reagenz mit UV-C-Lampen ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$) in einem Gemisch aus HFIP und ACN im Verhältnis 2 : 1 ($c(\text{Precursor}) = 7 \text{ mmol/L}$); die ersten 60 Minuten der kinetischen Verfolgung sind separat dargestellt (a), der gesamte Reaktionsverlauf über 505 Minuten ist in Diagramm (b) zu sehen

Tabelle 51: kinetische Daten der Photolyse von *p*-Me mit (2) und ohne (1) Natriumazid

Exp.-Nr.	λ [nm]	k [s^{-1}]	St.fehler	R^2
1	224	$9.27 \cdot 10^{-8}$	$7.18 \cdot 10^{-7}$	0.986
1	276	0.056	0.012	0.947
2 0-90 Minuten	223	-0.014	0.006	0.894
2 0-30 Minuten	278	0.133	0.003	0.9996
2 30-50 Minuten	278	-0.059	0.010	0.997
2 50-90 Minuten	278	0.065	0.013	0.987
2 90-450 Minuten	223	0.003	0.0005	0.997
2 90-450 Minuten	278	0.002	0.0006	0.995

5.3.1.3 *p*-Cl, Chlor-substituiert

Die Photolyse des Phenylethers mit 4-Chloro-Substituenten *p*-Cl wies eine Besonderheit auf. Während die Entwicklung der beiden untersuchten Absorptionsmaxima insgesamt einen ähnlichen Verlauf nimmt wie bei *p*-H und *p*-Me (vgl. **Abbildung 219** und **Abbildung 220**), wird bei *p*-Cl eine Art Induktionsphase bei 254 nm beobachtet, während der die Absorptionsintensität bei dieser Wellenlänge zunächst für etwa zwei Minuten lang konstant bleibt, bevor sie dann ansteigt. Dieses Verhalten konnte in Wiederholungsexperimenten reproduziert werden.

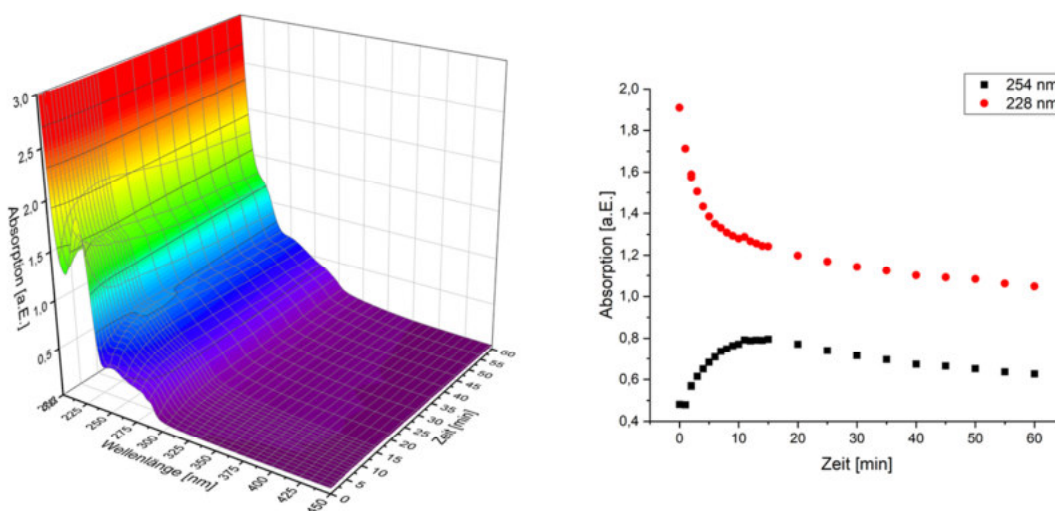


Abbildung 222: UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Photolyse von *p*-Cl mit UV-C-Lampen ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$) in einem Gemisch aus HFIP und ACN im Verhältnis 2 : 1 ($c(\text{Precursor}) = 7 \text{ mmol/L}$)

Trapping mit 1,3,5-Trimethoxybenzol

Wurde der Precursor *p*-Cl in Gegenwart von 1,3,5-Trimethoxybenzol **72** als Abfangreagenz photolysiert, konnte das Addukt **181** aus TMB und Norbornylgerüst im GC-MS-Chromatogramm identifiziert werden. Bestätigt wird das Vorhandensein des Addukts durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Photolysats. Allerdings stellte das TMB-Addukt **181** nicht das Hauptprodukt dieser Photoreaktion dar. Im Chromatogramm finden sich zahlreiche weitere Peaks von teilweise geringer Intensität, was die Zuordnung erheblich erschwert. Ein Peak, der dem unphotolysierten Ether *p*-Cl zuzuordnen wäre, findet sich im Gegensatz zu dem entsprechenden Experiment mit *p*-CN (vgl. Abschnitt 5.3.1.4) nicht, was für eine vollständige Abreaktion des *precursors* spricht.

5.3.1.4 *p*-CN, Cyano-substituiert

Wie in Abschnitt 1.5.2 diskutiert, ist *p*-Cyanophenolat als geeignete Abgangsgruppe für die Anwendung in Photoheterolysen literaturbekannt. Gerade bei diesem Precursor wäre demnach zu erwarten, dass er vornehmlich ionisch fragmentiert. Auch die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindung unterscheiden sich maßgeblich von denen der unsubstituierten, Alkyl- oder Chloro-substituierten Derivate (siehe Abschnitt 5.2). Die UV/VIS-spektroskopische Reaktionsverfolgung ist in **Abbildung 223** zu sehen.

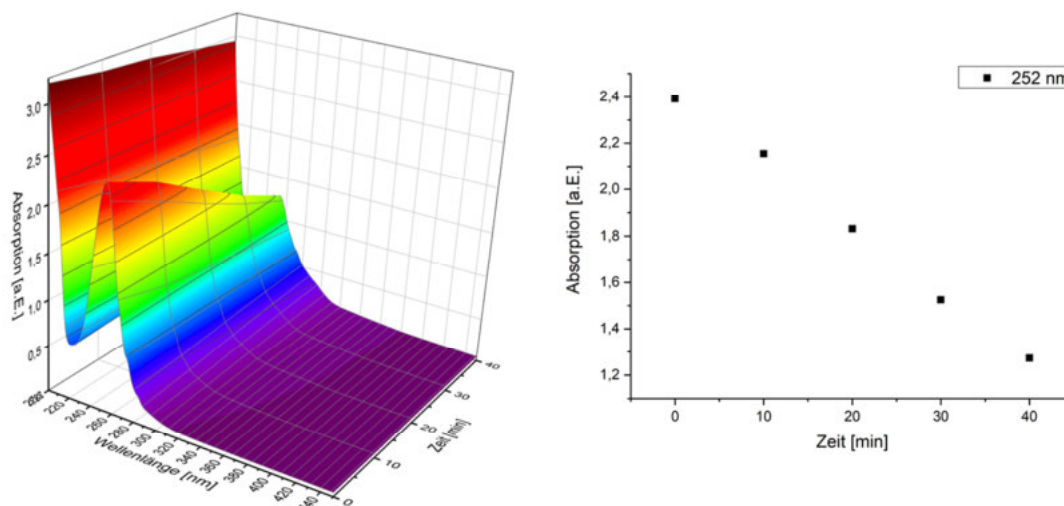


Abbildung 223: UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Photolyse von *p*-CN mit UV-C-Lampen ($\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$) in einem Gemisch aus HFIP und ACN im Verhältnis 2 : 1 ($c(\text{Precursor}) = 7 \text{ mmol/L}$)

Tatsächlich nimmt die Absorption bei der Photoreaktion dieses Precursors einen völlig anderen zeitlichen Verlauf, als bei den zuvor untersuchten Beispielen, indem die Intensität annähernd linear abnimmt. Dies könnte darauf hindeuten, dass dieser Reaktion ein anderer Mechanismus zugrunde liegt, als bei den anderen Phenylethern.

Trapping mit 1,3,5-Trimethoxybenzol

Wurde *p*-CN in Gegenwart von 1,3,5-Trimethoxybenzol **72** photolysiert, konnte entgegen der ursprünglichen Erwartung kaum ein Umsatz in $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und GC-MS-Chromatogramm beobachtet werden, ebensowenig wurde das TMB-Addukt **181** in nachweisbaren Mengen gebildet.

5.3.1.5 *p*-NO₂, Nitro-substituiert

Der 4-Nitro-substituierte Phenylether *p*-NO₂ konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht umgesetzt werden.

5.3.2 Photolyse und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung

Probenlösungen der Verbindungen *p*-H, *p*-CN, *p*-Cl und *m*-Cl in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP) und in Methanol wurden unter Verwendung von UV-C-Lampen (RPR-2537, $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$) photolysiert. Dies geschah sowohl ohne weitere Additive als auch in Gegenwart von 1,5 Äquivalenten 1,3,5-Trimethoxybenzol **72** (TMB), mit dessen Hilfe potentielle carbokationische Intermediate abgefangen werden sollten. Sämtliche Experimente in HFIP wurden zudem in trockenem Lösungsmittel und in Abwesenheit von Luftsauerstoff wiederholt. Darüber hinaus wurden Kontrollexperimente bei der Betriebstemperatur des Photoreaktors durchgeführt (siehe Abschnitt 10.6.1), um thermische Nebenreaktionen ausschließen zu können. Die Probenkonzentration wurde so gewählt, dass eine aussagekräftige $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische

Produktanalyse der resultierenden Photolyserückstände möglich war. Ergänzend dazu wurden Referenzverbindungen aller Hauptkomponenten des Produktgemisches, sofern nicht kommerziell erhältlich, hergestellt und spektroskopisch untersucht, um eine verlässliche Zuordnung der Signale im Spektrum zu erleichtern.

Bei der Auswertung ist zu berücksichtigen, dass mögliche leichtflüchtige Bestandteile des Produktgemisches infolge der Aufarbeitung nicht erfasst werden und die Stoffbilanz somit möglicherweise unvollständig ist.

5.3.2.1 Unsubstituierter Ether, *p*-H

Nach einer Stunde Reaktionsdauer stellten im Falle des in Position 4 unsubstituierten Ethers **p-H** in Hexafluoroisopropanol *exo*-2-Norborneol **212** (14%, entsprechend 33% des Umsatzes), nicht-umgesetzter *precursor* (57%) sowie weitere, nicht näher identifizierte Nebenprodukte die Hauptbestandteile des Photolyse-Rückstands dar, sowohl unter Normalbedingungen, als auch unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit, wobei der Umsatz hierbei etwas geringer war (32% ggü. 42% unter Normalbedingungen). Wurde das Abfang-Reagenz TMB **72** zugesetzt, konnte das entsprechende *exo*-Addukt **181** des 2-Norbornyl-Kations **61** mit einem Anteil von 11% am Produktgemisch anstelle des Norborneols nachgewiesen werden, der Umsatz des *precursors* betrug 30%. Das TMB-Addukt **181** macht damit knapp 37% des Gesamtumsatzes aus. Dies war wiederum sowohl unter Standardbedingungen als auch unter Sauerstoffausschluss gleichermaßen zu beobachten. Die Bildung des Addukts ist ein deutlicher Beleg dafür, dass unter den gewählten experimentellen Bedingungen zumindest ein Teil des *precursors* unmittelbar oder infolge eines SET ionische Intermediate bildet (vgl. **Abbildung 217**). Damit konnte gezeigt werden, dass, anders als bisher durchgeführte experimentelle Studien aus der Literatur nahelegen, nicht ausschließlich 4-Cyano-substituierte Alkylphenylether-Derivate unter Beteiligung ionischer Reaktionspfade reagieren. Das entscheidende Kriterium dafür scheint demnach die Wahl des Lösungsmittels und weniger das Substitutionsmuster am Aromaten zu sein. So wurde ein Großteil der literaturbekannten photochemischen Experimente mit Alkylphenylethern in Cyclohexan, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Diethylether oder Methanol durchgeführt^{106,108,187,193}, wobei nur in Methanol und in Zusammenhang mit der 4-Cyanophenolat-Abgangsgruppe Hinweise für einen ionischen Pfad gefunden wurden. Das hier verwendete Hexafluoroisopropanol erhöht die Lebensdauer potentieller kationischer Intermediate gegenüber beispielsweise Methanol drastisch. So ist die Zerfallskonstante des Diphenylmethyl-Kations in HFIP um einen Faktor von 10^9 kleiner als in Methanol.⁹²

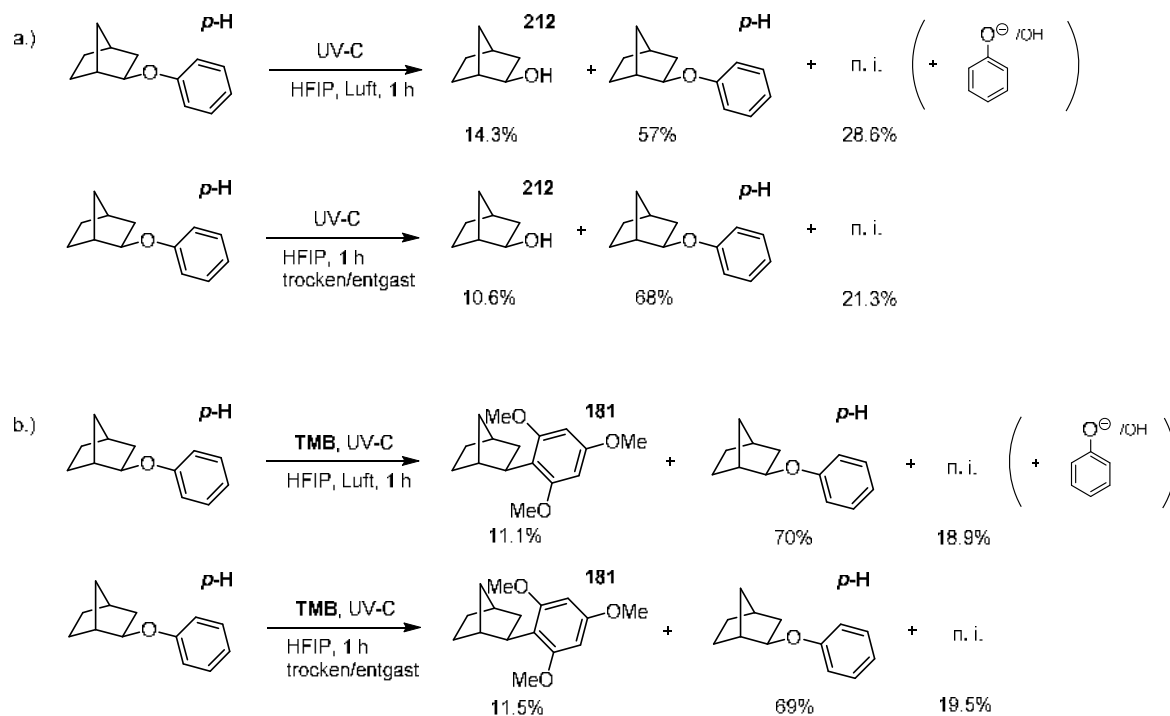


Abbildung 224: Auf Grundlage der durchgeführten Experimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen UV-C-Photolyse des unsubstituierten Phenylethers **p-H** in HFIP in An- (b) und Abwesenheit (a) des *trapping*-Reagenzes TMB **72** jeweils unter wasser- und sauerstofffreien sowie unter Normalbedingungen (Luft) nach einer Stunde Reaktionsdauer; die prozentualen Anteile der einzelnen Produkte im Photolysat wurden durch Integration geeigneter $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Signale in Relation zu TMS als internem Standard bestimmt

Die zu Vergleichszwecken in Methanol durchgeführten analogen Experimente mit dem unsubstituierten Phenylether **p-H** weisen erwartungsgemäß keine derartigen Produkte auf. Stattdessen finden sich Umlagerungsprodukte vom Photo-Fries-Typ bei insgesamt geringem Umsatz der Ausgangsverbindung.

5.3.2.2 Chlor-substituierte Derivate (4-Chloro und 3-Chloro, *p*-Cl und *m*-Cl)

Die Phenylether mit Chlor-Substituenten in *para*- bzw. *meta*-Position am Aromaten **p-Cl** und **m-Cl** zeigten in Gegenwart von TMB **72** ein ähnliches Reaktionsverhalten wie der unsubstituierte Ether **p-H** und bildeten das *exo*-TMB-Addukt **181** des 2-Norbornyl-Kations **61**, was ebenfalls auf die Beteiligung ionischer Intermediate schließen lässt. Mit dem *p*-Cl-substituierten Ether entstanden unter Normalbedingungen 5.5% und unter Sauerstoffausschluss 6.4% des Addukts **181** bei 25% bzw. 20% *precursor*-Umsatz, was einem Produktanteil von 22% bzw. 32% entspricht. Es wird damit etwas weniger TMB-Addukt gebildet, als mit dem unsubstituierten Analogon **p-H**. Als weiteres Reaktionsprodukt wurde mithilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und GC-MS-Daten der 4-Hexafluoroisopropoxy-Phenylether **223** identifiziert, der durch Substitution des *p*-Chloratoms in der Ausgangsverbindung zu 11% bzw. 12% entstanden ist. Die GC-MS-Daten legen zudem nahe, dass unter nicht-sauerstofffreien Bedingungen ein analoges Substitutionsprodukt **224** mit Wasser/OH als weiteres Nebenprodukt gebildet wird. Die Substitution mit HFIP wird auch bei dem durch Spaltung der Norbornyl-Ether-Bindung freigesetzten Phenol/Phenolat beobachtet.

War kein *trapping*-Reagenz zugegen, war ein vollständiger Umsatz der Ausgangsverbindung innerhalb einer Stunde zu beobachten. Es wurde das entsprechende Lösungsmittel-Addukt des 2-Norbornyl-Kations, der HFIP-Ether **185**, anstelle von *exo*-2-Norborneol **212** (vgl. 5.3.2.1) gefunden

(40%), allerdings interessanterweise nur unter Normalbedingungen, nicht aber mit der entgasten Probenlösung. Dies ist ein weiterer Hinweis für einen radikalischen Mechanismus und den Einfluss von Luftsauerstoff auf den Reaktionsverlauf. Darüber hinaus wiesen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Photolysate erneut aromatische Substitutionsprodukte mit HFIP auf. Der HFIP-substituierte Phenylether **223** stellte unter Normalbedingungen mit 41% das zweite Hauptprodukt der Photoreaktion dar, der Anteil des entsprechenden *p*-Phenolderivats **222a** betrug 15%. Daneben fanden sich geringe Mengen des Photo-Fries-Produktes **100b** (2%). Unter sauerstofffreien Reaktionsbedingungen wurden dagegen größere Mengen des HFIP-substituierten Photo-Fries-Produktes **222b** (**Abbildung 225**) gefunden (25%), Hinweise für Produkte eines ionischen Reaktionspfades gab es nicht.

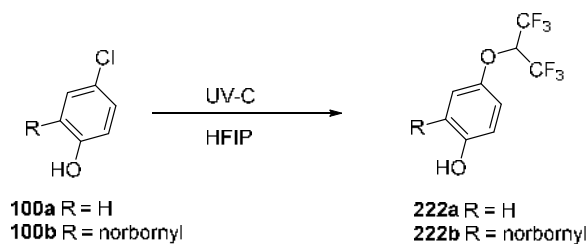


Abbildung 225: Photoreaktion von 2-(2-Norbornyl)-4-Chlorphenol **100b** in HFIP; infolge der labilen $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Cl}$ -Bindung findet Substitution mit einem Lösungsmittelmolekül statt

Diese HFIP-Substitutionsprodukte bilden sich aufgrund der Photolabilität der $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Cl}$ -Bindung aus der *precursor*-Verbindung *p*-Cl, *p*- bzw. *m*-Chlorphenol und/oder dem photo-Fries-Umlagerungsprodukt **100b** und dem Lösungsmittel. Dies konnte durch entsprechende separate Photoexperimente mit den beiden Substraten verifiziert werden (siehe **Abbildung 225**). Das Fries-Umlagerungsprodukt **100b** wurde ausgehend von 2-Norbornylbromid und 4-Chlorphenol synthetisiert.¹⁷⁷ Die Photoreaktionen wurden mithilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt und zeigten die Bildung derselben Hexafluoroisopropyl-Spezies, die zuvor in den Experimenten mit den Norbornyl-Aryl-Ethern beobachtet worden waren. Im Zuge dieser Versuche wurde zudem deutlich, dass diese HFIP-Substitutionsprodukte selbst photolabil und somit lediglich Zwischenprodukte sind. Nachdem das Edukt vollständig umgesetzt war, konnte eine deutliche Abnahme der Produktmenge bei weiter fortschreitender Photolysedauer beobachtet werden.

Als mögliche Erklärung dafür, warum der *exo*-2-Norbornyl-HFIP-Ether **185** bei der Photolyse des 4-Chloro-substituierten Phenylether-Derivats *p*-Cl gefunden wird, mit dem unsubstituierten Analogon *p*-H jedoch nicht, kommen die erwähnten Nebenreaktionen infolge der labilen $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Cl}$ -Bindung infrage. So zeigen computerchemische Berechnungen (B3LYP/6-31+G(d,p), Gasphase), dass die Protonierung eines 4-Hexafluoroisopropyl-substituierten Phenolats durch HFIP um einen Betrag von 3.1 kcal/mol exergon ist, während dieser Vorgang für das 4-Chlorophenolat um 1.1 kcal/mol und für das unsubstituierte Phenolat um 7.8 kcal/mol endergon verläuft. Demnach wäre insbesondere für das 4-(1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropoxy)phenolat unter den gegebenen Umständen eine geringere Lebensdauer zu erwarten und damit eine geringere Rekombinationswahrscheinlichkeit mit dem Norbornyl-Kation gegenüber dem Experiment mit dem unsubstituierten Ether. Diese „Desaktivierung“ des ursprünglichen Gegenions erhöht demnach zum einen die Lebensdauer des Norbornyl-Kations durch die verminderte

Rekombinationswahrscheinlichkeit und begünstigt zum anderen entsprechend die Reaktion des Norbornyl-Kations mit einem anderen (schwächeren) Nukleophil, in diesem Fall dem Lösungsmittel.

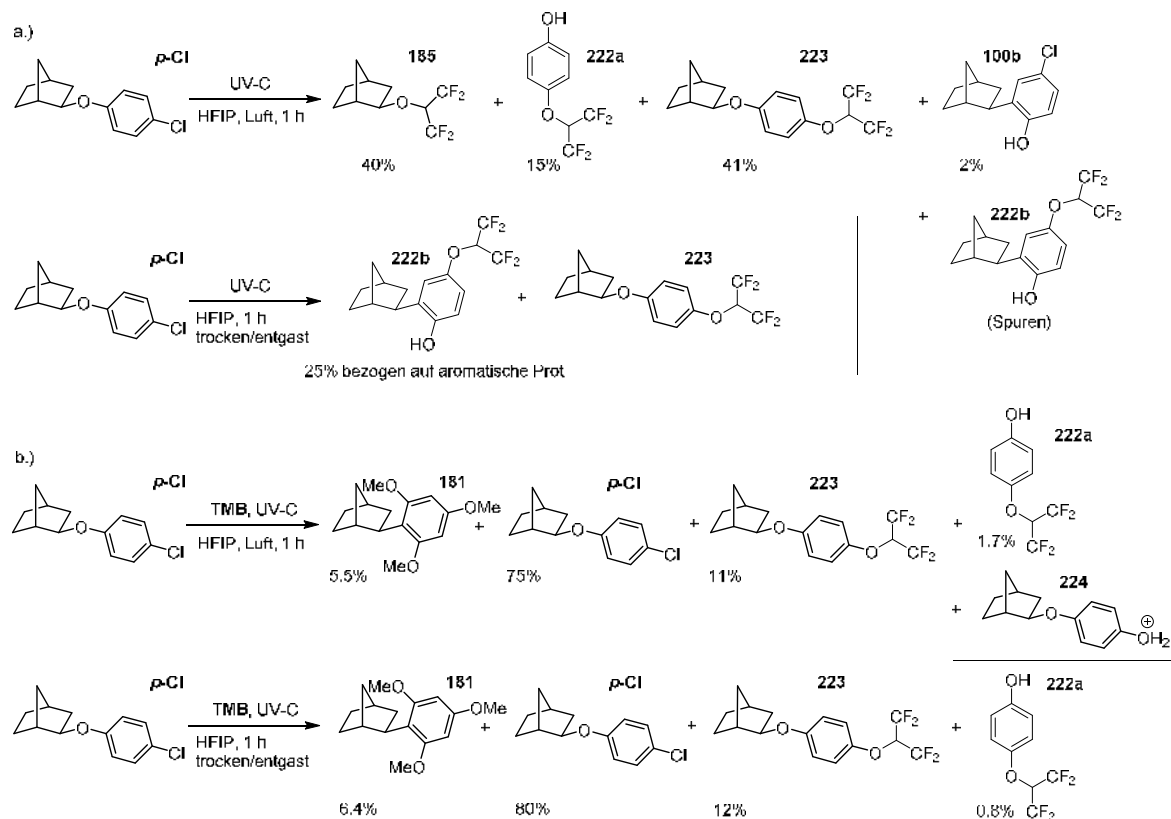


Abbildung 226: Auf Grundlage der durchgeführten Experimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen UV-C-Photolyse des 4-Chlor-substituierten Phenylethers **p-Cl** in HFIP in An- (b) und Abwesenheit (a) des *trapping*-Reagenzes TMB **72** jeweils unter wasser- und sauerstofffreien sowie unter Normalbedingungen (Luft) nach einer Stunde Reaktionsdauer; im Gegensatz zum unsubstituierten Derivat wird hier in Abwesenheit von TMB das Lösungsmitteladdukt **185** des 2-Norbornyl-Kations **61** beobachtet; die prozentualen Anteile der einzelnen Produkte im Photolysat wurden durch Integration geeigneter $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Signale in Relation zu TMS als internem Standard bestimmt

Die Photolyse-Experimente in Methanol in An- und Abwesenheit von TMB ergaben keine Hinweise auf eine Fragmentierung der Etherbindung und mögliche ionische Intermediate. Stattdessen bildeten sich in Abwesenheit von TMB bei vollständigem Umsatz der Ausgangsverbindung der unsubstituierte *exo*-2-Norbornylphenylether **p-H** zu 80%, sowie das 4-Methoxy-substituierte Derivat **p-OMe** zu 20%. Letzteres bildet sich durch Reaktion mit dem Lösungsmittel infolge der labilen Ar-Cl-Bindung. In Gegenwart von TMB **72** betrug der Umsatz der Ausgangsverbindung 80%, wovon 66% Produktanteil auf den unsubstituierten Phenylether **p-H** und 14% auf das Methoxy-Derivat **p-OMe** entfallen. Die Reaktivität dieses Phenylethers in Methanol ist also vollständig auf den Chlor-Substituenten beschränkt.

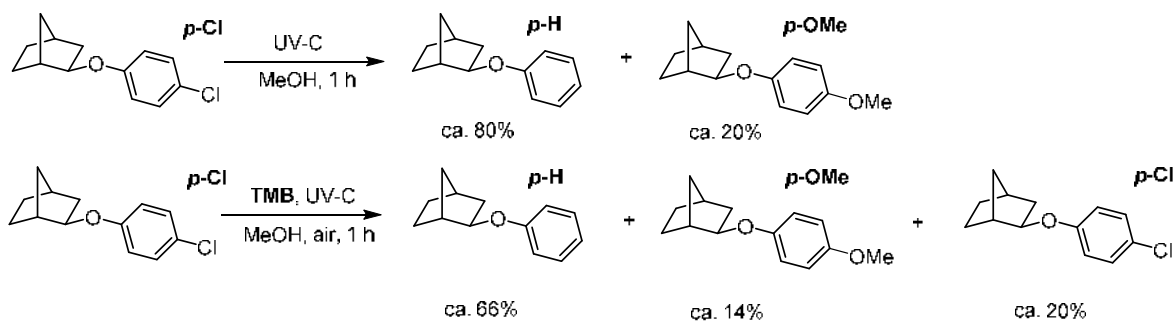


Abbildung 227: Auf Grundlage der durchgeführten Experimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen UV-C-Photolyse des 4-Chlor-substituierten Phenylethers **p-Cl** in Methanol nach einer Stunde Reaktionsdauer; die prozentualen Anteile der einzelnen Produkte im Photolysat wurden durch Integration geeigneter $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Signale in Relation zu TMS als internem Standard bestimmt

5.3.2.3 4-Cyano, **p-CN**



Abbildung 228: Photoreaktion des 4-Cyano-substituierten Norbornyl-Phenylethers **p-CN** in HFIP; die Bestrahlung mit UV-C-Lampen führt zur Bildung eines Imidats **225** mit dem Lösungsmittel, eine Spaltung der Etherbindung wird nicht beobachtet

Eine überraschende photochemische Reaktivität wurde im Falle des 4-cyano-substituierten Phenylether-Derivats **p-CN** gefunden. Anders als bei den anderen hier untersuchten Ethern und ganz im Gegensatz zu dem auf Grundlage der Literaturangaben erwarteten Reaktionsverhalten, wurden in photochemischen Experimenten mit dieser Verbindung keine Produkte gefunden, die sich aus einem ionischen Reaktionspfad ableiten ließen. Ebenso wenig konnten Hinweise dafür gefunden werden, dass überhaupt ein (homolytischer oder heterolytischer) Bruch der Etherbindung auftritt. Stattdessen führte die Bestrahlung dieser Verbindung in HFIP mit UV-C-Lampen nahezu ausschließlich zur Bildung eines Imidsäureesters/Imidats **225** durch Addition von Hexafluoroisopropanol an die Nitrilfunktion des Phenylethers. Ein analoges Reaktionsverhalten ist beispielsweise für die saure Hydrolyse von Benzonitril durch wässrige Mineralsäuren beschrieben.¹⁹⁴

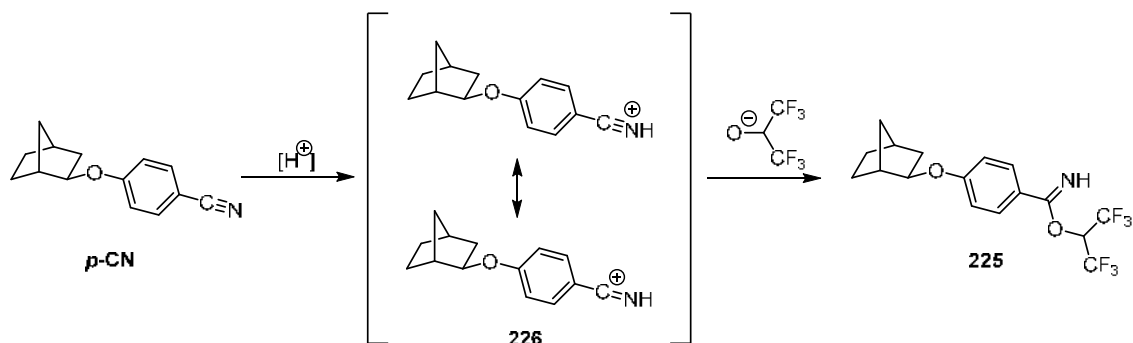


Abbildung 229: Bildung des Imidats **225** durch Reaktion mit dem Lösungsmittel HFIP; eine analoge Reaktivität wurde von Hyland und O'Connor für die saure Hydrolyse von Benzonitril durch wässrige Mineralsäuren beschrieben¹⁹⁴

Diese Reaktion konnte in thermischen Kontrollexperimenten nicht beobachtet werden und ist somit unter den gegebenen experimentellen Umständen eindeutig ein photochemisch induzierter Prozess. Unter thermischen Reaktionsbedingungen reichen Acidität des Lösungsmittels beziehungsweise die geringe Basizität des Nitrils augenscheinlich nicht aus.

Es wäre denkbar, dass die Acidität des Lösungsmittels photochemisch verstärkt und so die Protonierung des Nitrils erleichtert wird. Dasselbe gilt für die Basizität der Nitrilfunktion, die möglicherweise in einem elektronisch angeregten Zustand größer als im Grundzustand ist. Analoge Experimente in 2-Propanol anstelle von HFIP führten allerdings nicht zur Bildung eines vergleichbaren Imidats, auch nicht dann, wenn Trifluoressigsäure zugesetzt wurde.

Die prozentualen Umsätze aus den systematischen Photolyse-Versuchen analog zu den Experimenten mit *p*-H und *p*-Cl sind in **Abbildung 230** zu finden.

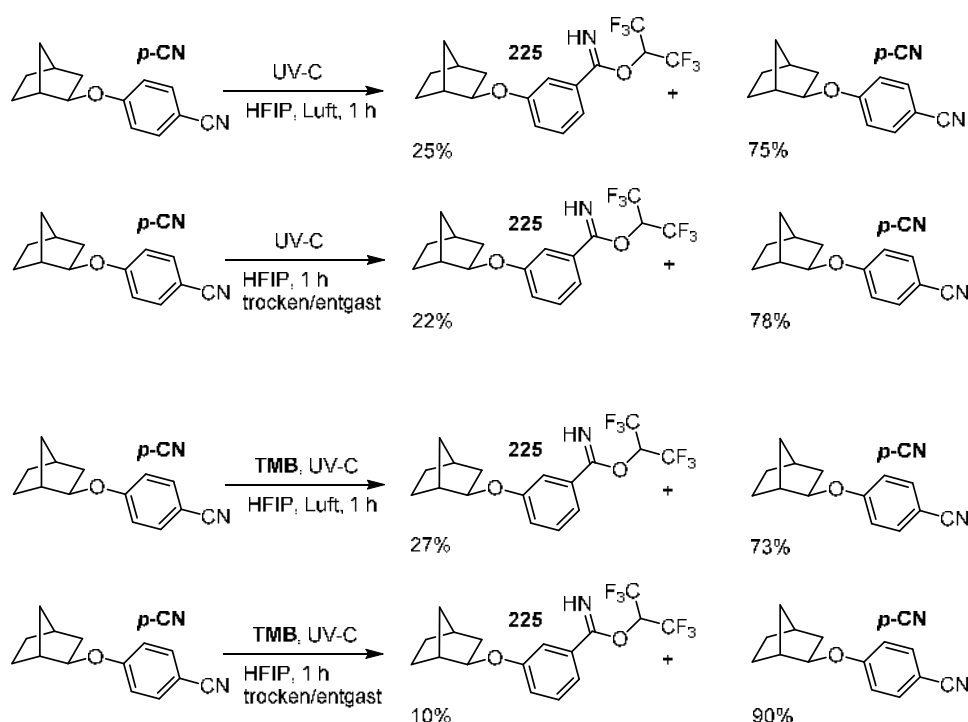


Abbildung 230: Auf Grundlage der durchgeführten Experimente erstelltes quantitatives Reaktionsschema der statischen UV-C-Photolyse des unsubstituierten Phenylethers *p*-CN in HFIP in An- (b) und Abwesenheit (a) des *trapping*-Reagenzes TMB **72** jeweils unter wasser- und sauerstofffreien sowie unter Normalbedingungen (Luft) nach einer Stunde Reaktionsdauer; die prozentualen Anteile der einzelnen Produkte im Photolysat wurden durch Integration geeigneter $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Signale in Relation zu TMS als internem Standard bestimmt

Bei den Vergleichsexperimenten in Methanol wurde innerhalb des untersuchten Reaktionszeitraumes in Abwesenheit von TMB keinerlei Umsatz beobachtet. War allerdings TMB zugegen, reagierte etwa die Hälfte der initialen *precursor*-Menge innerhalb einer Stunde, was demnach vermutlich auf eine Photoreaktion der beiden aromatischen Systeme zurückzuführen ist.

5.3.3 Imidatbildung versus Etherspaltung: Systematische Experimente und computerchemische Berechnungen

Um weitere Informationen über die Bildung des Imidats **225** zu erhalten, wurden chemisch ähnliche Substrate mit variierenden Substituenten in *para*-Position zur Nitrilgruppe unter denselben Reaktionsbedingungen photolysiert, wie zuvor der Norbornyl-Phenylether *p*-**CN**. Dabei zeigten neben dem Norbornyl-Ether auch *p*-Methoxybenzonnitril **230** und *p*-Isopropoxybenzonnitril **231** dieselbe Art von Reaktivität, während *p*-*tert*-Butoxybenzonnitril **232** kein Imidat bildete. Ebenso wenig konnte bei der Photolyse von *p*-Cyanophenol **229**, *p*-Fluorbenzonnitril **227** und Benzonnitril **228** Imidat nachgewiesen werden. Eine Übersicht der ¹H-NMR-Spektren aller Photolyse-Rückstände ist in **Abbildung 231** zu sehen.

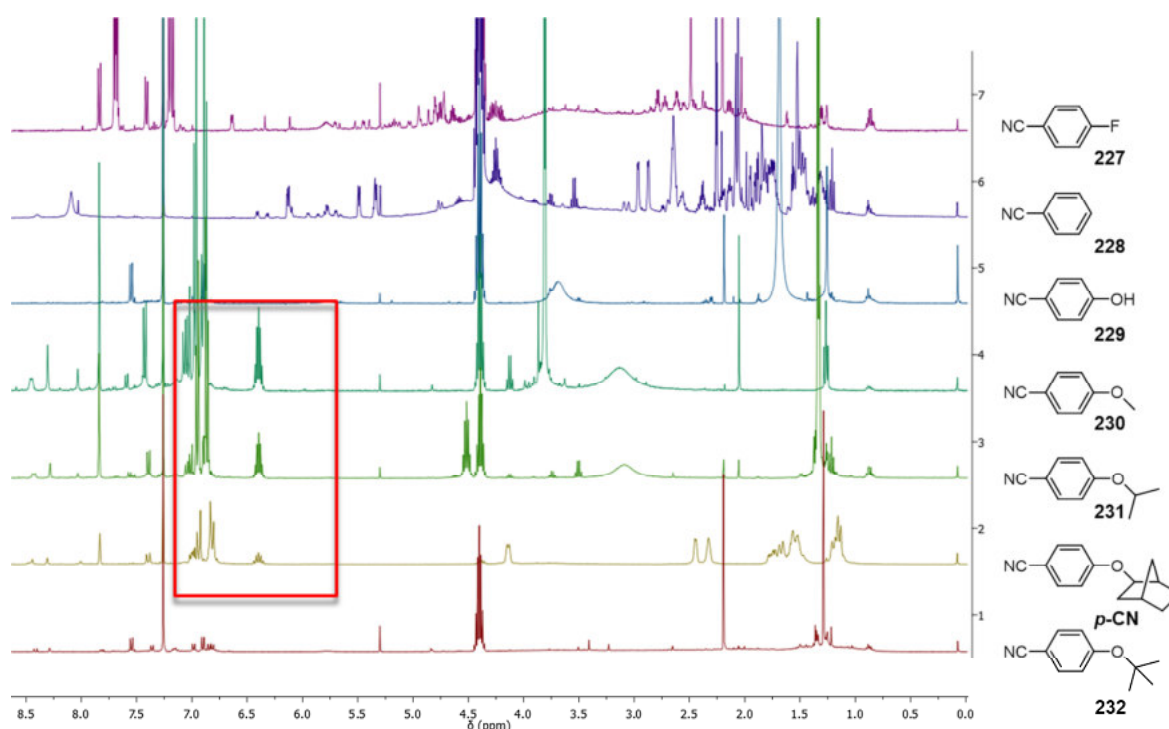


Abbildung 231: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der UV-C-Photolysate aller untersuchten *para*-substituierten Benzonnitril-Derivate **227-233**; lediglich **230**, **231** und *p*-**CN** bilden das HFIP-Imidat, der entsprechende Teil des Spektrums dieser Substrate mit dem charakteristischen Signal ist hervorgehoben

Hieraus lässt sich eine potentielle Erklärung für die Präferenz der Imidatbildung gegenüber der Spaltung der Ether C-O-Bindung ableiten, betrachtet man die relativen Stabilitäten der Alkylradikale, die unter der Annahme entstehen, dass die Etherbindung gebrochen wird.

Entsprechende computerchemische Berechnungen der R-O-Bindungsdissoziationsenergien aller untersuchten Substrate sowie der Radikalstabilisierungsenergien der korrespondierenden Alkylradikale wurden mittels DFT (B3LYP/6-311+G** und M062X/6-311+G**-Niveau) und zudem mithilfe der *complete basis set* (CBS)-Methode CBS-QB3 von Petersson *et al.* durchgeführt (siehe Abschnitt 9.2). In **Abbildung 232** sind die Ergebnisse der Berechnungen graphisch dargestellt.

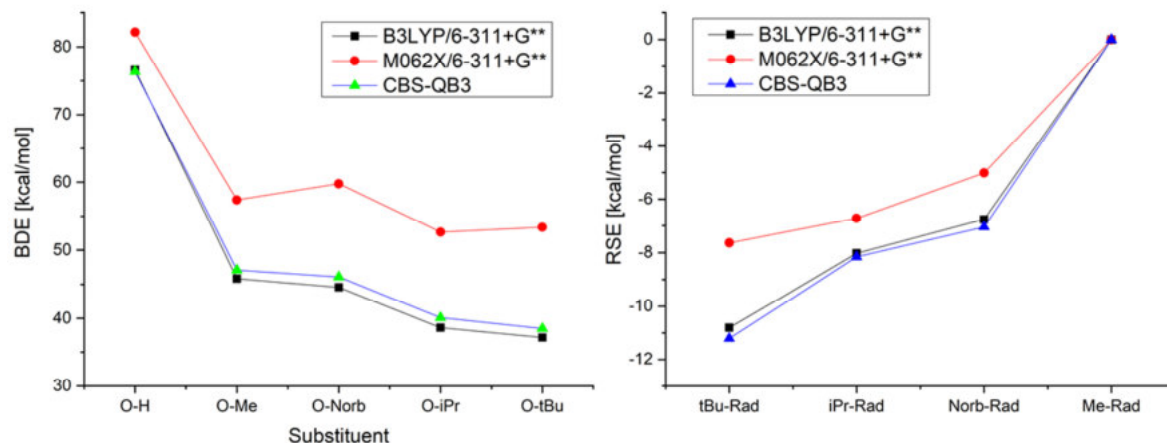


Abbildung 232: computerchemisch berechnete Bindungsdissoziationsenergien (links) und Radikalstabilisierungsenergien (rechts) verschiedener Benzonitril-Derivate

Die erhaltenen Bindungsdissoziationsenergien der O-R-Bindung (R= H, Alkyl) für die Substrate **229-232** und *p*-CN sind in **Tabelle 52** gegeben.

Tabelle 52: computerchemisch berechnete Bindungsdissoziationsenergien in [kcal/mol] bei 298 K

Eintrag	Verbindung	B3LYP/6-311+G**	M062X/6-311+G**	CBS-QB3
1	4- <i>tert</i> -Butoxybenzonitril 232	37.2	53.2	38.5
2	4-Isopropoxybenzonitril 231	38.6	52.6	40.1
3	4-Methoxybenzonitril 230	45.8	57.4	47.1
4	4-Cyanophenol 229	76.6	82.1	76.4
5	<i>p</i> -CN	44.6	59.8	46.1

Radikalstabilisierungsenergien (in Relation zum Methylradikal $\cdot\text{CH}_3$) der korrespondierenden Alkyl-Radikale sind in **Tabelle 53** aufgeführt. Aus den Ergebnissen dieser Berechnungen in Zusammenhang mit den experimentellen Beobachtungen lässt sich schließen, dass der kritische Wert für einen Wechsel der photochemischen Reaktivität zwischen den Werten für R = Isopropyl und R = *tert*-Butyl liegt.

Tabelle 53: Radikalstabilisierungsenergien in [kcal/mol] in Relation zum CH_3 -Radikal bei 298 K

Eintrag	Verbindung	B3LYP/6-311+G**	M062X/6-311+G**	CBS-QB3	calc. from exp. Data ¹⁹⁵	calc. from exp. data ¹⁹⁶

1	<i>tert</i> -Butyl-R	-10.9	-7.6	-11.2	8.3	-9.3
2	Isopropyl-R	-8.0	-6.7	-8.2	6.4	-6.9
3	Methyl-R	0	0	0	0	0
4	Norbornyl-R	-6.8	-5.0	-7.0	-	-

5.3.4 Zusammenfassung

2-Norbornyl-Phenylether **209** wurden im Hinblick auf ihre Eignung zur photochemischen Freisetzung des 2-Norbornyl-Kations **61** untersucht. Dazu wurden mehrere Derivate mit unterschiedlichen Substituenten in *meta*- und *para*-Position des Aromaten hergestellt, spektroskopisch charakterisiert und deren Photoreaktion mit statischen und zeitaufgelösten Verfahren untersucht. Wie auch bei den Oxadiazolinen (siehe Kapitel 4) wurde in einigen Experimenten zudem 1,3,5-Trimethoxybenzol als Abfangreagenz für potentiell gebildete Carbokationen eingesetzt.

Die Verfolgung der statischen Photolyse mithilfe von UV/Vis-Spektroskopie zeigt einen starken Einfluss von Luftsauerstoff auf die Reaktionen, was auf einen hauptsächlich radikalischen Reaktionsmechanismus hindeutet. Die Auswertung der ¹H-NMR-Spektren der Photolysate aus den Experimenten mit TMB in HFIP ergab für *p*-H und *p*-Cl aber, dass sich unter anderem das gesuchte Norbornyl-TMB-Addukt **181** gebildet hatte. Es ist denkbar, dass das 2-Norbornyl-Kation **61** dabei durch SET nach erfolgter homolytischer Bindungsspaltung des Ethers entstanden ist. Der 4-Cyano-substituierte Ether *p*-CN weist ein deutlich anderes Verhalten auf als *p*-H, *p*-Cl und *p*-Me, die Auftragung des Absorptions-Zeit-Verlaufes zeigte eine fast lineare Abnahme. Der 4-NO₂-substituierte Norbornyl-Phenylether reagiert unter den gewählten Versuchsbedingungen dagegen überhaupt nicht.

Aufgrund der Befunde aus den UV/Vis-spektroskopischen Reaktionsverfolgungen wurden *p*-H, *p*-Cl sowie *m*-Cl und *p*-CN für weitere Versuche ausgewählt und die Photolysate mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Beobachtung der Reaktionen anhand ihrer Absorptionsverläufe wurde nicht weiter verfolgt, da eine verlässliche Zuordnung infolge der sich überlagernden Prozesse kaum möglich ist.

Es wurden UV-C-Photolyse-Experimente mit den ausgewählten Phenylethern in HFIP unter aeroben und anaeroben Reaktionsbedingungen in An- und Abwesenheit von TMB durchgeführt. Die Photolysate wurden anschließend auf Produkte ionischer Reaktionspfade überprüft. Vergleichsexperimente erfolgten zudem in Methanol.

Die Photolyse von *p*-H in HFIP ergab *exo*-2-Norborneol **212** als Hauptprodukt der Reaktion. Bei der Photolyse von *p*-H in Gegenwart des Abfangreagenzes TMB entstand, unabhängig davon, ob Sauerstoff zugegen war oder nicht, das Norbornyl-TMB-Addukt **181** zu 37% des Gesamtumsatzes und hatte damit einen erheblichen Anteil am Produktspektrum. Im analogen Versuch mit Methanol bildete sich das Addukt nicht. Ausgehend von den Chlor-substituierten Ethern wurde

ebenfalls das TMB-Addukt gefunden. Die Photolyse von **p-Cl** ergab 22% des Abfangprodukts in Gegenwart von Sauerstoff sowie 32% bei Sauerstoffausschluss und damit insgesamt etwas weniger als mit dem unsubstituierten Derivat, möglicherweise auch bedingt durch die Nebenreaktionen an der Chlor-substituierten Position des Aromaten (vgl. 5.3.2.2.). Ohne Additiv bildete sich der Norbornyl-HFIP-Ether **185**, dies jedoch nur in der sauerstoffhaltigen Probe, nicht mit der entgasten Probenlösung. Unter anaeroben Reaktionsbedingungen wurden keine Produkte nachgewiesen, die auf ionische Intermediate hindeuten. Bei den Vergleichsexperimenten in Methanol konnte, wie zuvor mit **p-H**, keine Fragmentierung der Etherbindung beobachtet werden.

Anders als auf Grundlage von Literaturdaten erwartet, fragmentierte der 4-Cyano-substituierte Norbornyl-Phenylether nicht. Stattdessen reagierte dieses Derivat mit dem Lösungsmittel HFIP unter Bildung eines Imidats **225**. Dieses unerwartete Reaktionsverhalten wurde experimentell und computerchemisch weiterführend untersucht. Eine Reihe chemisch ähnlicher Substrate mit variierenden Substituenten in *para*-Position zur Nitrilgruppe wurde unter denselben Reaktionsbedingungen photolysiert wie **p-CN**. Es zeigten *p*-Methoxybenzonnitril und *p*-Isopropoxybenzonnitril dieselbe Art von Reaktivität, während *p-tert*-Butoxybenzonnitril kein Imidat bildete. Ebenso wenig konnte bei der Photolyse von *p*-Cyanophenol, *p*-Fluorbenzonnitril oder Benzonnitril die Entstehung eines Imidats nachgewiesen werden. Computerchemisch berechnete Bindungsdissoziationsenergien sowie die Radikalstabilisierungsenergien der korrespondierenden Alkyl-Radikale ermöglichen eine Erklärung des beobachteten Sachverhalts. Demnach findet ein Wechsel in der photochemischen Reaktivität zwischen den Werten für $R_{\text{alkyl}} = \text{Isopropyl}$ und $R_{\text{alkyl}} = \text{tert-Butyl}$ statt.

Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente deuten insgesamt darauf hin, dass die Wahl des Lösungsmittels das entscheidende Kriterium für die Existenz der gewünschten ionischen Intermediate ist. Anders als experimentelle Studien aus der Literatur für andere Lösungsmittel nahelegen, reagieren in HFIP nicht bevorzugt 4-Cyano-substituierte Alkylphenylether-Derivate unter Beteiligung ionischer Reaktionspfade, die größte Menge des Norbornyl-Abfangproduktes wurde hier mit dem unsubstituierten Ether **p-H** gebildet.

5.4 LFP-Experimente

Mit dem Ziel, zeitaufgelöste Informationen über den Fragmentierungsprozess der Phenylether zu gewinnen, wurden Nanosekunden-Laserflashphotolysen mit dem unsubstituierten System **p-H**, sowie den 4-Chloro- und 4-Cyano-substituierten Derivaten **p-Cl** und **p-CN** durchgeführt. Dazu wurde eine Stammlösung des jeweiligen Ethers in HFIP hergestellt (10 mmol/L), von der jeweils ein Aliquot entnommen und um den Faktor 10 verdünnt wurde, um die Probenlösung herzustellen. Als Anregungswellenlänge wurde, wie zuvor in den statischen Photolyse-Experimenten, 266 nm gewählt. Betrachtet wurde der Spektralbereich von 270-450 nm und eine Zeitspanne von 0-3.6 μs nach dem Anregungspuls.

5.4.1 *p*-CN, Cyano-substituiert

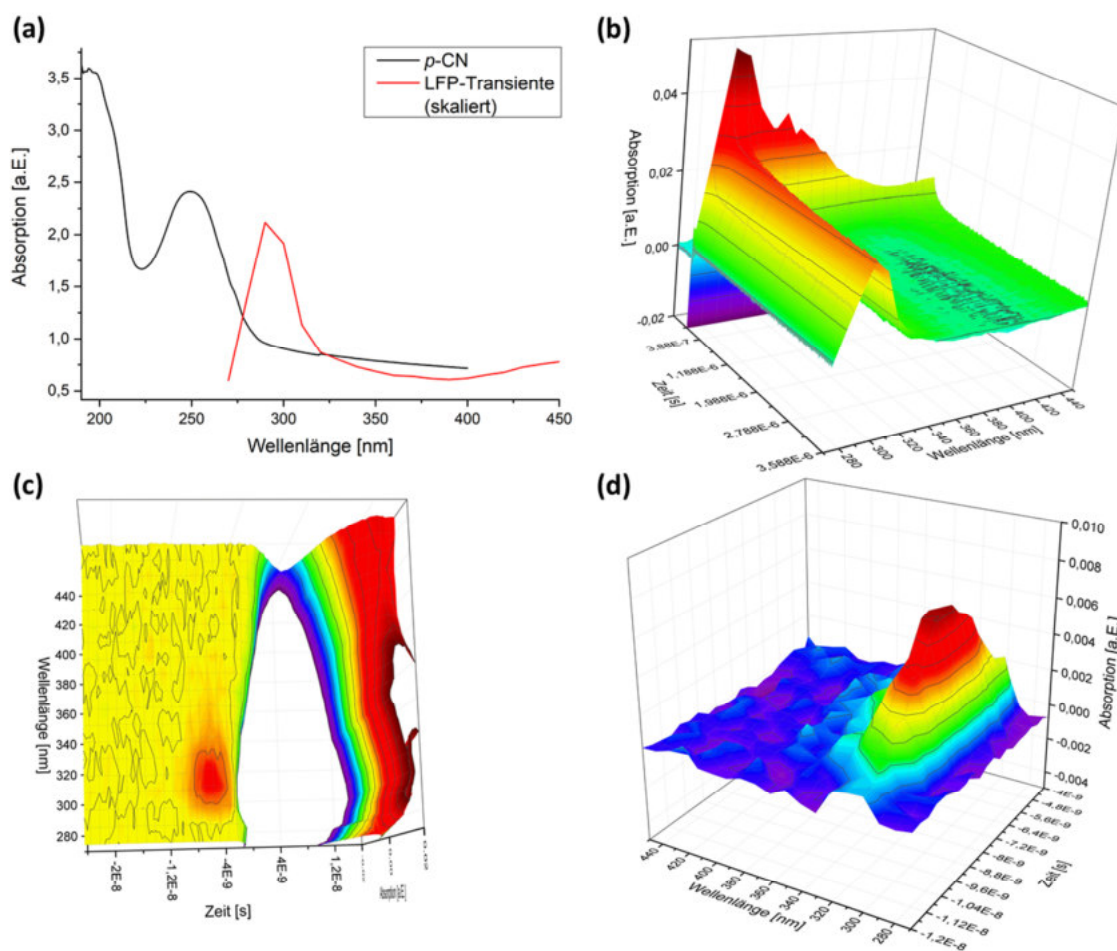


Abbildung 233: Ergebnisse der LFP von *p*-CN in HFIP bei Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$: (a) Superposition des transienten Absorptionsspektrums mit dem UV/Vis-Spektrum der Ausgangsverbindung; (b) zeitaufgelöste Darstellung der Absorptionsentwicklung bis $3.6 \mu\text{s}$ nach Anregung; (c) Absorptionsverhalten der Probe in der Umgebung des durch den Laserpuls verursachten *bleach*; (d) Absorptionsaktivität vor dem Anregungspuls in vergrößerter Darstellung

Nach Anregung der Probe durch den Laserpuls wird eine transiente Absorption beobachtet, die ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$ aufweist (**Abbildung 233**). Nach einer anfänglichen exponentiellen Abklingphase der initialen Absorptionsintensität ist etwa im Bereich von 270-330 nm eine auf der Zeitskala des Experiments persistente Absorptionsbande zu beobachten. Die durch den Laserpuls induzierte chemische Reaktion des Phenylethers führt möglicherweise zur Bildung eines ebenfalls UV-aktiven Produkts, das sich zunächst noch in einem angeregten Zustand befindet und dann in den Grundzustand zurückkehrt. Überlagert werden die gemessenen Kinetiken von einer Art Oszillation in Zusammenhang mit einer wellenlängenabhängigen UV-Aktivität schon vor dem Laserpuls, wie in **Abbildung 233** zu sehen ist. Das Absorptionsmaximum dieser Aktivität liegt bei $x = 7,6 \cdot 10^{-9} \text{ s}$, $y = 300 \text{ nm}$, $z = 0,0074 \text{ Abs}$. Ähnliches wurde bereits zuvor beobachtet, wenn die eingesetzten Precursor aromatische Gruppen enthielten. Möglicherweise wird hier alleine durch die XBO-Probenlampe des Spektrometers eine UV-Aktivität ausgelöst. Der Wellenlängenbereich, in welchem diese Aktivität beobachtet wird, ist mit dem nach dem Puls sichtbaren breiten Absorptionsmaximum etwa identisch.

Um zu überprüfen, ob das beobachtete Absorptionsmaximum tatsächlich dem (oder einem) Produkt der Photoreaktion von **p-CN** zuzuordnen ist, wurden UV-Spektren der LFP-Probenlösung vor und nach dem Experiment aufgenommen und zusätzlich mit den Spektren der statischen Photolyse des Precursors verglichen.

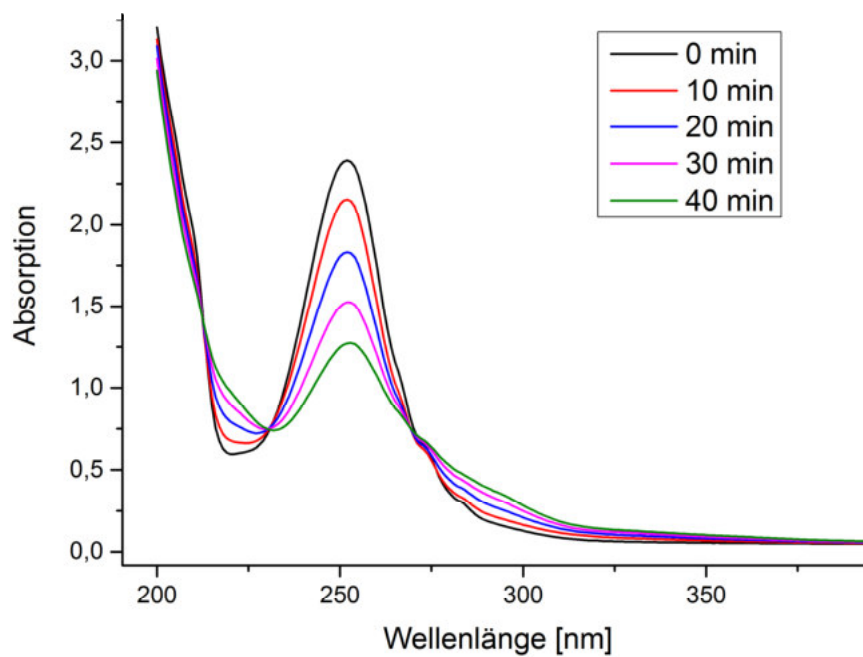


Abbildung 234: UV-Vis-spektroskopische Verfolgung der statischen Photolyse von **p-CN** in einem Gemisch aus HFIP und Acetonitril im Verhältnis 2 : 1; UV-Lampen mit $\lambda_{\max} = 254$ nm; der Umsatz ist nach 40 min Reaktionszeit noch unvollständig

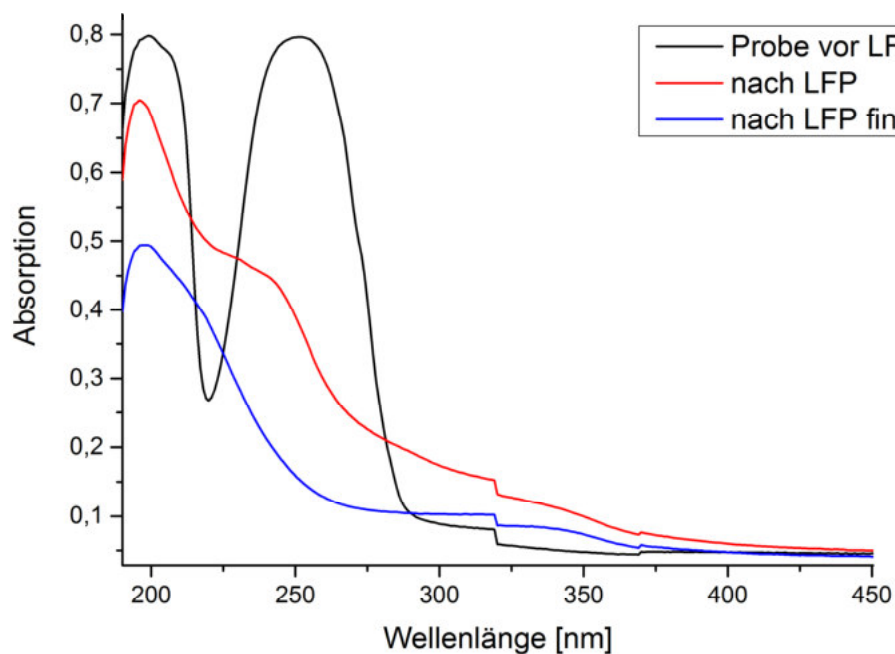


Abbildung 235: UV-Spektrum einer 0.1 mM Lösung von **p-CN** in HFIP vor und nach der LFP bei $\lambda_{\text{pump}} = 266$ nm (in Laser-Küvette); trotz der mäßigen Qualität der Spektren (die „Stufen“ sind auf gerätespezifische Lampenwechsel des Spektrometers zurückzuführen, die verbreiterten Maxima sind vermutlich eine Folge der verwendeten vierseitig durchlässigen Quarzküvette) lässt sich vermuten, dass dieselbe Reaktion beobachtet wurde, wie bei der statischen Photolyse

Tatsächlich ist bei fortschreitender photochemischer Umsetzung des Phenylethers das Wachstum einer Bande in diesem Bereich zu beobachten, allerdings lässt sich dabei kein eindeutiges Maximum identifizieren. Der Vergleich mit den UV/Vis- und NMR-spektroskopischen Daten der statischen Photolyse legt die Vermutung nahe, dass die beobachtete Absorptionsbande bei der LFP des 4-Cyano-substituierten Ethers mit der Bildung des Imidats (vgl. Abschnitt 5.3.3) zusammenhängt. Die Tatsache, dass nur ein Maximum im zeitaufgelösten Spektrum zu sehen ist, steht zudem im Einklang mit der Feststellung, dass bei diesem *precursor* keine Spaltung der Etherbindung stattfindet und folglich auch kein freies 4-Cyanophenol und dessen Folgechemie beobachtet werden kann.

Nimmt man an, dass die Bildung des Imidats **225** im Sinne einer Pinner-Reaktion passiert, ist es sehr wahrscheinlich, dass es sich bei der beobachteten Spezies um das kationische Intermediat **234** handelt (vgl. **Abbildung 236** oben).¹⁹⁷ Die UV/Vis-Spektren von Phenylether **p-CN**, Imidat **225** und protoniertem Intermediat **234** wurden mittels TD-DFT computerchemisch berechnet und sind in **Abbildung 236** zu sehen. Die Lage des Absorptionsmaximums des kationischen Intermediats liegt etwas höher als die experimentell beobachtete Bande, allerdings ist hierbei dringend zu berücksichtigen, dass der angenommene Mechanismus explizite Wechselwirkungen mit dem protischen Lösungsmittel HFIP beinhaltet, die bei Verwendung des (impliziten) PC-Modells zur Simulation der Lösungsumgebung nicht abgebildet werden können. Dies gilt insbesondere für das kationische Intermediat. Die Bestimmung des Maximums der Transiente ist überdies aufgrund der großen Schrittzahl von 10 nm ebenfalls ungenau. Es erscheint somit als plausible Erklärung, dass die transiente Absorption im LFP-Spektrum dem protonierten Imidat **234** zuzuordnen ist.

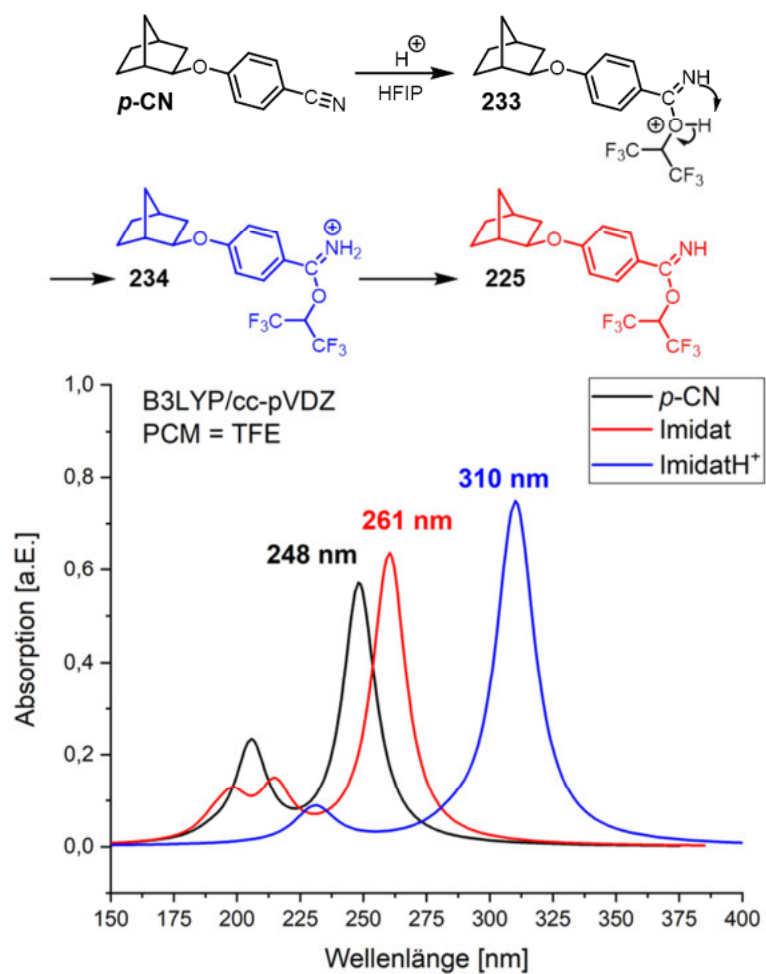


Abbildung 236: angenommener Mechanismus der Bildung des Imidats **225** im Sinne einer Pinner-Reaktion (oben) sowie mittels TD-DFT computerchemisch berechnete Absorptionsspektren der beteiligten Spezies unter Angabe der Absorptionsmaxima (theor. Niveau: B3LYP/cc-pVDZ, PCM=TFE)

5.4.2 *p*-H, unsubstituiert

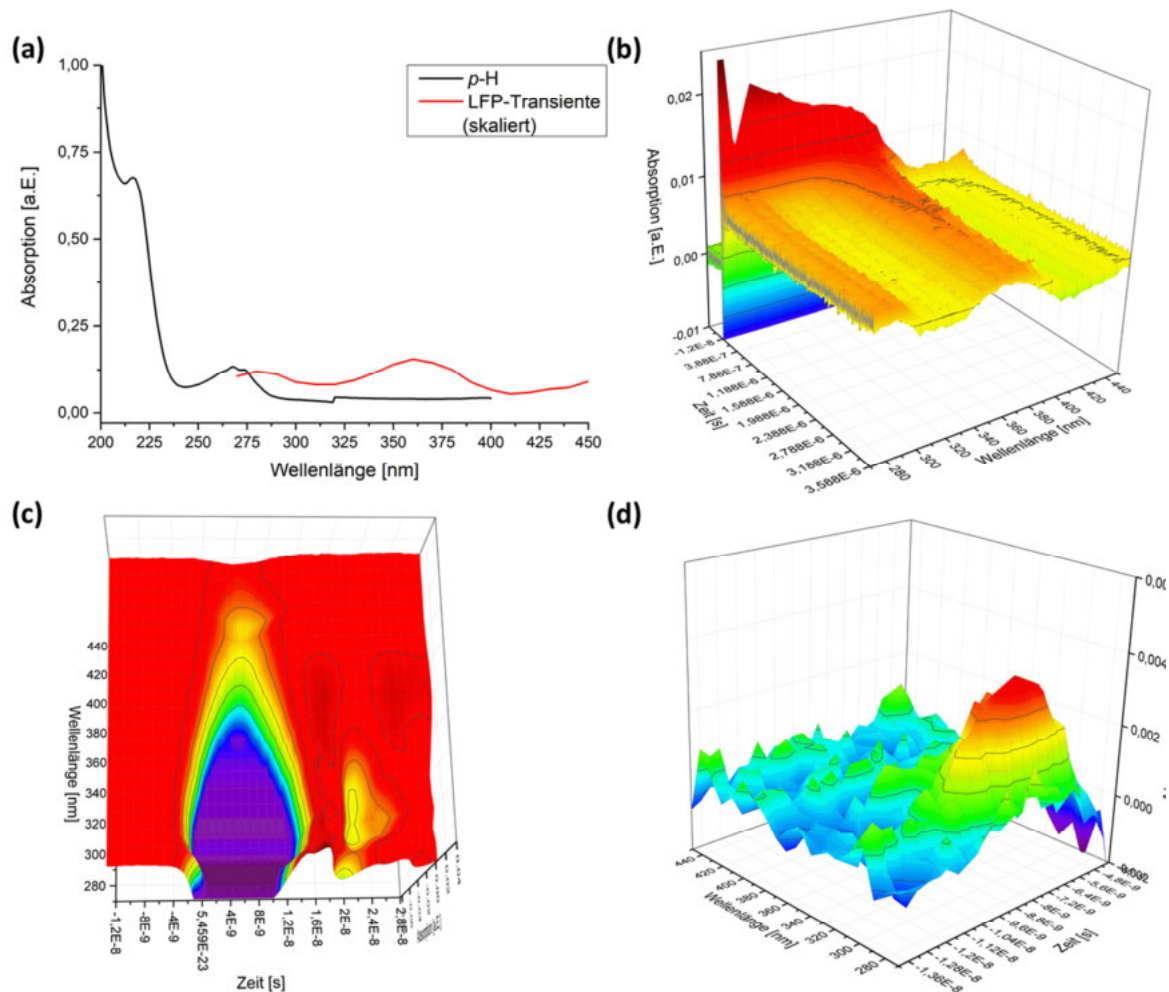


Abbildung 237: Ergebnisse der LFP von *p*-H in HFIP bei Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm: (a) Superposition des transienten Absorptionsspektrums mit dem UV/Vis-Spektrum der Ausgangsverbindung; (b) zeitaufgelöste Darstellung der Absorptionsentwicklung bis 3.6 μs nach Anregung; (c) Absorptionsverhalten der Probe in der Umgebung des durch den Laserpuls verursachten *bleach*; (d) Absorptionsaktivität vor dem Anregungspuls in vergrößerter Darstellung

Nach der Anregung der Probe mit $\lambda_{\text{pump}} = 266$ nm ist etwa im Bereich von 270 bis 290 nm ein im Vergleich zu *p*-CN deutlich schwächer ausgeprägtes Absorptionsmaximum zu sehen. Ein zweites, breiteres Maximum etwas höherer Intensität findet sich jedoch zusätzlich zwischen 330 und 390 nm. Wie auch im Falle des Cyanophenyl-Precursors bleiben die Maxima nach einer anfänglichen exponentiellen Abklingphase der Absorptionsintensität auf der Zeitskala des Experiments bestehen. Während diese anfängliche, kurzlebige Absorption einem elektronisch angeregten Zustand der Ausgangsverbindung zuzuordnen ist, handelt es sich bei der Bande im Bereich von 300-400 nm höchstwahrscheinlich um das infolge des homolytischen Bruchs der Ether-Alkylbindung gebildete Phenoxy-Radikal, wie der Vergleich mit experimentellen Resultaten aus der Literatur nahelegt.¹⁹³ Insgesamt ist die Absorptionsaktivität des unsubstituierten Precursors *p*-H bei gleicher Konzentration der Probenlösung deutlich geringer als die des *p*-CN-substituierten Derivats. Allerdings findet sich auch hier eine wellenlängenabhängige Aktivität bei negativen Zeiten, also vor dem Pump-Puls. Die Lage des Absorptionsmaximums dieser Aktivität ist identisch

mit dem für **p-CN** beobachteten Maximum ($x = 7,6 \cdot 10^{-9}$ s, $y = 300$ nm, $z = 0,0074$ Abs), wobei hier die Intensität entsprechend geringer ist als bei **p-CN**.

Bei der statischen Photolyse von Phenol mit UV-C-Lampen wurden ähnliche Absorptionsbanden beobachtet. Phenol selbst absorbiert etwa im Bereich der transienten Absorption bei niedrigerer Wellenlänge, zudem wird bei fortschreitender Bestrahlung die Entstehung einer breiten Absorptionsbande mit $\lambda_{\max} \approx 358$ nm beobachtet. Diese liegt in der Region des zweiten in der LFP gefundenen Maximums. Das legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der beobachteten Absorption tatsächlich um die durch Photolyse des Ethers freigesetzte Phenol-Komponente und deren Folgechemie handelt.

5.4.3 **p-Cl**, Chlor-substituiert

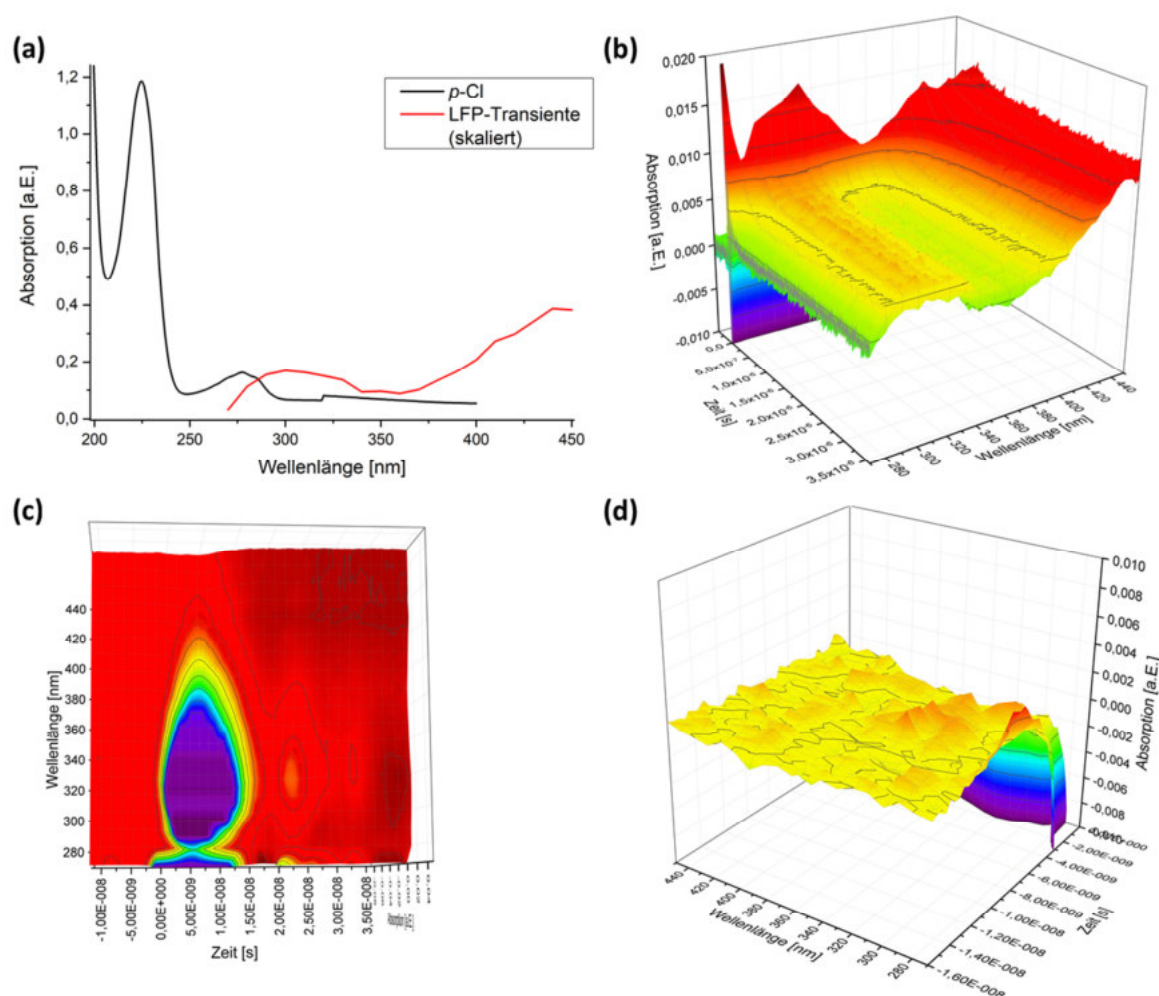


Abbildung 238: Ergebnisse der LFP von **p-Cl** in HFIP bei Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm: (a) Superposition des transienten Absorptionsspektrums mit dem UV/Vis-Spektrum der Ausgangsverbindung; (b) zeitaufgelöste Darstellung der Absorptionsentwicklung bis $3,6 \mu\text{s}$ nach Anregung; (c) Absorptionsverhalten der Probe in der Umgebung des durch den Laserpuls verursachten *bleach*; (d) Absorptionsaktivität vor dem Anregungspuls in vergrößerter Darstellung

Auch bei dem **p-Chlor**-substituierten Precursor **p-Cl** werden im betrachteten Wellenlängenbereich mehrere Absorptionsmaxima im zeitaufgelösten LFP-Spektrum beobachtet. Im Gegensatz zum unsubstituierten Phenylether **p-H** ist die Intensität der Absorption besonders groß bei höheren Wellenlängen im Bereich um 440-450 nm und vermutlich darüber hinaus, was dafür spricht, dass

sich neben dem durch Homolyse der O-R-Bindung entstehenden 4-Chloro-Phenoxy-Radikal weitere Reaktionsprodukte bilden. Ein weiteres Maximum findet sich bei $\lambda_{\text{max}} = 300$ nm. Auffälligerweise ist die überlagernde Oszillation, die sowohl bei *p*-CN als auch bei *p*-H beobachtet wurde, bei diesem Precursor weniger stark ausgeprägt. Ebenso tritt die zuvor diskutierte Aktivität vor dem Laserpuls bei dem Phenylether mit 4-Chlor-Substituenten nur bei 270 nm in nennenswertem Maße auf, also in unmittelbarer Nähe der Wellenlänge des Pump-Pulses. Auch nach dem Puls ist die Oszillation bei dieser Wellenlänge extrem stark. Beim Vergleich der drei Ether ist zu bemerken, dass das Ausmaß der Absorptionsaktivität vor dem Anregungspuls von *p*-CN über *p*-H zu *p*-Cl abnimmt und somit mit der Lage der Absorptionsbanden in den Ausgangsverbindungen korreliert. Das Maximum $\lambda_1 = 252$ nm des 4-CN-substituierten Ethers liegt im Vergleich am niedrigsten, das 4-Cl-Derivat weist dagegen mit $\lambda_1 = 283$ nm die stärkste Rotverschiebung auf. Der unsubstituierte Phenylether *p*-H liegt mit $\lambda_1 = 273$ nm dazwischen. Das unterstützt die Vermutung, dass es sich dabei um ein Resonanzphänomen mit der verwendeten Probenlampe des LFP-Spektrometers handelt, da es offensichtlich wellenlängenabhängig ist.

Auch hier werden Übereinstimmungen mit dem Absorptionsverlauf der statischen UV-C-Photolyse von 4-Chlorophenol beobachtet. So bildet dabei sich eine sehr breite Bande mit einer ausgeprägten Absorption über 400 nm hinaus. Dies ist vermutlich die Folge der Bildung mehrerer Photoprodukte, deren Spektren sich überlagern. Durch die labile C-Cl-Bindung ergeben sich für 4-Chlorophenol im Vergleich zum unsubstituierten Analogon zusätzliche Reaktionsmöglichkeiten (**Abbildung 239**, siehe auch Abschnitt 5.3.2.2).^{198,199}

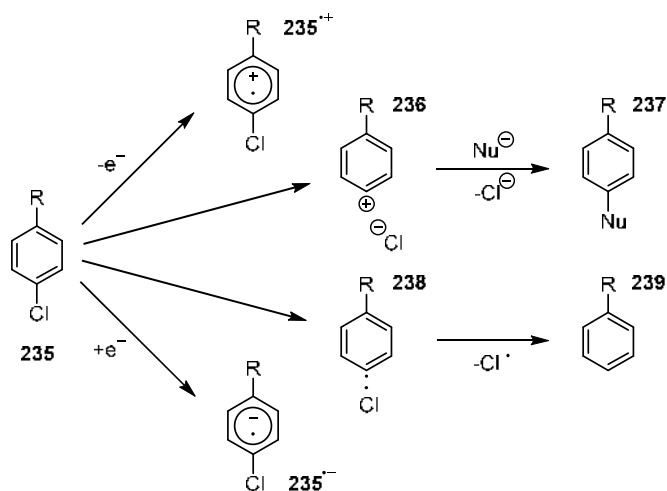


Abbildung 239: einige potentielle Reaktionspfade unter Beteiligung der Ar-Cl-Bindung des 4-Chloro-substituierten Phenylethers; neben den möglichen Folgeprodukten einer homo- oder heterolytischen Spaltung dieser Bindung ist auch die Entstehung von Radikalkationen oder -Anionen denkbar

5.4.4 Vergleich der LFP-Experimente und kinetische Auswertung

Eine Überlagerung der transienten Absorptionsspektren aller drei *precursor*-Verbindungen ist in **Abbildung 240** dargestellt. In **Tabelle 54** finden sich die zu den jeweiligen Absorptionsmaxima gehörigen kinetischen Daten. Die Zerfallskinetiken wurden nach erster Ordnung betrachtet und mithilfe monoexponentieller Funktionen angepasst. Die Geschwindigkeitskonstanten und Lebensdauern der Bildungsprozesse konnten aufgrund der schlechten Datenqualität zu frühen

Zeiten nicht ermittelt werden, was vor allem mit der zuvor beschriebenen überlagernden Oszillation zusammenhängt. Allerdings wurden die Zeitpunkte bestimmt, zu denen jeweils die maximale Absorptionsintensität erreicht wurde, bzw. der Zerfallsprozess beginnt. Dies geschieht bei allen Verbindungen und betrachteten Absorptionsmaxima mit Ausnahme von λ_2 bei **p-Cl** 32-34 ns nach dem Anregungspuls. Die hohe Übereinstimmung dieser Werte für alle drei *precursor*-Verbindungen deutet darauf hin, dass hier unter den gewählten experimentellen Bedingungen die Grenze der Zeitauflösung mit der verwendeten Methode liegt und die tatsächlichen Bildungsprozesse deutlich schneller ablaufen. Lediglich λ_2 von **p-Cl** erreicht die maximale Intensität erst nach etwa 64 ns und somit recht genau nach der doppelten Zeit. Es handelt sich dabei also möglicherweise um einen langsamer ablaufenden Folgeprozess der Fragmentierung.

Die mittlere Lebensdauer der angeregten Zustände bei λ_1 reicht von 0.15 bis 0.29 μs , bei den im Falle von **p-H** und **p-Cl** beobachteten zweiten Absorptionsbanden höherer Wellenlängen ist diese etwa 3-4 mal so groß.

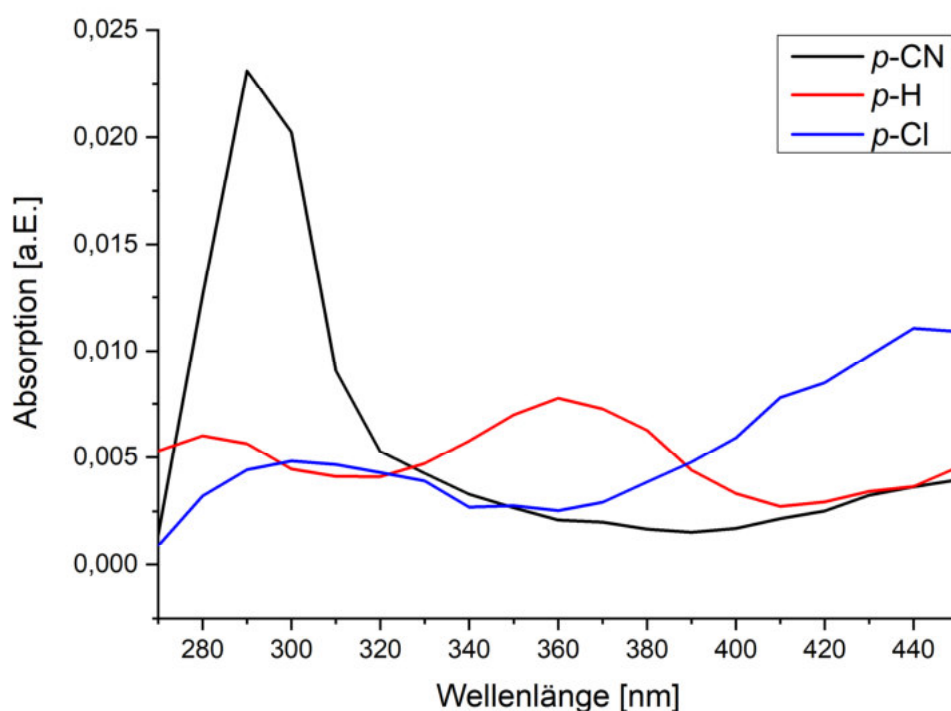


Abbildung 240: transiente Absorptionsspektren der LFP-Experimente aller drei *precursor*-Verbindungen im Vergleich

Tabelle 54: kinetische Daten der LFP-Experimente aller drei *precursor*-Verbindungen bei den beobachteten Maxima

	λ_1 [nm]	k [s^{-1}], Zerfall	τ [μs]	λ_2 [nm]	k [s^{-1}], Zerfall	τ [μs]
p-CN	290	$6.62 \cdot 10^6$ ($R^2=0.820, s=1.03 \cdot 10^5$)	0.15	-	-	-
p-H	280	$3.45 \cdot 10^6$ ($R^2=0.310, s=1.88 \cdot 10^5$)	0.29	360	$1.10 \cdot 10^6$ ($R^2=0.891, s=1.09 \cdot 10^4$)	0.91
p-Cl	300	$5.24 \cdot 10^6$ ($R^2=0.737, s=1.28 \cdot 10^5$)	0.19	440	$1.30 \cdot 10^6$ ($R^2=0.558, s=3.11 \cdot 10^4$)	0.77

	Abs.max nach	Abs.max nach
p-CN	3,4*10-8 s (34 ns)	- -
p-H	3,2*10-8 s (32 ns)	3,2*10-8 s (32 ns)
p-Cl	3,4*10-8 s (34 ns)	6,4*10-8 s (64 ns)

Wie die Vergleiche mit Kontrollversuchen in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt haben, wurden bei **p-H** und **p-Cl** angeregte Zustände der Phenolkomponente und deren Folgeprodukte beobachtet. Die Bildung derselben, also der Fragmentierungsprozess des *precursors*, läuft allerdings zu schnell ab, um mit der verwendeten Methode verfolgt zu werden. Anders verhält es sich beim 4-Cyano-substituierten Analogon **p-CN**, das unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht wie die anderen beiden Ether fragmentiert, sondern stattdessen ein Imidat mit dem Lösungsmittel ausbildet.

6. Synthese einer photolabilen Vorläufer-Verbindung zum tertiären Kation 242

Die komplementäre experimentelle Untersuchung von Bifurkationen durch *in-situ*-Freisetzung der carbokationischen Spezies mithilfe geeigneter Vorläufer-Verbindungen in Ergänzung zu den existierenden theoretischen Studien ist ein Hauptziel dieser Arbeit. Es konnte in Kapitel 4.7 bereits gezeigt werden, dass die im Zuge der Photofragmentierung von Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen entstehenden *endo*-Diazonium-Ionen in der Lage sind, den Bifurkationsvorgang, der mit den diskutierten sekundären Carbokationen Fenchyl, Bornyl und Norbornyl in Zusammenhang steht, abzubilden. Der Dissoziationsvorgang des Diazonium-Ions tritt dabei an die Stelle des Umlagerungsschrittes der im Bornylpyrophosphat-Biosynthese-Netzwerk der Bildung dieser sekundären Kationen vorausgeht. Nicht berücksichtigt wird dabei allerdings, welchen Einfluss dieser Umlagerungsschritt möglicherweise auf die Selektivität der Folgeprozesse hat. Das in **Abbildung 241** gezeigte *precursor*-Molekül soll es ermöglichen, das Fenchyl-Kation in einem Umlagerungsschritt zu bilden, nachdem das Carbokation durch Abspaltung einer geeigneten photolabilen Abgangsgruppe freigesetzt wurde.

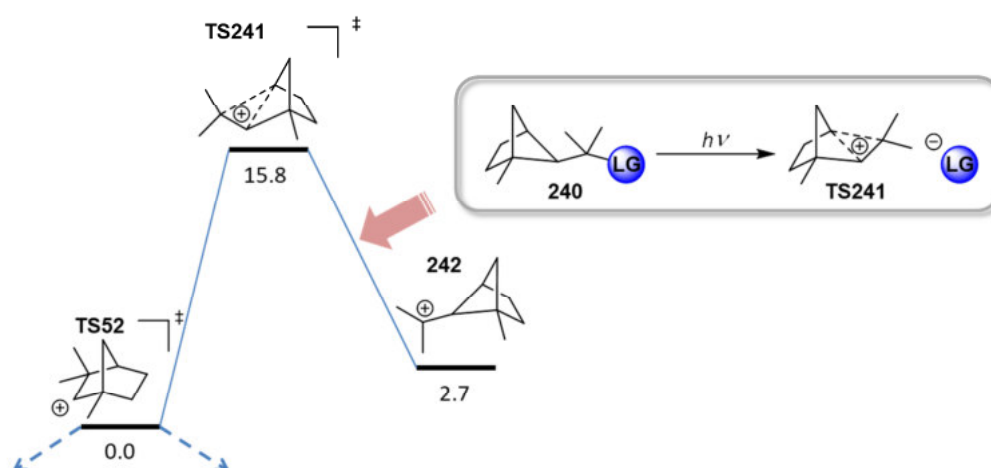


Abbildung 241: Funktionsprinzip der geplanten *precursor*-Verbindung **240** zur Untersuchung der mit dem Fenchyl-Kation **TS52** assoziierten Bifurkation

Die Retrosynthese zum Aufbau des carbozyklischen Gerüsts ist in **Abbildung 242** zu sehen.

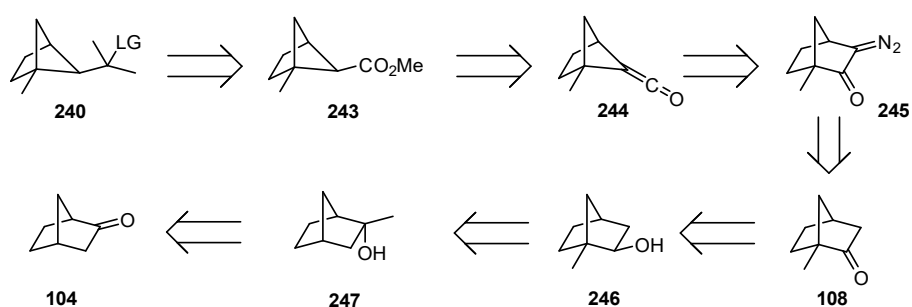


Abbildung 242: Retrosynthese der Darstellung von Vorläufer-Verbindung **240** ausgehend von Norcampher **104**

In vorangegangenen Versuchen wurde das bicyklische Gerüst durch Diels-Alder-Cycloaddition von Methylcyclopentadien und 2-Chloracrylonitril aufgebaut und das Keton **108** durch basische Hydrolyse der Cycloaddukte und anschließende katalytische Hydrierung hergestellt.²⁰⁰ Diese Vorgehensweise erwies sich allerdings als wenig effizient. Stattdessen wurde hier die Syntheseroute von Wendeborn *et al.* verwendet, bei der Norcampher **104** als Ausgangsverbindung zunächst methyliert und anschließend durch Wagner-Meerwein-Umlagerung und Oxidation in das gewünschte 1-Methyl-norbornan-2-on **108** überführt wird.^{201,202} Die Ringverkleinerung sollte über die Darstellung eines α -Diazoketons **245** und eine photochemisch induzierte Wolff-Umlagerung stattfinden. Methylester **243** wird dabei durch die Reaktion des entstandenen Ketens **244** mit dem Lösungsmittel gebildet. Die Grignard-Reaktion mit Methylmagnesiumbromid liefert schließlich das Gerüst der Zielverbindung in Form eines Alkohols **240**. Der letzte Schritt besteht darin, eine geeignete Abgangsgruppe für die jeweiligen photochemischen Experimente zu identifizieren.

6.1 Synthese

Das Gerüst der Zielverbindung konnte in neun Syntheseschritten erfolgreich aufgebaut werden. Nachfolgend sind die einzelnen Syntheseabschnitte beschrieben.

6.1.1 Synthese von 1-Methyl-norbornan-2-on und 1-Methyl-norbornan-2,3-dion

Die Darstellung des methylierten Ketons **108** und die anschließende Synthese des Diketons **249** erfolgten nach der von Wendeborn *et al.* beschriebenen Synthesestrategie, wobei diese zum Teil modifiziert wurde.²⁰¹ So wurde die Swern-Oxidation des Alkohols **246** zum Keton **108** durch eine IBX-Oxidation ersetzt. Die verwendete Syntheseroute bis zum Diketon ist in **Abbildung 243** dargestellt.

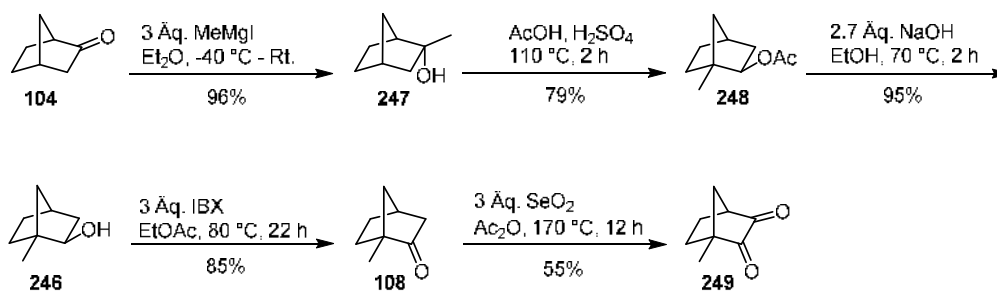


Abbildung 243: Darstellung von Diketon **249** ausgehend von Norcampher **104** mithilfe der modifizierten Wendeborn-Syntheseroute

Keton **108** wurde so in vier Stufen mit einer Ausbeute von **61%** erhalten. Wurden jeweils die Rohprodukte der einzelnen Synthesen ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt und nur das Keton **108** gereinigt, konnte die Ausbeute sogar auf **78%** gesteigert werden. Damit wurde gegenüber den Literaturangaben (42%) eine deutliche Verbesserung erzielt.²⁰¹

Die Methylierung von Norcampher **104** erfolgte mit Methylmagnesiumiodid in Diethylether. Der resultierende tertiäre Alkohol **247** wurde dann durch Refluxieren in Eisessig unter Zusatz von Schwefelsäure in einer Wagner-Meerwein-Umlagerung in 1-Methyl-2-norbornylacetat **248** überführt.^{202,203} Es folgte die Hydrolyse desselben zum Alkohol **246** und anschließende Oxidation zum Keton **108**. Dabei wurde zunächst die von Wendeborn vorgeschlagene Swern-Oxidation durchgeführt, allerdings gelang es nicht, das Rohprodukt vollständig von Verunreinigungen zu befreien, weshalb die IBX-Oxidation als alternative Strategie geprüft wurde. Dazu wurde eine Arbeitsvorschrift von More und Finney verwendet²⁰⁴, das Reagenz wurde nach Frigerio *et al.* hergestellt.²⁰⁵ Der Alkohol **246** wurde in Gegenwart von IBX in Ethylacetat auf 80 °C erhitzt und unter Rückflusskühlung gerührt. Nicht nur konnte so der Umsatz maßgeblich verbessert werden, die IBX-Oxidation hat, neben den milden Reaktionsbedingungen, zudem den Vorteil, dass das Reagenz aufgrund seiner Unlöslichkeit im verwendeten Lösungsmittel durch eine simple Filtration vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden kann. Auf diese Weise lassen sich Ausbeuteverluste minimieren.

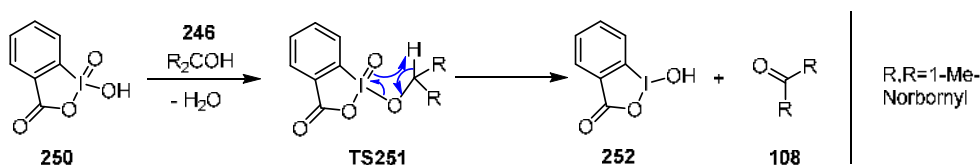


Abbildung 244: Reaktionsmechanismus der IBX-Oxidation von Alkoholen²⁰⁶ am Beispiel von **246**^{204,207}

Die Selenoxid- oder Riley-Oxidation²⁰⁸ zum Diketon **249** ist ein kritischer Schritt, was bereits anhand der von Wendeborn angegebenen Literatursausbeute von 33% ersichtlich ist.²⁰¹ Unglücklicherweise finden sich dort weder genaue Angaben zu den exakten experimentellen Bedingungen, insbesondere was die Aufarbeitung betrifft, noch Verweise auf entsprechende Literatur. Die Riley-Oxidation wurde daher nach einer Vorschrift von Xiong *et al.* durchgeführt.^{209,210} Dabei zeigte sich, dass der Umsatz verbessert werden konnte, wenn nach einiger Reaktionszeit erneut Selenoxid zugegeben wurde. Problematisch war allerdings die Aufarbeitung und Reinigung des Diketons. Das bei der Reaktion gebildete Selen lässt sich nur sehr schwer abtrennen und auch eine destillative Reinigung wird dadurch erschwert, dass Selen zu Sublimation neigt. Dennoch konnte die Ausbeute bei diesem Syntheseschritt gegenüber der Literatursausbeute um mehr als 20% gesteigert werden.

