

**Photoinduzierte Elektronentransfer-
Aktivierung von Azidanionen in Gegenwart
von Alkenen und molekularem Sauerstoff:
Synthese von β -Azidohydroperoxiden**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Jörg Steinwascher

aus Duisburg

Köln 2000

Berichterstatter: Prof. Dr. A. G. Griesbeck
Prof. Dr. T. Ziegler

Tag der mündlichen Prüfung:
10.November 2000

Für Jessika

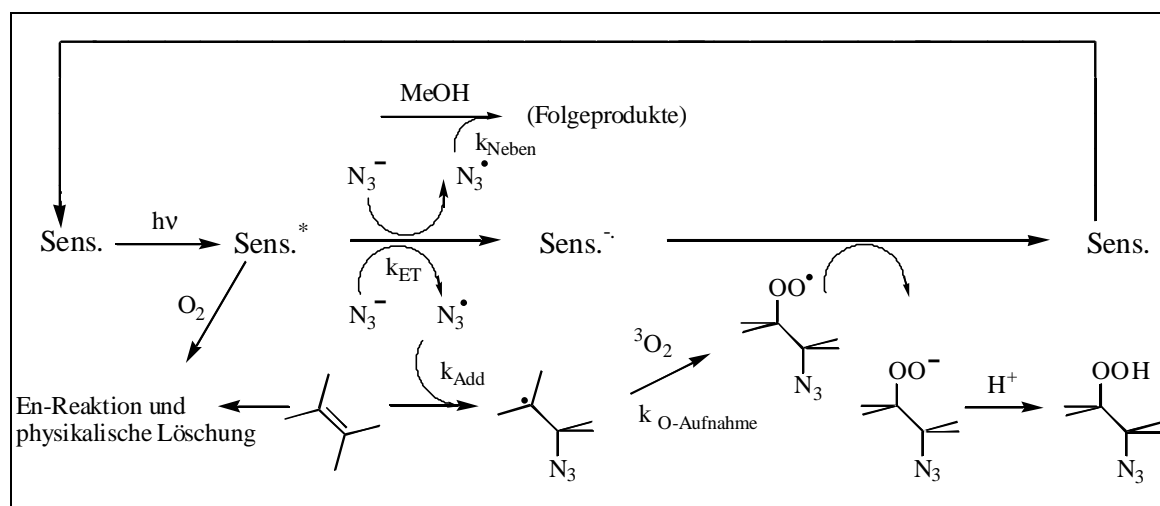
1966-1995

Du hast mir gezeigt, was Mut und Liebe wirklich bedeuten.

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Zusammenfassung

Ausgehend von Alkenen, Azidsalzen, Farbstoffen und Sauerstoff wurde eine „Eintopf“- Synthese zur Darstellung von 1,2-Azidohydroperoxiden entwickelt, der Mechanismus dieser mehrstufigen Reaktion untersucht, die neuartigen Produkte charakterisiert und deren Anwendung in organischen Synthesen geprüft.



Unter Berücksichtigung der bekannten En-Reaktion und weiterer möglicher Nebenreaktionen des beteiligten Sauerstoffes wurde zunächst ein geeigneter Sensibilisator gesucht, der bei möglichst hoher Standzeit, leichter Verfügbarkeit und leichter Abtrennbarkeit eine hohe Ausbeute an Azidohydroperoxiden gewährleistet, möglichst ohne dass Nebenprodukte in nennenswertem Umfang auftreten. Nachdem dieser mit Rhodamin B gefunden worden war, wurde versucht, das Konzept auch auf bisher nicht reaktive elektronenreiche Olefine auszudehnen, wofür sich feinverteiltes Cadmiumsulfid als geeigneter Sensibilisator herausstellte.

Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten der beteiligten Reaktionsschritte, soweit nicht literaturbekannt, durch Fluoreszenz-Löschexperimente bestimmt und auf ihre Plausibilität hin betrachtet, sowie einige Sauerstoff-Übertragungskonstanten durch Einsatz einer „radical-clock“ gemessen.

Ein synthetisches Problem bestand in dem Auftreten von Azidoalkoholen als Reduktionsprodukte der Azidohydroperoxide direkt in der Reaktionsmischung. Dieses konnte mechanistisch erklärt und durch geeignete Lösungsmittelwahl zurückgedrängt werden.

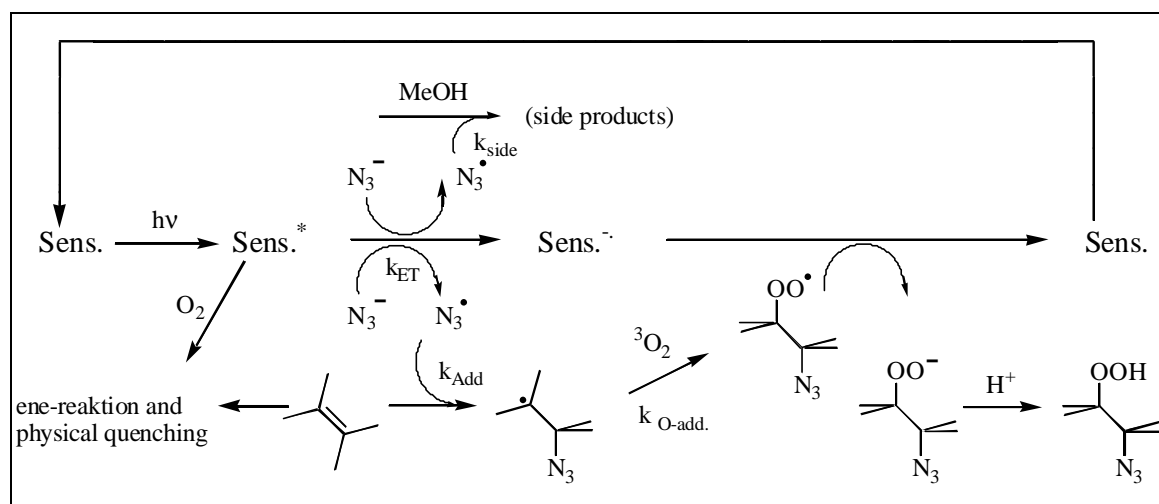
Die erhaltenen Azidohydroperoxide wurden entweder als solche charakterisiert oder durch Reduktion mit Natriumsulfit als Azidoalkohole, bzw. durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid als Aminoalkohole isoliert und bestimmt. Aus den vorgefundenen Produktverhältnissen konnte bei geeigneter Substratwahl auf die Chemo-, Regio- und Stereoselektivität des

betrachteten Syntheseansatzes geschlossen werden. Außerdem wurden die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse untersucht.

Schließlich wurde die Anwendung der Azidhydroperoxide als Sauerstoffüberträger in Übergangsmetall-katalysierten Epoxidierungen untersucht.

Abstract

Using alkenes, inorganic azide salts, a sensitizer and oxygen, a new “one-pot”-synthesis for the preparation of 1,2-azidohydroperoxides was developed, the mechanism of this reaction evaluated, the new products characterized and their use in organic syntheses explored.



Considering the well-known ene reaction and additional side-reactions of triplet oxygen in the reacting system, a suitable sensitizer was needed that should be stable under reaction conditions, easily available and easily to be removed from the reaction mixture and still gives good conversion to azidohydroperoxides with a minimum of byproducts. With rhodamine B coming up as the most promising candidate it was tried to extend the concept of the title reaction to more electron-rich or otherwise non-reactive olefins. This was done using the redoxactive semiconductor CdS as sensitizer.

The rates for the participating reaction steps, if not published in literature, were determined using fluorescence quenching experiments and the results checked for their plausibility. Additionally oxygen-transfer-rates were measured by use of a “radical clock”.

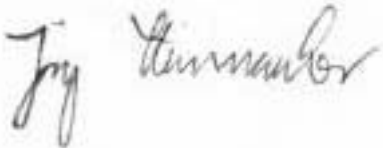
A synthetic problem was found in the reduction of the primarily formed azidohydroperoxides to azidoalcohols under reaction conditions. That could be explained mechanistically by the assumption of a competing thermal redox step and was suppressed by use of an appropriate solvent.

The azidohydroperoxides were either isolated or reduced with sodium sulfite or lithiumaluminumhydride to azido- or aminoalcohols, respectively, and identified afterwards. The measured product ratios of suitable substrates delivered further informations on the chemo-, regio- and stereoselectivity of the azidohydroperoxide formation. The chemical properties of the products were also investigated.

Finally, the use of azidohydroperoxides as oxygen donors in transition metal catalyzed epoxidation reactions was evaluated.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von angegebenen Teilpublikationen (vide supra) – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. A. G. Griesbeck betreut worden.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jörg Steinwascher', written in a cursive style.

Jörg Steinwascher

Danksagung

Tja, wie bei solchen Gelegenheiten üblich, steht man vor dem Problem, wen man erwähnen und wen man rauslassen soll. Manche Menschen lässt man absichtlich weg, weil man auch durch Nichterwähnung eine Aussage macht, andere vergisst man vielleicht und verärgert die, die man nicht treffen wollte. Ich entschuldige mich besser schon mal vorher.

Also: Ganz offiziell muss und möchte ich mich bei meinem Chef, Prof. Dr. Axel Griesbeck, für seine unmenschliche Geduld und seine fachliche und menschliche Kompetenz bei der Betreuung meiner Arbeit danken. Axel, ohne dich hätten die Arbeit und die letzten Jahre anders ausgesehen!

Was die fachliche Seite angeht, so müssen auch Prof. Grimme erwähnt werden, der mir den Wechsel in meinen jetzigen Arbeitskreis erleichtert hat, Prof. Ziegler, weil er die Nerven aufgebracht hat, meine Arbeit zu korrigieren und dabei verdammt lange auf dieselbe gewartet hat, die in meinem Rechner gefangen war und einfach nicht raus wollte, und Prof. Berkessel, der vermutlich immer noch auf einen enantiomerenreinen Aminoalkohol des α -Pinens wartet, welcher absolut nicht von der HPLC herunterkommen wollte.

Bei Dr. Lex muss ich mich bedanken, weil er mich auch dann nicht geschlagen hat, als ich über zwei Wochen lang jeden Tag bei ihm ins Labor gerannt bin und gefragt habe, wie weit er mit der RSA ist. Ähnlich, nur schlimmer, ist es Dr. „Gott“ Schmickler und seiner NMR-Truppe, den „Engeln“ Kathrin und Frau Hoven ergangen.

Ganz wichtig ist es, die gesamte Werkstatt-Besatzung zu loben, die sich für keine noch so exotische Bastelaufgabe (Peristaltik-Pumpe, CD-Ständer für die Chromatotron-Platten, Duschkopf, usw.) zu vornehm war. Ohne „Hartmann und seine Heimwerker“ wäre wohl einiges mehr als Dauerprovisorium installiert und zerbrochen worden.

Chemisch hilfreich waren auch die Überlassung der Palladiumkomplexe durch Prof. Hennig, die als alternative Quelle für Azidylradikale gedacht waren und die Messung meiner Verbindungen als chirale Sauerstofftransfer-Reagentien, was Dr. Hamann von der Humboldt-Universität in Berlin übernommen hat. Ein ganz großes Dankeschön geht auch an Dr. Bucher, der sich mit der Photolyse meiner Azidohydroperoxide beschäftigt und so ein weiteres kleines Kapitel beigetragen hat. Einen „exotischen Touch“ verdanke ich der Einladung von Prof. Inoue nach Osaka, der mir die Gelegenheit gegeben hat, dort über die Ergebnisse meiner Arbeit vorzutragen, was ein besonderes Erlebnis war.

Kommen wir zur eigentlichen Tafelrunde und ihren Vasallen: Für ihre mehr oder minder engagierte Mitarbeit möchte ich mich bei meinen Praktikanten Maren Fiege, Christian Hoppe, Holger Dörr und Kurt Saygin (Ja, okay, mit „i“, aber ohne „i-Punkt“!), bedanken. Ich habe von jedem dieser wackeren Helfer wieder etwas neues, nicht unbedingt chemisch relevantes, gelernt. Kurt sollte ich besonders erwähnen, nicht nur wegen seines unglaublichen Selbstvertrauens, sondern auch, weil er es geschafft hat, Kristalle vom Azidohydroperoxid des β -Pinens zu erhalten. Um die näheren Umstände dieses großen Erfolges ranken sich inzwischen mehrere Mythen. Lassen wir das...

Nun zu den lieben Kollegen: Da wären zunächst Jo „Speedy“ Hirt und Stefan „Slowhand“ Buhr. Während ich mich bei dem erstgenannten für eine Menge interessanter Gespräche bedanken muss, hat mir der zweitgenannte, bei allen menschlichen Qualitäten, doch immer gezeigt, dass man tatsächlich 7 Jahre oder mehr promovieren kann und noch immer nicht von der Stelle kommt. Das war, sei es nun nett oder nicht, immer ein Anreiz, nicht „rumzubuhren“. Frank „Duke“ Nerowski hat zwei Jahre lang meinen Laboralltag mit allerlei Anekdoten bereichert und sich als unschlagbarer Held der virtuellen Abenteuerwelt erwiesen. Wolfgang „Rose“ Kramer fällt aus allen Beschreibungen raus, aber ich sollte mich wohl für einige Liter Tee, ein paar Kilo Kekse aus seinem Vorrat und für die vielen großen und kleinen Gemeinheiten und Sprüche („Hör auf zu flennen“, „Warum promovierst Du eigentlich? – Schmeiß es doch hin!“, usw.) bedanken. Und da war da noch Michael „stellvertr. AKL“ Oelgemöller: Danke für die Einladung nach Japan, die Zeit da und die Lektion im Schaumschlagen. Ich meine das ganz ernst: Es ist eine Kunst, mit weniger als vier Stichworten spontan einen zweistündigen Vortrag über ein beliebiges chemisches Problem halten zu können und dabei immer noch gut auszusehen... Holger Dörr danke ich für die interessanteste Danksagung, die ich je gelesen habe. Kurz erwähnt seine noch Maren und Heike, die beide auf ihre Art unvergesslich waren. Was mich an Désirée Brax erinnert, die einzige von uns, die es wohl wirklich mal zu Geld und Erfolg bringen wird und die ein toller Laborkollege war. Aktuell noch vorhanden sind Stefan „Korinthe“ Schieffer, der die ganz groben Fehler in dieser Arbeit zum Teil ausgemerzt hat und Peter „Sukubus“ Cygon, für den mir einfach kein besserer Spitzname einfallen will. Glatt unbeschreiblich. Und Thomas „Booby“ Heinrich, gehört als mein Laborkollege und erfahrener Internet-Surfer ebenso zu diesem Trio, welches weder vor Freundlichkeit, noch vor Beleidigung, Bedrohung, Sachbeschädigung oder Grobheit zurückgeschreckt ist, um mich von meinem Arbeitsplatz zu scheuchen und hinter meinen Rechner zum Weiterschreiben zu nötigen. Großartig, Jungs! Weltklasse!

Bei allem Frotzeln möchte ich auch meinen Vater und meine Verlobte Jessica erwähnen, die zwar an mich geglaubt, aber das Fertigstellen meiner Arbeit nicht mehr erlebt haben. Danke an Familie Riemscheid und insbesondere Axel für die vielfältige Unterstützung. Oder die vielen Leute, die mir, wenn es mal wieder eng wurde, den Rücken frei gehalten haben, sei es hier im Labor oder bei meiner Arbeit im Verein (Godu und besonders Sarah, die „Unermüdliche“). Manchmal sind es ja die kleinen Dinge, die einen zum weitermachen bringen (Sandra & Shakespeare, "Was ihr wollt")...

Martina verdanke ich neben vielen intensiven Momenten ein paar hundert Geschichten, die ich hier besser nicht zum besten gebe (Bonnie Prince Weber und sein „Solero“, „Velvet“, „Osram und Tschüs-serium“, „Der tote Turbo“, usw.).

Danke Euch allen. Irgendwie vermisse ich Euch jetzt schon.

Und Jungs: Macht weiter so!

JS

Erläuterungen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1996 bis Mai 2000 angefertigt.

Die Literaturhinweise werden in eckigen, hochgestellten Klammern, chemische Verbindungen durch arabische Ziffern in runden Klammern gekennzeichnet. Gleichungen, Tabellen, Abbildungen und Schemata sind durch eine fortlaufende Nummerierung gekennzeichnet und in einem Verzeichnis im Anhang noch einmal aufgelistet. Die im Experimentalteil benutzte Nummerierung (JS-[021-03]) setzt sich zusammen aus dem Namenskürzel des Experimentators, der Projekt- und der Versuchsnummer. Dort befindet sich auch ein Hinweis auf das entsprechende Laborjournal (JS = Jörg Steinwascher / KS = Kurt Saygin / THM= Thomas Hundertmark).

Am Ende befindet sich eine Tafel, auf denen eine Übersicht der nummerierten Verbindungen gegeben wird.

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

Φ	Quantenausbeute	PET	photoinduzierter Elektronentransfer
*	angeregter Zustand	Ph	Phenyl
br.	breit	R.T.	Raumtemperatur
DC	Dünnschichtchromatographie	RDB	Rhodamin B
DCA	9,10-Dicyanoanthracen	RDB 6G	Rhodamin 6G
DMB	2,3-Dimethyl-2-buten	Sens.	Sensibilisator
ET	Elektronentransfer	Smp.	Schmelzpunkt
eV	Elektronenvolt	v	Reaktionsgeschwindigkeit
h	Stunde	τ	Lebensdauer
ISC	Intersystem Crossing		
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante		bei IR-Spektren:
mCPBA	<i>meta</i> -Chlor-perbenzoesäure	br	breites Signal
Me	Methyl	m	mittleres Signal
min	Minute	s	scharfes Signal

Inhaltsverzeichnis:

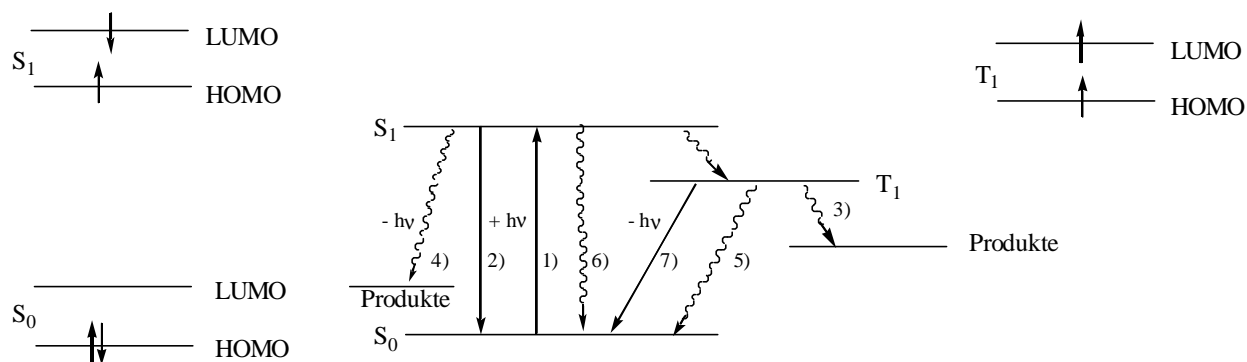
1	KENNTNISSTAND	16
1.1	Energiezustände angeregter Moleküle	16
1.2	Singulett-Sauerstoff.....	16
2	AUFGABENSTELLUNG	28
3	DURCHFÜHRUNG	29
3.1	<i>trans</i> -4,4', α,α' -Tetramethylstilben (1)	29
3.2	<i>cis</i> -4,4', α,α' -Tetramethylstilben (3)	29
3.3	Styrol (4)	30
3.4	α -Methylstyrol (9)	31
3.5	Methylcyclohexan (13)	31
3.6	Inden (17)	32
3.7	Benzofuran (22)	33
3.8	2,3-Dimethyl-benzofuran (27)	33
3.9	Acrylsäuremethylester (32)	34
3.10	Methacrylsäuremethylester (36)	34
3.11	Tiglinsäuremethylester (39).....	35
3.12	Prenol (42)	35
3.13	(E)-3-Ethynyl-but-2-enol (46).....	36
3.14	(-)-Camphen (51).....	37
3.15	(-)- α -Pinen (55)	38
3.16	β -Pinen (60)	39
3.17	$^1\text{O}_2$ -Reaktion mit (-)- α -Pinen (55).....	40
3.18	6,6-Dimethyl-2-methyl-bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol (68)	41
3.19	6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl-hydroperoxid (67).....	41
3.20	$^1\text{O}_2$ -Reaktion mit (-)- β -Pinen (60)	42
3.21	Myrtenol (73)	42
3.22	(6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-methyl-hydroperoxid (72)	43
3.23	Fluoreszenz-Löschexperimente.....	44

3.24	Belichtung in weiteren Medien	54
3.25	Alternative Azidquellen	57
4	DISKUSSION	58
4.1	Eigenschaften der Substrate.....	58
4.2	Die Thermodynamik der PET-Reaktion.....	59
4.3	Die Konkurrenz zwischen $^1\text{O}_2$ -Generierung und PET-Reaktion.....	60
4.4	Die erste Elektronenübertragung	61
4.5	Cadmiumsulfid als PET-Sensibilisator	63
4.6	Das Additionsverhalten des Azidylradikals.....	65
4.7	Die Addition des Sauerstoffs an das Kohlenstoff-Radikal	73
4.8	Die zweite Elektronenübertragung	74
4.9	Die Reduktion der Azidohydroperoxide in der Reaktionslösung	76
4.10	Azidohydroperoxide als Sauerstoff-Transfer-Reagenzien	78
4.11	Das Belichtungsverhalten der Azidohydroperoxide.....	81
4.12	Die dargestellten Produkte und der mechanistische Hintergrund.....	82
5	AUSBLICK	95
6	EXPERIMENTALTEIL	97
6.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	97
6.2	Synthesen.....	104
7	ANHANG	152
7.1	Röntgenstrukturdaten:	152
7.2	Photolysemessungen an Azidohydroperoxiden.....	172
7.3	Abbildungsverzeichnis:.....	177
7.4	Tabellenverzeichnis:	177
7.5	Schema-Verzeichnis:	178
8	LITERATUR :.....	180

1 Kenntnisstand

1.1 Energiezustände angeregter Moleküle

Wenn geeignete elektromagnetische Strahlung absorbiert wird, so können Moleküle zunächst einmal aus ihrem Grundzustand S_0 in angeregte Singulettzustände (S_1 , S_2 , usw.) mit gepaartem Spin angehoben werden (s. Schema 1: Vereinfachtes *Jablonski-Diagramm* photochemischer Prozesse^[1]).



- 1) Photochemische Anregung (Lichtabsorption)
- 2) Fluoreszenz (Lichtemission, Lumineszenz)
- 3) Photochemische Reaktionen
- 4) Photochemische Reaktionen
- 5) Strahlungsloser Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand oder

- 6) Strahlungsloser Übergang zwischen zwei Zuständen gleicher Multiplizität: Innere Umwandlung (Internal Conversion)
- 7) Phosphoreszenz (Lichtemission, Lumineszenz)

Schema 1: Vereinfachtes *Jablonski-Diagramm* photochemischer Prozesse

Durch strahlungslose Spinumkehr **5** können diese Moleküle in einen elektronischen Triplettzustand (z. B. T_1) übergehen; dazu ist eine starke Kopplung zwischen dem Elektronenspin und der Elektronenbahn erforderlich (Spin-Bahn-Kopplung). Messungen der Fluoreszenz **2** und der Phosphoreszenz **7**, die sich aufgrund ihrer charakteristischen Spektren unterscheiden, geben Aufschluss über die Mechanismen photochemischer Reaktionen. Dabei verwendet man Substanzen, die in der Lage sind, diese Erscheinungen zu löschen (Löschsubstanzen, Quencher) oder die normale Photoreaktion zu inhibieren.

1.2 Singulett-Sauerstoff

Im molekularem Sauerstoff sind die beiden entarteten Grenzorbitale (π_x^*)¹ und (π_y^*)¹ nach der Hund'schen Regel mit jeweils einem Elektron besetzt. Deren Spins sind parallel angeordnet; daher liegt der elektronischen Grundzustand des Sauerstoffs als Triplett ($^3\Sigma_g^-$) vor, welches als

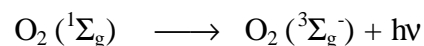
Biradikal „Ein-Elektronen“-Reaktionen eingeht. Dieser Zustand wird mit dem Symbol $^3\text{O}_2$ gekennzeichnet.

Die Überführung von Sauerstoff aus dem Triplett-Zustand in den ersten angeregten S_1 -Zustand bedarf einer Anregungsenergie von 95 kJ Mol^{-1} (23 Kcal Mol^{-1}). Die Übergänge vom S_1 , bzw. S_2 -Zustand in den Grundzustand sind spin- und symetrieverboten. Folglich hat Sauerstoff in diesen Zuständen eine relativ hohe Lebensdauer, die, abhängig vom Lösungsmittel, im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-6} s liegt.

Zustand	Besetzung der höchsten Orbitale	Energie (kJ / kcal)
$^1\Sigma_g^+$	$\begin{array}{cc} \text{---} \uparrow \text{---} & \text{---} \downarrow \text{---} \end{array}$	155 / 37
$^1\Delta_g$	$\begin{array}{cc} \text{---} \uparrow\downarrow \text{---} & \text{---} \text{---} \end{array}$	92 / 22
$^3\Sigma_g^-$	$\begin{array}{cc} \text{---} \uparrow \text{---} & \text{---} \uparrow \text{---} \end{array}$	Grundzustand

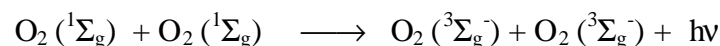
Tabelle 1: Termschemata der T, S_1 und S_2 -Zustände von molekularem Sauerstoff

Im Emissionsspektrum von Singulett-Sauerstoff kann man zwei charakteristische Banden beobachten. Die eine bei $\lambda=1272 \text{ nm}$ entspricht einem (0,0)-Übergang und wird als ineffiziente Lumineszenz betrachtet (s. Schema 2: Lumineszenz von Singulett-Sauerstoff), die zweite liegt als (0,1)-Übergang bei $\lambda=1588 \text{ nm}$.



Schema 2: Lumineszenz von Singulett-Sauerstoff

Wird Singulett-Sauerstoff in hoher Konzentration erzeugt, so kann noch eine weitere Emissionsbande im UV-Bereich bei $\lambda=635 \text{ nm}$ beobachtet werden. Diese ist auf den spinerlaubten simultanen Übergang zweier angeregter Singulett-Sauerstoff-Moleküle zurückzuführen und wird als „Dimol“-Bande bezeichnet (vgl. Schema 3: „Dimol“-Bande von Singulett-Sauerstoff).



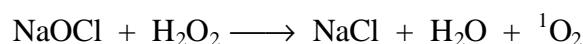
Schema 3: „Dimol“-Bande von Singulett-Sauerstoff

1.1.1 Darstellung von Singulett-Sauerstoff

Singulett-Sauerstoff kann sowohl thermisch als auch photochemisch gewonnen werden.