6.1.2 Synthese des Diazoketons

Ausgehend von Diketon **249** wurde α -Diazoketon **245** in zwei Schritten dargestellt. Dazu wurde zunächst das Monotosylhydrazon **253** synthetisiert, dessen basische Hydrolyse das Diazoketon mit einer Ausbeute von bis zu **83%** lieferte (Abbildung 245).^{211,212}

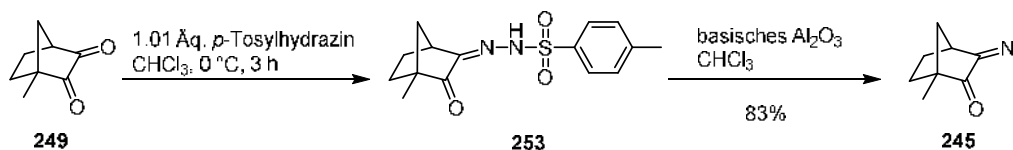


Abbildung 245: Darstellung des Diazoketons **245** ausgehend von Diketon **249** durch Umsatz zum Monotosylhydrazon **253** und anschließende basische Hydrolyse

6.1.3 Wolff-Umlagerung und Synthese des Alkohols

Um die gewünschte Ringverkleinerung zu erreichen, wurde eine photochemische Wolff-Umlagerung des α -Diazoketons **245** durchgeführt.^{213–216} Das dabei gebildete Keten **244** reagiert *in situ* mit dem Lösungsmittel und bildet den entsprechenden Ester **243-ⁱPr** als Gemisch zweier Epimere (**Abbildung 246**).

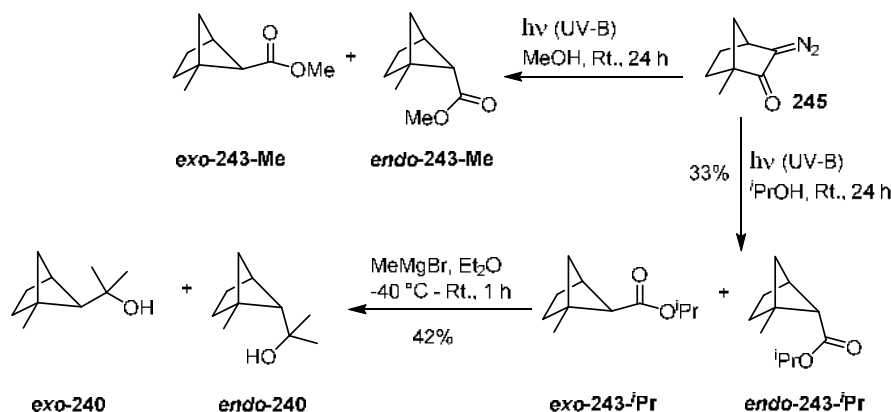


Abbildung 246: Wolff-Umlagerung von Diazoketon **245** und Darstellung der Zielverbindung **240** durch Grignard-Methylierung

Laut Gibson und Erman entstand der *endo*-Ester bei Photolyse von **245** in Methanol zu 90%, mit α -Diazonorcampher wurde das *endo*-Isomer ebenfalls im Überschuss gebildet.^{214,217} In wässrigem Dioxan betrug das Verhältnis der resultierenden Carbonsäuren allerdings lediglich noch 56 : 44.²¹⁴ Gänzlich umgekehrt verhält es sich bei der Photolyse von α -Diazocampher, bei der das *exo*-Isomer die Hauptkomponente darstellt.²¹³ Es besteht folglich eine Abhängigkeit des Epimerenverhältnisses von der sterischen Beschaffenheit des Kohlenstoffgerüsts aber auch vom eingesetzten Lösungsmittel, was damit zusammenhängt, dass die Protonierung des sich bildenden Enols **255** von zwei Seiten erfolgen kann (**Abbildung 247**).^{218,219}

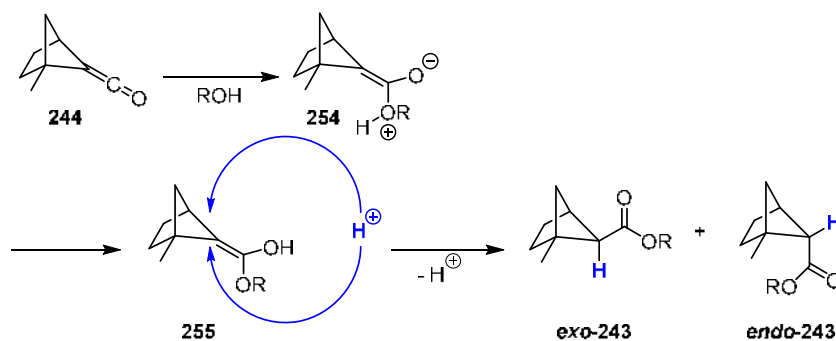


Abbildung 247: Bildung eines Enols **255** durch Reaktion des bei der Wolff-Umlagerung gebildeten Ketens **244** mit dem Lösungsmittel und anschließende Protonierung desselben unter Ausbildung zweier epimerer Ester **exo-243** und **endo-243**

Als Lösungsmittel für die Wolff-Umlagerung wurden sowohl wie in der Literaturvorschrift Methanol, als auch Isopropanol getestet. Die Photoreaktion wurde in Quarz-Reaktionsgefäßen bei Bestrahlung mit UV-B-Lampen ($\lambda_{\max} = 300$ nm) durchgeführt. In beiden Fällen konnte das gewünschte Produkt **243** im ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden, allerdings ermöglichte das Vorhandensein von Isopropylgruppen eine eindeutigere Zuordnung und erleichterte so auch die

chromatographische Aufarbeitung des Produkts, weshalb mit diesem Lösungsmittel gearbeitet wurde.

Durch anschließende Grignard-Reaktion des Esters mit Methylmagnesiumbromid wurde daraus die Zielverbindung in Form des Alkohols **240** mit einer Ausbeute von **42%** erhalten. Dabei entstanden ebenfalls *endo*- und *exo*-Isomer der Verbindung im Verhältnis 60 : 40, wobei das *endo*-Isomer erneut den größeren Anteil bildet. Die Gesamtausbeute des Alkohols **240** betrug **3%** bzw. **5%** über neun Synthesestufen bezogen auf Norcampher **104**.

Für den geplanten photochemisch eingeleiteten Umlagerungsprozess zum Fenchyl-Kation **TS52** (**Abbildung 241**) ist lediglich die *exo*-konfigurierte Variante des Gerüsts geeignet. Das *endo*-Isomer wurde daher zunächst eingesetzt, um weitere Testreaktionen durchzuführen.

6.1.4 Darstellung des 4-Nitrobenzoesäureesters

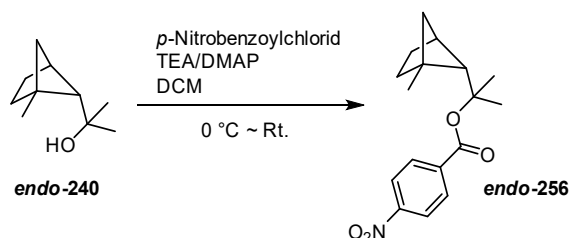


Abbildung 248: Darstellung des 4-Nitrobenzoesäureesters *endo*-256 von Alkohol *endo*-240

Der *p*-Nitrobenzoesäureester *endo*-256 des *endo*-Alkohols **240** konnte erfolgreich hergestellt werden. Das Ziel war dabei, kristallines Material für eine Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten (**Abbildung 248**). Geeignete Einkristalle wurden durch Kristallisation aus Methanol bei 11 °C gewonnen. Die Kristallstruktur des Esters ist in **Abbildung 249** gezeigt.



Abbildung 249: Röntgenkristallstruktur von 4-Nitrobenzoesäureester *endo*-256; (die Graphik wurde mit Ortep3 erstellt)

6.1.5 Einführung einer photolabilen Abgangsgruppe

Anders als bei den anderen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *precursor*-Systemen handelt es sich bei der freizusetzenden Zielverbindung hier um ein tertiäres Carbokation und nicht um ein sekundäres. Diese Eigenschaft limitiert die Auswahlmöglichkeiten im Hinblick auf geeignete photolabile Abgangsgruppen, Oxadiazoline kommen beispielsweise nicht als Vorläufer-Verbindungen infrage. Auch wenn Alkylhalogenide sich aufgrund ihrer geringen Photostabilität für eine spektroskopische Reaktionsverfolgung nicht eignen, konnten 2-Norbornyliodid und 2-Norbornylbromid erfolgreich zur Erzeugung und zum Abfangen des 2-Norbornyl-Kations **61** mit TMB **72** eingesetzt werden. Es wurde daher zunächst geplant, den Alkohol **endo-240** in das korrespondierende Iodid zu überführen. Aus Zeitgründen konnte dies jedoch, ebenso wie weitere Versuche zur Einführung einer geeigneten Abgangsgruppe, nicht mehr realisiert werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten experimentellen und theoretischen Untersuchungen zusammengefasst, Problematiken diskutiert sowie Schlussfolgerungen und Ausblicke im Hinblick auf die ursprünglichen Fragestellungen gegeben. Detaillierte Zusammenfassungen der Inhalte einzelner Abschnitte finden sich zudem am Ende der jeweiligen Kapitel.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten im Sinne der ursprünglichen Zielsetzung verschiedene Verbindungen hergestellt werden, aus denen sich die gewünschten Carbokationen photochemisch freisetzen und nachweisen ließen. Während das Norbornyl-Kation **61** durch Reaktion mit 1,3,5-Trimethoxybenzol oder dem Lösungsmittel HFIP als Abfangreagenzien in Form stabiler Addukte direkt nachgewiesen werden konnte, wurden im Falle von Bornyl- **TS47** und Fenchyl-Kation **TS52** jeweils Gerüstumlagerungsprodukte der ursprünglichen Struktur als Abfangprodukte isoliert. Norbornyl-, Bornyl- und Fenchyl-Kation konnten ausgehend von Oxadiazolinen in HFIP photochemisch erzeugt werden, das Referenzsystem Norbornyl- zudem aus *exo*-2-Norbornyl-Phenylethern, Halogeniden und Acetaten. Einen Beleg für das Auftreten der Carbokationen als echte Intermediate erbrachten überdies Photoexperimente mit Norbornyl-Oxadiazolin **116** in deuteriertem Hexafluoroisopropanol in Form charakteristischer Deuterierungsmuster und -verhältnisse im Addukt mit dem Lösungsmittel.

Die Photochemie der Oxadiazoline und Phenylether wurde jeweils weiterführend untersucht. Dies geschah sowohl mit experimentellen als auch mit computerchemischen Methoden. Umfangreiche computerchemische Untersuchungen wurden zu den Kationen, ihren Vorläufer-Verbindungen sowie zu wichtigen Intermediaten der photochemischen Reaktionen durchgeführt.

Im Kontext dieser Untersuchungen wurden mithilfe von MD-Simulationen und PES-Scans drei Szenarien identifiziert, in welchen eine Reaktionspfad-Bifurkation auftritt. Dabei handelte es sich um die Dissoziation der *C2-endo*-Diazonium-Ionen mit Norbornyl-, Bornyl- und Fenchyl-Gerüst. Die Existenz dieser Bifurkationen war in allen drei Fällen von der Konfiguration der unmittelbaren Vorläufer-Verbindung abhängig, mit den entsprechenden *exo*-konfigurierten Ionen trat keine Bifurkation auf. Im Falle des Fenchyl-Derivats wurde zudem eine Diskrepanz zwischen MD-Simulationen und IRC-Berechnungen bezüglich des Hauptprodukts der Dissoziationsreaktion festgestellt, was auf einen starken reaktionsdynamischen Einfluss auf das resultierende Produktspektrum hinweist. Hier gilt es in zukünftigen Arbeiten anzuknüpfen und eine geeignete Methode zu erarbeiten, die es ermöglicht die Produktverteilung dieser Reaktion auf experimentellem Wege zu untersuchen. Die Wichtigkeit solcher Komplementärstudien wurde bereits in Kapitel 1 aufgezeigt.

Allgemein zeigten alle Intermediate mit der bityklischen Grundstruktur der drei untersuchten Systeme eine starke Abhängigkeit von der Konfiguration was die Dissoziationsneigung und nachfolgende Reaktionsschritte betraf. So gilt dies sogar für das Diazonorbornan **143**, das in seiner Grundzustandsgeometrie trigonal-planar bezüglich C2 ist, dessen PES aber dennoch zwei energetisch nur geringfügig verschiedene Übergangszustände für die Dissoziation von Stickstoff

mit *endo*- und *exo*-Orientierung aufweist. Diese Eigenheit der betrachteten bicyklischen Gerüste ist bei der Erzeugung und Untersuchung reaktiver Intermediate unbedingt zu berücksichtigen. Belege für diese Konfigurationsabhängigkeit konnten auch auf experimentellem Wege erbracht werden, indem die Produktspektren der Photoreaktion des Diastereomergemisches von **116** und der separierten *endo*-konfigurierten Isomere unter identischen Versuchsbedingungen verglichen wurden. Dabei bildeten die *endo*-konfigurierten Diastereomere nur etwa 50% der Menge des Zyklisierungsproduktes Nortricyclen **156**, die mit dem vollständigen Isomergemisch gefunden wurde. Die genauen mechanistischen Faktoren, die für diese erhebliche Diskrepanz verantwortlich sind, konnten auf Grundlage der vorhandenen experimentellen und theoretischen Informationen jedoch nicht vollständig aufgeklärt werden.

Eine generelle Schwierigkeit bei der Auswertung der experimentellen Resultate im Hinblick auf die zugrundeliegenden Mechanismen ergibt sich daraus, dass auch im protischen Milieu ionische Mechanismen und Reaktionen über den Carben-Pfad nebeneinander stattfinden. Zudem finden sich Produkte, die unter protischen ebenso wie unter radikalischen Reaktionsbedingungen gebildet werden können, was eine eindeutige Zuordnung erschwert. Die computerchemische Untersuchung der Reaktivität des 2-Norbornyl-Carbens **154** ergab darüber hinaus, dass das Zyklisierungsprodukt Nortricyclen, das im Experiment eines der Hauptprodukte darstellte, auch durch Reaktion mit einem Protonendonator wie Essigsäure entstehen kann, wobei das Norbornyl-Kation als Intermediat auftritt. Damit ist die Zuordnung dieses Produkts zu Carben-Pfad oder kationischem Pfad nicht eindeutig, sofern eine Protonenquelle vorhanden ist. Zusätzlich wiesen die Primärprodukte der Photoreaktionen teilweise selbst eine photochemische Reaktivität auf, was die Auswertung des Produktspektrums erschwert. Je weniger Sauerstoff zugegen ist, desto stärker wird die gewünschte photochemische Reaktion durch radikalische Prozesse überlagert, die ansonsten durch vorhandenen Sauerstoff inhibiert werden können. Die Kontrollversuche mit Norcampher **104** konnten zeigen, dass dessen photochemische Reaktion auch zum Abbau weiterer Verbindungen wie etwa Methylacetat **136** führt, das selbst photochemisch unreaktiv ist.

Die Grenze der Kationen-Abfangmethode mit TMB liegt dort, wo schnelle intramolekulare Prozesse mit der bimolekularen Abfangreaktion in Konkurrenz stehen. Die Experimente mit den Bornyl- und Fenchyl-Oxadiazolinen machen dies deutlich. So wurden dabei größere Mengen Umlagerungs-Eliminierungsprodukte gebildet und nur ein kleiner prozentualer Anteil des Vorläufers als Abfangprodukt mit TMB gefunden. Bei beiden Oxadiazolinen handelt es sich dabei um das Addukt **184** des allylischen Phellandryl-Kations **57**, das infolge seiner elektronischen Natur eine verhältnismäßig große Lebensdauer aufweist und somit, ähnlich wie das Norbornyl-Kation, durch TMB leichter abgefangen werden kann. Dass dieses Produkt ausgehend von beiden *precursor*-Verbindungen entsteht, zeigt, dass Bornyl- und Fenchyl-Kation Bestandteil desselben Netzwerks von Gerüstumlagerungen sind.

Von großer Bedeutung für die Bildung und vor allem Stabilität der Carbokationen hat sich die Verwendung von 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropanol (HFIP) als Lösungsmittel herausgestellt. Besonders deutlich zeigte sich dies bei den photochemischen Experimenten mit den *exo*-2-Norbornylphenylethern im Vergleich zu Studien aus der Literatur, die in anderen Lösungsmitteln durchgeführt wurden. So konnte das TMB-Addukt des 2-Norbornyl-Kations auch ausgehend von

precursor-Verbindungen mit solchen Abgangsgruppen hergestellt werden, die in vergleichbaren Experimenten mit anderen Lösungsmitteln ausschließlich radikalische Reaktionsprodukte ergaben. Das 4-Cyano-Derivat **p-CN** bildete dagegen anders als erwartet keine ionischen Spaltprodukte, es entstand stattdessen ein Imidat **225** mit dem Lösungsmittel. Systematische Experimente mit einer Reihe analoger 4-Cyano-Phenylether mit unterschiedlichen Alkylgerüsten zeigten, dass die Präferenz für die Imidatbildung gegenüber der Spaltung der Etherbindung mit den Radikalstabilisierungsenergien der jeweiligen Alkyl-Radikale in Zusammenhang gebracht werden kann.

Mithilfe zeitaufgelöster Messmethoden gelang es, Intermediate der Photoreaktion von Norbornyl-Oxadiazolin **116** auf einer Nano- bzw. Pikosekunden-Zeitskala spektroskopisch zu verfolgen. Die Bildung der Primärprodukte der Photolyse, Methylacetat **136** und 2-Diazonorbornan **143** konnte mittels TRIR kinetisch untersucht werden, dabei wurde für die Diazo-Schwingungsbande Fermi-Resonanz und infolgedessen ein Dublett im IR-Spektrum beobachtet. Laserflashphotolyse-Experimente (LFP) mit UV/Vis-Detektion ermöglichten die Beobachtung des allylischen Phellandryl-Kations **57**, das aus Bornyl- und Fenchyl-Kation durch Umlagerung entsteht. Weitere geplante Experimente mit zeitaufgelösten Methoden konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr realisiert werden. Computerchemische Vorarbeiten zu den einzelnen im Reaktionsverlauf auftretenden Spezies wurden durchgeführt, um potentielle Observablen für verschiedene spektroskopische Verfahren zu identifizieren.

Um einen experimentellen Nachweis für die Bifurkation im Umlagerungsnetzwerk des Fenchyl-Kations **TS52** zu ermöglichen, wurde das geplante Gerüst für eine entsprechende *precursor*-Verbindung gemäß der ursprünglichen Planung (siehe Abschnitt 2) in Form von Alkohol **240** erfolgreich hergestellt. Die Darstellung erfolgte in neun Syntheseschritten ausgehend von Norcampher. In weiterführenden Arbeiten gilt es, eine geeignete Abgangsgruppe zur photochemischen Freisetzung des gewünschten Carbokations zu identifizieren und entsprechende Experimente durchzuführen, die eine Analyse der Reaktionsprodukte erlauben.

8. Summary and Perspective

In the following, the results of the conducted experimental and theoretical investigations are summarised, problems are discussed and conclusions and outlooks are given with regard to the original questions. Detailed summaries of the contents of individual sections can also be found at the end of each chapter.

Within the scope of this work, various compounds could be synthesised in accordance with the original objective from which the desired carbocations could be photochemically released and detected. While the norbornyl cation **61** directly formed stable adducts by reaction with 1,3,5-trimethoxybenzene or the solvent HFIP as trapping agents, in the case of bornyl **TS47** and fenchyl cation **TS52**, due to their transient nature, rearrangement products of the original structure were isolated as adducts. Norbornyl, bornyl and fenchyl cations could be released photochemically from oxadiazolines in HFIP. The reference system, the norbornyl cation, could also be generated from *exo*-2-norbornyl phenyl ethers, halides and acetates. In addition, photochemical experiments with norbornyl oxadiazoline **116** in deuterated hexafluoroisopropanol provided evidence for the occurrence of carbocations as true intermediates of the photoreactions under investigation. This could be derived from characteristic deuteration patterns and ratios in the adduct with the solvent.

The photochemistry of the oxadiazolines and phenyl ethers was investigated in depth. This was done by experimental as well as computational methods. Extensive computational investigations were carried out on the cations, their precursor compounds and important intermediates of the photochemical reactions.

In the context of these investigations, MD simulations and PES scans were used to identify three scenarios in which a bifurcation of the reaction pathway occurs. These were the dissociation processes of *C2-endo*-diazonium ions with norbornyl, bornyl and fenchyl skeletons. In all three cases, the existence of these bifurcations was dependent on the configuration of the immediate precursor compound, with the corresponding *exo*-configured ions no bifurcation occurred. In the case of the fenchyl derivative, a discrepancy between MD simulations and IRC calculations was also found with respect to the main product of the dissociation reaction, indicating a strong dynamic influence on the resulting product spectrum. Future work will have to build on this findings and aim to develop a suitable method to investigate the product distribution of this reaction experimentally. The importance of such complementary studies has already been demonstrated in chapter 1.

In general, all intermediates with the bicyclic structure of the three investigated systems showed a strong dependence on the configuration regarding the dissociation tendency and subsequent reaction steps. This even applies to diazonorbornane **143** whose ground state geometry is trigonal planar with respect to *C2*, but whose PES nevertheless exhibits two energetically only slightly different transition states for the dissociation of nitrogen with *endo*- and *exo*-orientation. This peculiarity of the bicyclic frameworks under consideration must be taken into account in the generation and investigation of reactive intermediates. Evidence for this configuration

dependence could also be provided experimentally by comparing the product spectra of the photoreaction of the diastereomeric mixture of **116** and the separated *endo*-configured isomers under identical experimental conditions. The *endo*-configured diastereomers only formed about 50% of the cyclisation product nortricyclene **156** found with the complete mixture of isomers. However, the exact mechanistic factors responsible for this considerable discrepancy could not be fully elucidated on the basis of the available experimental and theoretical information.

A general difficulty concerning the evaluation of the experimental results with regard to the underlying mechanisms arises from the fact that ionic mechanisms and reactions via the carbene pathway take place side by side in the protic environment. Therefore, they cannot be distinguished easily. In addition, there are products that can be formed under protic as well as radical reaction conditions, which makes it difficult to make an unambiguous classification. In addition, the computational investigation of the reactivity of 2-norbornyl carbene **154** showed that the cyclization product nortricyclene, which was one of the main products in the experiments, can also be formed by reaction with a proton donor such as acetic acid, with the norbornyl cation occurring as an intermediate. Thus the assignment of this product to carbene path or cationic path is not clear when a proton source is present. In addition, some of the primary products of the photoreactions themselves exhibited photochemical reactivity which complicates the evaluation of the product spectrum. The less oxygen is available in the sample solution, the more the desired photochemical reaction is overlaid by radical processes which can otherwise be inhibited by oxygen. The control experiments with norcamphor **104** showed that its photochemical reaction also leads to the degradation of other, photochemically unreactive compounds such as methyl acetate **136**.

The limitation of the cation trapping method with TMB becomes apparent when fast intramolecular processes compete with the bimolecular interception reaction. The experiments with bornyl and fenchyl oxadiazolines illustrate this clearly. Larger quantities of rearrangement and elimination products were formed and only a small percentage of the initial precursor amount was found as an interception product with TMB. In the case of both oxadiazolines this trapping product is the adduct **184** of the allylic phellandryl cation **57**, which has a relatively long lifetime due to its electronic nature and can therefore, similar to the norbornyl cation, be intercepted more easily by TMB. The fact that this product is produced from both precursor compounds shows that bornyl and fenchyl cations are part of the same network of rearrangements.

The use of 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP) as a solvent has proved to be of great importance for the formation and, above all, the stability of the carbocations of interest. This was particularly evident in the photochemical experiments with the *exo*-2-norbornyl phenyl ethers compared to literature studies carried out in other solvents. Thus, the TMB adduct of the 2-norbornyl cation could also be produced starting from precursor compounds with leaving groups which, in comparable experiments with other solvents, exclusively yielded radical reaction products. The 4-cyano derivative **p-CN**, on the other hand, unexpectedly did not give any ion-derived products at all. Instead, an imidate **225** with the solvent was formed. Systematic experiments with a series of analogous 4-cyanophenyl ethers containing different alkyl moieties

showed that the preference for imidate formation over cleavage of the ether bond could be linked to the radical stabilisation energies of the respective alkyl radicals.

Employing time-resolved methods, it was possible to spectroscopically observe intermediates of the photoreaction of norbornyl oxadiazoline **116** on nanosecond and picosecond timescales. The formation of the primary products of photolysis, methyl acetate **136** and 2-diazonorbornane **143**, could be kinetically investigated by TRIR. Fermi resonance was found to occur for the diazo vibrational band and consequently a doublet in the IR spectrum was observed. Laser flash photolysis experiments (LFP) with UV/Vis detection made it possible to observe the allylic phenyl cation **57**, which is formed from bornyl and fenchyl cations by rearrangement. Further planned experiments with time-resolved methods could not be realised within the scope of the present work. However, computational calculations on the individual species appearing in the course of the reaction were carried out in order to identify potential observables for various spectroscopic methods.

In order to provide experimental evidence for the bifurcation in the rearrangement network of the fenchyl cation **TS52**, the framework for a corresponding precursor compound according to the original experimental strategy (see section 2) was successfully synthesised in the form of alcohol **240**. The synthesis was carried out in nine steps starting from norcamphor. For future studies, it will be necessary to identify a suitable leaving group for the photochemical release of the desired carbocation and to carry out corresponding experiments that allow an analysis of the reaction products.

9. Computerchemische Methoden

9.1 Allgemeine Angaben

Sämtliche im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschriebenen computerchemischen Berechnungen wurden mit dem Gaussian09 Softwarepaket (Version D.01) durchgeführt.¹²⁴ Die Auswertung der Rechnungen erfolgte mithilfe der Programme Gabedit 2.4.8²²⁰, GaussView5.0²²¹ und Chemcraft 1.8²²². Zur weiteren Auswertung und graphischen Darstellung der Daten wurden die Programme Origin 2018²²³, Microsoft Excel 2010²²⁴, SciEnPlot-1.3.6²²⁵, sowie CYLview (v1.0.561 BETA)²²⁶ zur 3D-Darstellung von Molekülstrukturen verwendet. Ergänzend wurden im Verlauf der Datenauswertung GaussSum 3.0²²⁷ zur Darstellung von Absorptionsspektren und elektronischen Übergängen sowie TRAVIS²²⁸ zur Analyse molekuldynamischer Trajektorien genutzt.

9.2 Methoden und Basissätze

Strukturoptimierungen, Potentialhyperflächenscans und BOMD-Simulationen erfolgten auf verschiedenen theoretischen Niveaus. Es wurden hauptsächlich die Dichtefunktionale BB1K¹⁵⁰, B3LYP und M062X in Kombination mit den Pople-Basissätzen 6-31G*, 6-31+G** oder 6-311+G** verwendet. Für die Untersuchung elektronischer Übergänge wurde in einigen Fällen mit dem korrelationskonsistenten cc-pVDZ-Basissatz gerechnet. Stationäre Punkte wurden durch Frequenzanalysen als Übergangszustände oder Minima identifiziert, die Zugehörigkeit der gefundenen Übergangszustände zu den jeweiligen Reaktionspfaden wurde anhand von Berechnungen der intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) überprüft. Weitere Moleküleigenschaften wurden mithilfe der entsprechenden Standard-Befehle für die Gaussian-Software berechnet.²²⁹ Als grundlegende Untersuchungsmethode dienten in der Regel zunächst Rechnungen auf B3LYP/6-31G*-Niveau in der Gasphase. Neben seiner allgemein großen Anwendungsbreite ist B3LYP das am häufigsten verwendete DFT-Funktional in Zusammenhang mit der Vorhersage von Geometrien, Reaktionsverhalten und physikalischen Eigenschaften von Monoterpenen, terpenoiden Carbokationen und anderen kleinen, biologisch aktiven Molekülen.^{30,31,33,60,65,86,230} Darüber hinaus wurde es von Miesusset *et al.* auch zur Untersuchung der Reaktionsmechanismen von Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen verwendet, die in dieser Arbeit als Vorläufer-Verbindungen zu Carbokationen und weiteren reaktiven Intermediaten dienen.⁹⁹ Weitman und Major zufolge ist das BB1K/6-31+G(d,p)-Niveau die verlässlichste DFT-Methode zur Vorhersage relativer Energien von Monoterpenen und den korrespondierenden Carbokationen.³³ Berechnungen der Reaktionsmechanismen auf diesem Niveau wurden daher ebenfalls durchgeführt und die Methode zur Untersuchung der Reaktivität von Bornyl- und Fenchyl-Kation mithilfe von BOMD-Simulationen verwendet. Zur Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen wurde zudem das M062X-Funktional eingesetzt.

Berechnungen von Bindungsdissoziations- und Radikalstabilisierungsenergien wurden neben den bereits genannten DFT-Funktionalen zusätzlich mit der CBS-QB3-Methode von Petersson *et al.*

durchgeführt.^{231–237} Diese *complete basis set* (CBS)-Variante liefert u. a. laut Radom *et al.* diesbezüglich besonders verlässliche Ergebnisse.²³⁸

Zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände und Absorptionsspektren wurden zeitabhängige Dichtefunktional-Methoden (TD-DFT) genutzt. Zur Berücksichtigung von Triplett-Zuständen wurde die nicht-restriktive Variante des jeweiligen Dichtefunktional verwendet (z.B. uB3LYP, vgl. Abschnitt 4.4.1).

9.3 Lösungsmittelleffekte

Implizite Lösungsmittelleffekte wurden mithilfe des PC-Modells simuliert, welches den Einfluss des jeweiligen Lösungsmittels in Form eines polarisierbaren Kontinuums abbildet (vgl. Abschnitt 1.6.5). Aus der Gaussian09-Solvensbibliothek wurden die Standard-Optionen für Acetonitril, Trifluorethanol und Wasser verwendet. Das im laborchemischen Teil der Arbeit häufig verwendete Hexafluoroisopropanol wurde bei den komplementären computerchemischen Untersuchungen in der Regel durch das chemisch ähnliche Trifluorethanol ersetzt, da HFIP nicht als Option für das PC-Modell in Gaussian zur Verfügung steht. Für statische Kalkulationen konnte HFIP versuchsweise durch Modifikation der TFE-Option mithilfe entsprechender lösungsmittelspezifischer Parameter als nicht-Standard-Eingabe angenähert werden (siehe dazu 9.3.1). Diese Modifikation konnte allerdings nicht für MD-Simulationen verwendet werden.

9.3.1 HFIP als nicht-Standard-Eingabe für das PC-Modell

Um eine Näherung für Hexafluoroisopropanol bei Verwendung des PC-Modells zu erhalten, wurde der SCRF-Befehl um die „read“-Option erweitert und die nachfolgenden lösungsmittelspezifischen Parameter definiert:

```
SCRF=(PCM,Solvent=2,2-TriFluoroEthanol,READ)
```

- EPS=17.8
- RSOLV=2.6
- DENSITY=0.058
- VMOL=103.72

Die verwendeten Werte entstammen den angegebenen Literaturstellen (bzw. wurden davon ausgehend in das geforderte Eingabeformat umgerechnet) oder wurden durch DFT-Berechnungen ermittelt.^{239,240}

9.4 Potentialhyperflächen-Scans

Untersuchungen von Potentialhyperflächen erfolgten in Form zwei- und dreidimensionaler Scans. Die Energie wurde dabei als Funktion eines oder zweier Atomabstände bzw. eines Atomabstands und eines Winkels dreier Atome aufgetragen. Die gewählten Parameter werden bei der Berechnung in definierten Intervallen variiert und die resultierende neue Geometrie jeweils optimiert. Aufgrund des großen Rechenaufwands und auch infolge häufiger Konvergenzprobleme bei umfangreichen Berechnungen wurden die Flächen in der Regel in kleinere Abschnitte unterteilt, die separat berechnet und später zusammengefügt wurden. Neben Rechnungen in der Gasphase diente auch hierbei das PC-Modell dazu, implizite Lösungsmittelleffekte zu berücksichtigen. Bei der Untersuchung der elektronisch angeregten Zustände der Oxadiazoline wurden zudem rigide PES-Scans durchgeführt, bei denen keine Optimierung der Strukturen bei den einzelnen Scan-Schritten erfolgt.

9.5 MD-Simulationen

Born-Oppenheimer-molekulardynamische Simulationen wurden ausgehend von den zuvor optimierten Übergangszustandsgeometrien verschiedener hier diskutierter Prozesse berechnet. Dabei wurden Simulationsparameter wie Temperatur, Lösungsmittel (PCM) und Schrittzahl variiert, um den Einfluss der Umgebungsbedingungen auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen. Zur Auswertung der resultierenden Trajektorien bezüglich bestimmter Ereignisse wurden aussagekräftige Bindungslängen und Atomabstände im Simulationsverlauf betrachtet.

10. Experimenteller Teil

10.1 Allgemeine Angaben

10.1.1 Arbeitstechnik

Ein großer Teil der durchgeführten synthetischen Arbeiten erfolgte unter Anwendung der Schlenk-Technik, d. h. es wurde unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit mit Stickstoff als Inertgas gearbeitet. Die dabei verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch in einem Trockenofen bei 100 °C getrocknet und gegebenenfalls zusätzlich mit einem Heißluftfön unter Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Die Probenlösungen für Kinetik-Experimente wurden mithilfe der *freeze-pump-thaw*-Methode (FPT) entgast. Einige Experimente wurden zudem unmittelbar unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox präpariert.

10.1.2 Chemikalien

Kommerziell erhältliche Reagenzien wurden, soweit nicht anders gekennzeichnet, ohne weitere Reinigung oder Aufarbeitung eingesetzt. Die verwendeten Chemikalien wurden von ABCR, Acros Organics, Fluka, Merck und Sigma-Aldrich bezogen. Die deuterierten Lösungsmittel für die NMR-Experimente stammten von der Firma euriso-top.

Nicht-absoluierte Lösungsmittel für synthetische und chromatographische Zwecke wurden vor Gebrauch am Rotationsverdampfer destilliert.

Zur Trocknung von Lösungsmitteln wurde im Allgemeinen Molekularsieb verschiedener Porengrößen verwendet. Trockene Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Das für die Photoexperimente genutzte 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol wurde nach Anwendung gesammelt und zur erneuten Verwendung redestilliert.

10.2 Analytik und verwendete Geräte

10.2.1 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

Die ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{19}F -NMR- und Korrelations-Experimente wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

Bruker FOURIER 300: Messfrequenz ^1H : 300 MHz, Messfrequenz ^{13}C : 75 MHz

Bruker AVANCE 400: Messfrequenz ^1H : 400 MHz, Messfrequenz ^{13}C : 100 MHz

Bruker DRX 500: Messfrequenz ^1H : 500 MHz, Messfrequenz ^{13}C : 125 MHz

Bruker AVANCEIII 600: Messfrequenz ^1H : 600 MHz, Messfrequenz ^{13}C : 150 MHz

Zur Prozessierung der NMR-spektroskopischen Daten wurde die Software MestReNova (Version 9.0.1-13254, Mestrelab Research S. L.) verwendet. Die Referenzierung der NMR-Spektren wurde mithilfe der protonierten Restbestandteile in den deuterierten Lösungsmitteln als internem Standard durchgeführt.

10.2.2 Massenspektrometrie (MS)

Massenspektrometrische (MS) Analysen erfolgten an einem VG 70 S EI doppel-fokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer bei einer Quelltemperatur von 200 °C und einer Ionisierungsenergie von 70 eV, hochaufgelöste ESI-Massenspektren wurden an einem 6224 ESI-TOF-Spektrometer der Firma Agilent gemessen.

10.2.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Für Gaschromatographische Analysen wurde ein Agilent 6890N Gaschromatograph mit dazugehörigem Massendetektorsystem Agilent 5975B VL MSD genutzt.

10.2.4 Infrarot-Spektroskopie (IR) und zeitaufgelöste IR (TR-IR)

Infrarotspektren (IR) wurden an einem Alpha Platinum ATR-IR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen.

Zeitaufgelöste IR-Spektren wurden nach Anregung bei einer Wellenlänge $\lambda = 266$ nm mit Laserpulsen von 100 fs Dauer bei 1 μJ Energie und einer Wiederholungsrate von 3 kHz gemessen. Das genutzte *pump-probe*-Setup verwendete eine vollreflektierende Zweistrahlordnung für Abfrage- und Referenzmessungen in derselben Probenzelle, um normierte Absorptionsänderungen bei 266-nm-Anregung zu messen. Sowohl Abfrage- als auch Referenzpulse wurden auf eine Größe von 100 μm Halbwertsbreite fokussiert und vertikal versetzt, sodass Referenzpulse auf die Probe über dem angeregten Probenvolumen treffen, welches der Abfragepuls passiert. Änderungen bei der Transmission des Abfragepulses wurden mit einer 32-*element* MCT-Detektor-Anordnung (InfraRed Associates) nach optischer Dispersion in einem Mittelinfrarot-spektrographen (HORIBA Scientific TRIAX 180) erfasst. Die Probenlösung zirkulierte in einem

geschlossenen Kreislauf durch eine Messzelle mit zwei CaF_2 -Fenstern der Stärke 1 mm im Abstand von 25 μm .^{viii}

10.2.5 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie und UV/Vis-Laserflash-Photolyse (LFP)

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit einem SPECORD 50 PLUS-Spektrometer der Firma Analytik Jena sowie einem Varian Cary 50-Spektrometer der Firma Ocean Optics aufgenommen. Es wurden i.d.R. Standard-Rechteck-Quarzküvetten (Schichtdicke $d = 1 \text{ cm}$) der Firma Hellma Analytics mit zwei durchlässigen Seiten als Probengefäße verwendet.

Die Laserflash-Photolyse-Experimente wurden mit einem LKS80-LFP-Spektrometer der Firma Applied Photophysics in Kombination mit einem Surelite-Laser der Firma Continuum und einem Tektronix MDO3034-Oszilloskop durchgeführt. Als Probenbehältnis dienen Laser-Quarzküvetten (Schichtdicke $d = 1 \text{ cm}$) der Firma Hellma Analytics mit vier durchlässigen Seiten.

10.2.6 Statische Photolyse

Statische Photolyse-Versuche erfolgten in einem Rayonet RPR-100 Photochemical Reactor der Firma Southern New England Ultraviolet Company, ausgestattet mit RPR2537A- (UV-C), RPR3000A- (UV-B) oder RPR3500A- (UV-A)-Lampen. Als Probengefäße wurden Standard-Rechteck-Quarzküvetten sowie Quarz-NMR-Röhrchen mit J.Young-Patentverschluss von Wilmad verwendet.

10.2.7 Chromatographie

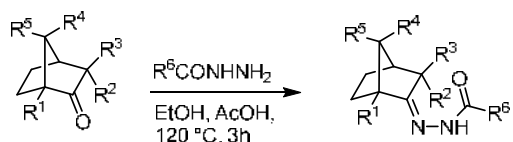
Als stationäre Phase für säulenchromatographische Trennungen wurde Kieselgel der Firma Fluka mit einer Korngröße von 60 μm verwendet, für Dünnschichtchromatogramme wurden mit Kieselgel 60 F_{254} beschichtete Aluminiumplatten der Firma Machery und Nagel verwendet. Die Detektion erfolgte in der Regel mithilfe von UV-Licht ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$). Zum Teil wurden Kaliumpermanganat-Reagenz, Cer-Reagenz oder Vanillin-Reagenz zum Einfärben der Substanzen verwendet.

^{viii} N. Huse (2019)

10.3 Synthesen aus Kapitel 4

10.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von *N*-Acetylhydrazonen

Die Darstellung der Acetylhydrazone erfolgte analog einer Arbeitsvorschrift von Warkentin *et al.*¹³¹



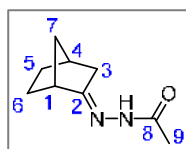
Eine Lösung des Ketons (0.01 mol, 1 eq) und Acetylhydrazin (0.85 g, 11.5 mmol, 1.15 eq) in Ethanol (10 mL, 1mL/mmol) und wenig Eisessig (0.2 mL 0.02 mL/mmol) wurde für 30 Minuten unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde dann am Rotationsverdampfer größtenteils abdestilliert und der Rückstand für drei Stunden auf 120 °C erwärmt. Der erhaltene gelbliche, teilweise kristalline Feststoff wurde schließlich in Aceton aufgenommen und erneut kristallisiert oder das Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung für die nächste Synthesestufe eingesetzt.

Abweichungen von der allgemeinen Arbeitsvorschrift

Um den Umsatz zu optimieren, wurde die Vorschrift bisweilen modifiziert und die Synthese in einem Druckgefäß bei höheren Temperaturen durchgeführt. Die Reaktionszeit wurde dabei auf bis zu 19 Stunden erhöht. Im Falle des Fenchyl-Derivats wurde das Rohprodukt anschließend zudem bei vermindertem Druck weiterhin erwärmt, um Eduktreste zu entfernen.

10.3.1.1 Norcampher-*N*-Acetylhydrazone (109)

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Acetylhydrazonen. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung zum Oxadiazolin umgesetzt.



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 8.95 (s, 0.95H, N-H), 2.73-2.86 (m, 1H, H-4), 2.51-2.63 (m, 1H, H-1), 1.59-2.26 (m + s (2.20, 3H, H-9) + s (2.19), 11.5H), 1.19-1.54 (m, 5.5H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 173.8 (C=O, C-8), 164.1 (C-2), 44.4 (C-7), 38.8 (C-1), 35.9 (C-4), 35.4 (C-3), 27.7 (C-6), 27.0 (C-5),

20.4 (C-9).

Weitere ¹H-NMR-Signale: 9.82 (s, 0.26H), 9.25 (s, 0.14H), 9.16 (s, 0.11H), 3.17-3.24 (m, 0.12H), 2.93-3.00 (m, 0.14H), 2.42-2.51 (m, 0.22H).

Weitere ¹³C-NMR-Signale: 175.6, 167.4, 166.8, 166.3, 39.9, 163.6, 35.1, 27.4, 26.8, 25.9, 21.8, 21.1, 20.7.

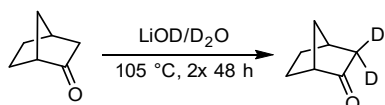
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3209, 2957, 1654, 1537, 1372, 1272, 1205, 1070, 699, 594, 504.

HRMS (ESI, m/z) = 167.12 ($M + 1$); berechnet: 166.11.

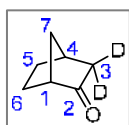
R_f = 0.61 (SiO_2 , DCM/EtOH 9:1, v/v)

10.3.1.2 3,3-dideutero-Norcampher-*N*-Acetylhydrazon (112)

Darstellung von 3,3-dideutero-Norcampher (107)



In einem Bombenrohr (*sealed tube*) wurden Norcampher (3.067 g, 27.87 mmol, 1 Äq.) und eine Lösung von Lithiumdeuteriumoxid (3 M in D_2O , 1.90 mL, 5.70 mmol, 0.2 Äq.) für 48 Stunden bei 105 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether (20 mL, 0.72 mL/mmol) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 10 mL) extrahiert. Dann wurden die organischen Phasen vereinigt und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck destillativ entfernt. Der Deuterierungsgrad wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft und das Rohprodukt dann erneut mit Lithiumdeuteriumoxid (3 M in D_2O , 1.90 mL, 5.70 mmol, 0.2 Äq.) versetzt und für 48 h bei 105 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie zuvor beschrieben. Das erhaltene Produkt wurde im Ölpumpenvakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 2.69 g (24.0 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffs erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **86%** bezogen auf die Einwaage an Keton.

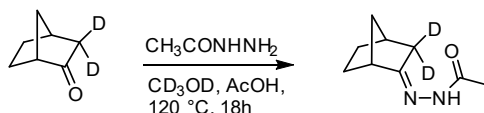


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ [ppm] = 2.62–2.66 (m, 1 H, H-4), 2.55–2.59 (m, 1 H, H-1), 1.73–1.84 (m, 2 H, H-6_{äq}, H-5_{äq}), 1.68–1.73 (m, 1 H, H-7_{syn}), 1.38–1.56 (m, 3 H, H-7_{anti}, H-6_{ax}, H-5_{ax}). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ [ppm] = 50.2 (C-1), 45.4 (C-3), 37.9 (C-7), 35.7 (C-4), 27.5 (C-5), 24.5 (C-6).

HRMS (ESI, 200 eV): m/z = 137.95; berechnet: 112.09.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953, 2876, 1736, 1197, 1089, 945, 804, 505, 453, 412.

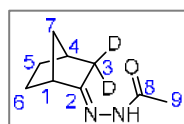
Darstellung von 3,3-dideutero-Norcampheracetylhydrazon (112)



In einem Bombenrohr (*sealed tube*) wurden 3,3-dideutero-Norcampher (480 mg, 4.28 mmol, 1 Äq.), Acethydrazid (358 mg, 4.83 mmol, 1.13 Äq.) und Eisessig (100 %, 95 μ L, 90.5 mg, 1.51 mmol, 0.35 Äq.) unter Stickstoffatmosphäre in MeOH- d_4 (1.5 mL, 0.35 mL/mmol) gelöst. Der Lösung wurde Molekularsieb (3 Å, 1.0 g) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 18 Stunden bei 120 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Diethylether (10 mL) versetzt, vakuumfiltriert und der Filterkuchen mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck destillativ entfernt. Es wurden 687 mg eines gelblichen zähflüssigen Öls erhalten.

348 mg des Rohprodukts wurden säulenchromatographisch gereinigt. Dazu wurde ein Gemisch aus Dichlormethan und Ethanol im Verhältnis 9 : 1 als Elutionsmittel verwendet.

Es wurden 211 mg (1.25 mmol) eines gelblichen Feststoffs erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **58 %** bezogen auf die Einwaage an Keton.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ [ppm] = 2.84–2.79 (m, 1 H, H-4), 2.61–2.56 (m, 1 H, H-1), 2.22 (s, 3 H, H-10), 2.13–2.06 (m, 0.34 H, H-3_x), 1.90 (dd, $J = 16.8$ Hz, $J = 3.2$ Hz, H-3_n), 1.82–1.18 (m, 6 H, H-5_{x,n}, H-6_{x,n}, H-7_{x,n}).

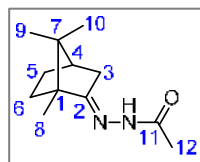
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3167, 3082, 2957, 2872, 1655, 1388, 1304, 753, 593, 502.

HRMS (ESI, 200 eV): m/z = 169.12 [$\text{M}+\text{H}$]⁺, 191.10 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺, 220.17; berechnet: 168.12.

R_f = 0.61 (SiO_2 , DCM/EtOH 9:1, v/v)

10.3.1.3 Campher-*N*-Acetylhydrazon (110)

Die Synthese erfolgte gemäß der unter 10.3.1 beschriebenen Vorgehensweise zur Darstellung von *N*-Acetylhydrazonen. Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wurde in einem Druckgefäß (Bombenrohr) gearbeitet und für 5 Stunden auf 90 °C erhitzt. Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert. Es wurden 9.5 g (46 mmol) eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **77%** bezogen auf die Einwaage an Keton (9.06 g, 59.5 mmol).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 9.28 (s, 1H, N-H), 8.36 (s, 1H, N-H), 2.20–2.40 (m + s (2.25, 3H, H12), 4.69H), 1.95–2.11 (m + s (2.04), 5.02H), 1.64–1.95 (m, 5.90H), 1.33–1.49 (m, 1.19H), 1.15–1.28 (m, 1.35H), 0.88–1.12 (m + s (0.99, H-8) + s (0.93, H-10), 7.95H), 0.68–0.85 (m + s (0.74, H-9), 3.85H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 173.5 (C-2), 167.6 (C=O, C-11), 52.7 (C-1), 48.0 (C-7), 44.2 (C-4), 33.4 (C-3), 32.7 (C-6), 27.4 (C-5), 20.8 (C-12), 19.6 (C-8), 18.8 (C-10), 11.2 (C-9). Weitere $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale: 165.3 (C=O, (H)OAc), 20.4 (-CH₃, (H)OAc)

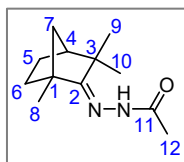
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3196, 3046, 2958, 2873, 1650, 1557, 1368, 1285, 1256, 1071, 667, 591, 484, 449.

HRMS (ESI, m/z) = 209.17 ($M + 1$); berechnet: 208.16.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen im Wesentlichen mit entsprechenden Angaben aus der Literatur überein.²⁴¹

10.3.1.4 Fenchon-*N*-Acetylhydrazon (111)

Die Synthese erfolgte gemäß der unter 10.3.1 beschriebenen Vorgehensweise zur Darstellung von *N*-Acetylhydrazonen. Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wurde in einem Druckgefäß (Bombenrohr) gearbeitet und für 16 Stunden auf 90 °C erhitzt. Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert. Es wurden 7.20 g (34.6 mmol) eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **58%** bezogen auf die Einwaage an Keton (9.12 g, 59.9 mmol).



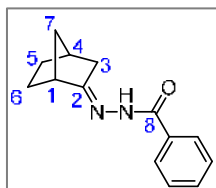
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.83 (s, 1.2H, N-H), 8.30 (s, 0.8H, N-H), 2.22 (s, 3H, H-12), 1.88 (m, 1H, H-4), 1.74 („dt“, ³*J* = 6.3, 2.8 Hz, 1H, H-5_x), 1.69 – 1.51 (m, 3H, H-6_x, H-7_{syn}, H-5_n), 1.45 – 1.35 (m, 2H, H-6_n, H-7_{anti}), 1.31 (s, 3H, H-9), 1.23 (s, 3H, H-8), 1.20 (s, 3H, H-10). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ [ppm] = 173.4 (C-11), 167.6 (C-2), 51.4 (C-1), 50.0 (C-4), 42.74 (C-3/C-7), 42.70 (C-3/C-7), 34.4 (C-6), 25.2 (C-5), 23.5 (C-9), 23.4 (C-10), 20.8 (C-12), 17.2 (C-8). Weitere ¹H-NMR-Signale: 2.05 (s, 3H, HOAc). Weitere ¹³C-NMR-Signale: 167.8 (C=O, (H)OAc), 20.0 (-CH₃, (H)OAc).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3235, 3045, 2949, 2873, 1662, 1543, 1433, 1368, 1287, 1252, 1040, 697, 568, 485, 439.

HRMS (EI, m/z) = 209.16 ($M+1$); berechnet: 208.16.

10.3.1.5 Norcampher-*N*-Benzylhydrazon (114)

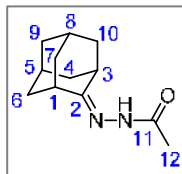
Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Acetylhydrazonen. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung zum Oxadiazolin umgesetzt.



¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.42 (bs, 0.74H, N-H), 7.69-8.00 (m, 2H, H-Ar), 7.36-7.64 (m, 3H, H-Ar), 3.01-3.24 (m, 0.86H, H-4), 2.60-2.70 (m, 0.86H, H-1), 2.52-2.60 (m, 0.14H, H-1'), 2.14-2.29 (m, 1H, H-3_{aq}), 1.97 (dd, 1H, ²*J*_{H,H} = 16.2 Hz, ³*J*_{H,H} = 3.2 Hz, H-3_{ax}), 1.23-1.92 (m, 8.5H, H-5+H-6+H-7). Weitere Signale: 3.72 (q, -CH₂-, EtOH), 2.10 (s, -CH₃, HOAc), 1.24 (t, -CH₃, EtOH).

10.3.1.6 Adamantanon-*N*-Acetylhydrazon (131)

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Acetylhydrazonen. Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert. Es wurden 1.4 g (6.8 mmol) eines farblosen, feinkristallinen Feststoffs erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **68%** bezogen auf die Einwaage an Keton (1.5 g, 10 mmol).

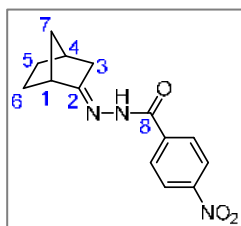


überein.²⁴¹

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.28 (s, 1H, N-H), 2.89-3.00 (m, 1.2H, H-1), 2.51-2.64 (m, 1H, H-3), 2.28 (s, 3H, -CH₃, H-12), 1.69-2.12 (m, 17.9H), 1.44-1.68 (m, 1.56H). Weitere Signale: 8.13 (bs, 0.22H), 2.76-2.85 (m, 0.26H), 1.25 (s, 0.32H). Die ¹H-NMR-Daten stimmen im Wesentlichen mit den Literaturangaben

10.3.1.7 Norcampher-*N*-(4-Nitro)benzylhydrazon (115)

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Acetylhydrazonen. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung zum Oxadiazolin umgesetzt.



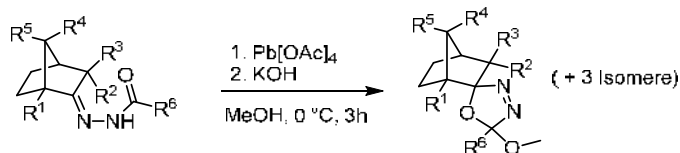
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.17-8.53 (m, 3.14H, H-Ar+N-H), 7.88-8.12 (m, 2.56H, H-Ar(+N-H)), 3.06-3.22 (m, 0.73H, H-4), 2.76-2.88 (m, 0.34H, H-4'), 2.61-2.73 (m, 1H, H-1), 2.15-2.34 (m, 1.33H, H-3_{äq}), 1.12-2.14 (m, 14.34H, H-3_{ax}+H-5+H-6+H-7).

10.3.1.8 1-Methylnorcampher-*N*-Acetylhydrazon (113)

Die Herstellung der Ausgangsverbindung 1-Methylnorcampher ist in Abschnitt 10.5 beschrieben. Das *N*-Acetylhydrazon wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Acetylhydrazonen synthetisiert. Das Rohprodukt wurde unmittelbar für den nächsten Syntheseschritt eingesetzt, eine spektroskopische Charakterisierung erfolgte nicht (vgl. NMR-Daten 10.3.1.1).

10.3.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2-Methoxy-2-methyl-Δ³-1,3,4-oxadiazolinen

Die Darstellung der Oxadiazoline erfolgte analog einer Arbeitsvorschrift von Warkentin *et al.*¹³¹

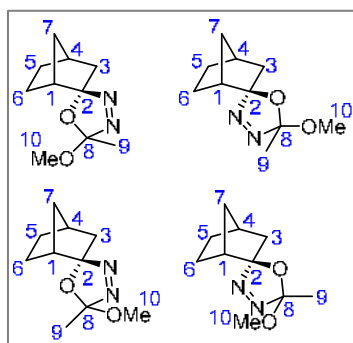


Bleitetraacetat (4.44 g, 0.010 mol, 1 eq) wurde in absolutem Methanol (10 mL) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und unter Rühren mithilfe eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Dann wurde das *N*-Acetylhydrazon (0.010 mol, 1 eq) zugegeben und bei dieser Temperatur gerührt, bis die anfänglich gelbe Färbung der Lösung abgeklungen war. Es wurde Kaliumhydroxid zugegeben (2 g, 36 mmol, 3.6 eq) und weitere zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Schließlich wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mit Dichlormethan und Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt, wobei ein Gemisch aus Petrolether und Ethylacetat oder Diethylether als Elutionsmittel verwendet wurde.

10.3.2.1 Norbornyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin (116)

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Oxadiazolinen. Bei der säulenchromatographischen Reinigung wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 9 : 1 verwendet. Es wurden 1.5 g (7.6 mmol) einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **34%** über zwei Stufen bezogen auf die Einwaage an Keton (2.5 g, 22.7 mmol).

Das Oxadiazolin wurde als Gemisch vierer Diastereomere im Verhältnis 1.0 : 1.3 : 1.2 : 1.2 erhalten, das Isomerenverhältnis wurde anhand der Integrale der 5'-Methoxygruppen ermittelt. Alle weiteren Integrale wurden auf die Summe der Methoxygruppen aller vier Isomere (3H) referenziert.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 3.13 (s, 0.64H/3H, $-\text{OCH}_3$, A), 3.05 (s, 0.80H/3H, $-\text{OCH}_3$, B), 2.99 (s, 0.79H/3H, $-\text{OCH}_3$, C), 2.95 (s, 0.75H/3H, $-\text{OCH}_3$, D), 2.44-2.53 (m, 1H, A+B+C+D, H-4), 2.18-2.36 (m, 1.53H), 2.06-2.18 (m, 0.26H), 1.82-2.06 (m, 1.65H), 1.40-1.82 (m, 8.55H, überlagert mit 1.62 (s, $-\text{CH}_3$), 1.58 (s, $-\text{CH}_3$) und 1.55 (s, $2x -\text{CH}_3$)), 1.37 (dd, 0.37H, $^2J_{\text{H,H}} = 13.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 3.8$ Hz, H-7_{syn}), 1.23 (dd, 0.38H, $^2J_{\text{H,H}} = 13.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 3.8$ Hz, H-7_{anti}). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 125 MHz): δ [ppm] = 133.1 (C_{quartA} , C-8), 132.7 (C_{quartB} , C-8), 132.6

(C_{quartC} , C-8), 132.3 (C_{quartD} , C-8), 127.5 (C_{quartA} , C-2), 127.4 (C_{quartB} , C-2), 127.21 (C_{quartC} , C-2), 127.15 (C_{quartD} , C-2), 50.3 ($-\text{OMe}_A$, C-10), 50.1 ($-\text{OMe}_B$, C-10), 49.97 ($-\text{OMe}_C$, C-10), 49.95 ($-\text{OMe}_D$, C-10), 48.3 (C1), 46.8 (C1), 46.2 (C1), 45.2 (C1), 43.3 (C3), 42.9 (C3), 40.5 (C-7), 40.0 (C-7), 39.0 (C-7), 38.8 (C-7), 38.2 (C-3), 38.1 (C-3), 37.0 (C-4), 36.7 (C-4), 36.4 (C-4), 36.3 (C-4), 28.8 (C-5), 28.6 (C-5), 28.3 (C-5), 28.2 (C-5), 23.4 (C-9), 23.2 (C-9), 23.1 (C-6), 23.04 (C-6), 23.02 (C-9), 22.92 (C-9), 22.7 (C-6), 22.5 (C-6).

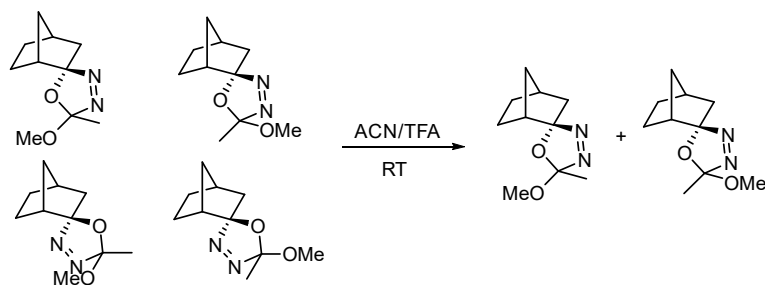
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2961, 2876, 1456, 1376, 1239, 1205, 1157, 1133, 1097, 909, 864, 763, 671, 647, 549, 504.

HRMS (ESI, m/z) = 181.13 (M - Methyl); berechnet: 196.12.

dr = 1.0/1.3/1.2/1.2.

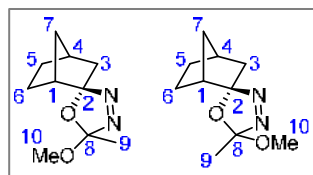
R_f = 0.18 (SiO₂, PE/EE 49:1, v/v)

10.3.2.2 Solvolytische Isomerentrennung von (116)



Unter Ausnutzung der stark unterschiedlichen Solvolyse-Geschwindigkeiten der Diastereomere mit *endo*- gegenüber denen mit *exo*-ständigem Sauerstoffatom durch Reaktion mit Trifluoressigsäure konnte eine teilweise Isomerentrennung erreicht werden. Dazu wurde Norcampher-Oxadiazol als Gemisch vier Diastereomere (2.44 g, 12.4 mmol, 1 Äq.) in Acetonitril (nicht trocken, 10 mL, 0.8 mL/mmol) gelöst und Trifluoressigsäure (0.8 mL, 10.5 mmol, 0.8 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2.25 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden Säureüberschuss und Lösungsmittel destillativ entfernt und mit Dichlormethan und Wasser extrahiert. Das Produkt wurde säulenchromatographisch isoliert, wobei ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 9 : 1 als Elutionsmittel verwendet wurde.

Es wurden 771 mg (3.93 mmol) einer farblosen, geruchsintensiven Flüssigkeit erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **32%** bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge an Oxadiazol und etwa **59%** bezogen auf die Gesamtmenge *endo*-Isomere im Ausgangsgemisch.

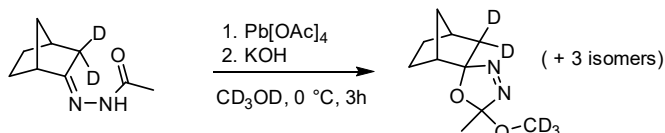


¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 3.05 (s, 1.4H/3H, -OCH₃, A), 2.99 (s, 1.6H/3H, -OCH₃, C), 2.46-2.54 (m, 1H, H-4), 2.19-2.37 (m, 2H), 1.83-2.06 (m, 2H), 1.63-1.81 (m, 1H), 1.42-1.62 (m, 6H, überlagert mit 1.58 (s, -CH₃) und 1.55 (s, -CH₃)), 1.37 (dd, ²J_{H,H} = 13.3 Hz, ³J_{H,H} = 3.8 Hz), 1.23 (dd, ²J_{H,H} = 13.1 Hz, ³J_{H,H} = 3.8 Hz). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ [ppm] = 133.2 (C_{quartA}, C-8), 132.7 (C_{quartC}, C-8), 127.6 (C_{quartA'}, C-2), 127.4 (C_{quartC'}, C-2), 50.2 (-OMe, C-10), 50.1 (-OMe, C-10), 46.3 (C1), 45.3 (C1), 40.6 (C-7), 40.1 (C-7), 38.34 (C-3), 38.25 (C-3), 37.1 (C-4), 36.8 (C-4), 28.9 (C-5), 28.7 (C-5), 23.1 (C-9), 23.0 (C-6), 22.8 (C-9), 22.6 (C-6).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2961, 2876, 1456, 1376, 1239, 1207, 1157, 1130, 1052, 909, 864, 763, 671, 647, 551, 505.

$R_f = 0.18$ (SiO_2 , PE/EE 49:1, v/v)

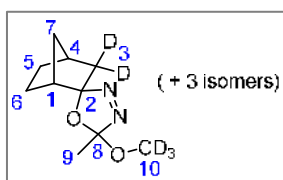
10.3.2.3 Norbornyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin-d5 (119)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde Blei(IV)acetat (541 mg, 1.22 mmol, 1.1 Äq.) mit CD_3OD (1.0 mL, 0.82 mL/mmol) versetzt und mithilfe eines Eisbades auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Separat wurde Norcampher-3,3- d_2 -Acetylhydrazon (186 mg, 1.11 mmol, 1 Äq.) unter Stickstoffatmosphäre ebenfalls in CD_3OD (0.8 mL, 0.72 mL/mmol) gelöst und über einen Zeitraum von 5 Minuten langsam in den Reaktionskolben getropft, wobei sich die Lösung bräunlich verfärbte. Das Reaktionsgemisch wurde dann eine Stunde lang bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde Kaliumhydroxid (225 mg, 4.00 mmol, 3.6 Äq.) zugegeben, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionslösung für weitere zwei Stunden gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck destillativ entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan (30 mL) und Wasser (20 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan (je 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser (je 10 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Es wurden 154 mg eines schwach gelben Öls erhalten.

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Dazu wurde ein Gemisch aus Petrolether und Ethylacetat im Verhältnis 49 : 1 als Elutionsmittel verwendet.

Es wurden 106 mg (527 μmol) des Oxadiazols als Mischung vierer Diastereomere in Form eines farblosen Öls erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **47%** bezogen auf die Einwaage an Acetylhydrazon.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 2.45–2.51 (m, 1 H, H-4), 2.02–2.06 (m, 1 H, H-1), 1.79–1.87 (m, 1 H, H-6_x), 1.58–1.74 (m, 2 H, H-7_s, H-5_x), 1.34–1.57 (m, 3 H, H-7_a, H-3_n, H-5_n, überlagert mit 1.55 (s, $-\text{CH}_3$), 1.51 (s, $-\text{CH}_3$) und 1.48 (s, 2x $-\text{CH}_3$), , 1.27–1.13 (m, 1 H, H-6_n). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 133.1 (C-8), 132.8 (C-8), 132.7 (C-8), 132.4 (C-8), 50.5 (C-10), 50.2 (C-10), 50.1 (C-10), 50.1 (C-10), 48.4 (C-1), 39.0 (C-7), 38.2 (C-3), 36.4 (C-4), 28.3 (C-5), 23.5 (C-9), 23.2 (C-9), 23.2 (C-9), 23.1 (C-9), 23.0 (C-6).

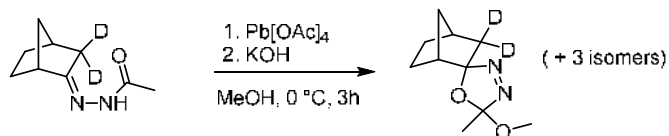
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960, 2877, 1376, 1209, 1182, 1100, 1083, 1041, 902, 886.

HRMS (ESI, 200 eV): $m/z = 200.21$; berechnet: 201.15.

$dr = 1.0/1.3/1.2/1.3$.

$R_f = 0.18$ (SiO₂, PE/EE 49:1, v/v)

10.3.2.4 Norbornyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin-*d*2 (119)



Die Synthese erfolgte analog der Darstellung von Norbornyl-Oxadiazolin-*d*5, wobei in diesem Fall kein deuteriertes Methanol verwendet wurde.

Eingesetzte Stoffmengen:

Norcampher-3,3-*d*₂-Acetylhydrazon (Rohprodukt, 300 mg), Blei(IV)acetat (810 mg, 1.83 mmol), Kaliumhydroxid (360 mg, 6.41 mmol), MeOH (3.5 mL).

Es wurden zunächst 150 mg eines gelblichen Öls erhalten. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Dazu wurde ein Gemisch aus Petrolether und Ethylacetat im Verhältnis 49 : 1 als Elutionsmittel verwendet. Es wurden 40.8 mg (0.21 mmol) eines farblosen Öls erhalten.

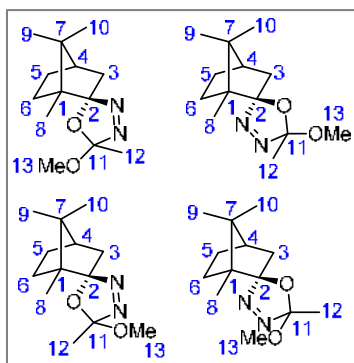
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = siehe 10.3.2.3. Signale der Methoxygruppen: 3.13 (s, -OCH₃, A), 3.05 (s, -OCH₃, B), 2.99 (s, -OCH₃, C), 2.95 (s, -OCH₃, D).

HRMS (ESI, 200 eV): $m/z = 207.02, 282.27$; berechnet: 198.13.

10.3.2.5 Bornyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin (117)

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Oxadiazolinen. Bei der säulenchromatographischen Reinigung wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Petrolether und Diethylether mit einem Gradienten von 20 : 1 bis 13 : 1 verwendet. Es wurden 5.94 g (24.9 mmol) eines farblosen Öls erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **46%** über zwei Stufen bezogen auf die Einwaage an Keton (9.06 g, 59.5 mmol).

Das Oxadiazolin wurde als Gemisch vierer Diastereomere im Verhältnis 1.0 : 2.1 : 3.8 : 2.7 erhalten, das Isomerenverhältnis wurde anhand der Integrale der 5'-Methoxygruppen ermittelt. Alle weiteren Integrale wurden auf die Summe der Methoxygruppen aller vier Isomere (3H) referenziert.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 3.28 (s, 0.30H/3H, $-\text{OCH}_3$, A), 3.26 (s, 0.64H/3H, $-\text{OCH}_3$, B), 2.99 (s, 1.14H/3H, $-\text{OCH}_3$, C), 2.94 (s, 0.82H/3H, $-\text{OCH}_3$, D), 2.59-2.66 (m, 0.14H, H-3_{äq} (A)), 2.48 (ddd, 0.42H, $^2J_{\text{H,H}} = 13.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Hz, 3.1 Hz, H-3_{äq} (C)), 2.34-2.40 (m, 0.32H, H-3_{äq} (D)), 2.24 (ddd, 0.25H, $^2J_{\text{H,H}} = 13.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$ Hz, 3.2 Hz, H-3_{äq} (B)), 1.95-2.07 (m, 0.94H), 1.79-1.95 (m, 2.36H), 1.68-1.72 (m, 1.97H, (s + s, 2x $-\text{CH}_3$)), 1.34-1.66 (m, 5.94H, überlagert mit 1.54 (s, $-\text{CH}_3$), 1.49 (s, $-\text{CH}_3$), 1.47 (s, $-\text{CH}_3$), 1.43 (s, $-\text{CH}_3$) und 1.41 (s, $-\text{CH}_3$)), 1.06 (s, 0.3H, $-\text{CH}_3$, (A)), 1.04 (s, 0.8H, $-\text{CH}_3$, (D)),

0.96-1.00 (m, 1.8H, Überlagerung von 0.98 (s, $-\text{CH}_3$) und 0.99 (s, $-\text{CH}_3$)), 0.90-0.93 (m, 1.12H, (s + s, 2x $-\text{CH}_3$)), 0.73-0.77 (m, 0.94H, (s + s, 2x $-\text{CH}_3$), A+B), 0.61 (s, 0.8H, D), 0.57 (s, 1.16H, C). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75 MHz, DEPT): δ [ppm] = 129.2, 128.4, 125.6, 125.4, 55.1, 54.7, 51.0, 50.3, 50.1, 49.6, 45.6, 45.3, 41.0, 40.8, 30.9, 30.4, 27.4, 23.2, 21.0, 20.9, 20.3, 19.7. **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ [ppm] = 133.31 (C_{quart} , C-11), 133.07 (C_{quart} , C-11), 130.68 (C_{quart} , C-11), 130.60 (C_{quart} , C-2), 130.34 (C_{quart} , C-2), 129.36 (C_{quart} , C-11), 128.19 (C_{quart} , C-2), 55.08 (C_{quart} , C-1), 54.68 (C_{quart} , C-1), 54.48 (C_{quart} , C-1), 54.33 (C_{quart} , C-1), 51.18 ($-\text{OMe}$, C-13), 50.94 ($-\text{OMe}$, C-13), 50.25 ($-\text{OMe}$, C-13), 50.09 ($-\text{OMe}$, C-13), 49.61 (C_{quart} , C-7), 49.57 (C_{quart} , C-7), 49.54 (C_{quart} , C-7), 49.47 (C_{quart} , C-7), 45.53 (C-4), 45.41 (C-4), 45.28 (C-4), 45.25 (C-4), 42.92 (C-5), 42.77 (C-5), 40.98 (C-3), 40.72 (C-3), 30.84 (C-3), 30.79 (C-3), 30.37 (C-5), 30.29 (C-5), 27.39 (C-6), 27.36 (C-6), 27.30 (C-6), 27.19 (C-6), 23.20 (C-12), 23.19 (C-12), 22.85 (C-12), 22.46 (C-12), 20.98 (C-10), 20.90 (C-9), 20.75 (C-10), 20.69 (C-9), 20.29 (C-10), 20.26 (C-10), 19.64 (C-9), 19.63 (C-9), 11.23 (C-8), 10.79 (C-8), 10.22 (C-8), 10.08 (C-8).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2947, 2879, 1744, 1452, 1392, 1240, 1194, 1152, 1108, 1087, 1058, 1005, 909, 557.

MS (EI): ber. m/z : 238 gef. m/z : 238 [M] (3%), 121 (100%), 93 (50%).

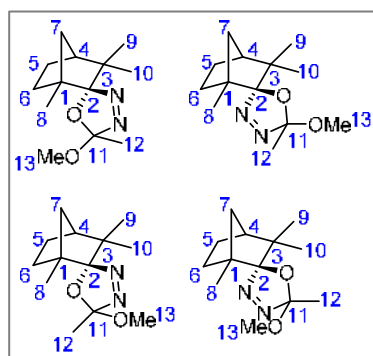
HRMS (ESI, m/z) = 239.18 (M + 1), 207.15 (M - OMe); berechnet: 238.17.

dr = 1.0/2.1/3.8/2.7.

Die chemische Verschiebung der Methoxygruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit Angaben aus der Literatur überein.²⁴¹ Weitere spektroskopische Daten stehen nicht zum Vergleich zur Verfügung.

10.3.2.6 Fenchyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin (118)

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Oxadiazolinen. Bei der säulenchromatographischen Reinigung wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Petrolether und Diethylether mit einem Gradienten von 30 : 1 bis 10 : 1 verwendet. Es wurden 0.631 g (2.65 mmol) eines farblosen Öls erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **11%** über zwei Stufen bezogen auf die Einwaage an Keton (9.12 g, 59.9 mmol).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 3.47 (s, 0.21H/3H, $-\text{OCH}_3$, A), 3.44 (s, 1.20H/3H, $-\text{OCH}_3$, B), 3.41 (s, 1.10H/3H, $-\text{OCH}_3$, C), 3.39 (s, 0.45H/3H, $-\text{OCH}_3$, D), 2.57 (dq, 0.55H, $^2J_{\text{H,H}} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, H-7_{syn}), 2.47 (dddd, 0.5H, $^2J_{\text{H,H}} = 13.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 9.1$ Hz, 5.7 Hz, 2.2 Hz, H-7_{syn}), 2.02 (ddt, 0.51H, $^2J_{\text{H,H}} = 12.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 9.1$ Hz, 3.3 Hz, H-4), 1.86-1.94 (m, 1H, H-4), 1.75-1.86 (m, 1.5H, H-5_{aq}+H-6_{aq}), 1.74 (s, 1.34H, $-\text{CH}_3$, H-12), 1.73 (s, 1.10, $-\text{CH}_3$, H-12), 1.51-1.66 (m, 2H, überlagert mit 1.63 (s, $-\text{CH}_3$), 1.60 (s, $-\text{CH}_3$), H-5_{ax}+H-6_{ax}+H12), 1.36-1.46 (m, 1.1H, H-7_{anti}), 1.18-1.29 (m, 1.5H, H-5_{ax}+H-6_{ax}), 1.01 (s, 1.47H, $-\text{CH}_3$, H-9), 0.97 (s, 0.48H, $-\text{CH}_3$, H-10), 0.96 (s, 1.16H, $-\text{CH}_3$, H-10), 0.90 (s, 1.51H, $-\text{CH}_3$, H-10), 0.84-0.87 (m (s + s), 1.73H, 2x $-\text{CH}_3$, H-9), 0.81 (s, 0.69H, $-\text{CH}_3$, H-8), 0.74 (s, 1.26H, $-\text{CH}_3$, H-8), 0.71 (s, 1.16H, $-\text{CH}_3$, H-8). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 125 MHz): δ [ppm] = 132.10 (C_{quart} , C-2/11), 131.94 (C_{quart} , C-2/11), 131.75 (C_{quart} , C-2/11), 131.43 (C_{quart} , C-2/11), 131.40 (C_{quart} , C-2/11), 131.15 (C_{quart} , C-2/11), 130.5 (C_{quart} , C-2/11), 130.2 (C_{quart} , C-2/11), 53.5 (C_{quart} , C-1), 52.9 (C_{quart} , C-1), 52.6 (C_{quart} , C-1), 51.5 ($-\text{OMe}$, C-13), 51.31 ($-\text{OMe}$, C-13), 51.27 ($-\text{OMe}$, C-13), 51.17 ($-\text{OMe}$, C-13), 49.2 (C-4), 49.0 (C-4), 48.6 (C-4), 48.5 (C-4), 45.1 (C-3), 44.9 (C-3), 43.3 (C-6), 43.0 (C-6), 41.9 (C-7), 41.5 (C-7), 31.5 (C-7, B), 31.4 (C-7, A), 29.8 (C-6, D), 29.6 (C-6, C), 26.4, 26.1 (C-5), 26.02, 25.97 (C-5), 25.95 (C-5), 25.90 (C-5), 25.69 (C-9), 25.67 (C-9), 23.2 (C-10, D), 22.9 (C-10, C), 22.7 (C-10, A), 22.0 (C-9, B), 21.2 (C-12, D), 20.5 (C-12, A), 19.7 (C-12, C), 19.4 (C-12, B), 16.3 (C-8, A), 16.0 (C-8, B), 15.7 (C-8, D), 15.4 (C-8, C).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2962 (m, $\nu(-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-, -\text{CH})$), 2875 (m, $\nu(-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-, -\text{CH})$), 2836 (m, $\nu(-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-, -\text{CH})$), 1740 (w, $\nu(\text{N}=\text{N})$), 1571 (w), 1458 (m, $\delta(-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-)$), 1376 (m, $\delta(-\text{CH}_3)$), 1318 (w), 1233 (m), 1168 (s, $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$), 1137 (s, $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$), 1120 (s), 1099 (s), 1054 (vs), 1033 (m), 1008 (m), 872 (m), 914 (vs), 867 (m), 823 (w), 708 (w), 676 (w), 604 (w), 551 (w), 519 (w), 454 (w), 406 (w).

C₁₃H₂₂N₂O₂ (238.33 g/mol)	ber.	C 65.52	H 9.30	N 11.75	O 13.43
	gef.*	C 64.92	H 9.32	N 10.44	O n.b.

* jeweils bester Messwert; starke Streuung über Wiederholungsmessungen, wohl durch Instabilität

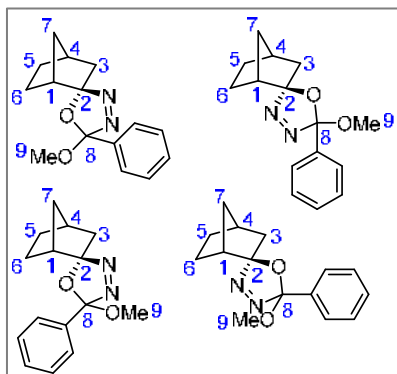
HRMS (ESI, m/z) = 239.18 (M+1); berechnet: 238.17.

dr = 1.0/5.8/5.4/2.2.

R_f = 0.58-0.63 (SiO_2 , PE/EE, 9 : 1, ν/ν); 0.18 (SiO_2 , PE/EE, 49:1, ν/ν)

10.3.2.7 2'-methoxy-2'-phenyl-Norbornyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin (121)

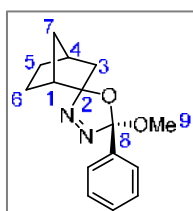
Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Oxadiazolinen. Es wurden 1.02 g (3.94 mmol) eines farblosen Feststoffes erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **39%** bezogen auf die Einwaage an Keton (1.12 g, 10.2 mmol).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.49-7.83 (m, 2H, H-Ar), 7.28-7.50 (m, 3H, H-Ar), 3.24 (s, 0.6H/3H, $-\text{OCH}_3$, A), 3.21 (s, 0.52H/3H, $-\text{OCH}_3$, B), 3.16 (s, 0.69H/3H, $-\text{OCH}_3$, C), 3.13 (s, 1.18H/3H, $-\text{OCH}_3$, D), 2.48-2.64 (m, 1H, H-4), 2.22-2.44 (m, 1.2H), 1.98-2.22 (m, 2.13H), 1.85-1.98 (m, 1.39H), 1.41-1.85 (m, 5.46H, überlagert mit 1.56 (s, H_2O)), 1.03-1.41 (m, 2.18H). Weitere Signale: 0.77-0.95 (m, PE).

$dr = 1.2/1.0/1.4/2.4$.

Mittels fraktionierter Kristallisation aus einem Gemisch von Petrolether und Diethylether im Verhältnis 9 : 1 durch Abdampfen bei Raumtemperatur konnte eines der Diastereomere (D) stark angereichert werden (**88%**).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 7.67-7.71 (m, 2H, H-Ar), 7.37-7.43 (m, 3H, H-Ar), 3.12 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 2.54-2.58 (m, 1H, H-4), 2.17-2.20 (m, 1H, H-1), 2.05-2.16 (m, 2H, H-3_{ax} überlagert mit 2.10 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 13.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 2.8$ Hz, H-7_{syn})), 1.89-1.98 (m, 2H), 1.67-1.78 (m, 1H), 1.45-1.63 (m, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz): δ [ppm] = 136.5 (C-Ar_{quart}), 132.9 (C_{quart}, C-8), 129.62 (C-Ar), 129.58 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 127.03 (C_{quart}, C-2), 126.8 (C-Ar), 50.6 ($-\text{OCH}_3$), 47.4 (C-1), 43.2 (C-3), 39.0 (C-7), 36.6 (C-4), 28.3 (C-5), 23.4 (C-6).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2964, 2875, 1450, 1279, 1086, 1058, 996, 907, 877, 755, 697, 558, 520.

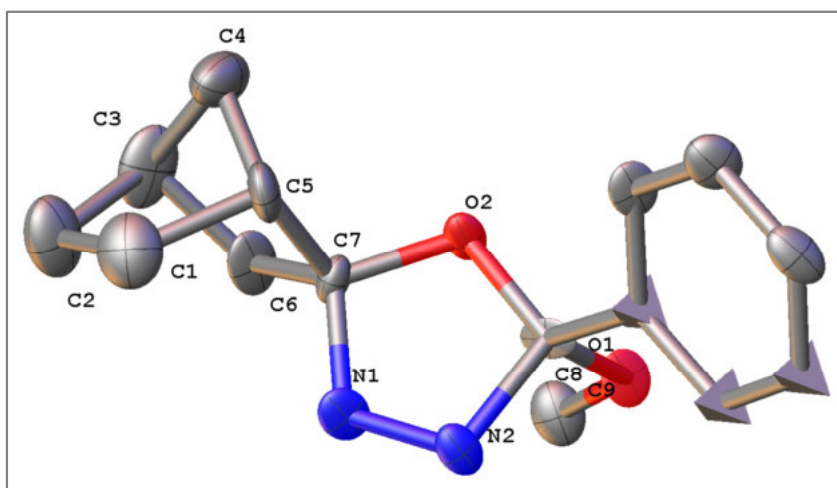


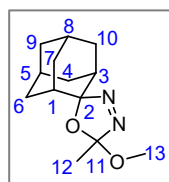
Abbildung 250: Röntgenkristallstruktur von **121d**

Tabelle 55: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **121d** aus der Röntgenkristallstrukturanalyse; **121d** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$

O2-C7	1.436(7)	C4-C5	1.556(6)
O2-C8	1.406(7)	C7-C6	1.545(7)
C7-N1	1.467(7)	C1-C5-C7	108.5(6)
N1-N2	1.243(5)	C5-C7-O2	110.3(7)
N2-C8	1.513(7)	N1-C7-C5	112.7(8)
O1-C8	1.401(6)	C1-C5-C7-C1	55.5(9)
C8-C10	1.514(9)	O2-C8-C10-C11	0.19(0)
C5-C7	1.527(6)		
C1-C5	1.540(6)		

10.3.2.8 Adamantyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin (132)

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Oxadiazolinen. Es wurden 0.95 g (4.02 mmol) eines farblosen, Öls erhalten, das mit der Zeit kristallisierte. Das entspricht einer Ausbeute von 40% bezogen auf die Einwaage an Keton (1.5 g, 10 mmol).



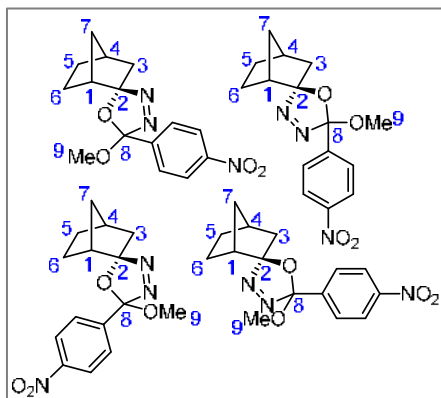
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 3.09 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 2.64 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 12.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 3.0$ Hz, 1H), 2.48 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 12.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz, 1H), 2.00-2.13 (m, 3H), 1.68-1.96 (m, 9H), 1.63 (s, 3H, $-\text{CH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ [ppm] = 131.7 (C_{quart} , C-11), 125.4 (C_{quart} , C-2), 60.5 ($-\text{CH}_3$, C-12), 50.4 ($-\text{OCH}_3$, C-13), 38.3, 37.3 ($-\text{CH}_2-$), 36.6, 35.3 ($-\text{CH}_2-$), 35.2 ($-\text{CH}_2-$), 34.6 ($-\text{CH}_2-$), 34.1 ($-\text{CH}_2-$), 27.5, 26.7, 24.4.

$\text{IR: } \tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2906, 2853, 1734, 1451, 1374, 1194, 1108, 1057, 1021, 910, 858, 500, 412.

Die spektroskopischen Daten stimmen im Wesentlichen mit den Literaturangaben überein.²⁴¹

10.3.2.9 2'-methoxy-2'-(4-Nitro)phenyl-Norbornyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin (122)

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Oxadiazolinen. Es wurden 207 mg (0.68 mmol) eines leicht gelblichen Feststoffes erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 14% bezogen auf die Einwaage an Keton (0.54 g, 4.90 mmol). Über Nacht war eine Intensivierung der Gelbfärbung zu beobachten, was für eine Zersetzung des Reaktionsproduktes spricht.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.17-8.43 (m, 7.6H, H-Ar, AA'+unbek.), 7.84 (XX', 2H, J = 27.1, 8.9 Hz, H-Ar), 3.25 (s, 0.81H/3H, $-\text{OCH}_3$, A), 3.21 (s, 0.12H/3H, $-\text{OCH}_3$, B), 3.16 (s, 0.73H/3H, $-\text{OCH}_3$, C), 3.13 (s, 1.34H/3H, $-\text{OCH}_3$, D), 2.53-2.63 (m, 1H, H-4), 2.40-2.46 (m, 0.35H, H-1, B), 2.18-2.39 (m, 1H, H-4+H-3), 2.00-2.18 (m, 2H), 1.07-2.00 (m, 13.9H), 1.05 (s, 0.1H). Weitere Signale: 3.98 (s), 0.81-0.92 (m, PE). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 165.3 (C-Ar), 135.7 (C-Ar), 132.7 (C_{quart} , C-8), 132.4 (C_{quart} , C-8), 131.9 (C_{quart} , C-8), 131.8 (C_{quart} , C-8), 130.9 (C-Ar), 128.3 (C_{quart} , C-2), 128.2,

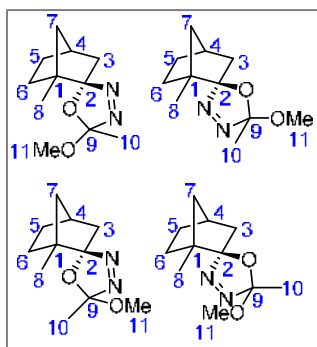
128.1 (C_{quart} , C-2), 128.0 (C_{quart} , C-2), 127.9 (C_{quart} , C-2), 123.8 (C-Ar), 123.7 (C-Ar), 53.0 ($-\text{OCH}_3$), 43.1 (C-3), 40.3 (C-7), 40.1 (C-7), 28.3 (C-5), 23.5 (C-6).

dr = 8.5/1.0/7.8/14.4.

R_f (PE : EE, 9 : 1): 0.30.

10.3.2.10 1-Methyl-Norbornyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin (120)

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Oxadiazolinen. Die Reaktionszeit betrug X Stunden. Es wurden 447 mg (2.13 mmol) einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **20%** bezogen auf die Einwaage an Keton (1.31 g, 10.5 mmol).



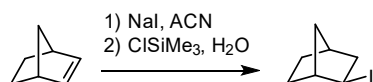
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 3.29 (s, 0.33H/3H, $-\text{OCH}_3$, A), 3.25 (s, 0.62H/3H, $-\text{OCH}_3$, B), 2.96 (s, 1H/3H, $-\text{OCH}_3$, C), 2.92 (s, 1.05H/3H, $-\text{OCH}_3$, D), 2.14-2.54 (m, 2.66H), 1.71-2.06 (m, 3.12H), 1.11-1.72 (m, 10.2H, überlagert mit 1.70 (s, $-\text{CH}_3$, D), 1.68 (s, $-\text{CH}_3$, C), 1.46 (s, $-\text{CH}_3$, A) und 1.45 (s, 3.4H, $-\text{CH}_3$, B)), 0.73-1.01 (m, 4.43H, überlagert mit 0.99 (s, $-\text{CH}_3$, H-8, A), 0.97 (s, $-\text{CH}_3$, H-8, B), 0.86 (s, $-\text{CH}_3$, H-8, D), 0.79 (s, $-\text{CH}_3$, H-8, C). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75 MHz): δ [ppm] = 132.9 (C_{quartD} , C-8), 132.8 (C_{quartC} , C-8), 132.3 (C_{quartA} , C-8), 131.6 (C_{quartB} , C-8), 129.5 (C_{quartD} , C-2), 129.3 (C_{quartC} , C-2), 127.0 (C_{quartA} , C-2),

126.6 (C_{quartB} , C-2), 52.4 (C_{quartC} , C-1), 51.8 (C_{quartC} , C-1), 51.3 ($-\text{OMe}_{\text{A/B}}$, C-11), 51.1 (C_{quartC} , C-1), 51.0 ($-\text{OMe}_{\text{B/A}}$, C-11), 50.3 ($-\text{OMe}_{\text{C}}$, C-11), 50.2 ($-\text{OMe}_{\text{D}}$, C-11), 50.1 (C_{quartC} , C-1), 45.1 (C3/C7), 45.0 (C3/C7), 44.6 (C3/C7), 44.5 (C3/C7), 44.3 (C3/C7), 41.9 (C3/C7), 41.4 (C3/C7), 36.5 (C-4), 36.4 (C-4), 36.3 (C-4), 36.2 (C-4), 34.2, 31.5 (C5/C6), 31.0 (C5/C6), 30.98 (C5/C6), 30.6 (C5/C6), 30.3 (C5/C6), 30.2 (C5/C6), 23.2 (C-10), 23.1 (C-10), 22.7 (C-10), 22.5, 22.3 (C-10), 15.8 (C-8, A), 15.4, 15.3 (C-8, D), 14.64 (C-8, B), 14.56 (C-8, C), 14.2.

$\text{IR: } \tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2958, 2872, 1455, 1377, 1235, 1195, 1152, 1117, 908, 733.

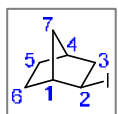
dr = 1.0/1.8/2.9/3.1.

10.3.3 Synthese von *exo*-2-Iodnorbornan (257)



Die Synthese von *exo*-2-Iodnorbornan wurde gemäß einer Arbeitsvorschrift von Ishii *et al.* durchgeführt.²⁴² Zunächst wurde eine Lösung von Natriumiodid (1.8 g, 12 mmol, 1 eq) in Acetonitril (15 mL, 1.25 ml/mmol) hergestellt und Trimethylsilylchlorid (1.50 ml, 1.28 g, 11.8 mmol, 1 eq) vorsichtig zugegeben. Anschließend wurden dest. Wasser (0.108 ml, 0.108 g, 6 mmol, 0.5 eq) sowie Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (0.942 g, 0.010 mol, 0.83 eq) hinzugefügt und das resultierende Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann mit Diethylether und Wasser extrahiert und die organische Phase mit einer wässrigen Natriumthiosulfat-Lösung (20 ml, 20%) gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Dazu wurde ein Gemisch aus Petrolether und Ethylacetat im Verhältnis 9 : 1 als Elutionsmittel verwendet.

Es wurden 1.53 g (6.90 mmol) eines farblosen Öls isoliert. Das entspricht einer Ausbeute von **69%** bezogen auf die Einwaage an Norbornen.



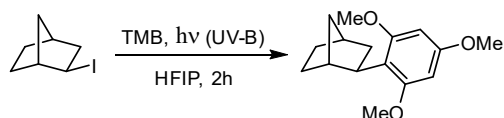
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 3.98 (ddd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 3.3 Hz, 2.0 Hz, 1H, H-2_{ax}), 2.57-2.65 (m, 1H, H-4), 2.19-2.30 (m, 2H, H-1+H-3_{äq}), 2.09 (ddt, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 2.0 Hz, 1H, H-3_{ax}), 1.88-1.95 (m, 1H, H-7_{syn}), 1.47-1.59 (m, 2H), 1.32-1.40 (m, 1H, H-7_{anti}), 1.19-1.29 (m, 1H, H-5/H-6), 1.05-1.14 (m, 1H, H-5/H-6). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ [ppm] = 48.0 (C-1), 45.2 (C-3), 38.0 (C-4), 36.3 (C-7), 30.4 (C-2), 28.7 (C-5), 28.4 (C-6). Weitere Signale: 35.6.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2952, 2868, 1449, 1300, 1219, 1173, 1114, 943, 886, 759, 589, 564.

R_f (PE : EE, 9 : 1): 0.95.

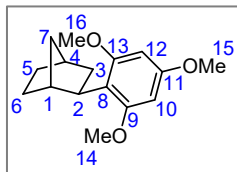
Die ¹³C-NMR-Daten stimmen mit den Literaturangaben in guter Näherung überein.²⁴²

10.3.4 Synthese von *exo*-2-(2,4,6-Trimethoxyphenyl)norbornan (181)



Eine Lösung von 1,3,5-Trimethoxybenzol (54.4 mg, 0.32 mmol, 1 eq) und *exo*-2-Iodnorbornan (71.8 mg, 0.32 mmol, 1 eq) in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol wurde für zwei Stunden in einem mit UV-B-Lampen ($\lambda_{\text{max}} = 300$ nm) ausgestatteten Rayonet-Photoreaktor bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer destillativ entfernt und das so erhaltene Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt. Das Norbornyl-TMB-Addukt wurde in Form eines weißen Feststoffs isoliert. Dabei wurde ein Gemisch aus Petrolether und Ethylacetat im

Verhältnis 9 : 1 als Elutionsmittel verwendet. Durch anschließende Kristallisation aus Methanol bei -21 °C wurden für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Addukts erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 6.13 (s, 2H, H-Ar, H-10+H-12), 3.80 (s, 3H, H-15), 3.78 (s, 6H, H-14+H-16), 3.04-3.13 (m, 1H, H-2), 2.23-2.35 (m, 2H, H-1+H-4), 1.92-2.04 (m, 1H, H-7_{syn}), 1.70-1.82 (m, 1H, H-3_{äq}), 1.42-1.69 (m, 3H, H-3_{ax}+H5_{äq}+H-6_{äq}), 1.21-1.38 (m, 2H, H-5_{ax}+H-6_{ax}), 1.10-1.21 (m, 1H, H-7_{anti}). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75 MHz): δ [ppm] = 159.1 (C-9+C-13), 158.6 (C-11), 115.7 (C-8), 91.2 (C-10+C-12), 55.6 (C-14+C-16), 55.2 (C-15), 42.1 (C-4), 38.8 (C-3), 38.2 (C-2), 37.9 (C-7), 36.8 (C-1), 32.4 (C-5), 28.6 (C-6).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2939, 1583, 1453, 1327, 1199, 1112, 1063, 806, 628, 540.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (262.35 g/mol)

ber.	C 73.25	H 8.45	O 18.30
gef.	C 72.75	H 8.41	O 17.57

R_f (PE : EE, 9 : 1): 0.64.

Das racemische TMB-Addukt kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pna}2_1$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10.3.4.1 aufgeführt.

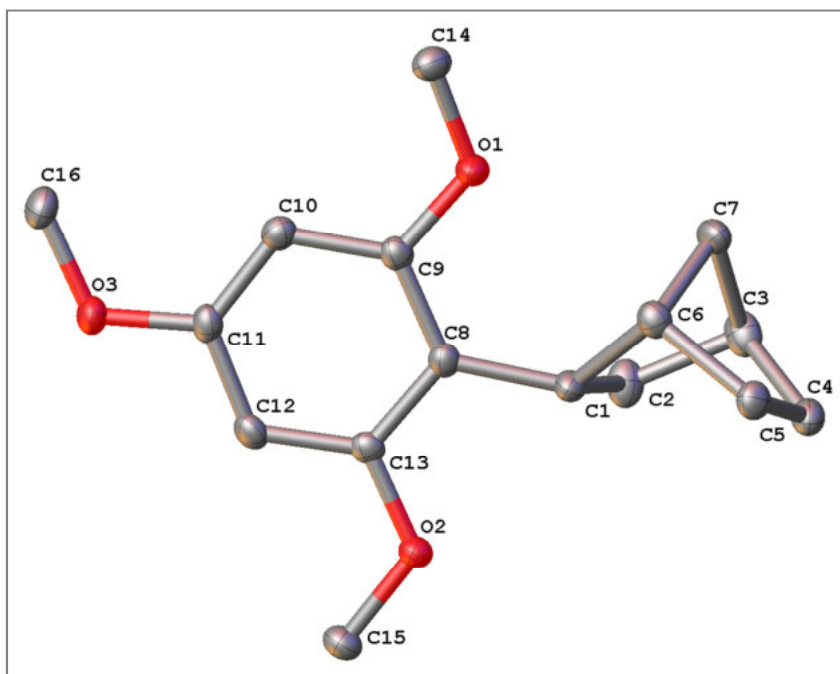


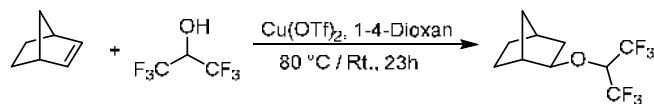
Abbildung 251: Röntgen-Kristallstruktur von *exo*-2-Norbornyl-TMB-Addukt **181**; aus Gründen der Übersicht ist lediglich eines der Isomere dargestellt, Wasserstoffatome werden nicht gezeigt; die Graphik wurde mithilfe der OLEX2 software²⁴³ erstellt

Tabelle 56: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von *exo*-2-Norbornyl-TMB-Addukt **181** aus der Röntgenkristallstrukturanalyse mit DFT-Rechnungen

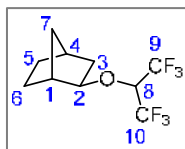
	ber.	ber.	ber. M062X/
Experimentell ^a	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G*	6-311+G**
	Gasphase	PCM = TFE	Gasphase
C1-C8	1.515(2)	1.524	1.518
C1-C6	1.588(4)	1.564	1.551
C1-C2	1.482(4)	1.577	1.569
C6-C1-C8	120.6(2)	120.7	120.2
C2-C1-C8	115.8(2)	113.9	112.3
C6-C1-C8-C9	31.5(3)	23.1	16.1

^a Standardabweichung in Klammern

10.3.5 Synthese von *exo*-2-(1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropyl)oxynorbornan (**185**)



Norbornen (2.0 g, 21 mmol, 1 Äq.), 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (4.4 mL, 42 mmol, 2.0 Äq.) und Kupfer(II)trifluormethansulfonat (252 mg, 0.70 mmol, 0.03 Äq.) wurden in Dioxan (12 mL, 0.55 mL/mmol) gelöst und in einem Bombenrohr für 4 h unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde weitere 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit Diethylether und Wasser extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgte zunächst eine säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts. Dabei wurde ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 20 : 1 als Elutionsmittel verwendet. Anschließend wurde das Produkt destilliert, um den als Nebenprodukt der Synthese entstandenen Dinorbornylether abzutrennen ($p = 0.011$ mbar, $T_{\text{Ölbad}} = 60$ °C, $T_{\text{Dampf}} = 42$ °C). Es wurden 2.54 g (10.1 mmol) eines farblosen Öls erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **48%** bezogen auf die Einwaage an Norbornen.