1.1.1.1 Thermische Darstellung

Neben der Thermolyse von Triaryl- bzw. Trialkylphosphinozoniden^[2] hat sich die Reaktion von Natriumhypochlorid mit Wasserstoffperoxid als sehr effektiv herausgestellt; Singulett-Sauerstoff kann mit einer Effizienz von bis zu 80% gewonnen werden^[3].



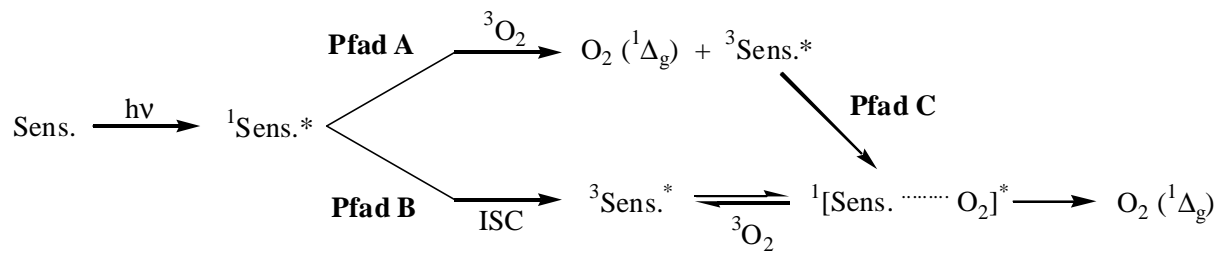
Schema 4: Thermische Erzeugung von Singulett-Sauerstoff

Es war lange Zeit nicht klar, ob es sich bei der in diesem Reaktionssystem gebildeten Spezies tatsächlich um ${}^1\Delta_g - {}^1\text{O}_2$ handelt.

Obwohl bei dieser Reaktion eine rote Chemolumineszenz als Begleiterscheinung experimentell bereits im Jahr 1927 von Mallet^[4] entdeckt worden war, konnte erst 1963 durch Khan und Kasha^[5] ein Zusammenhang zwischen der Leuchterscheinung bei 635 nm (vgl. Schema 3: „Dimol“-Bande von Singulett-Sauerstoff) und dem chemisch erzeugten Singulett-Sauerstoff nachgewiesen werden. Schließlich zeigten Foote und Wexler^[3], dass die chemische und die Photosensibilisierung die identische Spezies liefert.

1.1.1.2 Photochemische Darstellung

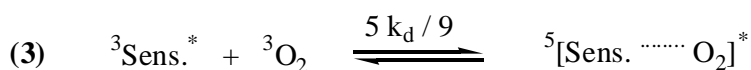
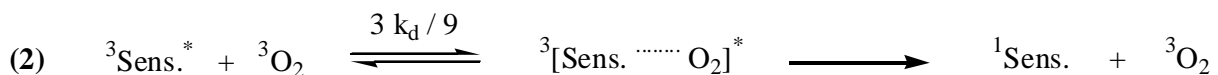
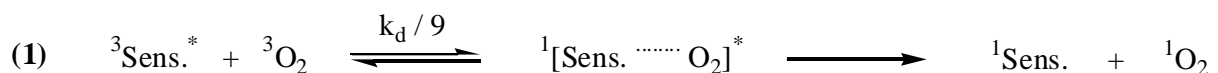
Die einfachste und gebräuchlichste Methode zur *in situ*-Generierung des hochreaktiven Oxidationsmittels Singulett-Sauerstoff ist die Photosensibilisierung von Triplett-Sauerstoff. Da die direkte Anregung molekularen Sauerstoffs in den ersten Singulett-Zustand spinverboten ist, ist die direkte Bestrahlung desselben wenig effizient. Daher bedient man sich eines Sensibilisators, der nach erfolgter elektronischer Anregung die aufgenommene Energie auf ein Sauerstoffmolekül im Grundzustand überträgt. Ein solcher Energietransfer kann von elektronisch angeregten Singulett- und Triplett-Zuständen ausgehen. Hierfür muss die S_1T_1 -Energiedifferenz, bzw. die Energielücke zwischen dem S_0 - und dem T_1 -Zustand des Sensibilisators, größer als 95 kJ Mol^{-1} (23 kcal Mol^{-1}) sein, was der (0,0)-Anregungsenergie von Singulett-Sauerstoff entspricht.



Schema 5: Photosensibilisierung von Sauerstoff

Bei den meisten Sensibilisatoren ist diese Energielücke kleiner und da deren Singulett-Zustände außerdem nur kurze Lebensdauern vorweisen, ist die Sensibilisierung oft auf die Triplet-Zustände der Sensibilisatoren beschränkt. Nur aus dem Begegnungskomplex $^1[\text{Sens.} \cdots \text{O}_2]^*$ mit Singulett-Multiplizität kann dann noch Singulett-Sauerstoff erzeugt werden (Pfad B). Anschließend liegt der Sensibilisator im elektronischen Grundzustand vor und kann erneut angeregt und somit in den Reaktionsablauf zurückgeführt werden. Daher muss er auch nur in katalytischen Mengen eingesetzt werden, Stabilität gegenüber den sonstigen Reaktionsbedingungen einmal vorausgesetzt. Sind jedoch beide Energielücken (S_1-T_1 und T_1-S_0) des Sensibilisators groß genug, so kann die Quantenausbeute der Singulett-Sauerstoff-Generierung bis auf 2 ansteigen, da sich mit dem Reaktionspfad C (s. obiges Schema) die Möglichkeit zur Bildung eines Begegnungskomplexes und damit zur weiteren Singulett-Sauerstoffbildung eröffnet.

Die Spinstatistik^[6] bestimmt, dass die Löschung eines Triplet-Sensibilisators durch Triplet-Sauerstoff nur mit der Häufigkeit von 1/9 aller Molekülstöße erfolgreich zu Singulett-Sauerstoff führt.



Schema 6: Spinstatistik für Stöße zwischen angeregtem Sensibilisator und ${}^3\text{O}_2$

Somit beträgt die maximal erreichbare Geschwindigkeitskonstante der Löschreaktion $\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-) \longrightarrow \text{O}_2({}^1\Delta_g)$ 1/9 der diffusionskontrollierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

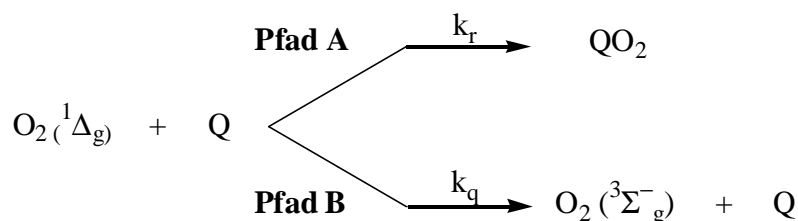
k_d . Der Exiplex mit Triplett-Multiplizität wird mit $3 k_i / 9$ und der mit Quintett-Multiplizität mit $5 k_i / 9$ gebildet.

Als in diesem Zusammenhang typische Sensibilisatoren mit hohen Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeuten sind neben dem natürlich vorkommenden Chlorophyll, Porphyrin- und Fluoresceinderivate (z. B. Bengalrosa und Tetraphenylporphyrin), aromatische Carbonyl- und Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzophenon und Anthracen) und Thioketone (z. B. Thiocampher) zu erwähnen.

Die Methode der photochemischen Erzeugung von Singulett-Sauerstoff weist gegenüber der thermischen Variante erhebliche Vorteile auf. So ist neben dem geringen experimentellen Aufwand festzustellen, dass die Energieübertragung weitgehend temperatur- und Lösungsmittelunabhängig ist und es auch keine Nebenprodukte oder Sekundärreaktionen mit dem Substratmolekül gibt; Temperatur, Lösungsmittel und Lichtquellen lassen sich in einem wesentlich weiteren Bereich variieren.

1.1.2 Löschung von Singulett-Sauerstoff

Generell sind zwei Reaktionswege für die Löschung von Singulett-Sauerstoff bekannt. Dabei spricht man von chemischer Löschung, wenn dieselbe zur Produktbildung der Spezies QO_2 führt (s. Schema 7: Löschung und Reaktion von Singulett-Sauerstoff), oder von physikalischer Löschung, wenn man die Desaktivierung von 1O_2 in den Triplett-Grundzustand beschreibt. Letztere geschieht durch Wechselwirkung des angeregten Sauerstoffmoleküls mit dem Substrat, dem Sensibilisator oder dem Lösungsmittel, ohne dass Sauerstoff verbraucht wird.



Schema 7: Löschung und Reaktion von Singulett-Sauerstoff

Mit dem *Energie-Transfer*- und dem *Charge-Transfer-Mechanismus* sind zwei Löschemanismen bekannt. Eine relativ langsame 1O_2 -Löschung kann wie bereits erwähnt auch durch das Solvens erfolgen. Mechanistisch stellt man sich dabei vor, dass elektronische Energie auf Schwingungsmodi der Lösungsmittelmoleküle übertragen wird, wobei die Effizienz des Pro-

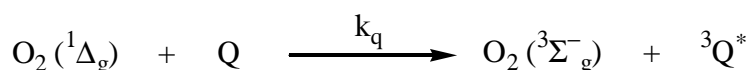
zesses von polar-protischen zu unpolaren Lösungsmitteln stark abnimmt. Dieser Effekt fließt in die Lebensdauer τ_{Δ} von $^1\text{O}_2$ ein

Lösungsmittel	$^1\text{O}_2$ -Lebensdauer τ_{Δ} [10^{-6} s]
H_2O	$2^{[7]}$
CH_3OH	$7^{[7]}$
C_6H_6	$24^{[8]}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$26^{[8]}$
CH_3CN	$30^{[8]}, 61^{[9]}$
CHCl_3	$265^{[9]}$
CCl_4	$700^{[8]}, 900^{[9]}$
CFCl_3	$1000^{[10]}$

Tabelle 2: Lösungsmittelabhängigkeit der Lebensdauer τ_{Δ} von $^1\text{O}_2$

1.1.2.1 Energietransfer-Mechanismus

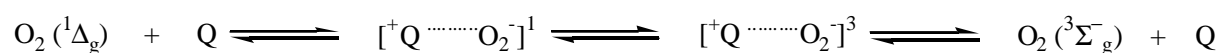
Der Energietransfer-Mechanismus stellt die Umkehrung der Photosensibilisierung dar, indem der Löscher in den angeregten Triplet-Zustand überführt wird. Daher muss die Triplet-Energie dieses Löschers nahe unterhalb der Anregungsenergie von Singulett-Sauerstoff liegen. Dieser konnte zwar bisher nur an β -Carotin bewiesen werden, jedoch kann davon ausgegangen werden, dass dieser Prozess bei der Löschung durch Metall-Komplexe, Farbstoffe und anderen Verbindungen mit ausgedehnten π -Systemen abläuft^[11].



Schema 8: Energie-Transfer-Mechanismus

1.1.2.2 Charge-Transfer-Mechanismus

Durch Wechselwirkung des Elektronenakzeptors Singulett-Sauerstoff und einem Elektronendonator wird ein Begegnungskomplex gebildet. Wegen der „gelockerten“ Spinrestriktionen kommt es bei diesem Exiplex zu einem Intersystem Crossing (ISC), so dass die nachfolgende Dissoziation des Komplexes nach Rückelektronentransfer zu den Reaktanden im Grundzustand führt^[12,13].



Schema 9: Charge-Transfer-Mechanismus

Die beschriebene Wechselwirkung stellt einen Spezialfall der durch die Rehm-Weller-Beziehung beschriebenen Löschung angeregter Moleküle durch Akzeptoren und Donatoren dar^[14]. Nach Rehm und Weller ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion des Oxidationspotentials des Donors, des Reduktionspotentials des Akzeptors und der elektronischen Energie der angeregten Verbindung. Da sich hier Singulett-Sauerstoff als Akzeptor verhält, sind Verbindungen mit niedrigem Oxidationspotential die geeignetsten Löscher. Als Charge-Transfer-Löscher kommen vor allem Amine (Diazabicyclooctan, Triethylamin) und Phenole (α -Tocopherol) zum Einsatz.

1.1.3 Photooxygenierung mit Singulett-Sauerstoff

1.1.3.1 Reaktionen und Reaktionstypen

Die Produkte der allylischen Oxidation mit Singulett-Sauerstoff unterscheiden sich von denen der Autooxidationsreaktion mit Triplett-Sauerstoff im Grundzustand^[15]. Bei $^1\Delta_g\text{-}^1\text{O}_2$ ist eines der π^* -Molekülorbitale unbesetzt. Daher reagiert Singulett-Sauerstoff als Elektrophil und geht „Zwei-Elektronen“-Reaktionen ein. Diese Reaktionen mit Olefinen lassen sich in hauptsächlich drei Klassen einteilen, die eingehend untersucht worden sind^[11, 16].

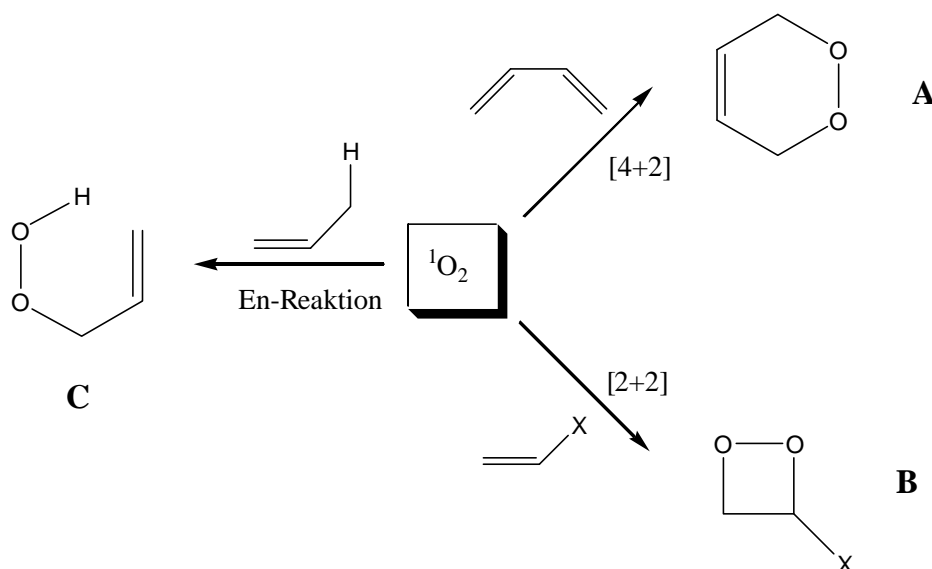


Tabelle 3: Mögliche Reaktionstypen von Singulett-Sauerstoff mit Olefinen

Im Einzelnen:

- A) Mit konjugierten Dienen werden von Singulett-Sauerstoff bevorzugt unter [4+2]-Cycloaddition Endoperoxide gebildet.
- B) Werden als Reaktionspartner elektronenreiche Olefine eingesetzt, so erhält man unter [2+2]-Cycloaddition 1,2-Dioxetane, welche keine allylständigen Protonen aufweisen.
- C) Nichtaktivierte Olefine mit allylischen Wasserstoffatomen reagieren mit Singulett-Sauerstoff zu Allylhydroperoxiden über eine En-Reaktion (Schenk-Reaktion).

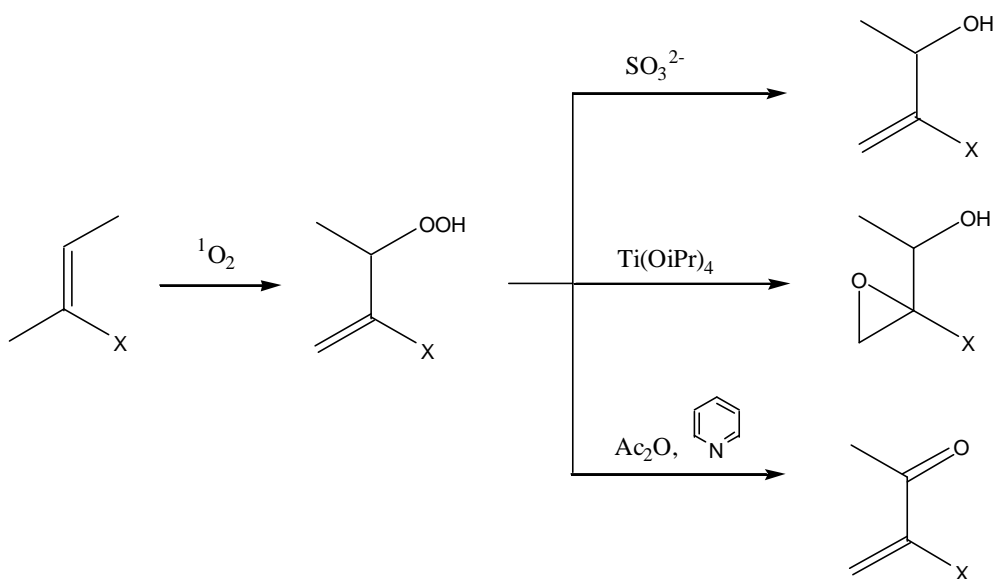
Die besondere Fähigkeit von Singulett-Sauerstoff, sowohl [4+2]- als auch [2+2]-Cycloadditionsreaktionen einzugehen beruht auf seiner symmetrischen Struktur. Im folgenden wird sich die Betrachtung der Photooxygenierungsreaktionen auf die für diese Arbeit wichtige En-Reaktion beschränken (Pfad C).

1.1.4 Die En-Reaktion (Schenk-Reaktion)

1.1.4.1 Allgemeine Aspekte

Olefine, die ein allylständiges Wasserstoffatom tragen, reagieren mit Singulett-Sauerstoff nach einem bestimmten Reaktionsmuster. Dieses, nach seinem Entdecker Schenk^[17] benannte und im Jahr 1943 entdeckte, Reaktionsprinzip wurde von diesem zunächst als „indirekte substituierende Addition in der Allylstellung“^[18] bezeichnet, erst später wurde von Schönberg der Begriff der „Schenk“-Reaktion^[19] eingeführt.

Typische Produkte dieser Reaktion sind Allylhydroperoxide, die ihrerseits als Synthesebausteine für andere funktionelle Gruppen dienen^[11, 20, 21, 22].

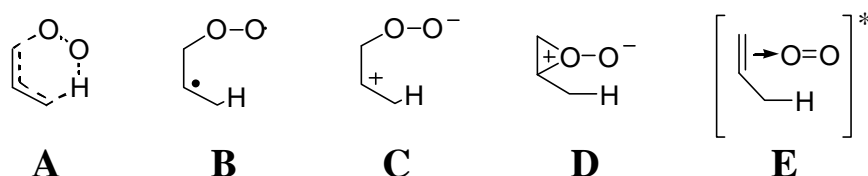


Schema 10: Allylhydroperoxide als Synthesebausteine

Die erhaltenen Allylhydroperoxide lassen sich mit einer Reihe gebräuchlicher Reduktionsmitteln zu den entsprechenden Allylalkoholen umwandeln. Mit Ti^{IV} -Komplexen können in einem Reaktionsschritt durch intramolekulare Sauerstoffübertragung von der Hydroperoxideinheit zur Doppelbindung Epoxyalkohole aus Olefinen dargestellt werden^[23]. Ferner sind Enone, die in α -Stellung einen Silyl-^[24] oder Stannylsubstituenten^[25] tragen, durch Wasserabspaltung^[26] zugänglich.

1.1.4.2 Mechanismus der En-Reaktion

Seit Ihrer Entdeckung sind eine Reihe verschiedener Reaktionsmechanismen für die En-Reaktion vorgeschlagen und diskutiert worden. Auf der Basis theoretischer Arbeiten wurden so ein konzertierter Weg über den Übergangszustand **A**, über diradikalische^[27] oder perepoxidartige^[28] Zwischenstufen (**B** und **D**), über Zwitterionen **C** oder über einen Exiplex **E** vorgeschlagen.



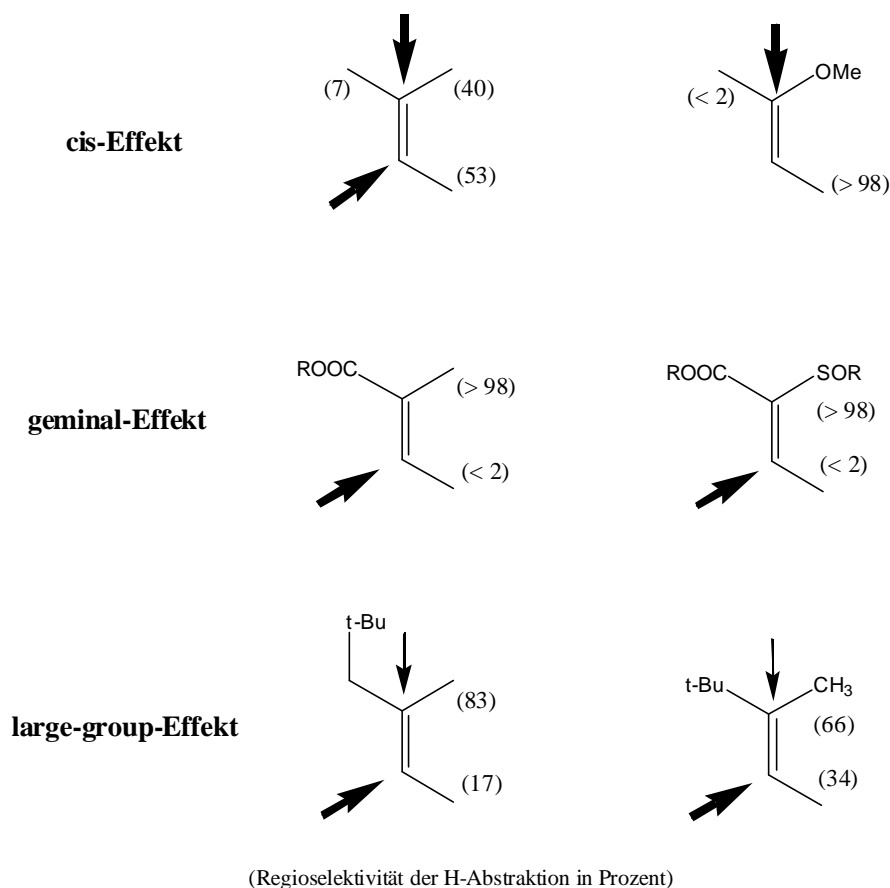
Schema 11: Diskutierte Übergangszustände und Zwischenstufen der En-Reaktion

Kinetische Studien legen die Vermutung eines stufenweisen Mechanismus nahe^[29], wobei es durch den mittlerweile erwiesenen suprafacialen Verlauf und das Ausbleiben von Markownikow-Produkten bei der Wasserstoffabstraktion^[30] als unwahrscheinlich erscheint, dass langlebige diradikalische oder zwitterionische Zwischenstufen auftreten. Experimentelle Untersuchungen deuten auf die Bildung eines Perepoxides **D** hin, wobei in der aktuellen Literatur ein Exiplex **E** bevorzugt wird^[31]. Hierunter versteht man einen Charge-Transfer-Komplex, zwischen dem Substrat und Singulett-Sauerstoff, der sich, wie kinetische Daten zeigen^[32], reversibel bildet.

Perepoxide **D** als Zwischenstufen der En-Reaktion wurden bereits 1960 von Sharp^[33] und Kopecky^[34] vorgeschlagen. Besonders die Arbeitsgruppe von Kearns favorisierte diesen Reaktionsmechanismus^[35] und behauptete bereits im Jahre 1969, den konzertierten Mechanismus der En-Reaktion durch Abfangexperimente mit Azid in Frage gestellt zu haben^[36]. Diese Ergebnisse und deren Diskussion werden aufgrund ihrer Bedeutung für die vorliegende Arbeit in einem späteren Kapitel noch ausführlicher Erwähnung finden.

1.1.4.3 Regioselektivität der En-Reaktion

Werden in einer En-Reaktion Olefine eingesetzt, welche mehrere allylische Wasserstoffatome tragen, so kann prinzipiell jedes dieser Atome abstrahiert werden, was zu einem Gemisch verschiedener Produkte führen würde. Es wurden jedoch empirisch die folgenden drei Regeln aufgestellt, welche eine Vorhersage über die zu erwartende Produktverteilung ermöglichen.



Schema 12: Regioselektivitätsentscheidende Effekte der En-Reaktion

Der **cis-Effekt** führt bei dreifach substituierten Olefinen mit hoher Selektivität zur Wasserstoffabstraktion von der höher substituierten Seite der Doppelbindung^[37]. Im obigen Schema werden die Angriffsrichtung des Singulett-Sauerstoffmoleküls durch die Pfeile, die Regioselektivität der Wasserstoffabstraktion (in Prozent) in Klammern angegeben. Bei diesem Effekt scheint eine polare Gruppe wie z. B. eine Methoxyfunktion, ebenfalls zu wirken^[38].

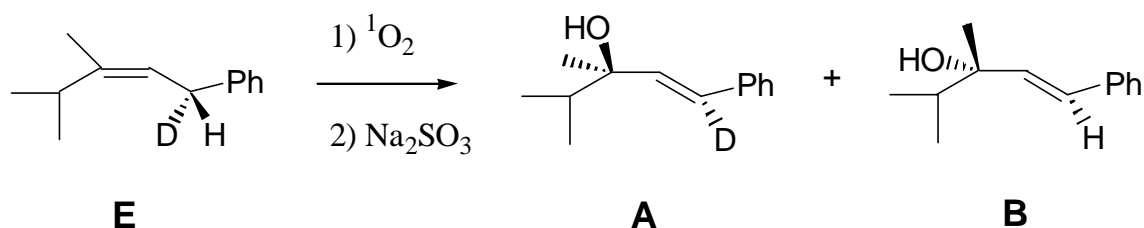
An Olefinen mit funktionellen Gruppen wie z. B. $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$, $-\text{SiR}_3$ oder $-\text{SnR}_3$ kann eine deutliche Selektivität der Wasserstoffabstraktion von der zu diesen Einheiten geminalen Alkylgruppe beobachtet werden. Dieses Verhalten ist als **gem-Effekt** bekannt^[39,40].

Der nur mäßig selektive **large-group-Effekt** führt zur Wasserstoffabstraktion an der Alkylgruppe, die geminal zu sperrigen Alkylsubstituenten steht.

1.1.4.4 Stereoselektivität der En-Reaktion

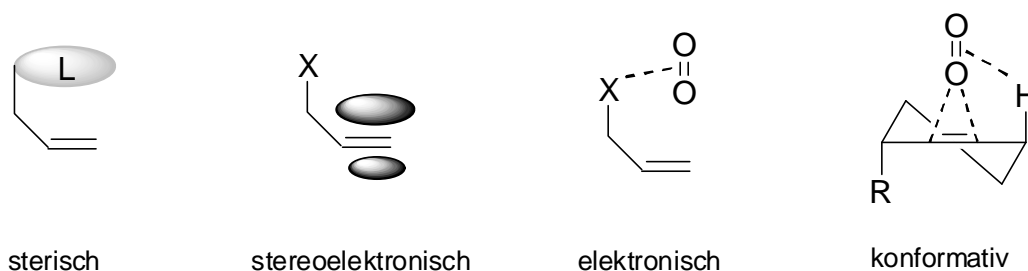
Singulett-Sauerstoff ist ein zweiatomiges, folglich lineares Molekül, welches keinerlei stereodifferenzierende Eigenschaften besitzt. Deshalb verläuft die Schenk-En-Reaktion bezüglich ihrer Stereoselektivität ausschließlich substratkontrolliert^[41].

Beim Angriff eines Singulett-Sauerstoffmoleküls an ein Substrat mit zwei diastereotopen Halbräumen können zwei diastereomere Übergangszustände unterschiedlicher Energie gebildet werden. Hierbei erfolgt die Produktbildung unter Wasserstoffabstraktion von einer benachbarten Alkylgruppe oder von einem stereogenen Zentrum. Im letzteren Fall findet sich die π -faciale Selektivität der Reaktion in der Konfiguration der neu entstandenen Doppelbindung wieder^[42]. Im Fall einer Wasserstoffabstraktion von einer benachbarten Alkylgruppe zeigte Stephenson^[43], dass sich die Produkte (A) und (B) nach der Photooxygenierung von (E) bezüglich ihrer absoluten Konfiguration am gebildeten Stereozentrum unterscheiden. Mit dieser eleganten Methode der Differenzierung wird der suprafaciale Ablauf der Reaktion bewiesen.



Schema 13: Nachweis der Stereoselektivität der En-Reaktion

Hierbei wird die π -faciale Selektivität der En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff von mindestens vier wichtigen Faktoren beeinflusst^[42].



Schema 14: Faktoren der π -facialen Selektivitätskontrolle

Unter **sterischer Kontrolle** versteht man die stärkere nichtbindende Abstoßung zwischen Substrat und Reagenz auf einer Seite der Doppelbindung. Sie ist wenig vom verwendeten Lösungsmittel abhängig und kommt bei Molekülen, die in ihrer Konformationsisomerisierung eingeschränkt sind (cyclische Substrate) am deutlichsten zum Tragen.

Die **stereoelektronische Kontrolle** bezieht sich auf die Fälle, in denen eine Seite des Substrates wegen bestimmter, die Gesamtgeometrie des Moleküls beeinflussender Faktoren (z. B. Orbitalverzerrung) eine höhere π -Elektronendichte aufweist, als die jeweils andere Seite.

Einige Wechselwirkungen, die sich nur auf Bereiche des zu betrachtenden Moleküls beziehen, wie z. B. eine Wasserstoffbrückenbindung oder elektrostatische Wechselwirkung zwischen einem Substituenten und dem Singulett-Sauerstoffmolekül, fallen unter den Begriff der **elektronischen Kontrolle**.

Von Bedeutung ist auch die **konformative Kontrolle**, die für den erfolgreichen Verlauf einer En-Reaktion eine günstige Anordnung des allylischen Wasserstoffatoms fordert. Analog zu den bei der sterischen Kontrolle genannten Verhältnissen, gilt auch hier eine höhere Relevanz für cyclische Systeme. Eine günstige Geometrie liegt vor bei senkrechter Anordnung der C-H-Bindung zu der Fläche, in der die vier an der Doppelbindung angrenzenden Atome zum Liegen kommen (Doppelbindungsebene).

Unter Berücksichtigung aller bisher genannten Effekte und kontrollierender Faktoren der En-Reaktion von Singulett-sauerstoff mit Olefinen, welche in Allylstellung zur Doppelbindung Wasserstoffatome tragen, stellt die Voraussage und Erklärung experimentell bestimmter Selektivitäten oft ein komplexes Problem dar.

2 Aufgabenstellung

Die Bedeutung der Aminoalkohole in der organischen Synthesechemie und der Notwendigkeit immer neuer, besserer und spezieller Darstellungsmethoden ist hinlänglich bekannt. Aminoalkohole sind als Synthesebausteine und als chirale Auxiliare in der asymmetrischen Synthese von großem Interesse. Außerdem tragen eine Reihe von Natur- und Wirkstoffen 1,2-Aminoalkoholeinheiten als Strukturelemente. Allein schon vom synthetischen Standpunkt her ist daher die Entwicklung von Methoden zu deren Generierung ein lohnenswertes Forschungsgebiet. Dieses zeigen auch die aktuellen Arbeiten der letzten Zeit^[44, 45, 46, 47].

Ferner sind seit mehr als 25 Jahren Azidanionen als effiziente Löscher von Singulett-Sauerstoff bekannt und werden routinemäßig als Sonden in einer Vielzahl von chemischen, biochemischen, biologischen und medizinischen Arbeiten über Oxygenierungsprozesse eingesetzt. Als Schlüsselwörter seien hier „Photodynamische Krebstherapie“ oder „Oxidativer Stress“ genannt. Diese Löschung ist aber mit Sicherheit nicht ausschließlich eine physikalische Löschung, sondern, in Gegenwart von geeigneten Akzeptormolekülen, auch mit einem gewissen Anteil chemische Löschung.

In Abwesenheit von Akzeptormolekülen ist die physikalische Löschung gewiss die entscheidende Reaktion; ihre Geschwindigkeit ist um drei Größenordnungen schneller als die chemische Löschung, welche vermutlich zur Bildung des Azidylradikals und unter Oxidation desselben zu Nitrit und Distickstoffoxid führt.

In Anwesenheit von Akzeptormolekülen sollten die Verhältnisse jedoch neu überprüft werden. Direkt oder indirekt über Mehrstufenprozesse führen die Primärprodukte der chemischen Löschung bei der Reaktion mit Sauerstoff-Akzeptoren zu Azidohydroperoxiden.

Auf der Grundlage der Ergebnisse der dieser Arbeit zugrundeliegenden Diplomarbeit von T. Hundertmark^[56], durch weitere Produktstudien sowie kinetische Untersuchungen sollte der mechanistische Ablauf der zu besprechenden Azidohydroperoxidierung in Einzelschritte zerlegt und aufgeklärt, das synthetische Potential ausgeleuchtet und optimiert werden.

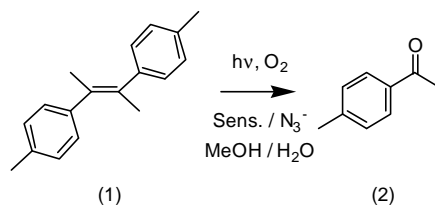
Es war dabei die Frage geeigneter Substrat- und Sensibilisatorvariation zu prüfen und deren Auswirkung auf die Selektivität der Titelreaktion. Auch sollten weitere Veränderungen der Reaktionsbedingungen (Belichtung in homogener / heterogener Phase, zweiphasige Mikroemulsionen, Zeolithe als Substratträger, usw.) untersucht werden.

Weiterer Gegenstand der Arbeit sollten die Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten der erhaltenen Azidohydroperoxide und ihr Einsatz in der organischen Synthesechemie sein.

3 Durchführung

3.1 *trans*-4,4', α,α' -Tetramethylstilben (1)

3.1.1 Belichtung von *trans*-4,4', α,α' -Tetramethylstilben (1)

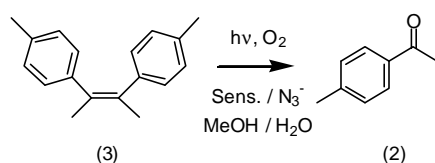


Schema 15: Belichtung von (1)

Das Tetramethylstilben (1) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Neben der Ausgangsverbindung konnte nach Aufarbeitung des Ansatzes zu 38% 4-Methylacetophenon (2) isoliert werden. Ein Azidohydroperoxid oder ein Azidoalkohol war nicht nachweisbar.

3.2 *cis*-4,4', α,α' -Tetramethylstilben (3)

3.2.1 Belichtung von *cis*-4,4', α,α' -Tetramethylstilben (3)

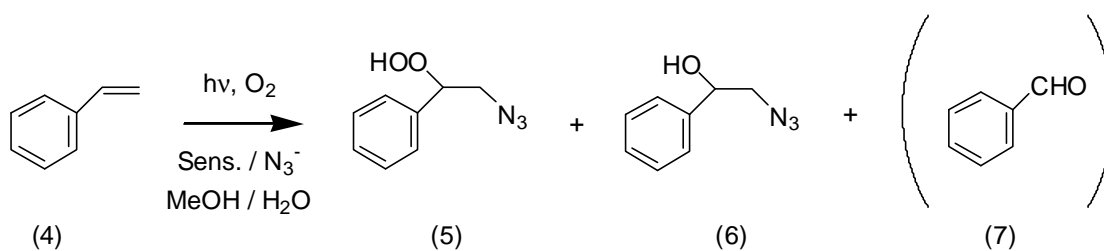


Schema 16: Belichtung von (3)

Analog wurde *cis*-4,4', α,α' -Tetramethylstilben (3) in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Neben der Ausgangsverbindung konnte nach Aufarbeitung des Ansatzes zu 39% 4-Methylacetophenon (2) isoliert werden, ein Azidohydroperoxid oder ein Azidoalkohol wurde nicht nachgewiesen.

3.3 Styrol (4)

3.3.1 Belichtung von Styrol (4)



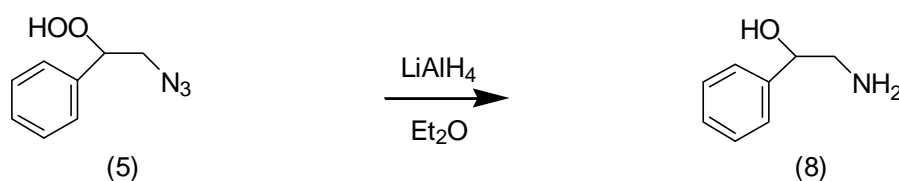
Schema 17: Belichtung von Styrol (4)

Styrol (4) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Das erhaltene Produktgemisch bestand zu 22 % aus 2-Azido-1-phenylethylhydroperoxid (5), zu 59 % aus 2-Azido-1-phenylethanol (6) und zu 19 % aus Benzaldehyd (7).

Bei Verwendung von Cadmiumsulfid als Sensibilisator erhielt man ein Produktgemisch, welches zu 37 % aus dem Azidohydroperoxid (5) und zu 63 % aus dem Azidoalkohol (6) bestand.

Sowohl das Azidohydroperoxid (5) als auch der Azidoalkohol (6) konnten durch Chromatographie an Kieselgel als farblose Öle isoliert werden.

3.3.2 Reduktion von 2-Azido-1-phenyl-ethyl-hydroperoxid (5)

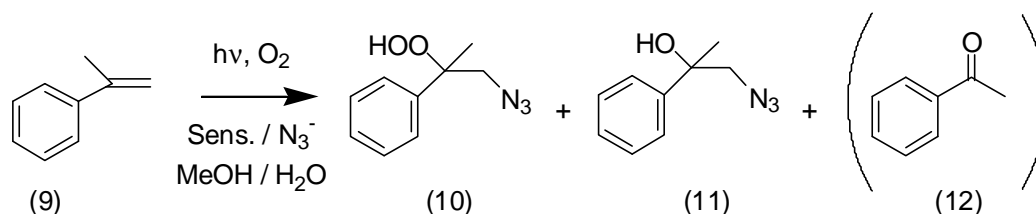


Schema 18: LiAlH₄-Reduktion von (5)

Aus dem 2-Azido-1-phenyl-ethyl-hydroperoxid (5) konnte in 74%iger Ausbeute durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether das literaturbekannte 2-Amino-1-phenyl-ethanol (8) als farbloser Feststoff erhalten werden.

3.4 α -Methylstyrol (9)

3.4.1 Belichtung von α -Methylstyrol (9)



Schema 19: Belichtung von α -Methylstyrol (9)

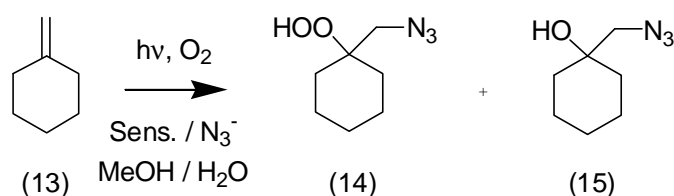
α -Methylstyrol (9) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Das erhaltene Produktgemisch bestand zu 13 % aus dem Azidohydroperoxid (10), zu 46 % aus dem Azidoalkohol (11) und zu 41 % aus Acetophenon (12).

Bei Verwendung von Cadmiumsulfid als Sensibilisator erhielt man ein Produktgemisch, welches zu 55 % aus dem Azidohydroperoxid (10), zu 23 % aus dem Azidoalkohol (11) und zu 22 % aus Acetophenon (12) bestand.

Sowohl das Azidohydroperoxid (10) als auch der Azidoalkohol (11) konnten durch Chromatographie an Kieselgel als farblose Öle isoliert werden.

3.5 Methylencyclohexan (13)

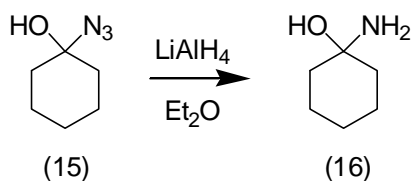
3.5.1 Belichtung von Methylencyclohexan (13)



Schema 20: Belichtung von Methylencyclohexan (13)

Methylencyclohexan (13) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Das erhaltene Produktgemisch bestand zu 82 % aus 1-Azidomethyl-cyclohexylhydroperoxid (14) und zu 18 % aus 1-Azidomethyl-cyclohexanol (15).

3.5.2 Reduktion von 1-Azidomethyl-cyclohexanol (15)

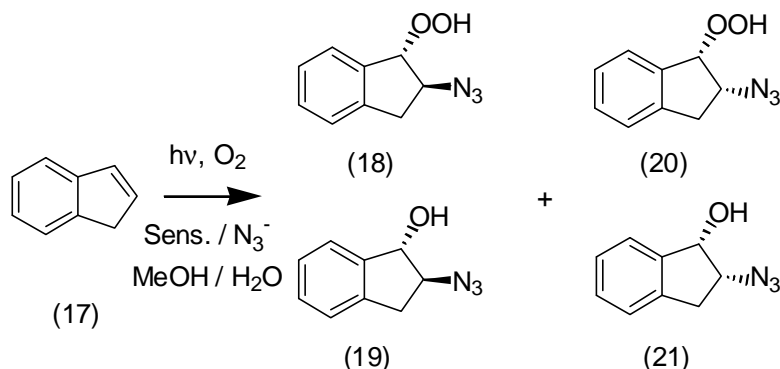


Schema 21: LiAlH₄-Reduktion von (15)

1-Azidomethylcyclohexanol (15) wurde in Ether mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Der entsprechende Aminoalkohol 1-Azidomethyl-cyclohexanol (16) konnte in 62 %iger Ausbeute erhalten werden.

3.6 Inden (17)

3.6.1 Belichtung von Inden (17)



Schema 22: Belichtung von Inden (17)

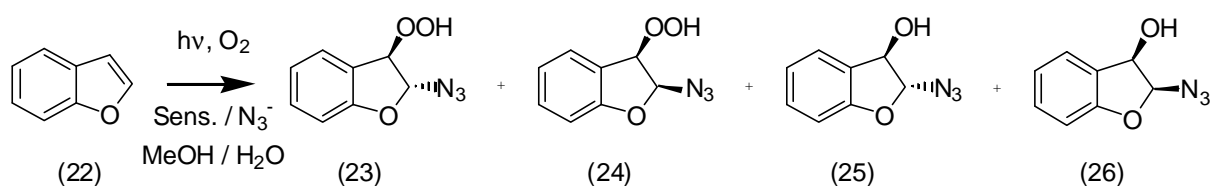
Inden (17) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Das erhaltene Produktgemisch enthielt im Verhältnis von 2:15:5 das *trans*-2-Azido-indanyl-hydroperoxid (18), das *trans*-2-Azido-indanol (19) und das *cis*-2-Azido-indanyl-hydroperoxid (20).

Bei Verwendung von Cadmiumsulfid als Sensibilisator erhielt man ein Produktgemisch, welches zu 53 % aus *trans*-2-Azido-indanol (19) und zu 15 % aus *cis*-2-Azido-indanol (21) bestand.

Es gelang, die beiden isomeren Azidoalkohole (19) und (21) zu kristallisieren und mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen, wohingegen die entsprechenden Azidohydroperoxide (18) und (20) nicht analysenrein isoliert werden konnten.

3.7 Benzofuran (22)

3.7.1 Belichtung von Benzofuran (22)

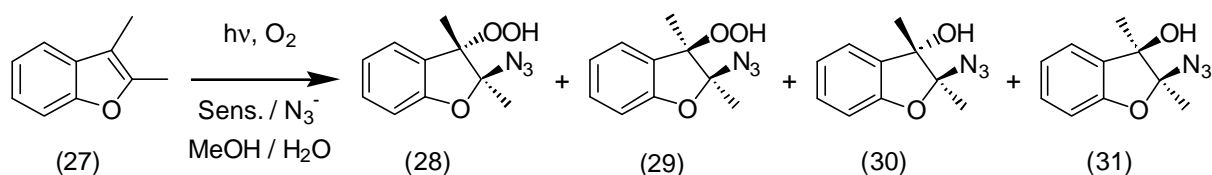


Schema 23: Belichtung von Benzofuran (22)

Benzofuran (22) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Das erhaltene Produktgemisch enthielt neben der Ausgangsverbindung im Verhältnis von 5:19 das *trans*-Azidohydroperoxid (23) und den *trans*-Azidoalkohol (25). In weiteren Experimenten konnten kleine Mengen der entsprechenden *cis*-Verbindungen (24) und (26) nachgewiesen werden.

3.8 2,3-Dimethyl-benzofuran (27)

3.8.1 Belichtung von 2,3-Dimethylbenzofuran (27)



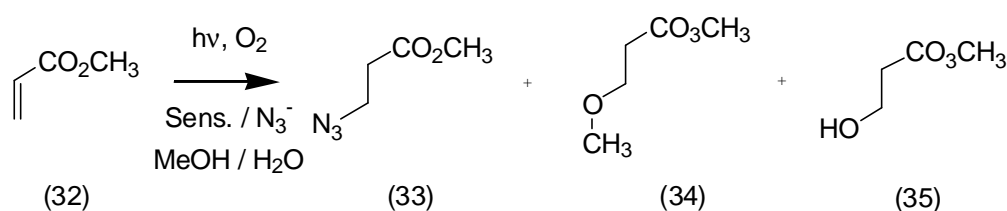
Schema 24: Belichtung von 2,3-Dimethylbenzofuran (27)

2,3-Dimethyl-benzofuran (27) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Das erhaltene Produktgemisch enthielt im Verhältnis von 21:4:47:16 das *trans*-Azidohydroperoxid (28), das *cis*-Azidohydroperoxid (29), den *trans*-Azidoalkohol (30) und den *cis*-Azidoalkohol (31).

Wurde Cadmiumsulfid als Sensibilisator verwendet, so ging der Umsatz deutlich zurück. Es konnten lediglich das *trans*-Azidohydroperoxid (28) und der *trans*-Azidoalkohol (30) nachgewiesen werden.

3.9 Acrylsäuremethylester (32)

3.9.1 Belichtung von Acrylsäuremethylester (32)



Schema 25: Belichtung von Acrylsäuremethylester (32)

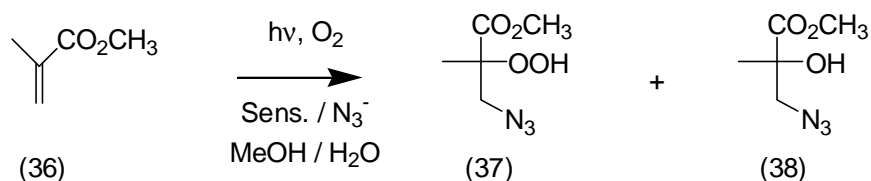
Acrylsäuremethylester (32) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Das erhaltene Produktgemisch bestand zu 46% aus 3-Azido-propansäuremethylester (33) und zu 28 % aus 3-Methoxy-propansäuremethylester (34). Auch etwas (durch Hydrolyse von (34) entstandener) 3-Hydroxy-propansäuremethylester (35) war nachzuweisen.

Es gelang auch in mehreren Versuchen nicht, das früher postulierte Azidohydroperoxid des Acrylsäureesters oder den entsprechenden Azidoalkohol nachzuweisen.

Der 3-Azido-propansäuremethylester (33) und der 3-Methoxy-propansäuremethylester (34) konnten durch Chromatographie an Kieselgel mit einem Hexan-Essigestergermisch aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden.

3.10 Methacrylsäuremethylester (36)

3.10.1 Belichtung von Methacrylsäuremethylester(36)



Schema 26: Belichtung von Methacrylsäuremethylester (36)

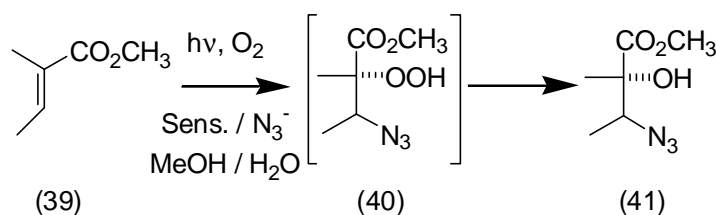
Methacrylsäuremethylester (36) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Das erhaltene Produktgemisch bestand zu 53 % aus 3-Azido-2-hydroperoxy-2-methyl-propansäuremethylester (37) und zu 47 % aus 3-Azido-2-hydroxy-2-methyl-propansäuremethylester (38).

Bei Verwendung von Cadmiumsulfid als Sensibilisator erhielt man bei deutlich geringerem Umsatz ein Produktgemisch, welches zu 54 % aus 3-Azido-2-hydroperoxy-2-methyl-propansäuremethylester (37) und zu 46 % aus 3-Azido-2-hydroxy-2-methyl-propansäuremethylester (38) bestand.

Sowohl das Azidohydroperoxid (37) als auch der Azidoalkohol (38) konnten durch Chromatographie an Kieselgel als farblose Öle isoliert werden.

3.11 Tiglinsäuremethylester (39)

3.11.1 Belichtung von Tiglinsäuremethylester (39)

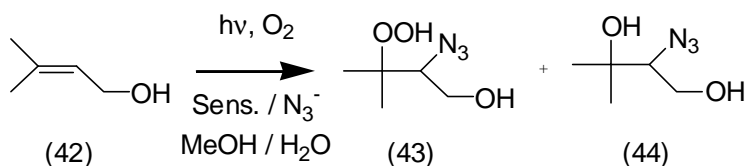


Schema 27: Belichtung von Tiglinsäuremethylester (39)

Tiglinsäuremethylester (39) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Das erhaltene Produktgemisch bestand im Verhältnis von 52:48 aus den beiden Diastereoisomeren des 3-Azido-2-hydroxy-2-methyl-butansäuremethylesters (41a/b). Eine Auftrennung des Isomerengemisches gelang nicht.

3.12 Prenol (42)

3.12.1 Belichtung von Prenol (42)



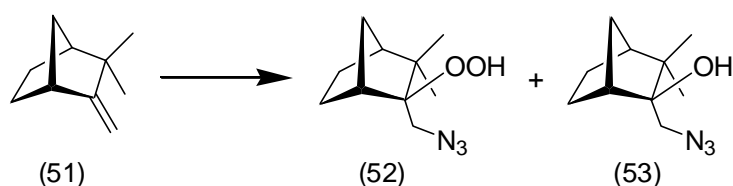
Schema 28: Belichtung von Prenol (42)

(E)-3-Ethynyl-but-2-enol (46) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Das erhaltene Produktgemisch bestand zu 11% aus den beiden isomeren 2-Azido-3-hydroperoxy-3-methyl-pent-4-in-olen (47) und (48) und zu 6% aus den beiden isomeren 2-Azido-3-methyl-pent-4-in-1,3-diolen (49) und (50). Bei Verwendung von Cadmiumsulfid als Sensibilisator veränderte sich dieses Verhältnis hin zu 2% Azidohydroperoxialkohole (47) und (48) und zu 2% Azidodiole (49) und (50).

Zwar konnten die beiden Azidohydroperoxialkohole von den Azidodiolen mittels Säulenchromatographie abgetrennt werden, eine Isomerentrennung von (47) und (48), bzw. (49) und (50) gelang jedoch nicht.

3.14 (-)-Camphen (51)^(*)

3.14.1 Belichtung von (-)-Camphen (51)

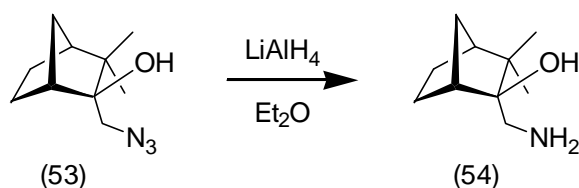


Schema 31: Belichtung von (-)-Camphen* (51)

(-)-Camphen^(*) (51) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Das erhaltene Produktgemisch bestand zu 92 % aus Azidohydroperoxid (52) und zu 8 % aus 2-Azidoalkohol (53). Bei Verwendung von Cadmiumsulfid als Sensibilisator sank der Umsatz und das Verhältnis (52): (53) änderte sich zu 76: 24.

Das Azidohydroperoxid (52) konnte vom Azidoalkohol (53) auf säulenchromatographischem Wege getrennt werden.

3.14.2 Reduktion von (53)



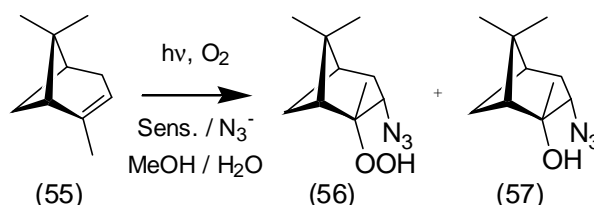
Schema 32: LiAlH₄-Reduktion von (53)

* Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist bei der graphischen Darstellung das (+)-Camphen benutzt worden, da so die relevante Doppelbindung im Vordergrund steht. Verwendet wurde aber, entgegen der schematischen Darstellung, ausschließlich das (-)-Camphen.

Durch Reduktion von (53) mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether konnte der bislang in der Literatur nicht erwähnte Aminoalkohol (54) erhalten werden.

3.15 (-)- α -Pinen (55)

3.15.1 Belichtung von (-)- α -Pinen (55)



Schema 33: Belichtung von (-)- α -Pinen (55)

(-)- α -Pinen (55) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart verschiedener Sensibilisatoren, Natriumazid und Sauerstoff belichtet (siehe Tabelle 4: Belichtung von α -Pinen mit verschiedenen Sensibilisatoren). Bei Verwendung von Rhodamin B bestand das erhaltene Produktgemisch zu 79 % aus (-)-3-Azido-2,6,6-trimethyl-bicyclo [3.1.1]hept-2-yl-hydroperoxid (56), zu 20 % aus (-)-3-Azido-2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1] heptan-2-ol (57) und zu 1 % aus einem unbestimmten Nebenisomer.