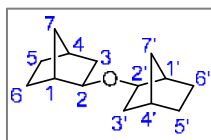


¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 4.10 (sept, ³J_{H,F} = 6.0 Hz, 1H, H-8), 3.78 („d“ (dd), ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 1H, H-2), 2.37 („d“, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, 1H, H-1), 2.27-2.33 (m, 1H, H-4), 1.37-1.71 (m, 5H, H-3_{äq}+H-3_{ax}+H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{syn}), 1.16 (ddq, ²J_{H,H} = 9.9 Hz, ³J_{H,H} = 2.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, H-7_{anti}), 0.90-1.10 (m, 2H, H-5_{ax}+H-6_{ax}). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ [ppm] = 121.6 („q“, C-9+C-10), 87.2 (C-2), 74.3 (sept, C-8), 40.9 (C-1), 39.2 (C-3), 35.4 (C-4), 34.6 (C-7), 28.4 (C-5), 24.1 (C-6). **¹⁹F-NMR** (CDCl₃, 565 MHz): δ [ppm] = -74.13 (qd, ³J_{H,F} = 9.1, 6.2), -74.32 (qd, ³J_{H,F} = 9.2, 6.3).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2963, 2879, 1367, 1286, 1217, 1188, 1126, 1098, 985, 882, 733, 687, 543.

HRMS (EI, m/z) = 222.15 (Fragment); berechnet: 262.08.

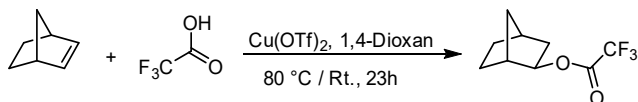
2,2'-Oxybis(bicyclo[2.2.1]heptan) (211)



¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 3.38 – 3.32 (m, 2H, H-2, H-2'), 2.23 („t“, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 2H, H-1, H-1'), 2.19 – 2.16 (m, 2H, H-4, H-4'), 1.56 – 1.27 (m, 10H, H-3_{äq}, H-3'_{äq}, H-3_{ax}, H-3'_{ax}, H-5_{äq}, H-5'_{äq}, H-6_{äq}, H-6'_{äq}, H-7_{syn}, H-7'_{syn}), 1.10 – 0.87 (m, 6H, H-5_{ax}, H-5'_{ax}, H-6_{ax}, H-6'_{ax}, H-7_{anti}, H-7'_{anti}). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ [ppm] = 80.1 (C-2/C-2'), 79.6 (C-2/C-2'), 41.1 (C-1/C-1'), 40.9 (C-1/C-1'), 40.3 (C-3/C-3'), 40.2 (C-3/C-3'), 35.3 (C-4/C-4'), 35.3 (C-4/C-4'), 35.0 (C-7/C-7'), 34.9 (C-7/C-7'), 28.8 (C-5/C-5'), 28.8 (C-5/C-5'), 24.9 (C-6, C-6').

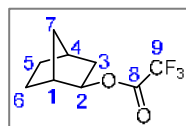
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2949 (s, v(-CH₃, -CH₂-, -CH)), 2868 (s, v(-CH₃, -CH₂-, -CH)), 1780 (w), 1474 (w), 1450 (m, v(-CH₂-)), 1438 (m), 1345 (m), 1308 (w), 1289 (w), 1259 (w), 1221 (w), 1175 (m), 1148 (m), 1115 (m), 1087 (vs, v(C-O-C)), 1040 (m), 1025 (s), 984 (m), 949 (w), 921 (w), 883 (w), 840 (m), 762 (w), 734 (w, ρ(-CH₂-)), 500 (w).

10.3.6 Synthese von *exo*-2-Norbornyl-(2,2,2-trifluoro)acetat (191)



Norbornen (2.0 g, 21 mmol, 1 eq), 2,2,2-Trifluoro-2-essigsäure (4.56 g, 40 mmol, 2.0 eq) und Kupfer(II)trifluormethansulfonat (256 mg, 0.70 mmol, 0.03 eq) wurden in Dioxan (12 mL, 0.55 mL/mmol) gelöst und in einem Bombenrohr für 4 h unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde weitere 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit Diethylether und Wasser extrahiert, die organische Phase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, erfolgte zunächst eine säulenchromatographische Trennung mit einem Gemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 20 : 1 als Elutionsmittel. Anschließend

wurde das Produkt zusätzlich destilliert, um den bei der Reaktion als Nebenprodukt entstandenen Dinorborylether abzutrennen ($p = 0.011$ mbar, $T_{\text{ölbäd}} = 40$ °C, $T_{\text{Dampf}} = 26$ °C). Es wurden 2.26 g (10.9 mmol) eines farblosen Öls erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **52%** bezogen auf die Einwaage an Norbornen.

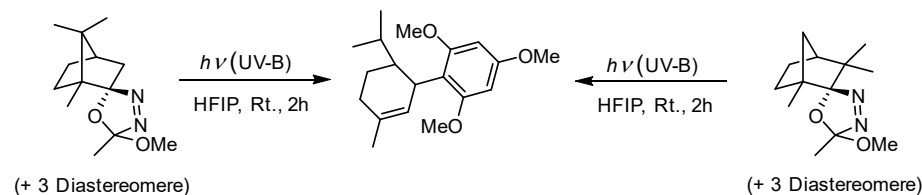


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 4.81 („d“ (dd), $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 1H, H-2), 2.36 („d“, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Hz, 1H, H-1), 2.31-2.39 (m, 1H, H-4), 1.81 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 1H, H-3_{äq}), 1.41-1.67 (m, 4H, H-3_{ax}+H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{syn}), 1.24 (ddq, $^2J_{\text{H,H}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 2.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1H, H-7_{anti}), 1.03-1.20 (m, 2H, H-5_{ax}+H-6_{ax}).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ [ppm] = 157.2 (q, C-8), 114.7 (q, C-9), 82.2 (C-2), 41.5 (C-1), 39.2 (C-3), 35.5 (C-4), 35.3 (C-7), 28.0 (C-5), 24.0 (C-6).
 $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 565 MHz): δ [ppm] = -75.60 (m).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2966, 2880, 1777, 1389, 1347, 1217, 1144, 1064, 969, 891, 778, 723, 524.

HRMS (ESI, m/z) = 207.03; berechnet: 208.07.

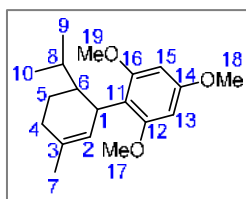
10.3.7 Synthese von 2-Isopropyl-2',4',6'-trimethoxy-5-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,1'-biphenyl (184)



Fenchyl-Oxadiazolin (106 mg, 0.44 mmol, 1 eq) und 1,3,5-Trimethoxybenzene (143 mg, 0.85 mmol, 1.9 eq) wurden in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (6 mL, 13.6 mL/mmol) gelöst. Die farblose Reaktionslösung wurde in drei Ansätzen von je 2 mL Volumen in einem Photoreaktor mit UV-B-Lampen unter Verwendung von Quarzküvetten als Reaktionsbehältnis für jeweils 2 Stunden bestrahlt. Dabei verfärbte sich die Lösung blassrosa. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck abdestilliert und die vereinigten Reaktionsansätze säulenchromatographisch gereinigt. Dabei wurde ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 9 : 1 als Elutionsmittel verwendet.

Es wurden 33.2 mg (0.11 mmol) des Addukts als Reifraktion in Form eines farblosen Öls isoliert. Das entspricht einer Ausbeute von **25%** bezogen auf die Einwaage an Oxadiazol.

Bei Umsetzung von Bornyl-Oxadiazol unter identischen Reaktionsbedingungen wurde dasselbe Reaktionsprodukt isoliert, wobei der Umsatz deutlich geringer ist (vgl. mechanistische Untersuchungen in Abschnitt 4.8).



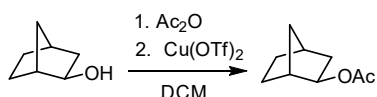
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6.13 (s, 2H, H-Ar, H-13+H-15), 5.13 (s, 1H, H-2), 3.77-3.84 (m, 1H, H-1, überlagert mit 3.80 (s, 3H, -OMe, H-18)), 3.73 (s, 6H, -OMe, H-17+H-19), 2.03-2.16 (m, 1H, H-4_a), 1.91-2.03 (m, 2H, H-4_b+H-6), 1.68-1.77 (m, 1H, H-5_a), 1.65 (s, 3H, H-7), 1.23-1.50 (m, 3H, H-8+H-5_b), 0.81 (d, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, H-10), 0.75 (d, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, H-9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 159.8 (C_{quart} , C-14), 159.1 (C_{quart} , C-12+C-16), 131.5 (C_{quart} , C-3), 126.5 (C-2), 114.9 (C_{quart} , C-11), 91.5 (C-13+C-15), 56.0 (-OMe, C-17+C-19), 55.2 (-OMe, C-18), 42.2 (C-6), 35.6 (C-1), 31.0 (C-4), 28.4 (C-8), 23.4 (C-7), 23.1 (C-5), 21.6 (C-10), 16.2 (C-9).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953, 2931, 2835, 1606, 1590, 1455, 1192, 1120, 848, 813.

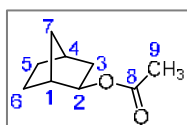
R_f (PE : Et₂O, 9 : 1): 0.69; **R_f** (PE : EE, 9 : 1): 0.61.

10.3.8 Synthese von *exo*-2-Acetoxybornan (258)



Exo-Norborneol (333 mg, 2.97 mmol, 1 Äq.) und Kupfer(II)triflat (30 mg, 0.08 mmol, 0.03 Äq.) wurden in abs. Dichlormethan (5 mL, 1.68 mL/mmol) gelöst. Anschließend wurde Essigsäureanhydrid (190 μL , 205 mg, 2.01 mmol, 0.7 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck abdestilliert.

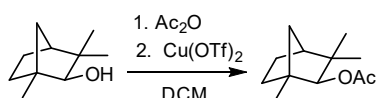
Es wurden 460 mg (2.98 mmol) eines farblosen Öls erhalten. Das entspricht einem quantitativen Umsatz.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 4.59 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 1H, H-2), 2.25-2.32 (m, 2H, H-1+H-4), 2.00 (s, 3H, H-9), 1.72 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 13.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, C-3_{äq}), 1.37-1.56 (m, 4H, H-3_{ax}+H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{syn}), 1.05-1.19 (m, 3H, H-5_{ax}+H-6_{ax}+H-7_{anti}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ [ppm] = 170.9 (C-8), 77.8 (C-2), 41.6 (C-1), 39.8 (C-3), 35.5 (C-4), 35.4 (C-7), 28.3 (C-5), 24.5 (C-6), 21.5 (C-9).

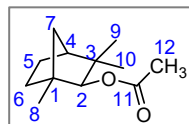
10.3.9 Synthese von *exo*-2-Fenchylacetat (259)



α -Fenchol (154 mg, 0.99 mmol, 1 Äq.) und Kupfer(II)triflat (10 mg, 0.08 mmol, 0.08 Äq.) wurden in abs. Dichlormethan (5 mL, 5 mL/mmol) gelöst. Anschließend wurde Essigsäureanhydrid (190 μL ,

205 mg, 2.01 mmol, 2 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck abdestilliert.

Es wurden 33 mg (0.17 mmol) eines farblosen Öls erhalten. Das entspricht **17%** bezogen auf die Einwaage an α -Fenchol.



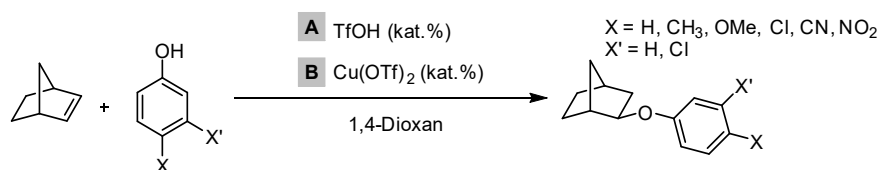
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 4.36 („d“, $^3J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1H, H-2), 2.07 (s, 3H, H-12), 1.64-1.80 (m, 3H, H-4+H-5_{äq}+H-6_{äq}), 1.57 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, 1H, H-7_{äq}), 1.39-1.49 (m, 1H, H_{ax}), 1.18 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, H-7_{ax}), 0.98-1.23 (m, 7H, H-6_{ax}, überlagert mit 1.10 (s, 3H, H-9), 1.04 (s, 3H, H-8)), 0.78 (s, 3H, H-10). Weitere Signale: 4.18 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz), 2.05 (s), 1.25 (s), 1.00 (s), 0.84 (s). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75 MHz): δ [ppm] = 171.7 (C-11), 86.3 (C-2), 48.5 (C-4/C-1), 48.3 (C-4/C-1), 41.5, 39.6, 29.9, 26.7, 26.0, 21.1 (C-12), 20.2, 19.5 (C-8).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954, 2873, 1735, 1461, 1375, 1242, 1046, 1015, 805, 655, 606, 520.

10.4 Synthesen aus Kapitel 5

10.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-Norbornyl-Arylethern (**209**)

Die Synthese der Norbornyl-Arylether **209** erfolgte analog zu Arbeitsvorschriften von Hii *et al.* bzw. Hartwig *et al.*^{171,172}



Das jeweilige Phenolderivat (19 mmol, 1 Äq.) und Norbornen **165** (23 mmol, 1.2 Äq.) wurden in Dioxan gelöst (10 mL, 0.5 ml/mmol) und entweder Trifluormethansulfonsäure (5 mmol, 0.26 Äq., **A**) oder Kupfer(II)triflat (0.56 mmol, 0.03 Äq., **B**) als Katalysator hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde dann unter Rückflusskühlung oder in einem Bombenrohr (*sealed tube*) für mehrere Stunden zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 60-90 °C). Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Diethylether versetzt (45 mL, 2.4 ml/mmol) und mit einer wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen (1 M, 20 ml, 1 ml/mmol). Die organische Phase wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel nach Filtration am Rotationsverdampfer destillativ entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde schließlich

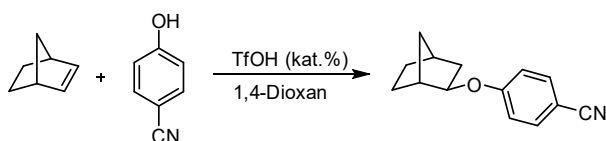
säulenchromatographisch gereinigt. Dazu wurde ein Gemisch aus Petrolether und Ethylacetat als Elutionsmittel verwendet.

Die Mengen der verwendeten Reagenzien sowie Reaktionstemperatur und -zeit weichen z.T. von den Angaben in der allgemeinen Arbeitsvorschrift ab. In **Tabelle 57** wird eine Übersicht über diese Reaktionsparameter für alle Synthesen gegeben.

Tabelle 57: verwendete Reaktionsbedingungen bei der Synthese der Norbornyl-Phenylether **209**

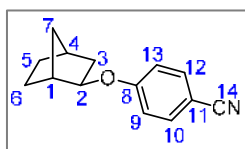
Verbindung	Äq. Norbornen	Äq. Phenol-Komponente	Äq. TfOH	Äq. Cu(OTf) ₂	T [°C]	t [h]
<i>p</i> -H	1.2	1.0	-	0.028	90	9.5
<i>p</i> -Cl	1.3	1.0	0.280	-	60	4
<i>p</i> -CN	1.2	1.0	0.066	-	60	4
<i>p</i> -OMe	1.2	1.0	0.025	-	90	7
<i>p</i> -NO ₂	1.5	1.0	-	0.016	80	21
<i>m</i> -NO ₂	1.5	1.0	-	0.030	85	21
<i>p</i> -Me	1.2	1.0	0.052	-	60/RT	4 (+10)
<i>m</i> -Cl	1.2	1.0	0.052	-	60	4

10.4.1.1 2-Norbornyloxybenzonnitril (*p*-CN)



Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Norbornylarylethern. Die Reaktionszeit betrug 6 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 60 °C. Zur zweimaligen chromatographischen Reinigung wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Petrolether und Ethylacetat im Verhältnis von zunächst 9 : 1 und bei der zweiten Säulenchromatographie von 19 : 1 verwendet.

Es wurden 2.39 g (11.2 mmol) eines gelblichen Feststoffs erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **42%** bezogen auf die Einwaage an 4-Cyanophenol.



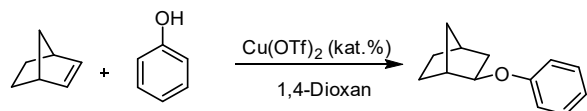
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.55 (XX', ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 2H, H-10+H-12), 6.88 (AA', ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 2H, H-9+H-13), 4.20 („d“, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 1H, H-2), 2.45 (d, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, 1H, H-1), 2.33-2.38 (m, 1H, H-4), 1.78 (ddd, ²J_{H,H} = 13.2 Hz, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, 1H, H-3_{äq}), 1.43-1.70 (m, 3H), 1.42-1.52 (m, 4H, H-3_{ax}+H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{syn}), 1.11-1.27 (m, 3H, H-5_{ax}+H-6_{ax}+H-7_{anti}). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ [ppm] = 161.4 (C-8), 134.0 (C-10+C-12), 119.6 (-CN, C-14), 116.2 (C-9+C-13), 103.4 (C-11), 80.9 (C-2), 41.3 (C-1), 40.1 (C-3), 35.6 (C-4), 35.4 (C-7), 28.5 (C-5), 24.3 (C-6).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3165, 2964, 2872, 2218, 1602, 1505, 1253, 1169, 992, 833, 814, 546.

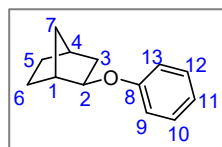
HRMS (EI, m/z) = 213.19; berechnet: 213.12.

Die ^{13}C -NMR-Daten stimmen mit Angaben aus der Literatur überein.¹⁷⁴

10.4.1.2 *exo*-2-Phenoxybornan (*p*-H)



Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Norbornylarylethern. Die Reaktionszeit betrug 9.5 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 90 °C. Es wurden 3.50 g (18.6 mmol) einer leicht gelblichen Flüssigkeit erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **94%** bezogen auf die Einwaage an Phenol.

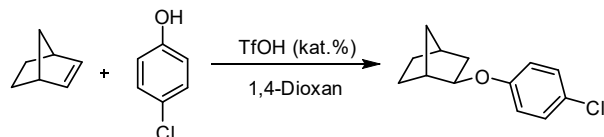


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.20-7.32 (m, 2H, H-10+H-12), 6.81-7.00 (m, 3H, H-9+H-11+H-13), 4.17 („d“, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 1H, H-2), 2.47 („d“, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.1$ Hz, H-1), 2.28-2.36 (m, 1H, H-4), 1.67-1.84 (m, 2H, überlagert mit 1.76 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz), H-3_{äq}+H-7_{syn}), 1.44-1.63 (m, 3.7H, H-3_{ax}+H-5_{äq}+H-6_{äq}), 1.12-1.23 (m, 3H H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{anti}). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ [ppm] = 157.9 (C-8), 129.4 (C-10+C-12), 120.2 (C-11), 115.5 (C-9+C-13), 79.9 (C-2), 41.1 (C-1), 40.1 (C-3), 35.5 (C-4), 35.4 (C-7), 28.5 (C-5), 24.4 (C-6).

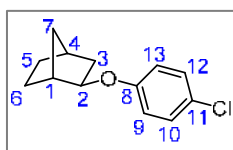
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953, 2870, 1597, 1490, 1236, 1081, 1002, 992, 748, 507.

Die ^{13}C -NMR-Daten stimmen mit Angaben aus der Literatur überein.¹⁷⁴

10.4.1.3 *exo*-2-(4-Chlorphenoxy)norboman (*p*-Cl)



Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Norbornylarylethern. Die Reaktionszeit betrug 4 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 60 °C. Es wurden 3.24 g (14.6 mmol) eines weißen Feststoffs erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **71%** bezogen auf die Einwaage an 4-Chlorphenol.



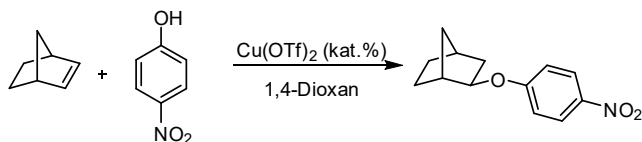
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.20 (XX', $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 2H, H-10+H-12), 6.77 (AA', $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 2H, H-9+H-13), 4.11 („d“, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 1H, H-2), 2.43 („d“, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Hz, 1H, H-1), 2.28-2.37 (m, 1H, H-4), 1.74 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 13.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, H-3_{äq}), 1.62-1.69 (m, 1H, H-7_{syn}), 1.41-1.62 (m, 3H, H-3_{ax}+H-5_{äq}+H-6_{äq}), 1.08-1.28 (m, 3H, H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{anti}). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 125 MHz): δ [ppm] = 156.5 (C-8), 129.3 (C-10+C-12), 125.1 (C-11), 116.8 (C-9+C-13), 80.5 (C-2), 41.2 (C-1), 40.1 (C-3), 35.6 (C-4), 35.3 (C-7), 28.6 (C-5), 24.4 (C-6).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957, 2872, 1488, 1241, 1073, 995, 821, 804, 667, 506.

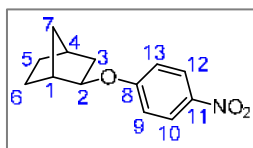
HRMS (EI, m/z) = 222.15; berechnet: 222.08.

R_f (PE : EE, 3 : 1): 0.93.

10.4.1.4 *exo*-2-(4-Nitrophenoxy)norbornan (*p*-NO₂)



Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Norbornylarylethern. Die Reaktionszeit betrug 21 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C. Es wurden 0.23 g (0.99 mmol) eines bräunlich-weißen Feststoffs erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **96%** bezogen auf die Einwaage an 4-Nitrophenol.



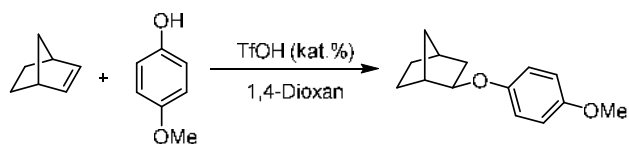
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.17 (XX', $^3J_{\text{H,H}} = 9.3$ Hz, 2H, H-10+H-12)), 6.88 (AA', $^3J_{\text{H,H}} = 9.3$ Hz, 2H, H-9+H-13), 4.25 („d“, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 1H, H-2), 2.48 („d“, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz, 1H, H-1), 2.33-2.41 (m, 1H, H-4), 1.82 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, H-3_{äq}), 1.52-1.71 (m, 5H, H-3_{ax}+H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{syn}), 1.14-1.28 (m, 3H, H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{anti}). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 125 MHz): δ [ppm] = 163.2 (C-8), 141.2 (C-11), 126.0 (C-10+C-12), 115.4 (C-9+C-13), 81.4 (C-2), 41.4 (C-1), 40.1 (C-3), 35.6 (C-4), 35.4 (C-7), 28.5 (C-5), 24.3 (C-6).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2962, 2945, 2873, 1590, 1493, 1339, 1259, 1110, 841, 750, 689, 658, 506, 496.

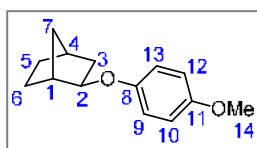
HRMS (ESI, m/z) = 234.11 (M + 1); berechnet: 233.11.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten stimmen mit Angaben aus der Literatur überein.¹⁷⁴

10.4.1.5 *exo*-2-(4-Methoxyphenoxy)norbornan (*p*-OMe)



Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Norbornylarylethern. Die Reaktionszeit betrug 7 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 90 °C. Es wurden 0.82 g (3.8 mmol) eines gelben Öls erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **36%** bezogen auf die Einwaage an 4-Methoxyphenol.

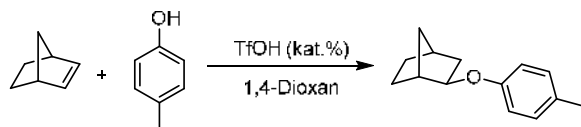


¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 6.74-6.88 (m, 4H, H-9+H-10+H-12+H-13), 4.09 („d“, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 1H, H-2), 2.39-2.49 (m, 1H, H-1), 2.27-2.36 (m, 1H, H-4), 1.63-1.77 (m, 2H, H-3_{äq}+H-7_{syn}), 1.41-1.62 (m, 4H, H-3_{ax}+H-5_{äq}+H-6_{äq}), 1.09-1.22 (m, 3H, H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{anti}). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ [ppm] = 153.6 (C-8), 152.0 (C-11), 116.6 (C-9+C-13), 114.7 (C-10+C-12), 80.7 (C-2), 55.88 (-OMe, C-14), 41.2 (C-1), 40.1 (C-3), 35.6 (C-4), 35.3 (C-7), 28.6 (C-5), 24.5 (C-6).

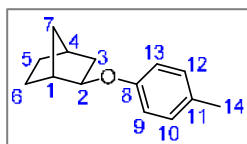
MS (EI): ber. m/z: 218 gef. m/z: 218 [M⁺] (3%), 124 (100%, 4-Methoxyphenol⁺), 95 (50%, Norbornyl⁺), 67 (XX%).

R_f (PE : EE, 200 : 1): 0.38.

10.4.1.6 *exo*-2-(4-Methylphenoxy)norbornan (*p*-Me)



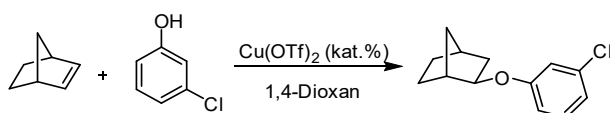
Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Norbornylarylethern. Die Reaktionszeit betrug 4 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 60 °C. Es wurden 0.142 g (0.702 mmol) eines gelben Öls erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **5.4%** bezogen auf die Einwaage an 4-Kresol.



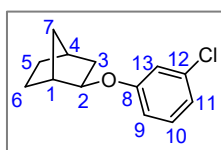
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 7.05 (XX', ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2H, H-10+H-12), 6.75 (AA', ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2H, H-9+H-13), 4.13 („d“, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 1H, H-2), 2.40-2.49 (m, 1H, H-1), 2.27-2.36 (m, 4H, H-4, überlagert mit 2.28 (s, -CH₃, H-14)), 1.63-1.81 (m, 2H, H-3_{äq}+H-7_{syn}), 1.43-1.63 (m, 4H, H-3_{ax}+H-5_{äq}+H-6_{äq}), 1.23-1.37 (m, 1.8H), 1.09-1.22 (m, 3.9H, H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{anti}).

R_f (PE : EE, 200 : 1): 0.38.

10.4.1.7 *exo*-2-(3-Chlorphenoxy)norbornan (*m*-Cl)



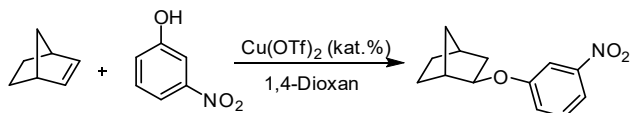
Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Norbornylarylethern. Die Reaktionszeit betrug 21 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C. Es wurden 539 mg (2.42 mmol) eines gelblichen Öls erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **90%** bezogen auf die Einwaage an 3-Chlorphenol.



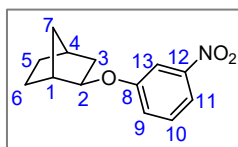
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.16 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, H-10), 6.82-6.94 (m, 2H, H-11+H-13), 6.69-6.76 (m, 1H, H-9), 4.14 („d“, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 1H, H-2), 2.44 („d“, $^3J_{\text{H,H}} = 4.2$ Hz, 1H, H-1), 2.28-2.37 (m, 1H, H-4), 1.76 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 1H, H-3_{äq}), 1.45-1.69 (m, 4.6H, H-3_{ax}+H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{syn}), 1.11-1.23 (m, 3H, H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{anti}). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ [ppm] = 158.7 (C-8), 134.9 (C-12), 130.2 (C-10), 120.5 (C-11), 115.9 (C-13), 114.1 (C-9), 80.6 (C-2), 41.3 (C-1), 40.1 (C-3), 35.6 (C-4), 35.4 (C-7), 28.6 (C-5), 24.4 (C-6).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2957, 2872, 1488, 1241, 1073, 995, 821, 804, 667, 506.

10.4.1.8 *exo*-2-(3-Nitrophenoxy)norbornan (*m*-NO₂)



Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Norbornylarylethern. Die Reaktionszeit betrug 21 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 85 °C. Es wurden 0.22 g (0.92 mmol) eines gelblichen Öls erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **91%** bezogen auf die Einwaage an 3-Nitrophenol.

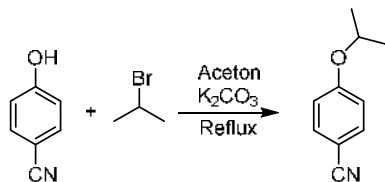


¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.77 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1H, H-11), 7.66 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, 1H, H-13), 7.39 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1H, H-10), 7.16 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1H, H-9), 4.23 („d“, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 1H, H-2), 2.47 („d“, $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$ Hz, 1H, H-1), 2.32-2.39 (m, 1H, H-4), 1.83 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 13.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 1H, H-3_{äq}), 1.45-1.73 (m, 5H, H-3_{ax}+H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{syn}), 1.14-1.27 (m, 3H, H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{anti}). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ [ppm] = 158.5 (C-8), 130.0 (C-10), 122.5 (C-9), 115.4 (C-11), 109.9 (C-13), 81.1 (C-2), 41.3 (C-1), 40.0 (C-3), 35.6 (C-4), 35.4 (C-7), 28.5 (C-5), 24.4 (C-6).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2956, 2872, 1524, 1347, 1238, 1075, 1004, 812, 735, 672.

HRMS (ESI, m/z) = 234.11 ($M + 1$); berechnet: 233.11.

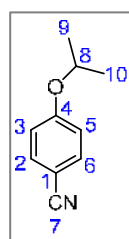
10.4.2 Synthese von 4-Isopropoxybenzonitril (231)



4-Cyanophenol (0.6 g, 5.0 mmol, 1 Äq.) und 2-Bromopropan (1.0 g, 8.4 mmol, 1.7 Äq.) wurden in Aceton (20 mL, 4 mL/mmol) gelöst, Kaliumcarbonat (2.8 g, 20 mmol, 4 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für vier Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit Dichlormethan und Wasser extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden schließlich über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert.

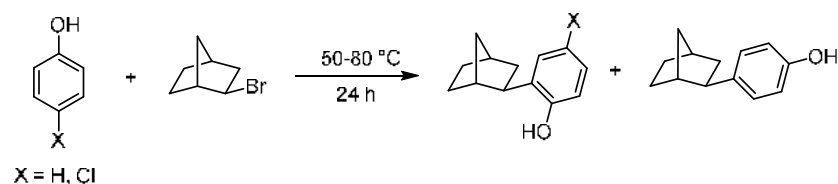
Verbleibende Lösungsmittelreste wurden durch Trocknung im Ölpumpenvakuum entfernt.

Es wurden 200 mg (1.24 mmol) eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von **25%** bezogen auf die Einwaage an 4-Cyanophenol.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.56 (XX', $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 2H, H-2+H-6), 6.91 (AA', $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 2H, H-3+H-5), 4.61 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 1H, H-8), 1.36 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 6H, H-9+H-10). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75 MHz): δ [ppm] = 161.5 (C-4), 134.1 (C-2+C-6), 119.5 (-CN, C-7), 116.2 (C-3+C-5), 103.5 (C-1), 70.5 (C-8), 21.9 (C-9+C-10). Weitere Signale: 100.1.

10.4.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift der C-Alkylierung von Phenol-Derivaten zur Darstellung von Referenzverbindungen für Photo-Fries-Umlagerungsprodukte



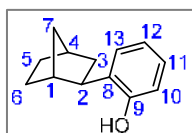
Referenzsubstanzen für die Photo-Fries-Produkte von X-Y wurden analog einer Synthesevorschrift von Arredondo *et al.* hergestellt. Exo-2-Norbornylbromid (1.02 g, 5.83 mmol, 1 Äq.) und das jeweilige Phenolderivat (23.4 mmol, 4 Äq.) wurden für 24 h auf 70 °C erhitzt. Die Farbe der

Reaktionslösung änderte sich dabei von farblos über gelb zu rosa. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Dabei wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Petrolether und Ethylacetat im Verhältnis 9 : 1 als Elutionsmittel verwendet.

10.4.3.1 Synthese von 2-(*exo*-2-Norbornyl)phenol (**260a**) und 4-(*exo*-2-Norbornyl)phenol (**260b**)

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift. Die Reaktionszeit betrug 24 Stunden. Es wurde ein zähflüssiges orangefarbenes Öl isoliert (630 mg, 3,35 mmol, **57%** bezogen auf *exo*-2-Norbornylbromid). Die beiden isomeren Verbindungen **260a** und **260b** wurden als Gemisch im Verhältnis 9 : 1 erhalten.

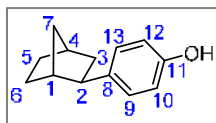
Hauptprodukt:



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.20 (dd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1H, H-11), 7.07 (td, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, H-13), 6.85-6.93 (m, 1H, H-12), 6.78 (dd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1H, H-10), 4.73 (s, 1H, -OH), 2.82 (dd, ³J_{H,H} = 9.1, 5.2, 1H, H-2), 2.40-2.47 (m, 1H, H-1), 2.32-2.40 (m, 1H, H-4), 1.82 (ddd, ²J_{H,H} = 11.6 Hz, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, 1H, H-3_{äq}), 1.49-1.68 (m, 4H, H-3_{ax}+H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{syn}), 1.19-1.45 (m, 3H, H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{anti}). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ [ppm] = 153.5 (C-9), 133.2 (C-8), 126.7 (C-13), 126.1 (C-11), 120.6 (C-12), 115.3 (C-10), 41.1 (C-1), 40.6 (C-2), 38.3 (C-3), 37.1 (C-7), 36.3 (C-4), 30.4 (C-5), 29.2 (C-6).

R_f (PE : EE, 9 : 1): 0.64.

Nebenprodukt:

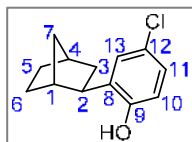


¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 7.02-7.05 (m, 1H, H-Ar), 6.92-6.94 (m, 0.5H, überlagert, H-Ar), 6.70 (d, 1H, H-Ar), 4.61 (bs, 1H, -OH), 2.65-2.71 (m, 1H, H-2), 2.33-2.36 (m, 1H, H-1), 2.27-2.32 (m, 1H, H-4), 1.72-1.77 (m, 1H, H-3_{äq}), 1.15-1.19 (m, 1H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ [ppm] = 151.2 (C-11), 139.7 (C-8), 125.2 (C-9+C-13), 124.7 (C-10+C-12), 114.9, 47.1, 43.5 (d), 41.2 (d), 40.7, 39.4 (d), 36.9 (d), 36.4, 36.1 (d), 31.1, 30.7, 29.3, 29.1 (C-6).

R_f (PE : EE, 9 : 1): 0.64.

10.4.3.2 Synthese von 3-Chloro-2-(*exo*-2-Norbornyl)phenol (100b)

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift. Die Reaktionszeit betrug 24 Stunden. Es wurde ein zähflüssiges gelbes Öl isoliert (350 mg, 1.57 mmol, **27%** bezogen auf *exo*-2-Norbornylbromid).

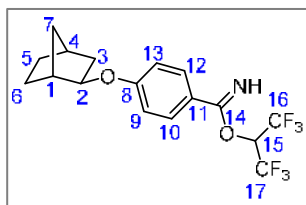


¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.14 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, H-13), 7.01 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 1H, H-11), 6.70 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1H, H-10), 4.75 (s, 1H, -OH), 2.80 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$ Hz, 1H, H-2), 2.32-2.44 (m, 2H, H-1+H-4), 1.82 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 11.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 1H, H-3_{äq}), 1.44-1.72 (m, 4H, H-3_{ax}+H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{syn}), 1.19-1.43 (m, 3H, H-5_{äq}+H-6_{äq}+H-7_{anti}). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ [ppm] = 152.1 (C-9), 135.2 (C-8), 126.34 (C-13), 126.29 (C-11), 125.5 (C-12), 116.4 (C-10), 41.0 (C-1), 40.7 (C-2), 38.3 (C-3), 37.0 (C-7), 36.3 (C-4), 30.4 (C-5), 29.1 (C-6).

R_f (PE : EE, 9 : 1): 0.64.

10.4.4 Synthese von 4-CN-Imidat (225)

Norbornyl-4-cyanoarylether (15.0 mg, 0.07 mmol, 1 Äq.) wurde in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (4 mL) gelöst, in eine Quarzküvette überführt und in einem Rayonet-Photoreaktor mit UV-C-Lampen für 17 Stunden bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Dazu wurde ein Elutionsmittelgemisch aus Petrolether und Ethylacetat verwendet.

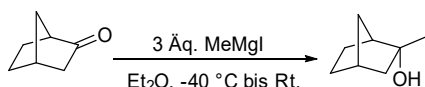


¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.83 (s, 1H, =NH), 6.94 (XX', $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 2H, H-10+H-12), 6.82 (AA', $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 2H, H-9+H-13), 6.40 (hept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 1H, H-15), 4.14 ("d", $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 1H, H-2), 2.44 ("d", $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, 1H, H-1), 2.29-2.36 (m, 1H, H-4), 1.63-1.80 (m, 2H, überlagert mit 1.75 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 13.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, H-3_{äq})), 1.64-1.71 (m, 1H), 1.55-1.63 (m, 2H), 1.44-1.54 (m, 1H), 1.11-1.23 (m, 3H, H-5_{ax}+H-6_{ax}+H-7_{anti}). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ [ppm] = 156.1 (C-8), 149.2 (C=NH, C-14), 136.9 (C-11), 122.1 (C-10+C-12), 116.2 (C-9+C-13), 80.4 (C-2), 67.2 (q, C-15), 41.1 (C-1), 40.0 (C-3), 35.5 (C-4), 35.2 (C-7), 28.4 (C-5), 24.3 (C-6).

R_f (PE : EE, 9 : 1): 0.89.

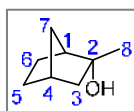
10.5 Synthesen aus Kapitel 6

10.5.1 Synthese von *exo*-2-Methyl-*endo*-norborneol (247)



Norcampher (3.898 g, 35.38 mmol, 1 Äq.) wurde in abs. Diethylether (13 mL) gelöst und dann bei -40 °C eine 3M-Lösung von Methylmagnesiumiodid in Diethylether (34 mL, 102 mmol MeMgI, 3 Äq.) unter Stickstoffatmosphäre langsam zugegeben. Es wurde 15 min bei -40 °C gerührt, das Kältebad anschließend entfernt und weiterhin gerührt, bis die Lösung sich auf Raumtemperatur erwärmt hatte. Durch langsame, tropfenweise Zugabe einer 20%igen Ammoniumchlorid-Lösung (70 mL) wurde die Reaktion dann beendet und das Reaktionsgemisch hernach viermal mit Diethylether extrahiert. Die erhaltene organische Phase wurde mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und schließlich das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Das Rohprodukt wurde unter Vakuum destillativ gereinigt. Es wurden 4.286 g (**96%**) einer weißen, feinkristallinen Substanz erhalten (Lit.: 85% bzw. 82%)^{LIT}. Alternativ wurde das Rohprodukt ohne weitere Reinigungsschritte für die nächste Synthesestufe eingesetzt.

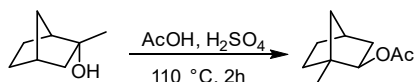


¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 2.15-2.23 (m, 1H, H-4), 1.89-2.04 (m, 2H, H-1 + H-3_{äq}), 1.46-1.64 (m, 3H, H-3_{ax}+H-5_{äq}+H-7_{syn}), 1.24-1.39 (m, 7H, H-5_{ax}+H-6_{äq}+H-6_{ax}, überlagert mit 1.30 (s, H-8)), 1.17 (dd, ³J_{H,H} = 12.7 Hz, 3.3 Hz, 1H, H-7_{anti}). ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ [ppm] = 77.6 (C-2), 48.6 (C-1), 47.3 (C-3), 38.9 (C-7), 37.5 (C-4), 30.5 (C-5), 28.5 (C-6), 22.1 (C-8).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3255, 2948, 2867, 1461, 1375, 1308, 1178, 938, 928, 491.

T_{Dampf} = 49-55 °C (p = 0.011 mbar, T_{Heizbad} = 100-110 °C)

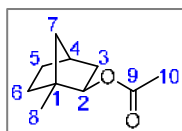
10.5.2 Synthese von 1-Methyl-*exo*-2-Norbornylacetat (248)



exo-2-Methyl-*endo*-norborneol **2** (4.286 g, 33.85 mmol, 1 Äq.) wurde in Eisessig (13 mL) gelöst und vier Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Dann wurde das Reaktionsgemisch unter Rückflusskühlung auf 110 °C erwärmt und zwei Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Dabei verfärbte sich die zunächst gelbliche Lösung über dunkelrot zu braun. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit dest. Wasser auf 110 mL verdünnt und mittels einer gesättigten Lösung von Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, wobei der pH-Wert mithilfe von

Universalindikatorpapier überprüft wurde. Die resultierende Lösung wurde mit Diethylether extrahiert, die so erhaltene organische Phase mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Das Rohprodukt wurde unter Vakuum destillativ gereinigt. Es wurden 4.4794 g (**79%**) einer farblosen, fruchtig riechenden Flüssigkeit erhalten (Lit.: 86% bzw. 89%).

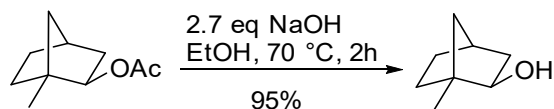


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 4.53 (ddd?, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2.5, 1.6 Hz, 1H, H-2), 2.15-2.20 (m, 1H, H-4), 2.02 (s, 3H, H-10), 1.85 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2.6 Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 13.6$ Hz, 1H, H-3_{äq}), 1.51-1.63 (m, 1H, H-5_{äq}), 1.33-1.49 (m, 3.6H, H-3_{ax}+H-6_{äq}+H-7_{syn}), 1.12-1.23 (m, 2H, H-5_{ax}+H-6_{ax}), 1.02-1.11 (m, 4H, H-7_{anti}, überlagert mit 1.07 (s, 3H, H-8)). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 125 MHz): δ [ppm] = 171.0 (C=O), 79.6 (C-2), 46.7 (C-1), 41.5 (C-7), 41.3 (C-3), 36.2 (C-4), 33.1 (C-6), 30.2 (C-5), 21.4 (C-10), 16.4 (C-8).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954, 2872, 1711, 1375, 1243, 1054, 1021, 608, 479, 454.

T_{Dampf} = 37 °C ($p = 0.011$ mbar, $T_{\text{Heizbad}} = 90$ °C)

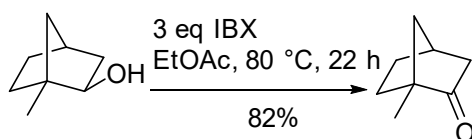
10.5.3 Synthese von 1-Methyl-*exo*-2-norborneol (246)



Das Umlagerungsprodukt **3** (4.4794 g, 26.627 mmol, 1 Äq.) wurde in Ethanol (10 mL) gelöst und unter Rühren mit Natriumhydroxid (2.7 g, 67 mmol, 2.5 Äq.) versetzt. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden unter Rückflusskühlung auf 70 °C erwärmt. Anschließend wurde der Ethanol am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mit einem Gemisch aus Diethylether und Wasser aufgenommen. Nach wiederholter Extraktion mit Diethylether wurde die erhaltene organische Phase mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und schließlich das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Es wurden 3.5796 g eines leicht gelblichen Öls erhalten. Um Ausbeuteverluste an dieser Stelle zu vermeiden, wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer nicht vollständig entfernt. Die tatsächliche Ausbeute wurde mithilfe eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bestimmt und betrug **95%** (Lit.: 75%).

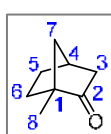
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 3.47 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1H, H-2), 2.12-2.18 (m, 1H, H-4), 1.78 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 2.5 Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 13.3$ Hz, 1H, H-3_{äq}), 1.50-1.60 (m, 1H, H-5_{äq}), 1.30-1.43 (m, 4H, H-3_{ax}+H-6_{äq}+H-7_{syn}), 1.06-1.18 (m, 4H, H-5_{ax}, überlagert mit 1.14 (s, 3H, H-8), 0.96-1.05 (m, 2H, H-6_{ax}+H-7_{anti}). Weitere Signale: 3.72 (q, Ethanol), 1.44 (s), 1.24 (t, Ethanol).

10.5.4 Synthese von 1-Methyl-2-norbornanon (108)



1-Methyl-2-*exo*-norborneol (3.4006 g, 26.946 mmol, 1 Äq.) wurde in Ethylacetat (45 mL) gelöst, 2-Iodoxybenzoesäure (11.88 g, 42.43 mmol, 1.25 Äq.) zugegeben und die resultierende Suspension unter Rückflusskühlung auf 80 °C erwärmt. Nach 22 h (zwischenzeitlich Rühren bei 40 °C über Nacht) wurde filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Das Rohprodukt wurde unter Vakuum destilliert. Dabei wurden 2.5677 g (**82%**) eines farblosen, durch fein verteilte kristalline Niederschläge getrübten Öls erhalten.



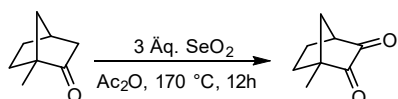
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 2.58 (m, 1H, H-4), 2.13 (ddd, ²J_{H,H} = 17.7 Hz, ³J_{H,H} = 4.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.8 Hz, 1H, H-3_{äq}), 1.82-2.02 (dd + m, ²J_{H,H} = 17.7 Hz, ³J_{H,H} = 3.8 Hz, 2H, H-3_{ax}+H-5_{äq}), 1.52-1.66 (m, 3H, H-5_{ax}+H-6_{äq}+H-7_{syn}), 1.48 (m, 2H, H-6_{ax}+H-7_{anti}), 1.18 (s, 3H, -CH₃, H-8). **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 2.58 (m, 1H, H-4), 2.12 (ddd, ²J_{H,H} = 17.8 Hz, ³J_{H,H} = 4.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.8 Hz, 1H, H-3_a (ax.)), 1.95 (dd, ²J_{H,H} = 17.8 Hz, ³J_{H,H} = 4.0 Hz, 1H, H-3_b (äq.)), 1.84-1.95 (m, 1H, H7a), 1.53-1.63 (m, 3H, H-7b, H-6a, H-6b), 1.39-1.52 (m, 2H, H-5a, H-5b), 1.18 (s, 3H, -CH₃, H-8). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ [ppm] = 58.6 (C-1), 45.6 (C-3), 44.1 (C-7), 34.3 (C-4), 31.5 (C-6), 28.9 (C-5), 13.8 (C-8). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ [ppm] = 99.9, 45.6 (C-3), 44.1 (C-7), 34.3 (C-4), 31.5 (C-6), 28.9 (C-5), 13.9 (C-8).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2957, 2870, 1738, 1452, 1058, 520, 487.

T_{Dampf} = 35 °C (p = 0.011 mbar, T_{Heizbad} = 90 °C)

Die Gesamtausbeute an Keton **108** betrug über vier Stufen **61%** bezogen auf Norcampher. Wurde lediglich die letzte Stufe vollständig aufgearbeitet und gereinigt, konnte sogar eine Ausbeute von **78%** an Keton **108** erhalten werden.

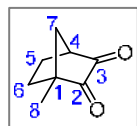
10.5.5 Synthese von 1-Methyl-2,3-norbornandion (249)



1-Methyl-2-norbornanon (4.0 g, 32 mmol, 1 eq) wurde zusammen mit Selendioxyd (7.0 g, 63 mmol, 2 eq) in Essigsäureanhydrid (3.0 mL, 0.1 mL/mmol) unter Rückflusskühlung auf 170 °C erwärmt. Nach 7.5 Stunden wurde erneut Selendioxyd (3.5 g, 32 mmol, 1 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde nach 12 h beendet und das Reaktionsgemisch mit Chloroform und Wasser extrahiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Rohprodukt schließlich destillativ gereinigt. Da das Dion bei Abkühlung sehr schnell

kristallisiert, muss das Kondensat in der Apparatur mithilfe eines Heißluftföns kontinuierlich vorsichtig erwärmt werden.

Es wurden 2.436 g eines gelben kristallinen Feststoffs erhalten (**55%** bezogen auf 1-Methyl-2-norbornanon).

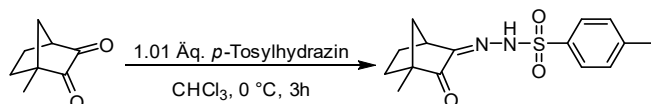


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 3.02 („d“, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Hz, 1H, H-4), 2.12-2.26 (m, 1H, H-5_{äq}), 2.06 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 11.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1H, H-7_{syn}), 1.66-1.99 (m, 4H, H-5_{ax}+H-6_{äq}+H-6_{ax}+H-7_{anti}), 1.31 (s, 3H, H-8). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75 MHz): δ [ppm] = 204.4 (C-3), 202.5 (C-2), 53.7 (C-1), 48.5 (C-4), 37.9 (C-7), 30.9 (C-5), 25.3 (C-6), 14.4 (C-8).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2959, 2874, 1814, 1735, 1453, 1372, 1231, 1200, 1044, 1014.

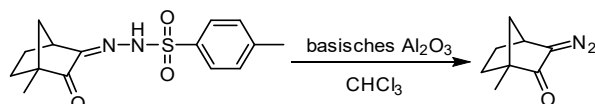
T_{Dampf} = ~ 100 °C ($p = 0.011$ mbar, $T_{\text{Heizbad}} = 140$ °C)

10.5.6 Synthese von 1-Methyl-2,3-norbornandionmonotosylhydrazon (253)



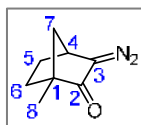
1-Methyl-2,3-norbornandion (1.39 g, 10.1 mmol, 1 eq) wurde in Chloroform (9 mL, 0.89 mL/mmol) gelöst und etwas Magnesiumsulfat (0.62 g) zur Trocknung zugegeben. Mithilfe eines Eisbades wurde die Lösung gekühlt und unter Rühren *p*-Toluolsulfonylhydrazid (1.89 g, 10.1 mmol, 1 eq) sehr langsam zugegeben, wobei eine Entfärbung zu beobachten war. Da das Gemisch mit der Zeit fest wird, wurde gelegentlich etwas Chloroform zugegeben und das Reaktionsgefäß per Hand geschwenkt. Nach 3 h wurde die Reaktion beendet und das Reaktionsgemisch ohne weitere Aufarbeitung unmittelbar für die nächste Stufe eingesetzt.

10.5.7 Synthese von 1-Methyl-3-Diazonorbornan-2-on (245)



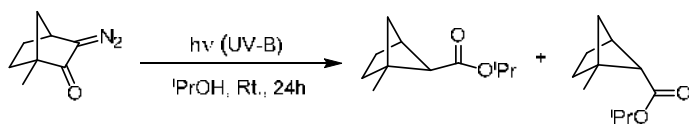
Das Reaktionsgemisch aus der vorherigen Stufe wurde ohne weitere Reinigungsschritte weiterverwendet. Eine Chromatographie-Säule wurde mit basischem Aluminiumoxid (57 g) trocken gepackt und die Reaktionslösung aufgetragen. Das durch basische Hydrolyse des Tosylhydrazons dabei gebildete Diazoketon zeigt eine intensiv gelbe Färbung auf der Säule. Die Elution erfolgte mit Chloroform. Bei unvollständiger Hydrolyse wurde das Produkt ggf. anschließend mit wässr. Natronlauge behandelt und anschließend mit Chloroform extrahiert. Das Diazoketon wurde unmittelbar für die nachfolgende Photoreaktion eingesetzt.

Es wurde ein gelber Feststoff erhalten (0.42 g, 2.8 mmol, **83%** bezogen auf 1-Methyl-2,3-norbornandion (0.47 g, 3.4 mmol)).



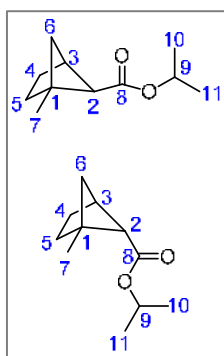
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 3.42-3.49 (m, 1H, H-4), 1.99-2.13 (m, 1.6H, H-7_{syn}), 1.47-1.87 (m, 8H, , H-5_{äq}+H-6_{äq}+ H-5_{ax}+H-6_{ax}, (+H₂O)), 1.17-1.33 (m, 4H, H-7_{anti}, überlagert mit 1.26 (s, H-8)). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75 MHz): δ [ppm] = 77.2 (C-3), 54.0 (C-1), 46.4 (C-5), 38.9 (C-4), 31.6 (C-6), 30.4 (C-7), 14.7 (C-8).

10.5.8 Synthese von Isopropyl-1-methylbicyclo[2.1.1]hexan-5-carboxylat (243)



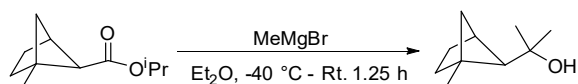
Diazoketon (1.61 g, 10.7 mmol, 1 eq) wurde im Stickstoffgegenstrom auf zwei Quarz-Reaktionsgefäße verteilt und in abs. Isopropanol (insgesamt 18 mL, 1.7 mL/mmol) gelöst. Anschließend wurde auf beide Gefäße jeweils ein Überdruckventil aufgesetzt und die Reaktionsansätze 40 Minuten im Rayonet-Photoreaktor unter Verwendung von UV-B-Lampen bestrahlt. Es war eine leichte Braunfärbung der zunächst gelben Lösung zu beobachten. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt worden war, konnte das gewünschte Produkt säulenchromatographisch isoliert werden. Als Elutionsmittel wurde ein Gemisch aus Petrolether und Ethylacetat im Verhältnis von zunächst 20 : 1, dann 9 : 1 und schließlich 3 : 1 verwendet. Die Identifizierung von Produktfraktionen erfolgte mithilfe von Dünnschichtchromatographie unter Verwendung eines Laufmittelgemisches aus Petrolether und Ethylacetat im Verhältnis von 9 : 1 und Detektion mithilfe von UV-Lampen bzw. Anisaldehyd-Färbereagenz.

Der Ester wurde in einer Ausbeute von **33%** (638 mg, 3.50 mmol) als Gemisch zweier Isomere (*exo-X*, *endo-X*) erhalten.

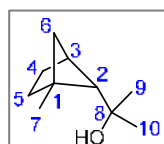


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 4.91-5.14 (m, 1H, 5.07 (sept, *exo*-H-9), überlagert mit 4.99 (sept, *endo*-H-9)), 2.56-2.68 (m, 1H, *exo*-H-3+*endo*-H-3), 2.27 (m, 1.4H, *exo*-H-2+*endo*-H-2), 1.78-1.89 (m, 0.6H), 1.49-1.75 (m, 3.5H), 1.36-1.43 (m, 0.5H), 1.31 (s, 1.5H), 1.20-1.28 (m, 8.5H), 1.10 (t, 0.5H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz), 0.94 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75 MHz): δ [ppm] = 67.2 (C-9), 42.3 (C-3), 40.5 (C-6), 39.6 (C-3), 35.3 (C-5), 30.3 (C-4), 28.0 (C-4), 25.5 (C-7), 22.1 (C-10/C-11), 22.0 (C-10/C-11).

10.5.9 Synthese von 2-(1-methylbicyclo[2.1.1]hexan-5-yl)propan-2-ol (240)



Isopropylester (638 mg, 3.50 mmol, 1 eq) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. Diethylether (2 mL, 0.57 mL/mmol) gelöst und die resultierende Lösung mithilfe eines Trockeneis-Aceton-Bades auf -40 °C gekühlt. Unter Rühren wurde dann über ein Septum eine Lösung von Methylmagnesiumbromid (5 mL, 3M in Diethylether) sehr langsam zugetropft und nach beendeter Zugabe noch weitere 10 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Kühlbad entfernt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe einer 20%igen wässrigen Lösung von Ammoniumchlorid (15 mL) wurde die Reaktion schließlich beendet und das Gemisch mit Diethylether extrahiert. Es wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 2.40-2.45 (m, 1H, H-3), 1.92-2.02 (m, 1H, H-4_{eq}), 1.80-1.91 (m, 1H, H-5_{eq}), 1.52-1.63 (m, 1H, H-4_{ax}), 1.23-1.34 (m + s, 4H, H-5_{ax} + H-7), 1.19 (s, 3H, H-9), 1.15 (m + s, 4H, H-2 + H-10), 0.92-0.98 (m, 1H, H-6a), 0.78 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 1.1\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9\text{ Hz}$, 1H, H-6b). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75 MHz): δ [ppm] = 73.2 (C-8), 58.3 (C-2), 51.2 (C-1), 45.4 (C-6), 39.4 (C-3), 30.8 (C-5), 30.0 (C-9/C-10), 29.5 (C-9/C-10), 27.4 (C-4), 19.9 (C-7).

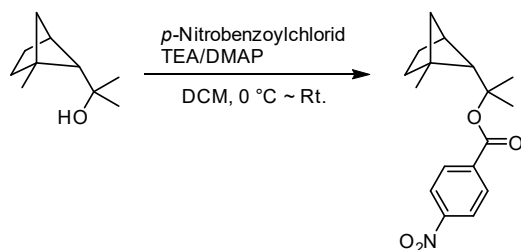
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3467, 2962, 2870, 1454, 1375, 1363, 1170, 1112, 949, 827.

C₁₀H₁₈O (154.25 g/mol)	ber. C 77.87	H 11.76	O 10.37
	gef. C 77.44	H 11.68	O 10.94

MS (EI, m/z) = 154; berechnet: 154.14; Fragmente: 121, 81, 59.

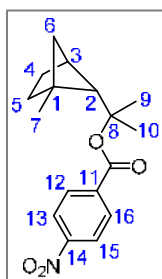
R_f (PE : EE, 20 : 1): 0.43.

10.5.10 Synthese von 4-Nitrobenzoesäureester (256)



Alkohol (100 mg, 0.65 mmol, 1 eq) wurde unter Stickstoffatmosphäre in wenig abs. DCM gelöst und die Lösung mithilfe eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Es wurden 4-Nitrobenzoylchlorid (133 mg,

0.66 mmol, 1.02 eq) und abs. Triethylamin (0.1 mL, 0.72 mmol, 1.11 eq) sowie eine Spatelspitze 4-(Dimethylamino)-pyridin zugegeben und unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach 40 Minuten wurde das Eisbad entfernt und die trübe, ockerbraune Lösung dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Ammoniumchlorid-Lösung wurde mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase abgetrennt und schließlich über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mehrmals mit Petrolether extrahiert und anschließend säulenchromatographisch gereinigt. Es wurde mit einem Gemisch aus Petrolether und Ethylacetat, zunächst im Verhältnis 20 : 1, später 3 : 1, eluiert und Produktfraktionen bei der Dünnschichtchromatographie mithilfe von UV-Lampen identifiziert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation aus Methanol bei 11 °C erhalten werden.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.28 (XX', $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 2H), 8.12 (AA', $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 2H), 2.57 (sept*, $^3J_{\text{H,H}} = 2.7, 1.3$ Hz, 1H), 1.94-2.05 (m, 1H), 1.79-1.90 (m, 1H), 1.65-1.75 (m, 1H), 1.64 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.55 (s, 1H), 1.38-1.51 (m, 2H), 1.33 (s, 3H), 1.03-1.09 (m, 1H), 0.85-0.90 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ [ppm] = 164.1, 137.7, 130.4, 123.5, 86.7, 58.8, 51.6, 45.4, 40.1, 30.8, 27.3, 25.4, 25.2.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2973, 2871, 1714, 1522, 1291, 1101, 876, 841, 715, 505.

R_f (PE : EE, 9 : 1): 0.74.

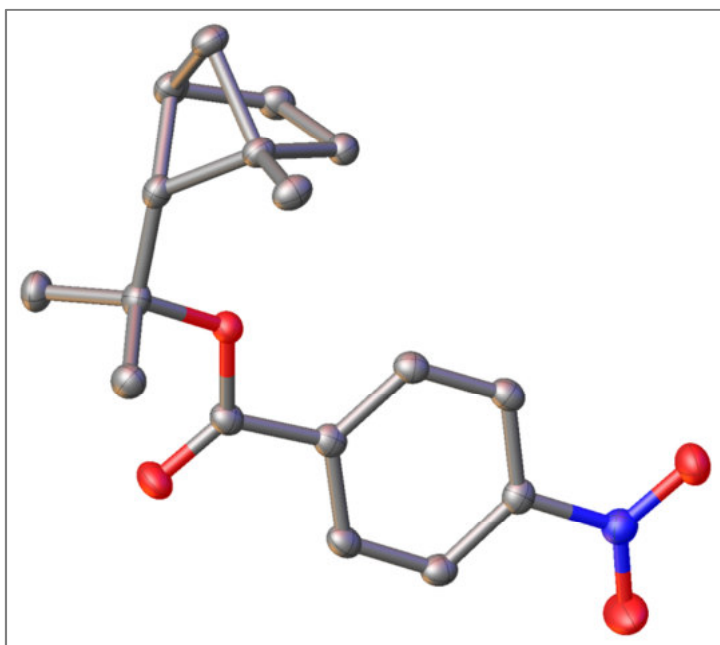


Abbildung 252: Röntgenkristallstruktur von *p*-Nitrobenzoesäureester 256

Tabelle 58: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von Ester **256** aus der Röntgenkristallstrukturanalyse; **256** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (2).

O4-C8	1.4876(12)	C12-C13	1.5386(14)
C8-C16	1.5262(14)	C10-C14	1.5400(14)
C8-C17	1.5276(14)	C13-C14	1.5563(14)
C8-C9	1.5284(14)	O4-C8-C9	108.25(8)
C9-C10	1.5660(14)	C8-C9-C10	128.24(8)
C9-C12	1.5548(14)	C8-C9-C12	125.26(9)
C10-C15	1.5056(14)	C10-C11-C12	83.07(7)
C11-C12	1.5521(15)	C8-C9-C10-C15	-69.434
C10-C11	1.5594(14)	C16-C8-C9-C10	68.285

10.6 Kinetische Experimente und Produktanalysen aus Kapitel 4

10.6.1 Temperaturprofile des Rayonet RPR-100 Photoreaktors

Sämtliche Produktanalysen und kinetischen Reaktionsverfolgungen der Oxadiazolin-*precursor*-Verbindungen wurden photochemisch unter Verwendung eines Rayonet RPR-100 Photochemical Reactor der Firma Southern New England Ultraviolet Company durchgeführt. Um thermische Nebenreaktionen ausschließen bzw. gegebenenfalls identifizieren zu können, wurden entsprechende Vergleichsexperimente durchgeführt. Zur Bestimmung der relevanten Temperaturbereiche wurde die Betriebstemperatur des Photoreaktors unter Verwendung der jeweiligen Lampen (UV-B, UV-C) ermittelt. Dazu wurde ein Thermometer anstelle des Reaktionsgefäßes eingesetzt und die Temperatur nach definierten Zeitintervallen abgelesen. Die maximale Betriebstemperatur des Reaktors je nach Leuchtmittel-Bestückung ist **Abbildung 253** zu entnehmen.

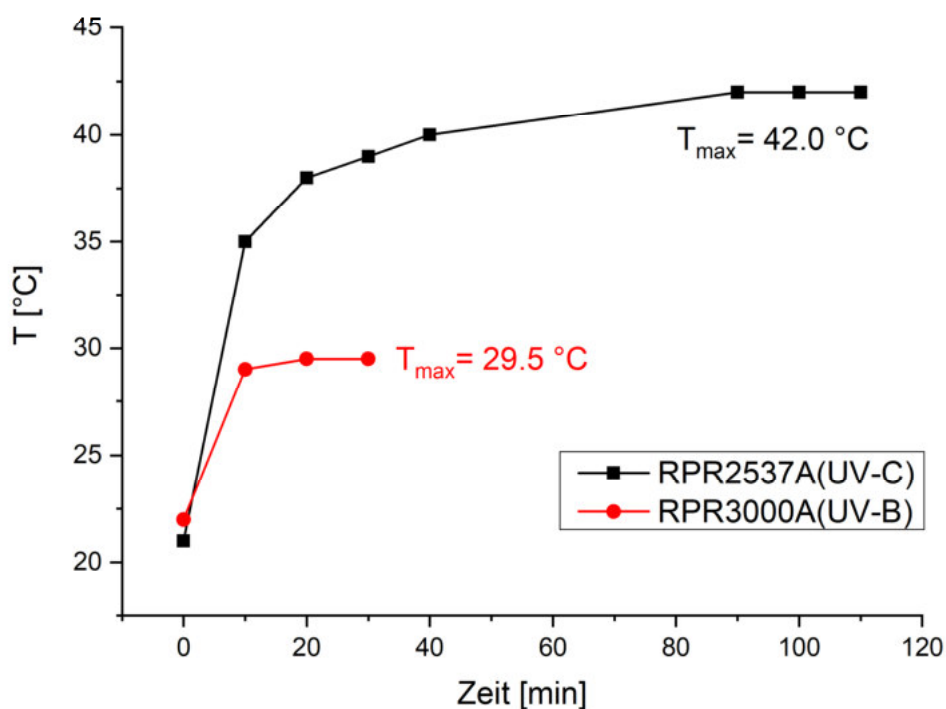


Abbildung 253: Temperaturprofil des Rayonet RPR-100 Photoreaktors in Kombination mit den verschiedenen verwendeten UV-Lampen unter Angabe der maximalen Betriebstemperatur (T_{\max})

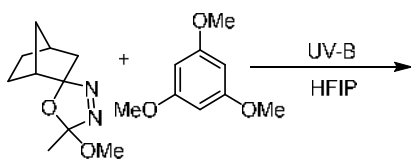
10.6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Statische Photolyse der Oxadiazolin-Derivate zur Analyse der Reaktionsprodukte

Eine Lösung des Oxadiazolin-Derivats und gegebenenfalls eines Additivs im jeweiligen Lösungsmittel wurde mittels *freeze-pump-thaw*-Zyklen (FPT) sorgsam entgast. Anschließend wurde die Reaktionslösung unter Stickstoff-Atmosphäre in eine Quarzküvette mit J.Young-Patentverschluss überführt und in einem Rayonet-Photoreaktor für die angegebene Zeit bestrahlt. Nach beendeter Photolyse wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und das Photolysat zur Identifizierung der Reaktionsprodukte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GC-MS untersucht. Bei Versuchen mit Trifluoressigsäure als Additiv wurde die Reaktionslösung vor der GC-MS-Messung zunächst über basisches Aluminiumoxid filtriert. Die genauen Einwaagen und Reaktionsbedingungen der einzelnen Experimente sind **Tabelle 59** zu entnehmen. Die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale zu den jeweiligen Produkten erfolgte mithilfe von Referenzspektren der entsprechenden Verbindungen, soweit vorhanden.

Tabelle 59: Übersicht der Einwaagen und Reaktionsbedingungen der einzelnen Photolyse-Experimente mit Oxadiazolinen

Eintrag	Precursor	TMB	TFA	Lösungsmittel	$\lambda_{\text{exc.,max.}}$ [nm]	t [h]
1	116	5.0 mg	30.0 mg	-	HFIP	300
		2.5 μmol	17.8 μmol		2.0 mL	(UVB)
		1 Äq.	7 Äq.		0.8 mL/ μmol	
2	116	70.0 mg	65.0 mg	-	HFIP	300
		0.36 mmol	0.39 mmol		4.0 mL	(UVB)
		1 Äq.	1.1 Äq.		11 mL/mmol	
3	116	19.7 mg	-	-	HFIP	254
		10.0 μmol			2.0 mL	(UVC)
		1 Äq.			0.2 mL/ μmol	
4	116	70.0 mg	65.0 mg	0.027 mL	ACN	300
		0.36 mmol	0.39 mmol	0.35 mmol	4.0 mL	(UVB)
		1 Äq.	1.1 Äq.	1 Äq.	11 mL/mmol	
5	116	70.0 mg	65.0 mg	0.027 mL	ACN _(10% H₂O)	300
		0.36 mmol	0.39 mmol	0.35 mmol	4.0 mL	(UVB)
		1 Äq.	1.1 Äq.	1 Äq.	11 mL/mmol	
6	117	5.5 mg	28.5 mg	-	HFIP	300
		2.3 μmol	16.9 μmol		2.0 mL	(UVB)
		1 Äq.	7 Äq.		0.87 mL/ μmol	
7	117	17.0 mg	-	-	HFIP	254
		7.1 μmol			2.0 mL	(UVC)
		1 Äq.			0.12 mL/ μmol	
8	118	35.0 mg	47.0 mg	-	HFIP	300
		0.15 mmol	0.28 mmol		2.0 mL	(UVB)
		1 Äq.	1.9 Äq.		13 mL/mmol	
9	132	4.6 mg	31.6 mg	-	HFIP	300
		1.9 μmol	18.8 μmol		2.0 mL	(UVB)
		1 Äq.	10 Äq.		1.1 mL/ μmol	
10	132	22.6 mg	-	-	HFIP	254
		9.5 μmol			2.0 mL	(UVC)
		1 Äq.			0.2 mL/ μmol	

10.6.2.1 UV-B-Photolyse von Norcampher-Oxadiazolin (116) in Gegenwart von TMB

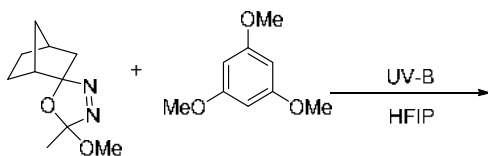


Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 59** angegebenen Reaktionsbedingungen.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 6.12 (s), 3.79 (s), 3.08 (t), 2.22-2.36 (m), 1.95-2.02 (m), 1.39-1.80 (m), 1.10-1.20 (m) (TMB-Addukt). Weitere Signale: 6.09 (s, TMB), 4.37 (sept, HFIP), 3.77 (s, TMB).

GC-MS (t_R [min], EE): 4.91 (m/z: 168.10 (M, 100%), TMB), 6.74 (m/z: 262.20 (M, 40%), TMB-Addukt).

10.6.2.2 UV-B-Photolyse von Norcampher-Oxadiazolin (116) in HFIP in Gegenwart von TMB

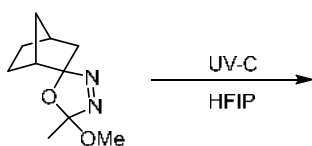


Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 59** angegebenen Reaktionsbedingungen.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 6.12 (s, TMB-Addukt), 4.93 (ddd, *endo*-Acetat), 4.59 (d(dd), *exo*-Acetat), 4.10 (sept, HFIP-Add.), 3.79 (s, TMB-Addukt), 3.07 (t, TMB-Addukt), 2.22-2.36 (m, TMB-Addukt), 2.63-2.70 (m, Norcampher), 2.58-2.63 (m, Norcampher), 2.05 (s, *endo*-Acetat), 2.01 (s, *exo*-Acetat). Weitere Signale: 6.09 (TMB), 4.38 (sept, HFIP), 3.77 (TMB).

GC-MS (t_R [min], EE): 3.71 (m/z: 125.67 (1%), 110.81 (12%), 31.80 (100%)), 4.77 (m/z: 168.00 (M, 100%), TMB), 5.99 (m/z: 215.72 (11%), 31.68 (100%)), 6.60 (m/z: 262.00 (M, 28%), 181.00 (100%), Norbornyl-TMB-Addukt).

10.6.2.3 UV-C-Photolyse von Norcampher-Oxadiazolin (116) in HFIP

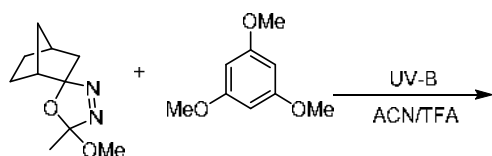


Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 59** angegebenen Reaktionsbedingungen.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 9.78 (t, Aldehyd), 5.75-5.82 (m, Aldehyd), 5.63-5.71 (m, Aldehyd), 4.93 (ddd, *endo*-Acetat), 4.58 (d(dd), *exo*-Acetat), 4.10 (sept, HFIP-Addukt), 3.77 (d(dd), HFIP-Addukt), 3.01-3.05 (m, Aldehyd), 2.98-3.01 (m, Aldehyd), 2.63-2.70 (m, Norcampher), 2.58-2.63 (m, Norcampher), 2.04 (s, *endo*-Acetat), 2.01 (s, *exo*-Acetat).

GC-MS (t_R [min], EE): 3.70 (m/z: 110.98 (18%), 42.98 (100%)), 5.26 (m/z: 195.73 (18%), 164.88 (100%)), 5.38 (m/z: 206.67 (1%), 164.94 (83%)), 5.99 (m/z: 216.00 (38%), 188.00 (53%), 66.95 (100%)).

10.6.2.4 UV-B-Photolyse von Norcampher-Oxadiazolin (116) in ACN in Gegenwart von TMB und TFA

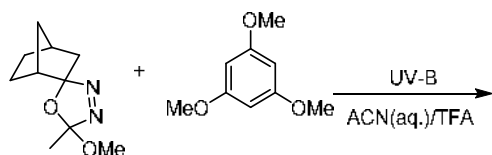


Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 59** angegebenen Reaktionsbedingungen.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 4.96 (ddd, *endo*-Acetat), 4.82 (d(dd), TFA-Ester), 4.62 (d(dd), *exo*-Acetat), 2.10 (s, *endo*-Acetat), 2.09 (s, *exo*-Acetat). Weitere Signale: 9.62 (s, TFA), 6.10 (TMB), 3.78 (TMB).

GC-MS (t_R [min], EE): 3.71 (m/z: 110.80 (7%), 31.80 (100%)), 4.77 (m/z: 168.00 (M, 100%), TMB).

10.6.2.5 UV-B-Photolyse von Norcampher-Oxadiazolin (116) in ACN + Wasser in Gegenwart von TMB und TFA

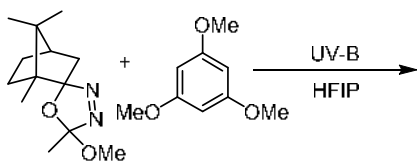


Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 59** angegebenen Reaktionsbedingungen.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 4.97 (ddd, *endo*-Acetat), 4.83 (d(dd), TFA-Ester), 4.63 (d(dd), *exo*-Acetat), 3.66 (s, MeOAc), 3.47 (s, Methanol), 2.08 (s, MeOAc), 2.04 (s, *endo*-Acetat), 2.01 (s, *exo*-Acetat). Weitere Signale: 8.38 (s, TFA), 6.11 (TMB), 3.78 (TMB).

GC-MS (t_R [min], EE): 3.71 (m/z: 110.79 (7%), 31.80 (100%)), 4.77 (m/z: 168.00 (M, 100%), TMB).

10.6.2.6 UV-B-Photolyse von Bornyl-Oxadiazolin (117) in Gegenwart von TMB (1)

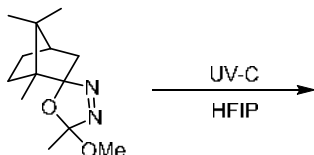


Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 59** angegebenen Reaktionsbedingungen.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 6.13 (s), 5.13 (s), 3.80, 3.73, 1.65, 0.82, 0.80, 0.77, 0.75 (TMB-Addukt). Weitere Signale: 6.09 (s, TMB), 3.77 (s, TMB).

GC-MS (t_R [min], EE): 4.91 (m/z: 168.10 (M, 100%), TMB), 6.79 (m/z: 304.29 (M, 21%), Phellandryl-TMB-Addukt).

10.6.2.7 UV-C-Photolyse von Bornyl-Oxadiazolin (117) in HFIP

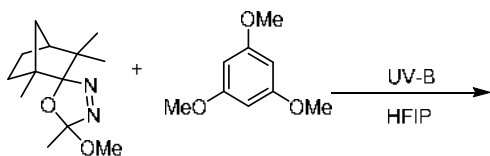


Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 59** angegebenen Reaktionsbedingungen.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 7.48-7.58 (m), 7.23-7.42 (m), 7.11 (s), 6.84-6.92 (m), 4.20-4.34 (m), 3.79-3.82 (m), 3.61 (MeOAc), 2.06 (s), 2.03 (s), 1.83 (s), 1.82 (s), 1.74 (s), 0.68-1.40 (m).

GC-MS (t_R [min], EE): 3.84 (m/z: 151.79 (6%), 31.69 (100%)), 3.99 (m/z: 208.70 (1%), 31.67 (100%)), 4.34 (m/z: 153.72 (6%), 31.62 (100%)), 5.72 (m/z: 237.80 (5%), 206.75 (100%)), 5.85 (m/z: 318.73 (3%), 31.60 (100%)), 6.17 (m/z: 453.05 (38%), 31.60 (100%)).

10.6.2.8 UV-B-Photolyse von Fenchyl-Oxadiazolin (118) in HFIP in Gegenwart von TMB

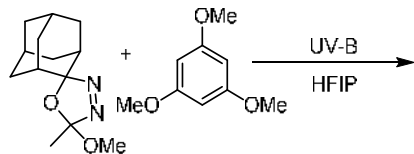


Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 59** angegebenen Reaktionsbedingungen.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 9.49 (d, Norrish), 6.13 (s, TMB-Addukt), 5.13 (s, TMB-Addukt), 3.80 (s, TMB-Addukt), 3.73 (s, TMB-Addukt), 3.67 (s, MeOAc), 2.12-2.17 (m, Fenchon), 2.06 (s, MeOAc), 1.14 (s, Fenchon), 1.03 (s, Fenchon). Weitere Signale: 6.09 (TMB), 4.38 (HFIP), 3.77 (TMB).

GC-MS (t_R [min], EE): 4.79 (m/z: 168.00 (M, 100%), TMB), 6.65 (m/z: 304.40 (M, 20%), 234.00 (100%), TMB-Addukt).

10.6.2.9 UV-B-Photolyse von Adamantanon-Oxadiazolin (132) in Gegenwart von TMB

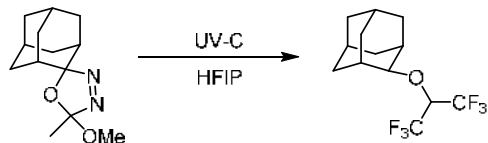


Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 59** angegebenen Reaktionsbedingungen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 4.15 (sept.), 1.48-2.14 (HFIP-Addukt). Weitere Signale: 6.09 (TMB), 3.77 (TMB).

GC-MS (t_R [min], EE): 4.09 (m/z: 302.00 (HFIP-Addukt, 3%), 134.00 (Adamantyl, 100%), 4.78 (m/z: 168.00 (M, 100%), TMB).

10.6.2.10 UV-C-Photolyse von Adamantyl-Oxadiazolin (132) in HFIP



Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 59** angegebenen Reaktionsbedingungen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 4.15 (sept., HFIP-Addukt), 3.74-3.85 (m, HFIP-Addukt) 1.46-2.16 (HFIP-Addukt). Weitere Signale: 6.09 (TMB), 3.77 (TMB).

GC-MS (t_R [min], EE): 4.09 (m/z: 302.00 (M, 3%), HFIP-Addukt), 134.00 (Adamantyl, 100%), 4.55 (m/z: 150.80, (M, 2%), Adamantanon), 4.96 (m/z: 134.00 (100%), Adamantyl).

10.6.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Statische Photolyse der Oxadiazoline zur kinetischen Verfolgung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Eine Stammlösung (100 mL, $c = 5 \text{ mmol/L}$) des Oxadiazolin-Precursors im jeweiligen Lösungsmittel wurde hergestellt. Je nach Reaktionsbedingungen wurden gegebenenfalls 1,3,5-Trimethoxybenzol (250 mg, 1.5 mmol, 3 Äq.) oder 2,2,2-Trifluoressigsäure (0.077 mL, 10.0 mmol, 2 Äq.) hinzugefügt.

Pro Messpunkt des Kinetik-Experiments wurden zwei Aliquote (jeweils 4.0 mL) der Stammlösung in Quarzküvetten mit J.Young-Patentverschluss überführt und in einem Rayonet-Photoreaktor für die benötigte Reaktionszeit mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck destillativ entfernt, der Rückstand in Chloroform-*d* (0.7 mL) mit TMS (2.5 mmol/L) als internem Standard aufgenommen und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemessen. Die gewählten Zeitintervalle für die Photolyse betragen 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15 und 30 Minuten (A) beziehungsweise 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12 und 15 Minuten (B).

Die Integrale charakteristischer, basisliniengetrennter $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Komponenten im Reaktionsgemisch in Relation zum internen Standard (TMS) wurden zum Erstellen der Reaktionskinetiken verwendet. Sofern möglich wurden die resultierenden Kurven zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten mithilfe monoexponentieller Funktionen angepasst.

Tabelle 60: Übersicht der Kinetik-Experimente und Reaktionsbedingungen

Eintrag	Precursor	TMB	TFA	Lösungs- mittel	$\lambda_{\text{exc.,max.}}$ [nm]	Variante
1	116	98.1 mg 0.50 mmol 1 Äq.	251.9 mg 14.98 mmol 1.5 Äq.	-	HFIP (100 mL)	300 (UVB) A + 1 min + 3 min
2	116	98.2 mg 0.50 mmol 1 Äq.	-	-	HFIP (100 mL)	300 (UVB) B
3	116	98.9 mg 0.50 mmol 1 Äq.	250.5 mg 14.89 mmol 1.5 Äq.	-	ACN (100 mL)	300 (UVB) B
4	116	97.1 mg 0.49 mmol 1 Äq.	-	-	ACN (100 mL)	300 (UVB) B
5	116	98.1 mg 0.50 mmol 1 Äq.	-	77 μL 10 mmol 2 Äq.	ACN (100 mL)	300 (UVB) B
6	116	98.2 mg 0.50 mmol 1 Äq.	250.5 mg 14.89 mmol 1.5 Äq.	77 μL 10 mmol 2 Äq.	ACN (100 mL)	300 (UVB) B

7	116	97.7 mg 0.50 mmol 1 Äq.	252.0 mg 14.98 mmol 1.5 Äq.	-	HFIP (100 mL)	254 (UVC)	B
8	116	98.3 mg 0.50 mmol 1 Äq.	-	-	HFIP (100 mL)	254 (UVC)	B
9	116	98.1 mg 0.50 mmol 1 Äq.	250.9 mg 14.92 mmol 1.5 Äq.	-	ACN (100 mL)	254 (UVC)	B + 0.5 min + 16 min
10	116	98.2 mg 0.50 mmol 1 Äq.	-	-	ACN (100 mL)	254 (UVC)	B
11	117	120.0 mg 0.50 mmol 1 Äq.	250.7 mg 14.91 mmol 1.5 Äq.	-	HFIP (100 mL)	300 (UVB)	A
12	117	120.0 mg 0.50 mmol 1 Äq.	250.0 mg 14.86 mmol 1.5 Äq.	-	HFIP (100 mL)	300 (UVB)	A
13	117	119.4 mg 0.50 mmol 1 Äq.	250.5 mg 14.89 mmol 1.5 Äq.	-	ACN (100 mL)	300 (UVB)	B
14	117	120.1 mg 0.50 mmol 1 Äq.	-	-	ACN (100 mL)	300 (UVB)	B

10.6.3.1 Norbornyl-Oxadiazolin (116) + TMB in HFIP/UV-B

Tabelle 61: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in HFIP in Gegenwart von TMB

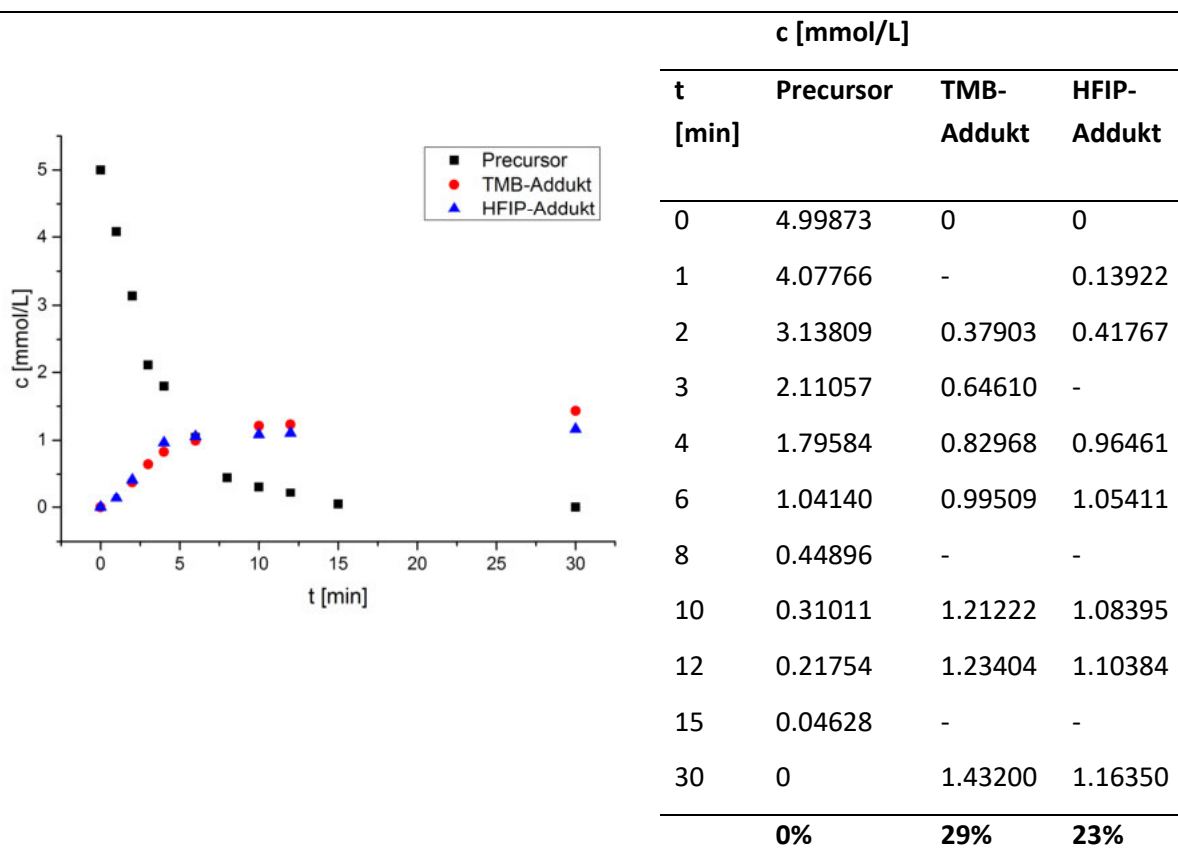


Tabelle 62: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				ϕ k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Precursor	0.378±0.04 R ² =0.981	k.A.	0.370±0.05 R ² =0.975	0.356±0.04 R ² =0.979	0.368 $\sigma = 0.011$	0.367
TMB-Addukt	-	-	-	-	-	0.200±0.019 R ² =0.989
HFIP-Addukt	-	-	-	-	-	0.324±0.072 R ² =0.949

10.6.3.2 Norbornyl-Oxadiazolin (116) in HFIP/UV-B

Tabelle 63: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in HFIP

	c [mmol/L]		
	t [min]	Precursor	HFIP-Addukt
	0	5.00382	0
	1	4.07784	0.14676
	2	2.73253	0.19917
	3	1.85896	0.36690
	4	1.38723	0.37738
	6	0.58005	0.45076
	8	0.20267	0.34593
	10	0.07687	0.19917
	12	0.02795	0.19917
		0.6%	4%(9%)

Tabelle 64: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]	a	b	c		
Precursor	0.315±0.03 R ² =0.987	0.327±0.02 R ² =0.993	0.303±0.02 R ² =0.995	0.286±0.02 R ² =0.994	0.308 σ = 0.018	0.301±0.026 R ² =0.992
HFIP-Addukt^{ix}	-	-	-	-	-	0.312±0.131 R ² =0.992

Weitere Reaktionsprodukte: *exo*-Norborneol (12%)

^{ix} bis t = 6 min

10.6.3.3 Norbornyl-Oxadiazolin (116) + TMB in ACN/UV-B

Tabelle 65: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in ACN in Gegenwart von TMB

t [min]	c [mmol/L]		
	Precursor	Norc.	Aldehyd
0	5.03949	0	0
1	4.25429	0.13393	0
2	3.24586	0.38604	0.02363
3	2.47379	0.72480	0.04727
4	1.56778	0.87449	-
6	0.85874	1.06357	0.11817
8	0.35978	1.1266	0.18908
10	0.16544	1.15811	0.22059
12	0.03677	1.06357	0.22059
15	0.04990	0.67753	0.11817
	1%	13%(23%)	2%(4%)

Tabelle 66: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]					
	a	b	c	d		
Precursor	0.250±0.02 R ² =0.989	0.256±0.03 R ² =0.988	0.242±0.02 R ² =0.989	0.238±0.02 R ² =0.990	0.247 σ = 0.008	0.251±0.023 R ² =0.990
Norcampher ^x	-	-	-	-		

^x bis t = 10 min

10.6.3.4 Norbornyl-Oxadiazolin (116) in ACN/UV-B

Tabelle 67: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in ACN

t [min]	c [mmol/L]		
	Precursor	Norc.	Aldehyd
0	4.94777	0	0
1	3.48002	0.12439	0
2	2.57339	0.04975	0
3	2.17812	0.38974	0.00829
4	1.69993	0.27365	0.01658
6	0.59429	0.48096	0.03317
8	0.2847	0.09122	0.02488
10	0.10227	-	-
12	0.06357	0.20731	0.01658
15	0	-	-
	0%	4%(10%)	0.3%(0.7%)

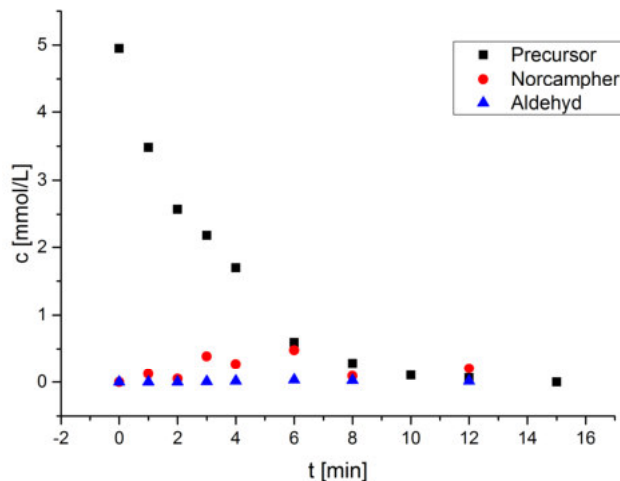


Tabelle 68: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]					
	a	b	c	d		
Precursor	0.276±0.02 R ² =0.992	0.290±0.02 R ² =0.991	0.296±0.02 R ² =0.992	0.254±0.02 R ² =0.989	0.279 σ = 0.019	0.284±0.024 R ² =0.991

10.6.3.5 Norbornyl-Oxadiazolin (116) + TFA in ACN/UV-B

Tabelle 69: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in ACN bei Zusatz von TFA

c [mmol/L]	c [mmol/L]		
	t [min]	Precursor	TFA-Ester
	0	2.60463*	0.61794
	1	1.66776	0.87707
	2	0.95016	0.37874
	3	0.81063	0.29900
	4	0.51827	0.29900
	6	0.2392	0.29900
	8	0.10631	0.31893
	10	-	0.51827
	12	0.01329	0.27907
	15	0.01993	1.05647
		0.3%	21%

Tabelle 70: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				ø k [min ⁻¹]	nur <i>endo</i> k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]					
	a	b	c	d		
Precursor ^{xi}	2.866±0.05 R ² =1.000	0.384±0.04 R ² =0.982	0.379±0.04 R ² =0.983	2.185±0.10 R ² =1.000	-	0.354±0.027 R ² =0.992

Weitere Reaktionsprodukte: Norcampher (Spuren)

^{xi} * Solvolyse des Precursors durch TFA überlagert die Photoreaktion

10.6.3.6 Norbornyl-Oxadiazolin (116) + TMB + TFA/UV-B

Tabelle 71: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in ACN in Gegenwart von TMB und TFA

	c [mmol/L]		
	t [min]	Precursor	TFA-Ester
	0	3.40862*	0.57807
	1	3.34881	0.51827
	2	2.93021	0.45847
	3	1.65447	0.87707
	4	1.54152	0.47840
	6	0.50498	0.89700
	8	0.15947	0.99667
	10	0.03322	0.65780
	12	0.01329	1.05647
		0.2%	21%

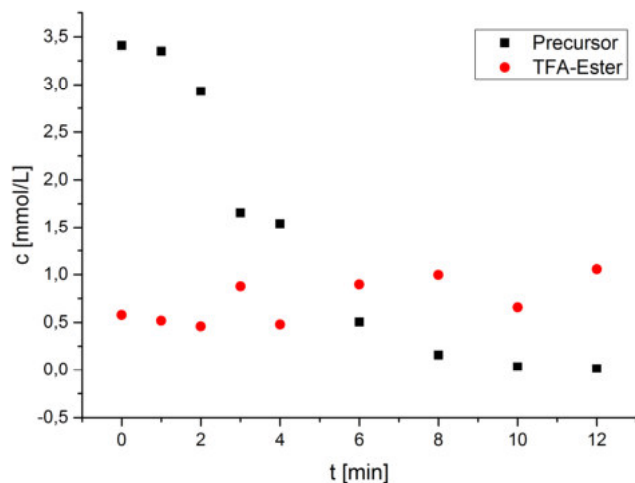


Tabelle 72: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				ø k [min ⁻¹]	nur <i>endo</i> k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]					
	a	b	c	d		
Precursor ^{xii}	k. A.	0.229±0.03 R ² =0.986	0.222±0.03 R ² =0.987	k. A.	-	0.226±0.030 R ² =0.987

^{xii} * Solvolyse des Precursors durch TFA überlagert die Photoreaktion

10.6.3.7 Norbornyl-Oxadiazolin (116) + TMB in HFIP/UV-C

Tabelle 73: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in HFIP in Gegenwart von TMB

t [min]	c [mmol/L]		
	Precursor	HFIP-Addukt	TMB-Addukt
0	4.97834	0	0
1	3.99569	0.32788	0.19759
2	2.8113	0.51321	0.57291
3	1.86118	0.69853	0.67285
4	1.18439	0.67002	0.69385
6	0.57267	0.85534	0.77616
8	0.17571	0.72704	0.75572
10	0.09761	0.88385	0.73347
12	0.07809	1.15471	1.06292
	1.5%	23%	21%

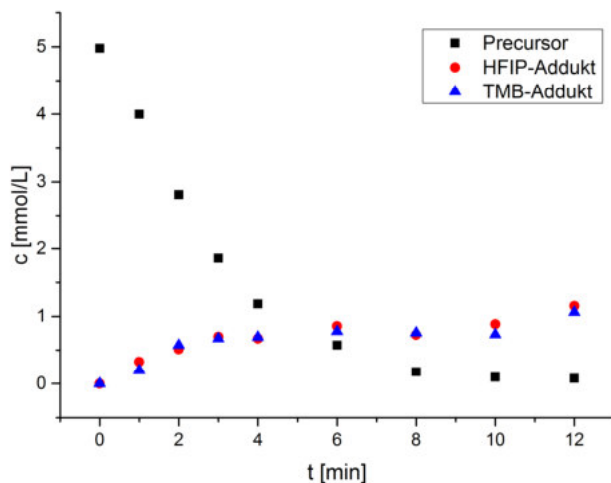


Tabelle 74: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Precursor	0.303±0.036 R ² =0.985	k. A.	0.317±0.025 R ² =0.993	0.314±0.028 R ² =0.991	0.311 σ = 0.007	0.311±0.029 R ² =0.991
TMB-Addukt	-	-	-	-	-	0.322±0.113 R ² =0.874
HFIP-Addukt	-	-	-	-	-	0.426±0.137 R ² =0.869

10.6.3.8 Norbornyl-Oxadiazolin (116) in HFIP/UV-C

Tabelle 75: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in HFIP

	c [mmol/L]	
	t [min]	HFIP-Addukt
	0	0.17921
	0.5	0.64516
	1	0.66308
	2	0.96774
	3	1.20072
	4	-
	6	1.6129
	0%	32%

The figure is a scatter plot with two data series. The x-axis is labeled 't [min]' and ranges from 0 to 6. The y-axis is labeled 'c [mmol/L]' and ranges from 0 to 5. The 'Precursor' series (black squares) shows a rapid decrease from 5.0 mmol/L at t=0 to 0 mmol/L by t=4. The 'HFIP-Addukt' series (red circles) shows a steady increase from 0.17921 mmol/L at t=0 to 1.6129 mmol/L at t=6. A legend in the top right of the plot identifies the two series.