Sensibilisator	% (62)	% (63)	% Nebenisomer
Rhodamin B	79	20	1
Rhodamin 6G	82	7	11
9,10-Dicyanoanthracen	72	14	14
Uranin	87	2	11
Coumarin 151	88	4	8
Cadmiumsulfid	62	25	10

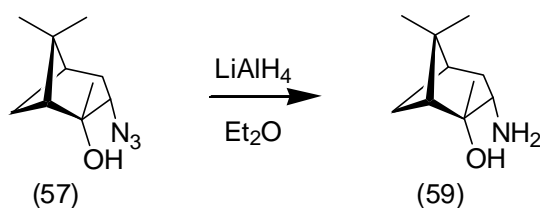
Tabelle 4: Belichtung von α -Pinen mit verschiedenen Sensibilisatoren

Bei Einsatz von (+)- α -Pinen (58) wurden ähnlichen Ergebnisse erzielt.

Mit dem Sensibilisator RDB konnte ein Verhältnis Azidohydroperoxid (56) / Azidoalkohol (57) / Nebenisomer von 74:12:14, mit Cadmiumsulfid als Sensibilisator von 69:18:13 festgestellt werden.

Sowohl das Azidohydroperoxid (56) als auch der Azidoalkohol (57) konnten durch Chromatographie an Kieselgel als farblose Öle isoliert werden.

Reduktion von (-)-3-Azido-2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (57)

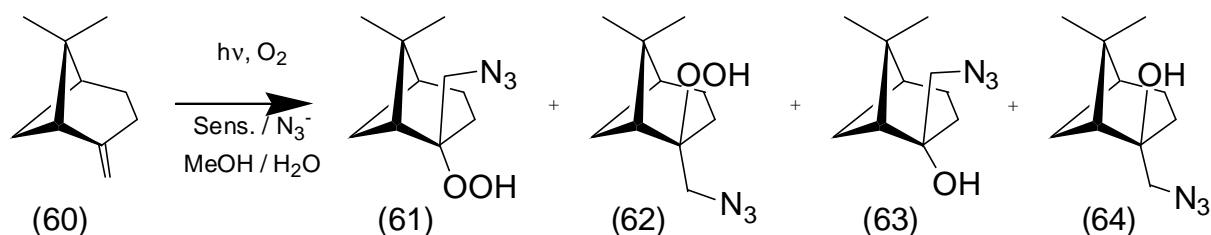


Schema 34: LiAlH₄-Reduktion von (57)

Der durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erhältliche Aminoalkohol (59) kann in 97 %iger Ausbeute erhalten werden.^[56]

3.16 –Pinen (60)

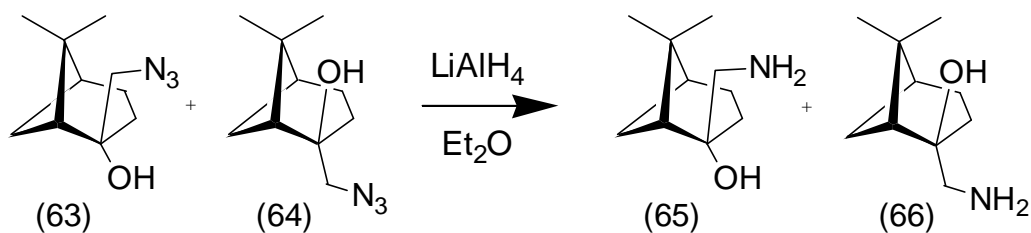
3.16.1 Belichtung von (-)-β-Pinen (60)



Schema 35: Belichtung von β-Pinen (60)

(-)-β-Pinen (60) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Das erhaltene Produktgemisch bestand zu 72 % aus Azido-hydroperoxid (61), zu 17 % aus Azido-hydroperoxid (62), zu 4% aus Azidoalkohol (63) und zu 7 % aus Azidoalkohol (64). Eine analoge Belichtung unter Verwendung von Cadmiumsulfid als Sensibilisator lieferte ein Produktgemisch in den Verhältnissen (61): (62): (63): (64) von 33: 54: 5: 8.

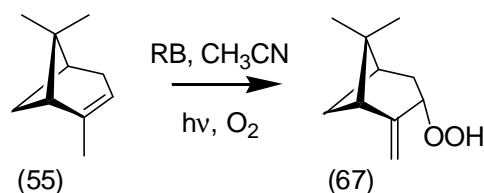
Nach Auftrennung des Reaktionsgemisches über Säulenchromatographie konnten vom Azido-hydroperoxid (61) Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, die verbleibenden Substanzen fielen als Öle an. Es gelang nicht, das Azido-hydroperoxid (62) analysenrein darzustellen.



Schema 36: LiAlH_4 -Reduktion von (63) und (64)

Eine Mischung der beiden isomeren Azidoalkohole (63) und (64) wurde mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether reduziert. Die beiden entsprechenden Aminoalkohole (65) und (66) konnten im Verhältnis 71 : 29 erhalten und charakterisiert werden.

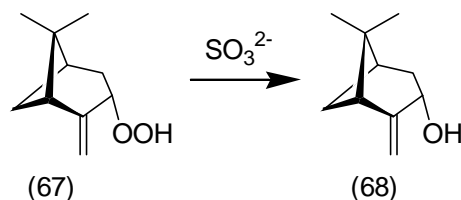
3.17 $^1\text{O}_2$ -Reaktion mit (-)- α -Pinen (55)



Schema 37: En-Reaktion von (-)- α -Pinen (55)

Zur Synthese weiterer, interessanter Ausgangsverbindungen wurde mit (-)- α -Pinen (55) eine En-Reaktion durchgeführt. Das 6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl-hydroperoxid (67) konnte nach Destillation in 52 %iger Ausbeute erhalten werden.

3.17.1 Reduktion von 6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl-hydroperoxid (67)

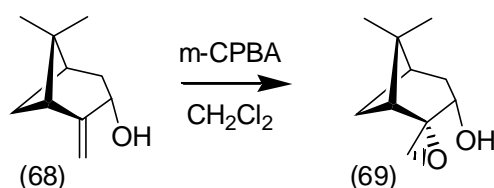


Schema 38: Sulfit-Reduktion von (67)

Durch Reduktion mit Natriumsulfit in wässrigem Methanol und anschließender Destillation wurde 6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol (68) in 81%iger Ausbeute erhalten.

3.18 6,6-Dimethyl-2-methyl-bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol (68)

3.18.1 Epoxidierung von 6,6-Dimethyl-2-methyl-bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol (68)

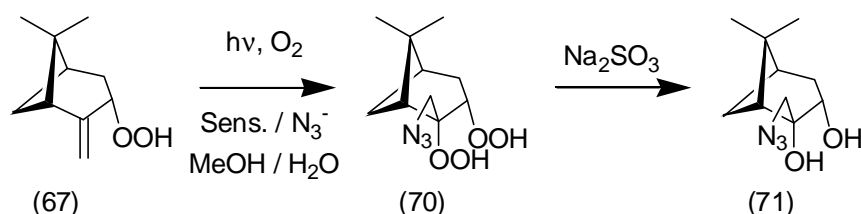


Schema 39: Epoxidierung von (68)

Für einen Spektrenvergleich wurde 6,6-Dimethyl-2-methyl-bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol (68) mit mCPBA epoxidiert. Das 2-Epoxymethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol (69) wurde in 67%iger Ausbeute erhalten.

3.19 6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl-hydroperoxid (67)

3.19.1 Belichtung von 6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl-hydroperoxid (67)



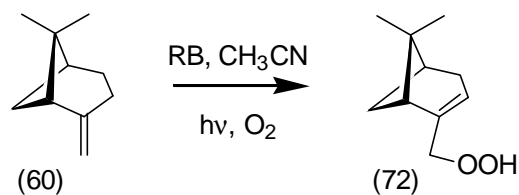
Schema 40: Belichtung von 6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl-hydroperoxid (67)

6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl-hydroperoxid (67) wurde durch eine Singulett-Sauerstoff-Reaktion aus (-)- α -Pinen (55) hergestellt und in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Das erhaltene Produktgemisch bestand zu 17 % aus dem Azido-bis-hydroperoxid (70) und zu 14 % aus dem Azidodiol (71).

Ein ähnliches Ergebnis wurde mit Cadmiumsulfid als Sensibilisator erzielt: Bei geringerer Gesamtausbeute enthielt das Reaktionsgemisch nach Ende der Belichtungszeit 11 % (70) und 18 % (71).

Versuche, das Azido-dihydroperoxid (70) zu isolieren, schlugen fehl. Daher wurde zur Isolierung des Azidodiols (71) der Reaktionsansatz mit Natriumsulfit reduziert. Man erhielt das Azidodiol in 51%iger Ausbeute.

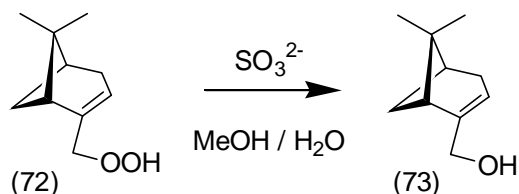
3.20 $^1\text{O}_2$ -Reaktion mit (-)- β -Pinen (60)



Schema 41: En-Reaktion von (-)- β -Pinen (60)

Analog zur Umsetzung von α -Pinen wurde mit (-)- β -Pinen (60) eine En-Reaktion durchgeführt. Man erhielt das Pinen-hydroperoxid (72) nach Destillation in 83%iger Ausbeute.

3.20.1 Reduktion von (72)

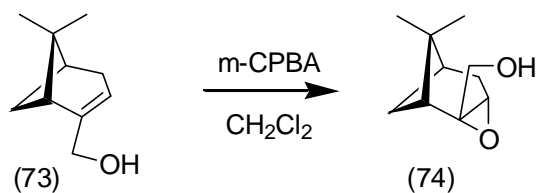


Schema 42: Sulfit-Reduktion von (72)

Aus dem Hydroperoxid (72) des α -Pinsens wurde durch Reduktion mit Natriumsulfit Myrtenol ((6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)methanol) (73) erhalten. Nach Aufarbeitung und Destillation betrug die Ausbeute 75%.

3.21 Myrtenol (73)

3.21.1 Epoxidierung von Myrtenol (73)

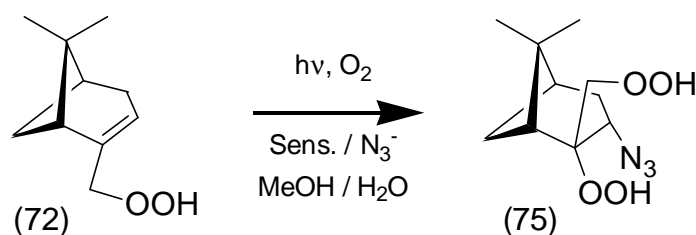


Schema 43: Epoxidierung von Myrtenol (73)

Um einen Spektrenvergleich durchführen zu können, wurde Myrtenol (73) mit mCPBA epoxidiert. (7,7-Dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.1.1.0^{2,4}]oct-2-yl)-methanol (74) konnte in 65%iger Ausbeute erhalten werden.

3.22 (6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-methyl-hydroperoxid (72)

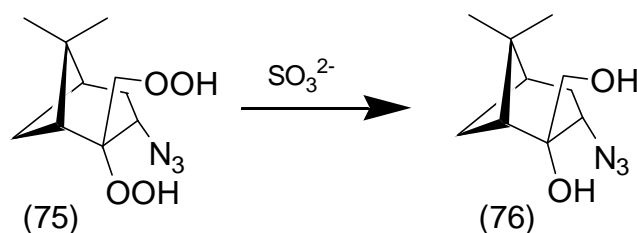
3.22.1 Belichtung von (6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-methyl-hydroperoxid (72)



Schema 44: Belichtung von (72)

(6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-methyl-hydroperoxid (72) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B oder Cadmiumsulfid, sowie Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Obwohl die Bildung des erwarteten Azido-bis-hydroperoxides (75) NMR-spektroskopisch zu verfolgen war, gelang es aufgrund des sehr geringen Umsatzes nicht, selbiges zu isolieren.

3.22.2 Reduktion von (75)



Schema 45: Sulfit-Reduktion von (75)

Der Reaktionsansatz der Azidohydroperoxidierung von (72) wurde direkt in methanolischer Lösung mit Natriumsulfit reduziert. Es konnte die Bildung des Azidodiols (76) NMR-spektroskopisch beobachtet werden, jedoch gelang dessen analysenreine Darstellung nicht.

3.23 Fluoreszenz-Löschexperimente

3.23.1 Fluoreszenz - Messung von Rhodamin B in MeOH / H₂O 95:5

Die Fluoreszenz-Löschexperimente wurden mit einem Perkin Elmer LS 50B und dem Programm FLDM, Version 4.00, durchgeführt. Es wurde im Falle von Rhodamin B bei 270 nm angeregt und bei einer Scangeschwindigkeit von 80 nm/min. der Bereich von 500-700 nm vermessen. Die Spaltöffnung für Anregung und Detektion betrug jeweils 15.

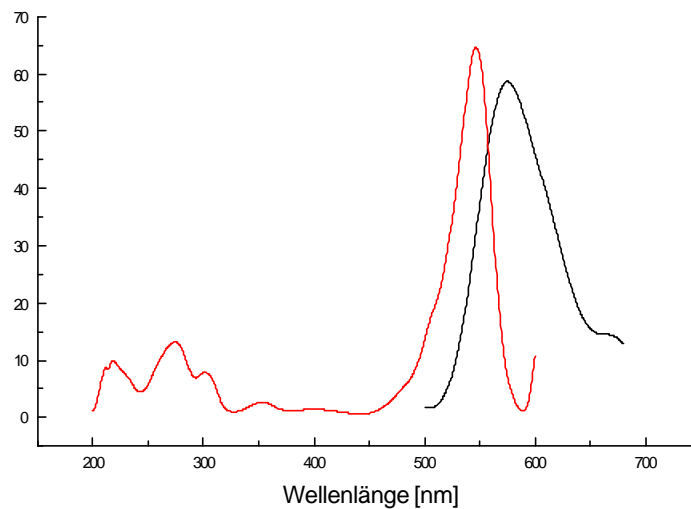


Abbildung 1: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Rhodamin B

Es wurde bei zehn verschiedenen Azidionkonzentrationen die Intensität der Fluoreszenz des Rhodamin B gemessen und die der relativen Fluoreszenz errechnet.

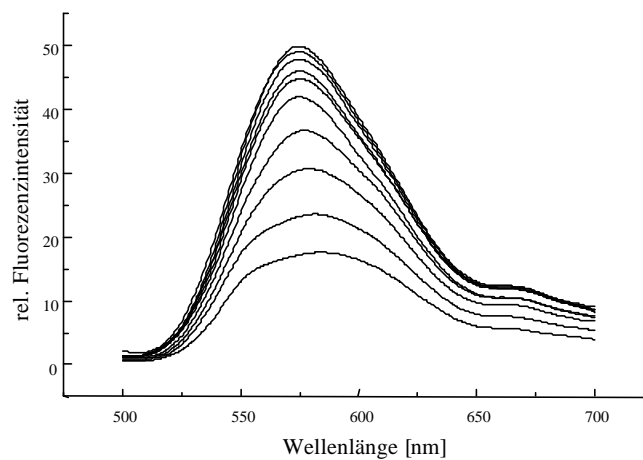


Abbildung 2: Fluoreszenz-Löschung von Rhodamin B durch unterschiedliche Konzentrationen an Azidionen

Hierbei wurden zwei unterschiedliche Wege beschritten. Einmal wurde die Intensität der Fluoreszenz über die Höhe der gemessenen Peaks bestimmt, einmal über die Fläche unter der Messkurve. Beide Verfahren lieferten ähnliche Ergebnisse, die gemittelt wurden.

Messung Nr. [$5 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ RDB]	Konzentration NaN_3 [mol l^{-1}]	rel. Fluoreszenz- Intensität I_h aus Peakhöhe (556 nm)	rel. Fluoreszenz- Intensität I_f aus Peakfläche (505-650 nm)	I_0 / I_h	I_0 / I_f
1	0	41,897	3804,972	1	1
2	$1,35 \times 10^{-1}$	17,160	1829,962	2,44155012	2,07926271
3	8×10^{-2}	23,216	2416,459	1,80466058	1,57460638
4	4×10^{-2}	30,434	3018,619	1,37665111	1,26050052
5	2×10^{-2}	36,574	3484,365	1,14554055	1,09201296
6	4×10^{-2}	44,681	4156,476	0,93769164	0,91543226
7	2×10^{-3}	49,024	4478,347	0,85462223	0,84963764
8	2×10^{-4}	49,796	4486,623	0,84137280	0,84807031
9	4×10^{-5}	45,919	4200,377	0,91241098	0,90586429
10	2×10^{-5}	47,756	4324,725	0,87731385	0,87981815

Tabelle 5: Ergebnisse der Fluoreszenzmessung mit Rhodamin B

Aus der Auftragung der Azidionenkonzentration gegen das Verhältnis der relativen Fluoreszenzintensitäten ohne Löcher durch die in Anwesenheit von Azidanionen erhält man einen Stern-Volmer-Plot.

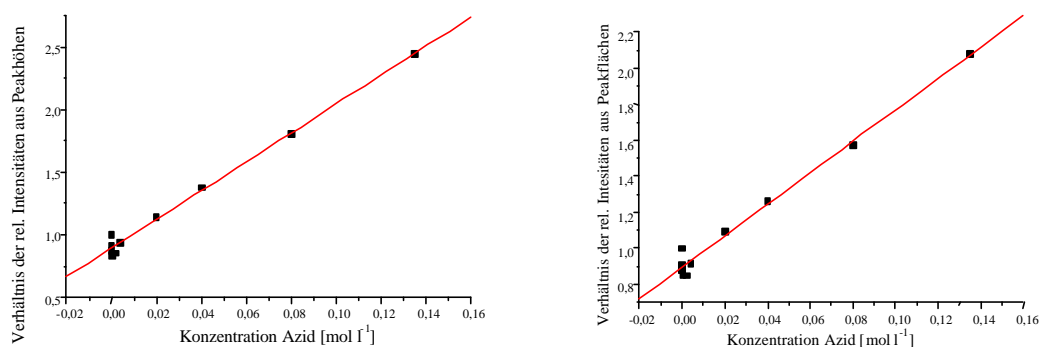


Abbildung 3: Stern-Volmer Plot der Ergebnisse über die Peakhöhe und über die Peakfläche

Aus dessen Steigung $\tau_s^0 \times k_q$ kann bei Kenntnis der Fluoreszenzlebensdauer des Farbstoffes die Geschwindigkeitskonstante der Elektronenübertragung bestimmt werden.

k_q aus der Peakhöhe	k_q aus der Peakfläche
$\tau_s^0 \times k_q$ (aus Peakhöhe) = $11,46208 \pm 0,36337$	$\tau_s^0 \times k_q$ (aus Peakfläche) = $8,73962 \pm 0,35651$
Korrelation: 0,996	Korrelation: 0,99341
mit $\tau_s^0 = 6,16 \text{ ns}^{[53]}$ $\Rightarrow 1,861 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	mit $\tau_s^0 = 6,16 \text{ ns}^{[53]}$ $\Rightarrow 1,419 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Der Mittelwert der beiden Auswertungen für die Geschwindigkeitskonstante der Elektronen-transfer-Reaktion beträgt $1,64 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.23.2 Fluoreszenz - Messung von Rhodamin 6G in MeOH / H₂O 95:5

Rhodamin 6G wurde bei 500 nm angeregt und bei einer Scangeschwindigkeit von 80 nm/min. der Bereich von 505-650 nm vermessen. Die Spaltöffnung für Anregung und Detektion betrug jeweils 15.

Es wurde bei zehn verschiedenen Azidionenkonzentrationen die Intensität der Fluoreszenz des Rhodamin B gemessen und die der relativen Fluoreszenz errechnet.

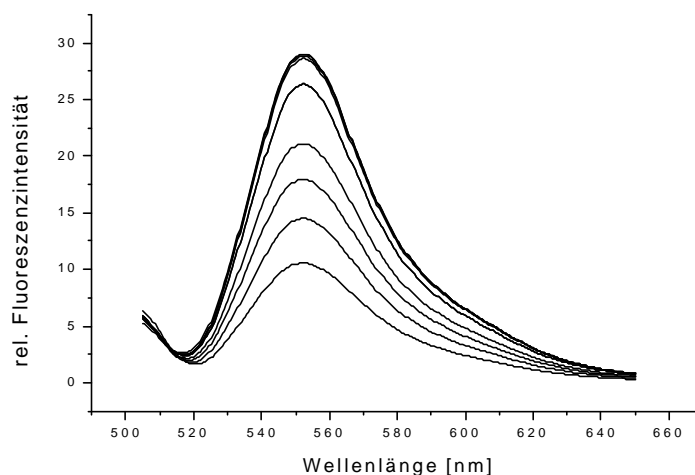


Abbildung 4: Fluoreszenz-Löschung von Rhodamin 6G durch unterschiedliche Konzentrationen an Azidionen

Messung Nr. [$4 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ RDB 6G]	Konzentration NaN_3 [mol l^{-1}]	rel. Fluoreszenz- Intensität I_h aus Peakhöhe (556 nm)	rel. Fluoreszenz- Intensität I_f aus Peakfläche (505-650 nm)	I_0 / I_h	I_0 / I_f
0	0	290,036	14704,17550	1	1
1	$1,35 \times 10^{-1}$	105,565	5510,48120	2,747463	2,66840133
2	8×10^{-2}	145,136	7466,47400	1,998373	1,96936004
3	4×10^{-2}	179,722	9222,67250	1,613803	1,59435082
4	2×10^{-2}	210,864	10797,57600	1,375464	1,36180338
5	4×10^{-3}	263,585	13295,49725	1,100350	1,10595153
6	2×10^{-3}	263,585	13295,49725	1,100350	1,10595153
7	2×10^{-4}	286,300	14416,16800	1,013049	1,01997809
8	4×10^{-5}	290,239	14645,73675	0,999300	1,00399015
9	2×10^{-5}	288,416	14551,30750	1,005616	1,01050545

Tabelle 6: Ergebnisse der Fluoreszenzmessung mit Rhodamin 6G

Aus der Auftragung der Azidionenkonzentration gegen das Verhältnis der relativen Fluoreszenzintensitäten ohne Löscher durch die in Anwesenheit von Azidanionen erhält man einen Stern-Volmer-Plot.

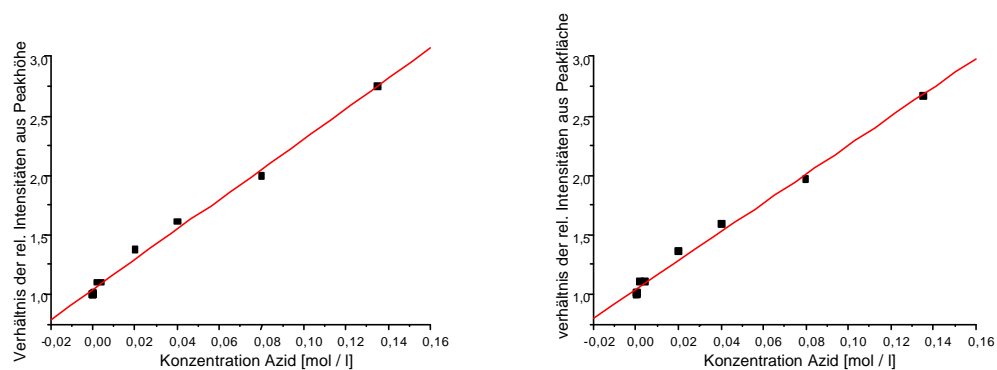


Abbildung 5: Stern-Volmer Plot der Ergebnisse über die Peakhöhe und über die Peakfläche

Aus dessen Steigung $\tau_s^0 \times k_q$ kann bei Kenntnis der Fluoreszenzlebensdauer des Farbstoffes die Geschwindigkeitskonstante der Elektronenübertragung bestimmt werden.

k_q aus der Peakhöhe	k_q aus der Peakfläche
$\tau_s^0 \times k_q$ (aus Peakhöhe) = $12,663 \pm 0,37395$	$\tau_s^0 \times k_q$ (aus Peakfläche) = $12,086 \pm 0,35668$
Korrelation: 0,99653	Korrelation: 0,99653
mit $\tau_s^0 = 3,7 \text{ ns}^{[58]}$ $\Rightarrow 3,422 \times 10^9$	mit $\tau_s^0 = 3,7 \text{ ns}^{[58]}$ $\Rightarrow 3,266 \times 10^9$

Der Mittelwert der beiden Auswertungen für die Geschwindigkeitskonstante der Elektronen-transfer-Reaktion ist $3,34 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.23.3 Fluoreszenz - Messung von Uranin in MeOH / H₂O 95:5

Uranin wurde bei 257 nm angeregt und bei einer Scangeschwindigkeit von 80 nm/min. der Bereich von 260-480 nm vermessen. Die Spaltöffnung für Anregung und Detektion betrug jeweils 15.

Es wurde bei zehn verschiedenen Azidionenkonzentrationen die Intensität der Fluoreszenz des Rhodamin B gemessen und die der relativen Fluoreszenz errechnet.

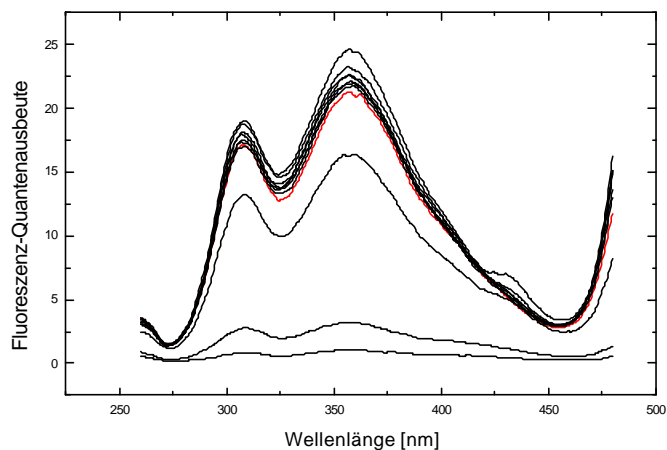


Abbildung 6: Fluoreszenz-Löschung von Uranin durch unterschiedliche Konzentrationen an Azidionen

Messung Nr. [10 ⁻⁴ mol l ⁻¹ Farbstoff]	Konzentration NaN ₃ [mol l ⁻¹]	Fluoreszenz-Quantenausbeute I _h aus Peakhöhe (um 358 nm)	Fluoreszenz-Quantenausbeute I _f aus Peakfläche (270 - 450 nm)	I ₀ / I _h	I ₀ / I _f
1	0	21,206	2117,50775	1	1
4	5 × 10 ⁻⁵	21,743	2189,16550	0,975302	0,967267093
5	10 ⁻⁴	22,593	2250,70825	0,938609	0,940818407
6	5 × 10 ⁻⁴	22,579	2218,23775	0,939191	0,954590094
7	10 ⁻³	22,066	2226,72950	0,939191	0,950949700
8	2 × 10 ⁻³	21,93	2176,65075	0,966990	0,972828438
9	10 ⁻²	16,359	1660,35575	1,296290	1,296290000
10	10 ⁻¹	3,171	341,97300	6,687480	6,687480000
11	2 × 10 ⁻¹	1,040	116,95275	20,39038	20,390380000

Tabelle 7: Ergebnisse der Fluoreszenzmessung mit Uranin

Aus der Auftragung der Azidionenkonzentration gegen das Verhältnis der relativen Fluoreszenzintensitäten ohne Löscher durch die in Anwesenheit von Azidanionen erhält man einen Stern-Volmer-Plot.

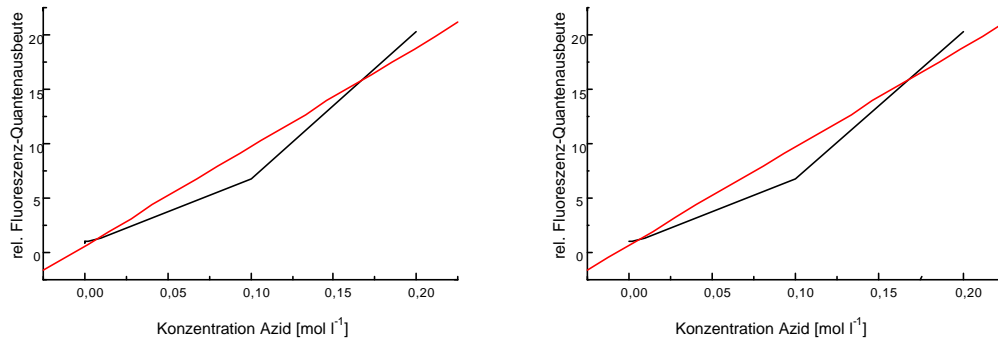


Abbildung 7: Stern-Volmer Plot der Ergebnisse über die Peakhöhe und über die Peakfläche

Aus dessen Steigung $\tau_S^0 \times k_q$ kann bei Kenntnis der Fluoreszenzlebensdauer des Farbstoffes die Geschwindigkeitskonstante der Elektronenübertragung bestimmt werden.

$\tau_S^0 \times k_q$ (aus Peakhöhe)	$\tau_S^0 \times k_q$ (aus Peakfläche)
90,722 5,80092	90,806 5,77897
Korrelation: 0,98209	Korrelation: 0,98226
mit $\tau_S^0 = 5.7 \text{ ns}^{[53]}$	mit $\tau_S^0 = 5.7 \text{ ns}^{[53]}$
=> $15,92 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	=> $15,93 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Der Mittelwert der beiden Auswertungen für die Geschwindigkeitskonstante der Elektronen-transfer-Reaktion ist $15,92 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.23.4 Fluoreszenz - Messung von 9,10-Dicyanoanthracen in MeOH / H₂O 95:5

9,10-Dicyanoanthracen wurde bei 361 nm angeregt und bei einer Scangeschwindigkeit von 100 nm/min. der Bereich von 390-600 nm vermessen. Die Spaltöffnung für Anregung und Detektion betragen 5.0 bzw. 8.0 für die Detektion.

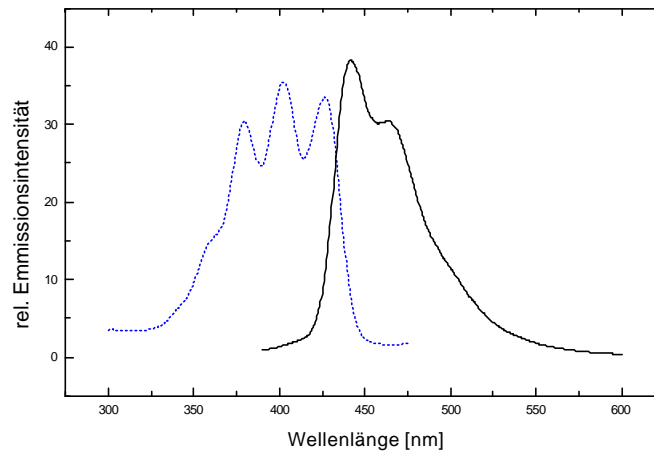


Abbildung 8: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 9,10-DCA

Es wurde bei zwölf verschiedenen Azidionenkonzentrationen die Intensität der Fluoreszenz des Rhodamin B gemessen und die der relativen Fluoreszenz errechnet.

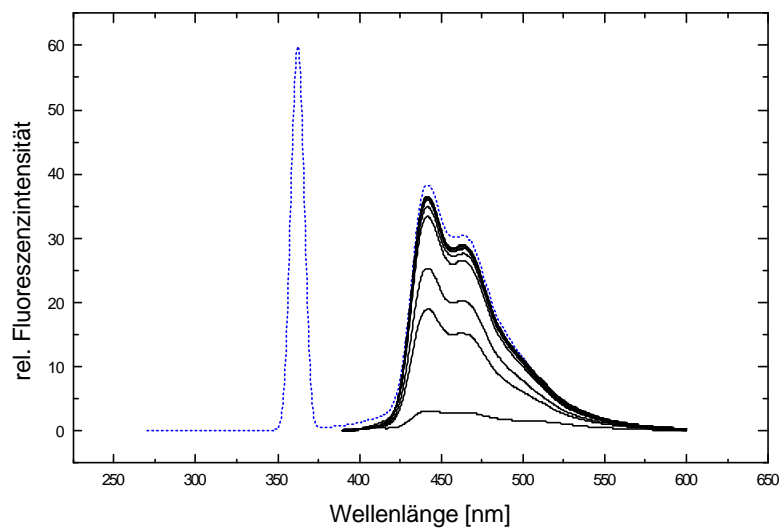


Abbildung 9: Fluoreszenz-Löschung von 9,10-DCA durch unterschiedliche Konzentrationen an Azidationen

Messung Nr. [$10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ DCA]	Konzentration NaN_3 [mol l^{-1}]	rel. Fluoreszenz-Intensität I_h aus Peakhöhe (441,5 nm)	rel. Fluoreszenz-Intensität I_f aus Peakfläche (400 - 560 nm)	I_0 / I_h	I_0 / I_f
1	0	38,259	2246,65475	1	1
2	10^{-7}	35,932	2047,44525	1,064761	1,0972966188
3	10^{-6}	36,365	2082,27225	1,052083	1,0789438077
4	5×10^{-6}	36,296	2090,57025	1,054083	1,0746612079
5	10^{-5}	36,509	2113,32300	1,047933	1,0630910400
6	5×10^{-5}	36,298	2098,59925	1,054025	1,0705496774
7	10^{-4}	35,961	2087,09425	1,063903	1,0764510275
8	5×10^{-4}	34,833	2026,25725	1,098355	1,1087707397
9	10^{-3}	33,338	1930,78300	1,147609	1,1635977500
10	5×10^{-3}	25,269	1480,09200	1,514069	1,5179156100
11	10^{-2}	18,972	1132,35125	2,016603	1,9840617035
12	10^{-1}	3,168	252,75425	12,076705	8,8886922772

Tabelle 8: Ergebnisse der Fluoreszenzmessung mit 9,10-DCA

Aus der Auftragung der Azidionenkonzentration gegen das Verhältnis der relativen Fluoreszenzintensitäten ohne Löscher durch die in Anwesenheit von Azidanionen erhält man einen Stern-Volmer-Plot.

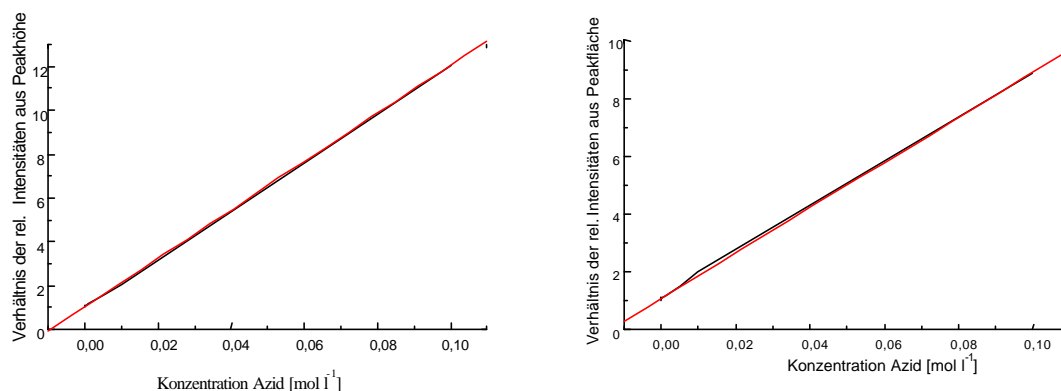


Abbildung 10: Stern-Volmer Plot der Ergebnisse über die Peakhöhe und über die Peakfläche

Aus dessen Steigung $\tau_s^0 \times k_q$ kann bei Kenntnis der Fluoreszenzlebensdauer des Farbstoffes die Geschwindigkeitskonstante der Elektronenübertragung bestimmt werden.

k_q aus der Peakhöhe	k_q aus der Peakfläche
$\tau_s^0 \times k_q$ (aus Peakhöhe) = $110,36 \pm 0,50288$	$\tau_s^0 \times k_q$ (aus Peakfläche) = $78,192 \pm 0,52282$
Korrelation: 0,9999	Korrelation: 0,99978
mit $\tau_s^0 = 14,8 \text{ ns}^{[55]}$ $\Rightarrow 7,46 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	mit $\tau_s^0 = 14,8 \text{ ns}^{[55]}$ $\Rightarrow 5,28 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Der Mittelwert der beiden Auswertungen für die Geschwindigkeitskonstante der Elektronen-transfer-Reaktion ist $6,37 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Lit.: $6,38 \times 10^9$).

3.23.5 Fluoreszenz - Messung von Coumarin 151 in MeOH / H₂O 95:5

Coumarin 151 wurde bei 320 nm angeregt und bei einer Scangeschwindigkeit von 80 nm/min. der Bereich von 380-620 nm vermessen. Die Spaltöffnung für Anregung und Detektion betrug jeweils 15.

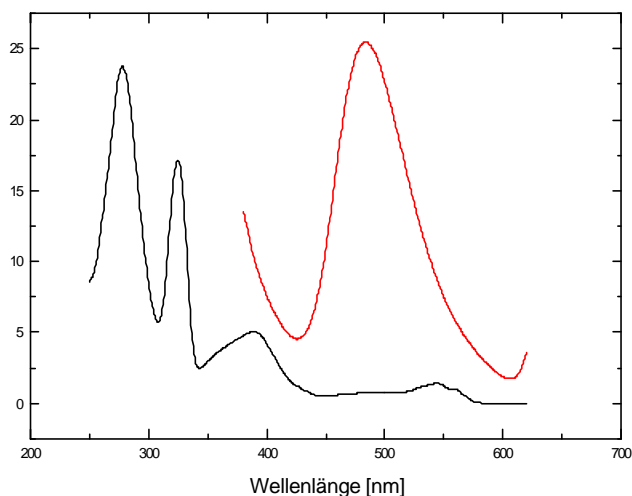


Abbildung 11: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Coumarin 151

Es wurde bei zehn verschiedenen Azidionkonzentrationen die Intensität der Fluoreszenz des Rhodamin B gemessen und die der relativen Fluoreszenz errechnet.

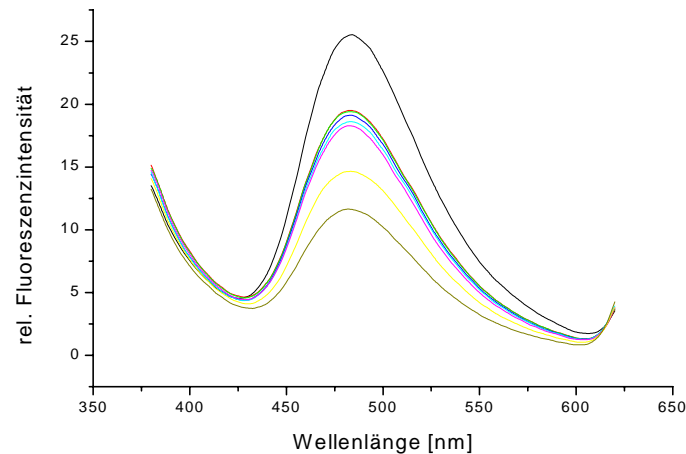


Abbildung 1: Fluoreszenzlöschung von Coumarin 151 durch Azidanionen

Messung Nr. [$8 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ Coumarin 151]	Konzentration NaN_3 [mol l^{-1}]	rel. Fluoreszenz- Intensität I_h aus Peakhöhe (483 nm)	rel. Fluoreszenz- Intensität I_f aus Peakfläche (380-620 nm)	I_0 / I_h	I_0 / I_f
0	0	25,513	2557,67950	1	1
9	2×10^{-5}	19,511	2094,49375	1,22114449	1,30762134
8	4×10^{-5}	19,411	2082,40075	1,22823597	1,31435784
7	2×10^{-4}	19,127	2029,01175	1,26055431	1,33387358
6	2×10^{-3}	18,619	1993,59850	1,28294614	1,37026693
5	4×10^{-3}	18,284	1961,54050	1,30391368	1,39537300
4	2×10^{-2}	14,654	1673,63250	1,52822050	1,74102634
3	4×10^{-2}	11,641	1380,70100	1,85244995	2,19165020
2	8×10^{-2}	8,767	1197,28625	2,13623058	2,91011749
1	$1,35 \times 10^{-1}$	6,683	973,00375	2,62864300	3,81759689

Tabelle 1: Ergebnisse der Fluoreszenzmessung mit Coumarin 151

Aus der Auftragung der Azidionenkonzentration gegen das Verhältnis der relativen Fluoreszenzintensitäten ohne Löscher durch die in Anwesenheit von Azidanionen erhält man einen Stern-Volmer-Plot.

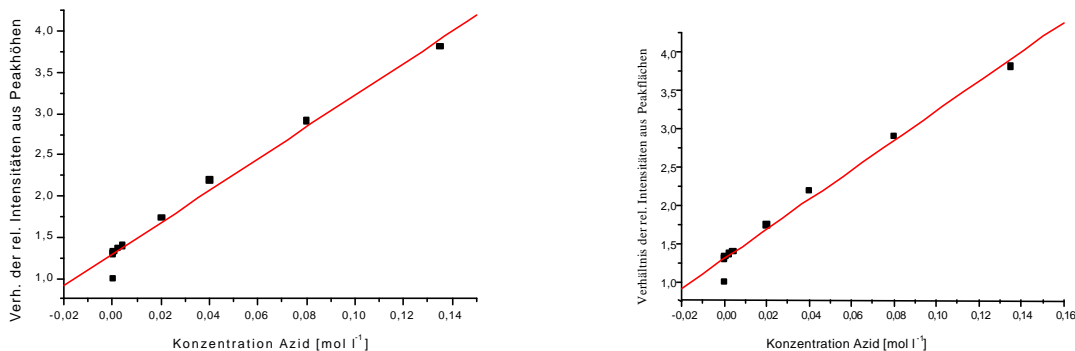


Abbildung 13: Stern-Volmer-Plot der Ergebnisse über die Peakhöhe und über die Peakfläche

Aus dessen Steigung $\tau_S^0 \times k_Q$ kann bei Kenntnis der Fluoreszenzlebensdauer des Farbstoffes die Geschwindigkeitskonstante der Elektronenübertragung bestimmt werden.

k_Q aus der Peakhöhe	k_Q aus der Peakfläche
$\tau_S^0 \times k_Q$ (aus Peakhöhe) = $10,900 \pm 0,82809$	$\tau_S^0 \times k_Q$ (aus Peakfläche) = $19,340 \pm 0,901$
Korrelation: 0,97768	Korrelation: 0,99143
mit $\tau_S^0 = 6,7 \text{ ns}^{[59]}$ $\Rightarrow 1,63 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	mit $\tau_S^0 = 6,7 \text{ ns}^{[59]}$ $\Rightarrow 2,89 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

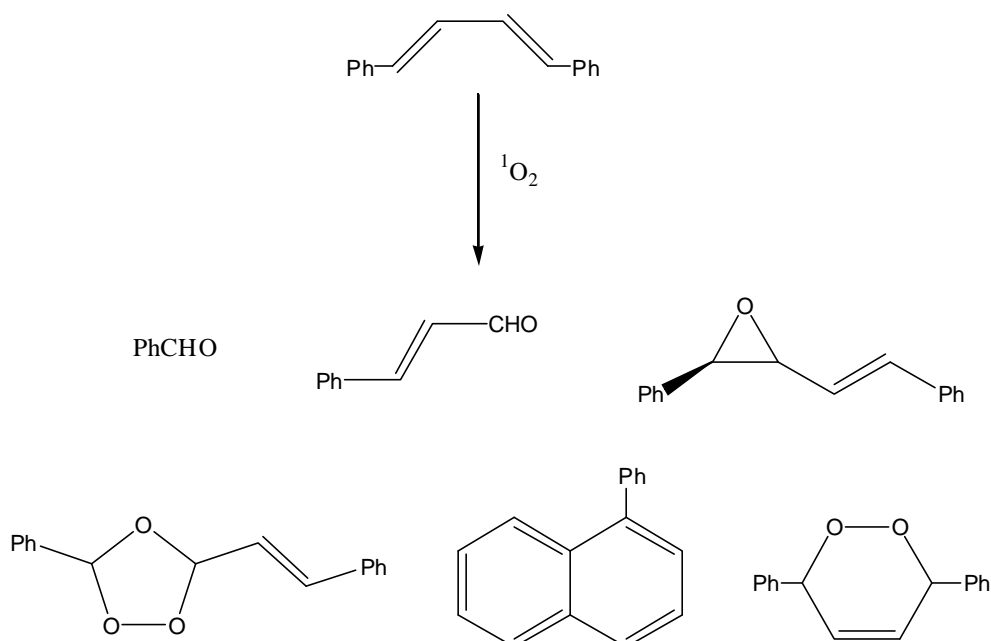
Der Mittelwert der beiden Auswertungen für die Geschwindigkeitskonstante der Elektronen-transfer-Reaktion ist $2,26 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.24 Belichtung in weiteren Medien

3.24.1 PET-Reaktionen an Zeoliten

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Untersuchungen über die Selektivität photochemischer Vorgänge in heterogenen Medien durchgeführt worden. Ein aktuelles Beispiel dafür ist die photosensibilisierte Oxidation von Alkenen, welche zuvor an Pentasil-Zeolithe gebunden wurden.^[48]

Im Gegensatz zu der Photooxidation in Lösung, bei der, je nach verwendetem Lösungsmittel, sechs verschiedene Reaktionsprodukte beobachtet werden können, ließ sich nach der Belichtung von *trans,trans*-1,4-Diphenyl-1,3-butadien nur ein Produkt nachweisen.



Schema 46: Produktgemisch bei der Photooxidation von *trans,trans*-1,3-Diphenyl-butadien in Lösung

Die Autoren führen diese hohe Selektivität auf die sterischen Bedingungen in den gewählten Zeoliten zurück. Eduktmoleküle wurden in die Struktur der Träger eingebracht und die äußere Hülle sorgsam von anhaftendem Substrat befreit. Die röhrenförmigen Hohlräume der Zeolite bieten den eingedrungenen Substratmolekülen genügend Raum, sind aber zu schmal für die verwendeten Sensibilisatoren. Der Singulett-Sauerstoff wurde außerhalb der Käfigstrukturen photochemisch generiert, diffundierte in die Hohlräume und war dort zur Bildung des 1,4-Adduktes, aber nicht zu anderen Reaktionen, befähigt.

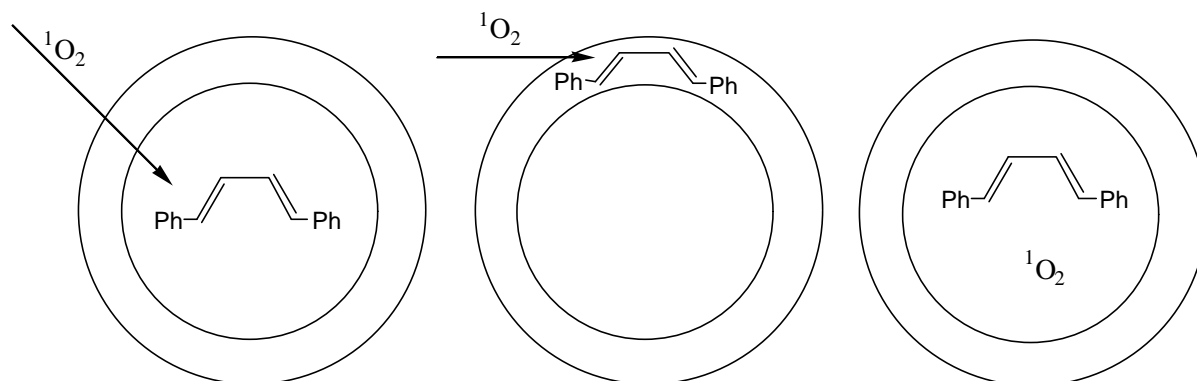
Angeregt durch diese interessanten Ergebnisse wurde versucht, das Selektivitätskonzept auf die Azidohydroperoxidierungs-Reaktion zu übertragen. In mehreren Versuchen ist es aber nicht gelungen, nach Ablauf der Belichtung die gewünschten Produkte zu isolieren.

3.24.2 PET-Reaktionen in Nafion-Membranen

Ein weiterer Ansatz zur Selektivitätssteigerung wurde im gleichen Jahr von derselben Arbeitsgruppe veröffentlicht^[49]. Anstelle von Zeoliten kamen als hochorganisiertes Belichtungsmedium Nafion-Membranen zum Einsatz.

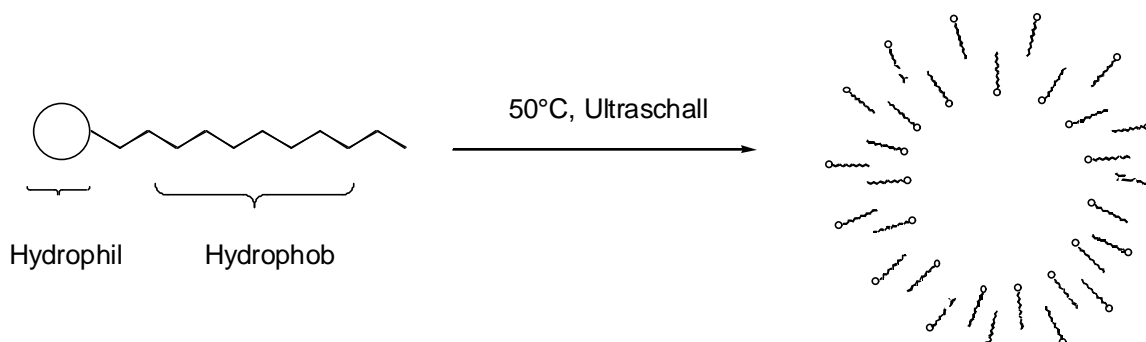
Die Autoren verfolgten zwei unterschiedliche Synthesestrategien: Substratmoleküle wurden entweder im Inneren der Nafion-Cluster oder aber in der Doppelwand der Nafion-Membranen eingeschlossen. Es wurde wiederum Singulett-Sauerstoff sowohl innerhalb als auch außerhalb der Cluster photochemisch generiert, die Produktverteilung beobachtet und mit der in freier Lösung verglichen, wobei sich eine deutliche Selektivitätssteigerung zu-

gunsten eines der möglichen Produkte durch die organisierte Substratumgebung beobachten ließ.



Schema 47: Reaktionsmöglichkeiten an Nafion-Clustern

Dieses Synthesekonzept zur Selektivitätssteigerung geringselektiver Photooxidationen durch Organisation der Substratumgebung ist in homogener Lösung nicht nur auf Nafion-Cluster beschränkt. In der neueren Literatur wird auch der Einsatz von Vesikeln, die durch Ultraschall aus Tensiden erhalten wurden, beschrieben.^[50]



Schema 48: Erzeugung von Vesikeln durch Ultraschall

Aufgrund der vielversprechenden Möglichkeiten dieses einfachen Verfahrens wurde versucht, die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit auf Belichtungen in Mikroemulsionen zu übertragen. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Strey in der physikalischen Chemie der Universität Köln wurden optisch klare Mikroemulsionen aus α -Pinen, Natriumazid und Sensibilisator entwickelt, welche unter den Belichtungsbedingungen durch Kühlung homogen gehalten werden konnten, bei Erwärmung jedoch in zwei Phasen zerfielen, von denen die hydrophile die erwünschten Azidhydroperoxide hätte enthalten sollen. Es gelang nicht, Umsetzungsprodukte nachzuweisen. Die Vermutung liegt nahe, dass die eingesetzten Tenside die Reaktionsmischung zu viskos für eine effektive PET-Reaktion gemacht haben.

3.25 Alternative Azidquellen

Die Erzeugung von Azidylradikalen muss nicht auf dem beschriebenen Umweg über Anregung eines Sensibilisators und dessen Oxidation von Azidanionen erfolgen. Prof. Hennig vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig hat einen Palladiumkomplex untersucht^[51] und bereit gestellt, der bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 300 nm Azidylradikale freisetzt.

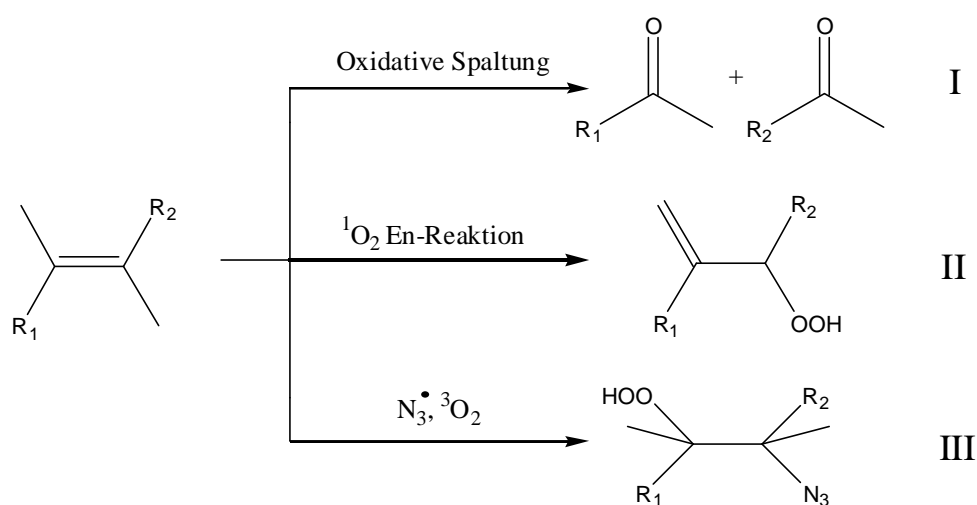
Es wurde versucht, unter Sauerstoffatmosphäre einige Substrate in Gegenwart dieses $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ -Azido-Gemischtliganden-Komplexes zu belichten und so entweder Bis-Azide oder Azidohydroperoxide nachzuweisen, die durch Addition von molekularem Sauerstoff an die zunächst entstehenden Azidyl-Kohlenstoff-Radikale entstehen können. Ein Problem bei diesem Syntheseansatz dürfte der abschließende Reaktionsschritt der Elektronen-Rückübertragung sein, für den sich im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Azidohydroperoxidierung mittels Sensibilisatoren, kein Reaktionspartner findet. Es konnten keine der postulierten Verbindungen nachgewiesen werden.