Tabelle 76: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]	k [min ⁻¹]	k [min ⁻¹]	k [min ⁻¹]		
	a	b	c	d		
Precursor	0.666±0.518 R ² =0.931	0.639±0.294 R ² =0.951	0.726±0.241 R ² =0.968	0.774±0.264 R ² =0.964	0.701 σ = 0.061	0.592±0.323 R ² =0.939
HFIP-Addukt	-	-	-	-	-	0.588±0.396 R ² =0.910

Weitere Reaktionsprodukte: Norcampher, *exo*-Norborneol

10.6.3.9 Norbornyl-Oxadiazolin (116) + TMB in ACN/UV-C

Tabelle 77: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in ACN in Gegenwart von TMB

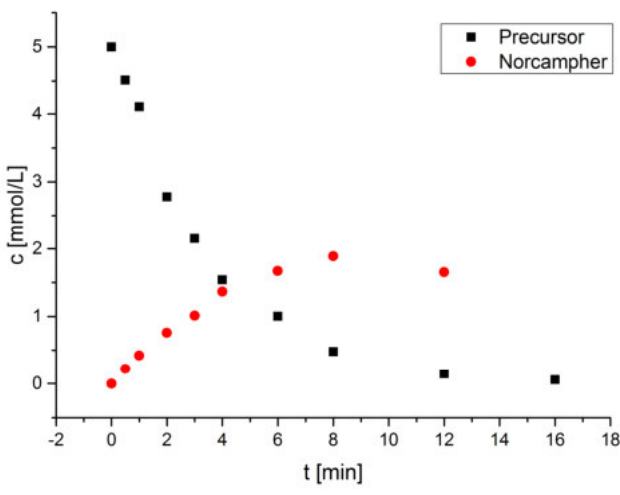
	c [mmol/L]		
	t [min]	Precursor	Norcampher
	0	4.9990	0
	0.5	4.51541	0.21930
	1	4.10491	0.42174
	2	2.77785	0.75913
	3	2.15367	1.01217
	4	1.54075	1.36643
	6	1.00092	1.67008
	8	0.47797	1.88939
	12	0.14620	1.65321
	16	0.05623	-
		1%	33%(38%)

Tabelle 78: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Precursor	0.271±0.02 R ² =0.996	0.276±0.02 R ² =0.995	0.304±0.03 R ² =0.995	0.292±0.02 R ² =0.994	0.286 σ = 0.015	0.285±0.018 R ² =0.995
Norcampher^{xiii}	-	-	-	-		

Weitere Reaktionsprodukte: Aldehyd (**3%**, Norrish)

^{xiii} bis t = 8 min

10.6.3.10 Norbornyl-Oxadiazolin (116) in ACN/UV-C

Tabelle 79: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in ACN

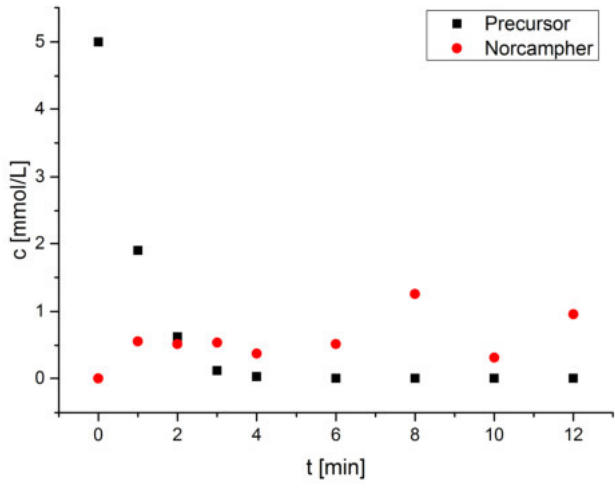
	c [mmol/L]		
	t [min]	Precursor	Norcampher
	0	5.00000	0
	1	1.89747	0.55925
	2	0.62583	0.51931
	3	0.11318	0.53928
	4	0.02663	0.37949
	6	0	0.51931
	8	0	1.25832
	10	0	0.31957
	12	0	0.95872
		0%	19%(25%)

Tabelle 80: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]					
	a	b	c	d		
Precursor	0.888±0.04	0.906±0.04	0.993±0.06	0.954±0.05	0.935	0.971±0.041
	R ² =0.998	R ² =0.998	R ² =0.998	R ² =0.998	σ = 0.048	R ² =0.999

Weitere Reaktionsprodukte: Methylacetat

10.6.3.11 Bornyl-Oxadiazolin (117) + TMB in HFIP/UV-B

Tabelle 81: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 117 in HFIP

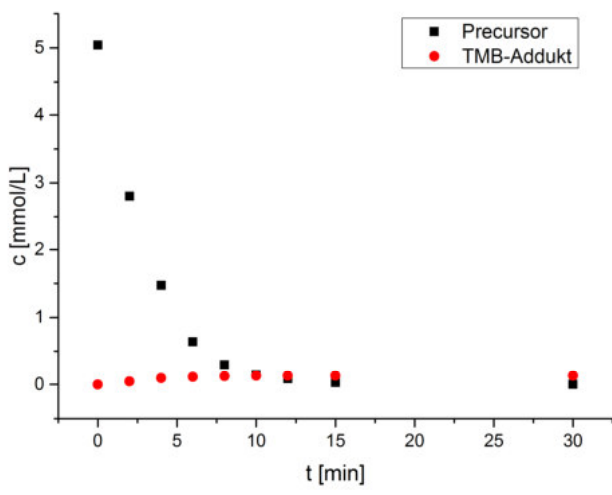
	c [mmol/L]		
	t [min]	Precursor	TMB-Addukt
	0	5.04000	0
	2	2.80388	0.04367
	4	1.47182	0.09608
	6	0.64201	0.11355
	8	0.30135	0.12229
	10	0.15286	0.13102
	12	0.08735	0.13102
	15	0.03057	0.13102
	30	0	0.13102
		0%	3%

Tabelle 82: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				σ	gesamt
	k [min ⁻¹]					
	a	b	c	d		
Precursor	0.361±0.02 R ² =0.996	0.379±0.02 R ² =0.995	0.322±0.01 R ² =0.998	0.287±0.01 R ² =0.997	0.337 $\sigma = 0.041$	0.310±0.011 R ² =0.998
TMB-Addukt	-	-	-	-	-	0.284±0.034 R ² =0.980

Weitere Reaktionsprodukte: Umlagerungsprodukte (Spuren)

10.6.3.12 Bornyl-Oxadiazolin (117) + TMB in HFIP/UV-B

Tabelle 83: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 117 in HFIP in Gegenwart von TMB

	c [mmol/L]		
	t [min]	Precursor	TMB-Addukt
	0	5.06860	0
	2	3.23761	0.05722
	4	1.72132	0.10490
	6	0.93457	0.16212
	8	0.56742	0.19073
	10	0.22887	0.19073
	12	0.14781	0.18119
	15	0.07152	0.19073
	30	0	0.19073
			0%

Tabelle 84: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]					
	a	b	c	d		
Precursor	0.317±0.01 R ² =1	0.307±0.01 R ² =0.999	0.281±0.01 R ² =0.997	0.259±0.01 R ² =0.996	0.291 σ = 0.026	0.260±0.014 R ² =0.996
TMB-Addukt	-	-	-	-	-	0.242±0.044 R ² =0.956

10.6.3.13 Bornyl-Oxadiazolin (117) + TMB in ACN/UV-B

Tabelle 85: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 117 in ACN in Gegenwart von TMB

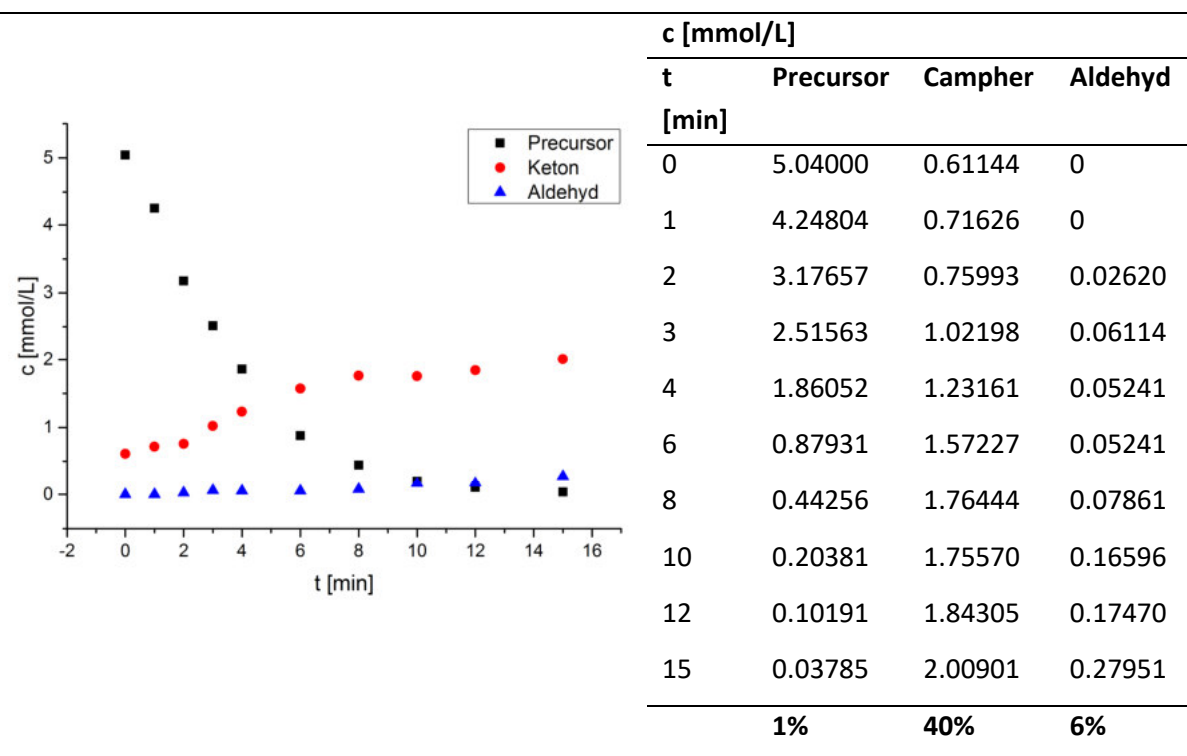


Tabelle 86: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				ϕ k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]					
	a	b	c	d		
Precursor	0.256±0.02 R ² =0.994	0.264±0.02 R ² =0.991	0.239±0.02 R ² =0.995	0.222±0.02 R ² =0.993	0.245 $\sigma = 0.019$	0.240±0.017 R ² =0.995

10.6.3.14 Bornyl-Oxadiazolin (117) in ACN/UV-B

Tabelle 87: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 117 in ACN

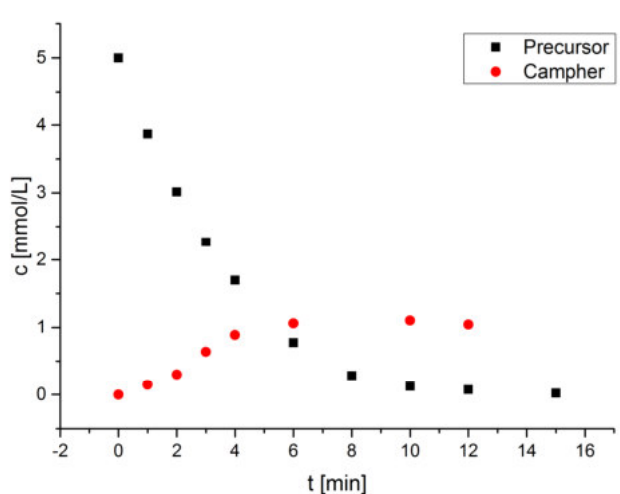
	c [mmol/L]		
	t [min]	Precursor	Campher
	0	5.00000	0
	1	3.86905	0.14610
	2	3.01407	0.30303
	3	2.26732	0.63853
	4	1.69913	0.88745
	6	0.77381	1.06061
	8	0.28680	-
	10	0.12446	1.10390
	12	0.07576	1.04437
	15	0.02165	-
		0.4%	21%(22%)

Tabelle 88: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]					
	a	b	c	d		
Precursor	0.275±0.01 R ² =0.997	0.285±0.01 R ² =0.997	0.252±0.02 R ² =0.995	0.251±0.01 R ² =0.996	0.266 σ = 0.017	0.261±0.014 R ² =0.996
Campher ^{xiv}	-	-	-	-	-	0.243±0.087 R ² =0.928

^{xiv} bis t = 10 min

10.6.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Statische Photolyse der Oxadiazoline in deuterierten Lösungsmitteln zur kinetischen Verfolgung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Um auch flüchtige Reaktionsprodukte zu identifizieren und kinetisch verfolgen zu können, wurden Photolyse-Experimente mit den Oxadiazol-Precursor-Verbindungen in deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Reaktionsbehältnis wurden entweder Standard-Quarz-Küvetten oder NMR-Röhrchen aus Quarzglas verwendet.

Prozedur A: Eine Lösung des jeweiligen Oxadiazol-Precursors und gegebenenfalls eines Additivs in Acetonitril- d_3 (3 mL, $c = 0.03$ mol/L) wurde in einer Standard-Rechteck-UV-Vis-Küvette mit 10 mm Schichtdicke mit UV-Licht bestrahlt. Dazu wurde ein Rayonet-Photoreaktor mit UV-B-Lampen verwendet. Nach festgelegten Reaktionszeiten wurde jeweils die Bestrahlung unterbrochen, ein Aliquot (0.5 mL) der Reaktionslösung entnommen und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Anschließend wurde die entnommene Lösung zurückgeführt, um das bestrahlte Probenvolumen über den Zeitraum der Photolyse konstant zu halten.

Prozedur B: Eine Stammlösung des jeweiligen Oxadiazol-Precursors und gegebenenfalls eines Additivs in Acetonitril- d_3 (1.5 mL, $c = 0.03$ mol/L) wurde hergestellt. Je ein Aliquot (0.5 mL) der Stammlösung wurde in ein Quarz-NMR-Röhrchen überführt und wie zuvor beschrieben photolysiert. Nach festgelegten Reaktionszeiten wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemessen.

Analog dazu wurden Experimente in HFIP- d_2 (0.5 mL, $c = 0.06$ mol/L) durchgeführt.

Als interner Standard wurde Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS) verwendet.

Mit Ausnahme der Experimente in HFIP- d_2 wurden von allen Photolyseexperimenten Mehrfachbestimmungen vorgenommen.

Tabelle 89: Übersicht der Kinetik-Experimente und Reaktionsbedingungen; Prozedur A

Eintrag	Precursor	Additiv		Lösungs- mittel	$\lambda_{\text{exc.,max.}}$ [nm]
1	116	18.1 mg 0.09 mmol	-	ACN- d_3 (3 mL)	300 (UVB)
2	<i>endo</i> - 116	18.0 mg 0.09 mmol	-	ACN- d_3 (3 mL)	300 (UVB)
3	116	18.1 mg 0.09 mmol	TFA: 14 μL 0.18 mmol 2 Äq.	ACN- d_3 (3 mL)	300 (UVB)

4	116	18.3 mg 0.09 mmol	TFA: 14 μ L 0.18 mmol 2 \ddot{A} q.	TMB: 46.1 mg 0.27 mmol 3 \ddot{A} q.	ACN- <i>d</i> 3 (3 mL)	300 (UVB)
5	116	18.3 mg 0.09 mmol	H ₂ O: 10 μ L 0.56 mmol 6 \ddot{A} q.		ACN- <i>d</i> 3 (3 mL)	300 (UVB)
6	116	19.4 mg 0.10 mmol	MSA: 12.5 μ L 0.19 mmol 2 \ddot{A} q.		ACN- <i>d</i> 3 (3 mL)	300 (UVB)
7	116	19.4 mg 0.10 mmol	HOAc: 11.0 μ L 0.19 mmol 2 \ddot{A} q.		ACN- <i>d</i> 3 (3 mL)	300 (UVB)
8	117	21.7 mg 0.09 mmol	-		ACN- <i>d</i> 3 (3 mL)	300 (UVB)
9	117	22.0 mg 0.09 mmol	TFA: 14 μ L 0.18 mmol 2 \ddot{A} q.		ACN- <i>d</i> 3 (3 mL)	300 (UVB)
10	117	23.2 mg 0.10 mmol	MSA: 12.5 μ L 0.19 mmol 2 \ddot{A} q.		ACN- <i>d</i> 3 (3 mL)	300 (UVB)
11	117	22.4 mg 0.09 mmol	H ₂ O: 10 μ L 0.56 mmol 6 \ddot{A} q.		ACN- <i>d</i> 3 (3 mL)	300 (UVB)
12	118	22.1 mg 0.09 mmol	-		ACN- <i>d</i> 3 (3 mL)	300 (UVB)
13	118	22.6 mg 0.09 mmol	TFA: 14 μ L 0.18 mmol 2 \ddot{A} q.		ACN- <i>d</i> 3 (3 mL)	300 (UVB)
14	118	22.4mg 0.09 mmol	TFA: 28 μ L 0.36 mmol 4 \ddot{A} q.		ACN- <i>d</i> 3 (3 mL)	300 (UVB)

Tabelle 90: Übersicht der Kinetik-Experimente und Reaktionsbedingungen; Prozedur B

Eintrag	Precursor	Additiv		Lösungs- mittel	$\lambda_{\text{exc.,max.}}$ [nm]
1	116	9.75 mg 0.05 mmol	-	ACN- <i>d</i> 3 (1.5 mL)	300 (UVB)
2	116	5.70 mg 0.03 mmol	-	HFIP- <i>d</i> 2 (0.5 mL)	300 (UVB)
3	116	5.70 mg 0.03 mmol	-	entgast HFIP- <i>d</i> 2 (0.5 mL)	300 (UVB)
4	<i>endo</i> - 116	9.60 mg 0.05 mmol	-	ACN- <i>d</i> 3 (1.5 mL)	300 (UVB)
5	<i>endo</i> - 116	5.80 mg 0.03 mmol	-	entgast ACN- <i>d</i> 3 (0.5 mL)	300 (UVB)
6	116	5.70 mg 0.03 mmol	3 Äq. TMB	entgast HFIP- <i>d</i> 2 (0.5 mL)	300 (UVB)
7	117	11.2 mg 0.05 mmol	-	ACN- <i>d</i> 3 (1.5 mL)	300 (UVB)
8	117	6.9 mg 0.03 mmol	-	entgast ACN- <i>d</i> 3 (0.5 mL)	300 (UVB)
9	117	6.90 mg 0.03 mmol	-	HFIP- <i>d</i> 2 (0.5 mL)	300 (UVB)
10	117	6.90 mg 0.03 mmol	-	entgast HFIP- <i>d</i> 2 (0.5 mL)	300 (UVB)
11	117	6.90 mg 0.03 mmol	3 Äq. TMB	entgast HFIP- <i>d</i> 2 (0.5 mL)	300 (UVB)
12	118	11.3 mg 0.05 mmol	-	ACN- <i>d</i> 3 (1.5 mL)	300 (UVB)
13	118	6.90 mg 0.03 mmol	-	HFIP- <i>d</i> 2 (0.5 mL)	300 (UVB)

14	118	6.90 mg 0.03 mmol	3 Äq. TMB	entgast	HFIP- <i>d</i> 2 (0.5 mL)	300 (UVB)
15	<i>endo</i> - 116	19.20 mg 0.10 mmol	0.2-16 Äq. TFA		ACN- <i>d</i> 3 (3.0 mL)	300 (UVB)
16	Kontr. -Exp.				ACN- <i>d</i> 3	300 (UVB)

Prozedur A: Photolyse-Experimente in Quarz-Küvette

10.6.4.1 Photolyse und ^1H -NMR-Kinetik von Norbornyl-Oxadiazolin (**116**) in ACN-*d*3 (1)

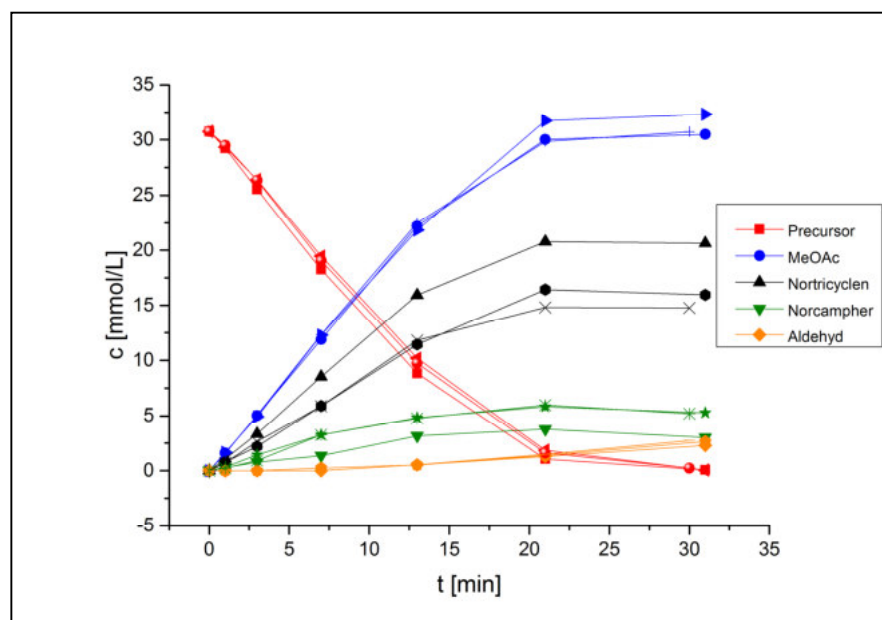


Abbildung 254: Dreifachbestimmung der Photolyse von **116** in ACN-*d*3

Tabelle 91: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **116** in ACN-*d*3

t [min]	c [mmol/L]					
	Prec. a	Prec. b	Prec. c	MeOAc a	MeOAc b	MeOAc c
0	30.74274	30.74274	30.74274	0	0	0
1	29.23635	29.3255	29.49152	1.61707	1.66011	1.58018
3	25.53492	26.40802	26.34961	5.02644	4.91884	5.05718
7	18.25812	19.46323	19.05435	11.879	12.28173	12.2971
13	8.83546	10.17892	9.74238	22.20856	21.84579	22.49139

21	1.06062	1.86301	1.61399	30.02336	31.72344	29.84813
30	-	-	0.23364	-	-	30.712
31	0.07378	0.05226	-	30.47836	32.30755	-
	0.2%	0.2%	0.8%	99%	105%	100%

Tabelle 92: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von

c [mmol/L]									
t [min]	Nortic. a	Nortic. b	Nortic. c	Norc a	Norc b	Norc c	Ald. a	Ald. b	Ald. c
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	1.07289	0.78699	0.70399	0.28589	0.33200	0.24900	0	0	0
3	3.34778	2.21648	2.64379	0.77467	1.43867	0.91300	0	0	0
7	8.52163	5.88398	5.88091	1.35567	3.26468	3.25546	0	0.23977	0
13	15.92733	11.43902	11.79870	3.15401	4.83246	4.77713	0.53487	0.52565	0.53487
21	20.79068	16.43764	14.82370	3.78113	5.82847	5.97602	1.30030	1.38330	1.48474
30	-	-	14.76221	-	-	5.21057	-	-	2.73893
31	20.63082	15.95807	-	3.02490	5.27513	-	2.29627	2.65593	-
	67%	52%	48%	10%	17%	17%	7%	9%	9%

Tabelle 93: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

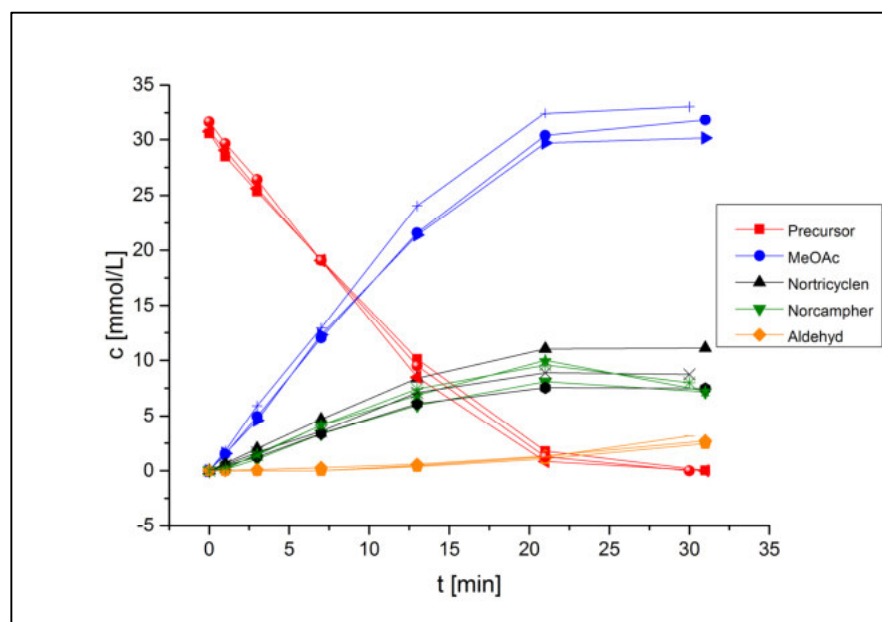
	Isomere einzeln k [min ⁻¹]				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec. (A)	0.0742±0.0126 R ² =0.990	0.0747±0.0145 R ² =0.986	0.0710±0.0138 R ² =0.987	0.0641±0.0145 R ² =0.986	0.071 σ = 0.005	0.0718 ±0.0139 R ² =0.987
Prec. (B)	0.0626±0.0134 R ² =0.987	0.0645±0.0138 R ² =0.986	0.0597±0.0131 R ² =0.987	0.0544±0.0138 R ² =0.985	0.060 σ = 0.004	0.0606 ±0.0134 R ² =0.987
Prec. (C)	0.0640±0.0131 R ² =0.988	0.0666±0.0134 R ² =0.988	0.0620±0.0131 R ² =0.988	0.0550±0.0145 R ² =0.985	0.062 σ = 0.005	0.0628 ±0.0139 R ² =0.987
Ø	0.067 σ = 0.006	0.069 σ = 0.005	0.064 σ = 0.006	0.058 σ = 0.005	0.064 σ = 0.006	0.065 σ = 0.006

Tabelle 94: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Nortricyclen k [min ⁻¹]	Norcampher k [min ⁻¹]	Aldehyd k [min ⁻¹]
(A)	0.0712±0.0170 R ² =0.981	0.0788±0.0196 R ² =0.976	0.0436±0.0307 R ² =0.967	0.0434±0.0152 R ² =0.977
(B)	0.0637±0.0164 R ² =0.981	0.0673±0.0222 R ² =0.966	0.0921±0.0113 R ² =0.996	0.0509±0.0075 R ² =0.995
(C)	0.0707±0.0152 R ² =0.986	0.0789±0.0211 R ² =0.974	0.0752±0.0237 R ² =0.982	0.0590±0.0144 R ² =0.983
∅	0.069 σ = 0.004	0.075 σ = 0.007	0.070 σ = 0.025	0.051 σ = 0.008

Weitere Reaktionsprodukte: unbek. (~ 8 ppm)

10.6.4.2 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von *endo*-Norborynl-Oxadiazolin (116) in ACN-d₃ (2)

Abbildung 255: Dreifachbestimmung der Photolyse von *endo*-116 in ACN-d₃Tabelle 95: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von *endo*-116 in ACN-d₃

t [min]	c [mmol/L]			c [mmol/L]		
	Prec. a	Prec. b	Prec. c	MeOAc a	MeOAc b	MeOAc c
0	30.57356	30.74274	31.59258	0	0	0
1	28.47927	29.04267	29.65280	1.51645	1.58018	1.79762

3	25.35160	25.63945	26.41456	4.92540	4.58682	5.89518
7	19.15128	19.07587	19.08192	12.02764	12.30325	12.91505
13	10.12596	8.49115	9.50621	21.59411	21.38773	24.05775
21	1.77327	0.84235	1.26686	30.37483	29.69749	32.41715
31	0.02752	0	0	31.76899	30.14634	33.04268
	0.1%	0%	0%	104%	98%	105%

Tabelle 96: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von *endo-116* in ACN-*d*3

t [min]	c [mmol/L]								
	Nortic. a	Nortic. b	Nortic. c	Norc a	Norc b	Norc c	Ald. a	Ald. b	Ald. c
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0.66956	0.47651	0.52128	0.12841	0.13834	0.29381	0.03669	0	0
3	2.02703	1.25430	1.67757	1.05479	1.52177	1.41219	0.09172	0	0
7	4.68693	3.37555	3.59208	3.34780	4.13182	4.14179	0.28433	0	0
13	8.38633	6.09321	7.09569	5.94350	6.87100	7.42110	0.58701	0.37814	0.46441
21	11.04011	7.53197	8.88383	8.07142	9.99754	9.59151	1.32995	1.07907	1.25107
31	11.11349	7.46741	8.72903	7.16339	7.23069	7.98029	2.71493	2.46249	3.15610
	36%	24%	28%	23%	24%	25%	9%	8%	10%

Tabelle 97: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

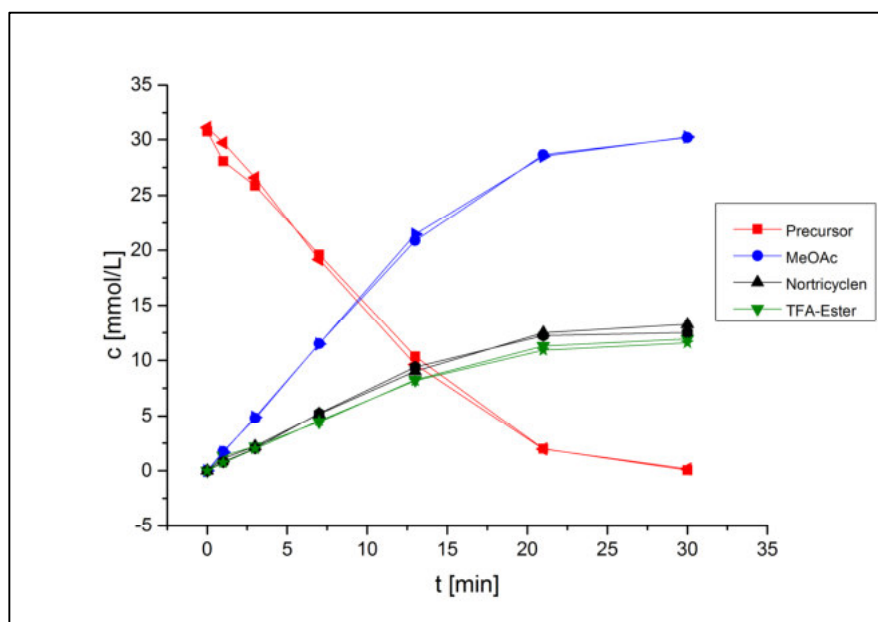
	Isomere einzeln				∅ k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec. (A)	k. A.	0.0585 ±0.0124 R ² =0.988	0.0645 ±0.0127 R ² =0.989	k. A.	0.062	0.0612 ±0.0125 R ² =0.988
Prec. (B)	k. A.	0.0666 ±0.0162 R ² =0.982	0.0725 ±0.0162 R ² =0.983	k. A.	0.070	0.0692 ±0.0163 R ² =0.982
Prec. (C)	k. A.	0.0657 ±0.0132 R ² =0.988	0.0691 ±0.0146 R ² =0.985	k. A.	0.067	0.0678 ±0.0136 R ² =0.982
∅	k. A.	0.064 σ = 0.004	0.069 σ = 0.004	k. A.	0.066 σ = 0.004	0.066 σ = 0.004

Tabelle 98: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Nortricyclen k [min ⁻¹]	Norcampher k [min ⁻¹]	Aldehyd k [min ⁻¹]
(A)	0.0637±0.0139 R ² =0.986	0.0785±0.0164 R ² =0.983	0.0392±0.0147 R ² =0.992	0.0556±0.0024 R ² =0.999
(B)	0.0707±0.0161 R ² =0.983	0.0882±0.0205 R ² =0.977	k.A.	0.0728±0.0105 R ² =0.991
(C)	0.0717±0.0161 R ² =0.983	0.0841±0.0219 R ² =0.972	0.0483±0.0161 R ² =0.991	0.0820±0.0089 R ² =0.995
∅	0.069 σ = 0.004	0.084 σ = 0.005	0.043	0.070 σ = 0.013

Weitere Reaktionsprodukte: unbek. (~ 8 ppm), Norbornen (unter 1%)

10.6.4.3 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von Norbornyl-Oxadiazolin (116) + TFA in ACN-d₃ (3)

Abbildung 256: Doppelbestimmung der Photolyse von 116 in ACN-d₃ in Gegenwart von TFATabelle 99: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in ACN-d₃ in Gegenwart von TFA

t [min]	c [mmol/L]			
	Prec. a	Prec. b	MeOAc a	MeOAc b
0	30.74274	31.08293	0	0

1	28.06813	29.72461	1.74926	1.68159
3	25.85772	26.57901	4.78665	4.88313
7	19.60157	19.17817	11.50394	11.48203
13	10.34801	9.62327	20.88662	21.45655
21	1.99213	1.97687	28.64302	28.49994
30	0.03997	0.16163	30.1863	30.24058
	0.1%	0.5%	98%	97%

Tabelle 100: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **116** in ACN-*d*3 in Gegenwart von TFA

t [min]	c [mmol/L]			
	Nortric. a	Nortric. b	TFA-Ester a	TFA-Ester b
0	0	0	0	0
1	1.11596	0.78951	1.36498	0.73667
3	2.22577	2.04215	2.20425	2.00485
7	5.18323	5.23437	4.4454	4.55054
13	9.02914	9.38394	8.23598	8.16859
21	12.49693	12.23735	11.28874	10.91011
30	13.27164	12.5171	11.93433	11.57217
	43%	40%	39%	37%

Tabelle 101: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

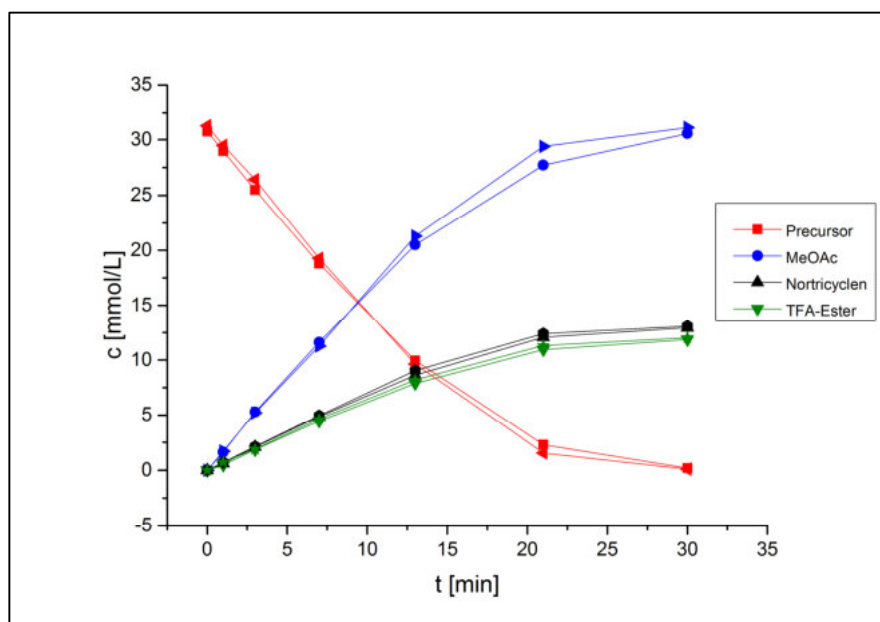
	Isomere einzeln k [min ⁻¹]				∅ k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec. (A)	0.0589 ±0.0119 R ² =0.990	0.0596 ±0.0134 R ² =0.988	0.0552 ±0.0130 R ² =0.988	0.0482 ±0.0142 R ² =0.985	0.056 σ = 0.005	0.0554 ±0.0131 R ² =0.988
Prec. (B)	0.0701 ±0.0106 R ² =0.993	0.0678 ±0.0130 R ² =0.989	0.0631 ±0.0129 R ² =0.989	0.0510 ±0.0187 R ² =0.975	0.063 σ = 0.009	0.0635 ±0.0128 R ² =0.989
∅	0.065	0.064	0.059	0.050	0.060	0.060

Tabelle 102: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Nortricyclen k [min ⁻¹]	TFA-Ester k [min ⁻¹]
(A)	0.0626±0.0130 R ² =0.988	0.0613±0.0118 R ² =0.990	0.0595±0.0146 R ² =0.985
(B)	0.0648±0.0132 R ² =0.988	0.0744±0.0158 R ² =0.985	0.0661±0.0118 R ² =0.991
∅	0.064	0.068	0.063

Weitere Reaktionsprodukte: Aldehyd (unbek.), Norbornen (unter 1%), Methanol (? , 3.295 ppm), weitere MeO-Spezies (3.955 ppm)

10.6.4.4 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von Norbornyl-Oxadiazolin (116) + TFA + TMB in ACN-d₃ (4)

Abbildung 257: Doppelbestimmung der Photolyse von 116 in ACN-d₃ in Gegenwart von TFA und TMBTabelle 103: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in ACN-d₃ in Gegenwart von TFA und TMB

t [min]	c [mmol/L]			
	Prec. a	Prec. b	MeOAc a	MeOAc b
0	30.74274	31.25266	0	0
1	28.98119	29.48376	1.63859	1.72202
3	25.47959	26.41475	5.27853	5.19106
7	18.78689	19.28289	11.60539	11.27283

13	9.96065	9.61644	20.50848	21.29867
21	2.29956	1.55326	27.72073	29.39623
30	0.18446	0.10313	30.55521	31.08700
	0.6%	0.3%	99%	99%

Tabelle 104: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **116** in ACN-*d*3 in Gegenwart von TFA und TMB

t [min]	c [mmol/L]			
	Nortric. a	Nortric. b	TFA-Ester a	TFA-Ester b
0	0	0	0	0
1	0.60256	0.70943	0.47036	0.72194
3	2.08128	2.12518	1.84456	1.89391
7	4.84813	4.94729	4.43618	4.63164
13	8.62334	9.05076	7.86707	8.19444
21	12.06345	12.41042	10.94749	11.3072
30	12.93962	13.09173	11.86055	12.02914
	42%	42%	39%	38%

Tabelle 105: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec. (A)	0.0628 ±0.0099 R ² =0.993	0.0650 ±0.0103 R ² =0.993	0.0625 ±0.0097 R ² =0.994	0.0592 ±0.0099 R ² =0.993	0.062 σ = 0.002	0.0626 ±0.0099 R ² =0.993
Prec. (B)	0.0667 ±0.0121 R ² =0.990	0.0658 ±0.0135 R ² =0.988	0.0615 ±0.0156 R ² =0.983	0.0603 ±0.0129 R ² =0.988	0.064 σ = 0.003	0.0634 ±0.0135 R ² =0.988
Ø	0.065	0.065	0.062	0.060	0.063	0.063

Tabelle 106: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Nortricyclen k [min ⁻¹]	TFA-Ester k [min ⁻¹]
(A)	0.0599 ±0.0130 R ² =0.995	0.0590 ±0.0110 R ² =0.991	0.0585 ±0.0104 R ² =0.992

(B)	0.0599±0.0133 $R^2=0.988$	0.0625±0.0129 $R^2=0.989$	0.0615±0.0118 $R^2=0.990$
ϕ	0.060	0.061	0.060

10.6.4.5 Photolyse und $^1\text{H-NMR}$ -Kinetik von Norbornyl-Oxadiazolin (116) + H_2O in $\text{ACN-}d_3$ (5)

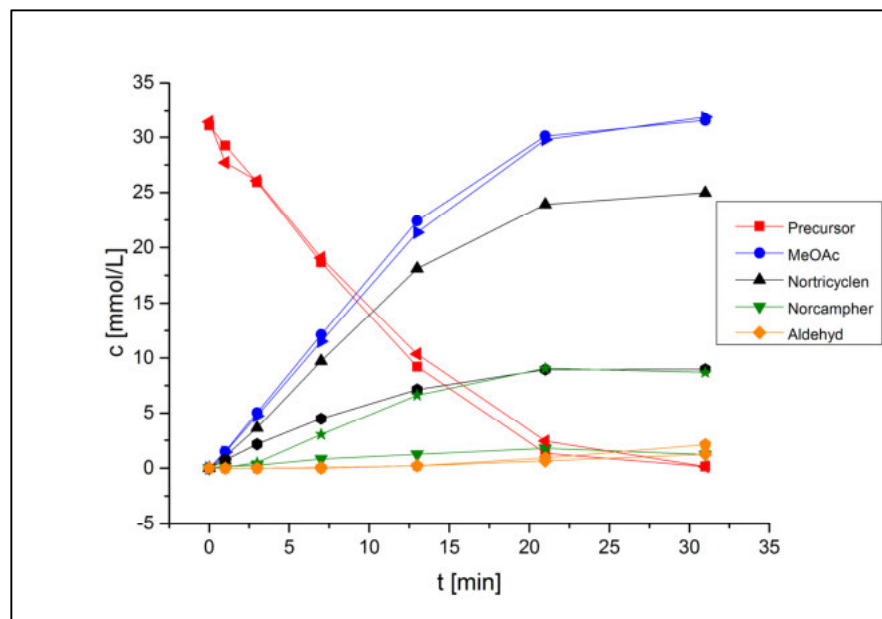


Abbildung 258: Doppelbestimmung der Photolyse von **116** in $\text{ACN-}d_3$ in Gegenwart von Wasser

Tabelle 107: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **116** in $\text{ACN-}d_3$ in Gegenwart von Wasser

t [min]	c [mmol/L]			
	Prec. a	Prec. b	MeOAc a	MeOAc b
0	31.08293	31.42253	0	0
1	29.25214	27.71467	1.49198	1.42658
3	25.92938	26.07127	5.03233	4.72279
7	18.67152	19.07976	12.12856	11.50375
13	9.19433	10.36315	22.40768	21.37040
21	1.34278	2.43525	30.13179	29.80418
30	0.15541	0.13826	31.55228	31.85606
	0.5%	0.4%	102%	101%

Tabelle 108: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **116** in ACN-*d*3 in Gegenwart von Wasser

t [min]	c [mmol/L]					
	Nortric. a	Nortric. b	Norc a	Norc b	Ald. a	Ald. b
0	0	0	0	0	0	0
1	1.08479	0.73214	0.15852	0.06599	0	0
3	3.64292	2.15557	0.27042	0.49019	0	0
7	9.71031	4.4714	0.82059	3.03539	0	0.05656
13	18.10581	7.12973	1.24953	6.6081	0.2238	0.20739
21	23.9121	8.95536	1.79038	9.05903	0.65274	0.91438
30	24.96581	8.97108	1.22156	8.68196	1.24953	2.12099
	80%	29%	4%	28%	4%	7%

Tabelle 109: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec. (A)	0.0698 ±0.0124 R ² =0.990	0.0720 ±0.0136 R ² =0.988	0.0669 ±0.0140 R ² =0.987	0.0625 ±0.0134 R ² =0.988	0.068 σ = 0.004	0.0675 ±0.0132 R ² =0.989
Prec. (B)	0.0619 ±0.0134 R ² =0.988	0.0634 ±0.0128 R ² =0.989	0.0592 ±0.0138 R ² =0.987	0.0519 ±0.0103 R ² =0.992	0.059 σ = 0.005	0.0590 ±0.0122 R ² =0.990
Ø	0.066	0.068	0.063	0.057	0.064	0.063

Tabelle 110: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Nortricyclen k [min ⁻¹]	Norcampher k [min ⁻¹]	Aldehyd k [min ⁻¹]
(A)	0.0659 ±0.0139 R ² =0.987	0.0679 ±0.0153 R ² =0.985	0.0387 ±0.0145 R ² =0.992	0.0641 ±0.0138 R ² =0.985
(B)	0.0577 ±0.0126 R ² =0.989	0.0946 ±0.0124 R ² =0.992	0.0197 ±0.0253 R ² =0.975	0.0907 ±0.0112 R ² =0.992
Ø	0.062	k. A.	k. A.	k. A.

10.6.4.6 Photolyse und $^1\text{H-NMR}$ -Kinetik von Norbornyl-Oxadiazolin (**116**) + MSA in $\text{ACN-}d_3$ (**6**)

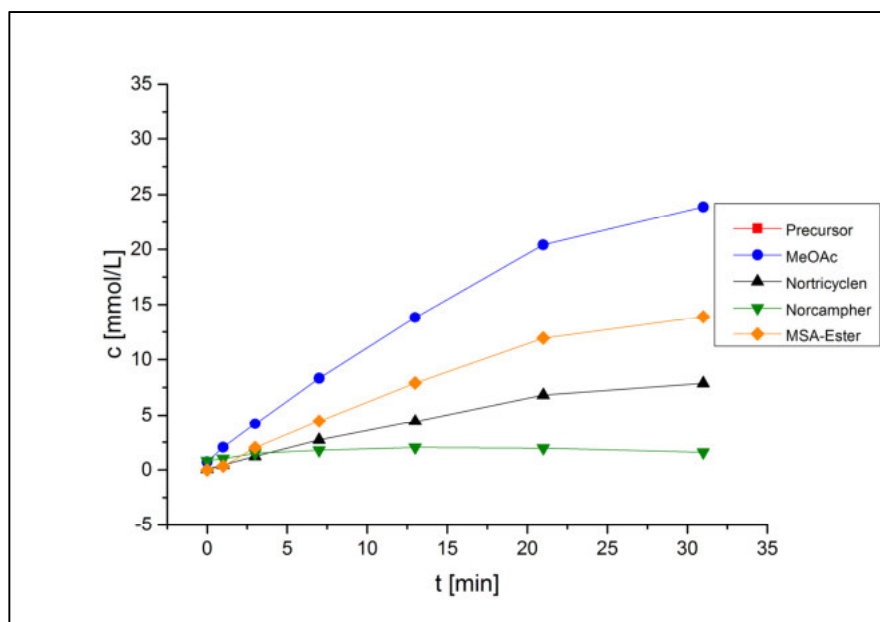


Abbildung 259: Einfachbestimmung der Photolyse von **116** in $\text{ACN-}d_3$ in Gegenwart von MSA

Tabelle 111: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **116** in $\text{ACN-}d_3$ in Gegenwart von MSA

t [min]	c [mmol/L]			
	MeOAc	Nortric.	Norcampher	MSA-Ester
0	0.72282	0.0687	0.83328	0
1	2.06093	0.45399	1.02144	0.34047
3	4.20251	1.21263	1.50529	2.01595
7	8.32139	2.71199	1.78305	4.46197
13	13.8172	4.42042	2.04289	7.90252
21	20.42115	6.81282	1.96225	11.94337
30	23.89486	7.87014	1.60385	13.87868
	73%	24%	5%	42%

Tabelle 112: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Nortricyclen k [min ⁻¹]	Norcampher k [min ⁻¹]	MSA-Ester k [min ⁻¹]
(A)	0.0398±0.0065 ² R =0.996	0.0411±0.0080 ² R =0.994	0.2609±0.0469 ² R =0.980	0.0419±0.0079 ² R =0.995

Weitere Reaktionsprodukte: Methanol (**22%**, vgl. korresp. MeOAc / Ester-Solvolyse)

10.6.4.7 Photolyse und $^1\text{H-NMR}$ -Kinetik von Norbornyl-Oxadiazolin (**116**) + HOAc in $\text{ACN-}d_3$ (7)

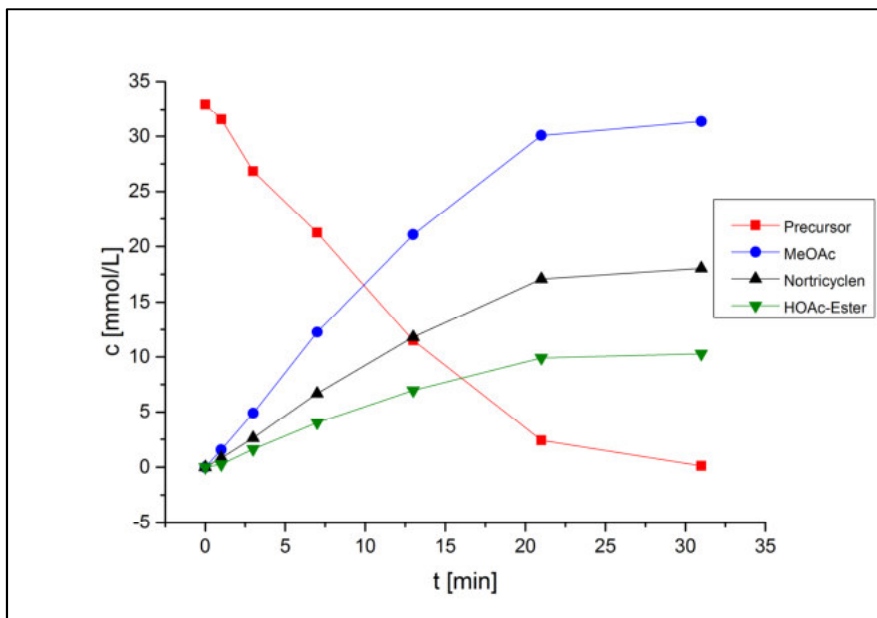


Abbildung 260: Einfachbestimmung der Photolyse von **116** in $\text{ACN-}d_3$ in Gegenwart von Essigsäure

Tabelle 113: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **116** in $\text{ACN-}d_3$ in Gegenwart von Essigsäure

c [mmol/L]				
t [min]	Precursor	MeOAc	Nortricyclen	HOAc-Ester
0	32.95121	0	0	0
1	31.55737	1.56189	0.81719	0.25702
3	26.83546	4.88007	2.61633	1.61131
7	21.24694	12.25785	6.67262	4.01346
13	11.49338	21.07230	11.81301	6.96918
21	2.41532	30.08775	17.09179	9.90513
30	0.13180	31.35637	18.03420	10.27089
	0.4%	95%	55%	31%

Tabelle 114: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				\emptyset k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]					
	a	b	c	d		
Prec.	0.0578±0.0115	0.0599±0.0116	0.0545±0.0116	0.0510±0.0111	0.057	0.0562
(A)	R ² =0.991	R ² =0.991	R ² =0.990	R ² =0.991	σ = 0.003	±0.0116 R ² =0.990

Tabelle 115: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Nortricyclen k [min ⁻¹]	HOAc-Ester k [min ⁻¹]
(A)	0.0618±0.0132 R ² =0.988	0.0569±0.0131 R ² =0.988	0.0638±0.0139 R ² =0.987

Weitere Reaktionsprodukte: Norbornen (2%)

10.6.4.8 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von Bornyl-Oxadiazolin (117) in ACN-d₃ (8)

Für Tricyclen liegen im ¹H-NMR-Spektrum des Photolysats keine basisliniengetrennten Signale zur Integration vor. Daher wurde das Signal im Bereich von 1.37-1.45 ppm integriert und überlagernde Signale von Campher sowie Camphen, für die jeweils basisliniengetrennte Signale zur Mengenbestimmung vorhanden sind, subtrahiert. Auf diese Weise lässt sich das auf Tricyclen entfallende Integral ermitteln.

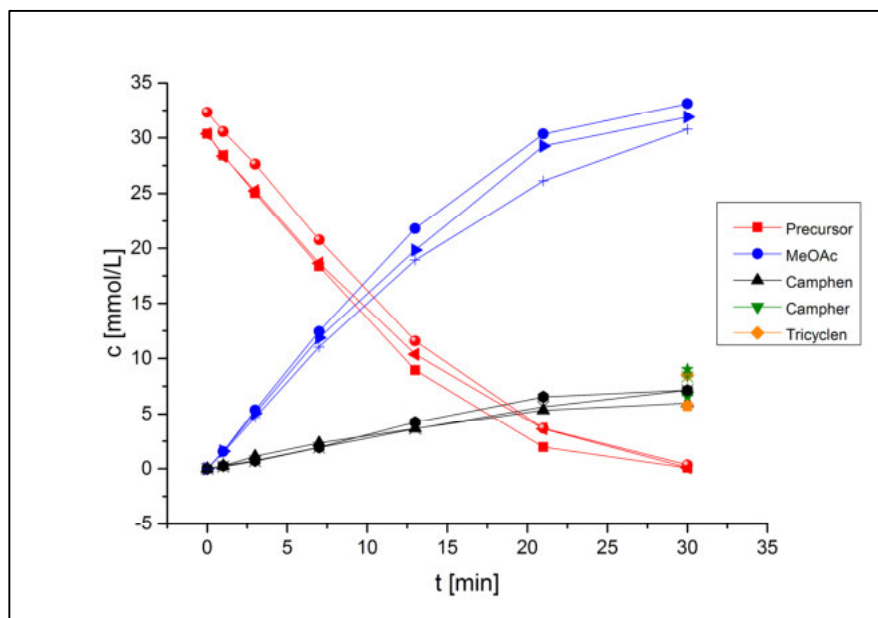
Abbildung 261: Dreifachbestimmung der Photolyse von 117 in ACN-d₃

Tabelle 116: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 117 in ACN-*d*3

t [min]	c [mmol/L]					
	Prec. a	Prec. b	Prec. c	MeOAc a	MeOAc b	MeOAc c
0	30.34993	30.34993	32.30809	0	0	0
1	28.4045	28.35594	30.56022	1.56606	1.60248	1.4991
3	25.01442	25.23294	27.63634	5.34462	5.0654	4.6976
7	18.37082	18.65003	20.77733	12.44651	11.84254	11.03321
13	8.9593	10.37361	11.57922	21.8125	19.84279	18.92608
21	1.97882	3.63896	3.68958	30.34386	29.26948	26.13078
30	0.08498	0.10015	0.35539	33.10571	31.88564	30.77346
	0.3%	0.3%	1%	109%	105%	95%

Tabelle 117: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 117 in ACN-*d*3

t [min]	c [mmol/L]								
	Tricycl a	Tricycl b	Tricycl c	Cam-phen a	Cam-phen b	Cam-phen c	Keton a	Keton b	Keton c
0	-	-	-	0	0	0	-	-	-
1	-	-	-	0.27315	0.26404	0.18416	-	-	-
3	-	-	-	1.11991	0.7284	0.67847	-	-	-
7	-	-	-	2.34908	1.93936	1.91910	-	-	-
13	-	-	-	3.66020	4.25203	3.64435	-	-	-
21	-	-	-	5.34462	6.54648	5.64099	-	-	-
30	8.53137	5.74524	5.34053	5.96376	7.13830	7.14332	6.71037	9.02304	8.37426
	28%	19%	17%	20%	24%	22%	22%	30%	26%

Tabelle 118: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec. (A)	0.0725±0.0112 R ² =0.992	0.0801±0.0118 R ² =0.992	0.0672±0.0126 R ² =0.990	0.0602±0.0105 R ² =0.992	0.070 σ = 0.008	0.0666 ±0.0111 R ² =0.992
Prec. (B)	0.0555±0.0089 R ² =0.994	0.0795±0.0069 R ² =0.997	0.0594±0.0080 R ² =0.995	0.0420±0.0070 R ² =0.996	0.059 σ = 0.016	0.0581 ±0.0057 R ² =0.998

Prec.	0.0630±0.0096	0.0664±0.0101	0.0558±0.0090	0.0408±0.0085	0.057	0.0534
(C)	$R^2=0.994$	$R^2=0.993$	$R^2=0.994$	$R^2=0.994$	$\sigma = 0.011$	± 0.0089 $R^2=0.994$
ϕ	0.064	0.075	0.061	0.048	0.062	0.059
	$\sigma = 0.009$	$\sigma = 0.008$	$\sigma = 0.006$	$\sigma = 0.011$	$\sigma = 0.007$	$\sigma = 0.007$

Tabelle 119: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min⁻¹]	Camphen k [min⁻¹]
(A)	0.0579±0.0093 $R^2=0.994$	0.0545±0.0072 $R^2=0.996$
(B)	0.0524±0.0098 $R^2=0.993$	0.0381±0.0161 $R^2=0.979$
(C)	0.0477±0.0039 $R^2=0.999$	0.0297±0.0045 $R^2=0.999$
ϕ	0.053 $\sigma = 0.005$	0.041 $\sigma = 0.013$

Weitere Reaktionsprodukte: Norrish-Aldehyd (2.5%)

10.6.4.9 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von Bornyl-Oxadiazolin (117) + TFA in ACN-d₃ (9)

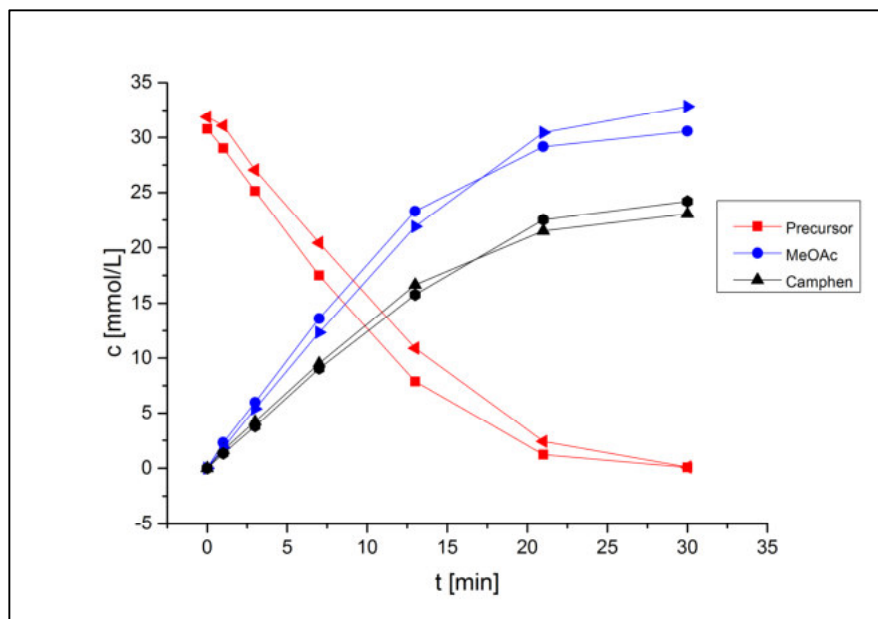


Abbildung 262: Doppelbestimmung der Photolyse von 117 in ACN-d₃ in Gegenwart von TFA

Tabelle 120: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **117** in ACN-*d*3 in Gegenwart von TFA

t [min]	c [mmol/L]					
	Prec. a	Prec. b	MeOAc a	MeOAc b	Camphen a	Camphen b
0	30.76951	31.88847	0	0	0	0
1	29.02488	31.07531	2.30771	1.82721	1.63386	1.32975
3	25.14177	27.06055	5.96313	5.39553	4.22773	3.77878
7	17.49555	20.43413	13.60936	12.33446	9.49855	9.04995
13	7.87392	10.89310	23.30791	21.9010	16.65246	15.76566
21	1.22463	2.41077	29.16950	30.45667	21.51712	22.51964
30	0.08615	0.10842	30.57874	32.84193	23.04944	24.20335
	0.3%	0.3%	99%	103%	75%	76%

Tabelle 121: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln k [min ⁻¹]				∅ k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec. (A)	0.1006 ±0.0050 R ² =0.999	0.0808 ±0.0149 R ² =0.987	0.0843 ±0.0105 R ² =0.994	0.0646 ±0.0162 R ² =0.982	0.083 σ = 0.015	0.0771 ±0.0126 R ² =0.991
Prec. (B)	0.0583 ±0.0124 R ² =0.989	0.0708 ±0.0124 R ² =0.990	0.0539 ±0.0127 R ² =0.988	0.0523 ±0.0134 R ² =0.987	0.059 σ = 0.008	0.0572 ±0.0117 R ² =0.991
∅	0.079	0.076	0.069	0.058	0.071	0.067

Tabelle 122: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Camphen k [min ⁻¹]
(A)	0.0807 ±0.0119 R ² =0.992	0.0707 ±0.0104 R ² =0.993
(B)	0.0588 ±0.0104 R ² =0.992	0.0564 ±0.0109 R ² =0.991
∅	0.070	0.064

Weitere Reaktionsprodukte: Norrish-Aldehyd (2.6%), unbek. (3.95 ppm)

10.6.4.10 Photolyse und $^1\text{H-NMR}$ -Kinetik von Bornyl-Oxadiazolin (117) + MSA in ACN- d_3 (10)

Eine kinetische Verfolgung der *precursor*-Verbindung ist aufgrund von Überlagerungen mit den $^1\text{H-NMR}$ -Signalen des Säureadditivs bei diesem Experiment nicht vollständig möglich.

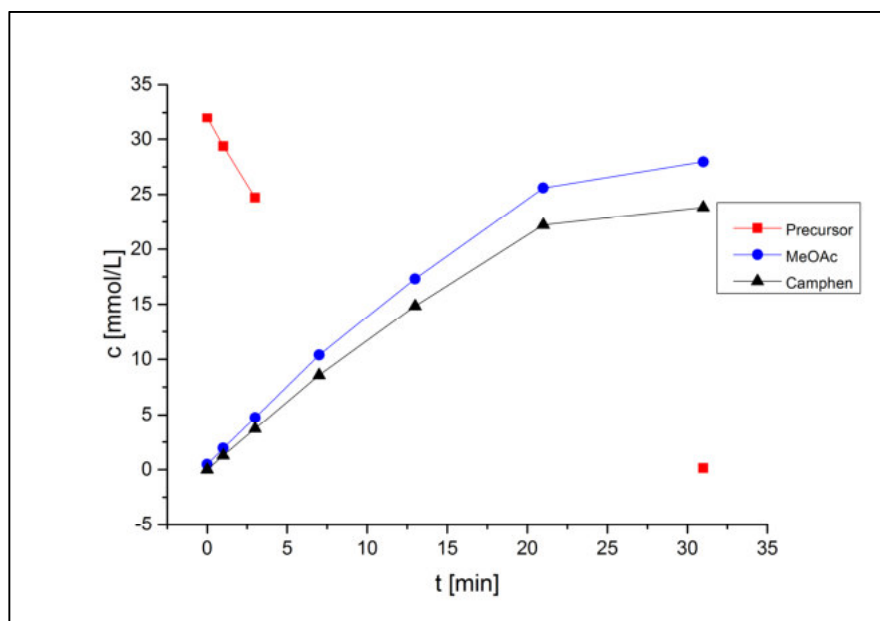


Abbildung 263: Einfachbestimmung der Photolyse von 117 in ACN- d_3 in Gegenwart von MSA

Tabelle 123: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 117 in ACN- d_3 in Gegenwart von MSA

c [mmol/L]			
t [min]	Precursor	MeOAc	Camphen
0	31.97409	0.47374	0
1	29.38476	1.95660	1.28493
3	24.72200	4.73414	3.72826
7	-	10.38331	8.56623
13	-	17.31092	14.84488
21	-	25.59161	22.20405
31	0.14277	27.96030	23.82969
	0.4%	86%	73%

Tabelle 124: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				ϕ k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec.	0.0952±0.0082	0.0954±0.0128	k. A.	k. A.	0.095	0.0774
(A)	R ² =0.996	R ² =0.991				±0.0003 R ² =(1)

Tabelle 125: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Camphen k [min ⁻¹]
(A)	0.0522±0.0106 R ² =0.991	0.0540±0.0123 R ² =0.988

10.6.4.11 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von Bornyl-Oxadiazolin (117) + H₂O in ACN-d₃ (11)

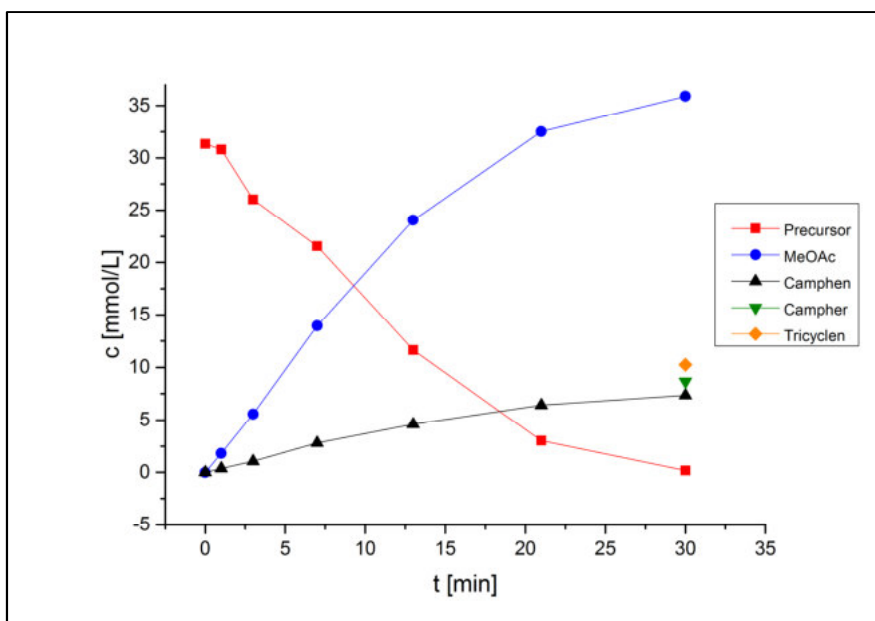
Abbildung 264: Einfachbestimmung der Photolyse von 117 in ACN-d₃ in Gegenwart von Wasser

Tabelle 126: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **117** in ACN-*d*3 in Gegenwart von Wasser

t [min]	c [mmol/L]				
	Prec.	MeOAc	Camphen	Campher	Tricyclen
0	31,3293	0	0	0	0
1	30,8061	1,82337	0,37595	-	-
3	26,03778	5,58601	1,06206	-	-
7	-	13,93841	2,81024	-	-
13	11,6263	24,04524	4,61481	-	-
21	3,03268	32,51355	6,41937	-	-
30	0,18484	35,88772	7,36865	8,66569	10,25408
	1%	115%	24%	28%	33%

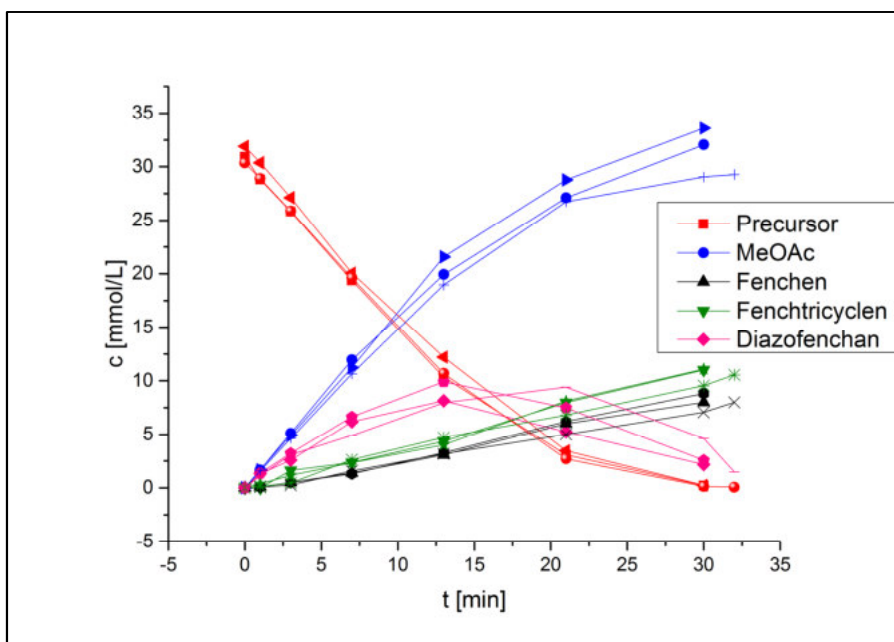
Tabelle 127: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec.	0.0541±0.0160	0.0592±0.0137	0.0495±0.0149	0.0395±0.0121	0.051	0.0589
(A)	R ² =0.982	R ² =0.987	R ² =0.984	R ² =0.988	σ = 0.008	±0.0119 R ² =0.994

Tabelle 128: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Camphen k [min ⁻¹]
(A)	0.0603±0.0084 R ² =0.995	0.0524±0.0059 R ² =0.997

Weitere Reaktionsprodukte: Norrish-Aldehyd (5%)

10.6.4.12 Photolyse und $^1\text{H-NMR}$ -Kinetik von Fenchyl-Oxadiazolin (118) in $\text{ACN-}d_3$ (12)Abbildung 265: Dreifachbestimmung der Photolyse von 118 in $\text{ACN-}d_3$ Tabelle 129: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 118 in $\text{ACN-}d_3$

t [min]	c [mmol/L]			c [mmol/L]		
	Prec. a	Prec. b	Prec. c	MeOAc a	MeOAc b	MeOAc c
0	30.90942	31.88847	30.34994	0	0	0
1	28.81685	30.36739	28.89315	1.66911	1.68371	1.57820
3	25.81864	27.12114	25.87333	5.09696	4.88212	4.60712
7	19.37402	20.06422	19.62731	11.94340	11.21198	10.64373
13	10.33302	12.19734	10.67408	19.93348	21.58530	18.96264
21	3.08476	3.45990	2.70418	27.10138	28.76977	26.73527
30	0.21018	0.23597	0.13961	32.04070	33.57856	29.04793
32	-	-	0.06070	-	-	29.27252
	1%	1%	0.2%	104%	105%	96%

Tabelle 130: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 118 in $\text{ACN-}d_3$

t [min]	c [mmol/L]			c [mmol/L]		
	Fenchen a	Fenchen b	Fenchen c	Fenchtr. a	Fenchtr. b	Fenchtr. c
0	0	0	0	0	0	0
1	0.09273	0.07653	0.06373	0	0.3731	0.11836

3	0.50073	0.50703	0.26404	1.61347	1.16712	0.44614
7	1.38165	1.32018	1.56606	2.37384	2.34380	2.63134
13	3.06931	3.27176	3.17764	4.33968	4.00838	4.69817
21	5.99952	6.19912	4.99864	7.96536	8.11243	6.81053
30	8.00245	8.82035	7.05636	10.99757	11.08762	9.56023
32	-	-	7.99418	-	-	10.54357
	26%	28%	26%	36%	35%	35%

Tabelle 131: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **118** in ACN-*d*3

c [mmol/L]			
t [min]	Diazofenchan a	Diazofenchan b	Diazofenchan c
0	0	0	0
1	1.31674	1.36004	1.11536
3	2.56857	3.21276	3.08811
7	6.19116	6.63121	4.88786
13	8.13536	9.90296	7.95624
21	5.22215	7.48103	9.40848
30	2.17293	2.57659	4.6056
32	-	-	1.47501
	7% (max. 26%)	8% (max. 31%)	5% (max. 26%)

Tabelle 132: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				∅ k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec.	0.0472±0.0136	0.0527±0.0099	0.0638±0.0096	0.0637±0.0081	0.057	0.0583
(A)	R ² =0.986	R ² =0.993	R ² =0.994	R ² =0.996	σ = 0.008	±0.0089 R ² =0.994
Prec.	0.0440±0.0118	0.0467±0.0080	0.0578±0.0080	0.0562±0.0096	0.051	0.0520
(B)	R ² =0.989	R ² =0.995	R ² =0.995	R ² =0.993	σ = 0.007	±0.0079 R ² =0.995
Prec.	0.0512±0.0094	0.0532±0.0097	0.0642±0.0101	0.0651±0.0106	0.058	0.0591
(C)	R ² =0.992	R ² =0.992	R ² =0.992	R ² =0.991	σ = 0.007	±0.0096 R ² =0.992

\emptyset	0.047 $\sigma = 0.004$	0.051 $\sigma = 0.004$	0.062 $\sigma = 0.004$	0.062 $\sigma = 0.005$	0.055 $\sigma = 0.004$	0.056 $\sigma = 0.004$
-------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

Tabelle 133: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Fenchen k [min ⁻¹]	Fenchtricyclen k [min ⁻¹]
(A)	0.0504 ±0.0029 R ² =0.999	k. A.	k. A.
(B)	0.0486 ±0.0082 R ² =0.995	k. A.	k. A.
(C)	0.0602 ±0.0090 R ² =0.993	k. A.	k. A.
\emptyset	0.053 $\sigma = 0.006$	k. A.	k. A.

Weitere Reaktionsprodukte: Keton, Norrish-Aldehyd (Spuren)

10.6.4.13 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von Fenchyl-Oxadiazolin (118) + 2 Äq. TFA in ACN-d₃ (13)

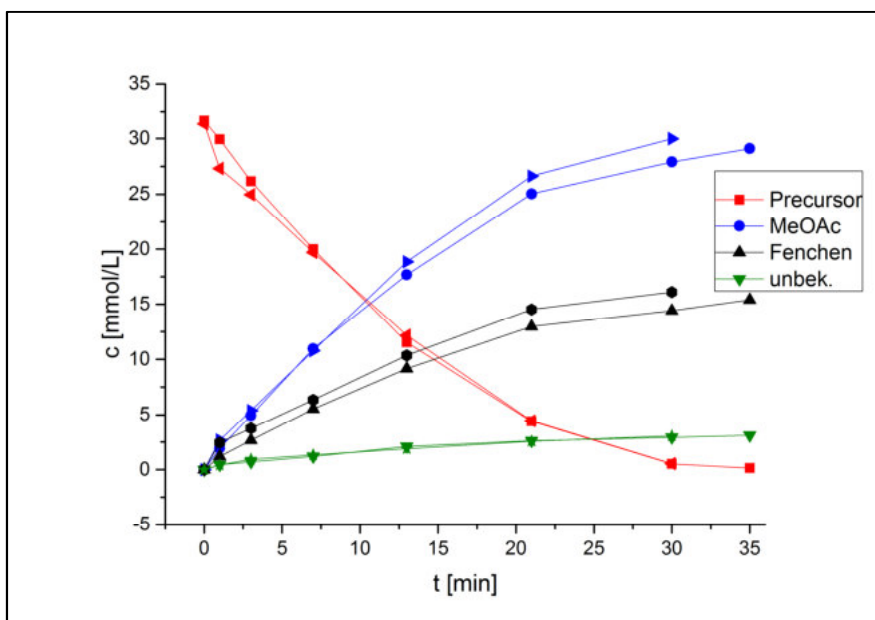


Abbildung 266: Doppelbestimmung der Photolyse von 118 in ACN-d₃ in Gegenwart von TFA

Tabelle 134: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **118** in ACN-*d*3 in Gegenwart von TFA

t [min]	c [mmol/L]			
	Prec. a	Prec. b	MeOAc a	MeOAc b
0	31.60866	31.32898	0	0
1	29.93972	27.322	1.94709	2.67549
3	26.16565	24.97233	4.94043	5.38545
7	20.01144	19.70906	10.95872	10.77404
13	11.52452	12.17757	17.66924	18.85378
21	4.39993	4.44245	25.03722	26.6265
30	0.5089	0.54512	27.91045	29.99436
35	0.1454	-	29.09893	-
	0.5%	2%	92%	96%

Tabelle 135: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **118** in ACN-*d*3 in Gegenwart von TFA

t [min]	c [mmol/L]			
	Fenchen a	Fenchen b	Unbek. a	Unbek. b
0	0	0	0	0
1	1.19481	2.46246	0.44568	0.43234
3	2.67409	3.75948	0.71119	0.94927
7	5.53784	6.34412	1.20429	1.34401
13	9.16967	10.34796	2.11462	1.88914
21	12.96271	14.52098	2.63616	2.58464
30	14.42303	16.10936	2.92064	3.07337
35	15.39026	-	3.12926	-
	49%	51%	10%	10%

Tabelle 136: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹] a	k [min ⁻¹] b	k [min ⁻¹] c	k [min ⁻¹] d		
Prec.	0.0552±0.0067	0.0605±0.0068	0.0684±0.0071	0.0635±0.0069	0.062	0.0615
(A)	R ² = 0.996	R ² = 0.996	R ² = 0.996	R ² = 0.996	σ = 0.006	±0.0057

						$R^2=0.997$
Prec.	0.0511 ± 0.0150	0.0449 ± 0.0094	0.0544 ± 0.0114	0.0440 ± 0.0117	0.049	0.0488
(B)	$R^2=0.983$	$R^2=0.993$	$R^2=0.991$	$R^2=0.989$	$\sigma = 0.005$	± 0.0091
						$R^2=0.994$
ϕ	0.053	0.053	0.061	0.054	0.056	0.055

Tabelle 137: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Fenchen k [min ⁻¹]	Unbek. k [min ⁻¹]
(A)	0.0591 ± 0.0051 $R^2=0.997$	0.0556 ± 0.0051 $R^2=0.997$	0.0672 ± 0.0094 $R^2=0.992$
(B)	0.0495 ± 0.0079 $R^2=0.995$	0.0543 ± 0.0125 $R^2=0.989$	0.0585 ± 0.0169 $R^2=0.980$
ϕ	0.054	0.055	0.063

Weitere Reaktionsprodukte: Umlagerungsprodukte, u. A. α -Pinen, β -Pinen

10.6.4.14 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von Fenchyl-Oxadiazolin (118) + 4 Äq. TFA in ACN-d₃ (14)

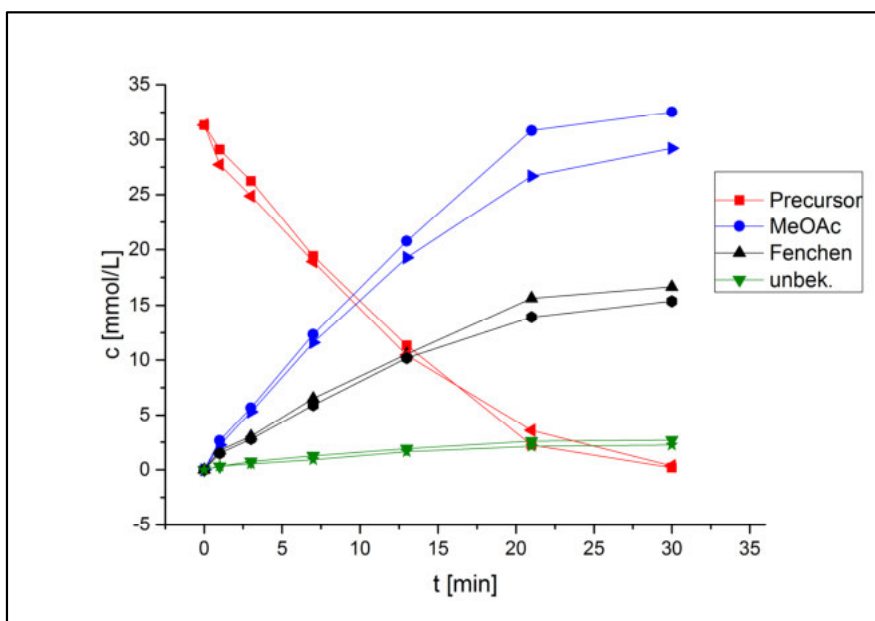


Abbildung 267: Doppelbestimmung der Photolyse von 118 in ACN-d₃ in Gegenwart von TFA

Tabelle 138: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **118** in ACN-*d*3 in Gegenwart von TFA

t [min]	c [mmol/L]			
	Prec. a	Prec. b	MeOAc a	MeOAc b
0	31.32898	31.32898	0	0
1	29.10462	27.73241	2.66610	2.25255
3	26.23802	24.86894	5.66428	5.29146
7	19.43650	18.94463	12.34675	11.59799
13	11.34109	10.45448	20.76798	19.29238
21	2.24942	3.59343	30.81832	26.69229
30	0.18797	0.36342	32.51635	29.20801
	1%	1%	104%	93%

Tabelle 139: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **118** in ACN-*d*3 in Gegenwart von TFA

t [min]	c [mmol/L]			
	Fenchen a	Fenchen b	Unbek. A	Unbek. b
0	0	0	0	0
1	1.75756	1.49439	0.31016	0.33835
3	3.04518	2.80081	0.75190	0.54512
7	6.50390	5.90238	1.26882	0.92107
13	10.54533	10.18818	1.91733	1.64477
21	15.62063	13.92886	2.60344	2.12410
30	16.67328	15.36686	2.69743	2.24629
	53%	49%	9%	7%

Tabelle 140: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln k [min ⁻¹]				∅ k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec. (A)	0.0529±0.0150 R ² =0.983	0.0514±0.0122 R ² =0.989	0.0602±0.0127 R ² =0.989	0.0594±0.0135 R ² =0.987	0.056 σ = 0.004	0.0556 ±0.0110 R ² =0.991
Prec. (B)	0.0570±0.0072 R ² =0.996	0.0574±0.0079 R ² =0.995	0.0663±0.0092 R ² =0.994	0.0615±0.0115 R ² =0.991	0.061 σ = 0.004	0.0608 ±0.0080 R ² =0.996

\emptyset	0.055	0.054	0.063	0.060	0.059	0.058
-------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tabelle 141: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Fenchen k [min ⁻¹]	Unbek. k [min ⁻¹]
(A)	0.0551±0.0127 R ² =0.988	0.0543±0.0122 R ² =0.989	0.0805±0.0115 R ² =0.992
(B)	0.0599±0.0077 R ² =0.996	0.0574±0.0088 R ² =0.995	0.0706±0.0153 R ² =0.985
\emptyset	0.058	0.056	0.076

Weitere Reaktionsprodukte: Umlagerungsprodukte, u. A. α -Pinen, β -Pinen

Prozedur B: Photolyse-Experimente im Quarz-NMR-Röhrchen

10.6.4.15 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von Norbornyl-Oxadiazolin (116) in ACN-d₃ (1B)

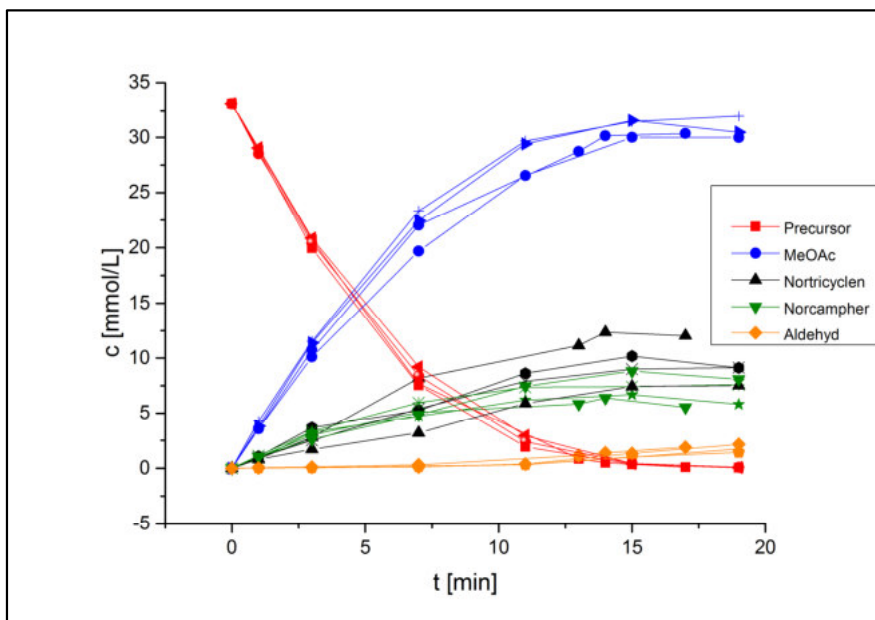
Abbildung 268: Vierfachbestimmung der Photolyse von 116 in ACN-d₃

Tabelle 142: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **116** in ACN-*d*₃

c [mmol/L]								
t	Prec.	Prec.	Prec.	Prec.	MeOAc	MeOAc	MeOAc	MeOAc
[min]	a	b	c	d	a	b	c	d
0	33.12103	33.12103	33.12103	33.12103	0	0	0	0
1	28.85504	29.05045	28.52383	28.69937	3.59032	3.80229	424612	3.54395
3	20.72051	20.84969	20.42243	19.95542	10.73784	11.38039	11.51949	10.10191
7	7.65758	9.20433	8.37962	7.52179	22.02548	22.44943	23.34039	19.68383
11	-	2.93121	2.3814	1.93427	-	29.42141	29.68969	26.55313
13	0.8479	-	-	-	28.74243	-	-	-
14	0.49019	-	-	-	30.16001	-	-	-
15	-	0.4372	0.42064	0.36102	-	31.55109	31.45504	30.01096
17	0.09936	-	-	-	30.36205	-	-	-
19	-	0.06293	0.09274	0.05962	-	30.47797	31.95517	30.00434
	0.3%	0.2%	0.3%	0.2%	92%	92%	96%	91%

Tabelle 143: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **116** in ACN-*d*₃

c [mmol/L]								
t	Nortic.	Nortic.	Nortic.	Nortic.	Norc.	Norc.	Norc.	Norc.
[min]	a	b	c	d	a	b	c	d
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0.8479	1.05987	0.9572	0.8214	1.0135	0.83465	1.13274	1.02344
3	2.79541	3.65656	2.50726	1.70905	2.99083	3.25911	3.32866	2.61325
7	8.17758	5.25962	5.39873	3.18955	5.06-752	4.69987	5.94191	4.84892
11	-	8.61478	7.89605	5.87898	-	6.19032	7.35287	7.45223
13	11.15185	-	-	-	5.83261	-	-	-
14	12.36408	-	-	-	6.37911	-	-	-
15	-	10.17478	8.99567	7.43567	-	6.68714	7.41249	8.81351
17	12.03618	-	-	-	5.52459	-	-	-
19	-	9.11491	9.13809	7.51847	-	5.8028	7.59134	8.07822
	36%	28%	28%	23%	17%	18%	23%	24%

Tabelle 144: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **116** in ACN-*d*₃

c [mmol/L]			
t [min]	Aldehyd	Aldehyd	Aldehyd

	a	b	c	d
0	0	0	0	0
1	0.03975	0.02981	0.01987	0.02981
3	0.11924	0.04968	0.04968	0.08943
7	0.31796	0.13911	0.18879	0.11924
11	-	0.3279	0.3279	0.36764
13	1.14268	-	-	-
14	1.39108	-	-	-
15	-	1.00357	0.98369	1.3414
17	1.89783	-	-	-
19	-	1.42089	1.73885	2.15618
	6%	4%	5%	7%

Tabelle 145: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]	a	b	c		
Prec. (A)	0.1679±0.0198 R ² =0.994	0.1810±0.0176 R ² =0.996	0.1646±0.0194 R ² =0.995	0.1561±0.0156 R ² =0.996	0.167 σ = 0.010	0.1628 ±0.0193 R ² =0.995
Prec. (B)	0.1691±0.0202 R ² =0.993	0.1750±0.0222 R ² =0.992	0.1658±0.0217 R ² =0.992	0.1599±0.0183 R ² =0.994	0.167 σ = 0.006	0.1581 ±0.0148 R ² =0.996
Prec. (C)	0.1722±0.0152 R ² =0.996	0.1775±0.0178 R ² =0.995	0.1689±0.0155 R ² =0.996	0.1594±0.0172 R ² =0.995	0.170 σ = 0.008	0.1694 ±0.0162 R ² =0.996
Prec. (D)	0.1847±0.0153 R ² =0.996	0.1931±0.0188 R ² =0.995	0.1792±0.0203 R ² =0.993	0.1645±0.0191 R ² =0.994	0.180 σ = 0.012	0.1805 ±0.0189 R ² =0.994
Ø	0.174 σ = 0.008	0.182 σ = 0.008	0.170 σ = 0.007	0.160 σ = 0.003	0.171 σ = 0.006	0.168 σ = 0.010

Tabelle 146: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Nortricyclen k [min ⁻¹]	Norcampher k [min ⁻¹]	Aldehyd k [min ⁻¹]
(A)	0.1425±0.0157 R ² =0.996	0.1014±0.0330 R ² =0.980	0.2053±0.0270 R ² =0.993	0.1031±0.0186 R ² =0.992
(B)	0.1618±0.0252	0.1207±0.0452	0.1718±0.0364	0.1183±0.0355

	$R^2 = 0.989$	$R^2 = 0.954$	$R^2 = 0.985$	$R^2 = 0.961$
(C)	0.1593 ± 0.0183	0.1029 ± 0.0197	0.1867 ± 0.0234	0.1559 ± 0.0209
	$R^2 = 0.994$	$R^2 = 0.990$	$R^2 = 0.994$	$R^2 = 0.989$
(D)	0.1297 ± 0.0157	0.0512 ± 0.0299	0.0568 ± 0.0159	0.1517 ± 0.0357
	$R^2 = 0.995$	$R^2 = 0.971$	$R^2 = 0.996$	$R^2 = 0.967$
ϕ	0.148	0.094	0.155	0.132
	$\sigma = 0.015$	$\sigma = 0.030$	$\sigma = 0.067$	$\sigma = 0.026$
ϕ	0.155	0.108	0.188	0.126
ohne (D)	$\sigma = 0.011$	$\sigma = 0.011$	$\sigma = 0.017$	$\sigma = 0.027$

Weitere Reaktionsprodukte: unbek. (~ 8 ppm), Norbornen (unter 1%)

10.6.4.16 Photolyse und $^1\text{H-NMR}$ -Kinetik von Norbornyl-Oxadiazolin (116) in HFIP-*d*2 (2B)

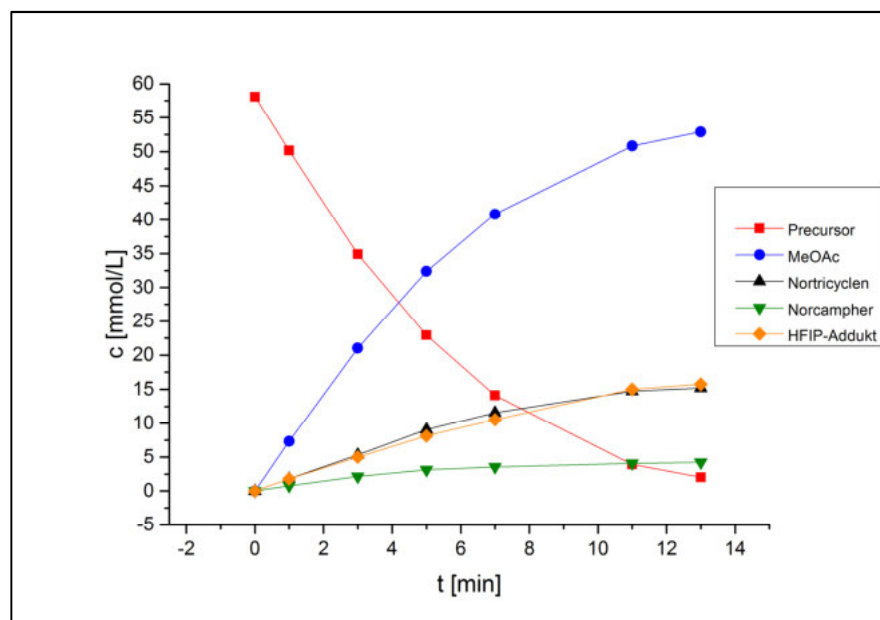


Abbildung 269: Einfachbestimmung der Photolyse von 116 in HFIP-*d*2

Tabelle 147: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in HFIP-*d*2

t [min]	c [mmol/L]				
	Prec.	MeOAc	Nortricyclen	Norcampher	HFIP-Addukt*
0	58.08921	0	0	0	0
1	50.16584	7.33667	1.81238	0.76678	1.79496
3	34.90581	21.02249	5.35583	2.14349	5.00148
5	22.94524	32.37893	9.05611	3.13682	8.13830
7	14.14472	40.84833	11.58299	3.55506	10.56062

11	3.93845	50.83387	14.72562	4.07786	15.00444
13	2.04474	52.91346	15.17871	4.23470	15.75379
	4%	91%	26%	7%	27%

*tatsächliche Konzentration und Anteil sind doppelt so hoch, da die Verbindung zu 50% deuteriert vorliegt

Tabelle 148: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				\emptyset k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec.	0.1705±0.0080	0.1630±0.0152	0.1485±0.0109	0.1298±0.0105	0.153	0.1538
(A)	R ² =0.999	R ² =0.997	R ² =0.998	R ² =0.998	σ = 0.018	±0.0106 R ² =0.998

Tabelle 149: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Nortricyclen k [min ⁻¹]	Norcampher k [min ⁻¹]	HFIP-Addukt k [min ⁻¹]
(A)	0.1435±0.0103 R ² =0.998	0.1264±0.0181 R ² =0.995	0.2288±0.0152 R ² =0.997	0.1031±0.0186 R ² =1.000

Weitere Reaktionsprodukte: Norbornen (6.13 ppm, unter 1%)

10.6.4.17 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von Norbornyl-Oxadiazolin (116) in HFIP-d₂, entgast (3B)

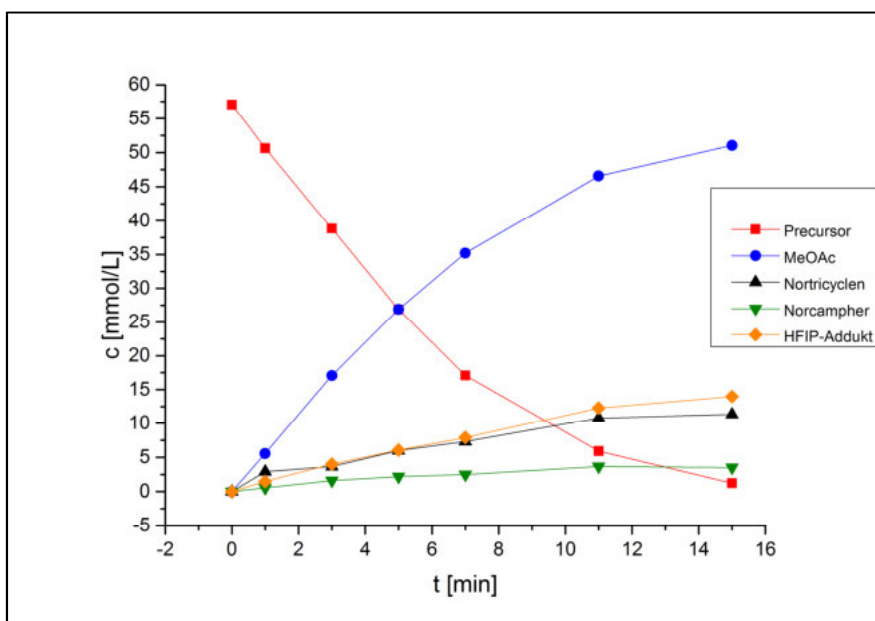


Abbildung 270: Einfachbestimmung der Photolyse von 116 in HFIP-d₂

Tabelle 150: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in HFIP-d2

t [min]	c [mmol/L]				
	Prec.	MeOAc	Nortricyclen	Norcampher	HFIP-Addukt
0	57.07013	0	0	0	0
1	50.63833	5.56434	2.92199	0.54787	1.48953
3	38.81910	17.09250	3.65820	1.59226	3.98920
5	26.87433	26.89715	5.98095	2.19149	6.06085
7	17.10963	35.21227	7.33351	2.48255	7.89280
11	5.90105	46.56923	10.78055	3.64678	12.27579
15	1.22701	51.04923	11.34554	3.52693	13.98789
	2%	89%	20%	6%	25%

*tatsächliche Konzentration und Anteil sind doppelt so hoch, da die Verbindung zu 50% deuteriert vorliegt

Tabelle 151: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec.	0.1307 ±0.0106	0.1341 ±0.0243	0.1136 ±0.0166	0.1050 ±0.0111	0.121	0.1212
(A)	R ² =0.998	R ² =0.988	R ² =0.994	R ² =0.997	σ = 0.014	±0.0152 R ² =0.995

Tabelle 152: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Nortricyclen k [min ⁻¹]	Norcampher k [min ⁻¹]	HFIP-Addukt k [min ⁻¹]
(A)	0.1145 ±0.0116 R ² =0.997	0.0946 ±0.0387 R ² =0.965	0.1562 ±0.0349 R ² =0.978	0.0596 ±0.0153 R ² =0.994

Weitere Reaktionsprodukte: Norbornen (6.13 ppm, unter 1%)

10.6.4.18 Photolyse und $^1\text{H-NMR}$ -Kinetik von *endo*-Norboryl-Oxadiazolin (116) in $\text{ACN-}d_3$ (4B)

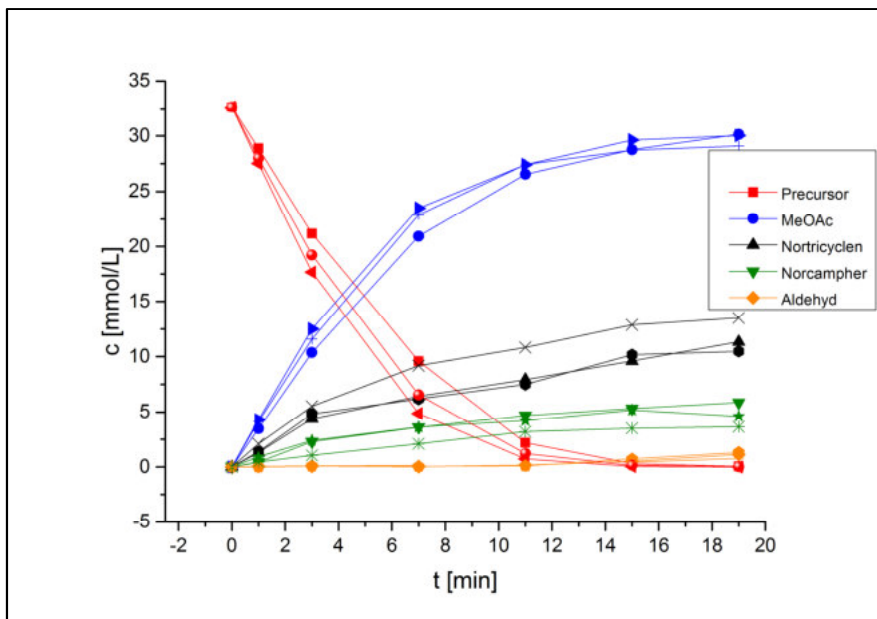


Abbildung 271: Dreifachbestimmung der Photolyse von 116 in $\text{ACN-}d_3$

Tabelle 153: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in $\text{ACN-}d_3$

t [min]	c [mmol/L]					
	Prec. a	Prec. b	Prec. c	MeOAc a	MeOAc b	MeOAc c
0	32.61153	32.61153	32.61153	0	0	0
1	28.87425	27.53718	28.00352	3.48291	4.30472	4.15471
3	21.17141	17.66567	19.22776	10.35742	12.50000	11.58035
7	9.59105	4.86890	6.55166	20.94639	23.50639	22.89982
11	2.21432	0.72071	1.22619	26.54905	27.40999	27.44260
15	0.31307	0.05218	0.14675	28.75685	29.63736	28.73076
19	0.06196	0	0.01631	30.13632	30.03196	29.09275
	0.2%	0%	0%	92%	92%	89%

Tabelle 154: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in $\text{ACN-}d_3$

t [min]	c [mmol/L]								
	Nortic. a	Nortic. b	Nortic. c	Norc a	Norc b	Norc c	Ald. a	Ald. b	Ald. c
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	1.31424	1.38599	2.11323	0.42069	0.90986	0.45982	0.04892	0	0
3	4.39277	4.83303	5.53744	2.28933	2.4263	1.04683	0.06848	0.07827	0.09783

7	6.41143	6.17662	9.18015	3.60031	3.63945	2.10344	0.02935	0.04892	0.1174
11	7.92786	7.48761	10.82051	4.68628	4.21667	3.21876	0.1761	0.10762	--
15	9.59431	10.15849	12.86199	5.3222	5.18523	3.51226	0.52831	0.72398	0.42069
19	11.32598	10.47482	13.50444	5.85051	4.61779	3.65901	1.1251	1.32077	0.77289
	35%	32%	41%	18%	14%	11%	3%	4%	2%

Tabelle 155: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				\emptyset k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec. (A)	k. A.	0.1470 ±0.0147 ² R =0.996	0.1572 ±0.0209 ² R =0.992	k. A.	0.152	0.1512 ±0.0203 ² R =0.992
Prec. (B)	k. A.	0.2190 ±0.0247 ² R =0.991	0.2139 ±0.0243 ² R =0.992	k. A.	0.216	0.2199 ±0.0248 ² R =0.992
Prec. (C)	k. A.	0.1961 ±0.0229 ² R =0.993	0.1868 ±0.0224 ² R =0.992	k. A.	0.191	0.1912 ±0.0223 ² R =0.993
\emptyset	k. A.	0.187 $\sigma = 0.037$	0.186 $\sigma = 0.028$	k. A.	0.187 $\sigma = 0.032$	0.187 $\sigma = 0.035$

Tabelle 156: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Nortricyclen k [min ⁻¹]	Norcampher k [min ⁻¹]	Aldehyd k [min ⁻¹]
(A)	0.1446 ±0.0122 ² R =0.997	0.0960 ±0.0299 ² R =0.977	0.1407 ±0.0321 ² R =0.987	0.2088 ±0.0259 ² R =0.988
(B)	0.1862 ±0.0140 ² R =0.997	0.1132 ±0.0441 ² R =0.955	0.1691 ±0.0425 ² R =0.980	0.1927 ±0.0459 ² R =0.958
(C)	0.1844 ±0.0199 ² R =0.994	0.1460 ±0.0163 ² R =0.995	0.0790 ±0.0255 ² R =0.989	0.1326 ±0.0273 ² R =0.988
\emptyset	0.172 $\sigma = 0.024$	0.118 $\sigma = 0.025$	0.130 $\sigma = 0.046$	0.178 $\sigma = 0.040$

Weitere Reaktionsprodukte: unbek. (ca. 8 ppm), *exo*-Norborylacetat (Spuren)

10.6.4.19 Photolyse und $^1\text{H-NMR}$ -Kinetik von *endo*-Norborynl-Oxadiazolin (116) in ACN-d_3 , entgast (5B)

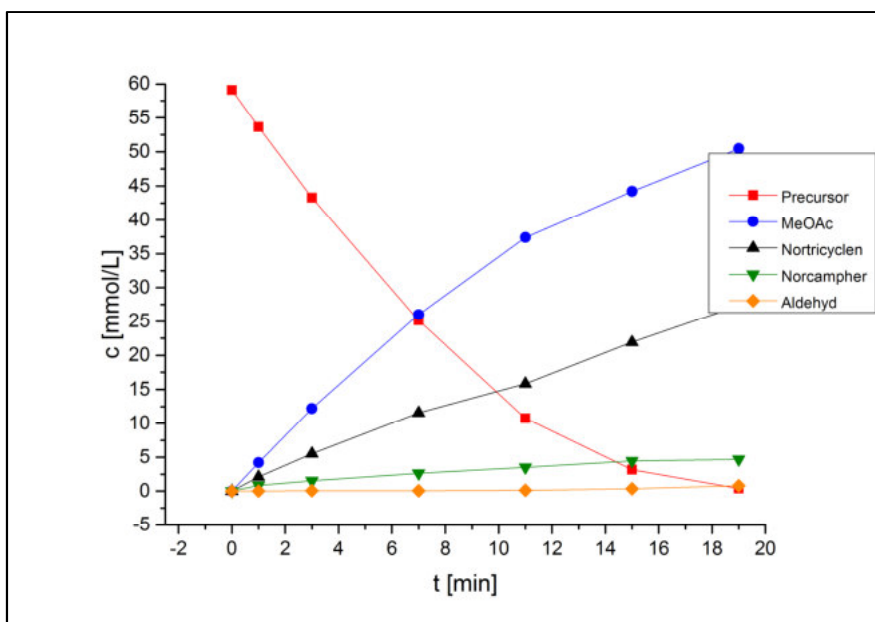


Abbildung 272: Einfachbestimmung der Photolyse von *endo*-116 in ACN-d_3

Tabelle 157: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von *endo*-116 in ACN-d_3

t [min]	c [mmol/L]				
	Prec.	MeOAc	Nortricyclen	Norcampher	Aldehyd
0	59.10864	0	0	0	0
1	53.64700	4.20854	2.11609	0.85116	0.01773
3	43.28526	12.22367	5.52666	1.54274	--
7	25.15664	26.00780	11.58529	2.64216	0.05320
11	10.77551	37.40986	15.83521	3.51105	0.14186
15	3.18004	44.21917	21.91748	4.46861	0.35465
19	0.40194	50.44923	27.29637	4.68140	0.79797
	1%	85%	46%	8%	1%

Tabelle 158: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

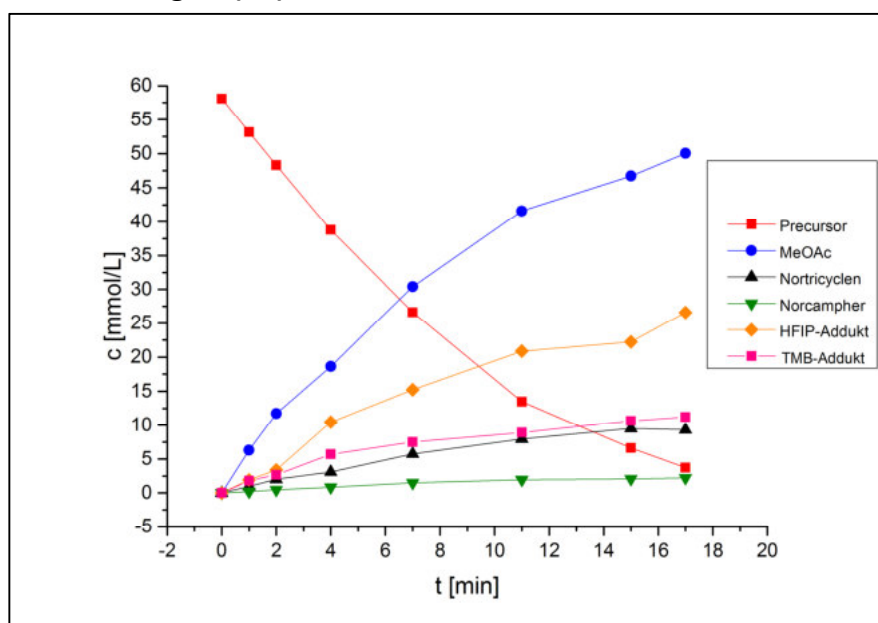
	Isomere einzeln				\emptyset k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec.	k. A.	0.1088 ± 0.0131	0.0966 ± 0.0151	k. A.	0.103	0.0959
(A)		$R^2 = 0.996$	$R^2 = 0.994$			± 0.0129 $R^2 = 0.996$

Tabelle 159: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Nortricyclen k [min ⁻¹]	Norcampher k [min ⁻¹]	Aldehyd k [min ⁻¹]
(A)	0.0681±0.0046 R ² =0.999	0.0681±0.0046 R ² =0.999	0.0125±0.0095 R ² =0.997	0.2025±0.0068 R ² =0.999

Weitere Reaktionsprodukte: Norbornen (6 ppm), unbek. (ca. 8 ppm), *exo*-Norbornylacetat, *endo*-Norbornylacetat (?), evtl. weitere *exo*-Norbornylverb.