4 Diskussion

Felix, qui potuit rerum cognoscere...^[52]

4.1 Eigenschaften der Substrate

Bei der Auswahl von geeigneten Alkenen für die Azidohydroperoxidierung müssen verschiedenen Eigenschaften betrachtet werden. Neben trivialen Voraussetzungen, wie z. B. Löslichkeit und Stabilität des Substrates im verwendeten Lösungsmittel, Verhalten während der Belichtung und sterischen Einflüssen im Molekül sind die unter den verwendeten Reaktionsbedingungen möglichen Nebenreaktionen zu betrachten.

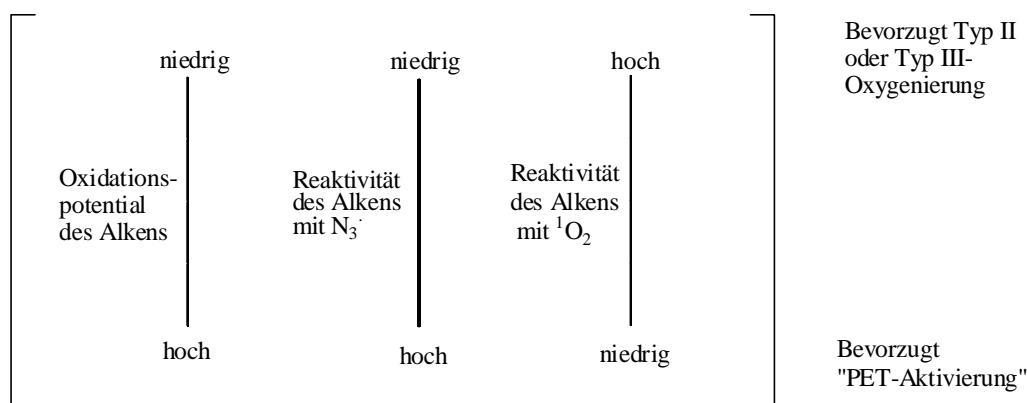


Schema 49: mögliche Reaktionswege unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen

Besitzt die Ausgangsverbindung ein zu niedriges Oxidationspotenzial (Fall I), so kann es leicht zu einer Elektronentransfer-Oxygenierung unter Primäroxidation des Alkens kommen. Dieses wurde z. B. am Beispiel von $R_1 = R_2 = CH_3-C_6H_4-$ beobachtet.

Wenn bei der Belichtung des gewählten Sensibilisators die Generierung von Singulett-Sauerstoff nicht völlig ausgeschlossen werden kann, müssen Reaktionen vom Typ II, d. h. Singulett-Sauerstoff-Reaktionen wie die En-Reaktion oder die [4+2]-Cycloaddition in Betracht gezogen werden. Insbesondere bei elektronenreichen Substraten wie 2,5-Dimethylfuran mit einer sehr hohen [4+2]-Reaktivität gegenüber Singulett-Sauerstoff kann der Reaktionsverlauf in diesen Reaktionspfad ableiten.

Nur bei einer gleichzeitig vorliegenden hohen Reaktivität des Alkens gegenüber dem Azidylradikal, einer geringen Neigung zur Reaktion mit Singulett-Sauerstoff und einem genügend hohen Oxidationspotential sind die Voraussetzungen für die Azidohydroperoxidierung (III) günstig.



Schema 50: PET-Aktivierung versus Oxygenierung

4.2 Die Thermodynamik der PET-Reaktion

Grundsätzlich stellt sich bei der Entwicklung eines Reaktionsmechanismus die Frage, ob der beschriebene Weg thermodynamisch sinnvoll ist. Vor dem Hintergrund der genannten möglichen Nebenreaktionen ist hierfür der erste Reaktionsschritt, nämlich die Oxidation des Azidanions zum Azidylradikal durch den elektronisch angeregten Sensibilisator, zu betrachten.

$$\Delta G_{\text{ET}} = E_{\text{ox.}}^0(\text{Donor}) - E_{\text{red.}}^0(\text{Akzeptor}) + E_{\text{Coulomb}} - E_{00}^*$$

mit: $E_{\text{ox.}}^0(\text{Donor})$ = Standard-Oxidationspotential des Donors

$E_{\text{red.}}^0(\text{Akzeptor})$ = Standard-Reduktionspotential des Akzeptors

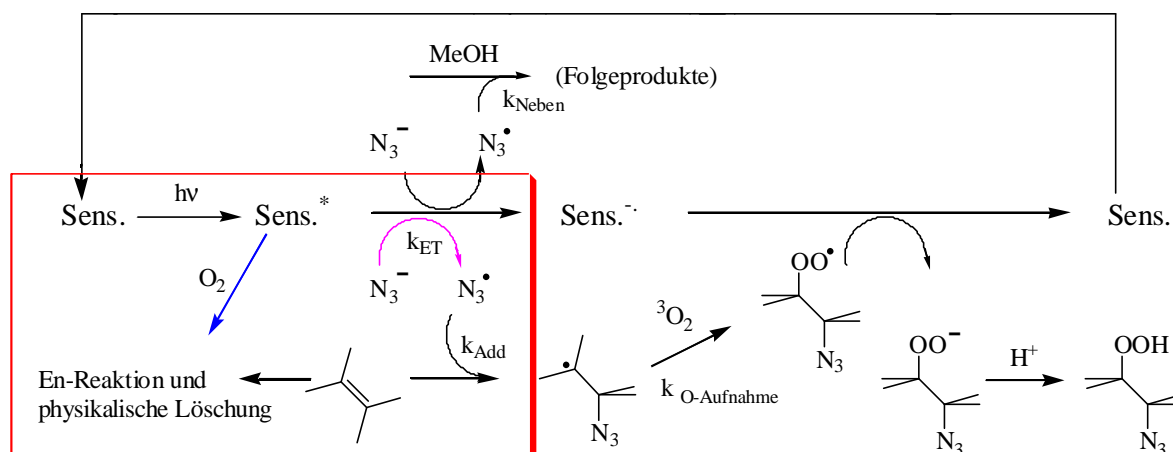
E_{00}^* = Triplett-Energie des Akzeptors

E_{Coulomb} = Coulomb-Beitrag des Lösungsmittels ≈ 0

Gleichung 1: Die vereinfachte Rehm-Weller-Gleichung

Bei einem Standard-Redoxpotential des Azidanions $E^0(\text{N}_3^\bullet / \text{N}_3^-)$ von $+1.32 \text{ V}^{[54]}$ (gegen die Standardwasserstoff-Elektrode) und einem Standard-Redoxpotential E^0 des verwendeten Rhodamin B $E^0(\text{RDB} / \text{RDB}^-) = -0.54 \text{ V}^{[53]}$ ist leicht abschätzbar, dass bei einer Triplett-Energie von $E_{\text{T}}(\text{RDB}) = 2.0 \text{ V}^{[53]}$ nach der Rehm-Weller-Gleichung in der obigen Form die freie Reaktionsenthalpie ΔG_{ET}^0 als -0.14 eV errechnet und die beschriebene Reaktion somit schwach exergonisch verlaufen sollte.

4.3 Die Konkurrenz zwischen $^1\text{O}_2$ -Generierung und PET-Reaktion

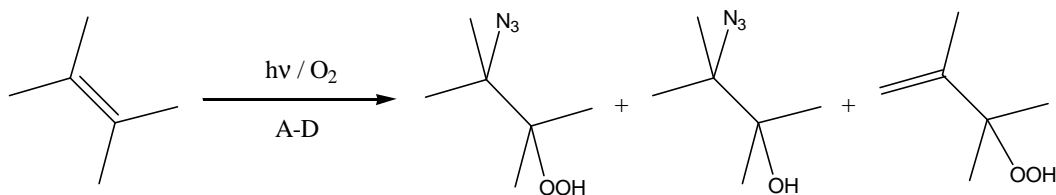


Schema 51: Die Konkurrenz zwischen $^1\text{O}_2$ -Generierung und PET-Reaktion

Die Oxidation vom Azidanion zum Azidylradikal hat ein Redoxpotential von $1.33 \text{ V}^{[54]}$ bis $1.37 \text{ V}^{[55]}$ (gemessen gegen die Standard-Wassertoffelektrode). Daher können viele angeregte organische Farbstoffe Azidionen oxidieren oder aber als Konkurrenzreaktion dazu die Anregungsenergie auf Triplett-Sauerstoff unter Bildung von Singulett-Sauerstoff übertragen; es konkurrieren folglich Energieübertragung und die Übertragung eines Elektrons miteinander. Wenn sowohl die Elektronen- als auch die Energieübertragung diffusionskontrollierte Reaktionen sind, so wird das Verhältnis der beiden Reaktionen zueinander nur durch die relative Konzentration des Energieakzeptors und des Elektronendonors bestimmt.

Wenn die Entstehung der Azidohydroperoxide durch die Bildung von Azidylradikalen eingeleitet wird und nicht durch eine Reaktion von Singulett-Sauerstoff, dann sollte die relative Menge an gebildeten Azidohydroperoxiden mit sinkender Quantenausbeute für die $^1\text{O}_2$ -Generierung (Φ_{Δ}) ansteigen; immer unter der Voraussetzung einer vergleichbar großen Geschwindigkeitskonstante k_{ET} für die photoinduzierte Elektronenübertragung vom N_3^- zum elektronisch angeregten Sensibilisator. Dies wurde am Beispiel des 2,3-Dimethyl-2-buten, einem Standard-Akzeptor für Singulett-Sauerstoff-En-Reaktionen, bewiesen. In allen beschriebenen Fällen wurde ein Gemisch von Azidohydroperoxiden und Azidoalkoholen gefunden, was einen weiteren offenen reduktiven Reaktionspfad in unserem Mechanismus nahe legt.

Es wurde zunächst eine Serie von Farbstoffen mit unterschiedlichen Quantenausbeuten für die Singulett-Sauerstoffproduktion (Φ_{Δ}), von $\Phi_{\Delta}=0.82$ (Bengal Rosa) über $\Phi_{\Delta}=0.37$ (Benzophenon) bis hin zu $\Phi_{\Delta}=0.02$ (Rhodamin B), untersucht.^[56]



	Reaktionsbedingungen	$\Phi_{\Delta}^{[57]}$	Azidohydroperoxid	Azidoalkohol	En-Produkt
A	Bengalrosa, Methanol, Lithiumazid	0.82	6	18	76
B	Benzophenon, Methanol, Lithiumazid	0.37	46	24	13
C	Rhodamin B, Methanol, Lithiumazid	0.02	37	43	20
D	Rhodamin B, Methanol, 5% Wasser, Natriumazid	0.02	70	10	20

Tabelle 10 Produktverteilung bei verschiedenen Sensibilisatoren

Es zeigte sich deutlich, dass der Anteil an „En“-Produkten mit sinkender Tendenz des Sensibilisators zur Generierung von $^1\text{O}_2$ abnimmt. Ferner deuten die Ergebnisse an, dass die Zugabe einer geringen Menge Wasser zum Reaktionsgemisch den relativen Anteil an Azidohydroperoxiden im Verhältnis zu den Azidoalkoholen erhöht (siehe auch Kapitel 4.9).

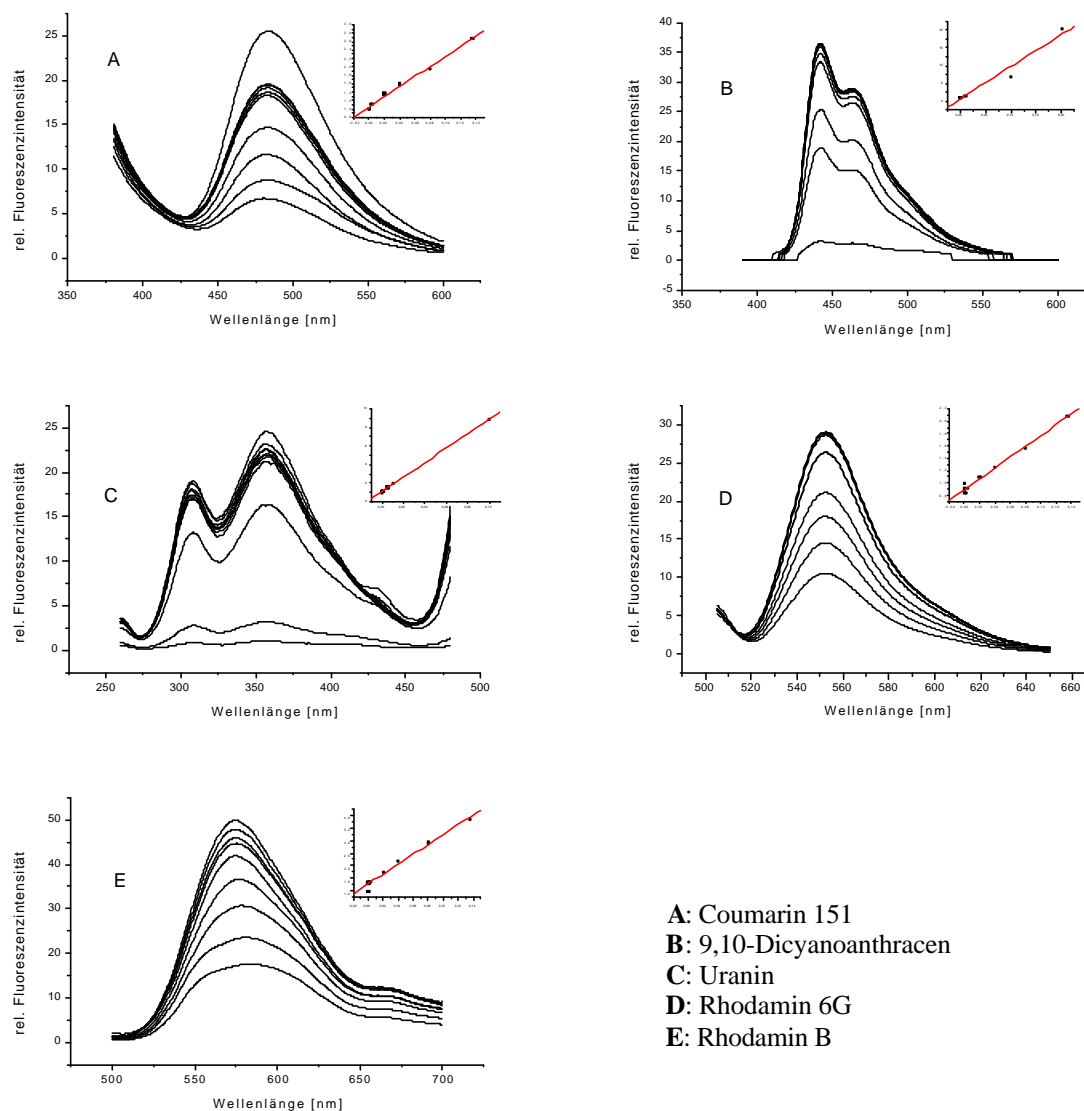
4.4 Die erste Elektronenübertragung

Die Geschwindigkeitskonstante für die physikalische Löschung kann durch die Untersuchung der Fluoreszenzlöschung des Farbstoffes bestimmt werden. Dazu wird die relative Fluoreszenzintensität der verwendeten Farbstoffe bei verschiedenen Konzentrationen des Lösers, im vorliegenden Falle also die des Azidanions, über einen relevanten Wellenlängenbereich bestimmt, und in einem zweiten Schritt als Stern-Volmer-Plot die verwendeten Quencherkonzentrationen gegen die relative Fluoreszenzintensität, integriert über den gesamten beobachteten Bereich, aufgetragen. Aus der Steigung der erhaltenen Gerade bestimmt man mit Kenntnis der Lebensdauer des verwendeten Farbstoffmoleküls im angeregten Zustand die Geschwindigkeitskonstante für die Löschreaktion.^[53]

Im Einzelnen wurde die Fluoreszenzlöschung durch Azidanionen an den folgenden Farbstoffen bestimmt: Rhodamin 6G, Rhodamin B, Coumarin 151, Uranin und 9,10-Dicyanoanthracen. Die Fluoreszenzlöschung des 9,10-DCA durch verschiedene anorganische Anionen ist bereits in der Literatur beschrieben worden^[55].

Die in Tabelle 11 dargestellten Ergebnisse decken sich mit der Annahme einer annähernd diffusionskontrollierten PET-Löschung elektronisch angeregter Sensibilisator-Moleküle durch

Azidanionen in wässriger Lösung. Die Werte für k_q sind in Bezug auf die Ionenstärke der Lösungen nicht korrigiert, welche mit steigender Löscher-Konzentration stark ansteigt.



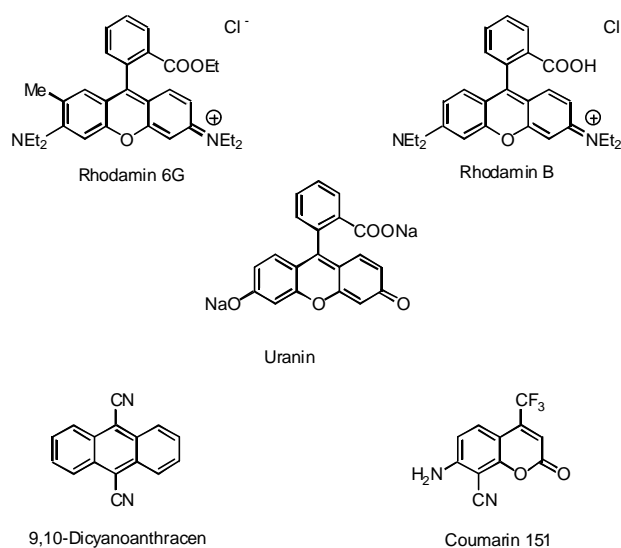
A: Coumarin 151
 B: 9,10-Dicyanoanthracen
 C: Uranin
 D: Rhodamin 6G
 E: Rhodamin B

Schema 52: Fluoreszenzlöschung und Stern-Volmer-Plot

Farbstoff	Lebensdauer des Singulett-Zustandes [ns]	k_q [$10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
9,10-DCA	14.8 ^[55]	6.4
Rhodamin B	6.2 ^[53]	1.64
Rhodamin 6G	3.7 ^[58]	3.3
Uranin	5.7 ^[53]	15.9
Coumarin 151	6.7 ^[59]	2.3

Tabelle 11: Geschwindigkeitskonstanten und Lebensdauer der untersuchten Sensibilisatoren

Die Strukturen der untersuchten Farbstoffe sind in Schema 53 dargestellt und zeigen, dass auch größere konstitutionelle Unterschiede oder unterschiedliche Ladungsverhältnisse die k_q -Werte der Elektronenübertragung nicht wesentlich beeinflussen. Die erhaltenen Daten decken sich auch mit den Befunden zweier Untersuchung mit Kresylviolett ($k_q=1.6 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[60], bzw. mit Xanthon und Thioxanthon ($k_q=4.88 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_q=3.78 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[61] und deren Löschung durch Azid-Anionen.



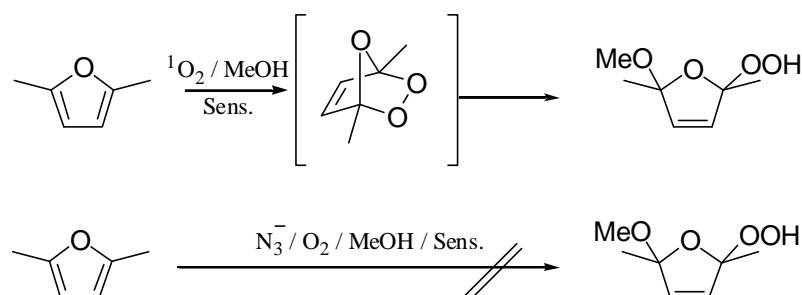
Schema 53 PET-aktive Sensibilisatoren

Diese von uns bestimmten Konstanten für die Fluoreszenzlöschung der verwendeten Sensibilisatoren durch Azidanionen korrelieren gut mit berechneten Werten für den PET-Prozess. Benutzt man den Wert $\Delta G_{\text{ET}}^0 = -0.25 \text{ eV}$ für die Reduktion von Rhodamin B durch die Azidanionen oder für den entsprechenden Prozess am Uranin den Wert $\Delta G_{\text{ET}}^0 = -0.47 \text{ eV}$, so liefert die Rehm-Weller-Gleichung als Ergebnis für die Geschwindigkeitskonstante der Elektronenübertragung $k_{\text{ET}} = 4 \times 10^9 \text{ l M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Rhodamin B, bzw. $k_{\text{ET}} = 8 \times 10^9 \text{ l M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im Falle des Uranin, was hervorragend übereinstimmt mit den gemessenen Werten von $k_{\text{ET}} = 5.6 \times 10^9 \text{ l M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{ET}} = 1.6 \times 10^9 \text{ l M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diese Ergebnisse weisen auf eine diffusionskontrollierte Elektronenübertragung in der Azidohydroperoxidierungsreaktion hin.

4.5 Cadmiumsulfid als PET-Sensibilisator

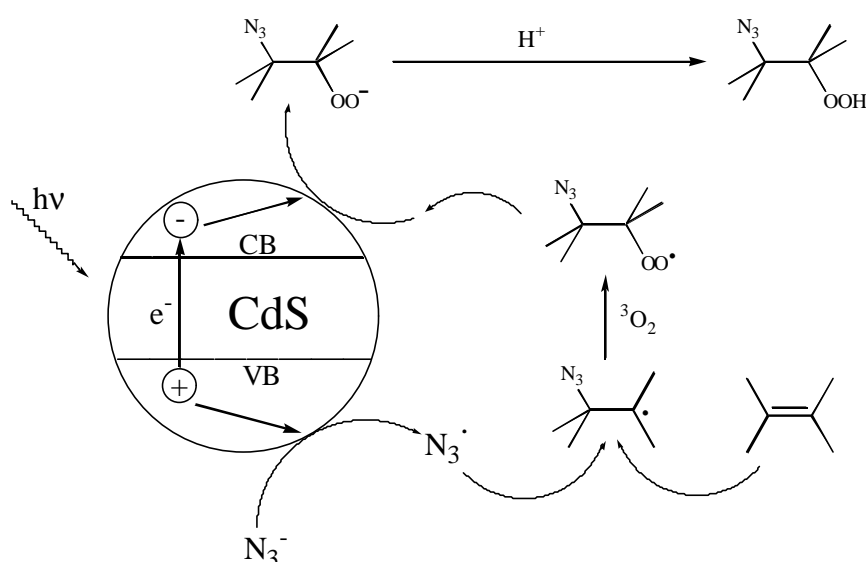
Bei allen verwendeten PET-Sensibilisatoren blieb trotz vielfältiger Variationen der Versuchsbedingungen immer das Problem der Singulett-Sauerstoffreaktion als weiterer offener Reaktionspfad bestehen. Erst durch Einsatz des Halbleiters Cadmiumsulfid als Photokatalysator in der Azidohydroperoxidierungs-Reaktion konnte dieses Problem, allerdings auf Kosten einer

im Vergleich zu Rhodamin B geringeren Ausbeute, gelöst werden. Durch ein Kontrollexperiment mit 2,5-Dimethylfuran unter $^1\text{O}_2$ -Bedingungen konnte bewiesen werden, dass kein Singulett-Sauerstoff gebildet wird.



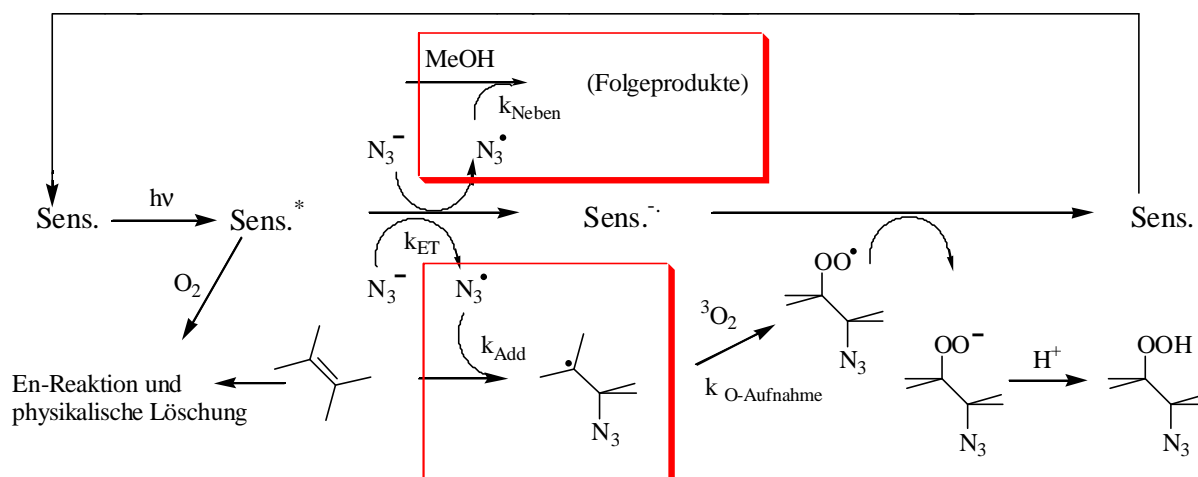
Schema 54: 2,5-Dimethylfuran als $^1\text{O}_2$ -Sonde

Cadmiumsulfid dient demnach als „reiner“ PET-Sensibilisator, ohne in den Reaktionspfad der En-Reaktionen abzuleiten. Dieses Ergebnis eröffnet den Einsatz elektronenreicher Olefine, welche mit den löslichen Sensibilisatoren, die bisher besprochen worden sind, nicht in unserem Sinne umsetzbar waren. Das Redoxpotential des Cadmiumsulfids in Methanol bewegt sich in der Größenordnung zwischen 0.9 - 1.5 V^[62], was für die Bildung von Azidylradikalen als erstem Schritt in unserem Reaktionsmechanismus eine genügend hohe Triebkraft darstellt. In dem zu den in homogener Phase verwendeten PET-Sensibilisatoren analogen Reaktionsmechanismus für den Halbleiter Cadmiumsulfid wird das im Leitungsband lokalisierte Elektron (vide infra) für die Elektronenrückübertragung auf das Hydroperoxyradikal verwendet.



Schema 55: Reaktionsmechanismus in heterogenem System

4.6 Das Additionsverhalten des Azidylradikals







Schema 56: Das Additionsverhalten des Azidylradikals

4.6.1 Reaktionen mit dem Lösungsmittel

Eine Reihe verschiedenartiger Reaktionen sind mit den photochemisch erzeugten Azidylradikalen denkbar. Zunächst stellt sich die Frage, ob diese mit dem Lösungsmittelgemisch Methanol / Wasser reagieren können. Frühere Untersuchungen^[63] dazu haben ergeben, dass solche Radikalreaktionen eine Geschwindigkeitskonstante in der Größenordnung von $10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ haben und daher um einige Größenordnungen langsamer sind als die hier untersuchte Addition an Alkene. Dies konnte auch im Rahmen dieser Untersuchungen bestätigt werden; es bildeten sich keine Lösungsmitteladdukte oder Abbauprodukte, die auf das Lösungsmittel Methanol zurückzuführen waren.

4.6.2 Konkurrenz zur Addition von Singulett-Sauerstoff an Alkene

Die Arbeitsgruppe um M. S. Worketin hat mittels zeitaufgelöster UV-vis- und Infrarot-Laser-Blitz-Photolyse-Spektroskopie die Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Azidylradikalen an Alkene bestimmt.^[54]

Substrat	$k_{\text{add}} \cdot 10^6 [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$
	132
	32
	23
	22


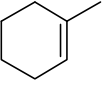
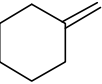
	1.0
	14
	1.7

Tabelle 12: Geschwindigkeitskonstanten für die Azidylradikal-Addition ausgewählter Olefine nach Worgetin^[54]

Hierbei ist die Reaktivität der Alkene gegenüber N_3 -Radikalen zwischen drei- bis einhundertfach höher als die gegenüber Singulett-Sauerstoff. Daher können 1O_2 -Spuren problemlos in der Azidohydroperoxidierungs-Reaktion toleriert werden, nicht nur wegen der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch aufgrund der zusätzlich sehr schnellen physikalischen Löschreaktionen durch Azid-Anionen.

Die Reaktionen von 2,3-Dimethyl-2-buten mit Sauerstoff unter verschiedenen Reaktionsbedingungen verdeutlichen diese Tendenz (Tabelle 13), die wesentlichen Geschwindigkeitskonstanten finden sich in Tabelle 14.

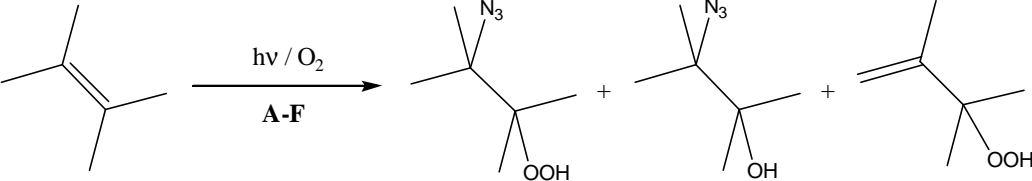
			
A: RB, MeOH	0	0	100
B: RB, MeOH, LiN_3	6	18	76
C: Ph_2CO , MeOH, LiN_3 ^{a)}	46	24	13
D: RDB, MeOH, LiN_3	37	43	20
E: RDB, MeOH, 5 % H_2O , NaN_3 ^{b)}	70	10	20
F: CdS, MeOH, 5 % H_2O , NaN_3 ^{c)}	92	8	0
a) zusätzlich 17% Cycloadditionsprodukt			
b) 24 h Belichtungsdauer			
c) Suspension von 50 mg CdS in 100 ml MeOH / H_2O (95:5)			

Tabelle 13: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Produktverteilung in %

System	Geschwindigkeitskonstante
DMB + N ₃ [•]	k _{Reaktion} = 1.3 × 10 ⁸ l M ⁻¹ s ⁻¹ (CH ₃ CN)
DMB + ¹ O ₂	k _{Reaktion} = 4.3 × 10 ⁷ l M ⁻¹ s ⁻¹ (CH ₃ CN)
N ₃ [•] + ¹ O ₂	k _{Quench} = 2.2 × 10 ⁸ l M ⁻¹ s ⁻¹ (CH ₃ CN / H ₂ O)
N ₃ [•] + N ₃ ⁻	k _{add.} = 1.2 × 10 ¹⁰ l M ⁻¹ s ⁻¹ (CH ₃ CN)

Tabelle 14: relevante Geschwindigkeitskonstanten

Offenbar ist die Bildung des Anion-Radikals N₆^{•-} durch Addition des Azidylradikals an in unseren Untersuchungen immer im Überschuss vorhandenen Azid-Anionen die schnellste Reaktion. Es wurde von Worketin et al.^[54] ausgeschlossen, dass das gebildete Anion-Radikal selbst mit Alkenen reagiert, folglich muss die Gleichgewichtskonstante der N₆^{•-} / 2 N₃-Reaktion den Fortschritt der Reaktion beeinflussen. In Wasser beträgt dieser Wert nur 0.5 M⁻¹, in Acetonitril erreicht K den Wert 200 M⁻¹.^[64] Deshalb hat die Anwesenheit von Wasser bei der Azidohydroperoxidierung einen deutlichen Einfluss auf die Produktverteilung, wie die Einträge E und F in Tabelle 13 beweisen. Eintrag E zeigt einen bemerkenswerten Anstieg des relativen Gehaltes an Azidohydroperoxid im gebildeten Reaktionsgemisch durch die Zugabe von 5% Wasser. Daraus kann vermutet werden, dass das ohne Wasser in größerer Menge vorhandene N₆-Radikal-Anion als Reduktionsmittel wirkt und das gebildete Azidohydroperoxid in den korrespondierenden Azidoalkohol überführt. Die Generierung von Singulett-Sauerstoff und dessen Reaktionsprodukte in der Titelreaktion kann durch Verwendung von Sensibilisatoren mit niedrigem φ_Δ (z. B. Rhodamin B) oder durch Einsatz des redoxaktiven Halbleiters Cadmiumsulfid (Tabelle 13, Eintrag F) unterdrückt werden, welcher seine Energie im angeregten Zustand nicht auf molekularen Sauerstoff überträgt.

1.1.1 Die Regioselektivität der Addition von Azidylradikalen an Alkene

Um die Regioselektivität der Azidohydroperoxidierung und die Konkurrenz gegenüber der Singulett-Sauerstoff-En-Reaktion besser zu verstehen, wurde zunächst 2-Methyl-2-buten (77) als Akzeptormolekül eingesetzt.

	(77)	(78)	(79)	(80) (81)
A: Rhodamin B, MeOH	0	0	100	
B: Rhodamin B, MeOH, LiN ₃	61	39	0	
C: Rhodamin B, MeOH, 5% H ₂ O, NaN ₃	76	24	0	

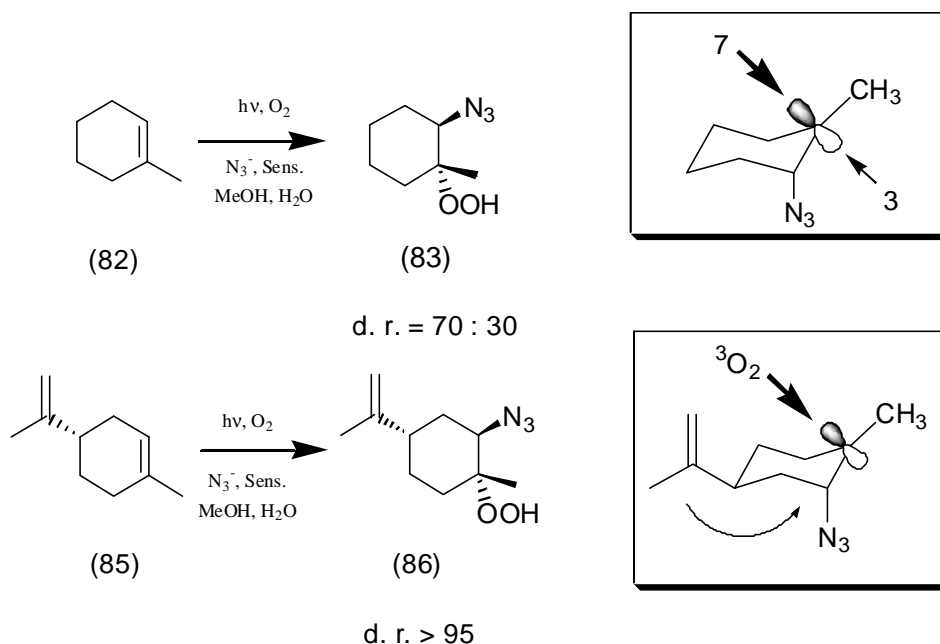
Tabelle 15: Produktverteilung von (77) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Es wurde kein Allylhydroperoxid (80) oder (81) nach der Reaktion in Gegenwart von Azidationen gefunden, welches sonst unter Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung gebildet wird. Zusätzlich unterdrückte die Zugabe von 5% Wasser die Bildung der Azidoalkohole aus den Azidohydroperoxiden (s. Tabelle 15). Im Gegensatz zur En-Reaktion mit ¹O₂ ist im Reaktionsverlauf nur ein Regioisomer entstanden. Dieser Sachverhalt deckt sich mit der Annahme einer sehr schnellen elektrophilen Addition des Azidylradikals an das Alken unter Bildung eines stabileren tertiären Radikals, welches dann molekularen Sauerstoff addiert und so das erwünschte Azidohydroperoxyradikal bildet. Weitere Aspekte der Regioselektivität werden später (im Kapitel 4.12: Die dargestellten Produkte und der mechanistische Hintergrund) noch genauer für die einzelnen Verbindungen betrachtet.

4.6.4 Einfache Diastereoselektivität der Addition von Azidylradikalen an Alkene

Die Stereoselektivität einer Radikaladdition von molekularem Sauerstoff an Carbonylradikale sollte nach den Regeln kontrolliert werden, die durch Untersuchungen von Giese, Curran und Porter^[65] an entsprechenden Systemen ermittelt worden sind. Wir haben die einfache Diastereoselektivität der Azidohydroperoxidierung an Cyclohexen, 1-Methyl-cyclohexen (82), und Limonen (85) als Akzeptormolekül untersucht^[56]. Im Falle des Cyclohexens konnten auch bei verlängerter Belichtungszeit keine Azidohydroperoxide erhalten werden, wogegen 1-Methylcyclohexan (82) eine 2:1 Mischung von Azidohydroperoxid (83) und Azidoalkohol (84) lieferte, beide jeweils in einem Diastereomerenverhältnis von 70:30. Bei Limonen (85) liegen induzierte und einfache Stereoselektivität vor; daher ist die Addition des Azidylradikals hochselektiv (trans, bezogen auf das stereogene Zentrum in (85)), die Sauerstoffaddition wird in diesem Beispiel durch 1,2- und 1,4-Induktion gesteuert, wie es von Cyclohexyl-

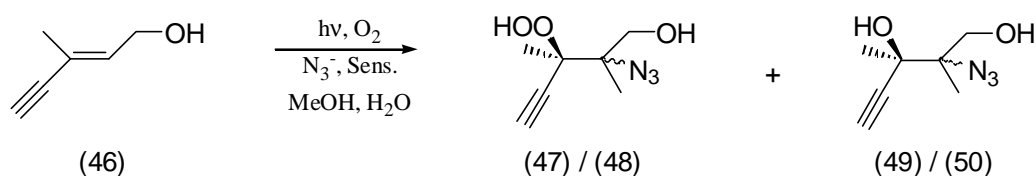
radikalen her bekannt ist. Deren geringe asymmetrische (*trans*-)Induktion wird auch in der Literatur beschrieben^[66].



Schema 57: Diastereoselektive Azidohydroperoxidierung von (82) und (85)

Das Limonen (85), ein „klassischer“ chemischer Singulett-Sauerstoff-Akzeptor, liefert eine völlig andere Produktverteilung unter Typ I Bedingungen (radikalische Oxygenierung)^[67] als unter Typ II Bedingungen (Singulett-Sauerstoff-Oxygenierung)^[68]. In der von uns untersuchten Reaktion wurden weder Typ I-, noch Typ II-Produkte gebildet. Nur eines von vier möglichen diastereoisomeren Azidohydroperoxiden, zusammen mit etwa 30 % des entsprechenden Azidoalkohols wurden nachgewiesen, was mit der These einer deutlich höheren asymmetrischen (*cis*) 1,4-Induktion in *para*-substituierten Cyclohexyl-Radikalen übereinstimmt^[69].

Acyclische Substrate zeigten nur geringe *erythro*/*threo*-Selektivität, z. B. lieferte die Azidohydroperoxidierung des Enins (46) eine Mischung von vier Produkten, bestehend aus zwei diastereoisomeren Azidohydroperoxiden (47) und (48) und aus den beiden entsprechenden Azidoalkoholen (49) und (50) in einem Verhältnis von jeweils 65:35.



Schema 58: Azidohydroperoxidierung von (46)

Eine vergleichbar niedrige Diastereoselektivität zeigte sich bei der Azidohydroperoxidierung von Tiglinsäuremethylester (39) (s. auch Kapitel 4.12: Die dargestellten Produkte und der mechanistische Hintergrund).

Die analytische Unterscheidung zwischen den gebildeten Hydroperoxiden und den Alkoholen wurde zweckmäßigerweise mittels NMR vorgenommen; die chemischen Verschiebungen sowohl des Hydroperoxy-substituierten Kohlenstoffs, als auch des korrespondierenden β -Wasserstoffs sind gegenüber denen der Alkohole deutlich tieffeldverschoben. Ebenso, wenn auch nicht in dieser Deutlichkeit, werden die chemischen Verschiebungen der vincinalen Kohlenstoffatome beeinflusst.

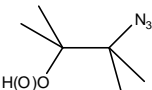
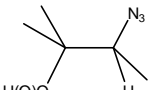
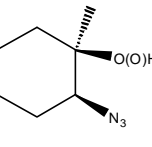
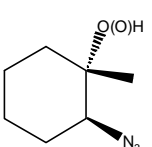
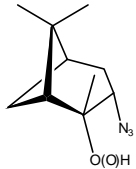
δ [ppm]					
$\underline{\text{C}}\text{OOH}$	86.5	84.7	82.8	85.0	82.0
$\underline{\text{C}}\text{OH}$	74.7	72.7	71.7	73.0	70.8
$\underline{\text{C}}\text{HN}_3$ (AH)	-	3.85	3.84	3.81	3.93
$\underline{\text{C}}\text{HN}_3$ (AA)	-	3.41	3.10	3.35	3.47

Tabelle 16: ^{13}C -Chemische Verschiebungen charakteristischer Azidohydroperoxide (AH) und Azidoalkohole (AA)

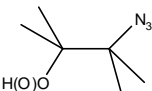
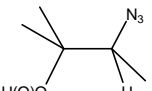
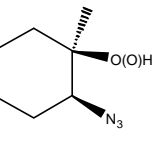
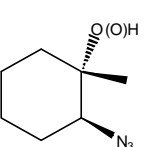
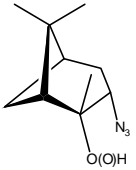
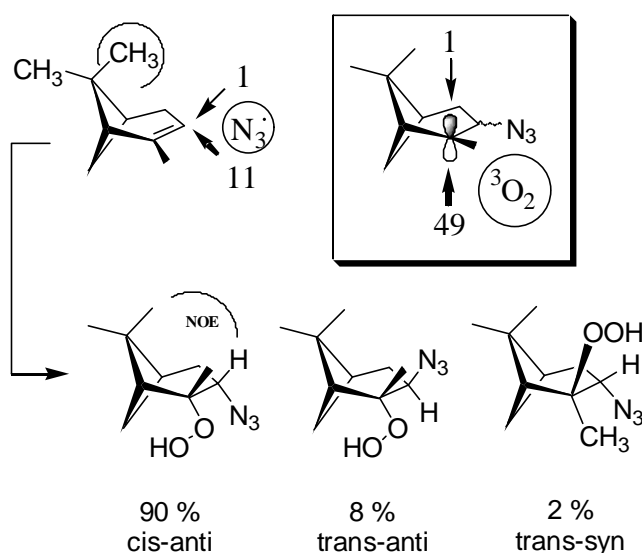
δ [ppm]					
$\underline{\text{H}}\text{-C-N}_3$ (AH)	-	3.85 q, J=6.81	3.48 dd, J=8.3 u. 2.9	3.81 dd, J=10.0 u. 4.3	3.91 dd, J=6.7 u. 2.9
$\underline{\text{H}}\text{-C-N}_3$ (AA)	-	3.41 q, J=6.70	3.10 dd, J=9.5 u. 5.0	3.35 dd, J=10.3 u. 4.2	3.79 dd, J=9.8 u. 7.9
$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-OOH}$	1.32 / 1.32	1.20 / 1.20	1.36	1.17	1.44
$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-OOH}$	1.31 / 1.31	1.15 / 1.19	1.23	1.18	1.28

Tabelle 17: ^1H -Chemische Verschiebungen charakteristischer Azidohydroperoxide (AH) und Azidoalkohole (AA)

4.6.5 Induzierte Diastereoselektivität der Addition von Azidylradikalen an Alkene

Um die faciale Selektivität der Azidylradikal-Addition zusammen mit der einfachen Diastereoselektivität, die von der zweiten Addition des molekularen Sauerstoffes herrührt, zu untersuchen, wurden α - und β -Pinen als Substrate eingesetzt. Hierbei stellte sich α -Pinen als die reaktivere Modellverbindung heraus. Die nicht weiter aufgearbeitete Reaktionslösung bestand aus einem Gemisch der diastereomeren Azidohydroperoxide (56) (d. r.: 90:8:2) und der Azidoalkohole (57), welche chromatographisch getrennt werden konnten. Das Verhältnis Azidohydroperoxid / Azidoalkohol konnte durch den Einsatz verschiedener PET-Sensibilisatoren und durch Veränderung des Wasseranteils in der Lösung beeinflusst werden. Hierbei stellte sich ein optimales Verhältnis (56) : (57) von 85 : 15 bei Verwendung von Rhodamin B in einer methanolischen Lösung mit 5% Wasseranteil ein. Die Konfiguration des diastereoisomeren Hauptproduktes an Azidohydroperoxid (56) wurde mittels NOE-Spektroskopie und durch Vergleich des korrespondierenden Aminoalkohol (59), welcher durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten wurde, mit dem literaturbekannten Aminoalkohol, bestimmt [70]. Die relative Konfiguration der beiden in geringerer Menge vorliegenden Komponenten wurde aus den $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten des Wasserstoffatoms proximal zur Azidogruppe bestimmt. Daher folgt, dass der erste Additionsschritt des Azidylradikales mit einer 9 : 1 *endo*-Selektivität abläuft und der anschließende Angriff des Sauerstoffes mit einer *endo*-Selektivität von 49 : 1 stattfindet.

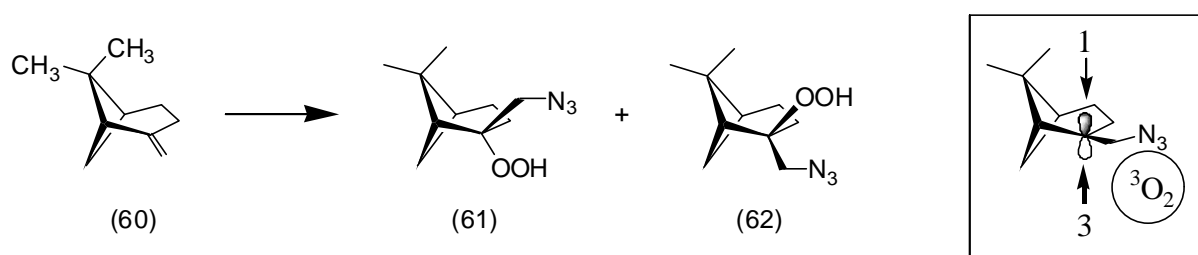


Schema 59: Azidohydroperoxidierung von (-)- α -Pinen (55)

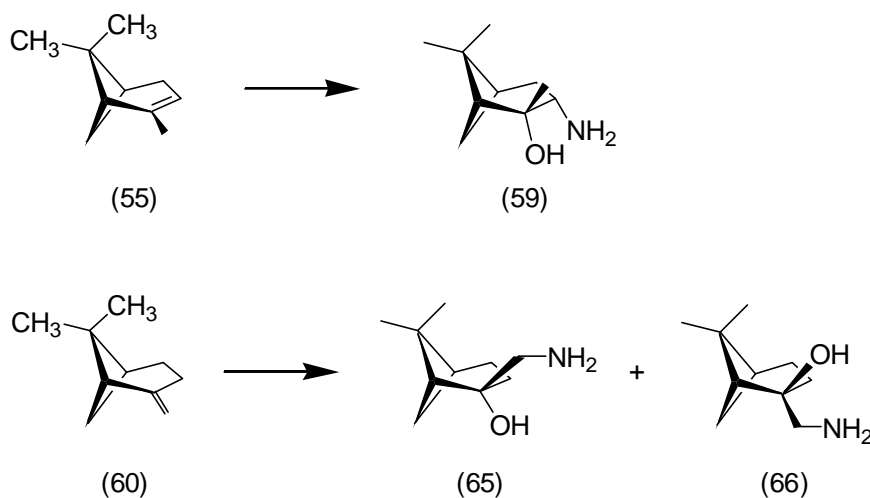
Unerwartet reaktiv zeigte sich auch das β -Pinen (60), welches sich mit guter Ausbeute unter Standard-Reaktionsbedingungen umsetzen ließ. In diesem Fall wird nur ein stereogenes Zent-

rum im Azidohydroperoxid gebildet, die beiden gebildeten diastereoisomeren Moleküle (61) und (62) fielen in einem Verhältnis von 76 : 24 bei Verwendung von Rhodamin B als Sensibilisator an. Auch in diesem Fall wird die Addition des molekularen Sauerstoffes durch den abschirmenden Effekt der raumgreifenden Dimethylmethylengruppe im β -Pinen, wenn auch nicht so deutlich wie im α -Pinen, dirigiert.

Sowohl aus den beiden Azidohydroperoxiden, als auch aus den beiden Azidoalkoholen von α - und β -Pinen wurden durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid die entsprechenden Aminoalkohole erhalten. Vor diesem Hintergrund erscheint die verwendete Methode als ein einfaches Werkzeug zur „Eintopfsynthese“ von Aminoalkoholen aus ungesättigten Ausgangsverbindungen aus dem „chiral pool“.

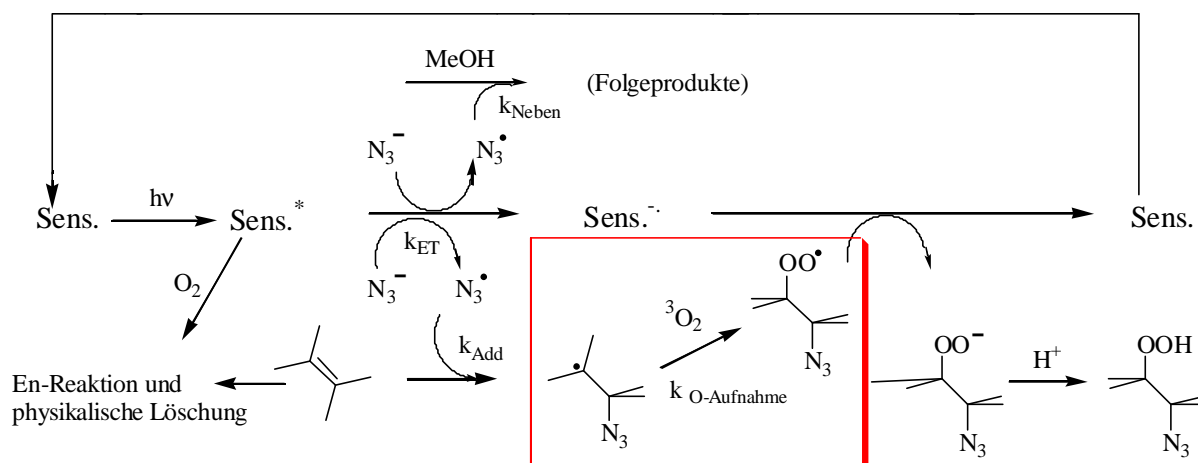


Schema 60: Azidohydroperoxidierung von β -Pinen (60)



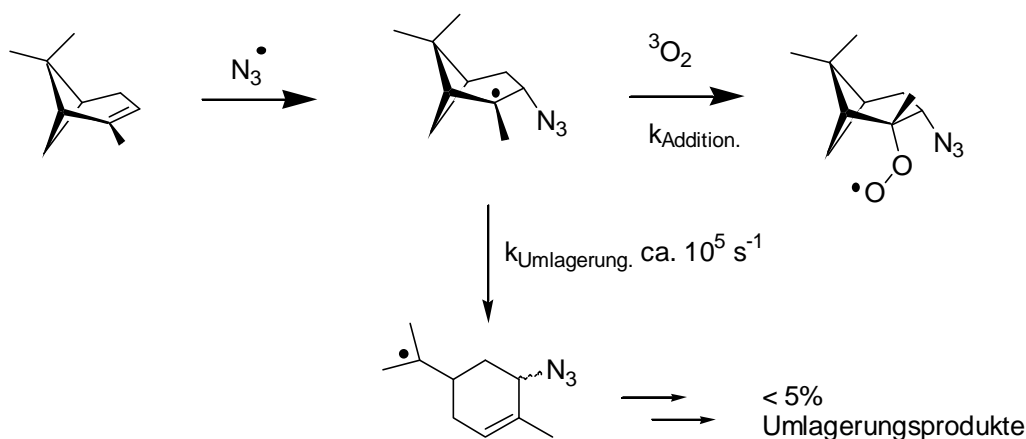
Schema 61: Aminoalkohole aus α - und β -Pinen

4.7 Die Addition des Sauerstoffs an das Kohlenstoff-Radikal



Schema 62: Die Addition des Sauerstoffs an das Kohlenstoff-Radikal

Das Pinengerüst bot die Gelegenheit, radikalische Umlagerungsreaktionen zu beobachten, welche aufgrund der hochreaktiven Cyclobutylcarbinyllradikale, die sich nach der Addition eines freien Radikals im Verlauf der Reaktion bilden könnten, erwartet werden konnte. Diese Umlagerungen werden üblicherweise unter Reaktionsbedingungen, bei denen es zur Addition eines freien Radikals an α - und β -Pinen kommt, beobachtet^[71] und eine Geschwindigkeitskonstante in der Größenordnung von $8 \times 10^5 \text{ l M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ konnte für solche Prozesse aus der Ringöffnung des 2,2-Dimethylcyclobutylcarbinyllrings abgeschätzt werden^[72].