10.6.4.20 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von Norbornyl-Oxadiazolin (116) + TMB in HFIP-*d*2, entgast (6B)

Abbildung 273: Einfachbestimmung der Photolyse von 116 in HFIP-*d*2 in Gegenwart von TMBTabelle 160: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 116 in HFIP-*d*2 in Gegenwart von TMB

t [min]	c [mmol/L]					
	Prec.	MeOAc	Nortricyclen	Norcampher	HFIP-Addukt	TMB-Addukt
0	58.08921	0	58.08921	0	0	0
1	53.15163	1.81238	53.15163	0.19169	1.95180	1.81238
2	48.29537	2.69244	48.29537	0.45310	3.38079	2.69244
4	38.80359	5.71598	38.80359	0.83648	10.49091	5.71598

7	26.62810	7.51094	26.62810	1.48127	15.23099	7.51094
11	13.47670	8.89636	13.47670	1.95180	20.87726	8.89636
15	6.64541	10.68261	6.64541	2.05636	22.23655	10.68261
17	3.72933	11.24898	3.72933	2.23063	26.59324	11.24898
	6%	86%	16%	4%	46%	19%

Tabelle 161: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln k [min ⁻¹]				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec.	0.1014±0.0095	0.0921±0.0087	0.0897±0.0105	0.0652±0.0113	0.087	0.0817
(A)	R ² =0.998	R ² =0.998	R ² =0.997	R ² =0.996	σ = 0.015	±0.0076 R ² =0.998

Tabelle 162: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Nortricyclen k [min ⁻¹]	Norcampher k [min ⁻¹]	HFIP-Addukt k [min ⁻¹]	TMB-Addukt k [min ⁻¹]
(A)	0.0952±0.0091	0.0837±0.0183	0.1156±0.0185	0.0931±0.0253	0.1361±0.0203
	R ² =0.998	R ² =0.991	R ² =0.992	R ² =0.983	R ² =0.991

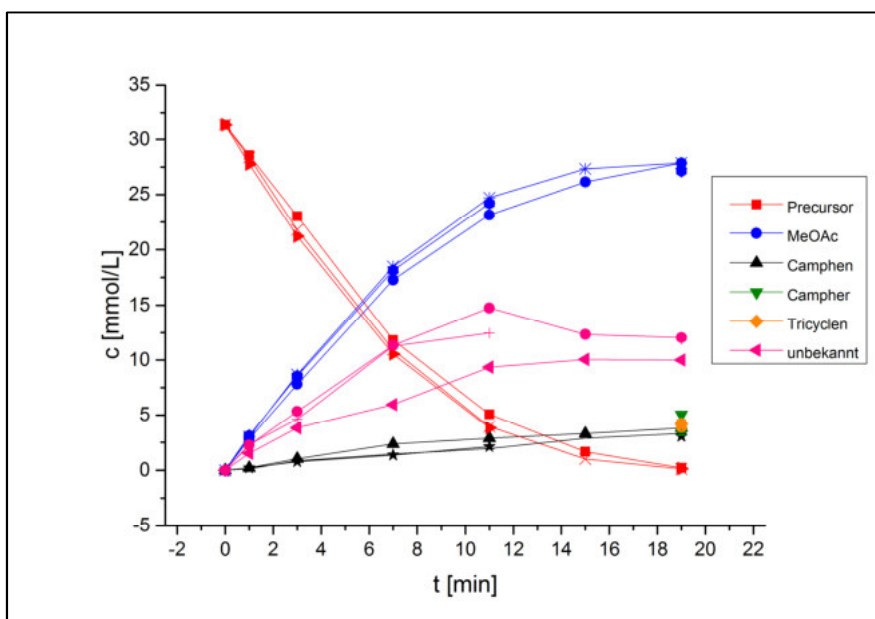
10.6.4.21 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von Bornyl-Oxadiazolin (117) in ACN-d₃ (7B)Abbildung 274: Dreifachbestimmung der Photolyse von 117 in ACN-d₃

Tabelle 163: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 117 in ACN-*d*₃

t [min]	c [mmol/L]					
	Prec. a	Prec. b	Prec. c	MeOAc a	MeOAc b	MeOAc c
0	31.32898	31.32898	31.32898	0	0	0
1	28.56890	27.76374	28.36212	2.82274	3.11410	3.01698
3	23.02367	21.20345	21.77991	7.80405	8.46550	8.68439
7	11.82356	10.5516	10.92755	17.28733	18.14574	18.48410
11	5.07216	3.81900	3.93805	23.13958	24.20477	24.70917
15	1.66670	-	1.00566	26.14717	-	27.33140
19	0.22557	0.14725	0.11905	27.87026	27.14656	27.86713
	1%	0.5%	0.4%	89%	87%	89%

Tabelle 164: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 117 in ACN-*d*₃

t [min]	c [mmol/L]					
	Camphen a	Camphen b	Camphen c	Campher a	Campher b	Campher c
0	0	0	0	-	-	-
1	0.21617	0.22557	0.15038	-	-	-
3	1.04325	0.78009	0.83648	-	-	-
7	2.36847	1.36281	1.46620	-	-	-
11	2.88540	2.12410	1.95493	-	-	-
15	3.30834	-	2.87600	-	-	-
19	3.80647	3.04518	3.29894	5.03770	3.57150	4.04144
	12%	10%	11%	16%	11%	13%

Tabelle 165: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 117 in ACN-*d*₃

t [min]	c [mmol/L]					
	Tricyclen a	Tricyclen b	Tricyclen c	Diazocamph a	Diazocamph b	Diazocamph c
0	-	-	-	0	0	0
1	-	-	-	1.52259	2.33088	2.25569
3	-	-	-	3.82527	4.60536	5.32906
7	-	-	-	5.93997	11.26903	11.34422

11	-	-	-	9.35170	12.46267	14.75595
15	-	-	-	10.0566	-	12.34048
19	4.16362	3.87226	4.16362	9.99081	11.85175	12.03973
	13%	12%	13%	32%	38%	38%

Tabelle 166: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln k [min ⁻¹]				∅ k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec. (A)	0.1234 ±0.0166 R ² =0.994	0.1302 ±0.0156 R ² =0.995	0.1122 ±0.0154 R ² =0.994	0.1005 ±0.0140 R ² =0.995	0.117 σ = 0.013	0.1100 ±0.0159 R ² =0.994
Prec. (B)	0.1376 ±0.0200 R ² =0.992	0.1584 ±0.0166 R ² =0.995	0.1310 ±0.0202 R ² =0.991	0.1162 ±0.0100 R ² =0.998	0.136 σ = 0.018	0.1333 ±0.0160 R ² =0.995
Prec. (C)	0.1356 ±0.0141 R ² =0.996	0.1431 ±0.0206 R ² =0.992	0.1275 ±0.0163 R ² =0.994	0.1182 ±0.0170 R ² =0.993	0.131 σ = 0.011	0.1254 ±0.0161 R ² =0.994
∅	0.132 σ = 0.008	0.144 σ = 0.014	0.124 σ = 0.010	0.160 σ = 0.003	0.128 σ = 0.010	0.123 σ = 0.012

Tabelle 167: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Camphen k [min ⁻¹]	Diazocamph k [min ⁻¹]
(A)	0.1089 ±0.0114 R ² =0.997	0.1041 ±0.0178 R ² =0.992	0.1271 ±0.0317 R ² =0.978
(B)	0.1327 ±0.0194 R ² =0.992	0.0466 ±0.0115 R ² =0.995	0.2203 ±0.0723 R ² =0.944
(C)	0.1288 ±0.0167 R ² =0.994	0.0282 ±0.0192 R ² =0.987	0.2388 ±0.0841 R ² =0.925
∅	0.123 σ = 0.013	0.059 σ = 0.040	0.195 σ = 0.060

Weitere Reaktionsprodukte: Norrish-Aldehyd, Spuren von Umlagerungsprodukten (α -Pinen, β -Pinen)

10.6.4.2 Photolyse und ^1H -NMR-Kinetik von Bornyl-Oxadiazolin (117) in $\text{ACN-}d_3$, entgast (8B)

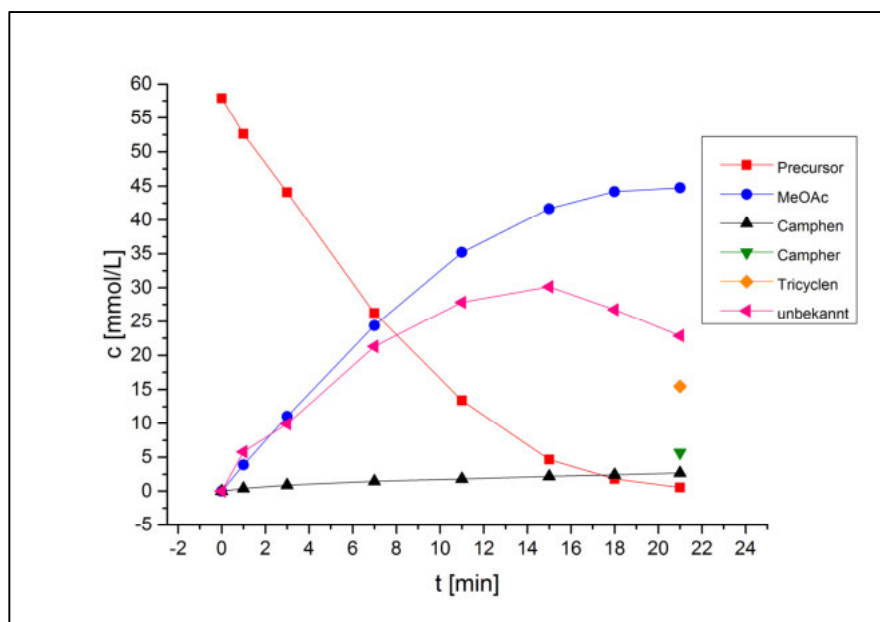


Abbildung 275: Einfachbestimmung der Photolyse von 117 in $\text{ACN-}d_3$

Tabelle 168: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 117 in $\text{ACN-}d_3$

t [min]	c [mmol/L]					
	Prec.	MeOAc	Camphen	Campher	Tricyclen	Diazocamph
0	57.90267	0	0	-	-	0
1	52.59879	3.8679	0.38216	-	-	5.80185
3	44.09289	11.04783	0.88591	-	-	9.9361
7	26.25886	24.37123	1.44178	-	-	21.2966
11	13.41026	35.18745	1.80656	-	-	27.82802
15	4.66696	41.68992	2.17135	-	-	30.13834
18	1.80656	44.18553	2.41454	-	-	26.75103
21	0.53849	44.75298	2.65773	5.69762	15.46001	22.87735
	1%	77%	5%	10%	27%	40%

Tabelle 169: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				\emptyset k [min $^{-1}$]	gesamt k [min $^{-1}$]
	k [min $^{-1}$]	a	b	c		
Prec. (A)	0.0946 ± 0.0175	0.1054 ± 0.0152	0.0827 ± 0.0119	0.0808 ± 0.0098	0.091 $\sigma = 0.011$	0.909 ± 0.0112

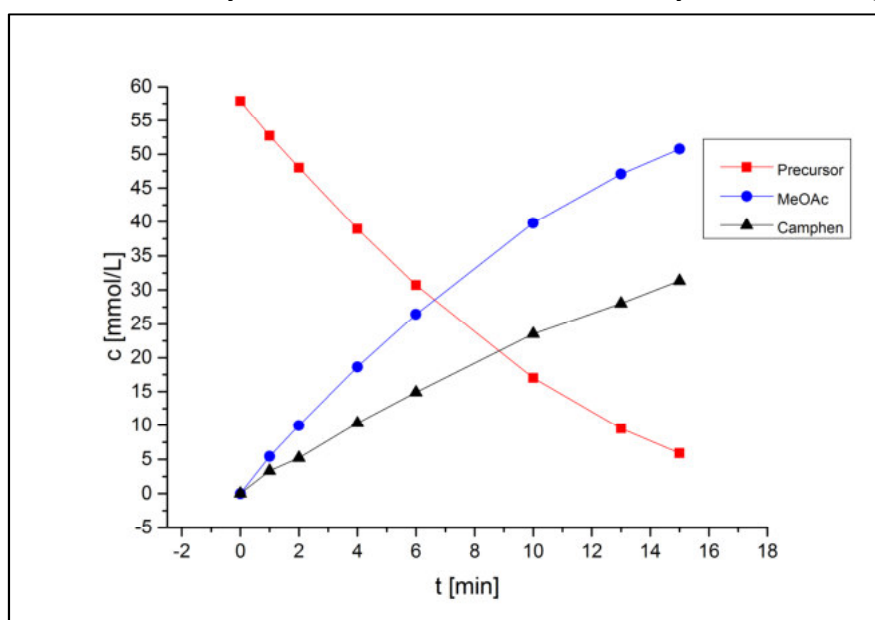
$R^2=0.989$ $R^2=0.992$ $R^2=0.995$ $R^2=0.996$ $R^2=0.996$

Tabelle 170: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Camphen k [min ⁻¹]	Diazocamph. k [min ⁻¹]
(A)	0.0912±0.0119	0.0822±0.0164	0.1198±0.0279
	$R^2=0.995$	$R^2=0.990$	$R^2=0.989$

Weitere Reaktionsprodukte: Norrish-Aldehyd (Spuren), Spuren von Umlagerungsprodukten (α -Pinen, β -Pinen, evtl. Limonen)

10.6.4.23 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von Bornyl-Oxadiazolin (117) in HFIP-d₂ (9B)

Abbildung 276: Einfachbestimmung der Photolyse von 117 in HFIP-d₂Tabelle 171: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 117 in HFIP-d₂

t [min]	c [mmol/L]		
	Precursor	MeOAc	Camphen
0	57,90267	0	0
1	52,72617	5,42548	3,31782
2	48,01869	9,97663	5,22861
4	38,93955	18,65045	10,31826

6	30,72895	26,43836	14,88678
10	17,00601	39,80809	23,53744
13	9,53078	47,06908	28,03647
15	5,91186	50,75169	31,3543
	10%	88%	54%

Tabelle 172: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				\emptyset k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]					
	a	b	c	d		
Prec.	0.0886 ±0.0066	0.0984 ±0.0059	0.0652 ±0.0067	0.0430 ±0.0071	0.074	0.0671
(A)	R ² =0.999	R ² =0.999	R ² =0.999	R ² =0.999	σ = 0.025	±0.0043 R ² =1.000

Tabelle 173: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Camphen k [min ⁻¹]
(A)	0.0668 ±0.0036 R ² =1.000	0.0426 ±0.0060 R ² =1.000

Weitere Reaktionsprodukte: div. Umlagerungsprodukte wie evtl. Phellandren o. Ä. im Bereich 4.8-6.3 ppm (jeweils unter 1%, möglicherweise aber deuteriert)

10.6.4.24 Photolyse und $^1\text{H-NMR}$ -Kinetik von Bornyl-Oxadiazolin (117) in HFIP-*d*₂, entgast (10B)

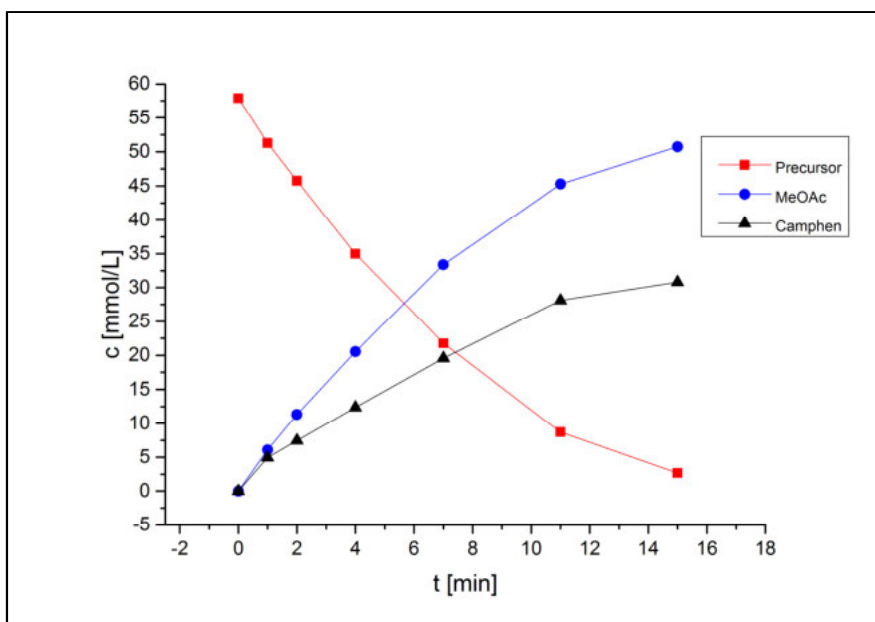


Abbildung 277: Einfachbestimmung der Photolyse von 117 in HFIP-*d*₂

Tabelle 174: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 117 in HFIP-*d*₂

t [min]	c [mmol/L]		
	Precursor	MeOAc	Camphen
0	57.90267	0	0
1	51.26124	6.08557	4.96805
2	45.76048	11.34313	7.48682
4	35.01375	20.52071	12.38538
7	21.75982	33.38668	19.55952
11	8.73172	45.27410	28.10596
15	2.66931	50.74011	30.81580
	5%	88%	53%

Tabelle 175: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

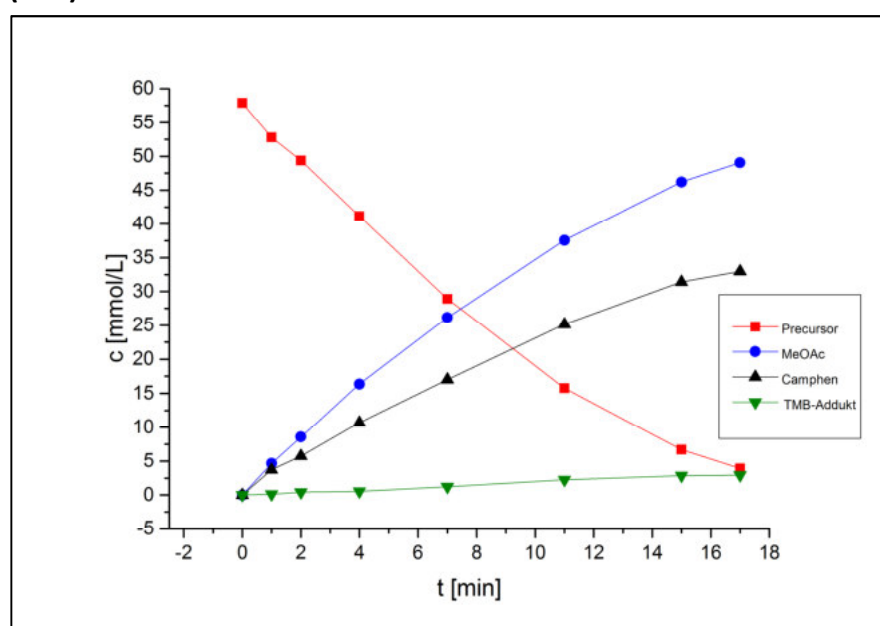
	Isomere einzeln				ϕ k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]					
	a	b	c	d		
Prec.	0.1314 ±0.0088	0.1292 ±0.0094	0.1051 ±0.0090	0.0670 ±0.0138	0.108	0.0989
(A)	² R =0.999	² R =0.998	² R =0.998	² R =0.996	$\sigma = 0.030$	² ±0.0088 R =0.998

Tabelle 176: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Camphen k [min ⁻¹]
(A)	0.0978±0.0103 R ² =0.998	0.0909±0.0189 R ² =0.993

Weitere Reaktionsprodukte: div. Umlagerungsprodukte wie evtl. Phellandren o. Ä. im Bereich 4.8-6.3 ppm (jeweils unter 1%, möglicherweise aber deuteriert)

10.6.4.25 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von Bornyl-Oxadiazolin (117) + TMB in HFIP-d₂ (11B)

Abbildung 278: Einfachbestimmung der Photolyse von 117 in HFIP-d₂ in Gegenwart von TMBTabelle 177: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 117 in HFIP-d₂ in Gegenwart von TMB

t [min]	c [mmol/L]			
	Precursor	MeOAc	Camphen	TMB-Addukt
0	57,90267	0	0	0
1	52,79566	4,65537	3,75209	0,13028
2	49,39098	8,57539	5,76711	0,4169
4	41,14564	16,3575	10,70041	0,52981
7	28,92238	26,13727	17,02339	1,23333
11	15,75532	37,56725	25,15292	2,2582
15	6,7225	46,20633	31,42378	2,86618
17	3,9258	49,06672	32,98715	2,93567

7%	85%	57%	5%
----	-----	-----	----

Tabelle 178: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln k [min ⁻¹]				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec.	0.0626±0.0111	0.0803±0.0077	0.0538±0.0080	0.0459±0.0082	0.061	0.0576
(A)	R ² =0.996	R ² =0.998	R ² =0.998	R ² =0.998	σ = 0.015	±0.0078 R ² =0.998

Tabelle 179: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Camphen k [min ⁻¹]	Unbek. k [min ⁻¹]
(A)	0.0591±0.0030 R ² =1.000	0.0507±0.0073 R ² =0.998	0.0151±0.0247 R ² =0.981

Weitere Reaktionsprodukte: (nicht-abgefangene) Umlagerungsprodukte im Bereich 4.8-6.3 ppm wie im Exp. ohne TMB, evtl. mehr als eine getrappte Spezies

10.6.4.26 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von Fenchyl-Oxadiazolin (118) in ACN-d₃ (12B)

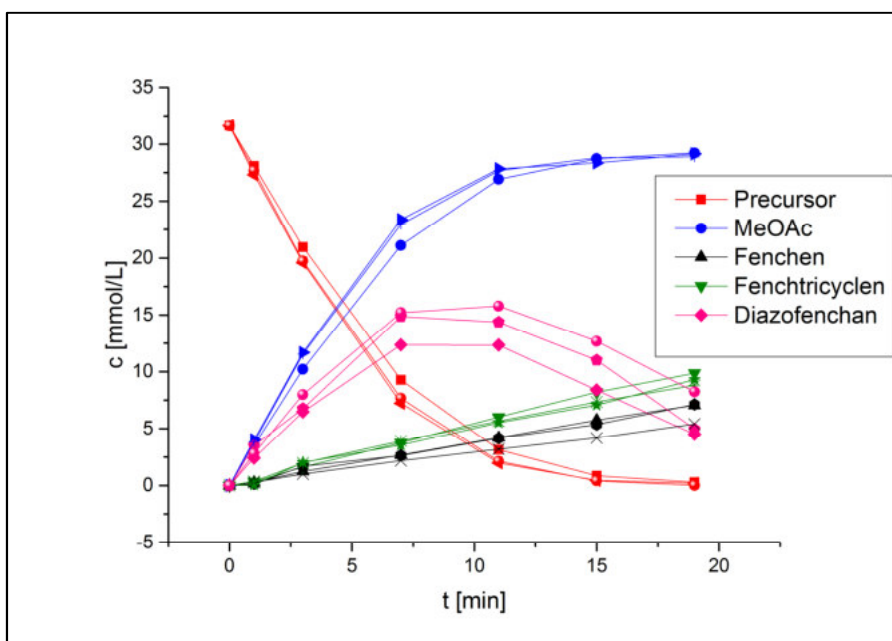
Abbildung 279: Dreifachbestimmung der Photolyse von 118 in ACN-d₃

Tabelle 180: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **118** in ACN-*d*₃

t [min]	c [mmol/L]					
	Prec. a	Prec. b	Prec. c	MeOAc a	MeOAc b	MeOAc c
0	31.60870	31.60870	31.60870	0	0	0
1	28.07169	27.32256	27.67342	3.55282	4.02695	3.83414
3	20.96289	19.57527	19.73015	10.21593	11.67941	11.5593
7	9.27083	7.23207	7.66827	21.10829	23.39044	22.96372
11	3.14190	1.96606	2.12094	26.91481	27.84094	27.67658
15	0.85027	0.44884	0.40775	28.72283	28.36249	28.79553
19	0.28764	0.19281	0.01580	29.22224	29.14006	28.89983
	1%	1%	0%	92%	92%	91%

Tabelle 181: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **118** in ACN-*d*₃

t [min]	c [mmol/L]					
	Fenchen a	Fenchen b	Fenchen c	Fenchtr. a	Fenchtr. b	Fenchtr. c
0	0	0	0	0	0	0
1	0.27500	0.13276	0.28448	0.30344	0.03793	0.36034
3	1.22326	1.67842	1.01464	1.61204	2.02928	1.97238
7	2.67410	2.63617	2.17152	3.75511	3.55598	3.90684
11	4.19131	4.14390	3.17667	6.03094	5.52836	5.65164
15	5.75594	5.36716	4.17235	8.20246	7.07403	7.34902
19	7.06454	7.12144	5.40509	9.86191	9.30244	8.79986
	22%	23%	17%	31%	29%	28%

Tabelle 182: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **118** in ACN-*d*₃

t [min]	c [mmol/L]		
	Diazoferchan a	Diazoferchan b	Diazoferchan c
0	0	0	0
1	2,41332	3,49592	2,81634
3	6,4782	6,77216	7,98752
7	12,36216	14,86557	15,21169
11	12,3511	14,3788	15,77906
15	8,38579	11,01405	12,67983

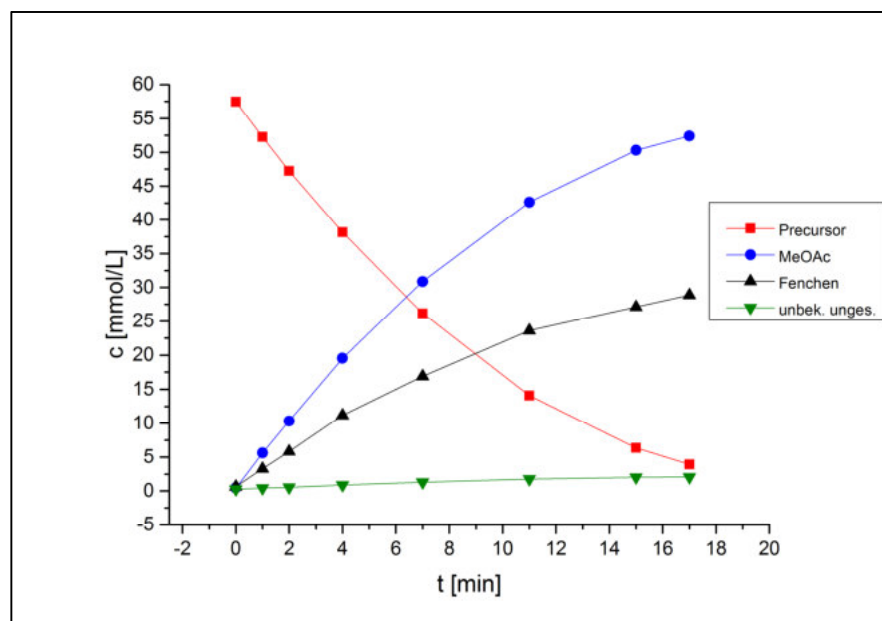
19	4,51846	4,97837	8,24039
	14% (max. 39%)	16% (max. 47%)	26% (max. 50%)

Tabelle 183: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln k [min ⁻¹]				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	a	b	c	d		
Prec.	0.1456±0.0236	0.1374±0.0169	0.1573±0.0188	0.1496±0.0238	0.147	0.1489
(A)	R ² =0.989	R ² =0.994	R ² =0.994	R ² =0.990	σ = 0.008	±0.0179 R ² =0.994
Prec.	0.1543±0.0235	0.1641±0.0208	0.1871±0.0220	0.1871±0.0199	0.173	0.1770
(B)	R ² =0.990	R ² =0.992	R ² =0.993	R ² =0.994	σ = 0.017	±0.0210 R ² =0.993
Prec.	0.1434±0.0296	0.1581±0.0203	0.1820±0.0207	0.1898±0.0154	0.168	0.1701
(C)	R ² =0.983	R ² =0.992	R ² =0.993	R ² =0.996	σ = 0.021	±0.0194 R ² =0.994
Ø	0.148	0.153	0.175	0.176	0.163	0.165
	σ = 0.006	σ = 0.014	σ = 0.016	σ = 0.022	σ = 0.014	σ = 0.015

Tabelle 184: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Fenchen k [min ⁻¹]	Fenchtricyclen k [min ⁻¹]
(A)	0.1543±0.0185 R ² =0.994	k. A. (linear)	k. A. (linear)
(B)	0.1918±0.0244 R ² =0.991	k. A. (linear)	k. A. (linear)
(C)	0.1866±0.0230 R ² =0.992	k. A. (linear)	k. A. (linear)
Ø	0.178 σ = 0.020	k. A.	k. A.

10.6.4.27 Photolyse und $^1\text{H-NMR}$ -Kinetik von Fenchyl-Oxadiazolin (118) in HFIP- d_2 (13B)Abbildung 280: Einfachbestimmung der Photolyse von 118 in HFIP- d_2 Tabelle 185: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 118 in HFIP- d_2

t [min]	c [mmol/L]			
	Precursor	MeOAc	Fenchen	unges. Unbek.
0	57.46381	0.44007	0.66010	0.26057
1	52.26983	5.61668	3.30052	0.41691
2	47.23798	10.35321	5.81934	0.55588
4	38.14708	19.53677	11.18703	0.90330
7	26.17834	30.86856	16.91951	1.30284
11	14.07643	42.62884	23.62478	1.75449
15	6.36364	50.29531	27.13376	2.03243
17	3.92009	52.41459	28.88825	2.06717
	7%	91%	50%	4%

Tabelle 186: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				\emptyset k [min $^{-1}$]	gesamt k [min $^{-1}$]
	k [min $^{-1}$]		k [min $^{-1}$]			
	a	b	c	d		
Prec.	0.0958±0.0105	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	0.0821
(A)	$R^2 = 0.997$					±0.0049

Tabelle 187: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Fenchen k [min ⁻¹]	Unbek. k [min ⁻¹]
(A)	0.832±0.0048 R ² =0.999	0.843±0.0061 R ² =0.999	0.0787±0.0108 R ² =0.997

Weitere Reaktionsprodukte: div. Umlagerungsprodukte wie evtl. Phellandren o. Ä. im Bereich 4.8-6.3 ppm, bis auf Signal bei 5.48 ppm (siehe unges. unbek.) weitestgehend identische Signale im entsprechenden Bereich **mit 117**

10.6.4.28 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von Fenchyl-Oxadiazolin (118) + TMB in HFIP-d₂ (14B)

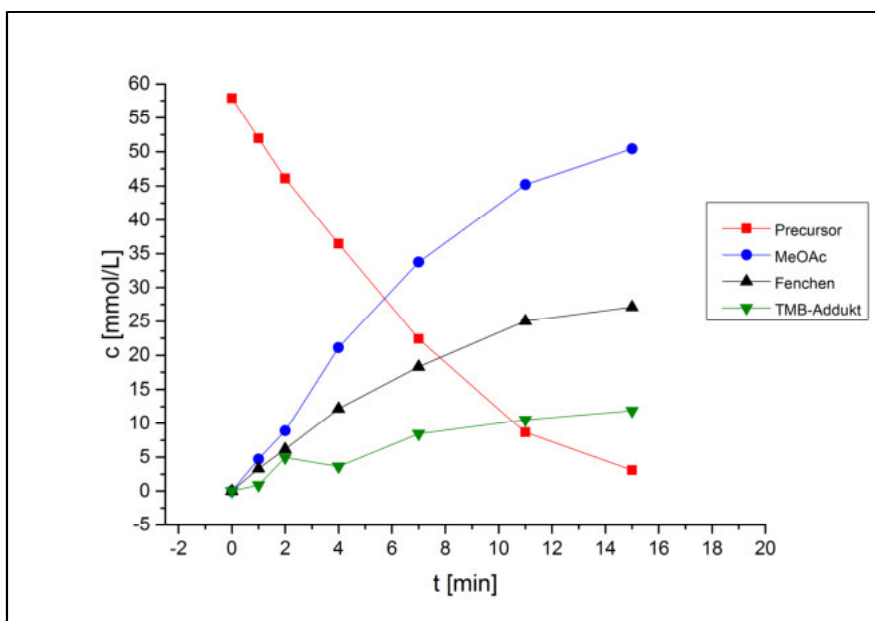
Abbildung 281: Einfachbestimmung der Photolyse von 118 in HFIP-d₂ in Gegenwart von TMB

Tabelle 188: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von **118** in HFIP-d2 in Gegenwart von TMB

t [min]	c [mmol/L]			
	Precursor	MeOAc	Fenchen	TMB-Addukt
0	57.90388	0	0	0
1	51.96294	4.71338	3.31789	0.90330
2	46.10307	8.88825	6.18413	4.96815
4	36.47944	21.12334	12.19456	3.63057
7	22.40880	33.74638	18.30921	8.45976
11	8.69716	45.19977	25.01448	10.54430
15	3.09207	50.44007	27.13376	11.89925
	5%	88%	47%	21%

Tabelle 189: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				Ø k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]					
	a	b	c	d		
Prec. (A)	0.1036 ±0.0151 R ² =0.996	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	0.0920 ±0.0130 R ² =0.997

Tabelle 190: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Fenchen k [min ⁻¹]	TMB-Addukt k [min ⁻¹]
(A)	0.1015 ±0.0174 R ² =0.994	0.1144 ±0.0131 R ² =0.997	0.1068 ±0.0691 R ² =0.913

Weitere Reaktionsprodukte: auch hier: div. Umlagerungsprodukte im Bereich 4.8-6.3 ppm; identische Signale im entsprechenden Bereich mit dem Bornyl-Oxadiazolin **117** bis auf Signal bei 5.47 ppm; Signal bei 5.23 ppm etwa doppelte Menge (vgl. mit **117**)

10.6.4.29 Photolyse und $^1\text{H-NMR}$ -Kinetik von *endo*-Norboryl-Oxadiazolin (116) in $\text{ACN-}d_3$, GLOVEBOX (17B)

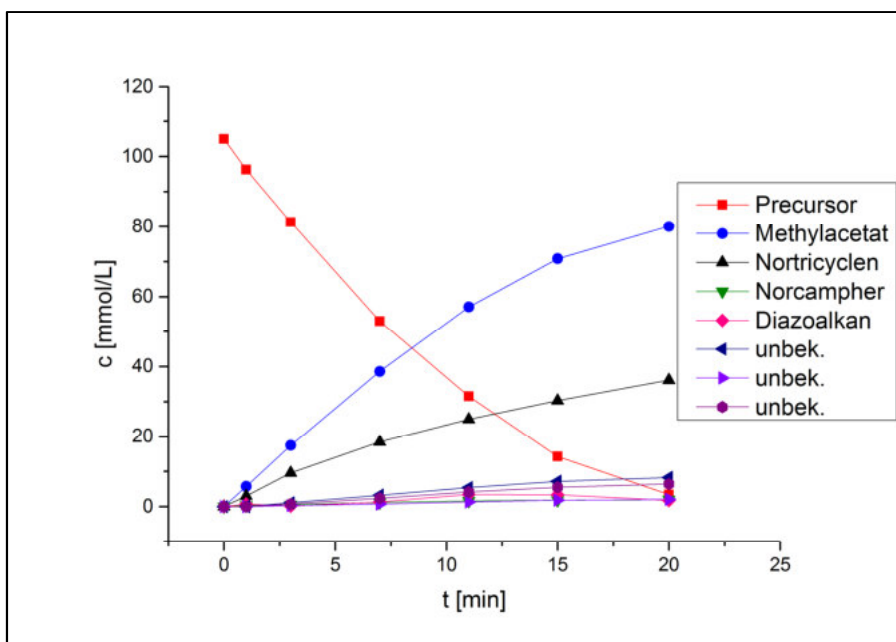


Abbildung 282: Einfachbestimmung der Photolyse von *endo*-116 in $\text{ACN-}d_3$

Tabelle 191: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von *endo*-116 in $\text{ACN-}d_3$

c [mmol/L]						
t [min]	Prec.	MeOAc	Nortricyclen	Norcampher	Diazonorbornan	
0	104.96814	0	0	0	0	
1	96.29777	5.74176	2.99159	0.40938	0.75577	
3	81.27683	17.41421	9.61508	0.62981	0.15745	
7	53.02991	38.5653	18.40092	1.22813	1.35409	
11	31.53243	57.06068	24.97192	1.60601	3.43246	
15	14.26517	70.81151	30.24132	1.85794	3.36948	
20	3.47445	80.04871	36.13003	2.01539	1.76346	
	3%	76%	34%	2%	2%	

Tabelle 192: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von *endo*-116 in $\text{ACN-}d_3$

c [mmol/L]				
t [min]	Unbek.	Unbek.	Unbek.	Unbek.
0	0	0	0	0
1	0.06298	0.06298	0	0
3	1.10217	0.28341	0.72428	

7	3.24352	0.78726	2.39327
11	5.41636	1.3226	4.15674
15	7.21131	1.82645	5.51083
20	8.28199	2.07837	6.42405
	8%	2%	6%

Tabelle 193: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Isomere einzeln				\emptyset k [min ⁻¹]	gesamt k [min ⁻¹]
	k [min ⁻¹]					
	a	b	c	d		
Prec. (A)	k. A.	0.0752 ±0.0073 ² R =0.998	0.0689 ±0.0074 ² R =0.998	k. A.	0.072	0.0698 ±0.0066 ² R =0.999

Tabelle 194: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Nortricyclen k [min ⁻¹]	Norcampher k [min ⁻¹]	Diazonorb. k [min ⁻¹]
(A)	0.0612 ±0.0078 ² R =0.998	0.0670 ±0.0064 ² R =0.999	0.1077 ±0.0179 ² R =0.991	-

Tabelle 195: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	Unbek. k [min ⁻¹]	Unbek. k [min ⁻¹]	Unbek. k [min ⁻¹]
(A)	0.0471 ±0.0144 ² R =0.993	0.0377 ±0.0185 ² R =0.988	0.0431 ±0.0150 ² R =0.992

Weitere Reaktionsprodukte: Norbornen (6 ppm), unbek. (ca. 8 ppm), *exo*-Norbornylacetat, *endo*-Norbornylacetat, evtl. weitere *exo*-Norbornylverb.

10.6.4.30 Photolyse und $^1\text{H-NMR}$ -Kinetik von Bornyl-Oxadiazolin (117) in $\text{ACN-}d_3$, GLOVEBOX (18B)

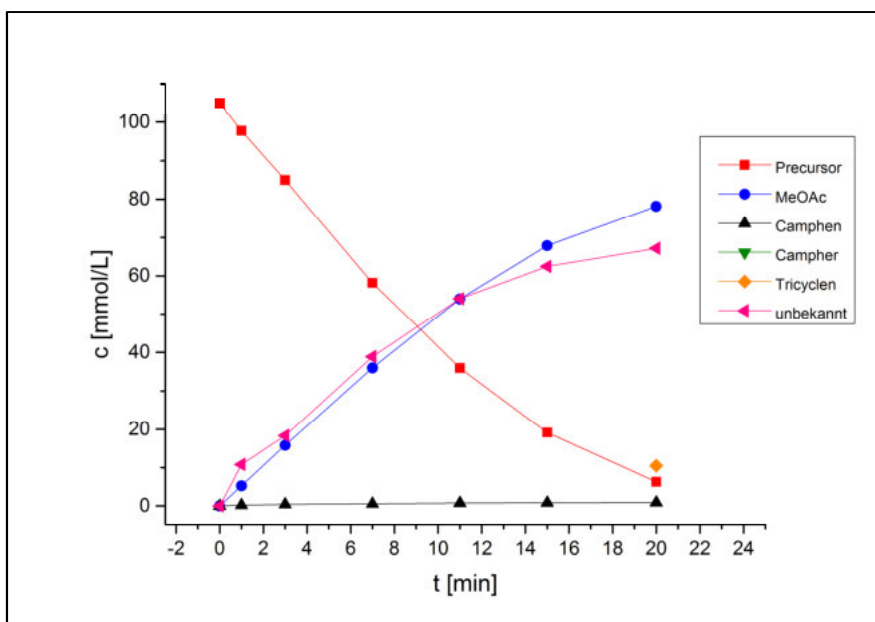


Abbildung 283: Einfachbestimmung der Photolyse von 117 in $\text{ACN-}d_3$

Tabelle 196: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von 117 in $\text{ACN-}d_3$

t [min]	c [mmol/L]					
	Prec.	MeOAc	Camphen	Campher	Tricyclen	Diazocamphan
0	104.96814	0	0	0	0	0
1	97.71484	5.2589	0.25192	-	-	10.83271
3	84.9927	15.8187	0.40938	-	-	18.35893
7	58.14185	35.95159	0.59832	-	-	38.8907
11	35.87811	53.95363	0.75577	-	-	54.0376
15	19.1147	67.90389	0.81875	-	-	62.44555
20	6.2666	78.19077	0.91322	-	10.51781	67.2006
	6%	75%	1%	0%	10%	64%

Tabelle 197: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

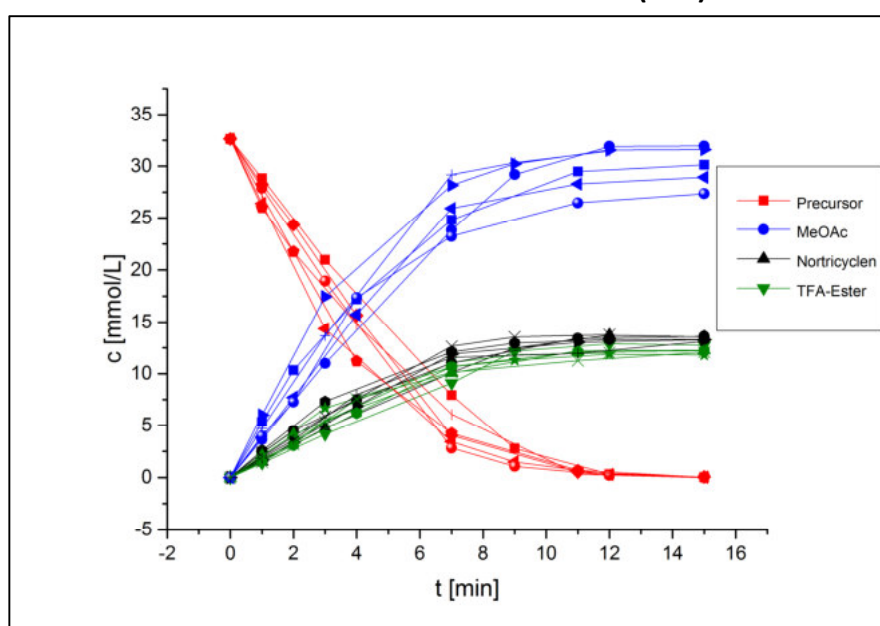
	Isomere einzeln				\emptyset k [min $^{-1}$]	gesamt k [min $^{-1}$]
	a	B	c	d		
Prec.	0.0702±0.0164	0.0739±0.0086	0.0532±0.0090	0.0596±0.0047	0.064	0.0562
(A)	R ² =0.991	R ² =0.998	R ² =0.997	R ² =0.999	$\sigma = 0.010$	±0.0073 R ² =0.998

Tabelle 198: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

	MeOAc k [min ⁻¹]	Camphen k [min ⁻¹]	Diazocamphan k [min ⁻¹]
(A)	0.0521±0.0073 R ² =0.998	0.1593±0.0371 R ² =0.974	0.0970±0.0152 R ² =0.993

Weitere Reaktionsprodukte: Spuren von Umlagerungsprodukten (α -Pinen, β -Pinen, evtl. Limonen)

10.6.4.31 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik von *endo*-Norborynl-Oxadiazolin (116) bei verschiedenen TFA-Konzentrationen in ACN-*d*₃ (15B)

Abbildung 284: Photolyse von *endo*-Norcox 116 in Gegenwart von 0.2-16 Äquivalenten TFATabelle 199: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von *endo*-Norcox 116 in Gegenwart von 0.2-16 Äquivalenten TFA

t [min]	c [mmol/L]					
	Prec. /0.2 Äq. TFA	Prec. /0.4 Äq. TFA	Prec. /0.8 Äq. TFA	Prec. /2 Äq. TFA	Prec. /4 Äq. TFA	Prec. /16 Äq. TFA
0	32.61143	32.61143	32.61143	32.61143	32.61143	32.61143
1	28.84154	26.40221	27.88929	27.17510	28.24149	25.99783
2	-	-	-	21.72899	24.34769	21.74856
3	20.97241	14.35229	18.93745	-	-	-
4	-	-	-	14.80559	15.64696	11.21833
7	7.93436	3.43398	2.81763	6.08529	4.03403	4.23296
9	2.77197	1.48708	1.06639	-	-	-

11	-	-	-	0.32285	0.52504	0.68810
12	0.31959	0.28698	0.20545	-	-	-
15	0.03913	0.02935	-	0.00326	0.04566	0.02283
	0%	0%	1%	0%	0%	0%

Tabelle 200: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von *endo*-Norcox **116** in Gegenwart von 0.2-16 Äquivalenten TFA

t [min]	c [mmol/L]					
	MeOAc /0.2 Äq. TFA	MeOAc /0.4 Äq. TFA	MeOAc /0.8 Äq. TFA	MeOAc /2 Äq. TFA	MeOAc /4 Äq. TFA	MeOAc /16 Äq. TFA
0	0	0	0	0	0	0
1	3.64270	6.02333	4.71887	5.33523	3.85141	3.96881
2	-	-	-	10.34761	7.71586	7.27887
3	10.99657	17.44711	13.67723	-	-	-
4	-	-	-	17.20253	15.73827	17.35254
7	23.82591	28.16649	29.18723	24.80099	25.91956	23.22912
9	29.19049	30.22427	30.33515	-	-	-
11	-	-	-	29.47421	28.28063	26.46417
12	31.90050	31.55481	31.47329	-	-	-
15	31.94289	31.59069	-	30.12970	28.93612	27.35120
	98%	97%	97%	92%	89%	84%

Tabelle 201: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von *endo*-Norcox **116** in Gegenwart von 0.2-16 Äquivalenten TFA

t [min]	c [mmol/L]					
	Nortic. /0.2 Äq. TFA	Nortic. /0.4 Äq. TFA	Nortic. /0.8 Äq. TFA	Nortic. /2 Äq. TFA	Nortic. /4 Äq. TFA	Nortic. /16 Äq. TFA
0	0	0	0	0	0	0
1	1.50665	2.56652	1.97299	2.3415	1.66318	1.84907
2	-	-	-	4.48081	3.35572	3.60030
3	4.71887	7.29844	5.87006	-	-	-
4	-	-	-	7.43867	6.86470	7.98002
7	10.11933	12.11514	12.65323	11.04223	11.90317	11.59662
9	12.47713	12.96956	13.55657	-	-	-

11	-	-	-	13.43591	13.03153	11.95535
12	13.74572	13.31851	13.78811	-	-	-
15	13.56309	13.32177	-	13.61527	13.28916	13.13588
	42%	41%	42%	42%	41%	40%

Tabelle 202: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von *endo*-Norcox **116** in Gegenwart von 0.2-16 Äquivalenten TFA

t [min]	c [mmol/L]					
	TFA-Ester /0.2 Äq. TFA	TFA-Ester /0.4 Äq. TFA	TFA-Ester /0.8 Äq. TFA	TFA-Ester /2 Äq. TFA	TFA-Ester /4 Äq. TFA	TFA-Ester /16 Äq. TFA
0	0	0	0	0	0	0
1	1.37946	2.36759	1.47730	2.07409	1.54578	1.79037
2	-	-	-	4.10904	3.09156	3.18940
3	4.13839	6.66251	5.39067	-	-	-
4	-	-	-	6.63316	6.19291	7.55281
7	9.10837	10.66394	11.09441	10.07693	10.68350	10.15520
9	12.18037	11.29986	11.80860	-	-	-
11	-	-	-	12.20972	12.10210	11.27051
12	12.87499	11.89665	12.04340	-	-	-
15	12.76737	11.80860	-	12.26842	12.20972	12.07275
	39%	36%	37%	38%	37%	37%

Tabelle 203: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

Prec. k [min ⁻¹] /0.2 Äq. TFA	Prec. k [min ⁻¹] /0.4 Äq. TFA	Prec. k [min ⁻¹] /0.8 Äq. TFA	Prec. k [min ⁻¹] /2 Äq. TFA	Prec. k [min ⁻¹] /4 Äq. TFA	Prec. k [min ⁻¹] /16 Äq. TFA
0.1511±0.0299 R ² =0.987	0.2662±0.0223 R ² =0.996	0.1811±0.0553 R ² =0.977	0.1861±0.0191 R ² =0.995	0.1793±0.0398 R ² =0.977	0.2354±0.0246 R ² =0.993

Tabelle 204: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

MeOAc k [min ⁻¹] /0.2 Äq. TFA	MeOAc k [min ⁻¹] /0.4 Äq. TFA	MeOAc k [min ⁻¹] /0.8 Äq. TFA	MeOAc k [min ⁻¹] /2 Äq. TFA	MeOAc k [min ⁻¹] /4 Äq. TFA	MeOAc k [min ⁻¹] /16 Äq. TFA
0.1442±0.0313 R ² =0.986	0.2601±0.0215 R ² =0.996	0.1885±0.0547 R ² =0.978	0.1989±0.0142 R ² =0.997	0.1914±0.0410 R ² =0.977	0.2097±0.0364 R ² =0.983

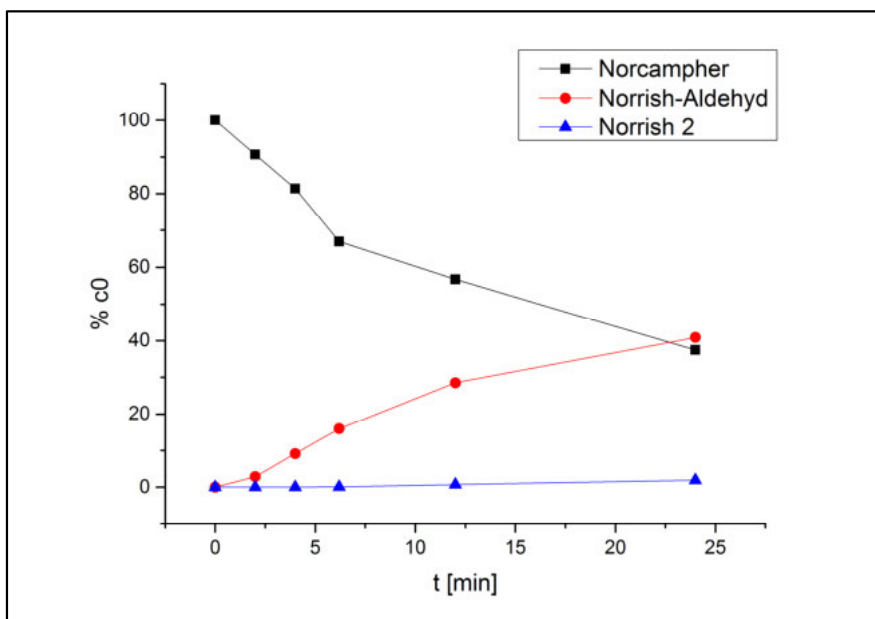
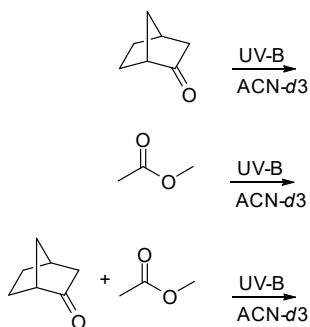
Tabelle 205: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

Nortric. k [min ⁻¹] /0.2 Äq. TFA	Nortric. k [min ⁻¹] /0.4 Äq. TFA	Nortric. k [min ⁻¹] /0.8 Äq. TFA	Nortric. k [min ⁻¹] /2 Äq. TFA	Nortric. k [min ⁻¹] /4 Äq. TFA	Nortric. k [min ⁻¹] /16 Äq. TFA
0.1447±0.0330 R ² =0.984	0.2631±0.0269 R ² =0.994	0.1819±0.0551 R ² =0.978	0.1850±0.0179 R ² =0.995	0.1817±0.0444 R ² =0.972	0.2146±0.0418 R ² =0.978

Tabelle 206: Geschwindigkeitskonstanten ermittelt durch einfach-exponentielle Anpassung

TFA-Ester k [min ⁻¹] /0.2 Äq. TFA	TFA-Ester k [min ⁻¹] /0.4 Äq. TFA	TFA-Ester k [min ⁻¹] /0.8 Äq. TFA	TFA-Ester k [min ⁻¹] /2 Äq. TFA	TFA-Ester k [min ⁻¹] /4 Äq. TFA	TFA-Ester k [min ⁻¹] /16 Äq. TFA
0.1364±0.0423 R ² =0.973	0.2682±0.0213 R ² =0.996	0.1901±0.0550 R ² =0.978	0.1859±0.0215 R ² =0.993	0.1749±0.0407 R ² =0.976	0.2083±0.0355 R ² =0.984

10.6.4.32 Photolyse und ¹H-NMR-Kinetik: Kontrolleexperimente in ACN-d₃ (16B)

Abbildung 285: Photolyse von Norcampher in ACN-d₃

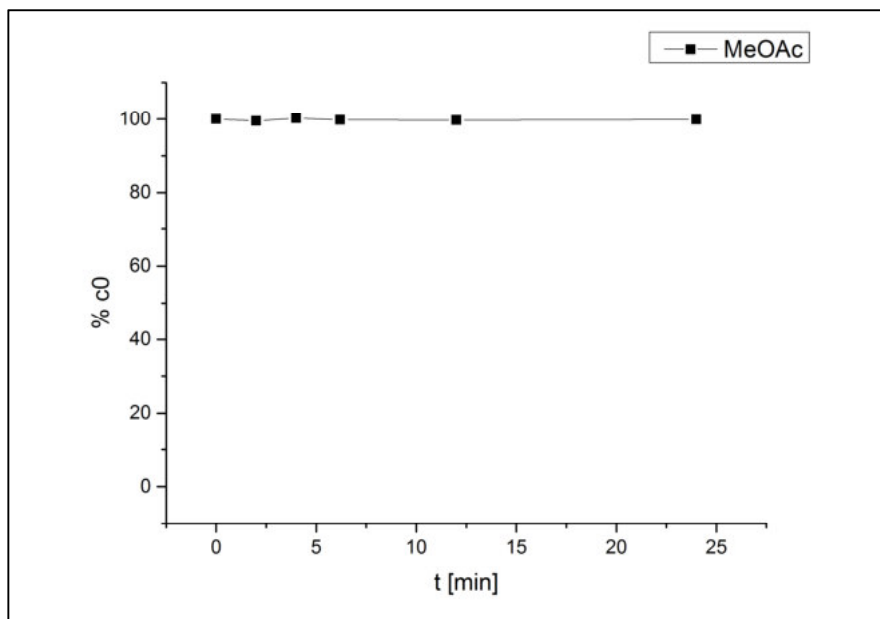


Abbildung 286: Photolyse von Methylacetat in ACN- d_3

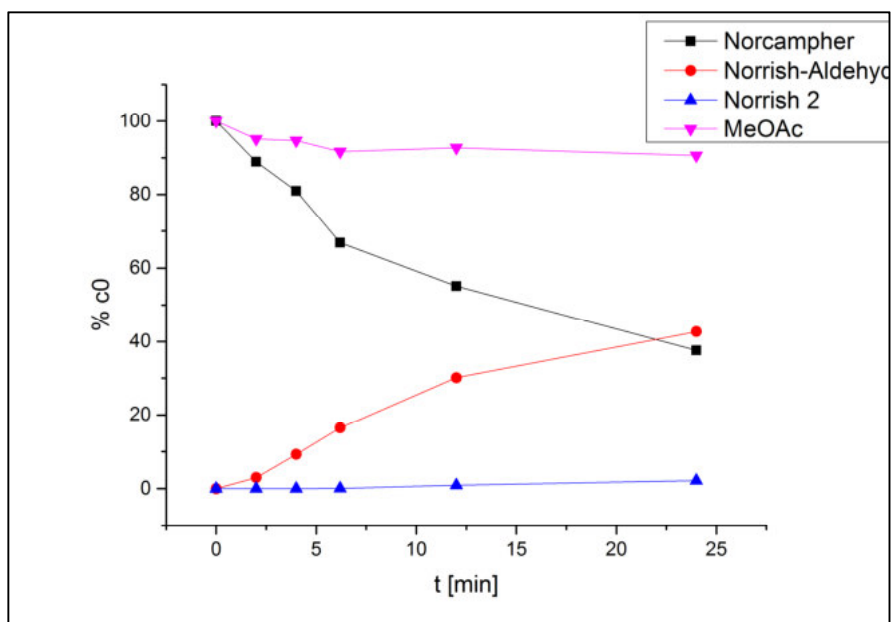


Abbildung 287: Photolyse von Norcampher und Methylacetat in ACN- d_3

Tabelle 207: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von Norcampher und Methylacetat in ACN-*d*3

t [min]	[% c₀] Prec.					
	Norc. a	Norc. b	Norc. c	MeOAc a	MeOAc b	MeOAc c
0	100	-	100	-	100	100
2	90.66	-	88.88767	-	99.55	95.09
4	81.37	-	81.00504	-	100.19	94.67
6.2	66.95	-	66.86008	-	99.78	91.65
12	56.71	-	55.15656	-	99.76	92.67
24	37.49	-	37.60674	-	99.86	90.57

Tabelle 208: Reaktionsverlauf der Photoreaktion von Norcampher und Methylacetat in ACN-*d*3

t [min]	[% c₀] Prec.					
	Norrish 1 a	Norrish 1 b	Norrish 1 c	Norrish 2 a	Norrish 2 b	Norrish 2 c
0	0	-	0	0	-	0
2	2.85	-	2.97786	0	-	0
4	9.14	-	9.24011	0.03	-	0.03832
6.2	15.9	-	16.41105	0.085	-	0.10948
12	28.54	-	30.1289	0.745	-	0.947
24	40.88	-	42.7191	1.955	-	2.19507

10.7 Photochemische Experimente aus Kapitel 5

Für die Temperaturprofile des verwendeten photochemischen Reaktors bei verschiedener Lampen-Bestückung siehe Abschnitt 10.6.1.

10.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Statische Photolyse der Norbornyl-Phenylether (209) zur Analyse der Reaktionsprodukte

Es wurde eine Stammlösung der *precursor*-Verbindung ($c = 10 \text{ mmol/L}$) in Hexafluoroisopropanol hergestellt. Das Lösungsmittel wurde zuvor über Molekularsieb (3 \AA) getrocknet und unmittelbar vor Verwendung frisch destilliert. Ein Aliquot der Stammlösung (4 mL) wurde entnommen und in einer Quarzküvette mit J.Young-Patentverschluss unter den in **Tabelle 209** aufgeführten Reaktionsbedingungen in einem Rayonet-Photoreaktor mit UV-C-Lampen bestrahlt ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$). Für die Experimente unter Sauerstoff-Ausschluss wurde die Probenlösung mittels FPT-Zyklen sorgsam entgast und mithilfe einer Schlenk-Vorrichtung unter Stickstoffatmosphäre in das Reaktionsgefäß überführt. Nach beendeter Photoreaktion wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch und teilweise zusätzlich mittels GC-MS charakterisiert.

Ein Teil der Experimente wurde zu Vergleichszwecken in Methanol unter ansonsten identischen Bedingungen wiederholt.

Tabelle 209: Reaktionsbedingungen der Photolyse-Experimente mit den Norbornyl-Phenylethern in HFIP

Exp.-Nr.	Stammlösung	Additiv	Bedingungen	Reaktionsdauer
1	4 mL	-	Luft	1 h
2	4 mL	-	entgast, N ₂	1 h
3	4 mL	1.5 Äq. TMB	Luft	1 h
4	4 mL	1.5 Äq. TMB	entgast, N ₂	1 h

Der Übersicht halber werden im Folgenden nur NMR-Signale aufgeführt, die durch die Photoreaktion neu entstanden sind. Die Zuordnung, sofern anhand von Referenzverbindungen möglich, ist in Klammern angegeben.

10.7.1.1 *p*-H, HFIP

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 209** angegebenen Reaktionsbedingungen.

- (1) Es wurden innerhalb der angegebenen Reaktionszeit 43% der Ausgangsverbindung umgesetzt. ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 6.95-6.97 (m, Phenol/Fries?), 6.81-6.83 (m, überl., Phenol/Fries?), 6.07-6.15 (m); 5.46-5.50 (m), 5.32-5.42 (m), 4.52 (d, $J = 5.4 \text{ Hz}$), 4.40 (sept, HFIP), 4.20-4.32 (m, Isopropyl), 3.96-3.99 (m), 3.73-3.80 (m, *exo*-Norborneol), 3.18-3.22 (m), 2.12-2.17 (m).

- (2) Es wurden innerhalb der angegebenen Reaktionszeit 32% der Ausgangsverbindung umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = siehe (1).
- (3) Es wurden innerhalb der angegebenen Reaktionszeit 30% der Ausgangsverbindung umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.21-7.23 (m, überl., Phenol/Fries?), 6.95-6.96 (m, Phenol), 6.81-6.83 (m, überl., Phenol), 6.12 (s, TMB-Addukt), 5.47-5.51 (m), 5.32-5.42 (m), 4.75-4.70 (m), 4.58-4.69 (m), 4.51 (d, $J = 5.3$ Hz), 3.79 (s, TMB-Addukt), 3.77 (s, TMB-Addukt), 3.07 („t“, $J = 8.1$ Hz, TMB-Addukt), 2.12-2.27 (m), 1.98 („dt“, $J = 9.1, 1.8$ Hz, TMB-Addukt).
- (4) Es wurden innerhalb der angegebenen Reaktionszeit 31% der Ausgangsverbindung umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = siehe (3).

10.7.1.2 *p*-Cl, HFIP

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 209** angegebenen Reaktionsbedingungen.

- (1) Die Ausgangsverbindung wurde im angegebenen Reaktionszeitraum vollständig umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.74-7.76 (m), 7.15-7.23 (XX', $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz), 7.12-7.15 (m, *p*-Cl-Photo-Fries), 6.67-7.08 (m), 4.96 (sept, $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -), 4.75 (s, *p*-Cl-Photo-Fries), 4.71 (s), 4.60 (sept, $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -), 4.41 (sept, HFIP), 4.10 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, Norb.-HFIP-Addukt), 3.86-3.93 (m), 3.74-3.82 (m, Norb.-HFIP-Addukt), 2.22-2.48 (m), 1.87-1.92 (m), 1.75-1.86 (m), 1.36-1.73 (m), 0.80-1.35 (m). **GC-MS** (t_{R} [min], EE): 2.69 (m/z: 260.00 (97%, *p*-HFIP-Phenol), 109.00 (100%, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$)), 3.02 (m/z: 259.88 (17%), 128.97 (100%, *p*-Cl-Phenolat)), 3.73 (m/z: 259.86 (M-2, Norb.-HFIP-Addukt?), 95.03 (100%, Norbornyl·)), 4.02 (m/z: 354.05 (M, 6%, *p*-HFIP-subst. Phenether), 260.00 (100%, $\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_2$)), 4.27 (m/z: 222.02 (M, 14%, *p*-Cl-Ether), 128.00 (100%, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClO}$ ·), 95.06 (100%, Norbornyl·)).
- (2) Die Ausgangsverbindung wurde im angegebenen Reaktionszeitraum vollständig umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.53-7.61 (m), 7.29-7.38), 7.15-7.23 (XX', $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz), 7.12-7.15 (m), 6.67-7.08 (m), 4.53-4.72 (m (sept+sept), $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -), 4.41 (sept, HFIP), 2.74-2.91 (m), 2.63-2.73 (m), 2.21-2.47 (m), 1.72-1.87 (m), 1.45-1.71 (m), 1.08-1.44 (m), 0.82-0.91 (m).
- (3) Es wurden innerhalb der angegebenen Reaktionszeit ca. 25% der Ausgangsverbindung umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.16-7.17 („s“), 6.80-7.04 (m), 6.69-6.74 (m), 6.58 (s), 6.36 (t, $J = 2.1$ Hz), 6.10-6.28 (m + 6.12 (s, TMB-Addukt)), 5.98-6.04 (m), 5.85 (s), 5.82 (t, $J = 2.2$ Hz), 4.95 (m („sept“), $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -), 4.62 (sept, $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -), 4.38 (sept, HFIP), 3.99-4.04 (m), 3.48-3.92 (m + 3.79 (s, TMB-Addukt) + 3.77 (s, TMB-Addukt)), 3.07 („t“, $J = 8.1$ Hz, TMB-Addukt), 1.98 (m, TMB-Addukt), 1.88-1.95 (m). **GC-MS** (t_{R} [min], EE): 3.34 (m/z: 168.10 (M, 100%, TMB)), 3.68 (m/z: 206.00 (M, 13%, *p*- H_2O^+ -Ether), 187.80 (1% *p*- H^+), 112.00 (85%, Norborneol), 95.10 (100%, Norbornyl·)), 4.02 (m/z: 354.10 (M, 6%, *p*-HFIP-subst. Phenether), 260.00 (100%, $\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_2$), 95.10 (59%, Norbornyl·)), 4.26 (m/z: 222.10 (M, 12%, *p*-Cl-Ether), 128.00 (93%, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClO}$ ·), 95.10 (100%, Norbornyl·)), 5.07 (m/z: 262.11 (M, 47%, TMB-Addukt), 181.07 (100%), 168.02 (72%, TMB)).

- (4) Es wurden innerhalb der angegebenen Reaktionszeit ca. 20% der Ausgangsverbindung umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = siehe (3).

10.7.1.3 *m*-Cl, HFIP

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 209** angegebenen Reaktionsbedingungen.

- (1) Die Ausgangsverbindung wurde im angegebenen Reaktionszeitraum vollständig umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.10-7.25 (m), 6.77-6.98 (m), 6.68-6.77 (m), 6.54-6.68 (m), 4.89 (d, $J = 2.4$ Hz), 4.79 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$ Hz), 4.40 (sept, HFIP), 4.10 (sept, Norb.-HFIP-Addukt), 3.86-3.93 (m), 3.73-3.82 (m, Norb.-HFIP-Addukt), 2.22-2.50 (m), 2.12-2.17 (m), 0.68-1.98 (m).
- (3) Es wurden innerhalb der angegebenen Reaktionszeit ca. 7% der Ausgangsverbindung umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.20-7.25 (m), 7.05-7.12 (m), 6.54-6.67 (m), 6.36 (t, $J = 2.2$ Hz), 5.97-6.23 (m, + 6.12 (s, TMB-Addukt) + 6.09 (s, TMB)), 5.85 (s), 5.82 (t, $J = 2.2$ Hz), 4.80 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz), 4.40 (sept, HFIP), 3.49-4.02 (m + 3.79 (s, TMB-Addukt) + 3.77 (s, TMB)), 3.07 („t“, $J = 8.1$ Hz, TMB-Addukt), 1.98 (m, TMB-Addukt).

10.7.1.3 *p*-CN, HFIP

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 209** angegebenen Reaktionsbedingungen.

- (1) Es wurden innerhalb der angegebenen Reaktionszeit 25% der Ausgangsverbindung umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.83 („s“, Imidat), 7.29 („s“, m, Imidat), 6.77-6.84 (m, Imidat), 6.40 („sept“, Imidat), 4.40 (sept, HFIP), 4.15 („d“, $J = 7.0$ Hz, Imidat). **GC-MS** (t_{R} [min], EE): 4.62 (m/z: 381.10 (M, 8%, Imidat), 287.00 (100%, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_6\text{NO}_2$)), 4.76 (m/z: 213.10 (M, 9%, precursor), 95.10 (100%, Norbornyl·)).
- (2) Es wurden innerhalb der angegebenen Reaktionszeit ca. 22% der Ausgangsverbindung umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = siehe (1). **GC-MS** (t_{R} [min], EE): siehe (1).
- (3) Es wurden innerhalb der angegebenen Reaktionszeit ca. 27% der Ausgangsverbindung umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = siehe (1). **GC-MS** (t_{R} [min], EE): 4.62 (m/z: 381.10 (M, 8%, Imidat), 287.00 (100%, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_6\text{NO}_2$)), 4.76 (m/z: 213.10 (M, 9%, precursor), 95.10 (100%, Norbornyl·)), 6.13 (TMB).
- (4) Es wurden innerhalb der angegebenen Reaktionszeit ca. 10% der Ausgangsverbindung umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = siehe (1). **GC-MS** (t_{R} [min], EE): siehe (3).

10.7.1.4 *p*-H, MeOH

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 209** angegebenen Reaktionsbedingungen.

- (1) Es konnte innerhalb der angegebenen Reaktionszeit kein Umsatz der Ausgangsverbindung bestimmt werden. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.00 (s), 4.75 (s, Ph-OH, Photo-Fries), 3.74 (s), 3.67 (s), 3.49 (s, MeOH).
- (3) Es konnte kein Umsatz der Ausgangsverbindung bestimmt werden. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.02 (s), 7.05-7.20 (m), 6.72-6.80 (m), 4.74 (s, Ph-OH, Photo-Fries), 4.01 (s), 3.77 (s, TMB), 3.67 (s), 3.47 (s, MeOH), 2.87-2.99 (m), 2.63-2.71 (m), 1.99-2.13 (m), 1.34-1.81 (m + *p*-H).

10.7.1.5 *p*-Cl, MeOH

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 209** angegebenen Reaktionsbedingungen.

- (1) Die Ausgangsverbindung wurde im angegebenen Reaktionszeitraum vollständig umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.17-7.32 (m, 2-Phenoxynorbornan), 6.81-6.94 (m, *p*-H), 6.75-6.81 (m + „d“, $J = 1.7$ Hz, *p*-OMe-Phenylether), 4.05-4.24 (m), 3.75 (s, *p*-OMe), 2.40-2.52 (m + 2.45 („d“, $J = 4.6$ Hz, *p*-H)), 2.27-2.35 (m, *p*-H), 2.17 (s), 2.11-2.15 (m), 2.04 (s), 1.63-1.81 (m, *p*-H), 1.06-1.63 (m).
- (3) Es wurden innerhalb der angegebenen Reaktionszeit ca. 80% der Ausgangsverbindung umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.22-7.31 (m, 2-Phenoxynorbornan (*p*-H)), 7.16-7.22 (XX', 4-Chlorphenoxynorbornan), 6.81-6.95 (m, *p*-H), 6.79-6.81 (m + „d“, $J = 1.7$ Hz, *p*-OMe-Phenylether), 6.73-6.79 (AA', *p*-Cl), 4.17 („d“, $J = 6.6$ Hz, *p*-H), 4.07-4.14 (m (d + d), *p*-H + *p*-OMe), 3.21-4.04 (m + 3.77 (s, TMB) + 3.76 (s, *p*-OMe)), 2.39-2.54 (m, *p*-H+*p*-Cl+*p*-OMe), 2.27-2.37 (m, *p*-H+*p*-Cl+*p*-OMe), 1.38-1.83 (m, *p*-H+*p*-Cl+*p*-OMe), 0.99-1.30 (m, *p*-H+*p*-Cl+*p*-OMe).

10.7.1.6 *p*-CN, MeOH

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in **Tabelle 209** angegebenen Reaktionsbedingungen.

- (1) Es konnte innerhalb der angegebenen Reaktionszeit kein Umsatz beobachtet werden.
- (3) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 9.86 (s), 8.37 (s), 7.77 (ddd, $J = 18.8, 8.7$ Hz), 6.67-6.98 (m + 6.87 (AA', *p*-CN)), 4.34-4.93 (m + 4.74 (s, Ph-OH, Photo-Fries)), 4.06-4.31 (m + 4.19 („d“, *p*-CN)), 4.00 (s), 3.61-3.92 (m + 3.77 (s, TMB)), 3.17-3.61 (m + 3.48 (s, MeOH)), 2.23-2.52 (m + *p*-CN), 1.92-2.21 (m), 1.37-1.83 (m + *p*-CN), 0.96-1.37 (m + *p*-CN).

10.7.2 Thermische Kontrollexperimente mit den Norbornyl-Phenylethern (209)

Wie die Temperaturmessungen des Rayonet-Reaktors (Abschnitt 10.6.1) gezeigt haben, steigt die Innentemperatur im Betrieb mit UV-C-Lampen auf bis zu 42 °C an. Um thermische

Nebenreaktionen bei Photoexperimenten mit den Norbornyl-Phenylethern ausschließen zu können, wurden daher Kontrollversuche bei dieser Temperatur durchgeführt. Dazu wurde ein Ölbad auf 45 °C vorgeheizt. 20 mg des Phenylether-Derivats wurden in 3 mL Hexafluoroisopropanol gelöst ($c \approx 30$ mmol/L) und in ein Reaktionsdruckgefäß mit Teflonverschluss (Bombenrohr) überführt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 19 h im Ölbad bei der angegebenen Temperatur gerührt. Der Rückstand wurde anschließend mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert.

Bei keinem der untersuchten Phenylether konnte unter den angegebenen Bedingungen eine thermische Reaktion beobachtet werden.

10.7.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Statische Photolyse der *p*-Benzonitril-Derivate 227-232 zur Analyse der Reaktionsprodukte

Es wurde eine Lösung des *p*-Benzonitril-Derivats ($c = 10$ mmol/L) in Hexafluoroisopropanol hergestellt. Das Lösungsmittel wurde zuvor über Molekularsieb (3 \AA) getrocknet und unmittelbar vor Verwendung frisch destilliert. Ein Aliquot der Lösung (4 mL) wurde entnommen und in einer Quarzküvette mit J.Young-Patentverschluss für eine Reaktionsdauer von 14-19 h über Nacht mit UV-C-Lampen bestrahlt ($\lambda_{\text{max}} = 254$ nm). Im Anschluss daran wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und der Rückstand $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch auf die mögliche Bildung eines HFIP-Imidats untersucht.

10.7.3.1 *p*-Fluorobenzonitril

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.84 (d, $J = 8.5$ Hz), 7.65-7.75 (m), 7.41 (d, $J = 8.1$ Hz), 7.15-7.24 (m), 6.64 (dd, $J = 5.5$ Hz, 2.4 Hz), 6.34 (s), 6.11 (s), 5.63-5.88 (m), 5.52 (s), 5.45 (d, $J = 6.0$ Hz), 5.39 (s), 5.40 (s), 5.09-5.27 (m), 5.03 (d, $J = 8.2$ Hz), 1.12-4.98 (m + 2.48 (s) + 2.20 (s) + 2.03 (s)).

Weitere Signale: 4.39 (sept, HFIP).

10.7.3.2 Benzonitril

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.40 (bs), 8.09 (bs), 8.03 (s), 6.38-6.44 (m), 6.32 (d, $J = 5.6$ Hz), 6.13 (ddd, $J = 5.6, 2.1, 1.2$ Hz), 5.95 (d, $J = 5.7$ Hz), 5.83-5.88 (m), 5.77 (d, $J = 5.8$ Hz), 5.70 (d, $J = 5.7$ Hz), 5.65 (d, $J = 5.5$ Hz), 5.49 (dd, $J = 5.6, 1.9$ Hz), 5.34 (d, $J = 5.9$ Hz), 5.30 (s), 3.11-5.16 (m), 3.01-3.11 (m), 2.93-2.98 (m), 2.84-2.89 (m), 2.52-2.77 (m), 1.63-2.46 (m + 2.26 (s) + 2.06 (s)), 1.16-1.63 (m).

Weitere Signale: 4.40 (sept, HFIP).

10.7.3.3 *p*-Cyanophenol

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 7.55 (XX', ³J_{H,H} = 8.8 Hz), 7.52 (s), 7.00 (s), 6.90 (AA', ³J_{H,H} = 8.8 Hz), 6.80-6.87 (m), 5.62-5.85 (m), 5.30 (s), 5.19 (s), 4.67 (s), 3.30-3.99 (m), 2.27-2.37 (m), 2.18 (s), 2.10 (s), 1.68 (bs), 1.04-1.45 (m + 1.25 (s)), 0.77-0.95 (m).

Weitere Signale: 4.40 (sept, HFIP).

10.7.3.4 *p*-Methoxybenzonitril

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.39-8.50 (m), 8.30 (d, *J* = 1.9 Hz), 8.03 (s), 7.84 (s), 7.59 (d, *J* = 8.9 Hz), 7.43 (XX', ³J_{H,H} = 9.0 Hz), 7.00-7.10 (m), 6.93-7.00 (m), 6.84-6.93 (m), 6.40 (sept, ³J_{H,F} = 6.4 Hz, HFIP-Imidat), 5.30 (s), 4.83 (s), 3.59-4.02 (m), 2.61-3.59 (m), 2.18 (s), 2.05 (s).

Weitere Signale: 4.39 (sept, HFIP).

10.7.3.5 *p*-Isopropoxybenzonitril

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.43 (d, *J* = 9.8 Hz), 8.28 (d, *J* = 1.9 Hz), 8.03 (s), 7.84 (s), 7.68 (d, *J* = 8.9 Hz), 7.50-7.61 (m), 7.39 (XX', ³J_{H,H} = 9.0 Hz), 7.10-7.21 (m), 6.99-7.07 (m), 6.95 (XX', ³J_{H,H} = 8.9 Hz), 6.79-6.92 (m), 6.40 (sept, ³J_{H,F} = 6.3 Hz, HFIP-Imidat), 5.30 (s), 4.51 (sept, ³J_{H,F} = 6.1 Hz), 2.61-3.54 (m), 2.19 (s), 2.05 (s), 1.15-1.51 (m).

Weitere Signale: 4.39 (sept, HFIP).

10.7.3.6 *p*-*exo*-2-Norbornyloxybenzonitril, *p*-CN

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.40-8.52 (m), 8.31 (d, *J* = 1.7 Hz), 8.01 (s), 7.83 (s), 7.40 (d, *J* = 9.0 Hz), 6.60-7.21 (m), 6.40 (sept, ³J_{H,F} = 6.4 Hz, HFIP-Imidat), 3.25-4.30 (m + 4.14 (dd, *J* = 5.7, 2.6 Hz)), 2.10-2.57 (m), 1.34-1.94 (m), 0.77-1.34 (m).

Weitere Signale: 4.38 (sept, HFIP).

10.7.3.7 *p*-*tert*-Butoxybenzonitril

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.42 (d, J = 11.7 Hz), 8.29 (d, J = 2.0 Hz), 7.81 (dd, J = 8.7 Hz, 5.3 Hz), 7.71 (d, J = 8.8 Hz), 7.55 (XX', $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.7 Hz), 7.36 (d, J = 8.7 Hz), 7.11-7.21 (m), 6.94-7.02 (m), 6.74-6.94 (m), 5.30 (s), 4.81-4.85 (m), 3.50 (s), 3.41 (s), 3.23 (s), 2.65 (s), 2.19 (s), 0.74-1.69 (m + 1.28 (s)).

Weitere Signale: 4.40 (sept, HFIP).

10.8. Nanosekunden-Laserflash-Photolyse

Sofern nicht anders vermerkt, erfolgte die Aufnahme der Messdaten am LFP-Spektrometer hochauflösend (Option *HighRes*) sowie mit der maximalen Anzahl von Datenpunkten bei Oszilloskop und Software (jeweils 10.000). Die Apertur/Blenden wurden standardmäßig auf 0.9 mm eingestellt. Die tatsächliche Energie der Laserpulse wurde näherungsweise ausgehend von den Daten in **Tabelle 210** anhand der von der Software angezeigten relativen Laserenergie (RLE) ermittelt. Die angegebenen Werte für die Leistung wurden mithilfe eines externen Leistungsmessgerätes vor der Probenkammer des LFP-Spektrometers bestimmt.^{xv}

Tabelle 210: mithilfe eines *power meters* bestimmte Laserleistung bei Variation des LSD

laser sync delay (LSD)	$\lambda_{\text{exc.}} = 266 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{exc.}} = 355 \text{ nm}$	
	RLE	P[W]	RLE	P[W]
255	14	0,46	55	0,58
280	9,3	0,28	44	0,4
300	5,4	0,12	30	0,26
340	1,5	0,02	10	0,1

10.8.1 Photoprotonierung von TMB

Eine Lösung von TMB (3.50 mg, 0.02 mmol) in HFIP (2 mL, 100 mL/mmol) wurde in einer Laser-Rechteckquarzküvette mit einer Schichtdicke von $d = 1 \text{ cm}$ bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc.}} = 266 \text{ nm}$ (Nd:YAG, 4. Harmonische, $E_{\text{exc}} \approx 0.5 \text{ W}$) beschossen.

(1)

Es wurde ein transientes Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich von 280-425 nm aufgenommen. Die Messung erfolgte in 15-nm-Schritten mit einer Zeitauflösung von 100 ns/div (x) und einem Spannungs-Messintervall von 10 mV/div (y). Jeder Messpunkt wurde durch Mittelwertbildung aus 8 Einzelmessungen erhalten (8 *average shots*).

Tabelle 211: experimentell bestimmtes Absorptionsmaximum und Literaturangaben

	$\lambda_1 \text{ [nm]}$	$\lambda_2 \text{ [nm]}$
gemessen	345-350	k.A.
Literaturwert ¹⁶⁰	345	250

(2)

Bei 345 nm ($\lambda_{\text{max},1}$) wurde eine zweidimensionale zeitaufgelöste Messung durchgeführt. Dazu wurden 16 Einzelmessungen bei einer Auflösung von 400 ns/div (x) und 10 mV/div (y) gemittelt.

^{xv} gemessen von J. Rehbein (2016)

Die graphische Darstellungen der Ergebnisse beider Experimente finden sich in Abschnitt 4.10.1.1 und werden dort diskutiert.

10.8.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift: LFP der Oxadiazoline in Gegenwart von TMB zur Aufnahme transienter Absorptionsspektren

1 mL einer Lösung von Oxadiazolin (1.5 mmol/L) und TMB (1.36 mol/L) in HFIP wurde in einer Laser-Rechteckquarzküvette mit einer Schichtdicke von $d = 1$ cm bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc.}} = 355$ nm (Nd:YAG, 3. Harmonische, $E_{\text{exc.}} \approx 0.6$ W) beschossen. Es wurde ein transientes Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich von 380-620 nm aufgenommen. Die Messung erfolgte in 10-nm-Schritten mit einer Zeitauflösung von 200 ns/div (x) und einem Spannungs-Messintervall von 20 mV/div (y). Jeder Messpunkt wurde durch Mittelwertbildung aus 8 Einzelmessungen erhalten (8 *average shots*).

Die graphischen Darstellungen der gemessenen transienten Absorptionsspektren finden sich in Abschnitt 4.10.1.2 und werden dort diskutiert.

10.8.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift: LFP der Oxadiazoline in Gegenwart von TMB zur Untersuchung der kinetischen Eigenschaften

Zunächst wurde eine Stammlösung des Oxadiazolin-*precursors* ($c = 0.1$ mol/L) in HFIP bzw. TFE hergestellt. Dazu wurden 0.1 mmol des Oxadiazolins genau eingewogen und im jeweiligen Lösungsmittel (10 mL, 100 mL/mmol) gelöst. Ein Aliquot (1 mL) der Stammlösung wurde entnommen, in eine vierseitige LFP-Quarzküvette mit einer Schichtdicke von $d = 1$ cm überführt und eine exakt abgewogene Menge TMB (200 mg, 1.19 mmol) hinzugegeben.

Es wurden jeweils Messungen bei zwei verschiedenen Wellenlängen durchgeführt, die anhand der zuvor aufgenommenen transienten Absorptionsspektren (vgl. 10.8.2) ausgewählt wurden (siehe **Tabelle 212**).

Tabelle 212: für die zeitaufgelösten Messungen mit den Oxadiazolinen **116** und **132** ausgewählte Wellenlängen

	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]
Norbornyl-Oxadiazolin 116	425	515
Adamantyl-Oxadiazolin 132	430	520

Dabei wurde eine Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc.}} = 355$ nm (Nd:YAG, 3. Harmonische, $E_{\text{exc.}} \approx 0.6$ W) verwendet. Es wurde mit einer Zeitauflösung von 200 ns/div (x) und einem Spannungs-Messintervall von 20 mV/div (y) als Messparameter gearbeitet. Jede Kurve wurde durch Mittelwertbildung aus 8 Einzelmessungen erhalten (8 *average shots*).

Pro Experiment wurden ausgehend von der Stammlösung drei separate Probenlösungen hergestellt und vermessen. Mit jeder Probenlösung wurden zudem drei Wiederholungsmessungen durchgeführt. Dabei wurde jeweils in der Reihenfolge $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_1, \lambda_2, \dots$ gemessen.

Die erhaltenen kinetischen Kurven wurden anschließend mithilfe monoexponentieller Funktionen angepasst. Die so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind in **Tabelle 38** und **Tabelle 39** in Abschnitt 4.10.1.2 aufgeführt.

10.8.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift: LFP der Oxadiazoline in Gegenwart von TMB bei Variation der Laserenergie

Probenpräparation und LFP-Messung erfolgten unter denselben Bedingungen wie unter 10.8.3 beschrieben. Es wurden pro Experiment jeweils 4 Einzelmessungen gemittelt (4 *average shots*). Für jedes Einzelexperiment wurde eine neue Probenlösung hergestellt.

Die relative Laserenergie wurde durch Einstellung des *laser sync delay* (LSD) variiert. In **Tabelle 213** ist die gemessene relative Laserenergie (RLE) in Abhängigkeit dieses Parameters aufgetragen.

Tabelle 213: gemessene relative Laserenergie (RLE) in Abhängigkeit des *laser sync delay* bei systematischer Variation

Probe	Laser Sync Delay (LSD)	Relative Laserenergie (RLE)*
1	255 (Standard)	53-55
2	270	44-53
3	285	36-45
4	300	28-36
5	315	22-28
6	330	16-22
7	345	10-14

*der angezeigte Wert für die RLE schwankt im Verlauf des Experiments, es wird daher ein Bereich angegeben

Die Auswertung der erhaltenen Messdaten samt graphischer Darstellung findet sich in Abschnitt 4.10.1.3.

10.8.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift: LFP der Oxadiazoline zur Untersuchung des Diazospektralbereichs

Eine Probenlösung des Oxadiazolin-*precursors* in HFIP ($c = 1.5 \text{ mmol/L}$) wurde mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc.}} = 355 \text{ nm}$ (Nd:YAG, 3. Harmonische, $E_{\text{exc.}} \approx 0.6 \text{ W}$) beschossen.

Es wurde ein transientes Absorptionsspektrum im Bereich von 240-320 nm mit einer Schrittweite von 10 nm aufgenommen. Dabei wurde mit einer Zeitauflösung von 400 ns/div (x), einem Spannungs-Messintervall von 20 mV/div (y) und einer Apertur von 1.0 mm als Messparameter

gearbeitet. Es wurden pro Datenpunkt jeweils entweder 4 oder 8 Einzelmessungen gemittelt (4 bzw. 8 *average shots*).

Die graphischen Darstellungen der gemessenen transienten Absorptionsspektren finden sich in Abschnitt 4.10.1.4 und werden dort diskutiert.

10.8.6 LFP des Bornyl-Oxadiazolins in Abwesenheit von TMB

Aufgrund des im Zuge der statischen Photolyse-Experimente identifizierten allylischen Reaktionsproduktes Phellandryl **57** als mögliches UV-detektierbares Intermediat wurde das Bornyl-Oxadiazolin **117** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (vgl. **Tabelle 214**) in Abwesenheit von TMB mittels 266 nm-LFP untersucht.

Stammlösungen (42 mM) wurden entsprechend **Tabelle 214** hergestellt. Pro Experiment wurde ein 2 mL-Aliquot entnommen und in eine LFP-Quarzküvette überführt. Die Probenlösung wurde mit Laserpulsen der Wellenlänge $\lambda_{\text{exc.}} = 266$ nm (Nd:YAG, 4. Harmonische, LSD = 275, RLE ≈ 7 , $E_{\text{exc.}} \approx 0.3$ W) angeregt, zeitaufgelöste Absorptionsspektren wurden im Bereich von 280-450 nm mit Messintervallen von 5 nm aufgenommen. Zusätzlich wurden zweidimensionale kinetische Messungen bei $\lambda_{\text{obs.}} = 330$ nm durchgeführt. Auflösung sowie die Anzahl der zur Mittelwertbildung genutzten Einzelmessungen (*average shots*) wurde bei Wiederholungsexperimenten variiert.

Kontrollexperimente erfolgten unter denselben Bedingungen zudem mit dem Norbornyl-Analogon **116**.

Tabelle 214: Versuchsbedingungen für die Messung zeitaufgelöster transienter Spektren mittels LFP von Bornyl-Oxadiazolin **117**

	Reaktionsbedingungen c[Prec.] = 42 mmol/L	λ_{exc} [nm]
1	HFIP, destilliert	266
2	HFIP, trocken (über Molsieb 3Å)	266
3	ACN	266
4	ACN + TFA	266
5	HFIP : ACN (4 : 1)	266

Die Auswertungen und graphischen Darstellungen der Messergebnisse finden sich in Abschnitt 4.10.1.5 und werden dort diskutiert.

10.8.7 LFP des benzylierten Norbornyl-Oxadiazolins (**121**)

Zur Herstellung der Stammlösung wurde das Oxadiazolin **121** (26.2 mg, 0.10 mmol) in HFIP (2 mL, 20 mL/mmol) gelöst. Ein Aliquot der Lösung (200 μ L) wurde entnommen und mit HFIP auf 10 mL verdünnt ($c(\text{Probenlsg.}) = 1$ mM).

Die Anregung der Probenlösungen erfolgte im LFP-Spektrometer mit Anregungspulsen der Wellenlänge $\lambda_{\text{exc.}} = 266$ nm (Nd:YAG, 4. Harmonische, $E_{\text{exc.}} \approx 0.5$ W). Es wurden transiente Spektren im Bereich von 270-400 nm bei einer Apertur von 1.0 mm aufgenommen, kinetische Messungen

wurden bei 325 nm durchgeführt. Auflösung sowie die Anzahl der zur Mittelwertbildung genutzten Einzelmessungen (*average shots*) wurde bei Wiederholungsexperimenten variiert.

Die Experimente wurden unter identischen Bedingungen mit Methylbenzoat **127** wiederholt, zudem wurden Kontrollexperimente mit dem Lösungsmittel durchgeführt.

10.8.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift: LFP der Norbornyl-Phenylether

Es wurde eine Stammlösung (10 mM) des Phenylethers in HFIP hergestellt. Ein Aliquot dieser Stammlösung wurde entnommen (10 μL) und durch Zugabe von HFIP (990 μL) um den Faktor 10 verdünnt. Die so erhaltene Probenlösung wurde im LFP-Spektrometer mit Anregungspulsen der Wellenlänge $\lambda_{\text{exc.}} = 266 \text{ nm}$ (Nd:YAG, 4. Harmonische, $E_{\text{exc.}} \approx 0.5 \text{ W}$) beschossen.

Es wurden zeitaufgelöste Absorptionsspektren im Bereich von 270-450 nm aufgenommen. Die Messung erfolgte in Intervallen von 5 oder 10 nm bei einer Zeitauflösung von 200 ns/div (x) und einem Spannungs-Messintervall von 10 mV/div (y). Jeder Messpunkt wurde durch Mittelwertbildung aus 4 Einzelmessungen erhalten (4 *average shots*). Bei höheren Wiederholungszahlen wurde im Messverlauf eine Verfärbung der Probenlösung beobachtet.

Kontrollexperimente mit dem Lösungsmittel erfolgten unter identischen Versuchsbedingungen.

Literaturverzeichnis

- (1) Rehbein, J.; Wulff, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (50), 6931–6943.
- (2) Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3* (2), 107–115.
- (3) Wigner, E. *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *34*, 29–41.
- (4) Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. **1984**, *35*, 159–189.
- (5) López, J. G.; Vayner, G.; Lourderaj, U.; Addepalli, S. V.; Kato, S.; DeJong, W. A.; Windus, T. L.; Hase, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (32), 9976–9985.
- (6) Doubleday, C.; Li, G.; Hase, W. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4* (2), 304–312.
- (7) Yamataka, H. *Adv. Phys. Org. Chem.* **2010**, *44* (C), 173–222.
- (8) Klippenstein, S. J.; Pande, V. S.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (2), 528–546.
- (9) Carpenter, B. K. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25* (11), 520–528.
- (10) Carpenter, B. K. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *56* (1), 57–89.
- (11) Collins, P.; Carpenter, B. K.; Ezra, G. S.; Wiggins, S. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139* (15).
- (12) Carpenter, B. K. *Reactive Intermediate Chemistry* **2004**, John Wiley & Sons, Inc., 926–957.
- (13) Jiménez-Osés, G.; Liu, P.; Matute, R. A.; Houk, K. N. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53* (33), 8664–8667.
- (14) Doubleday, C.; Suhrada, C. P.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (1), 90–94.
- (15) Akimoto, R.; Tokugawa, T.; Yamamoto, Y.; Yamataka, H. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (8), 4073–4078.
- (16) Martin Birney, D. *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14* (15), 1658–1668.
- (17) Oyola, Y.; Singleton, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (9), 3130–3131.
- (18) Bogle, X. S.; Singleton, D. A. *Org. Lett.* **2012**, *14* (10), 2528–2531.
- (19) Mikosch, J.; Trippel, S.; Eichhorn, C.; Otto, R.; Lourderaj, U.; Zhang, J. X.; Hase, W. L.; Weidemüller, M.; Wester, R. *Science* **2008**, No. 319, 183–186.
- (20) Sun, L.; Song, K.; Hase, W. L. *Science (80-.)*. **2002**, *296* (5569), 875–878.
- (21) Chen, Z.; Nieves-Quinones, Y.; Waas, J. R.; Singleton, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (38), 13122–13125.
- (22) Merrer, D. C.; Rablen, P. R. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (5), 1630–1635.
- (23) Xu, L.; Doubleday, C. E.; Houk, K. N. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (15), 2746–2748.
- (24) Xu, L.; Doubleday, C. E.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (44), 17848–17854.

- (25) Gonzalez-James, O. M.; Kwan, E. E.; Singleton, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (4), 1914–1917.
- (26) Xu, L.; Doubleday, C. E.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (9), 3029–3037.
- (27) Wang, Z.; Hirschi, J. S.; Singleton, D. A. NIH Public Access. **2010**, *48* (48), 9156–9159.
- (28) Black, K.; Liu, P.; Xu, L.; Doubleday, C.; Houk, K. N. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109* (32), 12860–12865.
- (29) Törk, L.; Jiménez-Osés, G.; Doubleday, C.; Liu, F.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (14), 4749–4758.
- (30) Siebert, M. R.; Zhang, J.; Addepalli, S. V.; Tantillo, D. J.; Hase, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (21), 8335–8343.
- (31) Hong, Y. J.; Tantillo, D. J. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (2), 104–111.
- (32) Hong, Y. J.; Tantillo, D. J. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8* (20), 4589.
- (33) Weitman, M.; Major, D. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (18), 6349–6360.
- (34) Wester, R.; Stei, M.; Meyer, J.; Michaelsen, T.; Carrascosa, E. *Chem. Sci.* **2017**, *9* (3), 693–701.
- (35) Blotevogel, J.; Rappé, A. K.; Mayeno, A. N.; Sale, T. C.; Borch, T. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52* (17), 9845–9850.
- (36) Carpenter, B. K. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (9), 7265–7286.
- (37) Ess, D. H.; Wheeler, S. E.; Iafe, R. G.; Xu, L.; Çelebi-Ölçüm, N.; Houk, K. N. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (40), 7592–7601.
- (38) Rehbein, J.; Carpenter, B. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (47), 20906.
- (39) Schreiner, Peter R.; Reisenauer, Hans Peter; Ley, David; Gerbig, Dennis; Wu, Chia-Hua; Allen, W. D. *Science* **2011**, *332*, 1300–1304.
- (40) Campos, R. B.; Tantillo, D. J. *Chem* **2019**, *5* (1), 227–236.
- (41) Hare, S. R.; Pemberton, R. P.; Tantillo, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (22), 7485–7493.
- (42) Yamataka, Hiroshi; Sato, Makoto; Hasegawa, Hiroto; Ammal, S. C. *Faraday Discuss.* **2010**, *145*, 9–14.
- (43) Katori, T.; Itoh, S.; Sato, M.; Yamataka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (10), 3413–3422.
- (44) Yamamoto, Y.; Hasegawa, H.; Yamataka, H. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (11), 4652–4660.
- (45) Katayama, M.; Sasagawa, K.; Yamataka, H. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25* (8), 680–685.
- (46) Itoh, S.; Yoshimura, N.; Sato, M.; Yamataka, H. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (20), 8294–8299.
- (47) Tagawa, Kohei; Sasagawa, Keita; Wakisaka, Ken; Monjiyama, Shunsuke; Katayama, Mika; Yamataka, H. **2014**, *87* (1), 119–126.
- (48) Plata, R. E.; Singleton, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (11), 3811–3826.

- (49) Toma, L.; Romano, S.; Quadrelli, P.; Caramella, P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42* (30), 5077–5080.
- (50) Caramella, P.; Quadrelli, P.; Toma, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (7), 1130–1131.
- (51) Villar López, R.; Faza, O. N.; Silva López, C. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (9), 4758–4765.
- (52) Hamaguchi, M.; Nakaishi, M.; Nagai, T.; Nakamura, T.; Abe, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (43), 12981–12988.
- (53) Nummela, J. A.; Carpenter, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (29), 8512–8513.
- (54) Carpenter, B. K. *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16* (11), 858–868.
- (55) Reyes, M. B.; Carpenter, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (7), 1641–1642.
- (56) Reyes, M. B.; Carpenter, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (41), 10163–10176.
- (57) Carpenter, B. K. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1998**, *37* (24), 3340–3350.
- (58) Samanta, D.; Rana, A.; Schmittel, M. *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (6), 2368–2376.
- (59) Christianson, D. W. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3412–3442.
- (60) Tantillo, D. J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (8), 2847.
- (61) Tan, W.; Bartram, S.; Boland, W. *Plant. Cell Environ.* **2018**, *41* (1), 39–49.
- (62) Ueberbacher, B. T.; Hall, M.; Faber, K. *Nat. Prod. Rep.* **2012**, *29* (3), 337.
- (63) Banthorpe, D. V.; Charlwood, B. V.; Francis, M. J. O. *Chem. Rev.* **1972**, *72* (2), 115–155.
- (64) Major, D. T.; Weitman, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (47), 19454–19462.
- (65) Hong, Y. J.; Tantillo, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (23), 7999–8015.
- (66) Scholz, F.; Himmel, D.; Heinemann, F. W.; Schleyer, P. v. R.; Meyer, K.; Krossing, I. *Science* **2013**, *341*, 62–64.
- (67) Moss, R. A. *J. Phys. Org. Chem.* **2014**, *27* (5), 374–379.
- (68) Winstein, S.; Trifan, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (5), 1154–1160.
- (69) Brown, H. C. *The Nonclassical Ion Problem* **1977**, Springer.
- (70) Brown, H. C. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54* (10), 1783–1796.
- (71) Brown, Herbert C.; Chloupek, Frank J.; Rei, M.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, No. 4, 1963–1965.
- (72) Schreiner, P. R.; Schleyer, P. von R.; Schaefer, H. F. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (13), 4216–4228.
- (73) Gibson, Q. H. *Methods in Enzymology* **1969**, *16*, 187–228.
- (74) Roder, H.; Maki, K.; Cheng, H.; Shastry, M. C. R. **2004**, *34*, 15–27.
- (75) Ammer, J.; Mayr, H. *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26* (12), 956–969.

- (76) Hatanaka, Koji; Tsuboi, Yasuyuki; Fukumura, Hiroshi; Masuhara, H. *J Phys Chem B* **2002**, *106*, 3049–3060.
- (77) Greetham, G. M.; Sole, D.; Clark, I. P.; Parker, A. W.; Pollard, M. R.; Towrie, M. *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83* (10).
- (78) Scaiano, J. C. **2004**, 847–871.
- (79) Lednev, I. K.; Ye, T.; Hester, R. E.; Moore, J. N. **1996**, *3654* (96), 13338–13341.
- (80) Fielding, H. H.; Worth, G. A. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *47*, 309–321.
- (81) Berezin, M. Y.; Achilefu, S. **2010**, *0701*, 2641–2684.
- (82) Kozich, V.; Werncke, W.; Dreyer, J.; Brzezinka, K.; Rini, M.; Kummrow, A.; Elsaesser, T. *J. Chem. Phys.* **2003**, *117*, 719–726.
- (83) Stannard, P. R.; Gelbart, W. M. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3592–3599.
- (84) Nesbitt, D. J.; Field, R. W. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12735–12756.
- (85) Ferré, N.; Filatov, M.; Huix-Rotllant, M. *Density- Functional Methods for Excited States, Topics in Current Chemistry* **368**, **2016**, Springer.
- (86) Tantillo, D. J. *Nat. Prod. Rep.* **2011**, *28* (6), 1035.
- (87) Das, P. K. *Chem. Rev.* **1993**, *93* (1), 119–144.
- (88) Kirmse, W.; Krzossa, B.; Steenken, S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37* (8), 1197–1200.
- (89) Steenken, S.; Ashokkumar, M.; Maruthamuthu, P.; McClelland, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (46), 11925–11931.
- (90) Bolton, J. L.; McClelland, R. *Can. J. Chem.* **1989**, *67* (7), 1139–1143.
- (91) Pezacki, J. P.; Shukla, D.; Lusztyk, J.; Warkentin, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (28), 6589–6598.
- (92) McClelland, R. A. *Reactive Intermediate Chemistry* **2004**, John Wiley & Sons, Inc., 4–40.
- (93) Bartl, J.; Mayr, H.; Steenken, S.; McClelland, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (19), 6918–6928.
- (94) Kropp, P. J.; Adkins, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (7), 2709–2717.
- (95) Warkentin, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, No. 14, 2161–2169.
- (96) Fushitani, M. *Annu. Reports Sect. "C" Physical Chem.* **2008**, *104*, 272.
- (97) Khitrova, G.; Berman, P. R.; Sargent, M. *J. Opt. Soc. Am. B* **1988**, *5* (1), 160.
- (98) Lima, M.; Candelaresi, M.; Foggi, P. *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44* (10), 1470–1477.
- (99) Mieusset, J. L.; Billing, P.; Abraham, M.; Arion, V. B.; Brecker, L.; Brinker, U. H. *European J. Org. Chem.* **2008**, No. 31, 5336–5345.
- (100) Hoffmann, R. W.; Luthardt, J.; A-, T. P. **1968**, *3871*, 3861–3871.

- (101) Czardybon, W.; Warkentin, J.; Werstiuk, N. H. *J. Org. Chem.* **2005**, No. 3, 8431–8436.
- (102) Warkentin, J.; MacAlpine, G. A.; Yeung, D. W. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 1962–1964.
- (103) Majchrzak, M. W.; Bekhazi, M.; Tse-Sheepy, I.; Warkentin, J. *J. Org. Chem.* **1989**, 54 (8), 1842–1845.
- (104) Pezacki, J. P.; Wagner, B. D.; Lew, C. S. Q.; Ls, C.; Ka, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 7863 (14), 1789–1790.
- (105) Zimmerman, H. E.; Somasekhara, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85 (7), 922–927.
- (106) DeCosta, D. P.; Bennett, A.; Pincock, A. L.; Pincock, J. A.; Stefanova, R. *J. Org. Chem.* **2000**, 65 (13), 4162–4168.
- (107) Uno, B.; Iwamoto, T.; Okumura, N. *J. Org. Chem.* **1998**, 9794–9800.
- (108) Houser, J.; Chen, M.-C. *Chem. Comm.* **1970**, 1447–1448.
- (109) Pincock; Pincock. *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 1237–1252.
- (110) Ruane, P. H.; McClelland, R. A.; Frank, A.; Steenken, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, No. 3, 43–48.
- (111) SciFinder Datenbank, zu finden unter: www.scifinder.cas.org (abgerufen am 24.01.2018).
- (112) Corminboeuf, C.; Tran, F.; Weber, J. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, 762 (1–3), 1–7.
- (113) Mardirossian, N.; Head-Gordon, M. *Mol. Phys.* **2017**, 115 (19), 2315–2372.
- (114) Lewars, E. *Computational Chemistry - Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*; Kluwer Academic Publishers, **2004**.
- (115) Boeyens, J. C. A.; Comba, P. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 212 (1), 3–10.
- (116) Friesner, R. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, 102 (19), 6648–6653.
- (117) Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. *Chem. Rev.* **2012**, 112 (1), 289–320.
- (118) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (7), 5648–5652.
- (119) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37 (2), 785–789.
- (120) Mennucci, B. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2 (3), 386–404.
- (121) Barone, Vincenzo; Improta, Roberto; Rega, N. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41 (5), 605–616.
- (122) SCRF | Gaussian.com <http://gaussian.com/scrf/> (accessed Feb 15, 2018).
- (123) J. Tomasi; B. Mennucci; R. Cammi *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2999–3094.
- (124) Gaussian09 Software, zu finden unter: www.gaussian.com
- (125) Kühne, T. D. *Chemical Physics* **2012**, No. 1, 1–13.
- (126) BOMD | Gaussian.com <http://gaussian.com/bomd/> (accessed Feb 15, 2018).
- (127) Rezaei, K.; Jenab, E.; Temelli, F. *Critical Reviews in Biotechnology* **2008**, 8551.

- (128) Pocker, Y. *Cell. Mol. Life Sci.* **2000**, *57*, 1008–1017.
- (129) Grajek, W. *Enzyme Microb. Technol.* **1987**, *9*, 5–9.
- (130) Sage, C. R.; Rutenber, E. E.; Stout, T. J.; Stroud, R. M. *Biochemistry* **1996**, *179* (127), 16270–16281.
- (131) Bekhazi, M.; Risbood, P. a; Warkentin, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (17), 5675–5679.
- (132) Warkentin, J. *Synthesis* **1970**, 279–286.
- (133) Harrison, M. J.; Norman, R. O. C.; Gladstone, W. A. F. *J. Chem. Soc.* **1967**, 735–739.
- (134) Iffland, D. C.; Salisbury, L.; Schafer, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (3), 747–749.
- (135) Bekhazi, M.; Warkentin, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (9), 2473–2474.
- (136) Knittel, Peter; Warkentin, J. *Can. J. Chem.* **1975**, *1* (6), 2–6.
- (137) Békhazi, M.; Warkentin, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (5), 1289–1292.
- (138) Jerkunica, J. M.; Borcic, S.; Sunko, D. E. Paige, S. B., Frost, S. D. W., Gibson, M. A., Jones, J. H., Shankar, A., Switzer, W. M., Goldberg, T. L. *Tetrahedron Lett.* **1965**, *49*, 4465–4467.
- (139) Marshall, J. L.; Walter, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *6938* (1967), 6358–6362.
- (140) Tidwell, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *376* (1965), 1448–1449.
- (141) Heindel, Ned D.; Kennewell, P. D. *J. Org. Chem.* **1970**, *35* (1), 80–83.
- (142) Lammertsma, K.; Prasad, B. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (2), 642–650.
- (143) Ortep 3 Software, <https://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/ortep/index.html> (accessed Jan 14, **2019**).
- (144) Karton, A.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2015**, *36* (9), 622–632.
- (145) Sousa, S. F.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J. *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 10439–10452.
- (146) Yu, L. J.; Sarrami, F.; O'Reilly, R. J.; Karton, A. *Chem. Phys.* **2015**, *458*, 1–8.
- (147) Chachiyo, T.; Rodriguez, J. H. A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (9).
- (148) Abate, B. A.; Peralta, J. E. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *590*, 227–230.
- (149) Zhao, Y.; González-Garda, N.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (9), 2012–2018.
- (150) Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (14), 2715–2719.
- (151) Kirmse, Wolfgang; Söllenhömer, F. *Angew. Chemie* **1989**, *101* (12), 1728–1730.
- (152) Ammer, J.; Mayr, H. *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 59–63.
- (153) Burdisso, M.; Gandolfi, R.; Toma, L.; Obertib, R.; Pavia, U.; Taramelli, V. *Tetrahedron* **1991**, *47* (33), 6725–6736.
- (154) Salvo, A. Di; David, M.; Crousse, B. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 118–124.

- (155) Dewick, P. M. *A Medicinal Natural Products: Biosynthetic Approach*, John Wiley & Sons, Ltd., **2002**.
- (156) Agosta, W. C.; Herron, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (25), 7025–7030.
- (157) Pezacki, J. P. *Dissertation* **1998**.
- (158) Sander, W.; Bucher, G.; Wierlacher, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1583–1621.
- (159) Werstiuk, N. H.; Casal, H. L.; Scaiano, J. C. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2391–2392.
- (160) Steenken, Steen; McClelland, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9648–9649.
- (161) Pezacki, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, supporting information.
- (162) Hart, E. J.; Boag, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (21), 4090–4095..
- (163) Shi, X.; Long, F. H.; Lu, H.; Eisenthal, K. B. *J. Phys. Chem.* **1995**, 6917–6922.
- (164) Klee, S.; Gericke, K. H.; Gölzenleuchter, H.; Comes, F. J. *Chem. Phys.* **1989**, *139* (2–3), 415–425.
- (165) Lindquist, Lars; Czochralska, Barbara; Grigorov, I. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *119* (6), 494–498.
- (166) McManus, S. *Organic Reactive Intermediates*, Elsevier, **1973**, 224.
- (167) Cattell, R. B. *Multivariate Behav. Res.* **1966**, *1*, 245–276.
- (168) Ledesma, R. D.; Valero-Mora, P.; Macbeth, G. *Span. J. Psychol.* **2015**, *18* (2015), E11.
- (169) Borowski, P. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (15), 3866–3880.
- (170) Zarubin, D. P. *J. Non. Cryst. Solids* **2001**, *286* (1–2), 80–88.
- (171) Rosenfeld, D. C.; Shekhar, S.; Takemiya, A.; Utsunomiya, M.; Hartwig, J. F. *Org. Lett.* **2006**, *8* (19), 4179–4182.
- (172) Taylor, J. G.; Whittall, N.; Hii, K. K. *Chem. Commun.* **2005**, No. 40, 5103.
- (173) Tschan, M. J. L.; Thomas, C. M.; Strub, H.; Carpentier, J. F. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351* (14–15), 2496–2504.
- (174) Lajunen, Martti; Himottu, Marja; Tanskanen-Lehti, K. *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 515–520.
- (175) Li, X.; Ye, S.; He, C.; Yu, Z. X. *European J. Org. Chem.* **2008**, No. 25, 4296–4303.
- (176) Brown, Herbert C.; Kawakami, James H.; Liu, K.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *376* (1965), 5536–5538.
- (177) Arredondo, Y.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Synth. Commun.* **1996**, *26* (21), 3885–3895.
- (178) Overman, L. E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (10), 2901–2910.
- (179) Woon, D. E.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (2), 1358–1371.
- (180) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (2), 1007–1023.

- (181) Cramer, C. J. *Theo Chem. J. Mol. Struct.* **1996**, 370, 135–146.
- (182) Hartley, W. N. *Nature* **1905**, 72 (1875), 557–558.
- (183) Clar, E. *Tetrahedron* **1977**, 31, 2263–2271.
- (184) Bureš, F. *RSC Adv.* **2014**, 4 (102), 58826–58851.
- (185) Simões, R. G.; Agapito, F.; Diogo, H. P.; Minas Da Piedade, M. E. *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118 (46), 11026–11032.
- (186) Pincock, A. L.; Pincock, J. A.; Stefanova, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 3 (8), 9768–9778.
- (187) Benn, R.; Dreeskamp, H.; Schuchmann, H. P.; von Sonntag, C. *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **1979**, 34 (7), 1002–1009.
- (188) Aschi, M.; Attina, M.; Ricci, A. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1994**, 139 (C), 59–73.
- (189) Richard, J. P.; Jencks, W. P. *Reactions* **1984**, No. 4, 1383–1396.
- (190) Jagannadham, V. *Resonance* **2007**, June, 76–82.
- (191) Abraham, R. J.; Byrne, J. J.; Griffiths, L.; Perez, M. *Magn. Reson. Chem.* **2006**, 44 (5), 491–509.
- (192) Kamata, K.; Yonehara, K.; Nakagawa, Y.; Uehara, K.; Mizuno, N. *Nat. Chem.* **2010**, 2 (6), 478–483.
- (193) Harris, S. J.; Murdock, D.; Grubb, M. P.; Greetham, G. M.; Clark, I. P.; Ashfold, M. N. R. *Chemical Science* **2014**, 5, 707–714.
- (194) Hyland, C. Janet; O'Connor, C. J. *J.C.S Perkin II* **1973**, 2, 223–227.
- (195) Wodrich, M. D.; McKee, W. C.; Schleyer, P. V. R. *J. Org. Chem.* **2011**, 76 (8), 2439–2447.
- (196) Zipse, H. *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*; **2011**.
- (197) Pinner, A.; Klein, F. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1891**, 23, 2917–2919.
- (198) Canevari, V.; Fagnoni, M.; Bortolus, P.; Albini, A. *Chem. Sus. Chem.* **2011**, 4 (1), 98–103.
- (199) Da Silva, J. P.; Jockusch, S.; Turro, N. J. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, 8 (2), 210–216.
- (200) Wulff, B. R. Diplomarbeit, **2013**.
- (201) Wendeborn, S.; Nussbaumer, H.; Schaetzer, J.; Winkler, T. *Synlett* **2010**, 2010 (13), 1966–1968.
- (202) Berson, Jerome A.; Walia, Jasjit Singh; Remanick, Allen; Suzuki, Shigeto; Reynolds-Warnhoff, P.; Willner, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3986–3997.
- (203) Kotov, A. V.; Zarinskii, V. A. ; Bokina, V. M. *Seriya Khimicheskaya* **1968**, No. 6, 1217–1219.
- (204) More, J. D.; Finney, N. S. *A Org. Lett.* **2002**, 4 (17), 3001–3003.
- (205) Frigerio, M.; Santagostino, M.; Sputore, S. *A J. Org. Chem.* **1999**, 64 (12), 4537–4538.
- (206) Jiang, H.; Sun, T. Y.; Wang, X.; Xie, Y.; Zhang, X.; Wu, Y. D.; Schaefer, H. F. *A Org. Lett.* **2017**,

- 19 (24), 6502–6505.
- (207) Su, J. T.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 14146–14147.
- (208) Riley, L.; Frederick, J. *Imperial College London*, **1905**, 1875-1883.
- (209) Gui, Y.; Li, J.; Guo, C. S.; Li, X. L.; Lu, Z. F.; Huang, Z. Z. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350 (16), 2483–2487.
- (210) Huang, X.; Fu, D.; Xiong, R. *Crystal Growth & Design* **2008**, Vol. 8, No. 6, 1795–1797.
- (211) Meinwald, J.; Crandall, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88 (6), 1292–1301.
- (212) Tanida, Hiroshi; Hata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88 (18), 4289–4290.
- (213) Kirmse, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2002 (14), 2193–2256.
- (214) Gibson, Thomas; Erman, W. F. *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3028–3032.
- (215) Meinwald, Jerrold; Lewis, Arthus; Gassman, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 977–983.
- (216) Horner, L.; Spietschka, E. *Chem. Ber.* **1955**, 88(7), 934–939.
- (217) Wiberg, K. B.; Lowry, B. R.; Colby, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83 (19), 3998–4006.
- (218) Zimmerman, H. E.; Wang, P. *J. Org. Chem.* **2002**, 67 (26), 9216–9226.
- (219) Tidwell, T. T. *Ketenes II* **2006**, Wiley Interscience.
- (220) Gabedit 2.4.8 Software, zu finden unter: <http://gabedit.sourceforge.net/>.
- (221) GaussView5.0 Software, zu finden unter: www.gaussian.com.
- (222) Chemcraft 1.8, zu finden unter: www.chemcraftprog.com.
- (223) Origin 2018 Software, zu finden unter: www.originlab.com/2018.
- (224) Microsoft Excel 2010 Software, zu finden unter: products.office.com/en-us/microsoft-excel-2010.
- (225) SciEnPlot-1.3.6, zu finden unter: www.2Dscience.com.
- (226) CYLview (v1.0.561BETA) Software, zu finden unter: www.cylview.org.
- (227) GaussSum 3.0, zu finden unter: <http://gausssum.sourceforge.net/>.
- (228) TRAVIS Software, zu finden unter: <http://www.travis-analyzer.de/>.
- (229) Gaussian Keyword List, zu finden unter: www.gaussian.com/keywords.
- (230) Hong, Y. J.; Tantillo, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (6), 2450–2463.
- (231) Nyden, M. R.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **1981**, 75 (4), 1843–1862.
- (232) Petersson, G. A.; Tensfeldt, T. G.; Montgomery, J. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94 (9), 6091–6101.
- (233) Montgomery, J. A.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101 (7), 5900–

- 5909.
- (234) Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104* (7), 2598–2619.
- (235) Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (6), 2822–2827.
- (236) Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (15), 6532–6542.
- (237) Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89* (4), 2193–2218.
- (238) Parkinson, C. J.; Mayer, P. M.; Radom, L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, No. 11, 2305–2313.
- (239) Lösungsmittelparameter Hexafluoroisopropanol (HFIP), zu finden unter: https://www.chemours.com/FluoroIntermediates/en_US/assets/downloads/HFIP_TechSheet.pdf.
- (240) Fioroni, M.; Burger, K.; Mark, A. E.; Roccatano, D.; Sapienza, L.; Moro, P. A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 10967–10975.
- (241) Hashmi, A. S. K.; Grundl, M. A.; Nass, A. R.; Bats, J. W.; Naumann, F.; Bolte, M. *European J. Org. Chem.* **2001**, 2001 (24), 4705.
- (242) Ishii, Y.; Irifune, S.; Kibayashi, T.; Ogawa, M. *Synthesis* **1988**, 366–369.
- (243) OLEX2 Software, zu finden unter: <http://www.olexsys.org/> (accessed May 26, **2016**).
- (244) Gestis Stoffdatenbank, zu finden unter: <http://gestis.itrust.de/> (accessed Aug 7, **2018**).
- (245) Sigma Aldrich, zu finden unter: <https://www.sigmaaldrich.com/> (accessed Aug 7, **2018**).
- (246) Acros Organics, zu finden unter: <https://www.acros.com/> (accessed Aug 7, **2018**).
- (247) Claks Gefahrstoffdatenbank, zu finden unter: <https://www.chemie.uni-hamburg.de/claks/gefahrstoffe/index.php> (accessed Aug 7, **2018**).

Abbildungsnachweis

Die folgenden Abbildungen aus Abschnitt 1.1 wurden aus der angegebenen Literatur zitiert.

- [a] Abb. 1 Rehbein, J.; Wulff, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (50), 6931–6943.
- [b] Abb. 2 Rehbein, J.; Wulff, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (50), 6931–6943.; Yamataka, Hiroshi; Sato, Makoto; Hasegawa, Hiroto; Ammal, S. C. *Faraday Discuss.* **2010**, *145*, 9–14.
- [c] Abb. 3 Rehbein, J.; Wulff, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (50), 6931–6943.
- [d] Abb. 4 Rehbein, J.; Wulff, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (50), 6931–6943.; Itoh, S.; Yoshimura, N.; Sato, M.; Yamataka, H. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (20), 8294–8299.
- [e] Abb. 5 Rehbein, J.; Wulff, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (50), 6931–6943.; ; Yamataka, Hiroshi; Sato, Makoto; Hasegawa, Hiroto; Ammal, S. C. *Faraday Discuss.* **2010**, *145*, 9–14.; Tagawa, Kohei; Sasagawa, Keita; Wakisaka, Ken; Monjiyama, Shunsuke; Katayama, Mika; Yamataka, H. **2014**, *87* (1), 119–126.; Katayama, M.; Sasagawa, K.; Yamataka, H. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25* (8), 680–685.
- [f] Abb. 6 Rehbein, J.; Wulff, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (50), 6931–6943.; Tagawa, Kohei; Sasagawa, Keita; Wakisaka, Ken; Monjiyama, Shunsuke; Katayama, Mika; Yamataka, H. **2014**, *87* (1), 119–126.
- [g] Abb. 7 Rehbein, J.; Wulff, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (50), 6931–6943.; Merrer, D. C.; Rablen, P. R. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (5), 1630–1635.
- [h] Abb. 8 Rehbein, J.; Wulff, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (50), 6931–6943.; Caramella, P.; Quadrelli, P.; Toma, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (7), 1130–1131.
- [i] Abb. 9 Rehbein, J.; Wulff, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (50), 6931–6943.
- [j] Abb. 10 Rehbein, J.; Wulff, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (50), 6931–6943.; Nummela, J. A.; Carpenter, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (29), 8512–8513.
- [k] Abb. 11 Rehbein, J.; Wulff, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (50), 6931–6943.; Carpenter, B. K. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (9), 7265–7286.
- [l] Abb. 12 Rehbein, J.; Wulff, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (50), 6931–6943.; Carpenter, B. K. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (9), 7265–7286.
- [m] Abb. 13 Rehbein, J.; Wulff, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (50), 6931–6943.; Samanta, D.; Rana, A.; Schmittel, M. *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (6), 2368–2376.
- [n] Abb. 14 Rehbein, J.; Wulff, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (50), 6931–6943.; Samanta, D.; Rana, A.; Schmittel, M. *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (6), 2368–2376.

Die Reproduktion der genannten Abbildungen im Rahmen der Dissertation erfolgt im Einklang mit den Urheberrechtsbestimmungen des Verlages für Autoren, siehe dazu:

[1] <https://www.elsevier.com/about/policies/copyright/personal-use>;

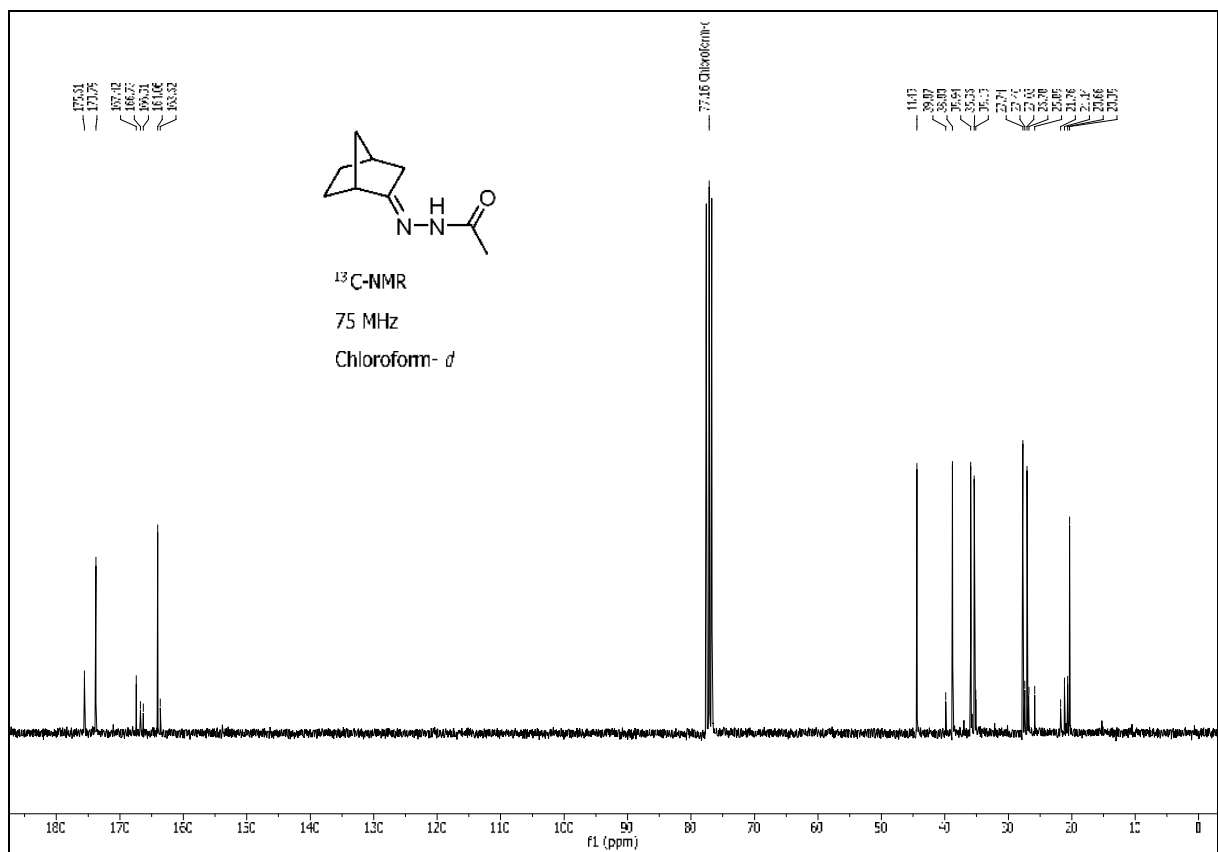
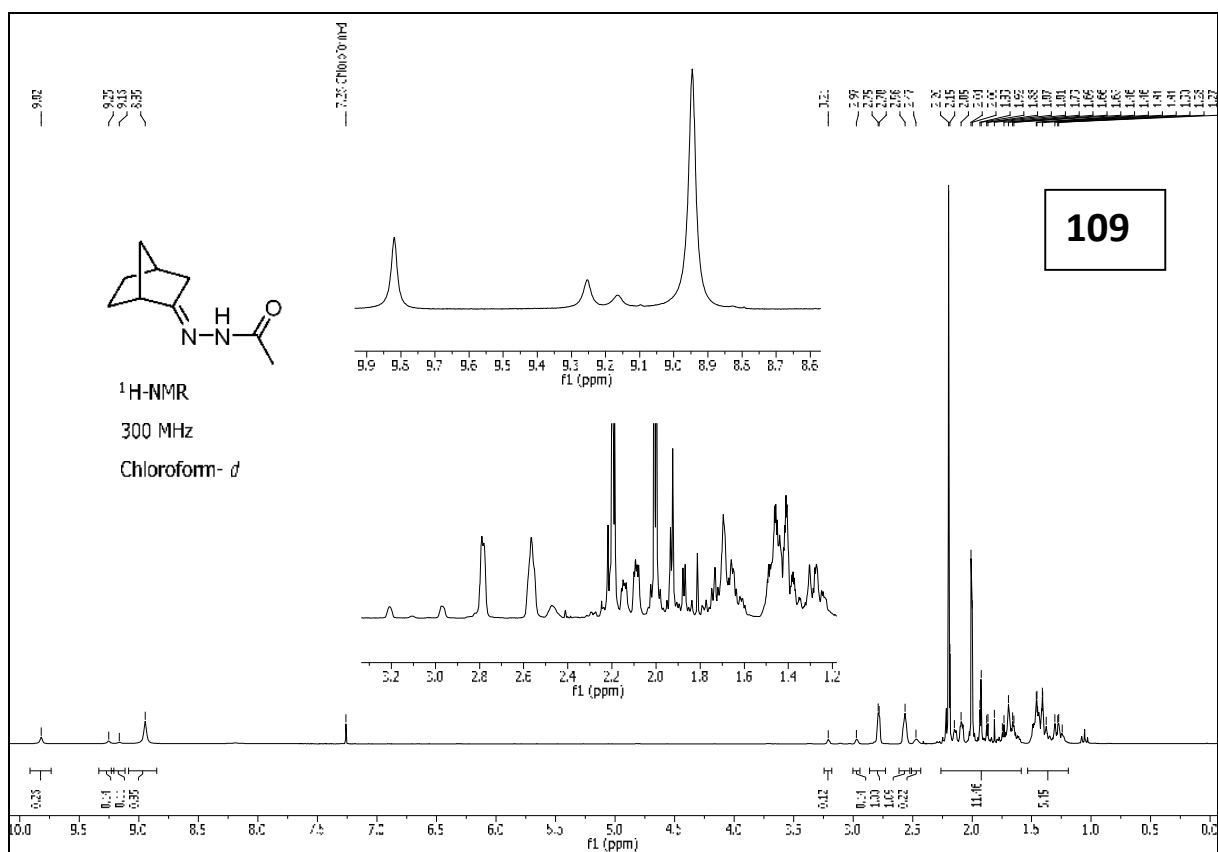
[2] <https://www.elsevier.com/about/policies/copyright/permissions>;

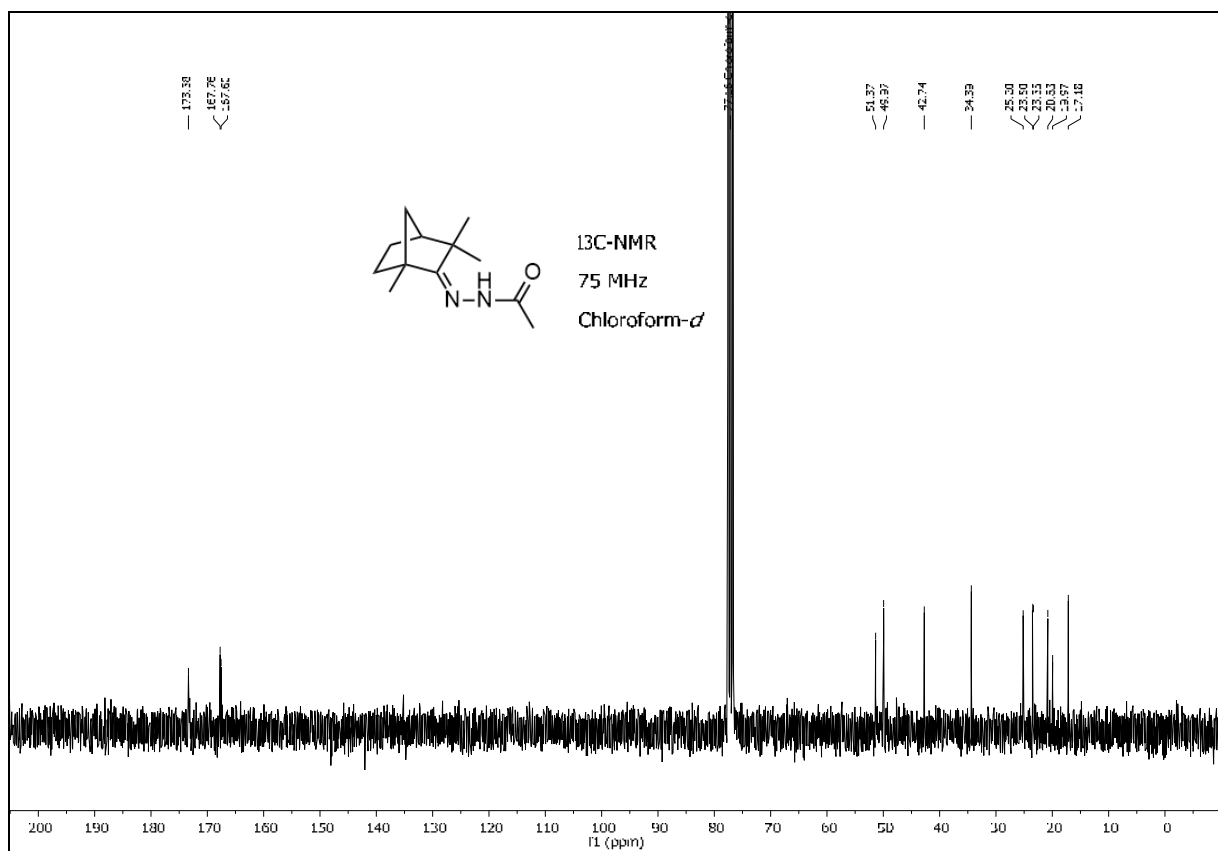
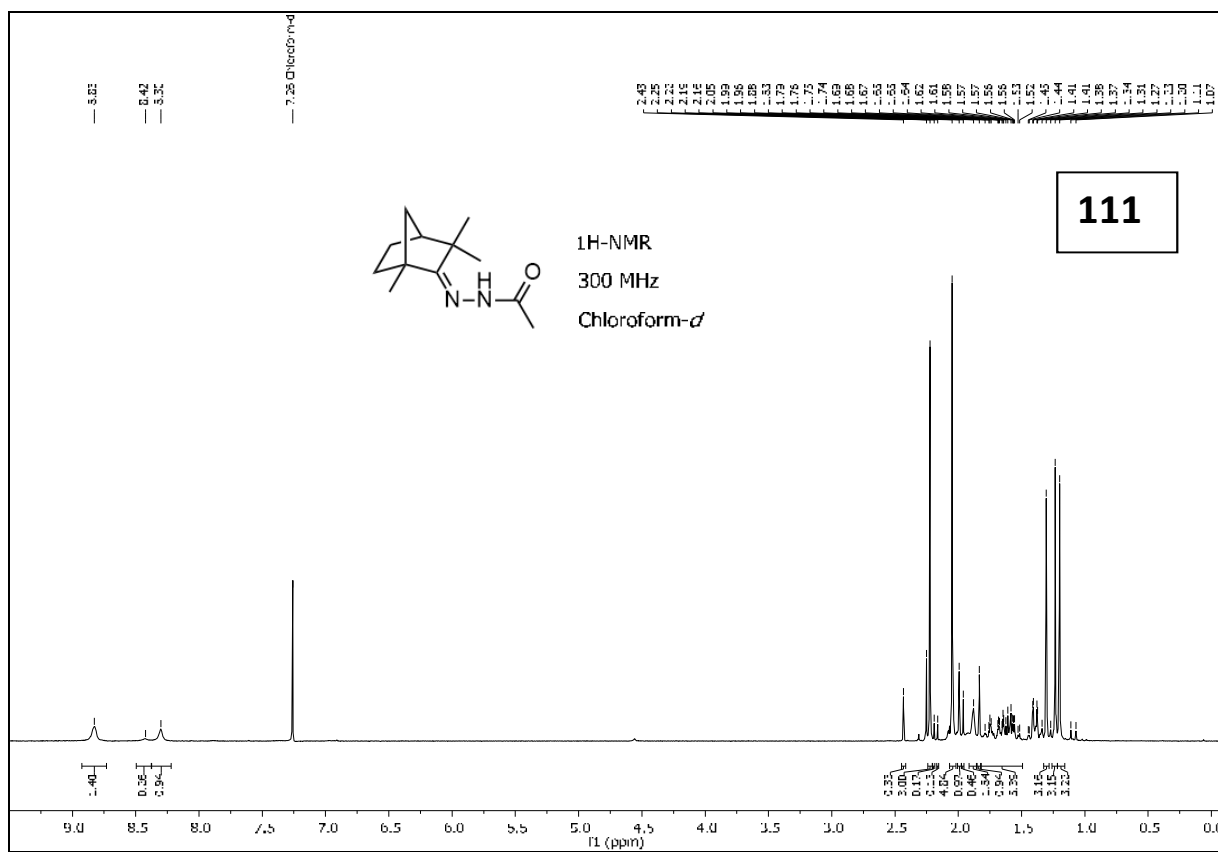
[3] <https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet?publisherName=ELS&contentID=S0040403915302896&orderBeanReset=true>

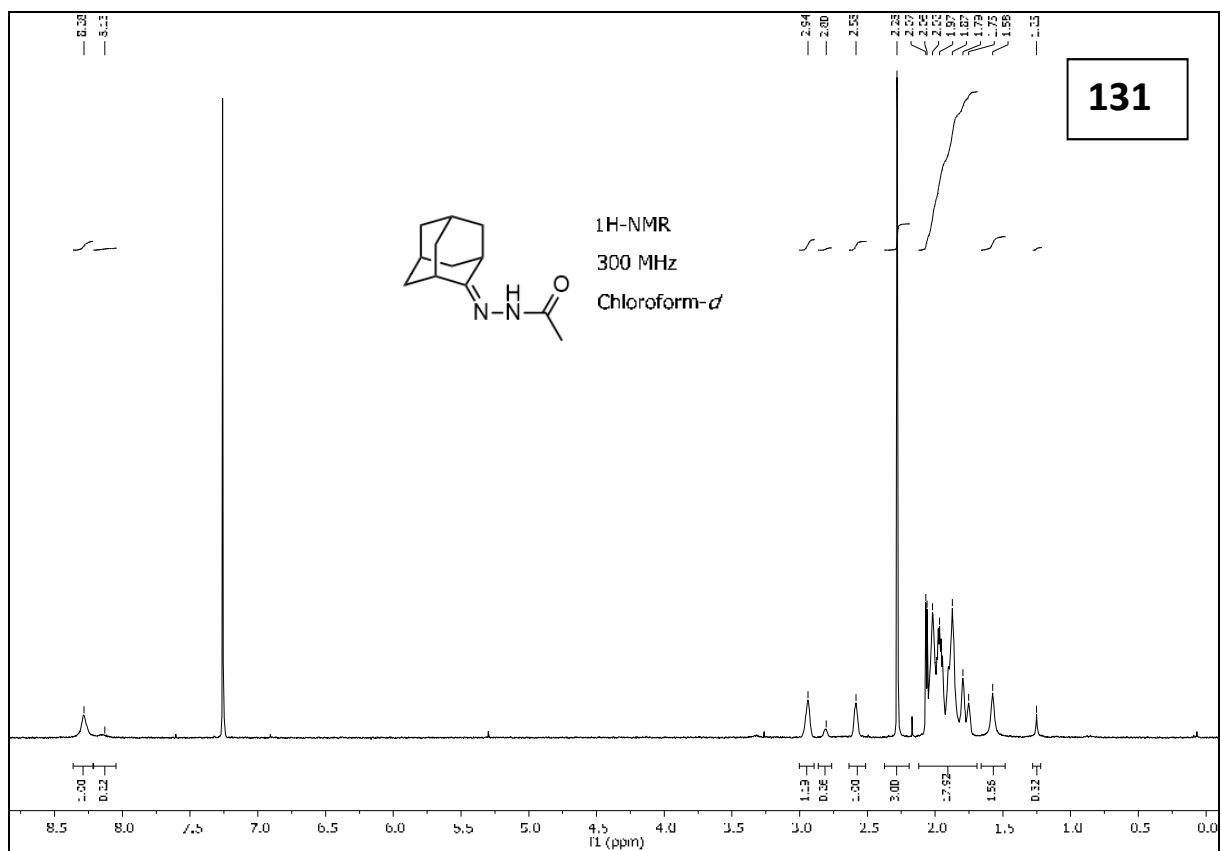
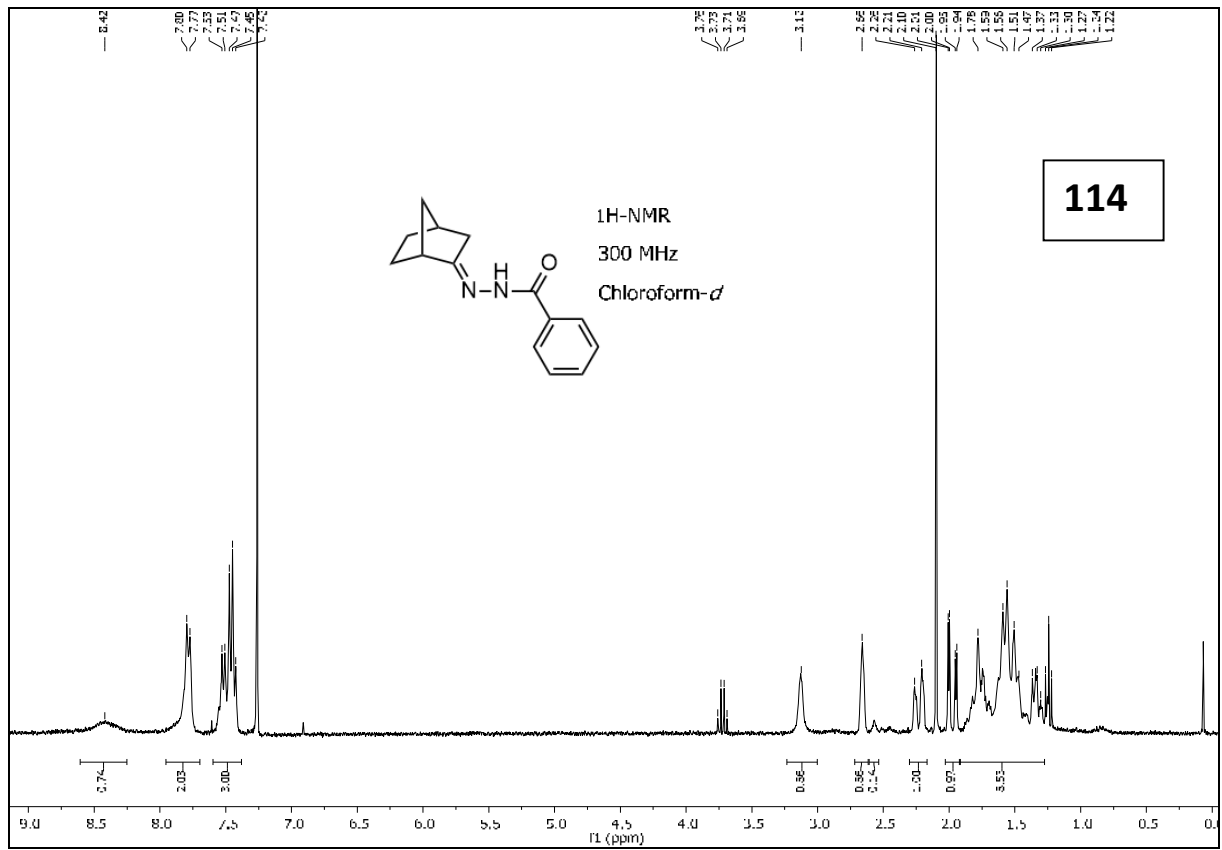
Anhang I

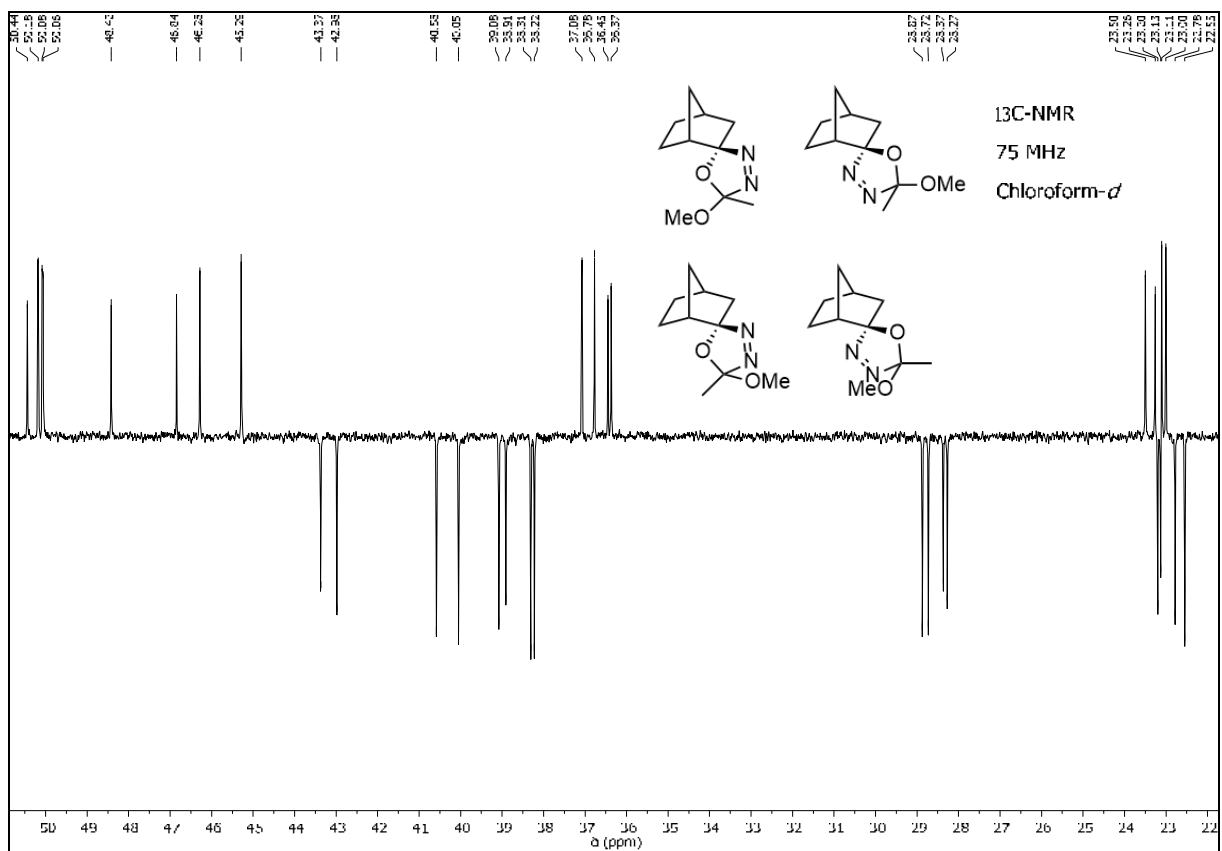
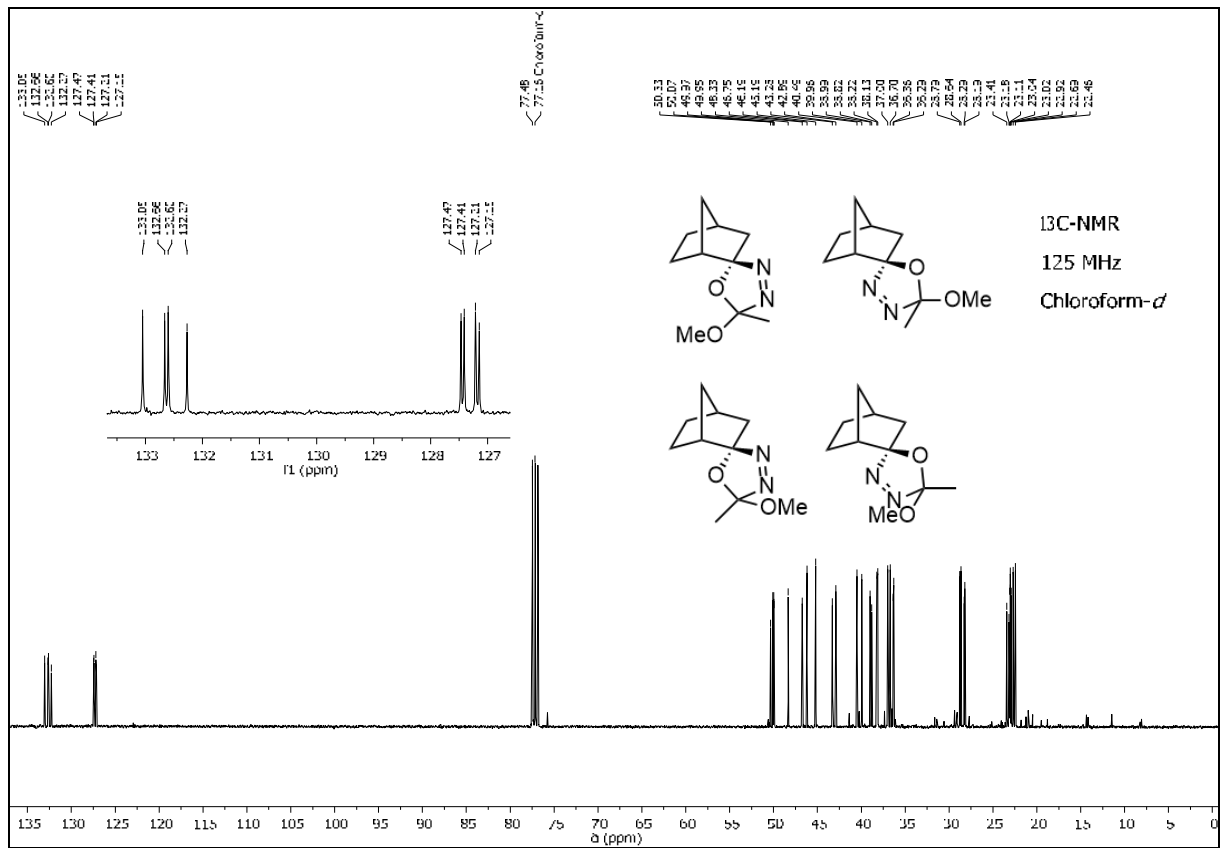
NMR-Spektren

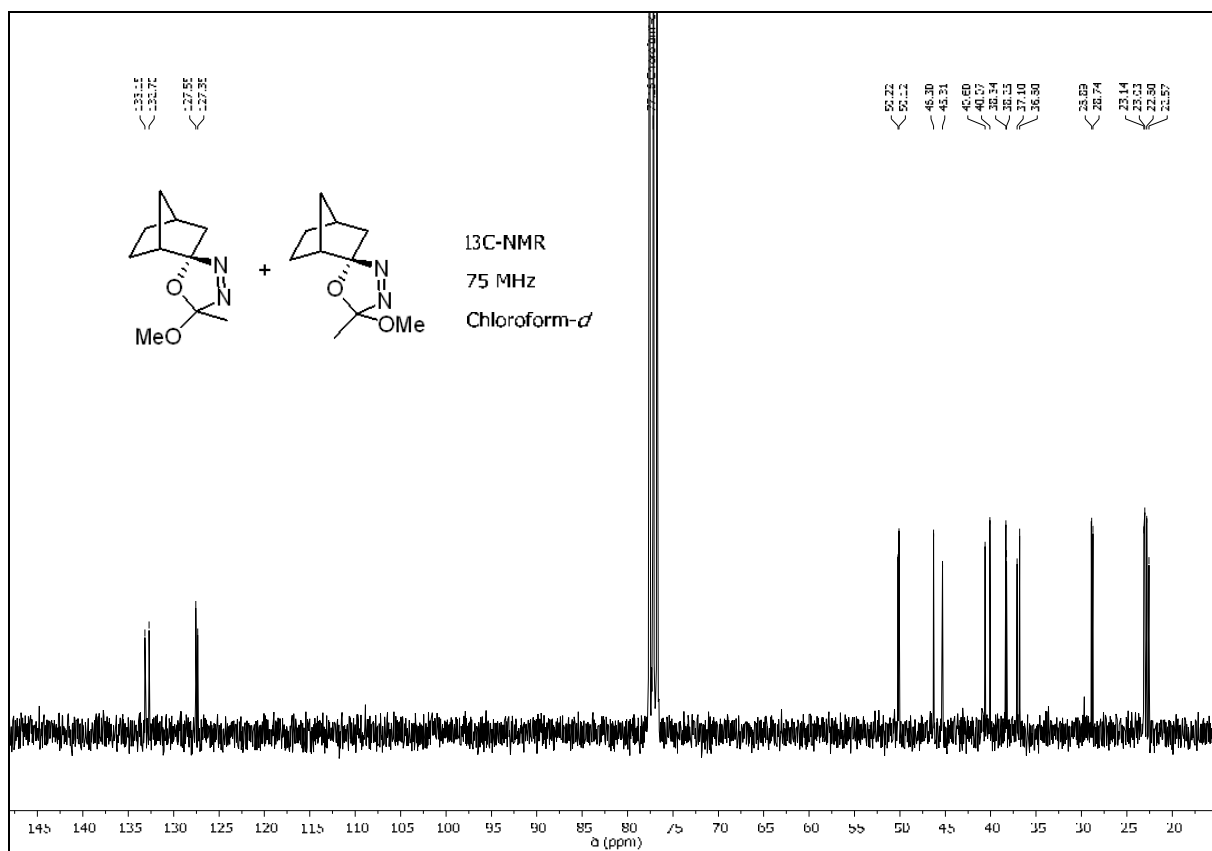
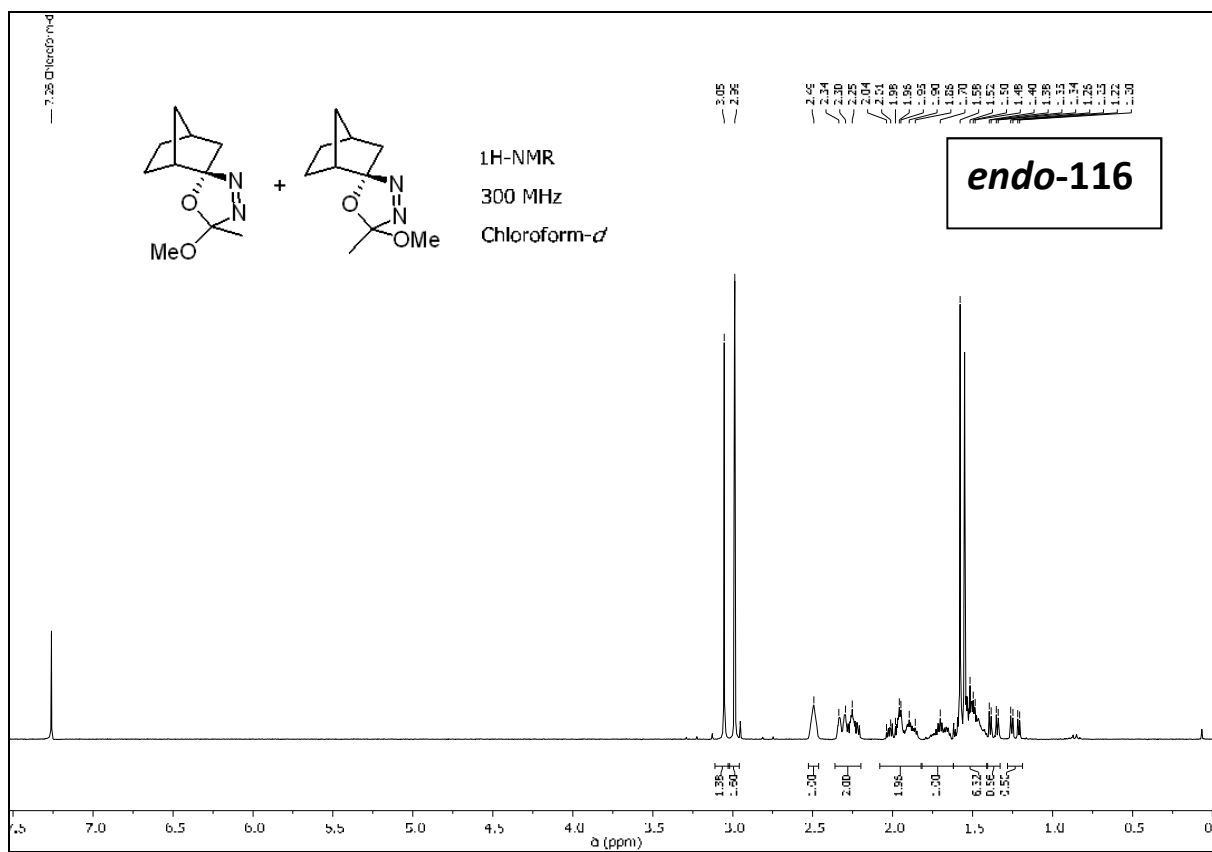
NMR-Spektren der Verbindungen aus Kapitel 4

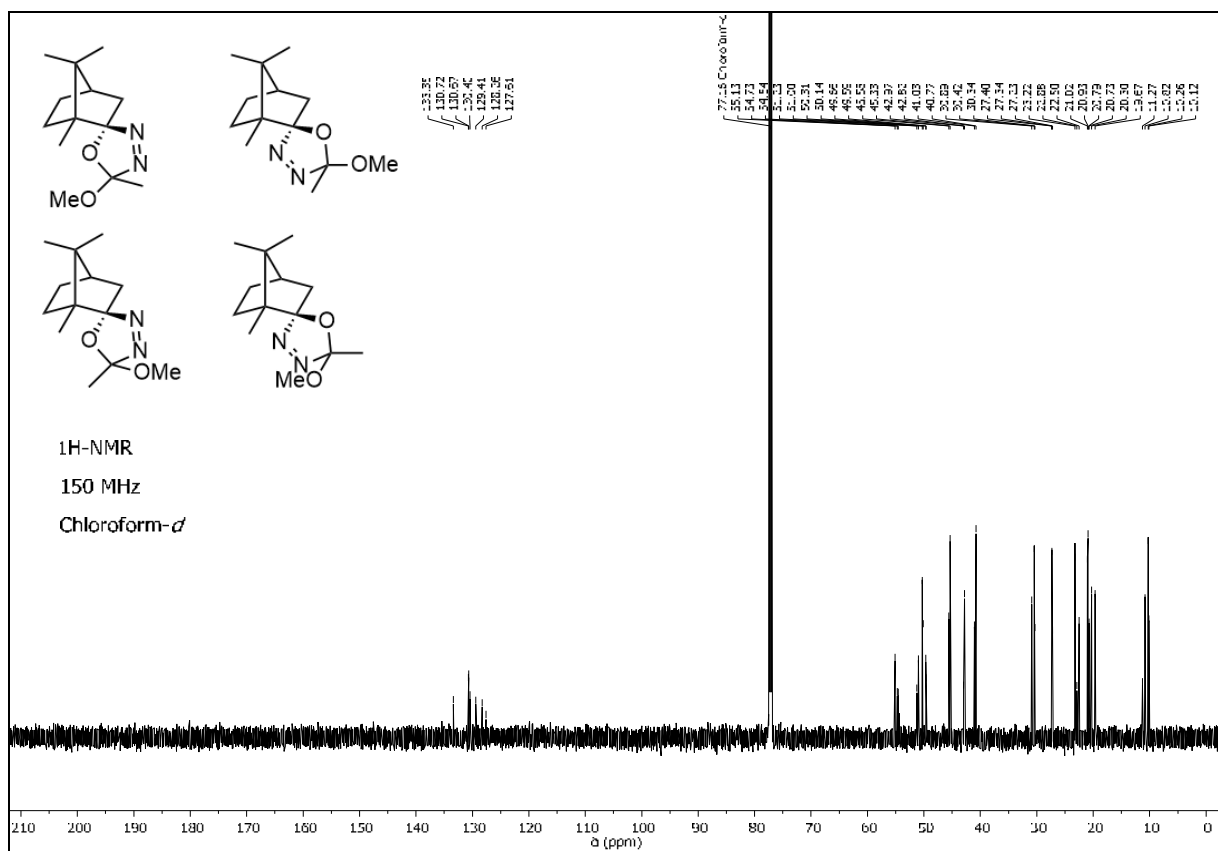
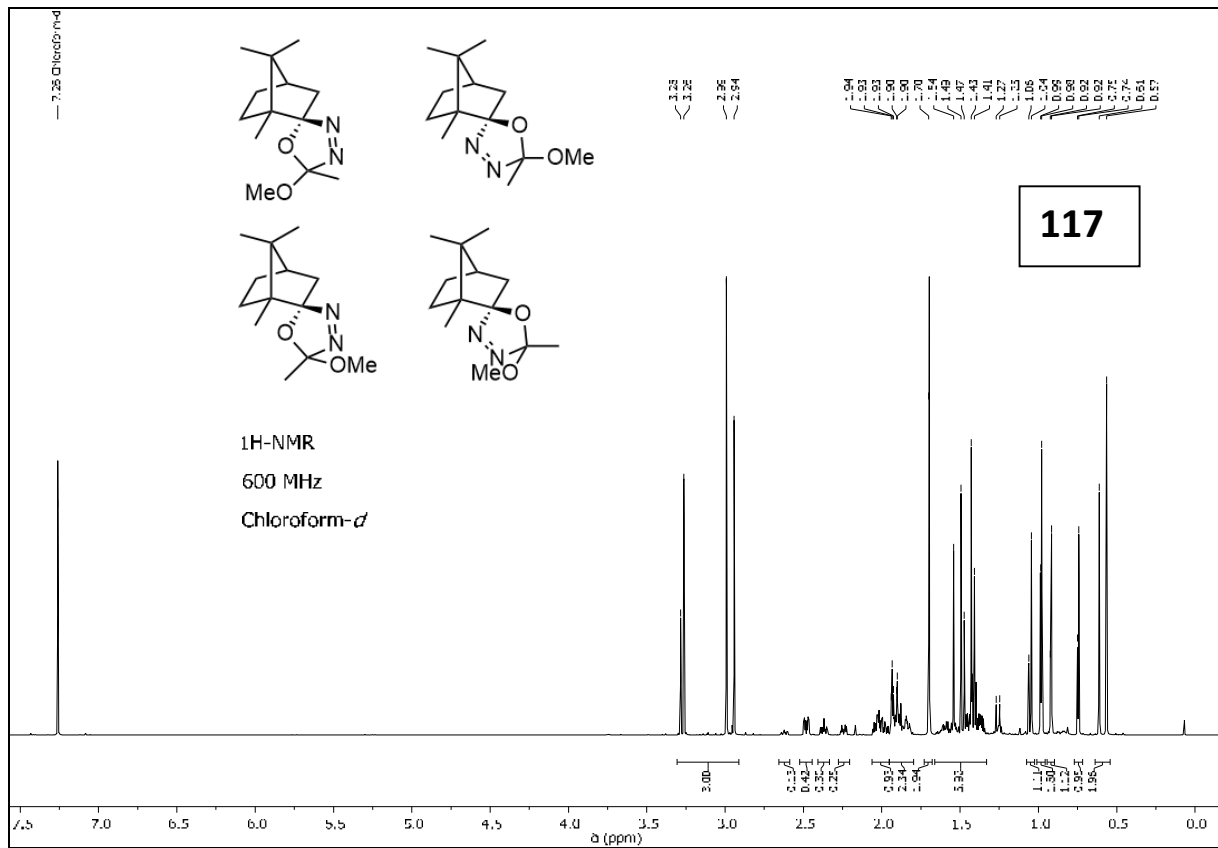


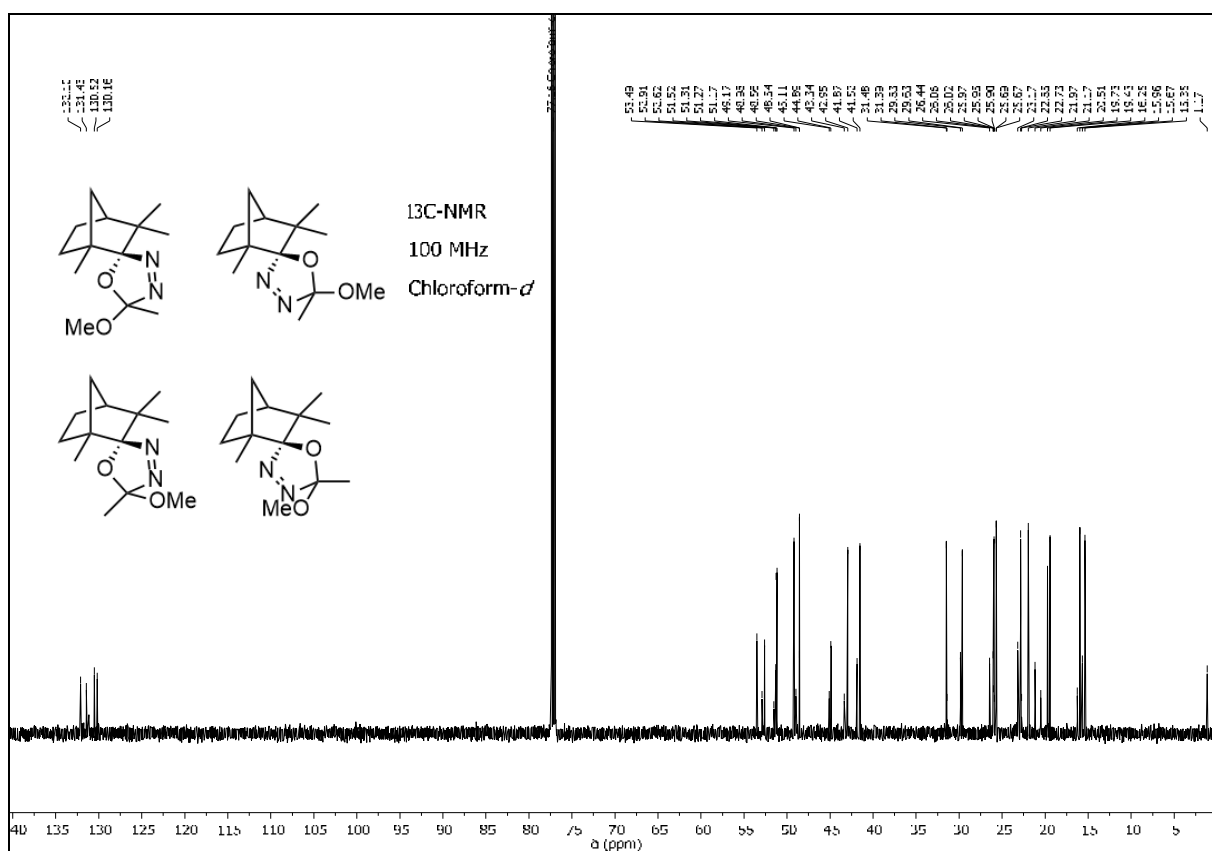
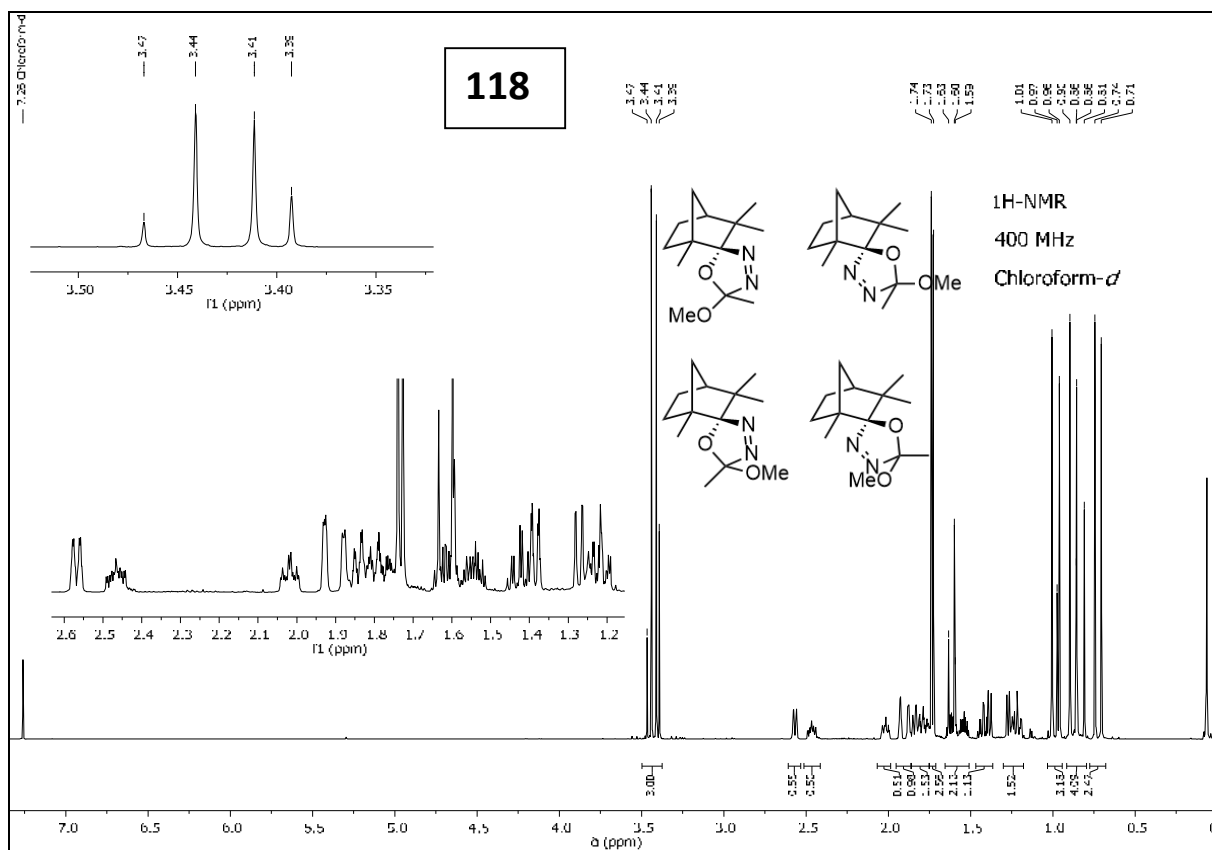


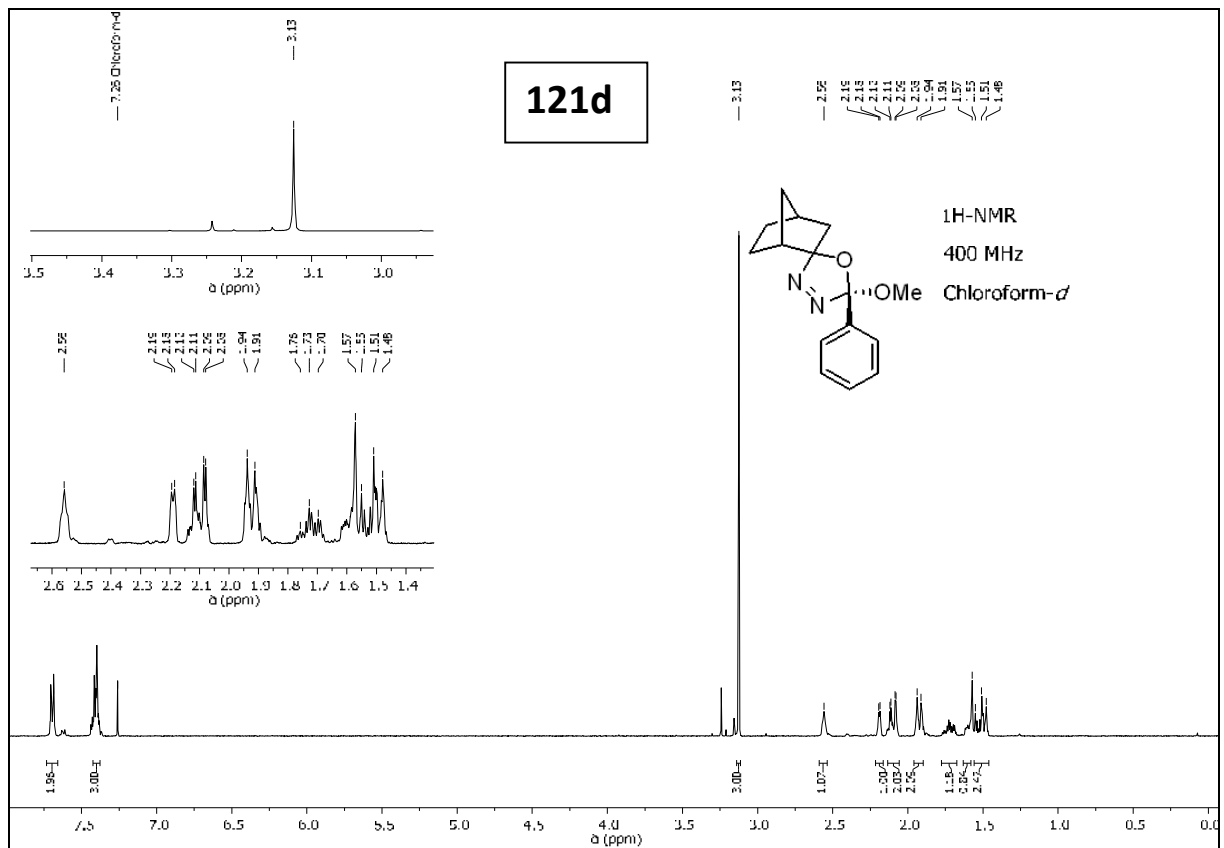
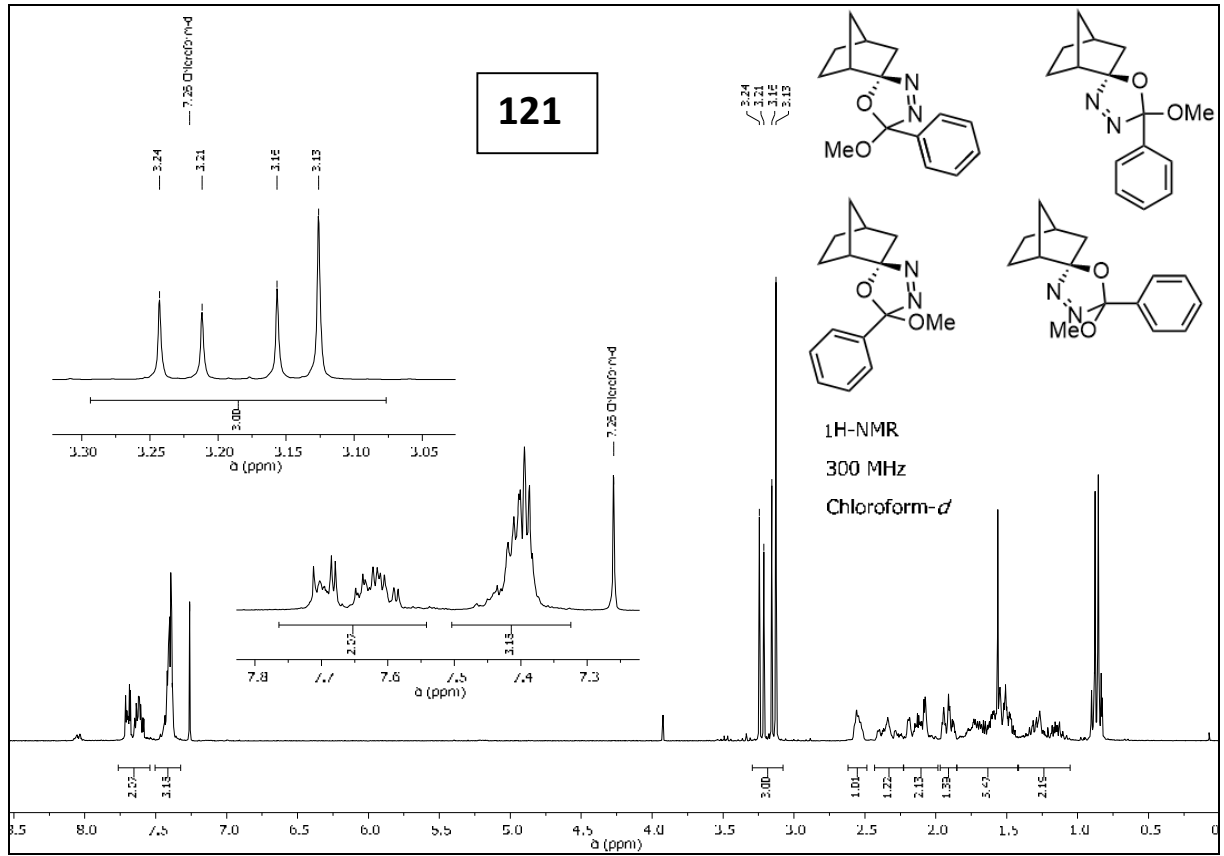


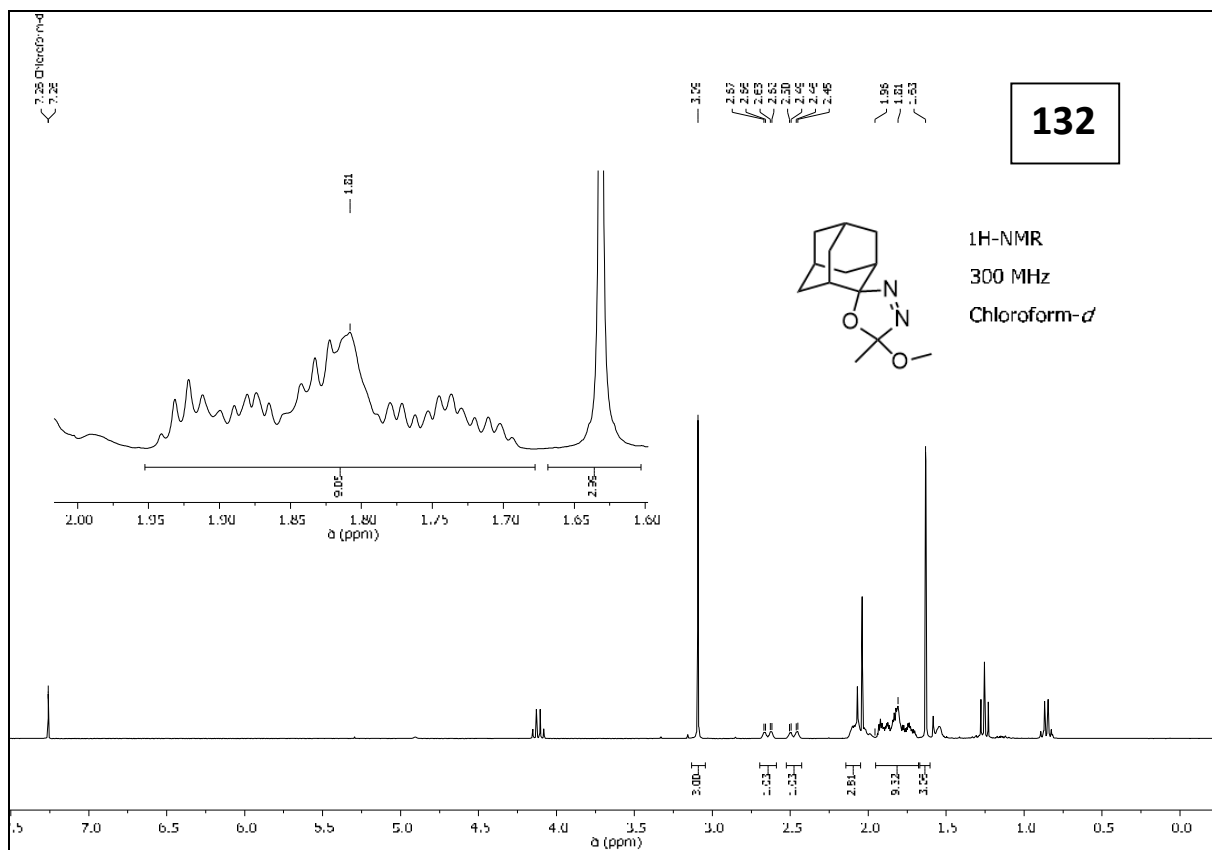
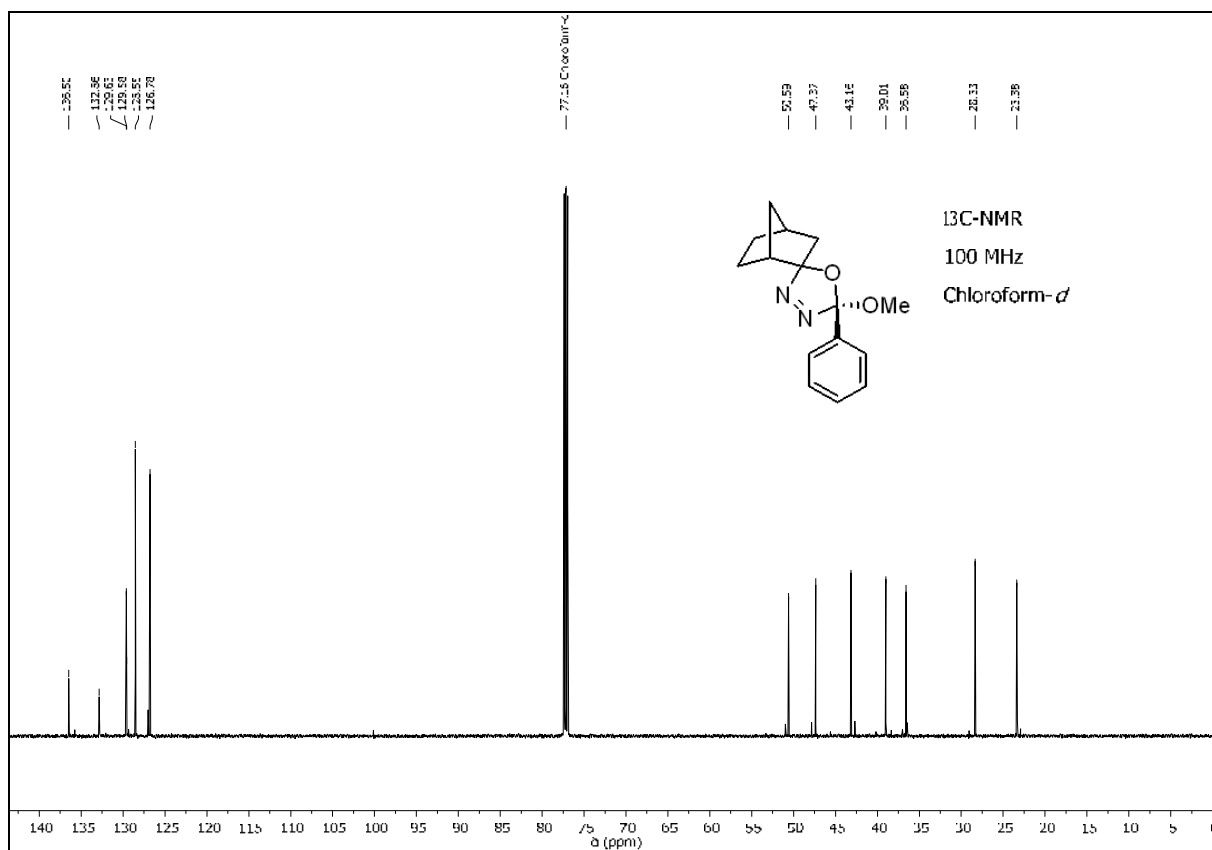


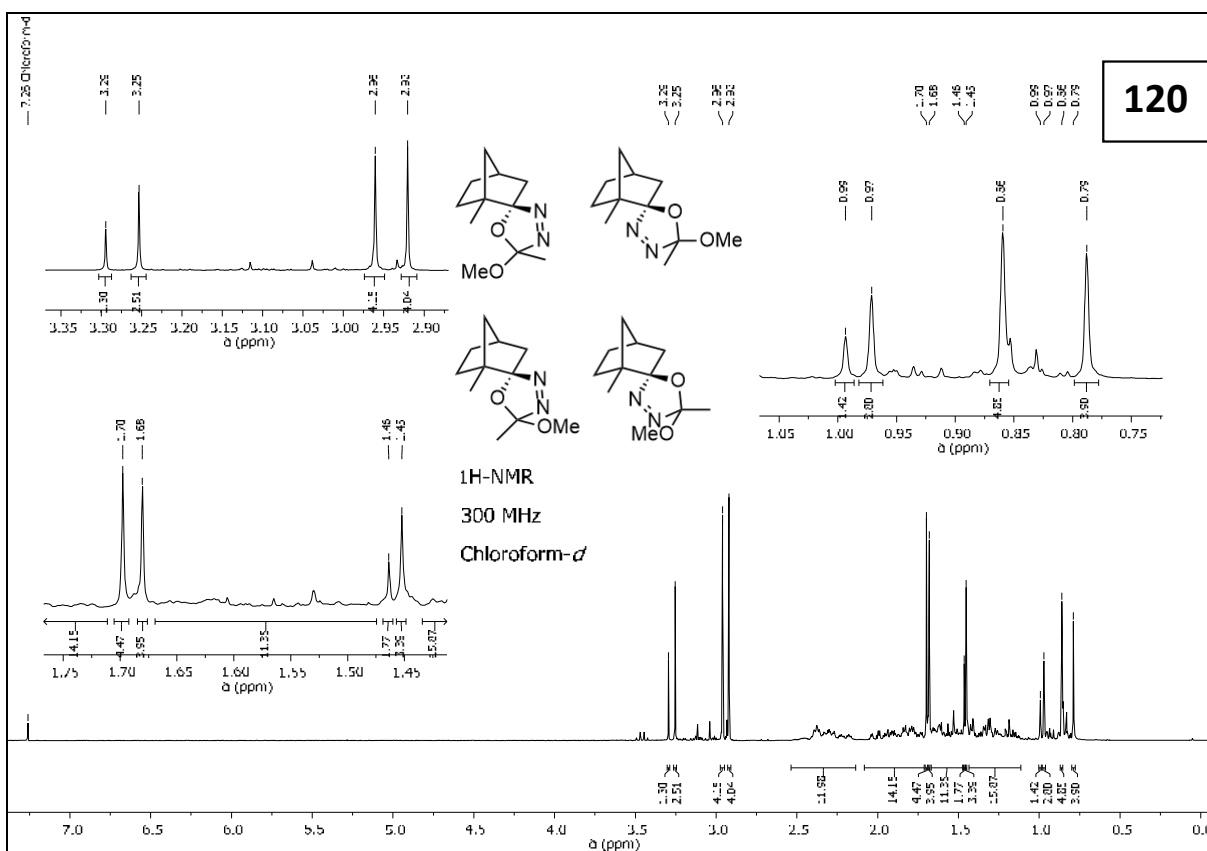
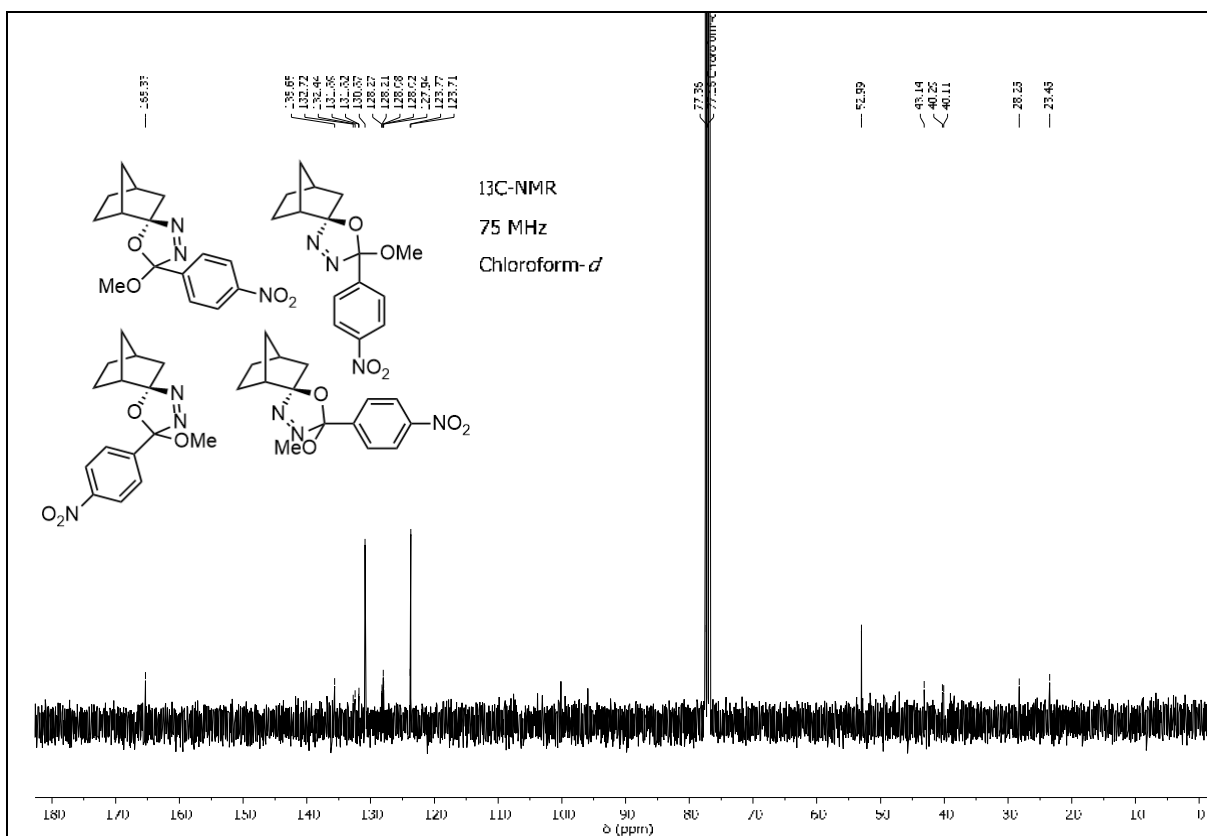


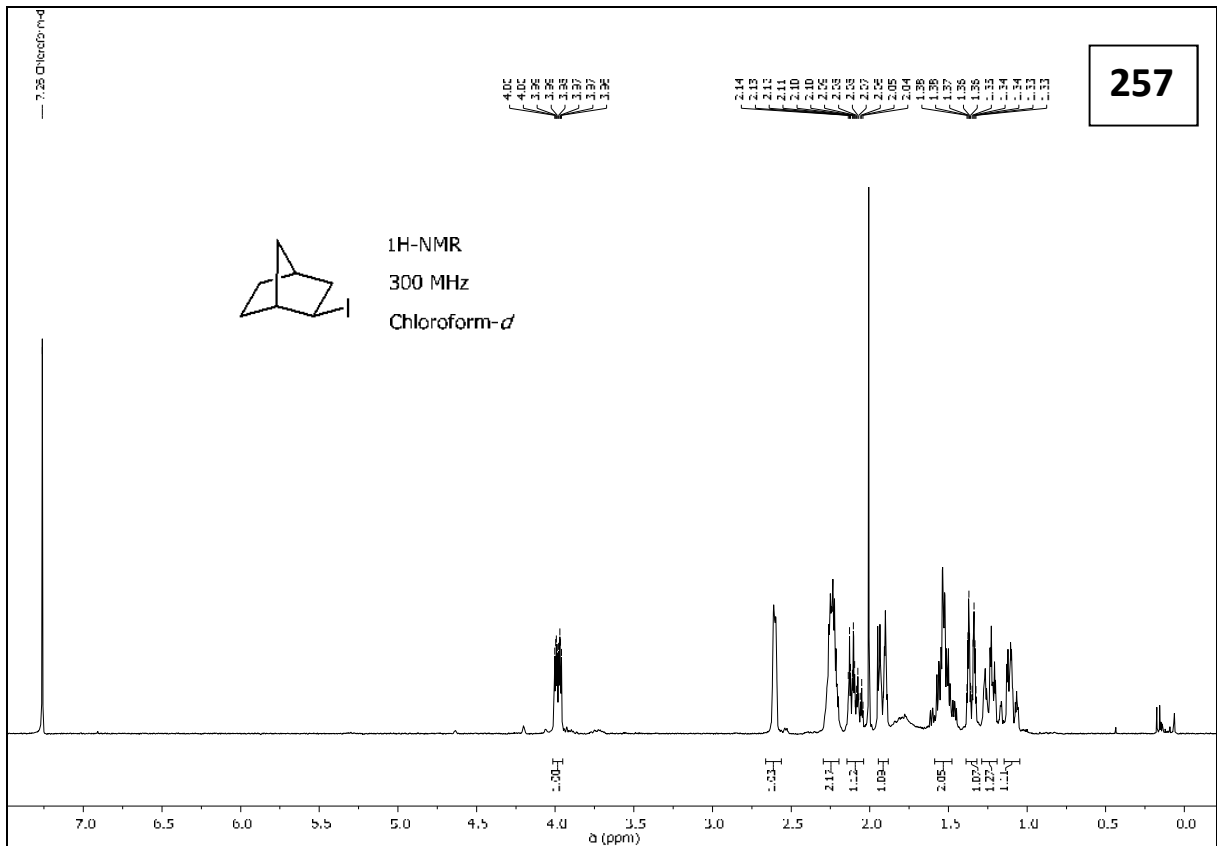
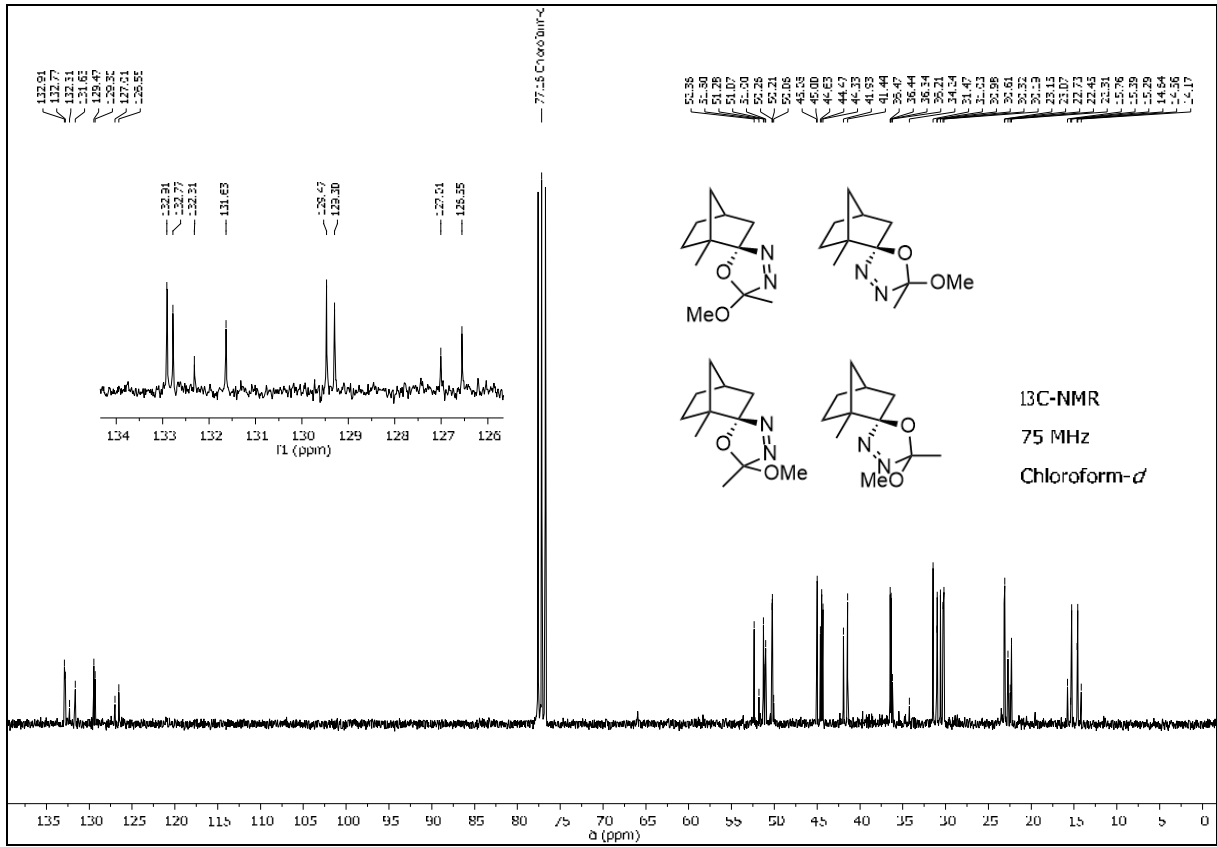


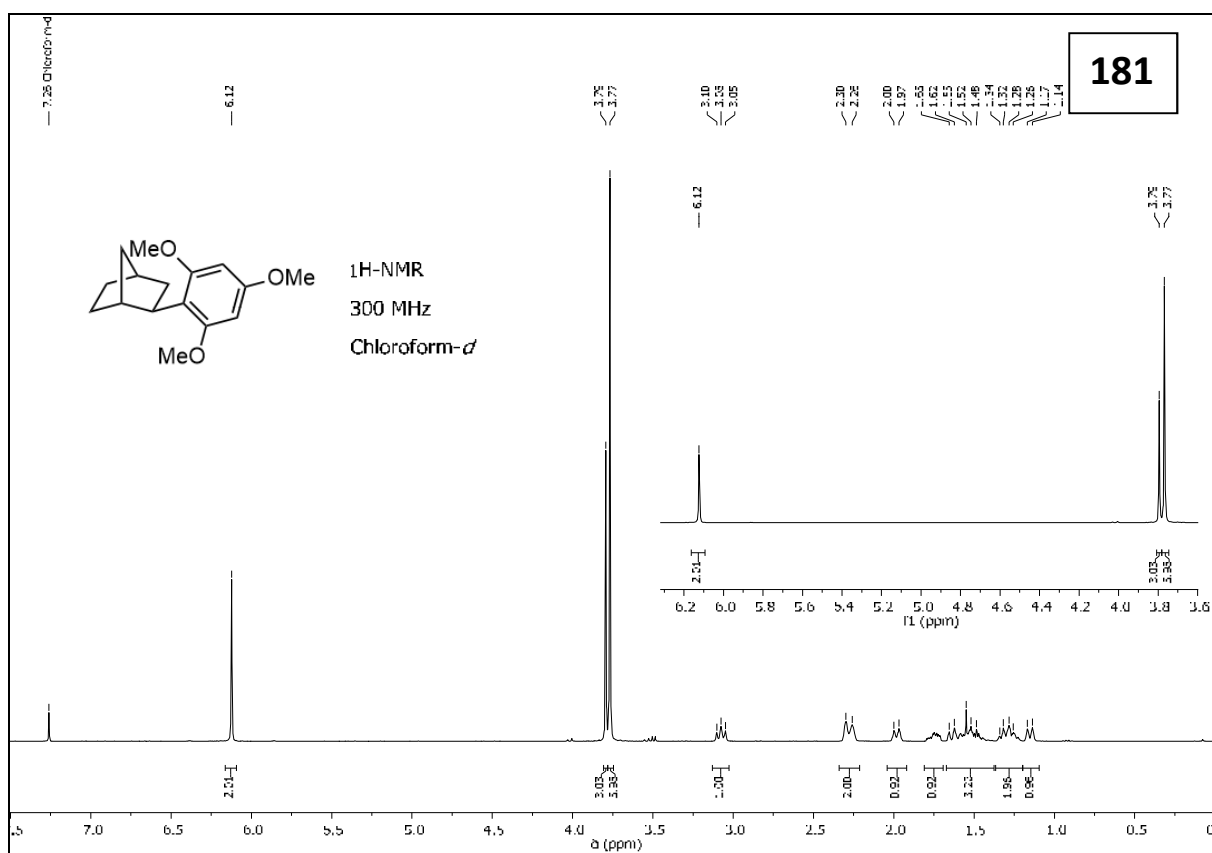
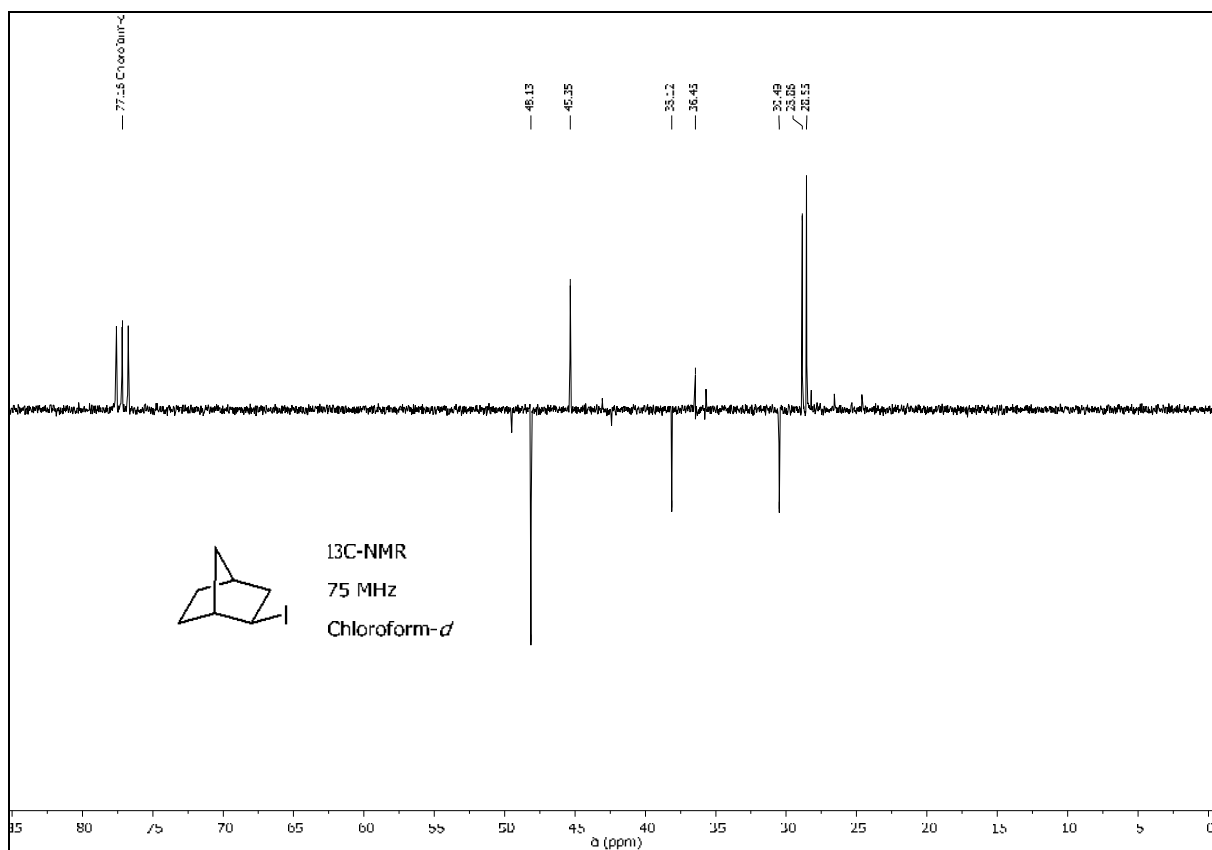


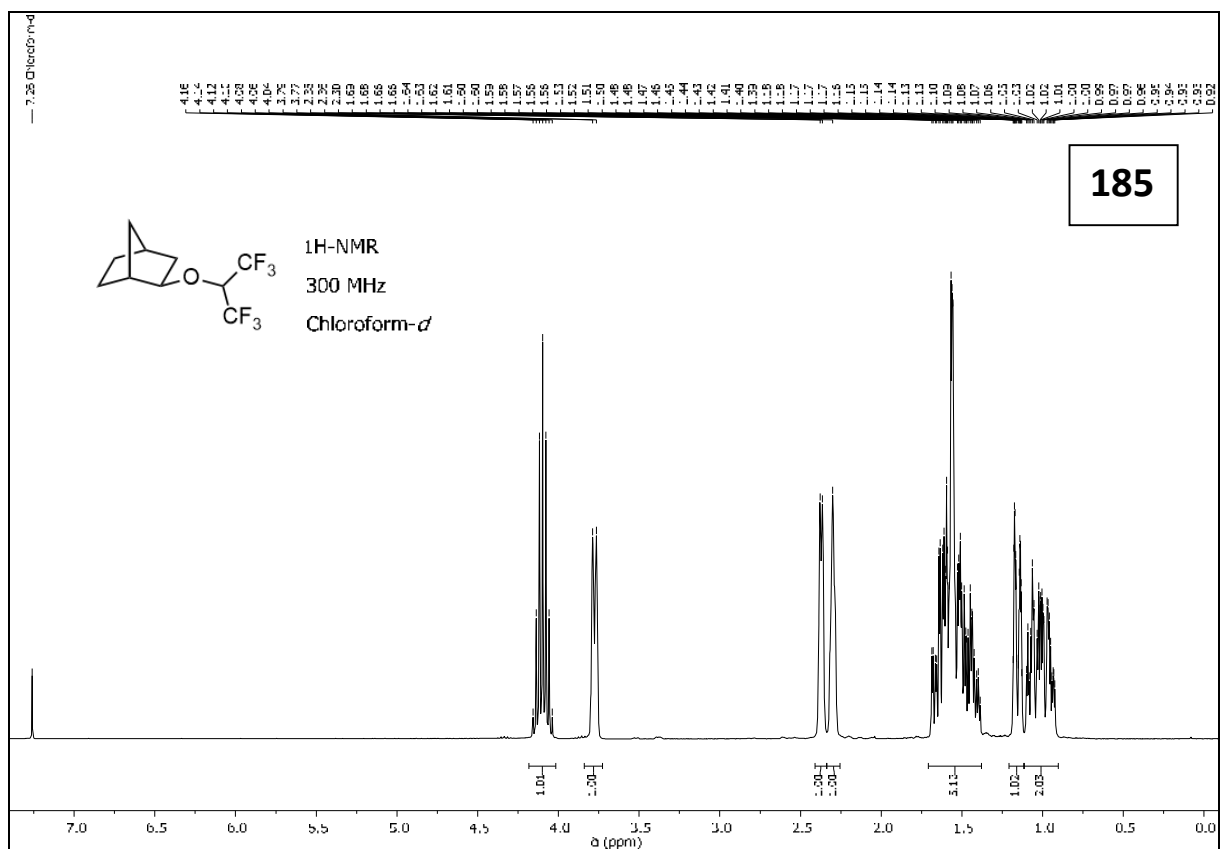
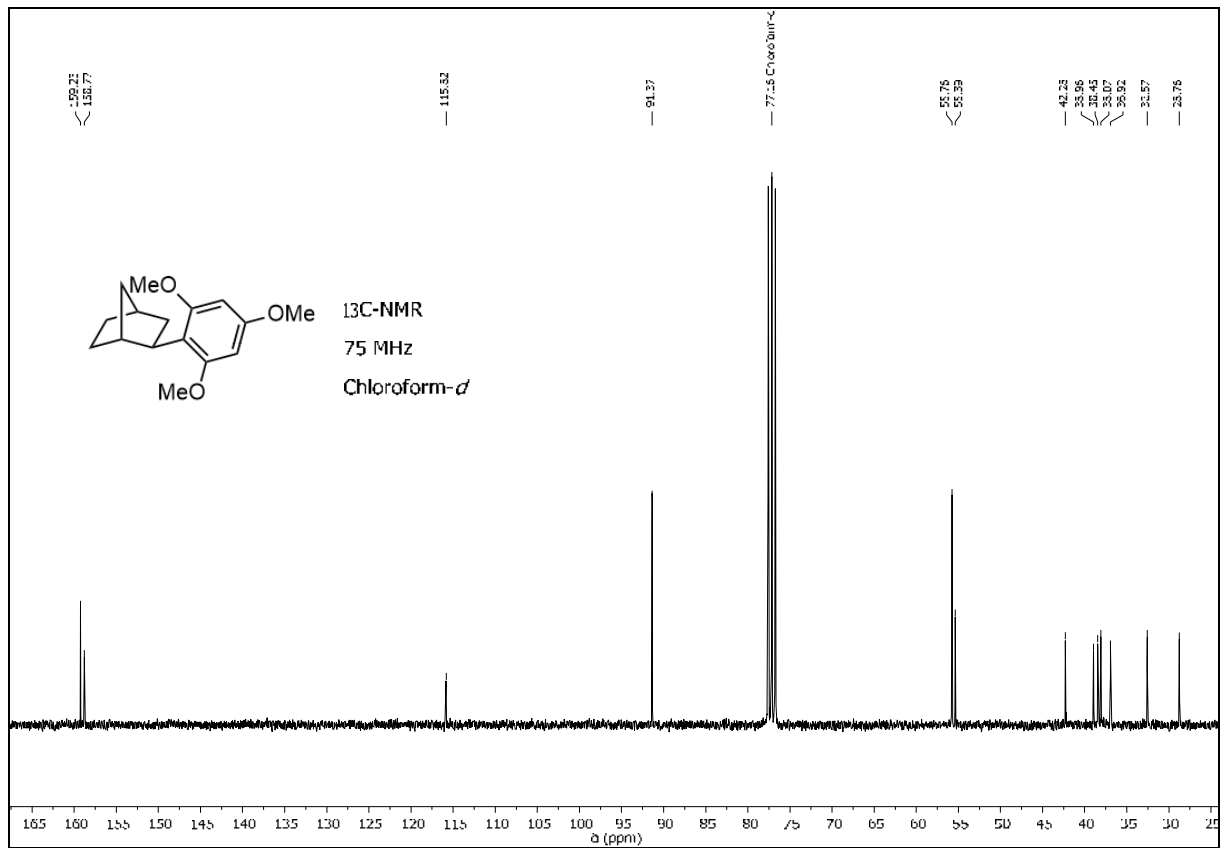


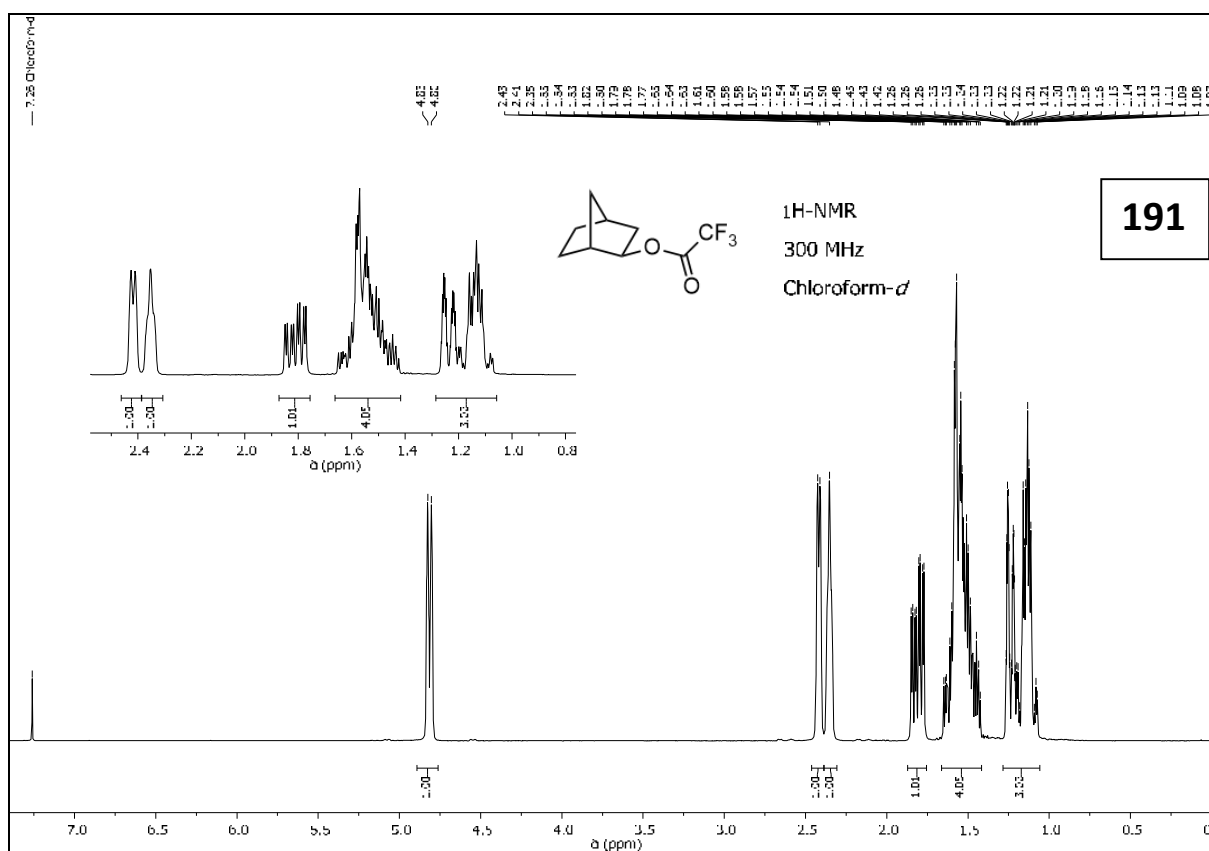
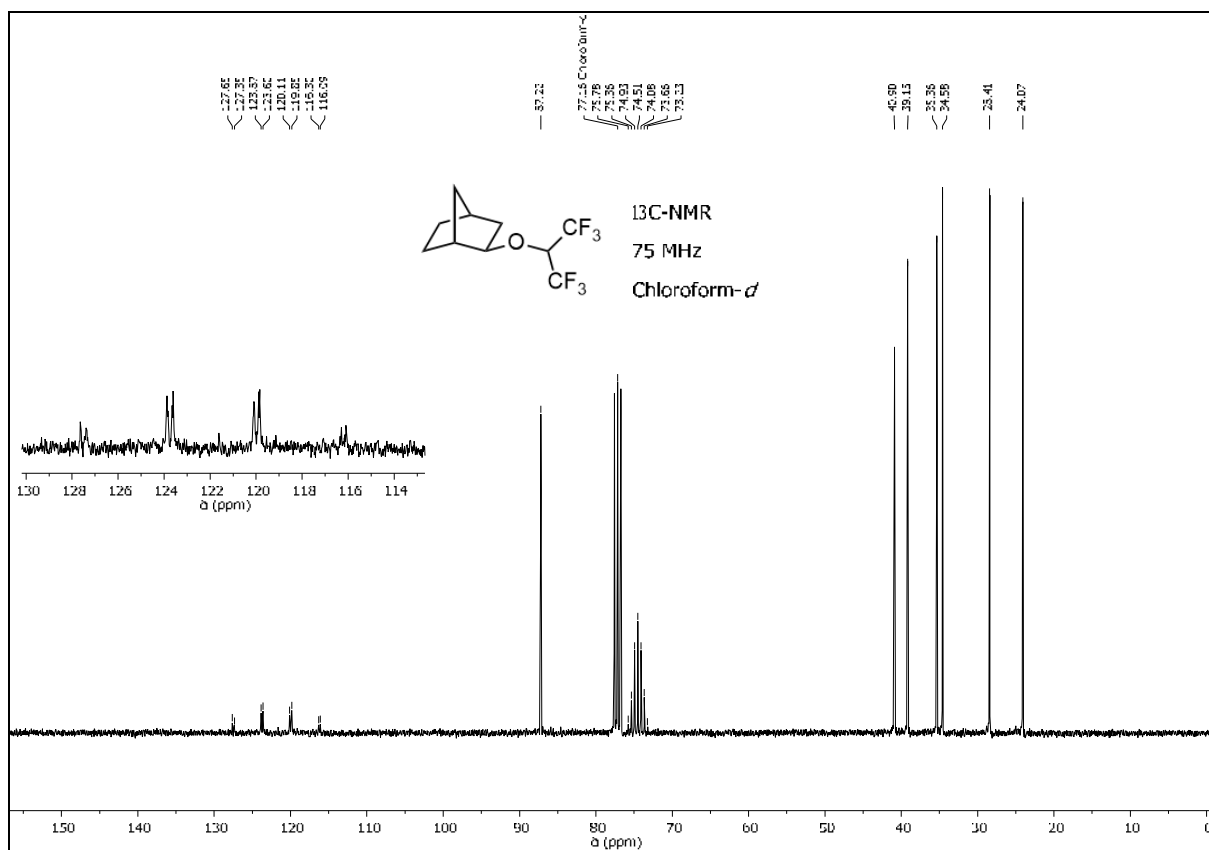


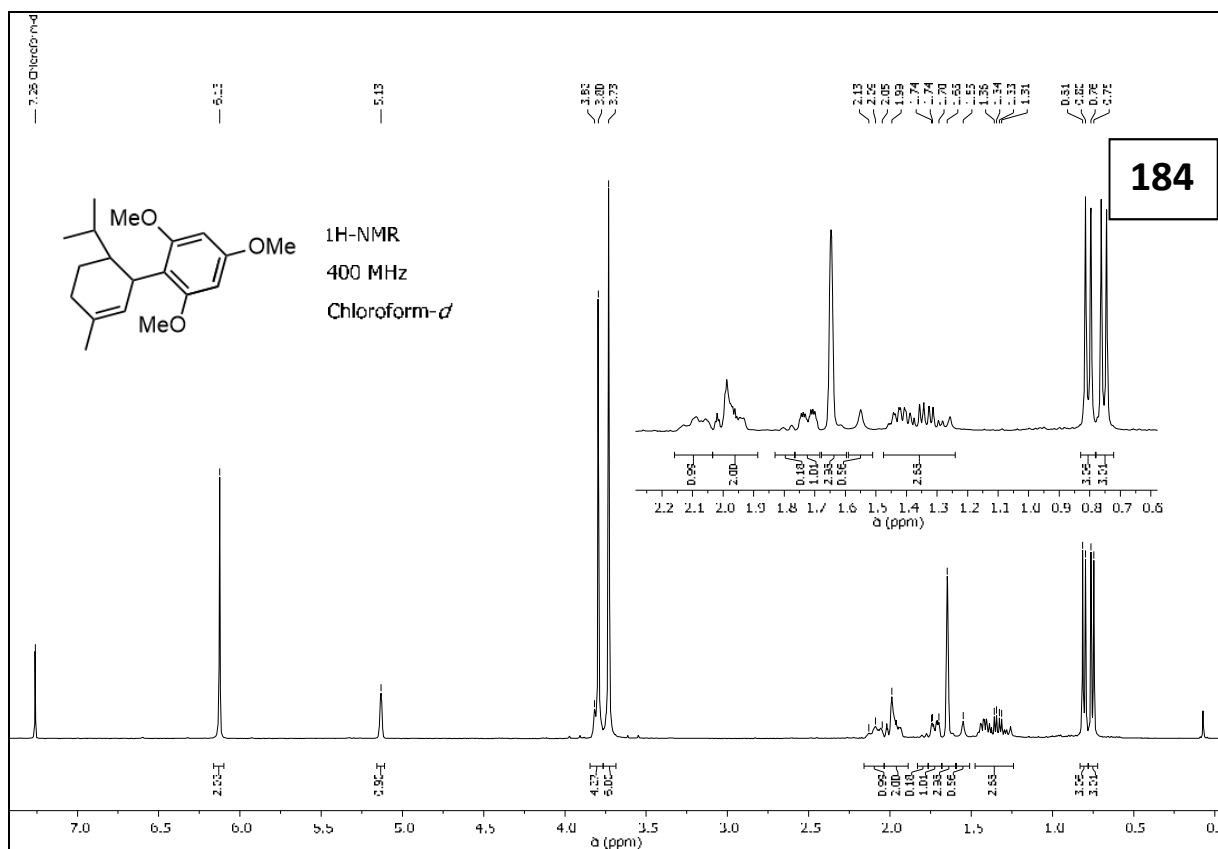
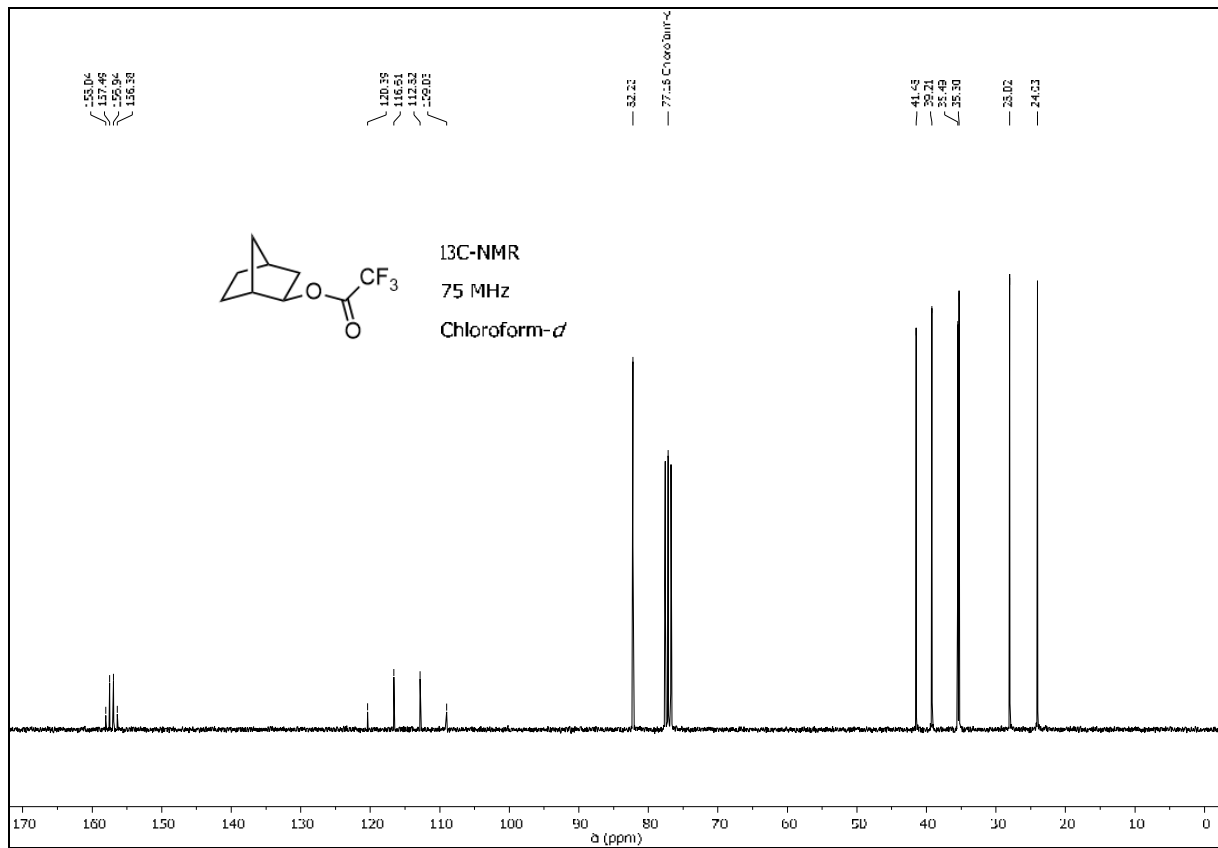


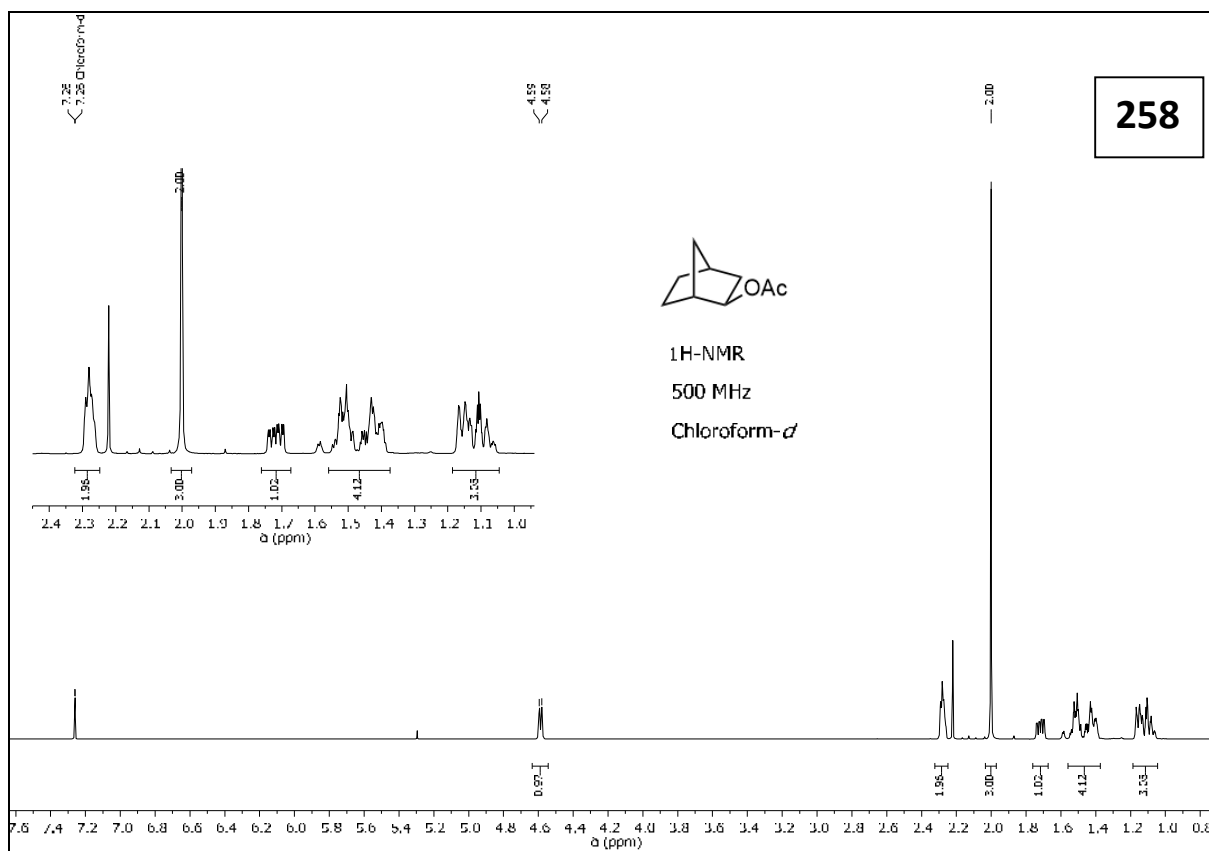
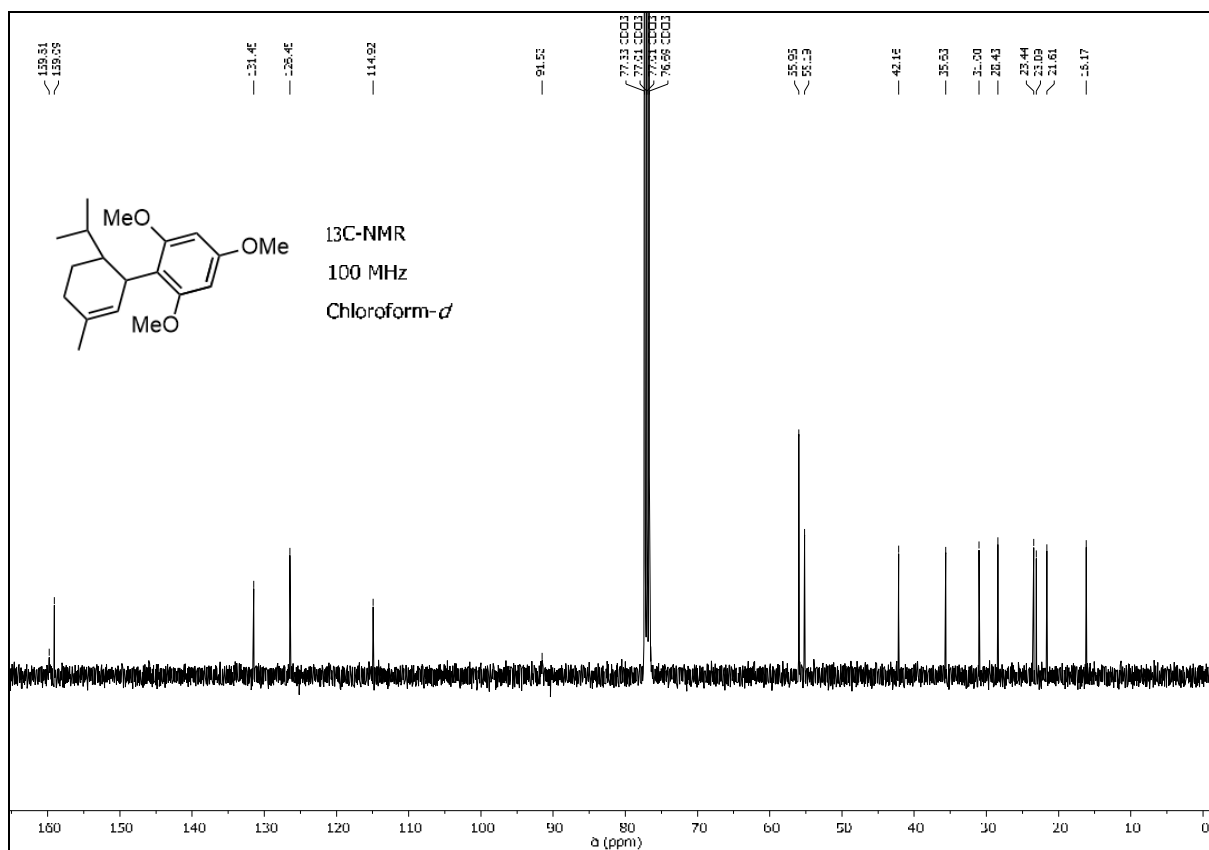


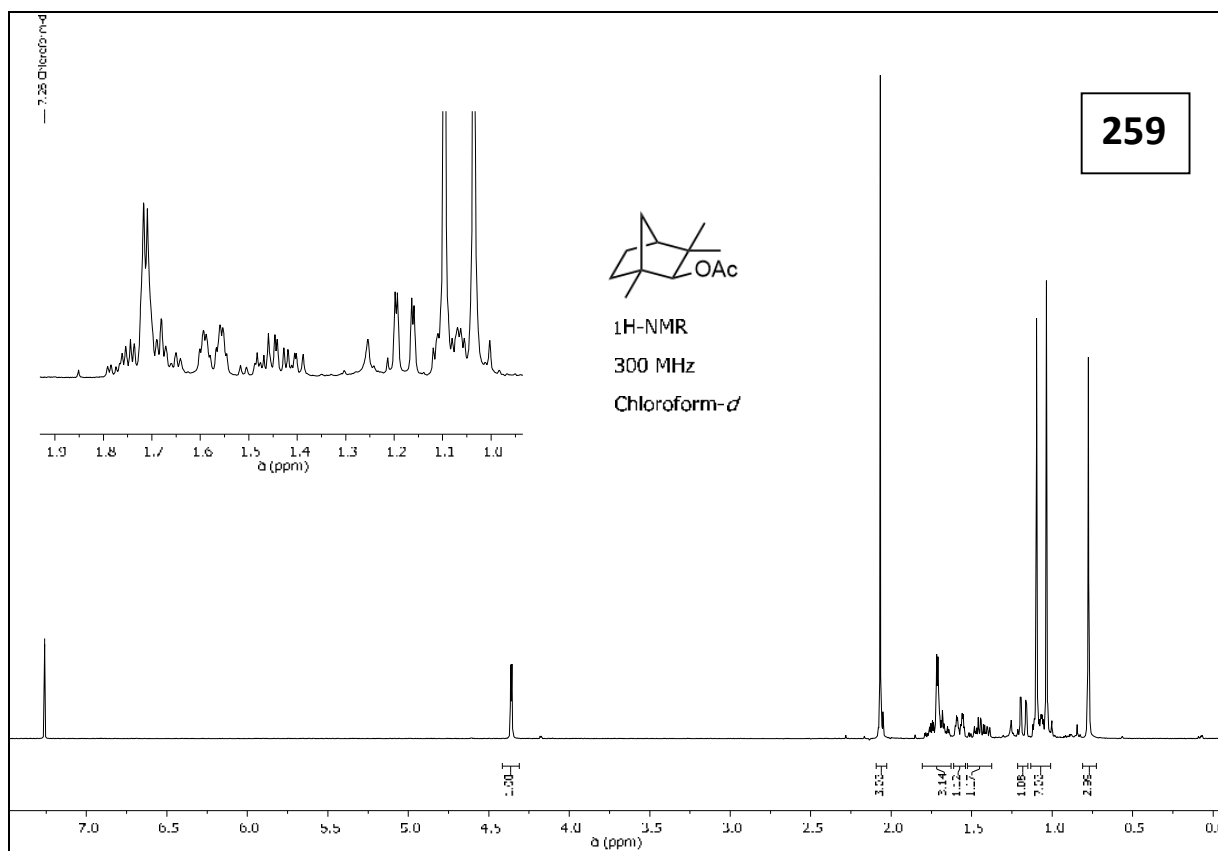
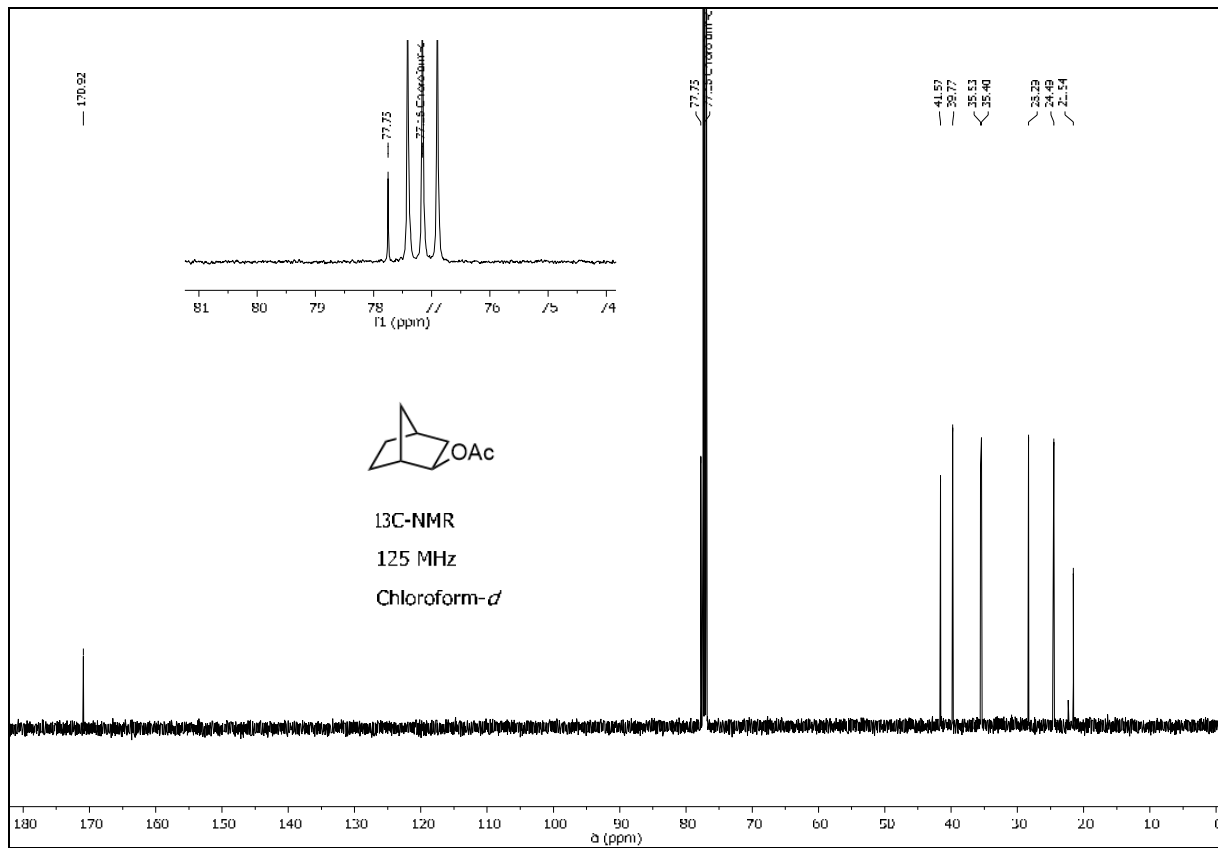


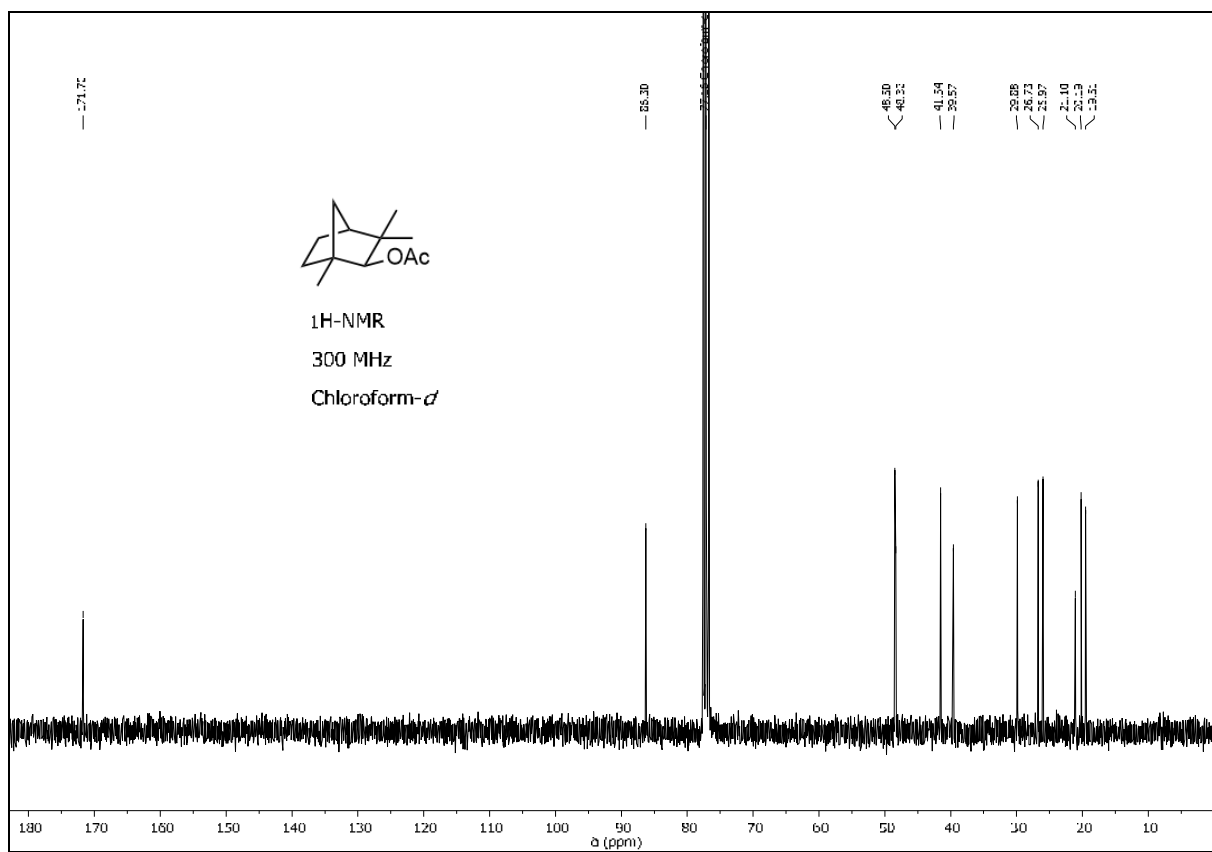




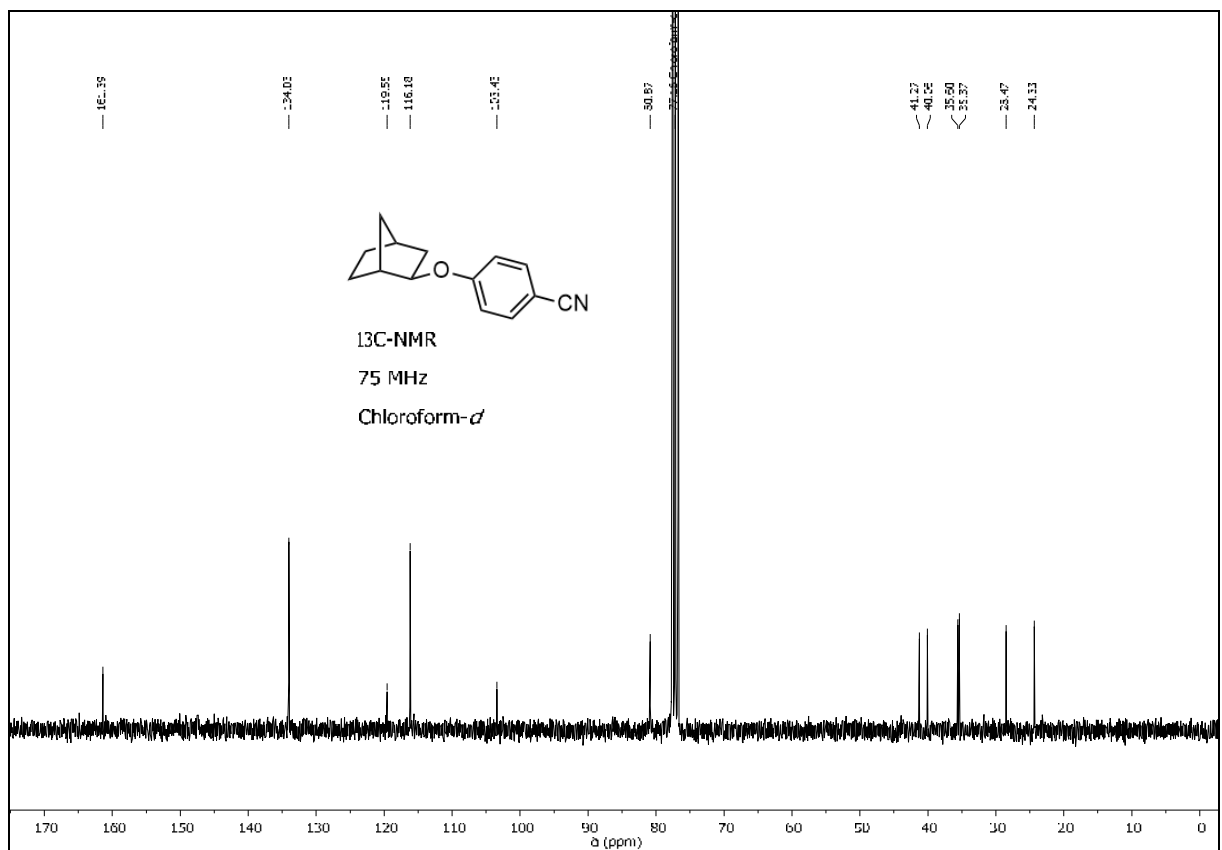
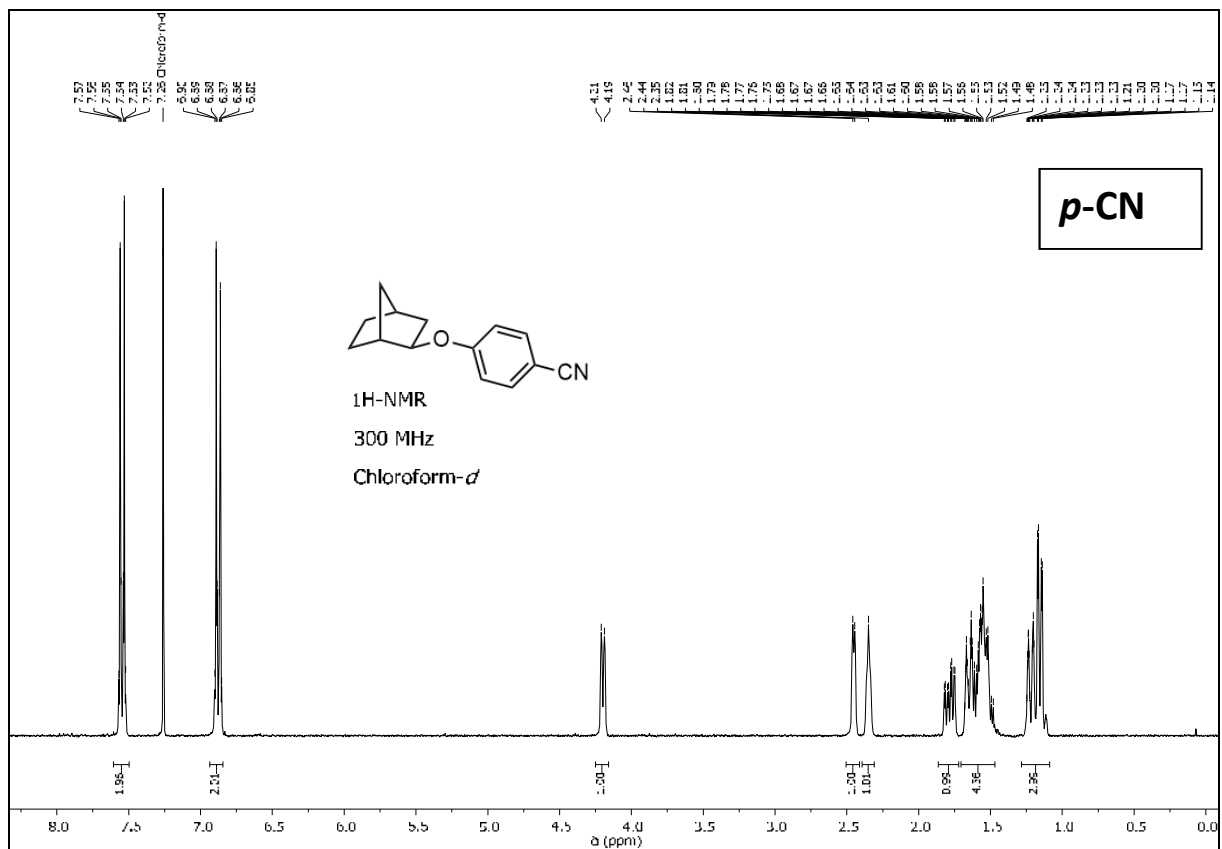


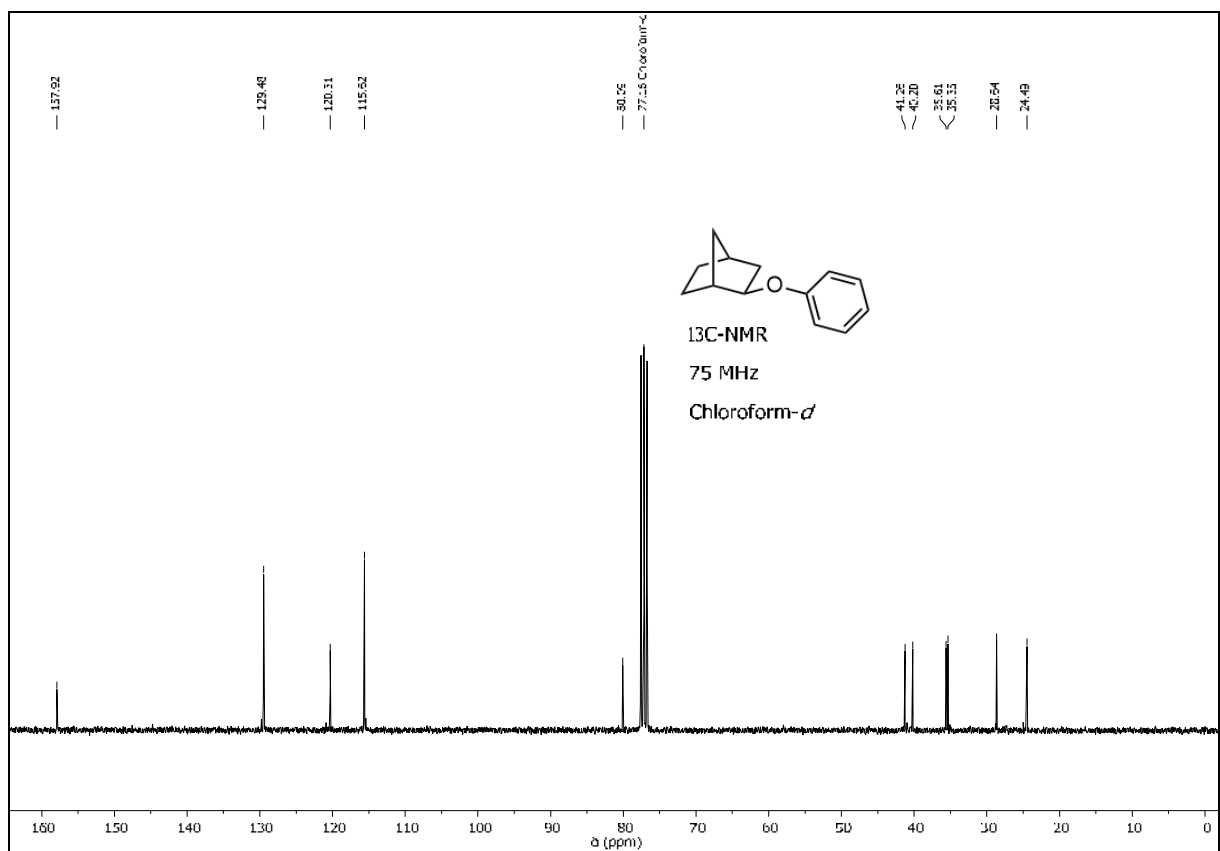
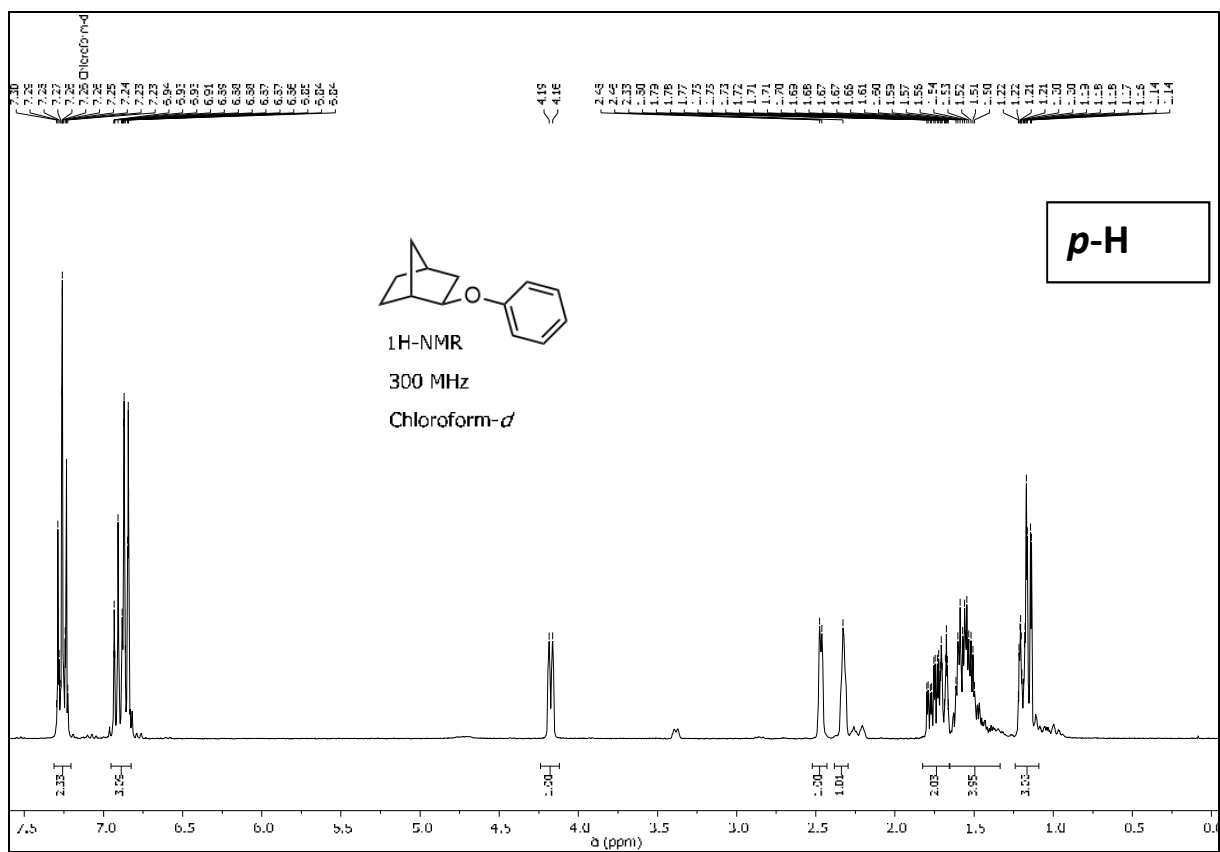


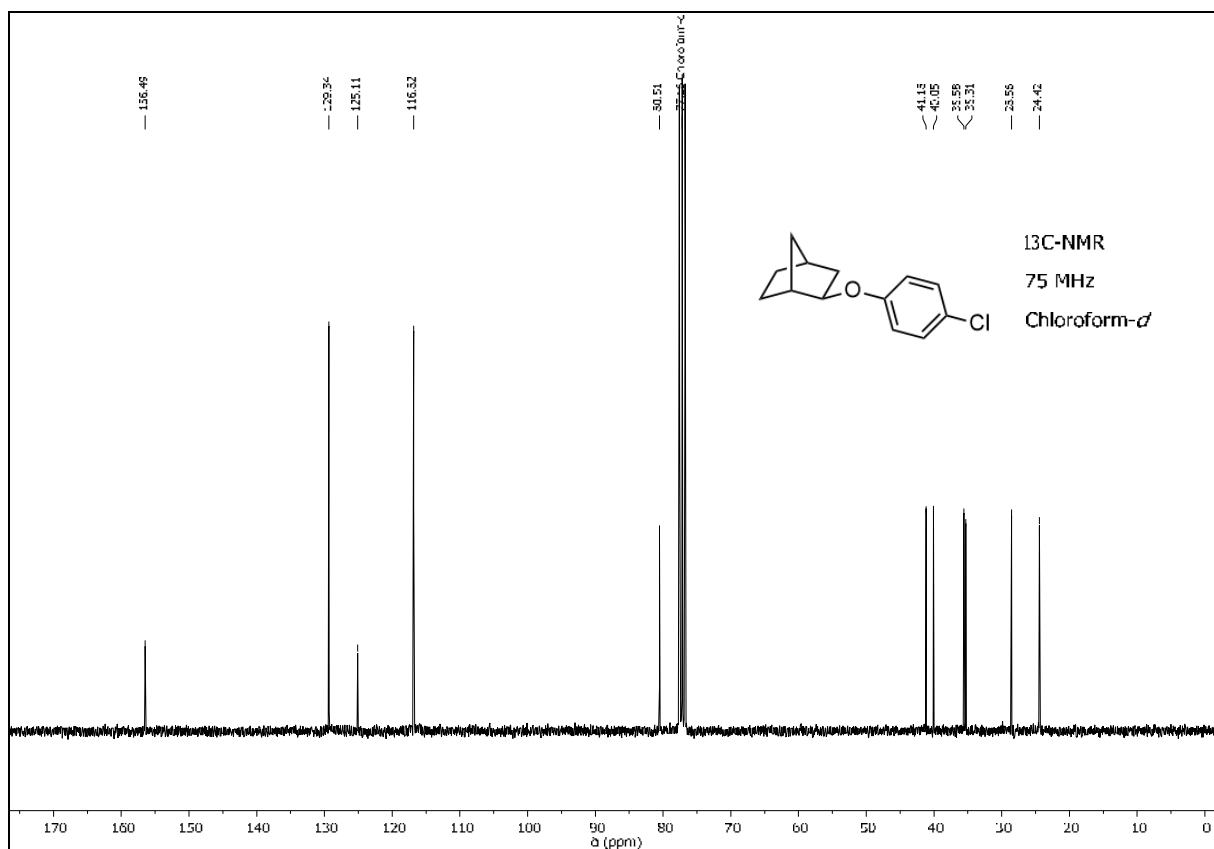
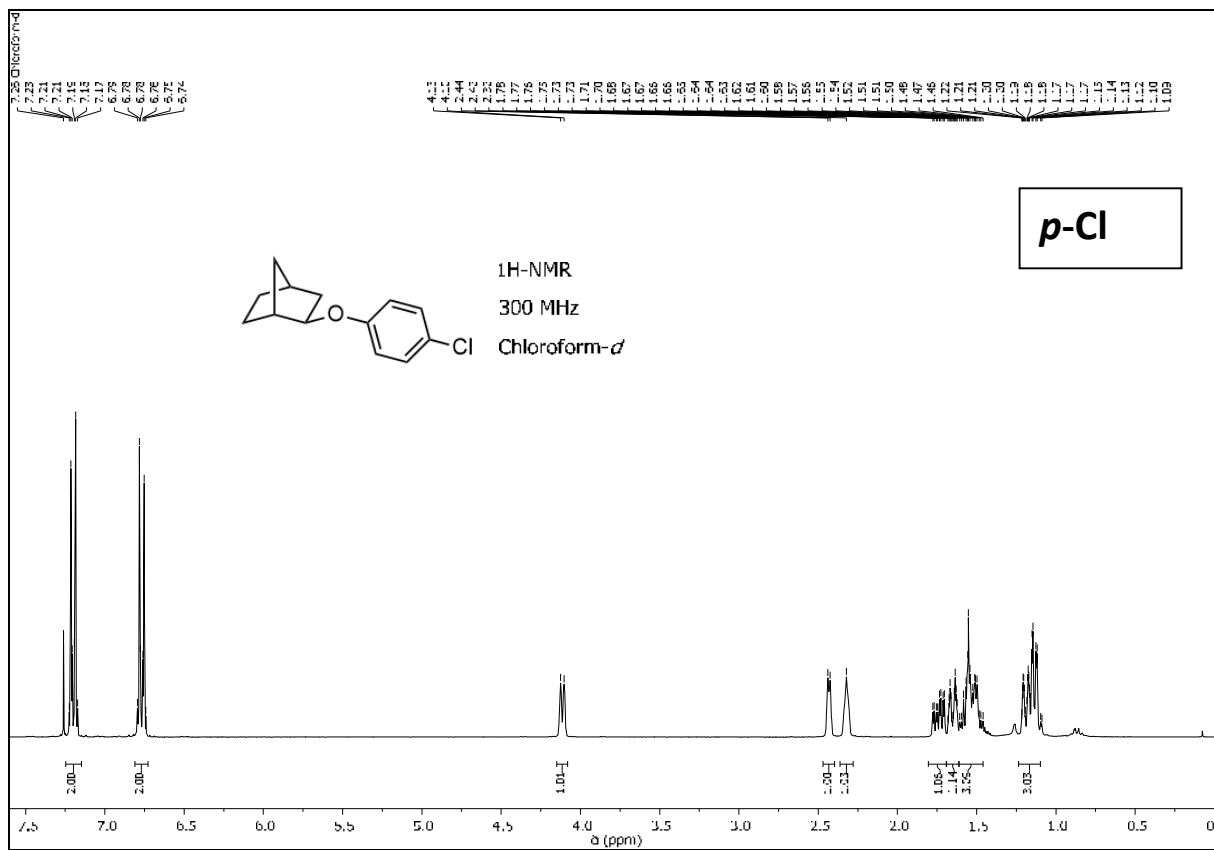


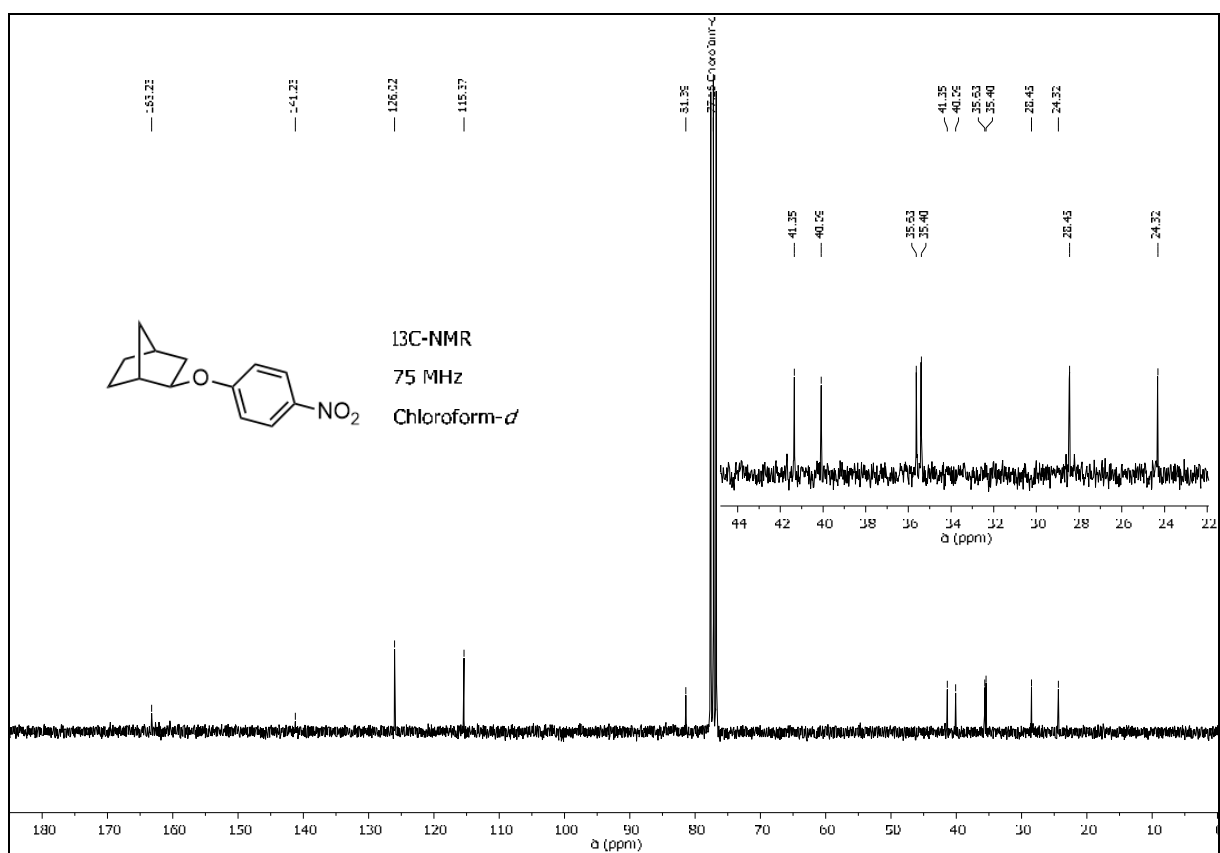
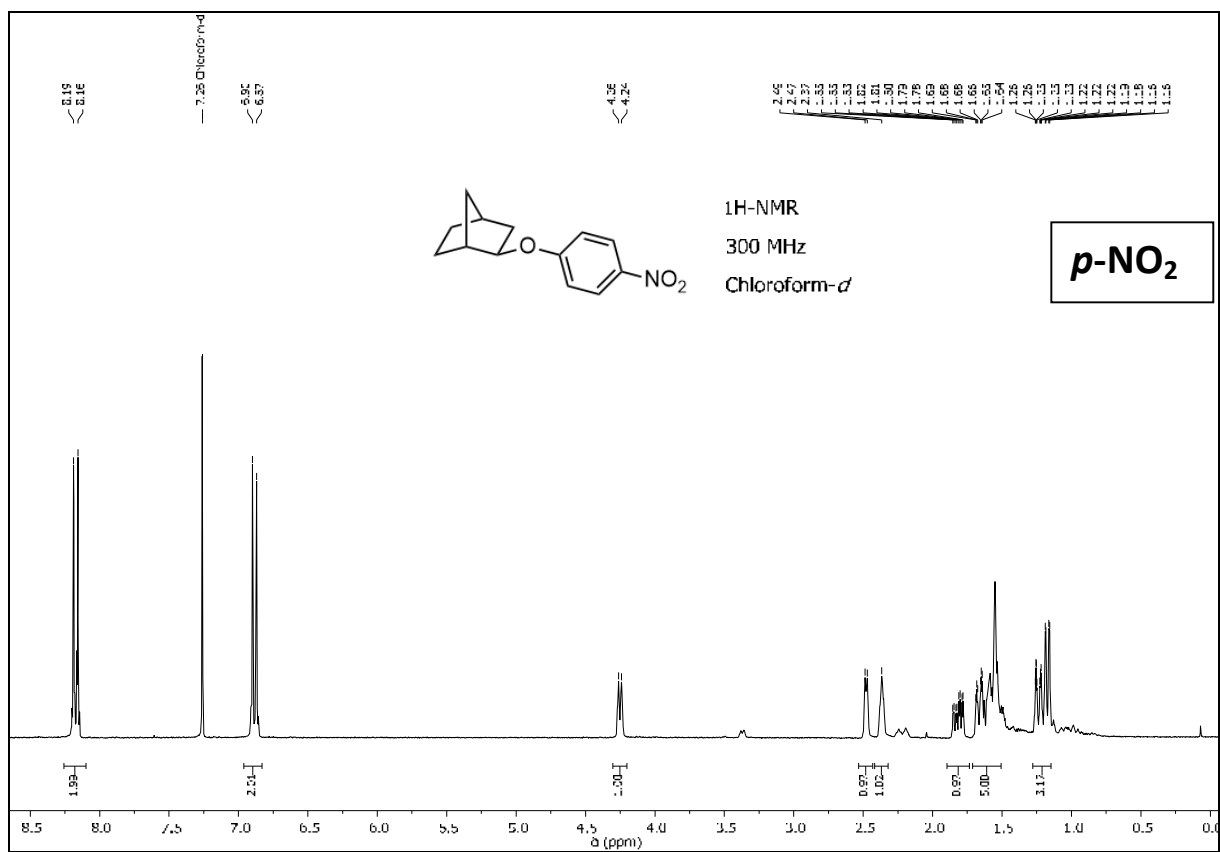


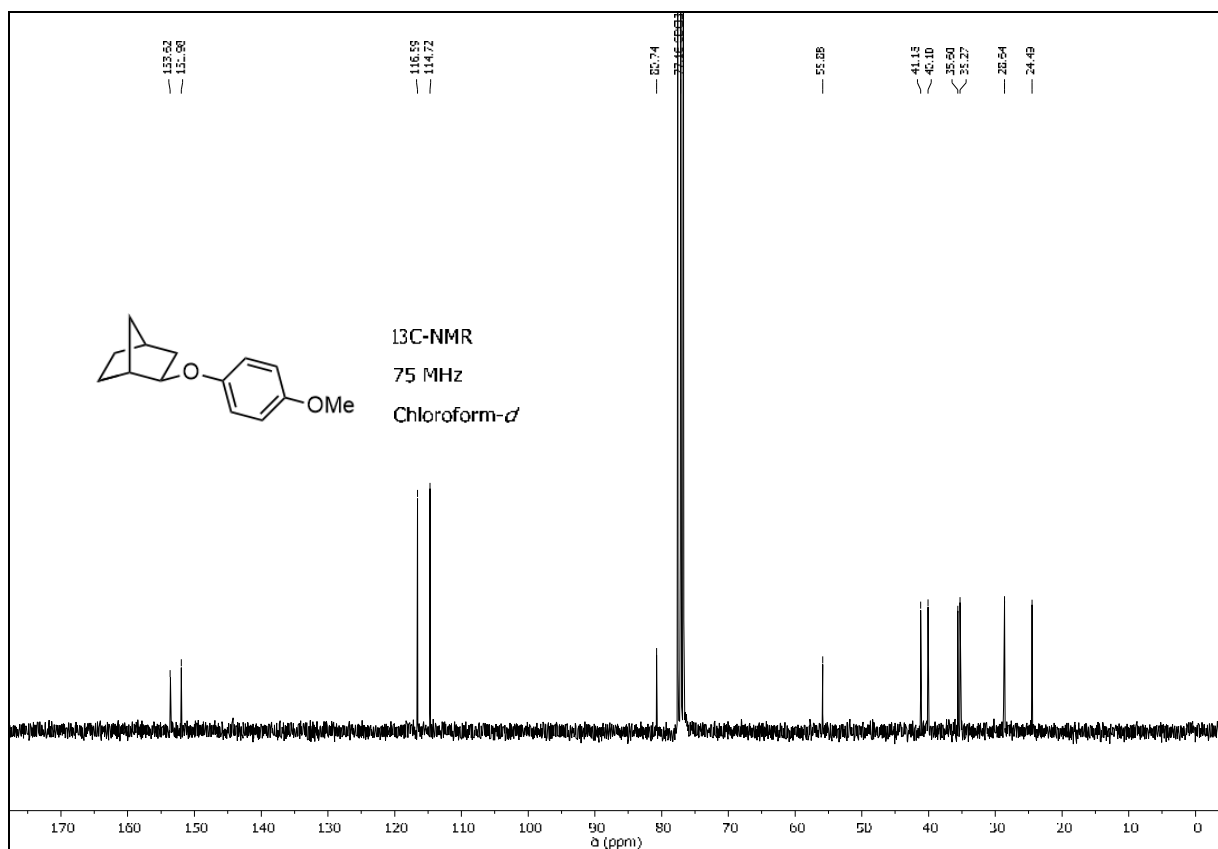
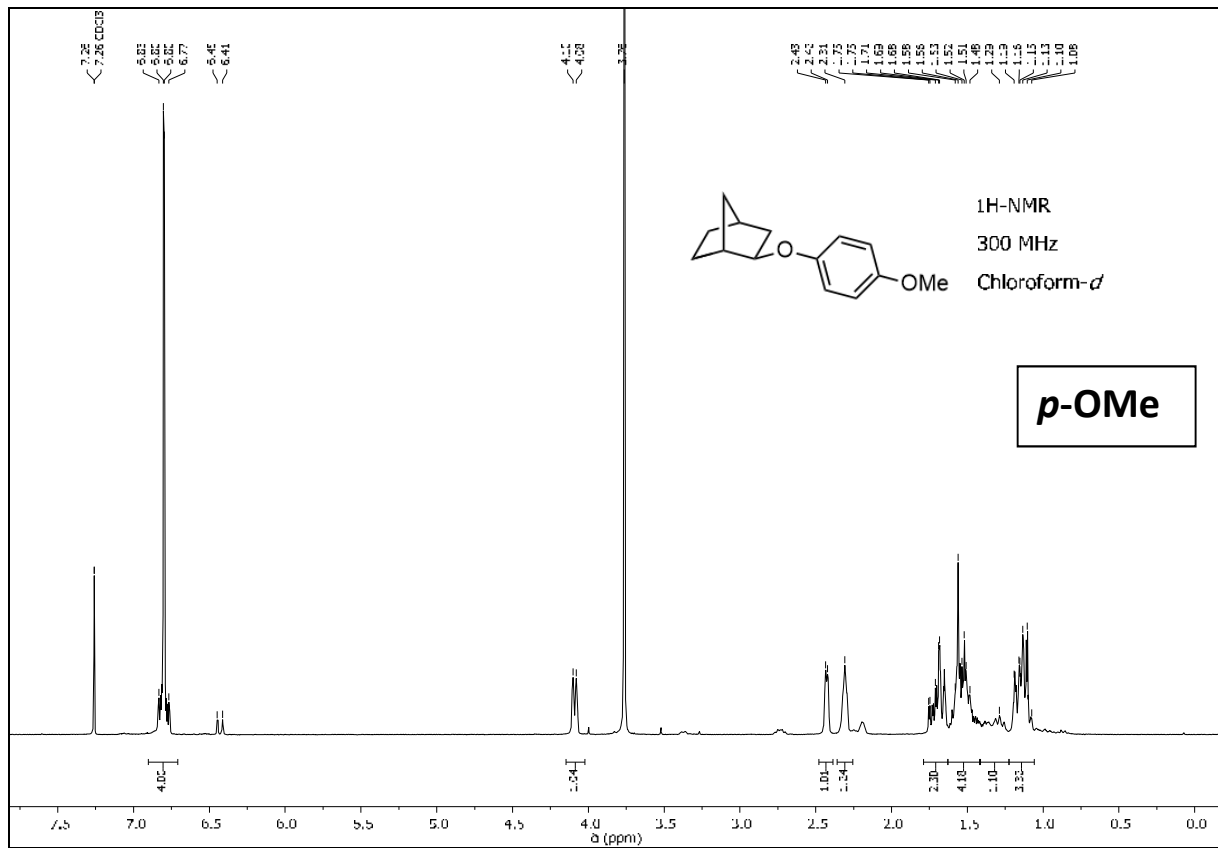
NMR-Spektren der Verbindungen aus Kapitel 5

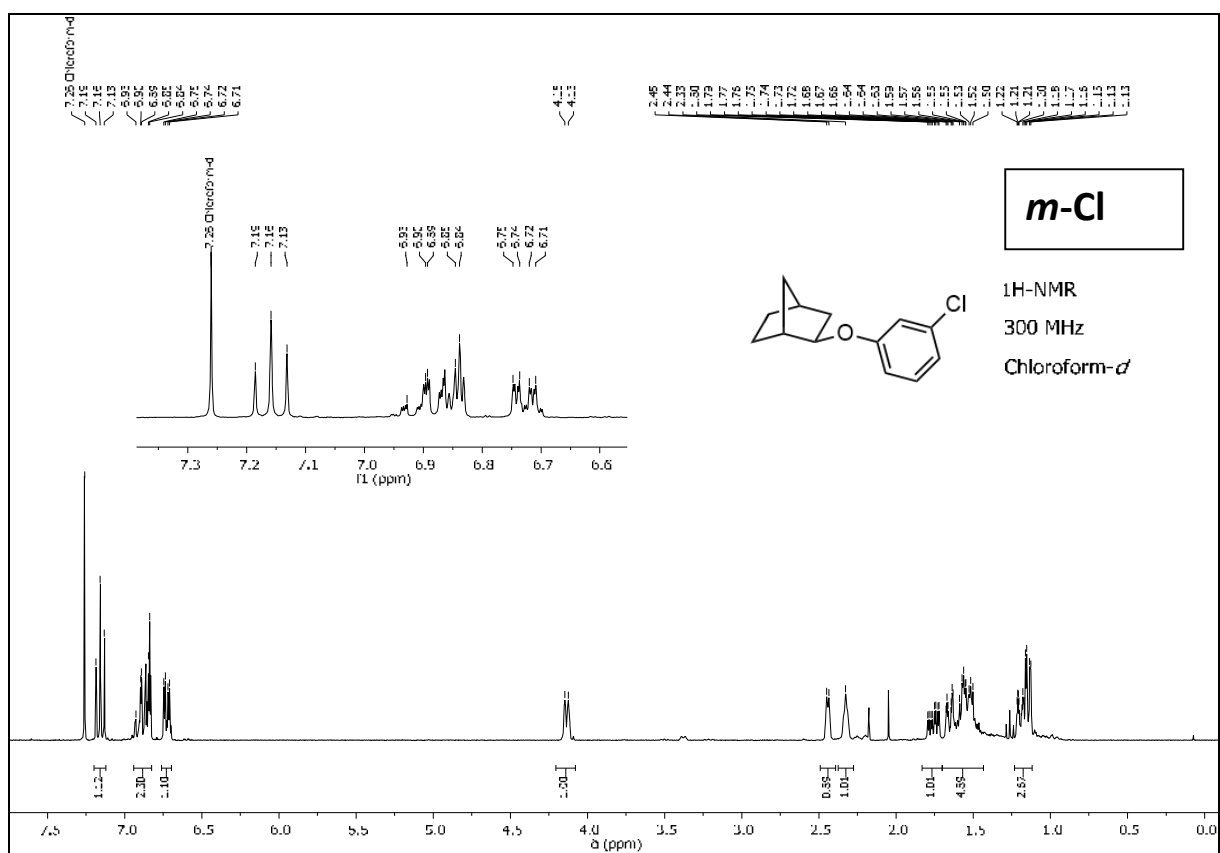
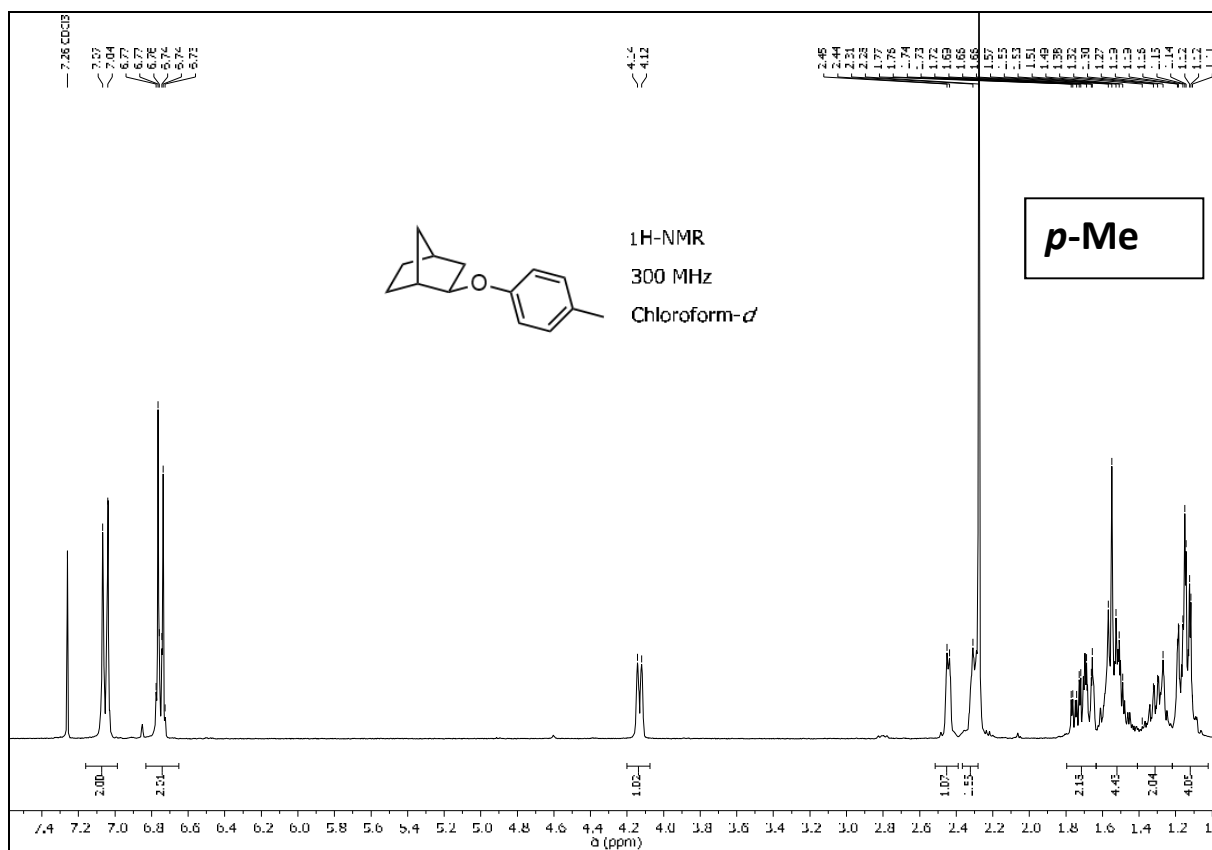


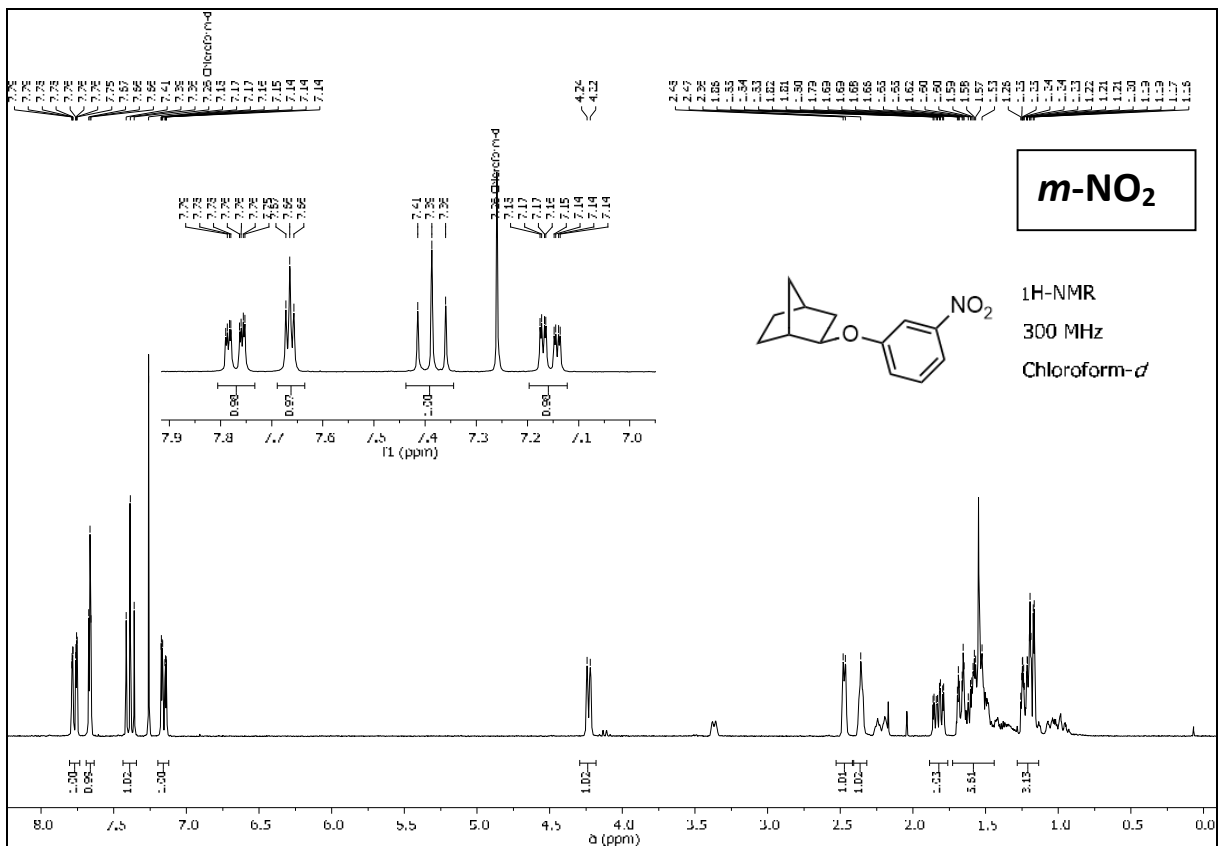
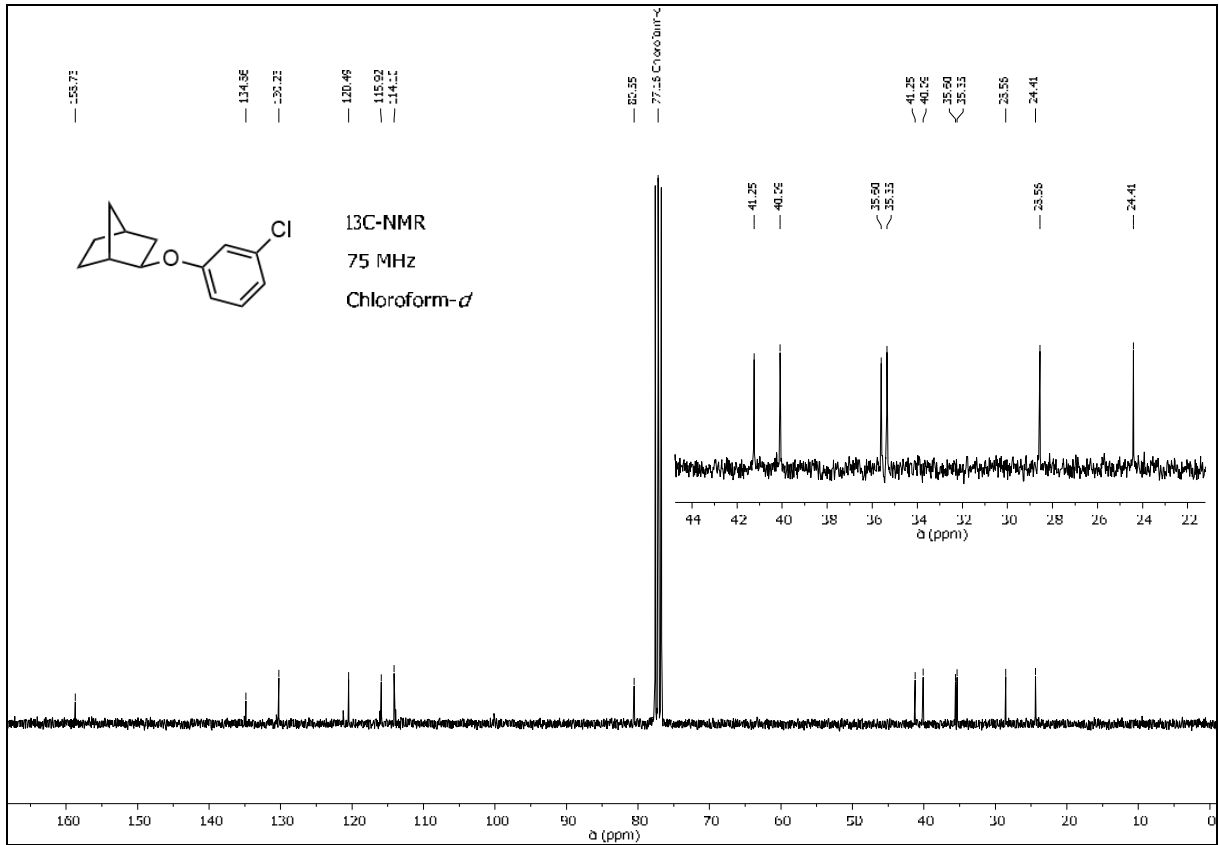


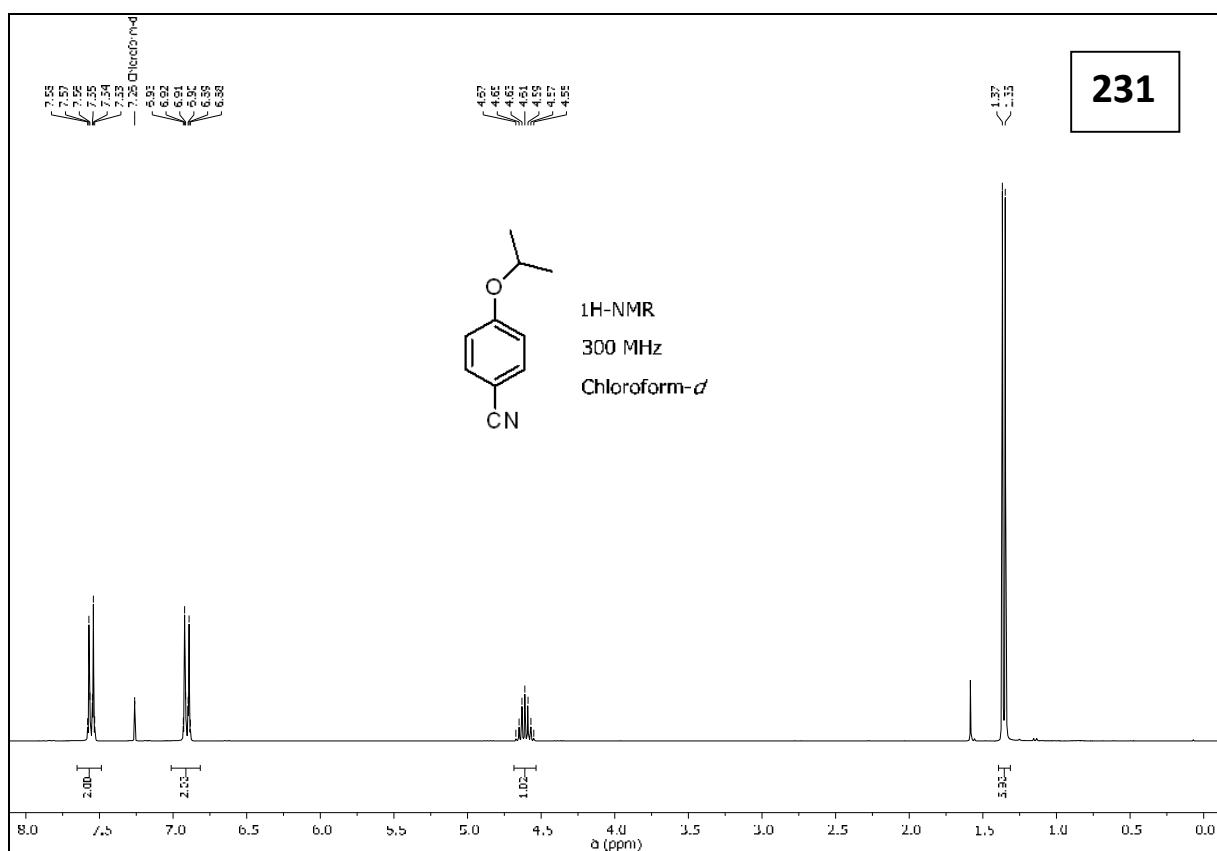
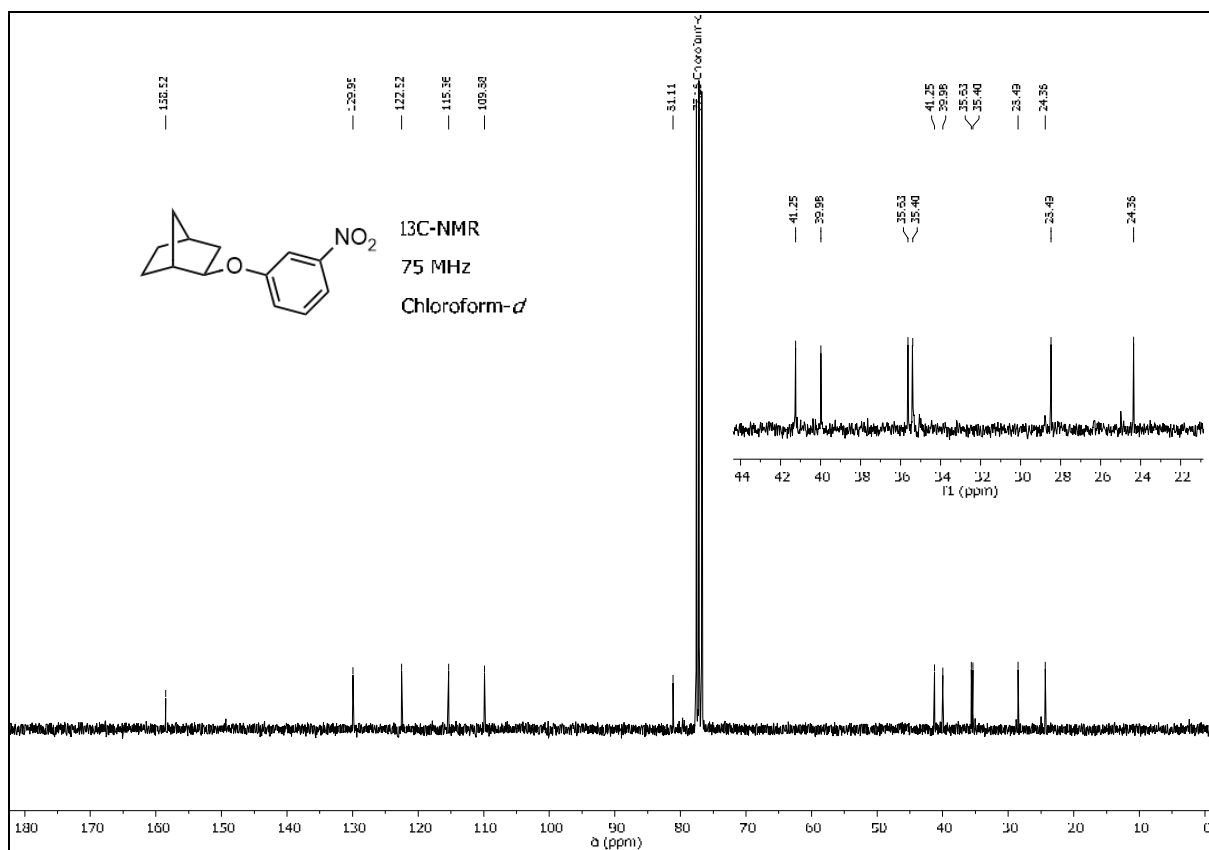


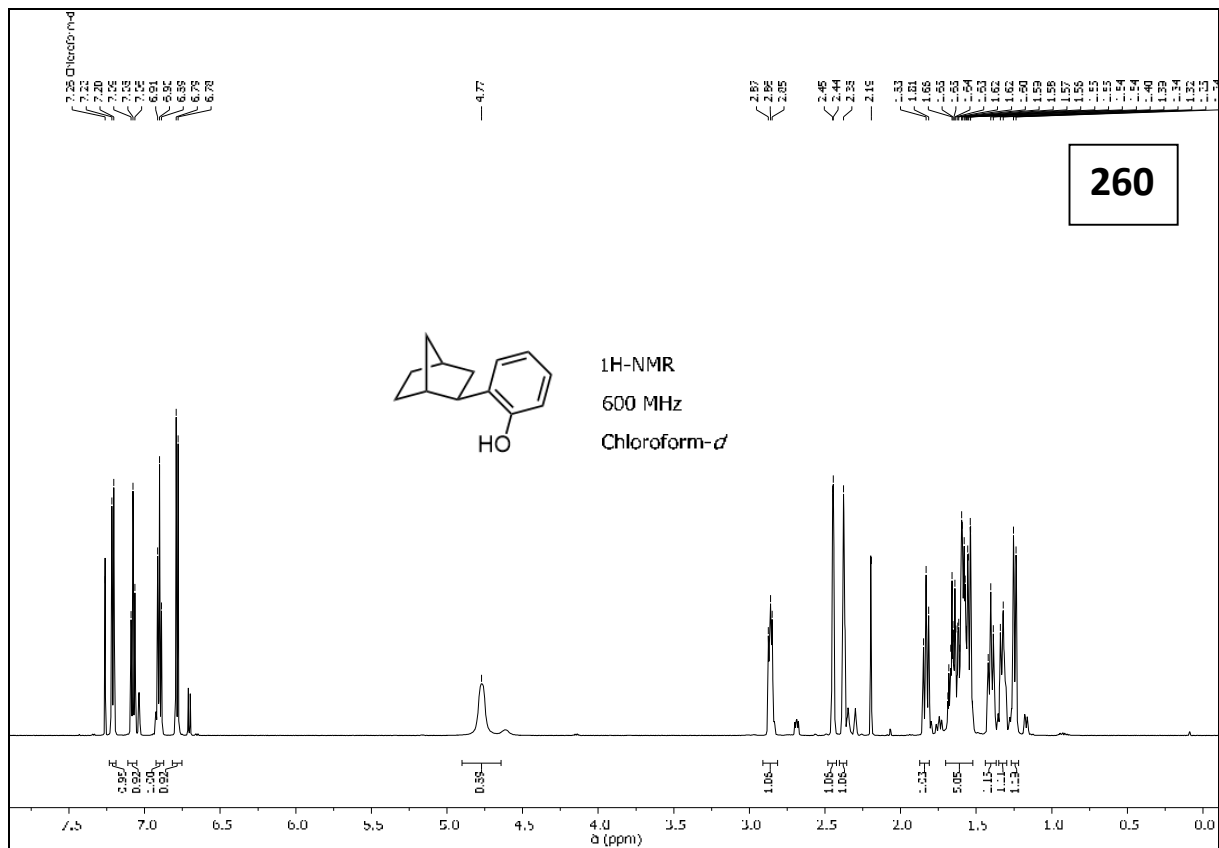
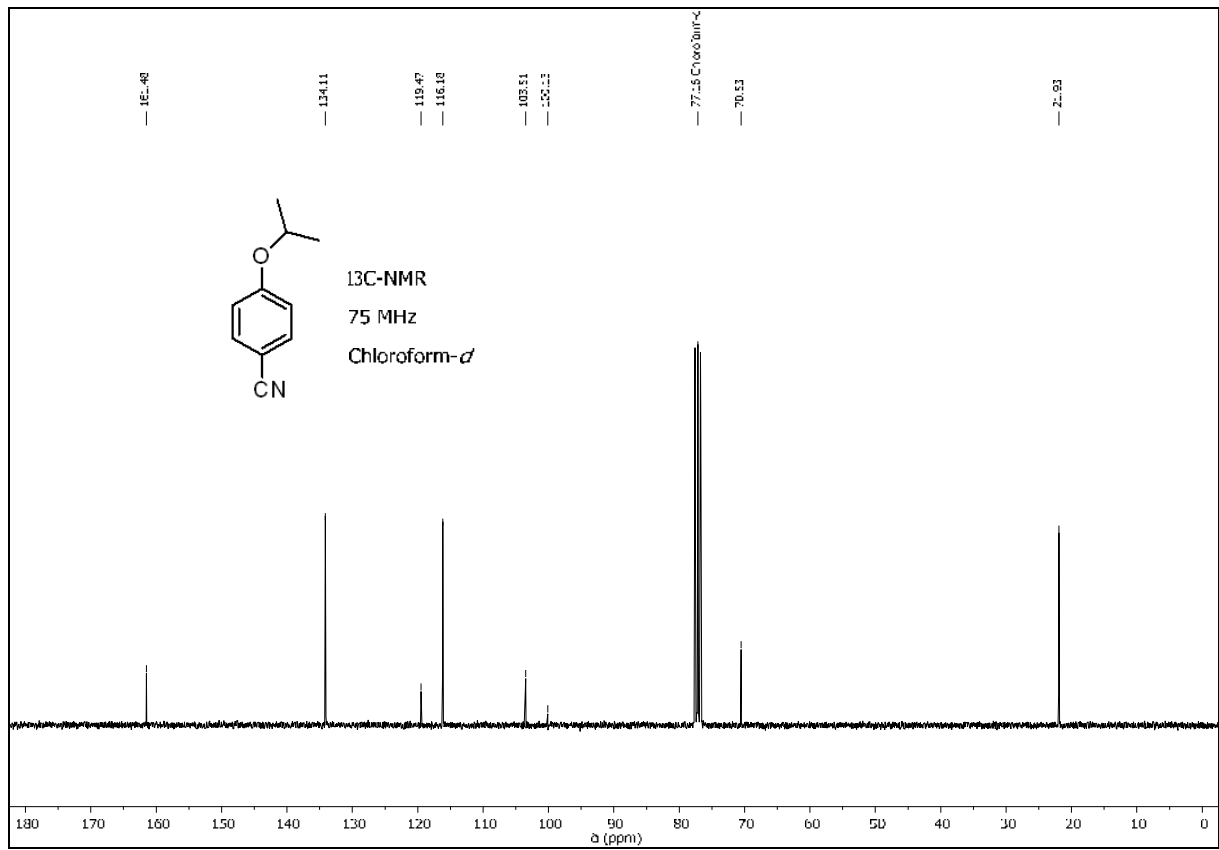




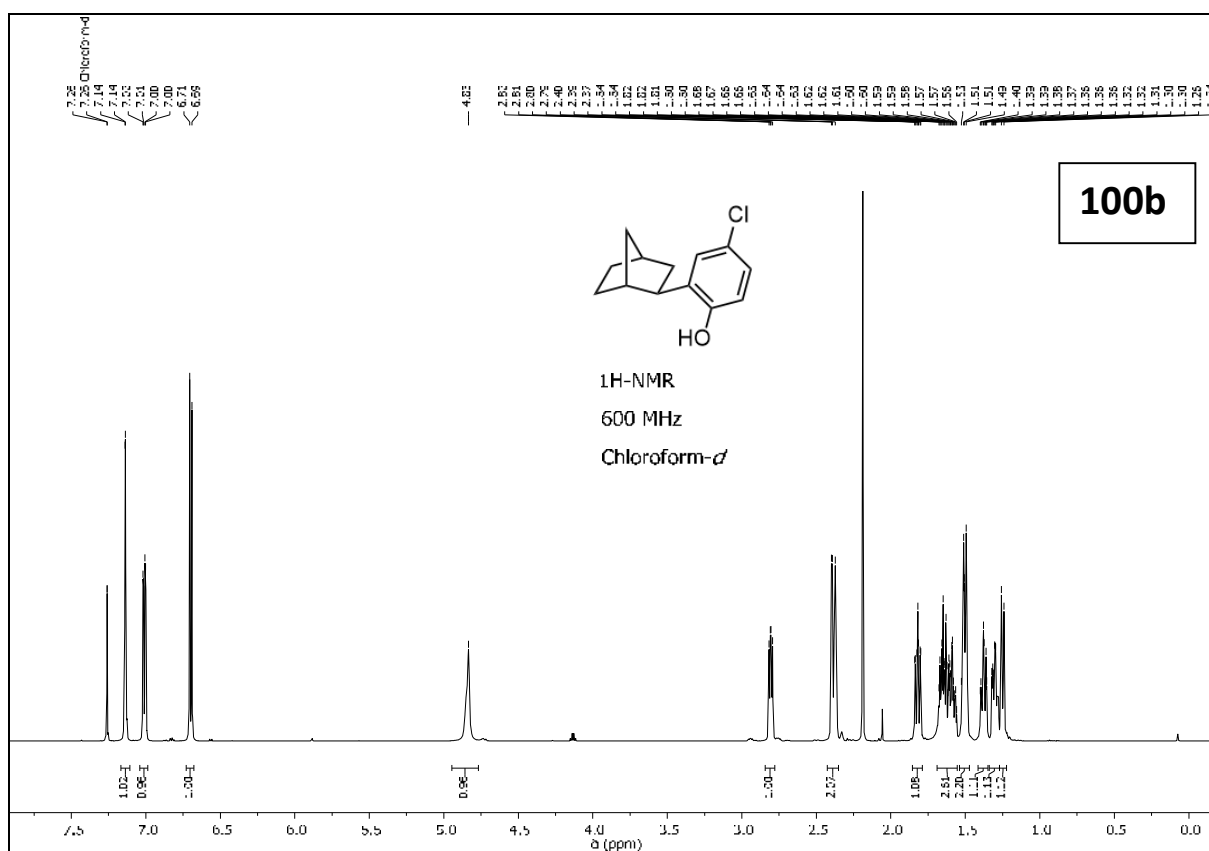
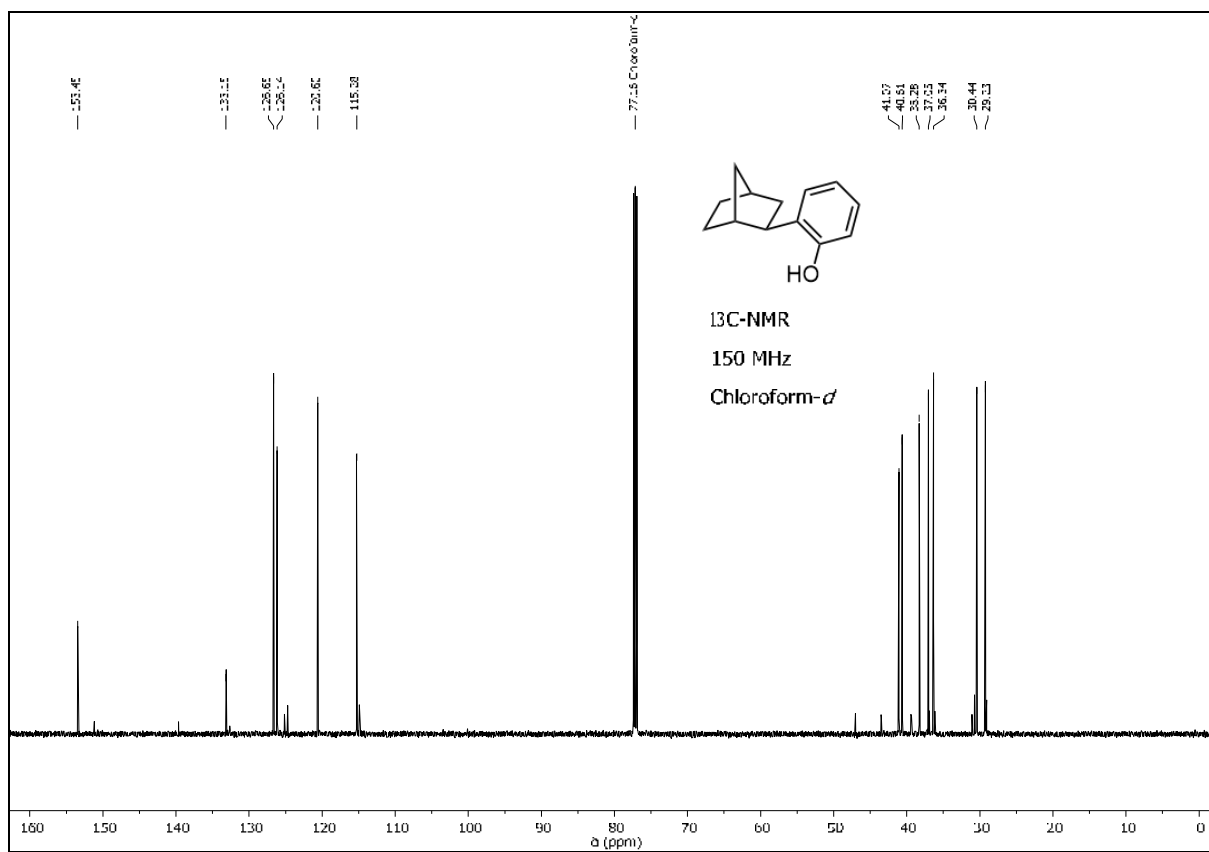


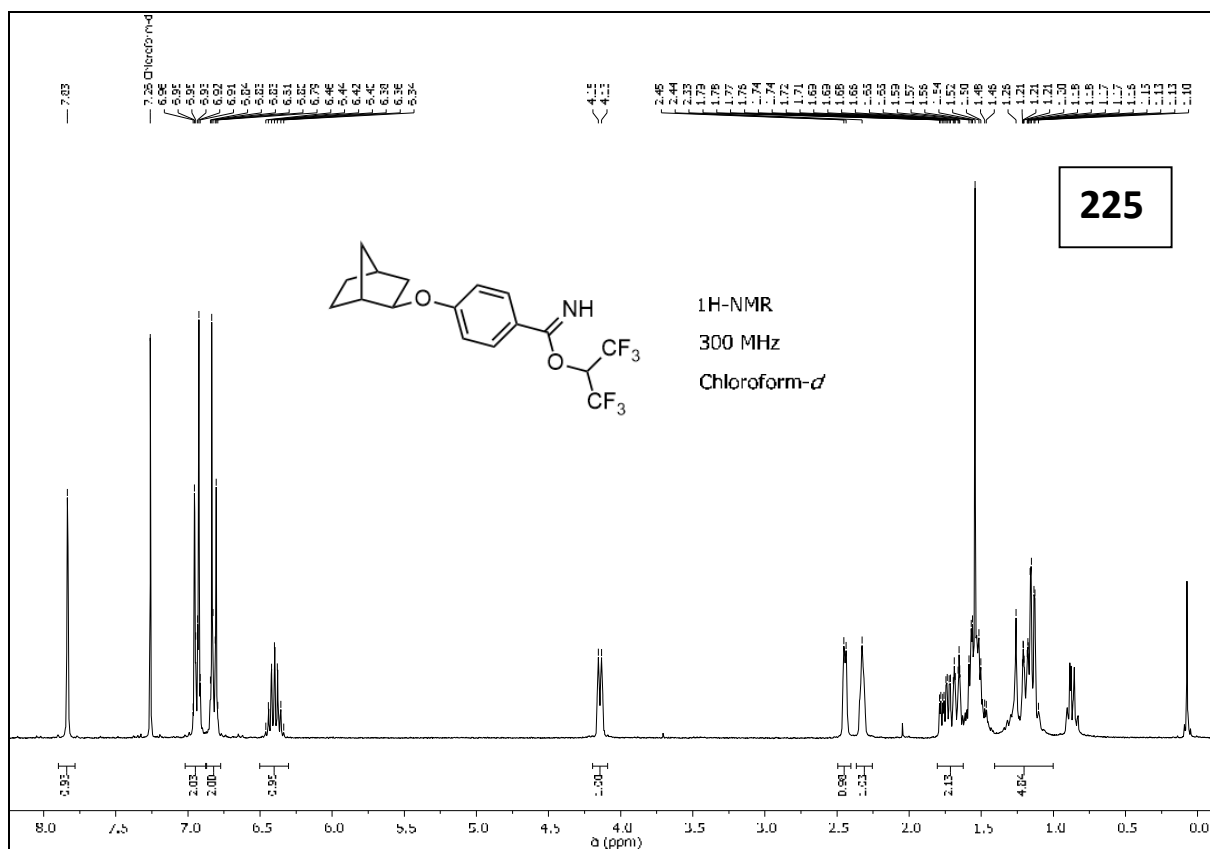
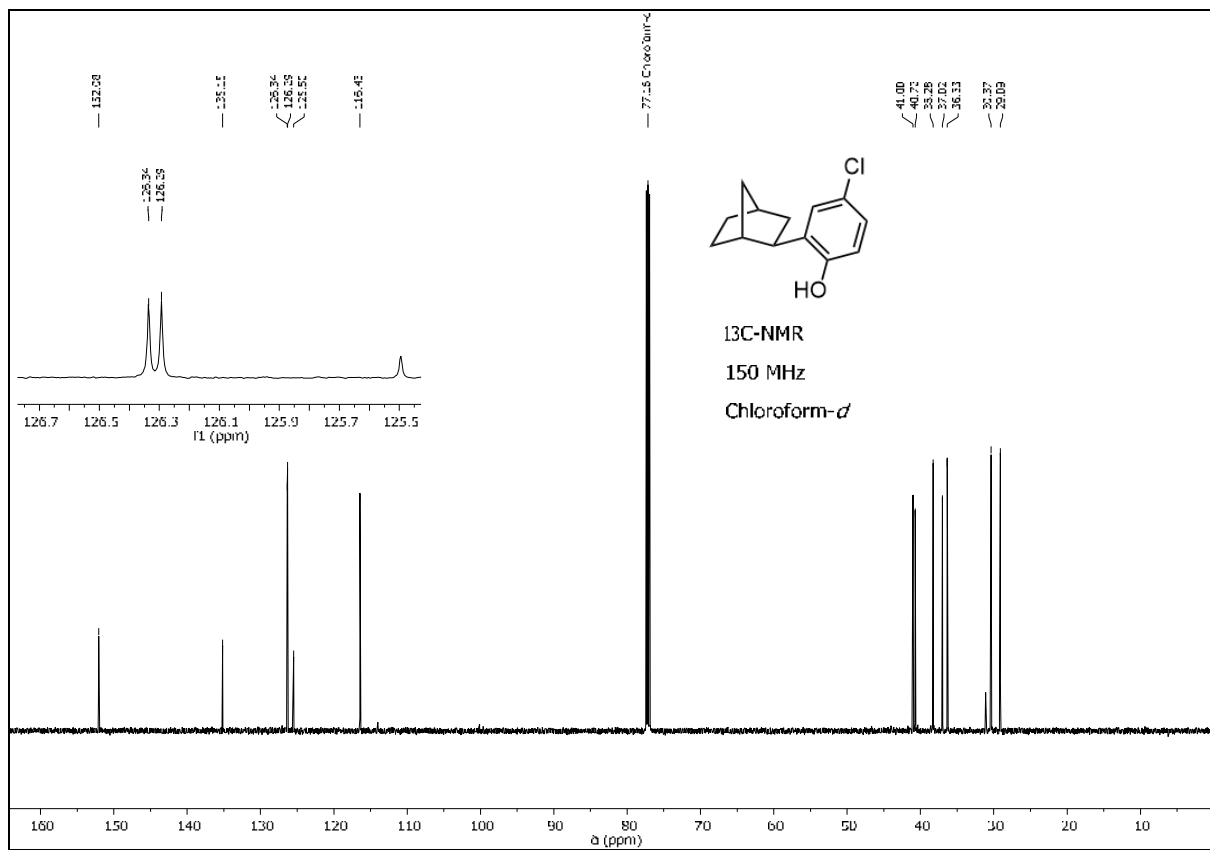


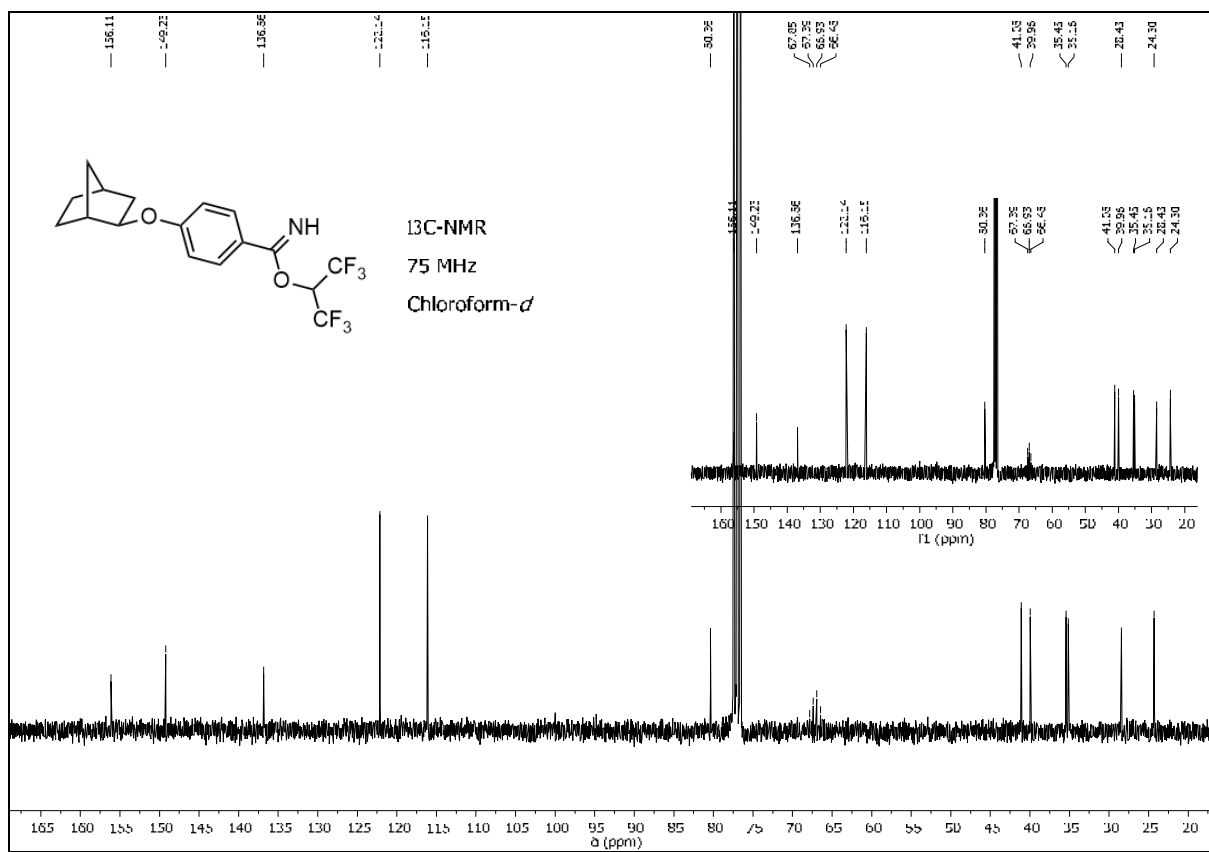


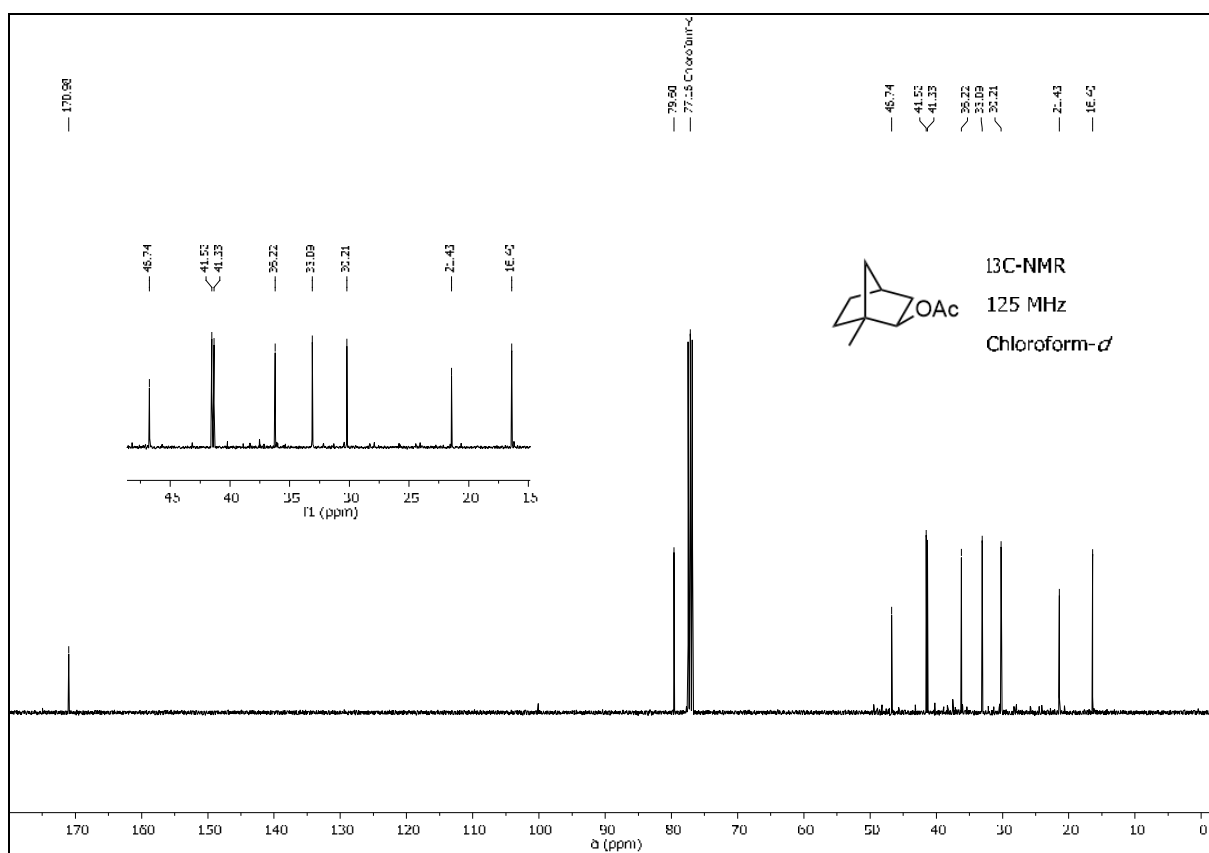
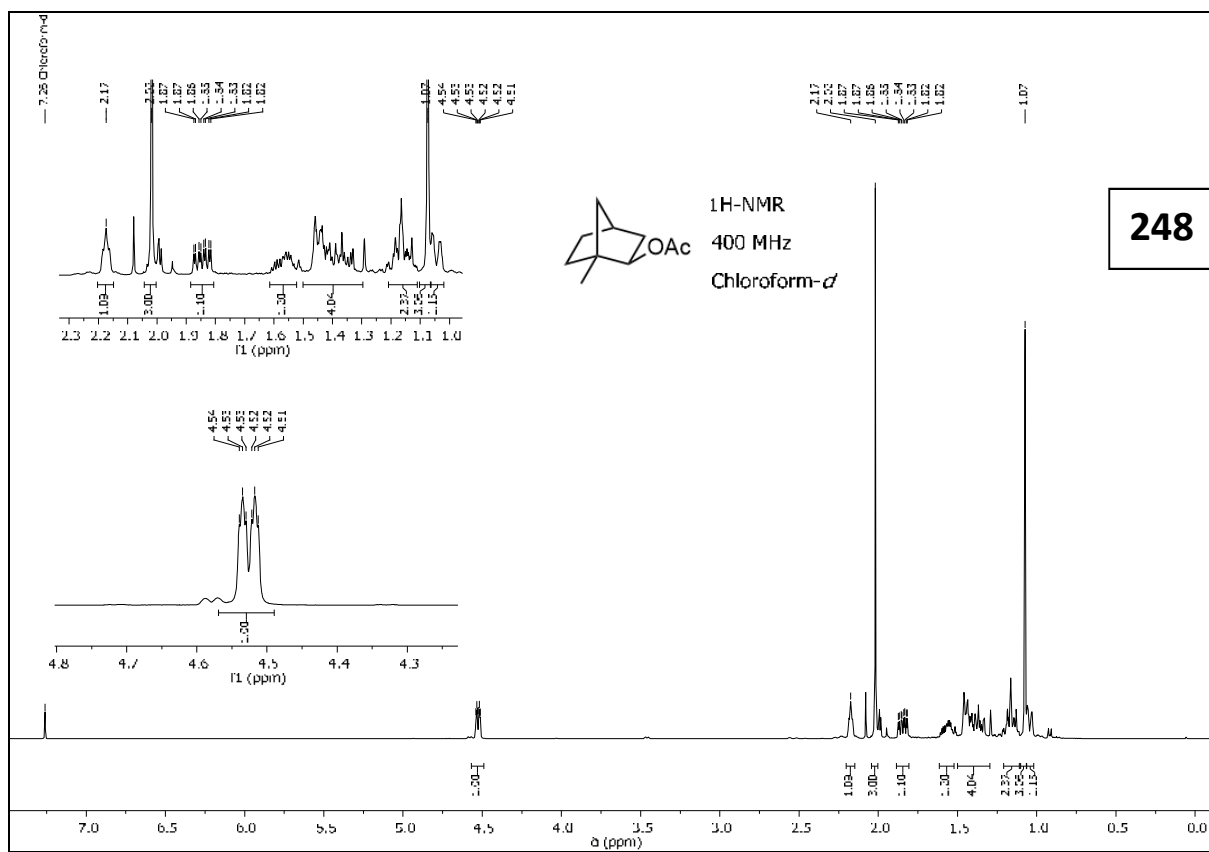


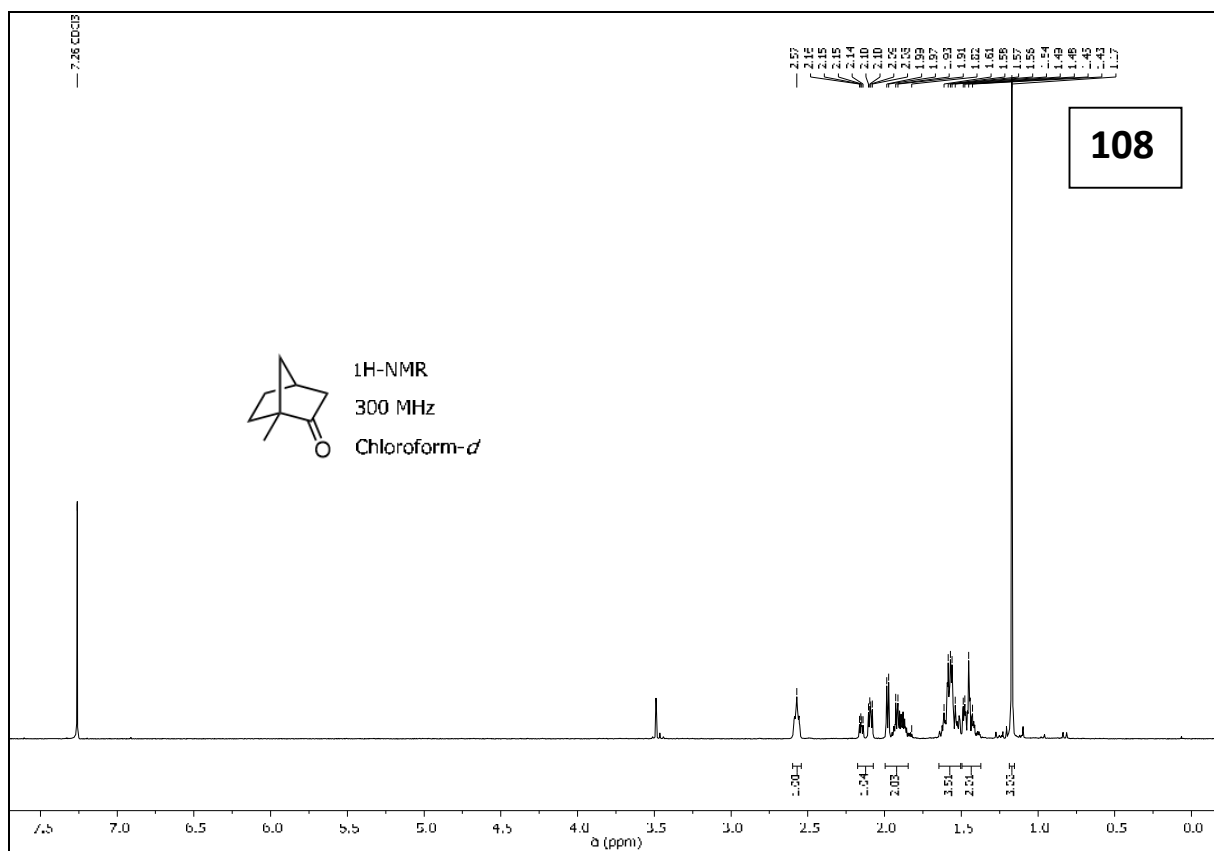
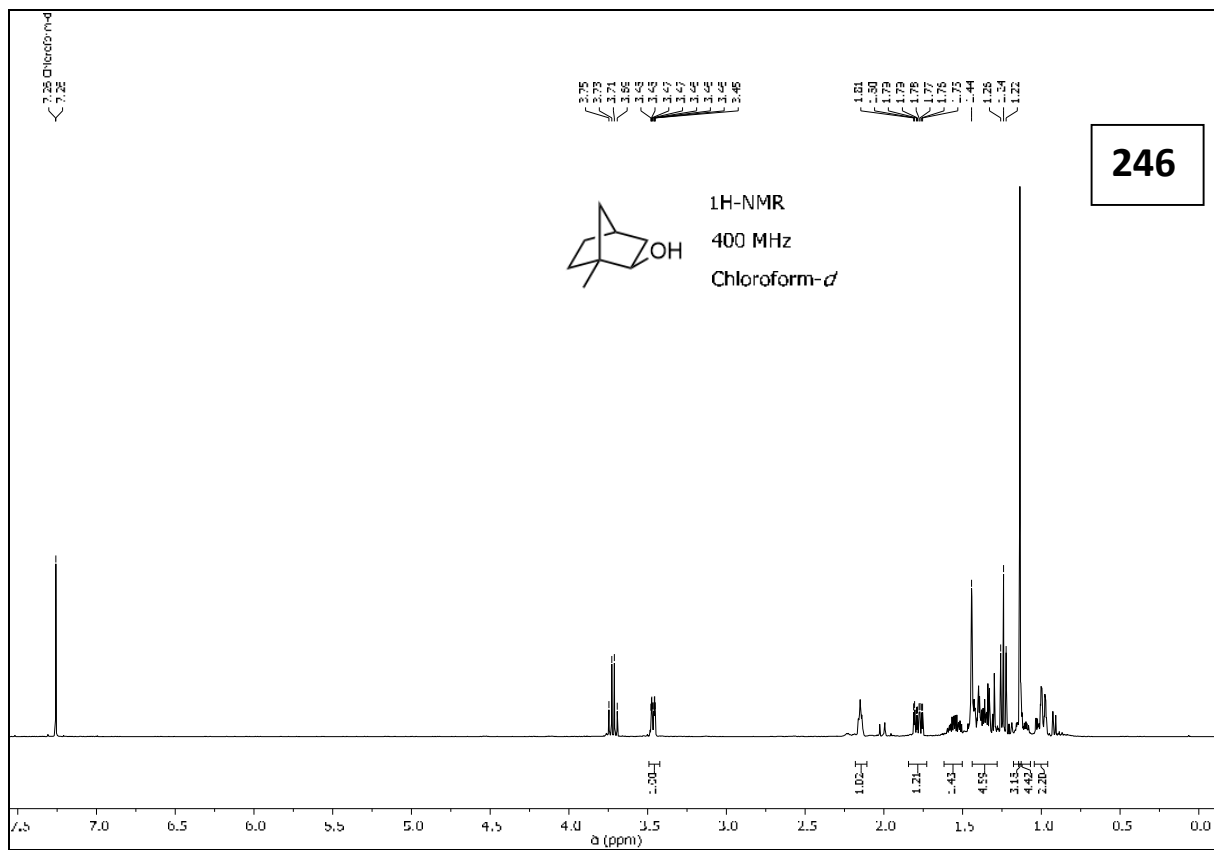
260

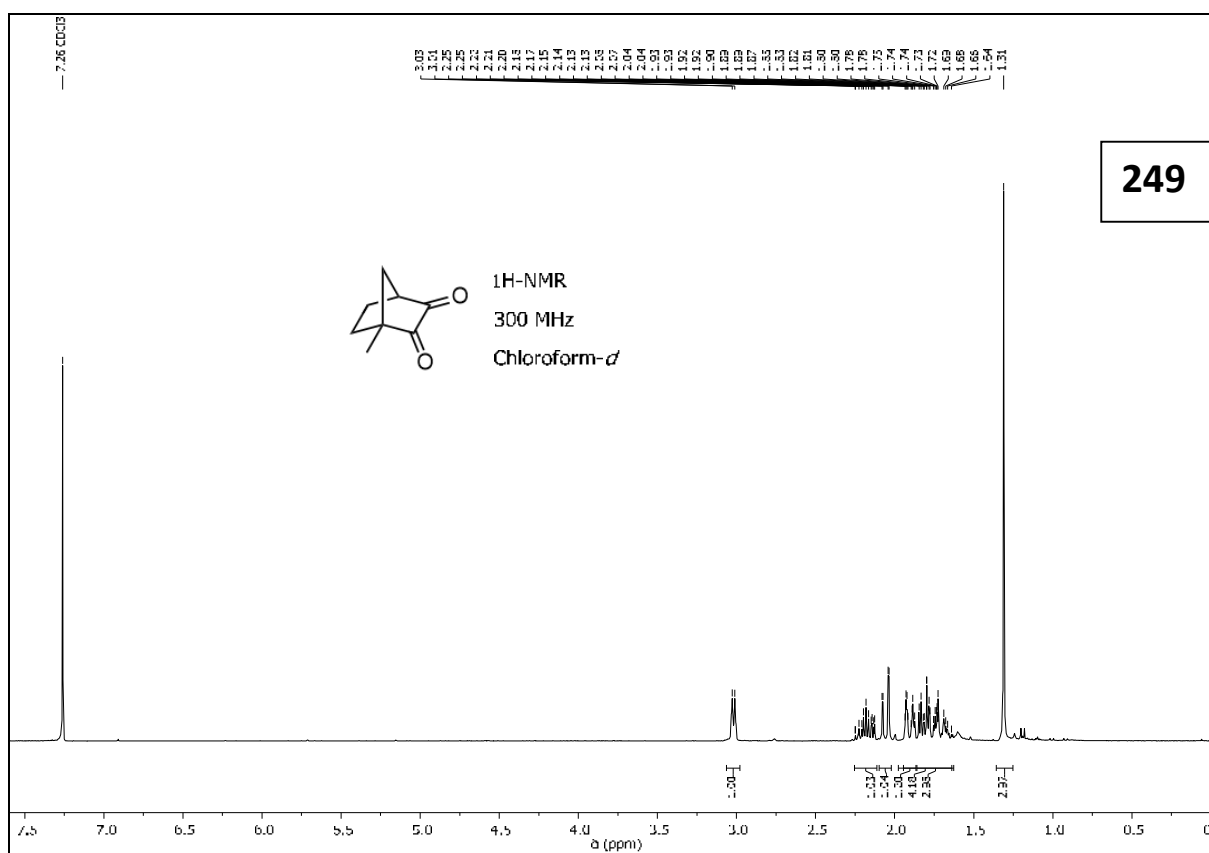
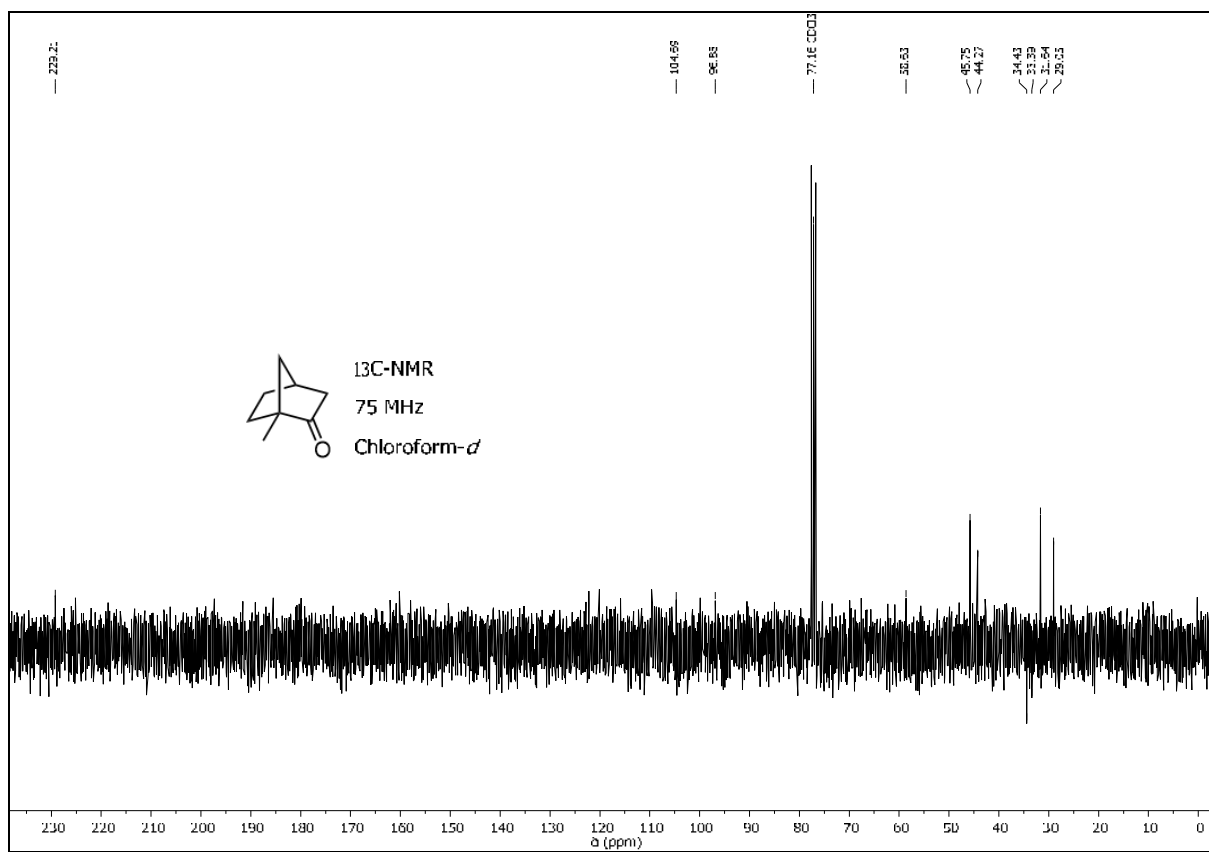


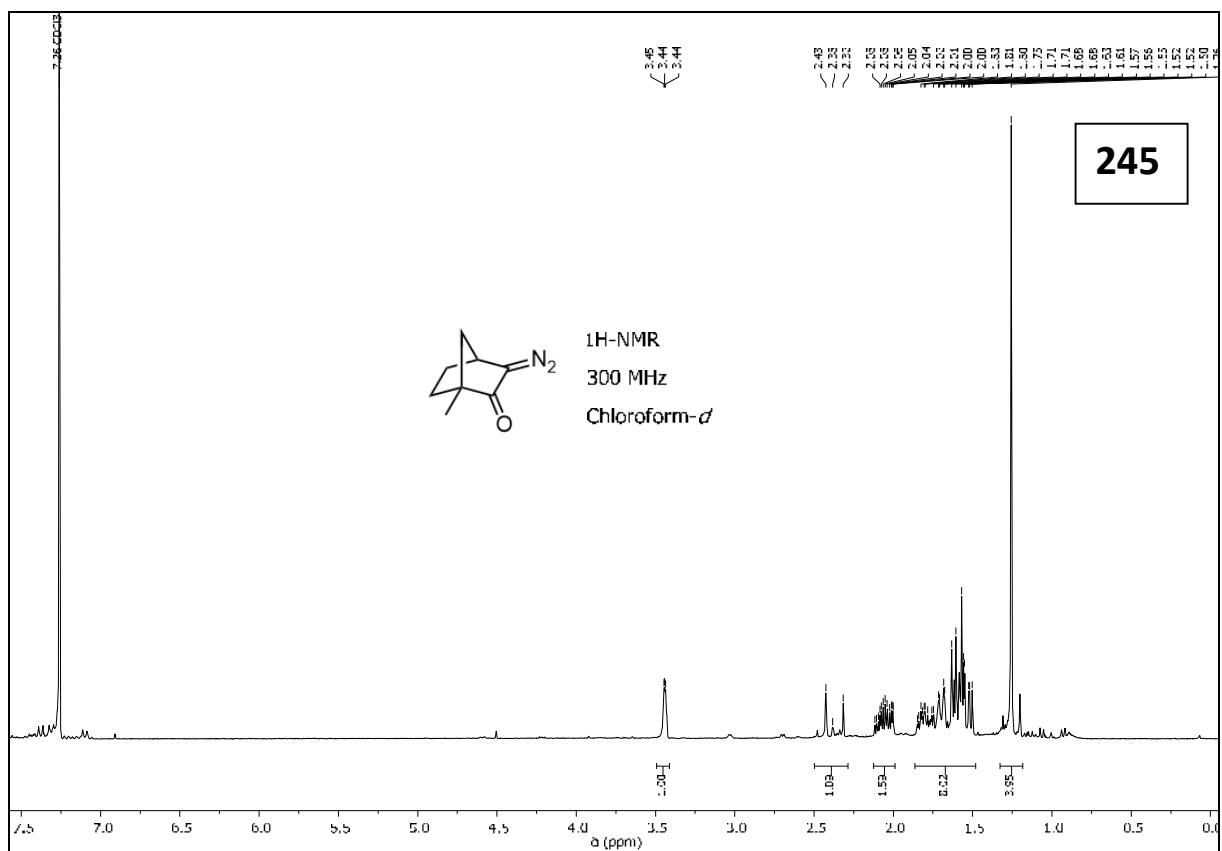
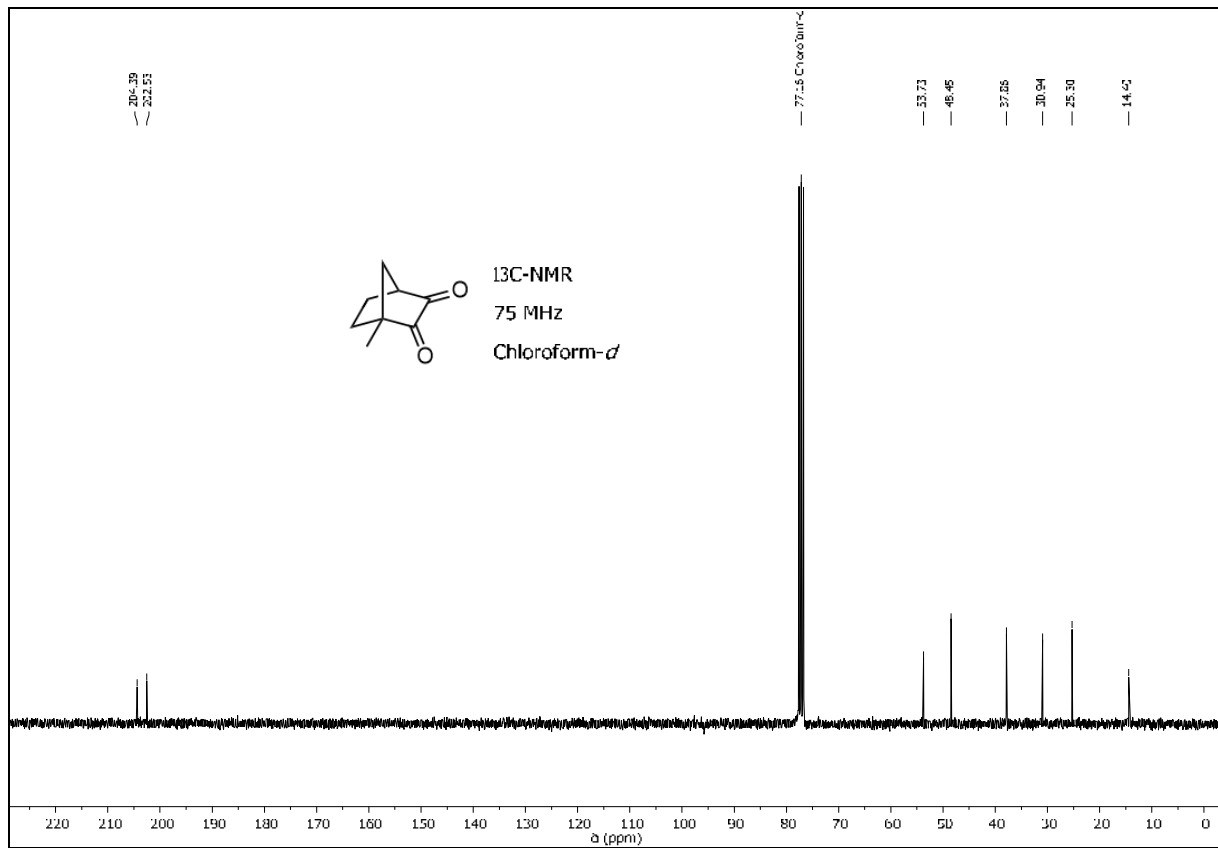


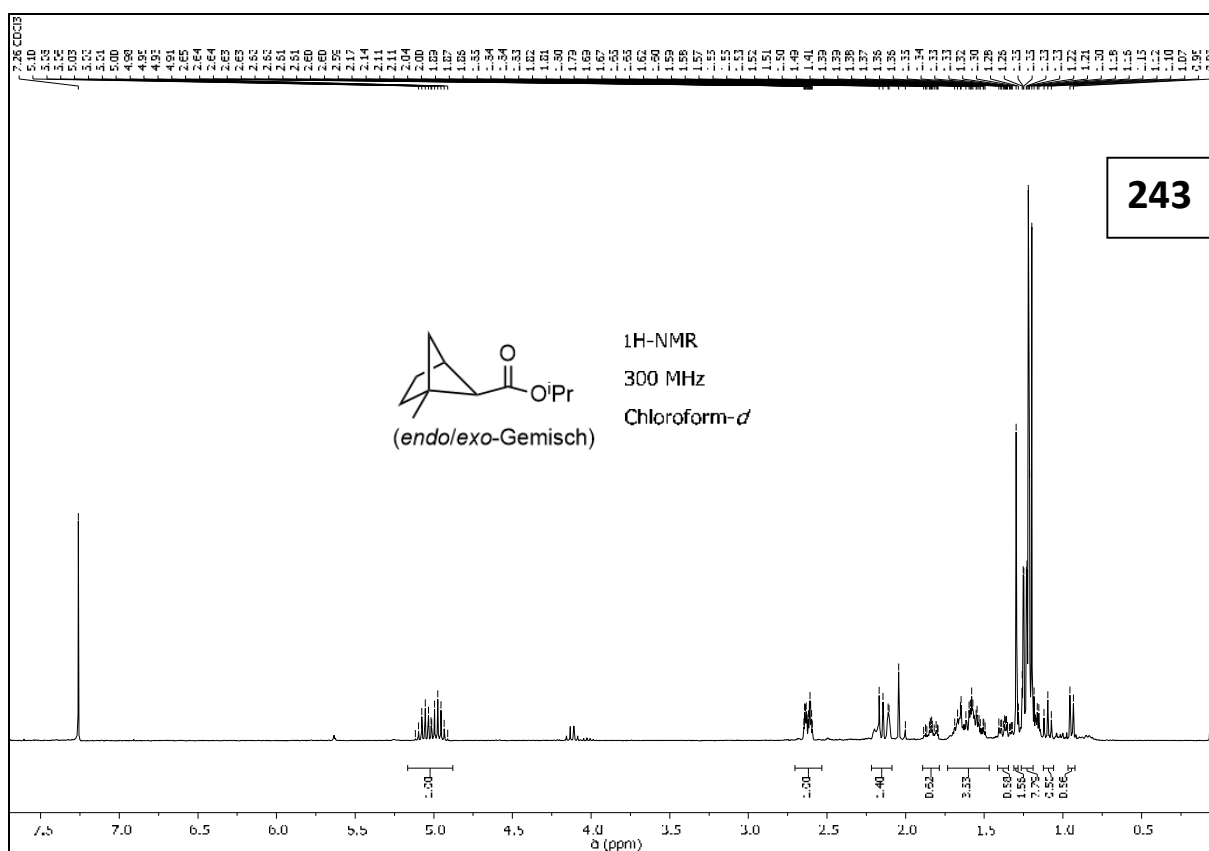
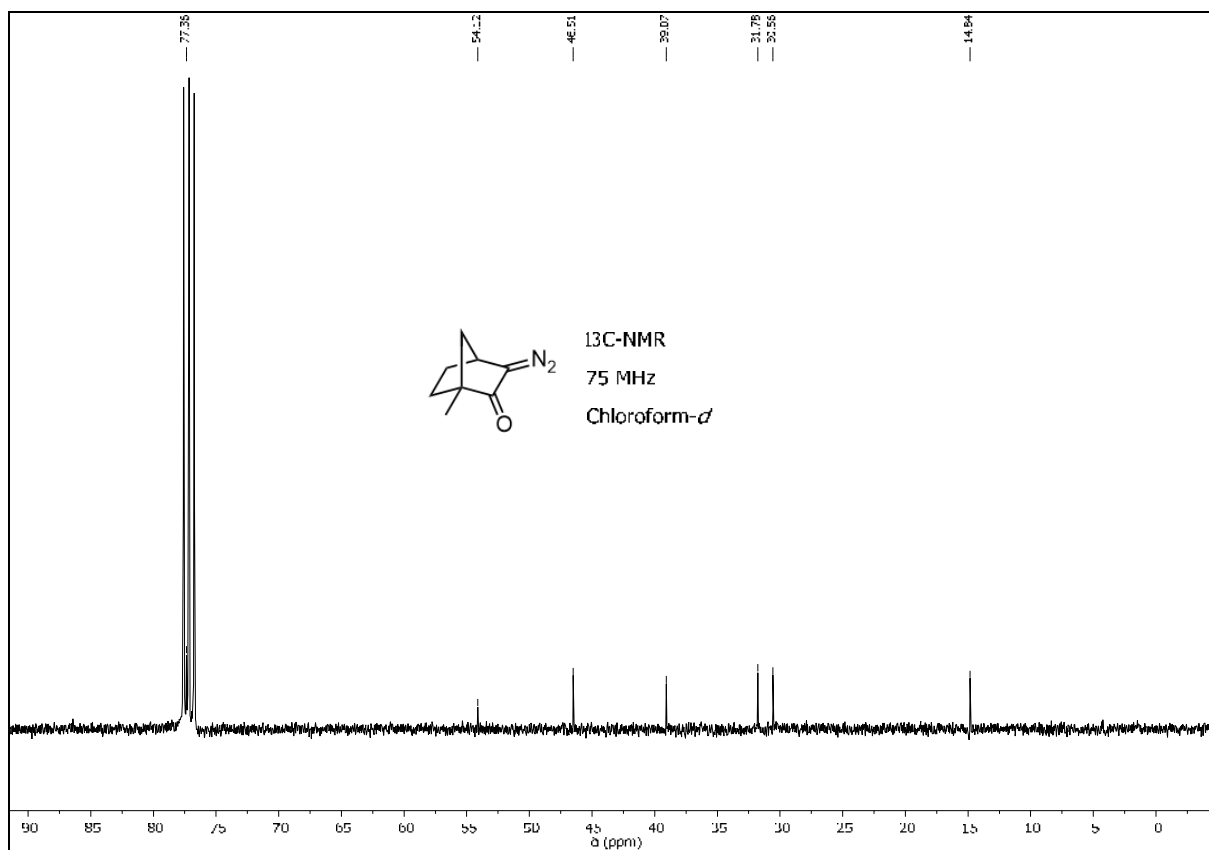


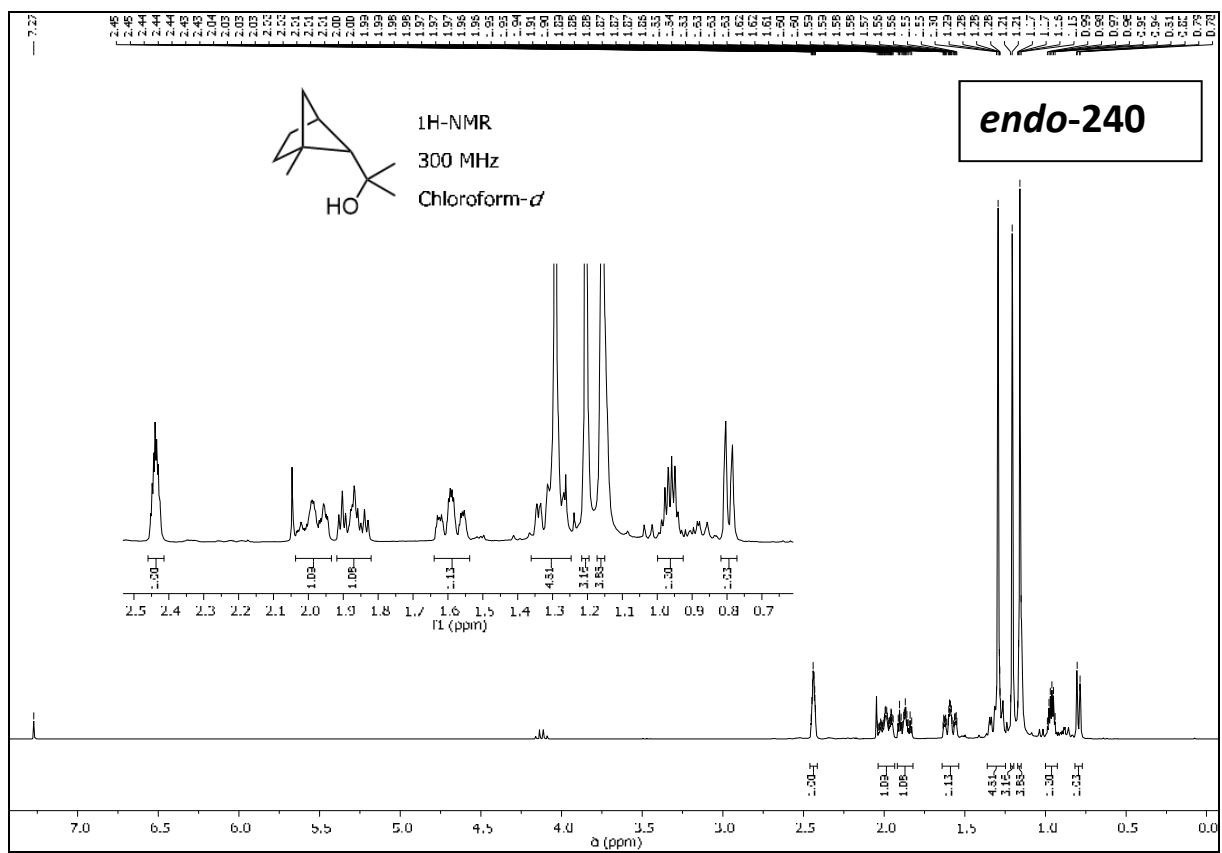
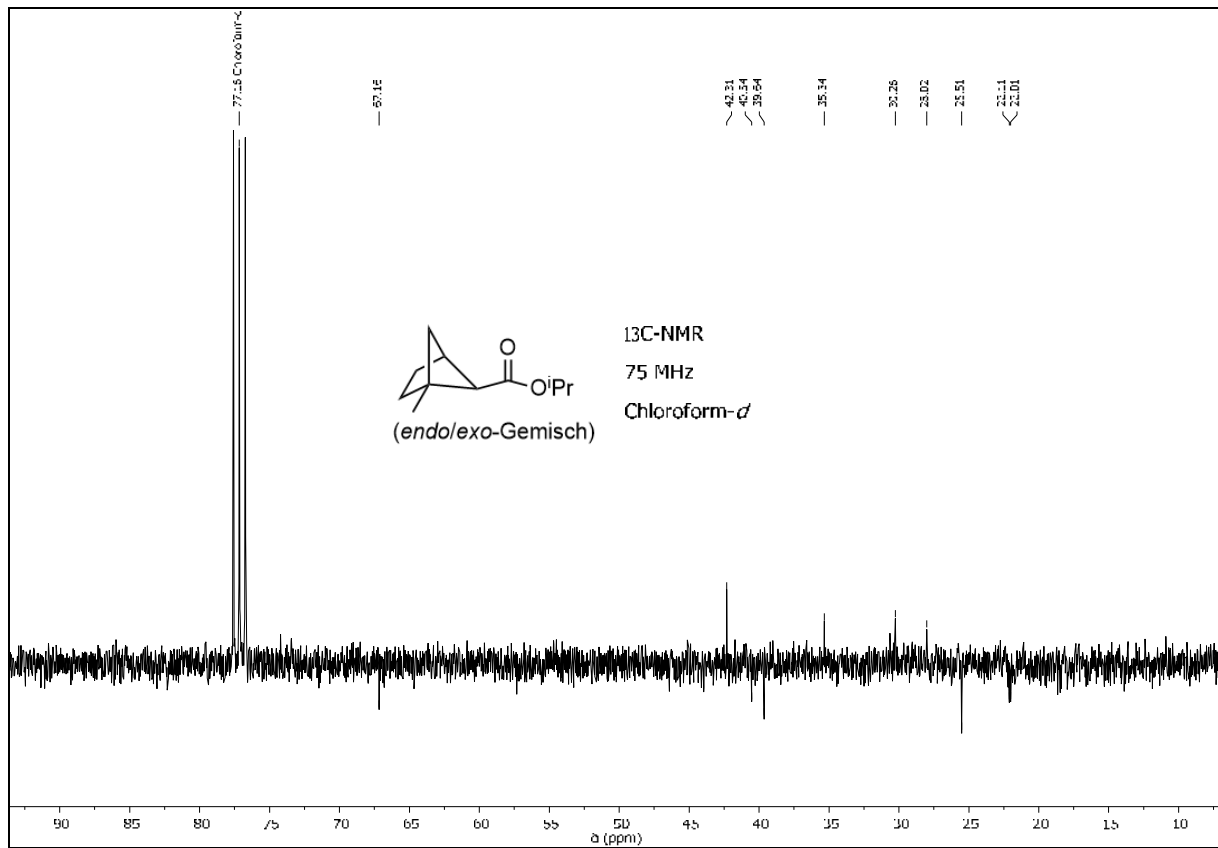


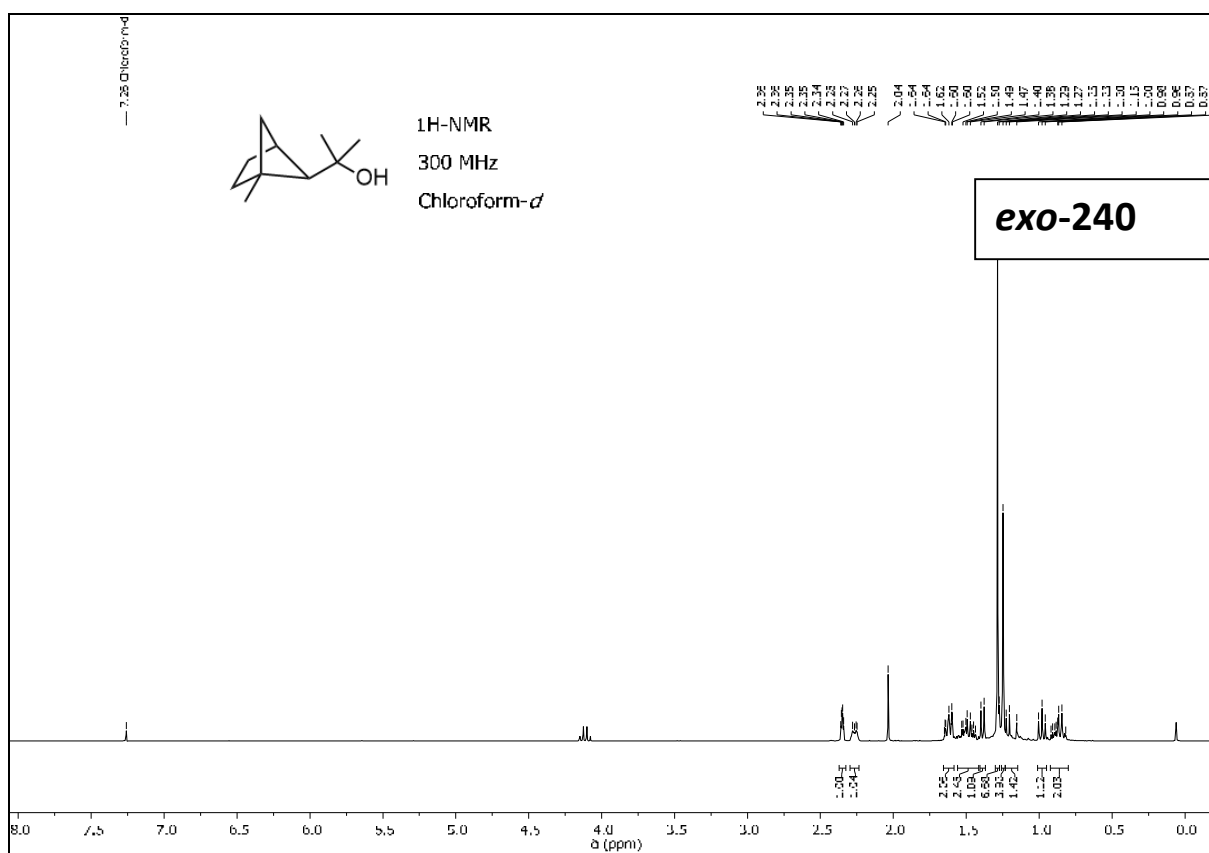
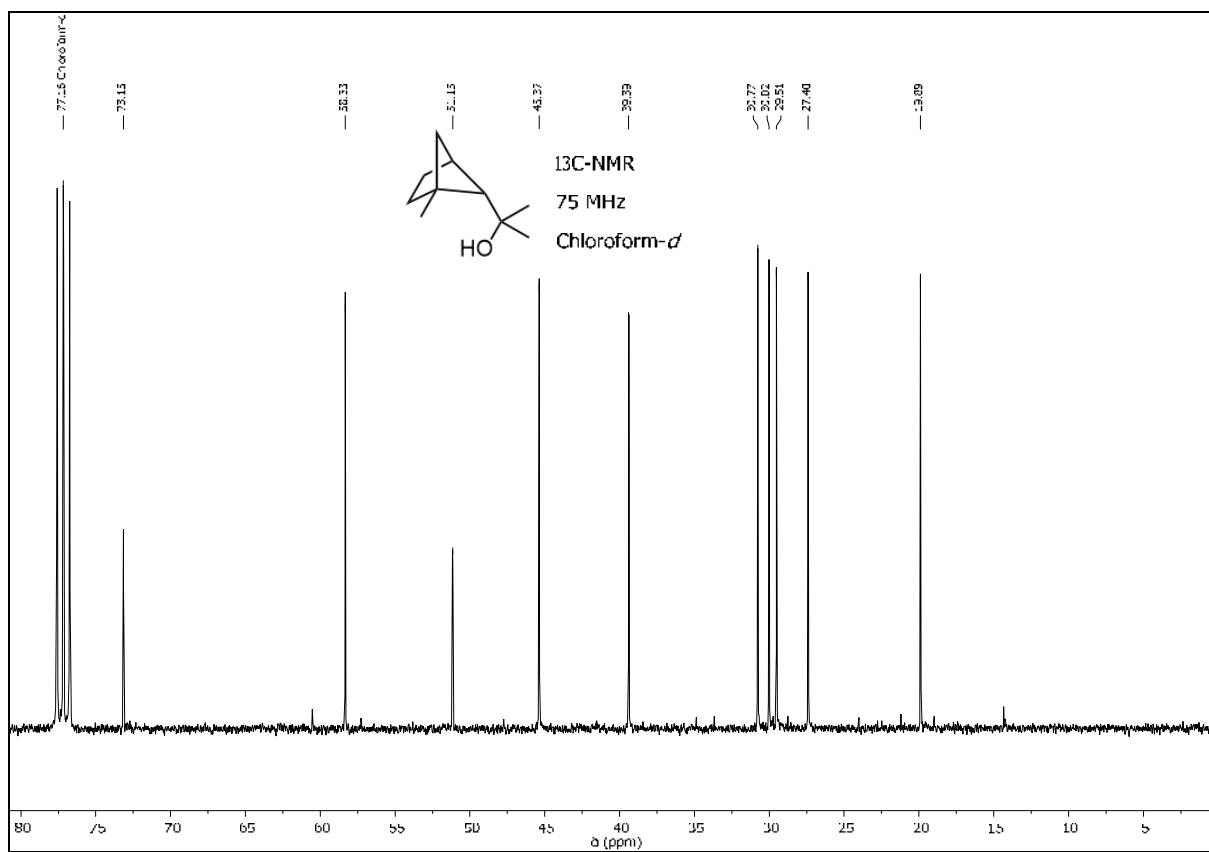


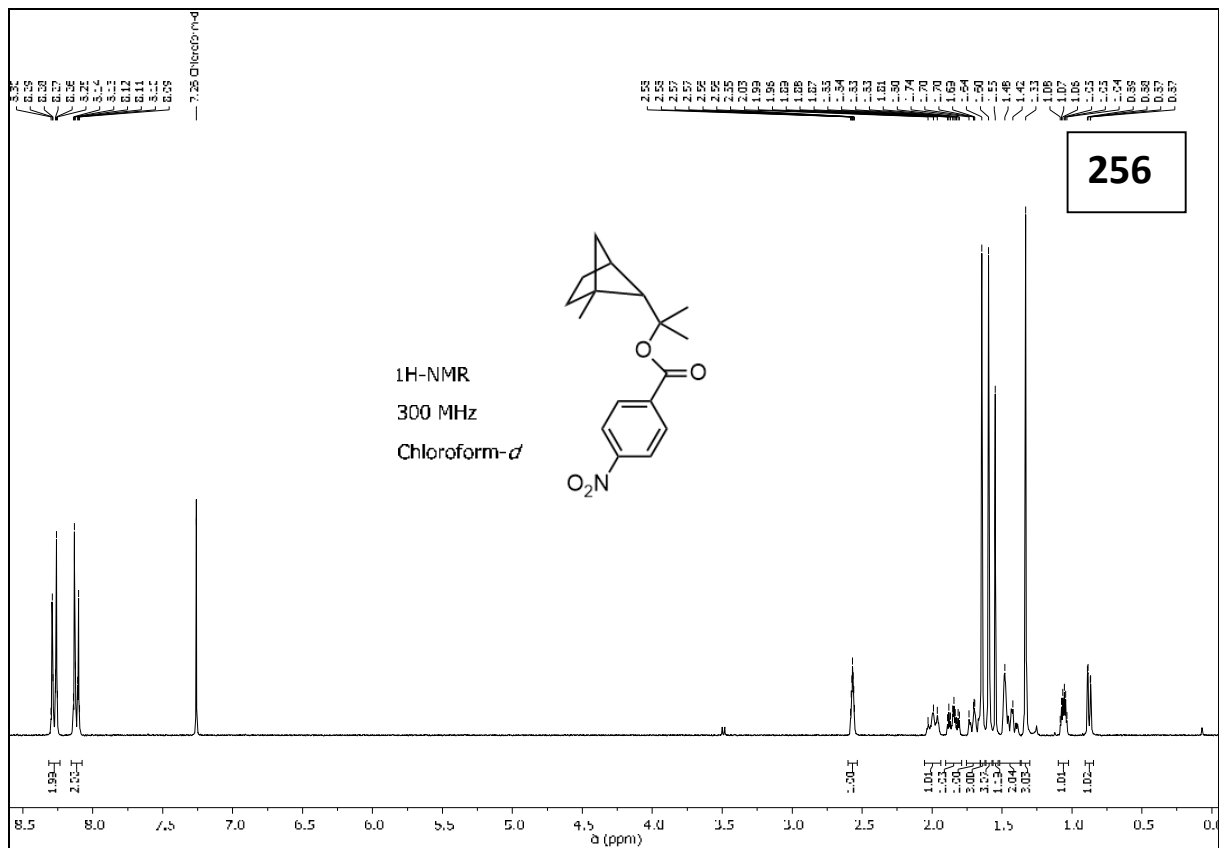
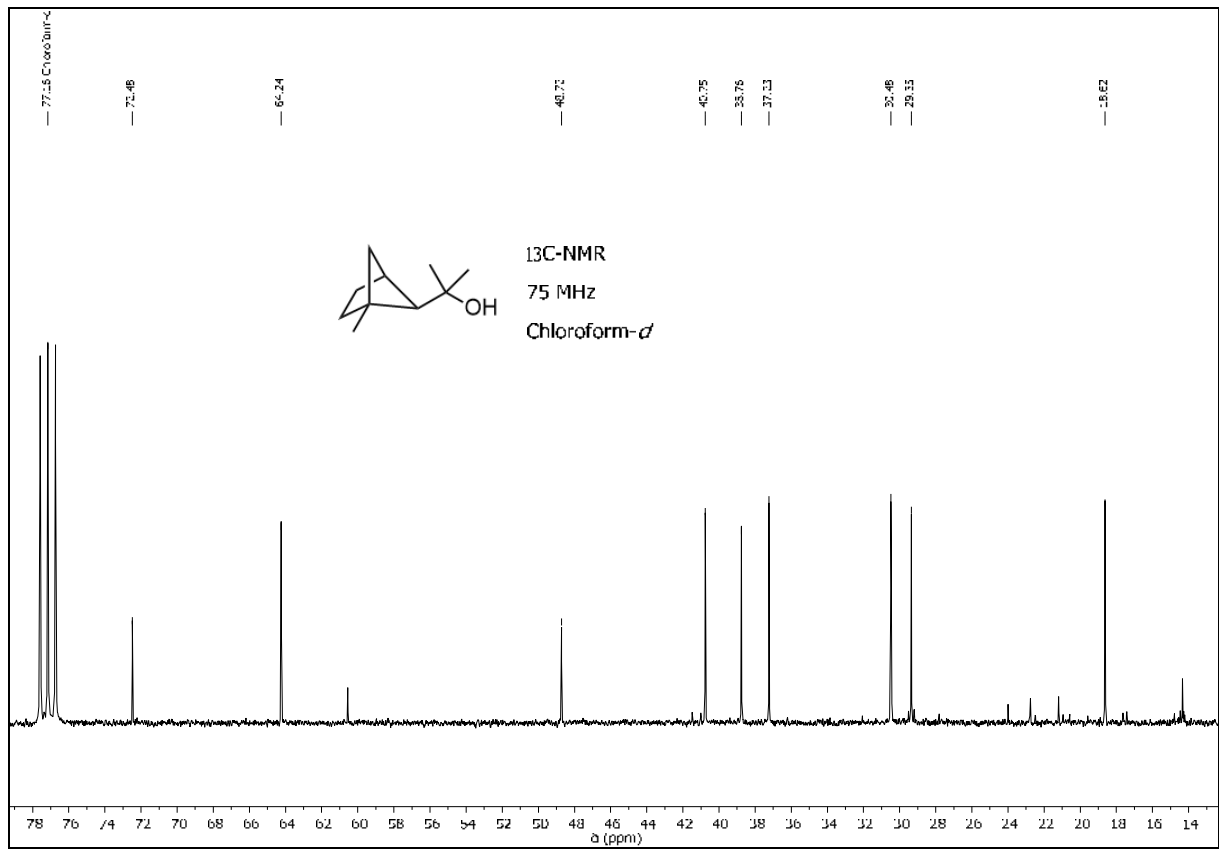


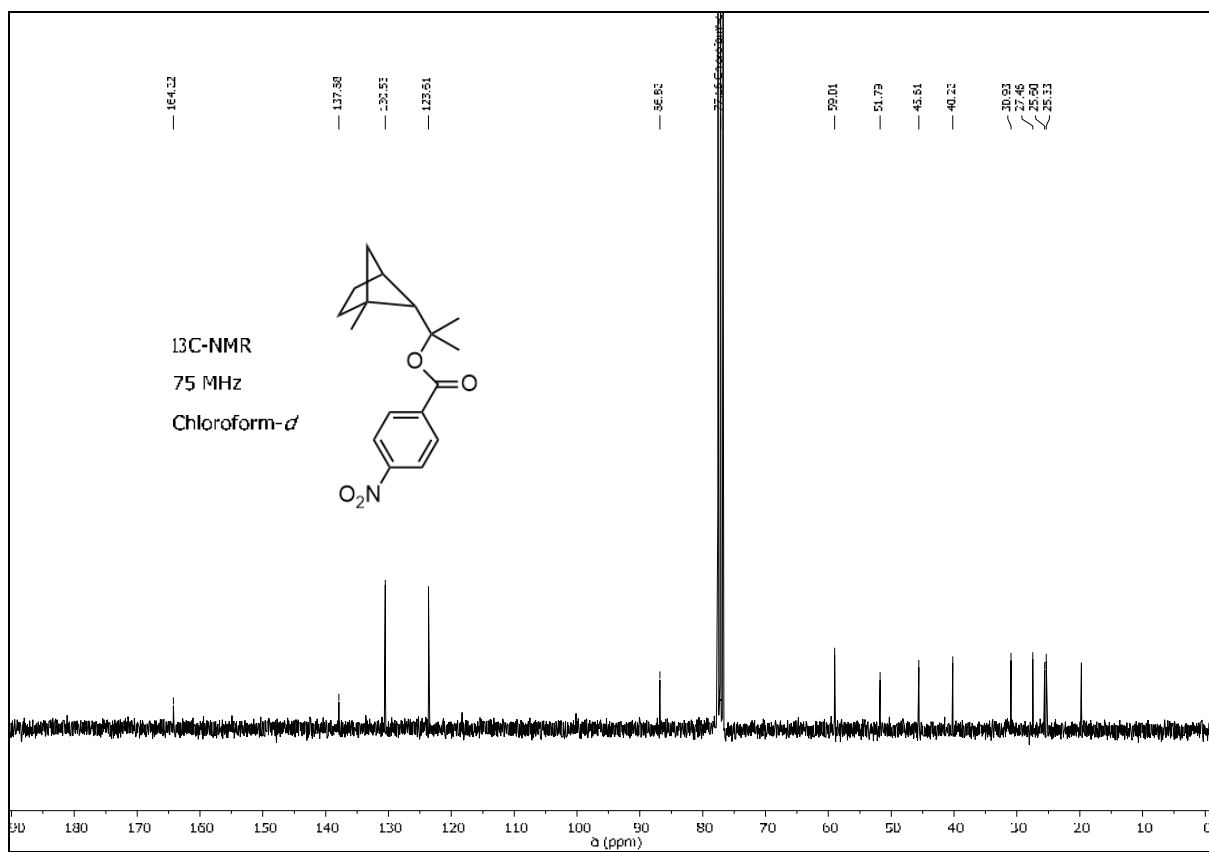












Gefahrstoffverzeichnis

















Tabelle 215: Gefahrensymbole und -hinweise zu den im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Gefahrstoffen²⁴⁴⁻²⁴⁷

Verbindung	H- und P-Sätze	GHS-Symbole
Aceton	H225, H319, H336 P210, P233, P305+P351+P338	
Acetonitril	H225, H332, H302, H312, H319 P210, P305+P351+P338, P403+P235	
Acetonitril- <i>d</i> 3	H225, H302, H312, H319, H332 P210, P233, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P322, P330, P337+P313, P370+P378, P403+P235, P501	
Acetylhydrazon	H301-H315-H319-H341-H351 P281-P301+P310-P305+P351+P338	
Benzonitril	H302+H312 P280, P301+P312+P330	
Benzylhydrazin	H301, H315, H319, H335 P261, P301+P310, P305+P351+P338	
Blei(IV)-acetat	H302+H332-H360Df-H373-H410 P201-P261-P273-P304+P340+P312- P308+P313-P501	
Campher	H228, H315, H319, H335 P210, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338	
Chloroform	H302-H315-H319-H331-H336-H351- H361d-H372 P261-P281-P305+P351+P338-P311	
Chloroform- <i>d</i>	H302-H315-H319-H331-H351-H361d- H372 P260-P280-P301+P312+P330- P304+P340+P312-P305+P351+P338- P403+P233	
3-Chlorphenol	H302+H312+H332-H315-H318-H411 P261-P280-P301+P312+P330- P305+P351+P338+P310	
4-Chlorphenol	H302+H312+H332-H413 P261-P280-P301+P312+P330-	

	P302+P352+P312-P304+P340+P312	
4-Cyanophenol	H302-H315-H319-H335 P261-P305+P351+P338	
Dichlormethan	H351 P281, P308+P313	
Diethylether	H224, H302, H336 P210, P240, P403+P235	
1,4-Dioxan	H225, H351, H319, H335 P210, P233, P281, P308+P313, P305+P351+P338, P403+P235	
4-(Dimethylamino)- pyridin	H301-H310-H315-H319-H335 P280-P301+P310+P330- P302+P352+P310-P304+P340+P312- P305+P351+P338-P337+P313	
Essigsäure	H226-H314 P210-P260-P280-P303+P361+P353- P305+P351+P338-P370+P378	
Essigsäureanhydrid	H226, H332, H302, H314, H335 P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P309+P310	
Ethanol	H225 P210	
Ethylacetat	H225, H319, H336 P210, P240, P305+P351+P338	
α -Fenchol	H228-H317 P210-P280	
Fenchon	H226 P210	
4-Fluorbenzonnitril	H302+H312+H332 P280	
<i>n</i> -Heptan	H225, H304, H315, H336, H410 P210, P273, P301+P310, P331, P302+P352, P403+P235	
1,1,1,3,3,3- Hexafluoro-2- propanol (HFIP)	H302-H314-H361 P260-P280-P301+P312+P330- P303+P361+P353-P304+P340+P310- P305+P351+P338	
1,1,1,3,3,3- Hexafluoro-2- propanol - <i>d</i> 2 (HFIP- <i>d</i> 2)	H302, H312, H314, H318, H332 P260, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P405	

Hydroxylamin- hydrochlorid	H302+H312, H351, H315, H319, H317, H373, H400, H290 P273, P281, P302+P352, P305+P351+P338, P308+P313	
2-Iodoxy- benzoesäure	H314, H335 P261, P280, P305 + P351 + P338	
Kaliumcarbonat	H315, H319, H335 P302+P352, P305+P351+P338	
Kaliumhydroxid	H314, H302, H290 P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P309+P310	
Kaliumpermanganat	H272, H302, H410 P210, P273	
Kalium- <i>tert</i> - butanolat	H261, H302, H314 P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P309+P310, P402+P404	
Kupfer(II)-bromid	H302, H314, H410 P273, P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P309+P310	
Kupfer(II)-triflat	H314 P280, P305+P351+P338, P310	
Lithiumdeuteriumoxi d	H301, H331, H314 P261, P280, P305+P351+P338, P310	
Methanol	H225, H331, H311, H301, H370 P210, P233, P280, P302+P352, P302+P352	
Methanol- <i>d</i> 4	H225-H301+H311+H331-H370 P210-P280-P302+P352+P312- P304+P340+P312-P370+P378-P403+P235	
4- Methoxybenzonnitril	H302	
4-Methoxyphenol	H302-H317-H319-H361d-H412 P201-P273-P280-P308+P313-P333+P313- P337+P313	
Methylacetat	H225-H319-H336 P210-P280-P304+P340+P312- P305+P351+P338-P337+P313-P403+P235	
Methyliodid	H351, H312, H331, H301, H335, H315	
Methylmagnesium- bromid, 1M in THF	H314, H260, H225, H335 P301+P330+P331, P280,	

	P305+P351+P338, P310, P260, P233	
Methylmagnesium-iodid, 3M in Diethylether	H225-H260-H314-H336 P210-P223-P231+P232-P261-P370+P378-P422	
4-Methylphenol	H301+H311-H314 P280-P301+P310-P305+P351+P338-P310	
Methylsulfonsäure (MSA)	H290-H302+H312-H314-H335 P260-P280-P301+P312+P330-P303+P361+P353-P304+P340+P310-P305+P351+P338	
Natriumazid	H300-H410 P264-P273-P301+P310-P501	
Natriumbis(trimethylsilyl)amid	H314 P280, P305 + P351 + P338, P310	
Natriumhydroxid	H314, H290 P280, P301+P330+P331, P309+P310, P305+P351+P338	
Natriumdeuteriumoxid	H314 P280-P305+P351+P338-P310	
Natriumiodid	H315-H319-H400 P273-P305+P351+P338	
4-Nitrobenzoylchlorid	H314 P280-P305+P351+P338-P310	
4-Nitrophenol	H301-H312+H332-H373 P261-P301+P310+P330-P302+P352+P312-P304+P340+P312	
exo-2-Norbornylbromid	H226-H315-H319-H335 P261-P305+P351+P338	
Norbornen	H228-H319-H411 P210-P273-P305+P351+P338	
Norcampher	H228 P210	
Octamethylcyclotetrasiloxan	H226-H361-H413 P281	
n-Pentan	H225, H336, H304, H411 P273, P301+P310, P331, P403+P235	
Petrolether (50-70)	H350, H340, H304	
Phenol	H301+H311+H331-H314-H341-H373-H411 P201-P261-P280-P301+P310+P330-P303+P361+P353-P305+P351+P338	

2-Propanol	H225-H319-H336 P210-P305+P351+P338-P370+P378- P403+P235	
Pyridin	H225, H332, H302, H312 P210, P233, P302+P352	
Salzsäure	H314, H335, H290 P234, P260, P305+P351+P338, P303+P361+P353, P304+P340, P309+P311, P501	
Selen	H301, H331, H373, H413	
Selendioxid	H331, H301, H373, H410 P273, P309+P310, P304+P340, P314	
4-tert- Butoxybenzotrill	H302-H317 P280	
Tetrahydrofuran	H225, H351, H319, H335	
Tetramethylsilan (TMS)	H224 P210	
Toluol	H225, H361d, H304, H373, H315, H336 P210, P301+P310, P331, P302+P352	
<i>p</i> -Toluolsulfon- säurehydrazid	H302, H228 P301+P312, P210	
<i>p</i> -Toluolsulfon- säurechlorid	H290-H315-H317-H318 P280-P305 + P351 + P338 + P310	
Trifluoressigsäure (TFA)	H314-H332-H412 P261-P273-P280-P303+P361+P353- P304+P340+P310-P305+P351+P338	
2,2,2-Trifluorethanol (TFE)	H226, H301+H331, H312, H315, H318, H373 P210, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P309+P310	
Triethylamin	H225-H302-H311+H331-H314-H335 P210-P261-P280-P303+P361+P353- P305+P351+P338-P370+P378	
1,3,5- Trimethoxybenzol	H302-H319 P305+P351+P338	
Trimethylsilylchlorid	H225, H312, H314, H331, H335 P210, P261, P280, P305+P351+P338, P310	

Danksagung

Ich möchte mich zuallererst bei Frau Prof. Dr. Julia Rehbein bedanken, für die interessante Thematik und anspruchsvolle Aufgabenstellung zum einen, und zum anderen für die tolle Arbeitsatmosphäre, die vielen fachlichen und nicht-fachlichen Gespräche und Diskussionen und nicht zuletzt das gemeinsame Rätseln und Fehlersuchen bei skurrilen bunten Potentialhyperflächen und noch skurrileren MD-Knäueln.

Mein Dank gilt zudem Herrn Prof. Dr. Ralph Holl dafür, dass er sich bereit erklärt hat, das Zweitgutachten zu übernehmen.

Vielen Dank ebenso an Herrn Prof. Dr. Wolfgang Maison und Dr. Thomas Hackl für die Bereitschaft zur Teilnahme an der Disputation.

Meinen Mitstreitern Steffi, Jenny, Simon, Daniel und allen anderen ehemaligen Mitgliedern der Gruppe danke ich für die schöne (und besondere) Zeit im U-Lab (fututdb!). Ebenso danke ich den nicht-AK-Rehbein-Mitgliedern der exklusiven interdisziplinären „Viertel-nach!“-Gesellschaft Christian und Sven für die unterhaltsamen Mittagspausen und Christian im Speziellen für allerhand weiterführenden Unfug... äh seriöse Forschung (mit bahnbrechenden Ergebnissen, unter anderem im Bereich der biomimetischen extraintestinalen Verdauung verdorbener Viktualien und mephitischen Unrates).

Desweiteren möchte ich meinen zahlreichen Forschungspraktikanten danken, insbesondere Nils und Daniel, die sich weit über das Notwendige hinaus interessiert und engagiert haben.

Zudem bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der Service-Abteilungen, im Speziellen bei Claudia aus der NMR-Abteilung für das Messen unzähliger Kinetiken und das Berücksichtigen zahlreicher Sonderwünsche.

Danke auch an Prof. Dr. Peter Burger, der mich während der Wartezeit auf den Beginn meiner Promotion ohne zu Zögern für ein Forschungsprojekt in seine Arbeitsgruppe aufnahm.

Schließlich danke ich Prof. Dr. Christian Stark und seiner Arbeitsgruppe für's Adoptieren und die schönen gemeinsamen Veranstaltungen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI), der Universität Hamburg sowie Nils Huse und dem Hamburg Centre for Ultrafast Imaging (CUI) gilt mein Dank für die Finanzierung meiner Forschungsarbeit.

Meinen Eltern, meiner Schwester und meiner Freundin danke ich für die fortwährende Unterstützung während der letzten Jahre.

Veröffentlichungen

Rehbein, J.; Wulff, B. Chemistry in Motion: Off the MEP *Tetrahedron Letters* **2015**, *56*, 50, 6931-6943.

Konferenzbeiträge

ORCHEM 2014	15.-17.9.2014, Weimar, D (Posterpräsentation)
HTI 2015	05.-07.10.2015 Rheinfelden, D (Vortrag)
FCI Stipendiatentreffen	01.12.2015 Braunschweig, D (Vortrag)

Sonstige

Teschmit, N.; Wulff, B. Regionaltreffen der FCI-Stipendiaten in Braunschweig *Nachrichten aus der Chemie* **2016**, *64* (3), 373.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, d.