Schema 63: Umlagerung des Pinengerüstes

In unserem Falle konnten weniger als 5% Ringöffnungsprodukte im NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches entdeckt werden. Unter der Annahme einer Sauerstoffkonzentration von $1-2 \times 10^{-3} \text{ M}$ in protischen Lösungsmitteln und einem Verhältnis der Sauerstoffaddition gegen die Ringöffnung des Cyclocarbinyll-Radikales von 95 : 5 kann eine Geschwindigkeitskon-

stante zweiter Ordnung für die Addition des Sauerstoffes and das intermediär gebildete Radikal von $> 5 \times 10^9 \text{ l M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ errechnet werden.

$$[\text{O}_2] = 2 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{und} \quad k_{\text{Umlagerung}} = 8 \times 10^5 \text{ l M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v_{\text{O-Addition}} = k_{\text{O-Addition}} [\text{O}_2] [\text{C-Radikal}] \quad \text{und} \quad v_{\text{Umlagerung}} = k_{\text{Umlagerung}} [\text{C-Radikal}]$$

$$v_{\text{O-Addition}} / v_{\text{Umlagerung}} = 95 / 5$$

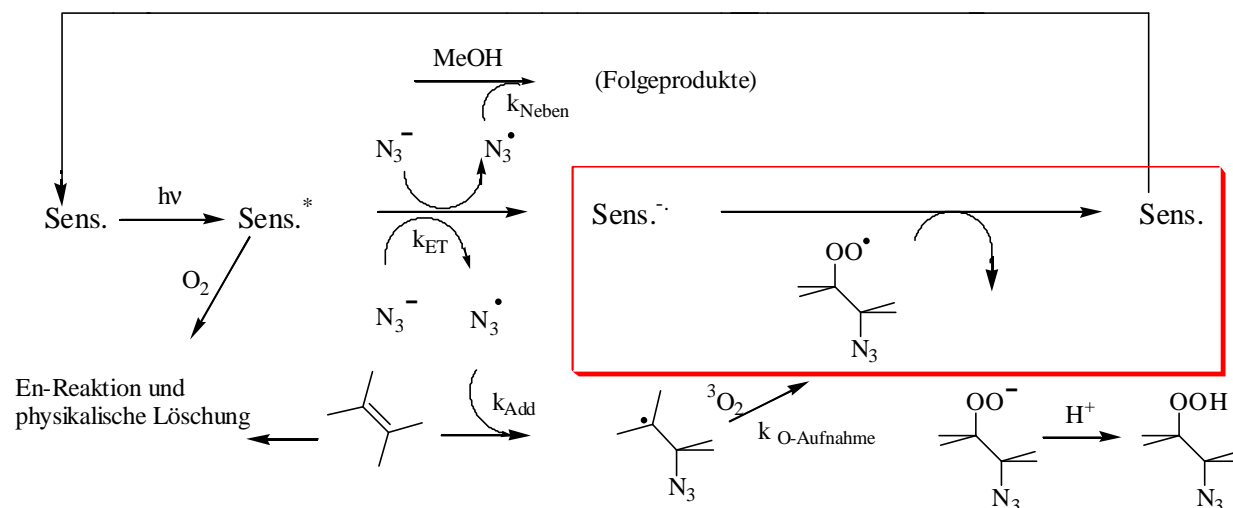
$$\Rightarrow k_{\text{O-Addition}} = (95 / 5) \times k_{\text{Umlagerung}} / [\text{O}_2]$$

Gleichung 2: Abschätzung von $k_{\text{O-Addition}}$

Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Geschwindigkeitskonstanten, die von Ingold und Scaiano für die Reaktion von Triplett-Sauerstoff mit Benzylradikalen bestimmt wurden^[73].

Bei Herabsetzung der Sauerstoffkonzentration, z. B. durch Verwendung von Luft anstelle von reinem Sauerstoff, wurde die Bildung einer Anzahl weiterer Produkte beobachtet, welche im einzelnen nicht weiter identifiziert werden konnten. Es kann angenommen werden, dass diese Verbindungen aus Sekundärreaktionen des Pinens oder des Cyclohexylradikals stammen, welche intra- oder intermolekular vonstatten gehen.

4.8 Die zweite Elektronenübertragung

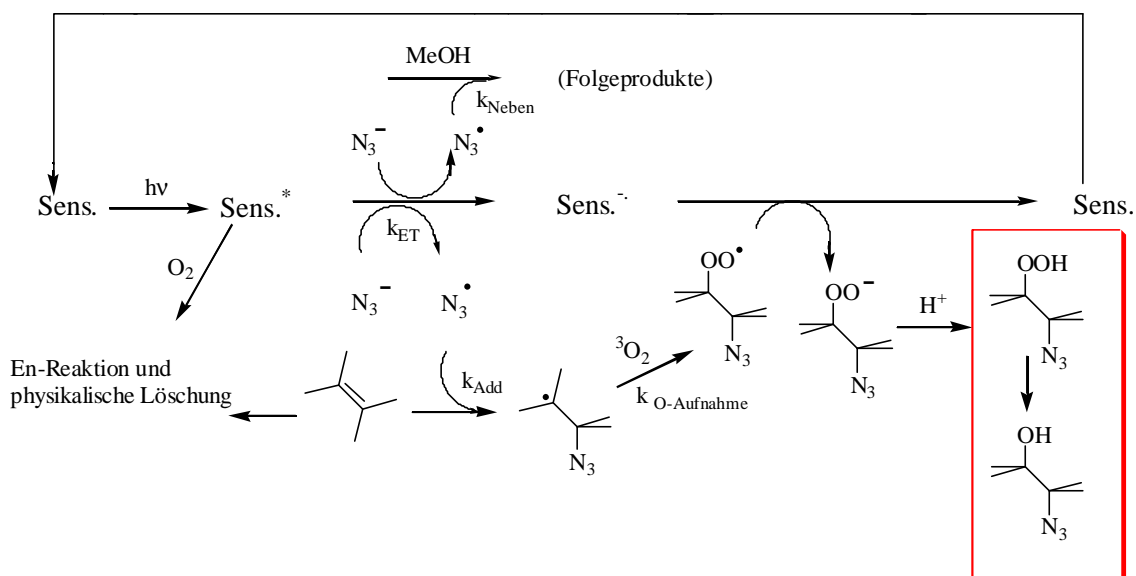


Schema 64: Die zweite Elektronenübertragung

Um ein neutrales Azidohydroperoxid zu bilden wird ein weiteres Elektron benötigt, um sowohl den Sensibilisator zu regenerieren als auch um das Hydroperoxyradikal zum Hydroperoxyanion zu reduzieren. In unseren Versuchen wurde bei verlängerter Belichtung im Falle

von Rhodamin B und Rhodamin 6G das Ausbleichen des verwendeten Farbstoffes, bei Verwendung von Cadmiumsulfid das Ausfällen desselben beobachtet, was auf einen oxidativen Zerfallsprozess des löslichen Sensibilisators in homogener Lösung, bzw. auf eine Oberflächenreaktion am Cadmiumsulfid in heterogener Lösung hindeutet. Um die Effizienz der Reaktion zu erhalten, musste in diesen Fällen weiterer ET-Katalysator zugegeben werden.

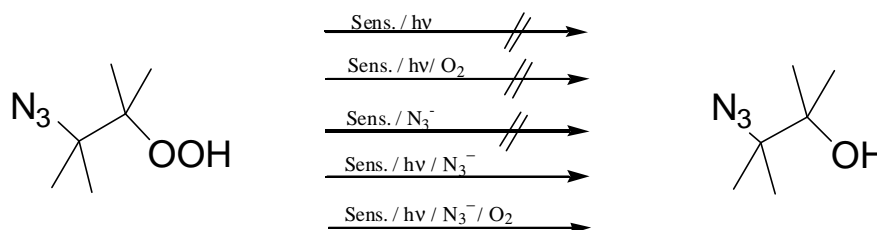
4.9 Die Reduktion der Azidohydroperoxide in der Reaktionslösung



Schema 65: Die Reduktion der Azidohydroperoxide in der Reaktionslösung

Bereits im Verlauf der Azidohydroperoxidierung wurde ein Teil der gebildeten Azidohydroperoxide in der Reaktionslösung zu den entsprechenden Azidoalkoholen reduziert. Für diesen Reduktionsprozess können zwei Reaktionspartner in Betracht gezogen werden, und zwar das Farbstoffradikal-Anion und das Azidylradikal. Sollte das Sensibilisatorradikalanion für den Reduktionsprozess verantwortlich sein, so würde der elektronentransfer-katalysierte Reaktionskreislauf auf diesem Niveau unterbrochen werden, da dann das Radikalanion nicht mehr zum Farbstoff im Grundzustand zurückoxidiert werden könnte.

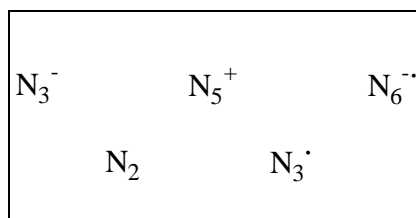
Betrachtet man dagegen das Azidylradikal als das verantwortliche Reduktionsmittel für die Hydroperoxyradikal-Zwischenstufe, so kann man sich einen möglichen Ablauf der Reaktion vorstellen, bei dem das Azidylradikal zu N_2 und NO oxidiert wird; ein zweiter Elektronentransfer wäre noch immer möglich und könnte ein Alkoxy-Anion bilden. Dieses Szenario könnte auch noch durch die Gegenwart von Sauerstoff beeinflusst werden. Um diese Fragestellung zu beleuchten wurden einige Experimente an dem isolierten Azidohydroperoxid des 2,3-Dimethylbut-2-ens durchgeführt.



Schema 66: Experimente zur Reduktion von Azidohydroperoxiden

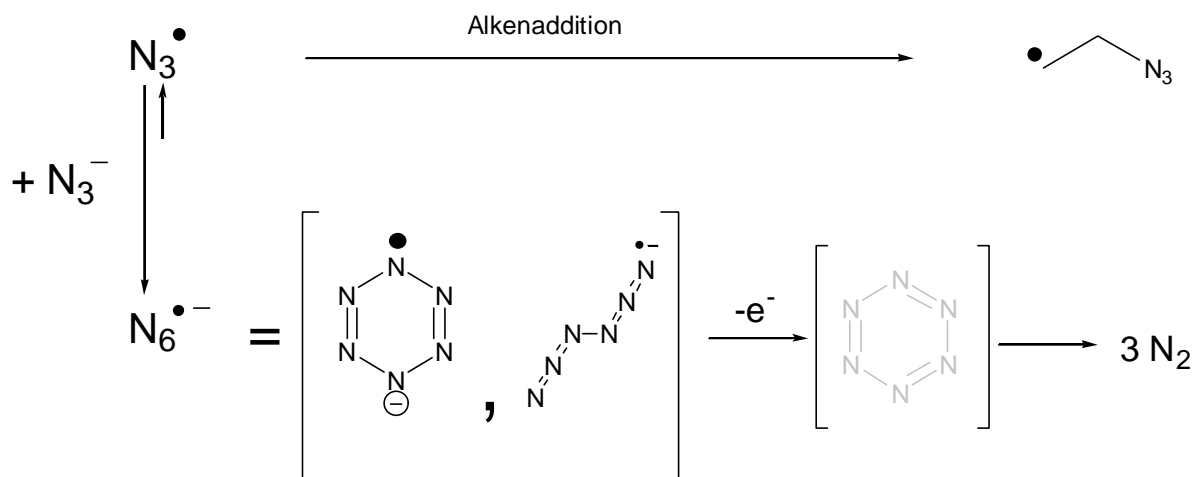
Es ist ersichtlich, dass zur Reduktion des Azidohydroperoxides zum Azidoalkohol die Gegenwart eines elektronisch angeregten Sensibilisators und des Azidanions notwendig ist. Es fand keine Reduktion in Abwesenheit von Licht oder Farbstoff statt. Sauerstoff war nicht zur Umsetzung nötig, es konnte aber, wie schon vorher beschrieben, ein erhöhter Anteil an Wasser in der methanolischen Reaktionslösung die Effizienz der Reduktionsreaktion deutlich mindern.

Das Azidylradikal ist ein gut untersuchtes, hochreaktives Monoradikal, welches in Gegenwart eines Überschusses von Azidanionen zur Bildung eines N_6 -Anion-Radikals neigt.^[54] Dieses ist spektroskopisch charakterisiert und steht in einem Gleichgewicht mit seinem Azidylradikal-Vorläufer und den Azidanionen. Zusammen mit dem erst in letzter Zeit beschriebenen N_5 -Kation^[74] sind somit fünf eindeutig definierte homoleptische Polystickstoffverbindungen bekannt, worunter das Azidylradikal das reaktivste Molekül bildet.



Schema 67: Bekannte homoleptische Polystickstoff-Verbindungen

Vor dem Hintergrund unserer Ergebnisse erscheint es vernünftig, anzunehmen, dass die Bildung des von Worketin und Wayner bereits in der Literatur beschriebene Bildung eines $N_6^{\cdot-}$ -Radikalanions^[54] aus einem Azidylradikal und einem Azidanion hier die schnellste Reaktion ist und dass dieses seinerseits mit den verwendeten Alkenen und als Reduktionsmittel mit der Hydroperoxideinheit der gebildeten Moleküle unter Bildung der beobachteten Azidoalkohole reagiert.



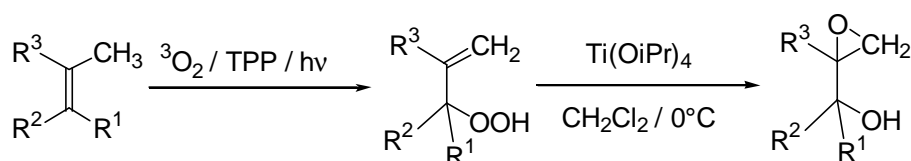
Schema 68: Die Bildung des N_6 -Anionradikals

Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des $\text{N}_6^{\cdot-}$ -Radikalanions verändert sich dramatisch beim Wechsel des Solvens von Wasser zu Acetonitril. In Wasser beträgt der Wert 0.5 M^{-1} , in Acetonitril immerhin 200 M^{-1} . Folglich wird das Gleichgewicht in Wasser eher auf Seite des Azidylradikals liegen und somit mehr von diesen für die Reaktion mit den Alkenen zur Verfügung stehen. Der geringere Anteil an $\text{N}_6^{\cdot-}$ -Anionradikalen sollte daher auch zu geringerer Reduktion der Azidohydroperoxide führen.

Die Oxidation des $\text{N}_6^{\cdot-}$ -Anionradikals führt zu N_6 , welches dann zu Stickstoff zerfallen wird. Der Versuch, die Sauerstoffaufnahme der Reaktionslösungen im Verlauf der Belichtungsexperimente zu bestimmen, erwies sich deshalb als ungeeignete Methode zur Bestimmung des Reaktionsfortschrittes, da im Verlauf der Reaktion mehr Stickstoff produziert als Sauerstoff verbraucht wurde. Diese Beobachtung jedoch spricht für die Annahme einer Hydroperoxidreduktion durch den N_6 -Reaktionspfad.

4.10 Azidohydroperoxide als Sauerstoff-Transfer-Reagenzien

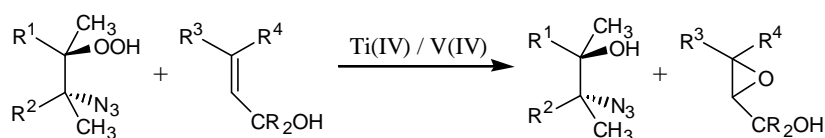
Die stereodifferenzierende Information in metall-katalysierten stereoselektiven Sauerstoff-Transfer-Reaktionen kann von verschiedenen Quellen herrühren: Aus dem Substrat (in diastereoselektiven Epoxidierungen), von dem Liganden am Metall-Zentralatom (in katalytischen, enantioselectiven Epoxidierungen) oder aus der Sauerstoffquelle (in stöchiometrischen, enantioselectiven Epoxidierungen). Die Bezeichnungen „katalytisch“ und „stöchiometrisch“ beschreiben in diesem Zusammenhang die Menge an Chiralitäts-Transfer-Reagenz. Enantiomerenreine Hydroperoxide, die durch Oxygenierung von Substraten aus dem „chiral pool“ erhältlich sind, sind potentielle Werkzeuge für die metallkatalysierte enantioselective Sauerstoffübertragung und wurden in diesem Zusammenhang bereits erforscht^[75]. Eine weitere Quelle für enantiomerenreine Hydroperoxide sind Techniken mit kinetischer Racematspaltung^[76]. Die bekannte und intensiv erforschte Typ II En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Alkenen^[77] (Singulett-Sauerstoff-Reaktionen) stellt bedauerlicherweise keinen geeigneten Zugang dar, da die hier resultierenden allylischen Hydroperoxide sowohl intramolekular, als auch unter intermolekularer Sauerstofftransfer-Reaktion zu Epoxyalkoholen umgewandelt werden^[23].



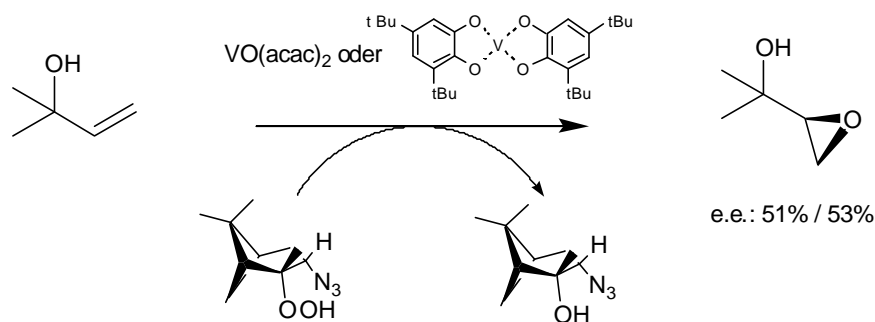
Schema 69: intramolekulare katalytische Epoxidierung

Die dargestellten Azidohydroperoxide sind gesättigte Hydroperoxide mit einer nur geringen Tendenz zu intramolekularer Desaktivierung. Aus diesem Grund lag es nahe, deren Einsatz als chirale Sauerstofftransfer-Reagentien zu untersuchen. Diese Experimente wurden von Dr. Hans-Jürgen Hamann von der Humboldt-Universität in Berlin durchgeführt.

Als Sauerstoffquellen wurden beide Enantiomere von (56), dargestellt aus (+)- und (-)- α -Pinen, sowie die Azidohydroperoxide (61) aus β -Pinen und (86) aus Limonen untersucht. Als Metallkatalysator dienen $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ und $\text{VO}(\text{acac})_2$. Als effektivste der durchgeführten Epoxidierungen (s. Tabelle 18: Epoxidierung von Allylkoholen und Olefinen mit (56)) stellte sich die von 2-Methyl-3-buten-2-ol heraus, einem Substrat, welches unter Sharpless-Bedingungen nur unselektiv umgesetzt wird. Bei dieser Umsetzung konnte ein e.e. von 53% bei Verwendung von $\text{VO}(\text{acac})_2$ oder eines V(IV)-Brenzcatechin-Komplexes als Katalysator und von (56) als Sauerstofftransfer-Reagenz erzielt werden^[78].



Schema 70: Sauerstoff-Übertragung durch Azidohydroperoxide



Schema 71: Enantioselektive Epoxidierung von 2-Methyl-3-buten-2-ol mit (56)

Nr.	Allylkohol / Olefin	Katalysator	T(°C)	e. e. (Konf.)
1.		$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	RT	rac
2.		$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	RT	rac
3.		$\text{VO}(\text{acac})_2$	RT	11.4 % (R)
4.		$\text{VO}(\text{acac})_2$	RT	49 % (S)

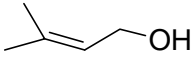
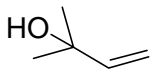
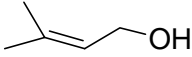
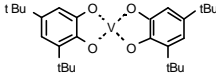
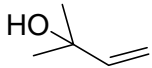
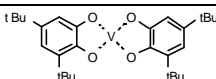

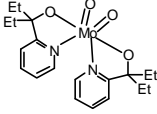
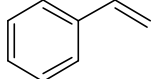
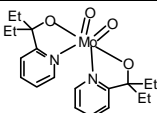
5.		$\text{VO}(\text{acac})_2$	0	8.8 % (R)
6.		$\text{VO}(\text{acac})_2$	0	50.8 % (S)
7.			0	14.8 % (R)
8.			0	52.6 % (S)
9.			RT	6 % (?)
10.			RT	7 % (R)

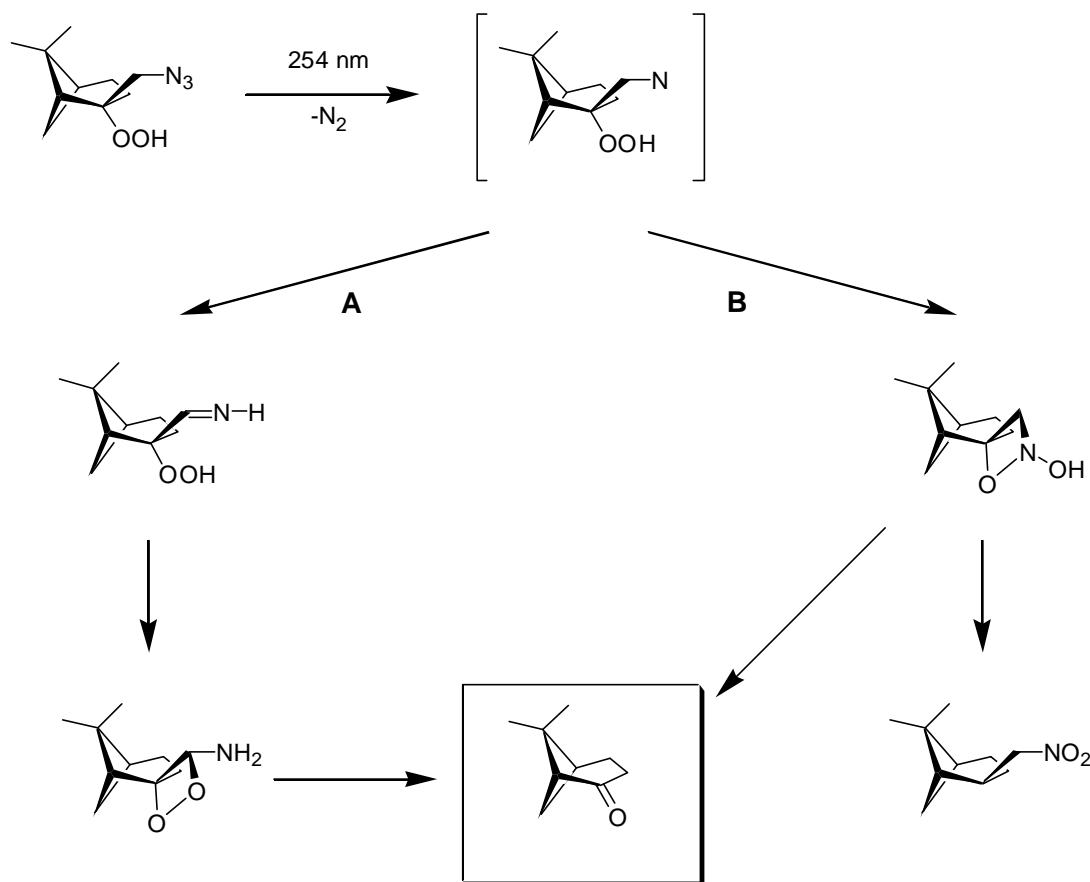
Tabelle 18: Epoxidierung von Allylalkoholen und Olefinen mit (56)

4.11 Das Belichtungsverhalten der Azidhydroperoxide

Analog zu den in der zugrundeliegenden Diplomarbeit^[56] beschriebenen Versuchen wurde versucht, das Verhalten der Azidhydroperoxide bei kurzweiliger Bestrahlung (350 nm) aufzuklären. Es wurde allerdings nur eine unspezifische Zersetzung der Verbindungen (56) und (61), entstanden aus α -, bzw. β -Pinen, beobachtet, ohne dass definierte Produkte isoliert oder nachgewiesen werden konnten.

Am Beispiel des β -Pinen-Derivates (61) kann für den Ablauf dieser Bestrahlung vermutet werden, dass bei der Photolyse zunächst einmal Stickstoff aus der Azidfunktion eliminiert wird. Der entstandenen, hochreaktiven Zwischenstufe stehen dann prinzipiell zwei unterschiedliche Reaktionswege offen:

- (A) Entweder kommt es zur Umlagerung eines H-Atoms der ehemaligen Azidomethaneinheit zum Stickstoff und nachfolgender Wasserstoff-Abstraktion vom Hydroperoxid unter Aminbildung α -ständig zu einem Dioxolan, welches letztendlich zu Nopinon zerfällt, oder:
- (B) Es bildet sich ein cyclisches Oxo-Hydroxylamin, welches seinerseits zu einem Nitro-Derivat oder zu Nopinon umlagern kann.



Schema 72: Photolyse von (61)

Dr. G. Bucher von der Ruhruniversität Bochum hat unter dieser Fragestellung eine Probe des Azidohydroperoxides vom β -Pinen mittels Matrix-IR-Messungen unter Bestrahlung bei 254 nm untersucht.

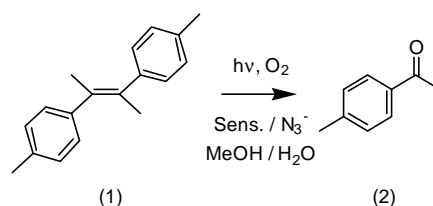
Nach dem derzeitigen Stand der Untersuchungen kann Nopinon als Endprodukt der Photolyse als gesichert betrachtet werden. Es gibt Hinweise auf die Nebenprodukte Formamid, Wasser und Blausäure, über den genauen Reaktionsweg könne jedoch keine Angaben gemacht werden. Diese Messungen wurden wesentlich durch drei Faktoren erschwert:

- (A) Die IR-Spektren sind durch die Schwingungen des β -Pinengerüsts dominiert. Da sich dieses im wesentlichen nicht ändert, ähneln sich die Spektren möglicher Produkte sehr stark.
- (B) Die Präsenz von etwas Azidoalkohol in den vermessenen Substanzproben wurde zwar durch getrennte Messungen mit dem reinen Azidoalkohol Rechnung getragen, dennoch erschwert dessen Anwesenheit die Auswertung der erhaltenen Spektren, zumal die Bandenlagen der Produkte der Photolyse beider Verbindungen sehr ähnlich sind.
- (C) Trotz intensiver Trocknung enthielten die Messproben noch Spuren von Wasser, welchen bei der Deposition mit auf die Matrix ging. Daher war es fast unmöglich, Aussagen über die photochemische Bildung von Wasser zu machen.

Die erhaltenen Spektren und eine Erläuterung derselben finden sich im Anhang.

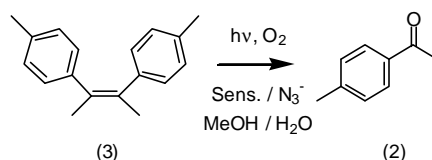
4.12 Die dargestellten Produkte und der mechanistische Hintergrund

4.12.1 Belichtung von *cis*- und *trans*-4,4', α,α' -Tetramethylstilben



Schema 73: Belichtung von (1)

trans-4,4', α,α' -Tetramethylstilben (1) wurde in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Neben der Ausgangsverbindung konnte nach Aufarbeitung des Ansatzes zu 38% 4-Methylacetophenon (2) isoliert werden. Ein Azidohydroperoxid oder eine Azidoalkohol war nicht nachweisbar.

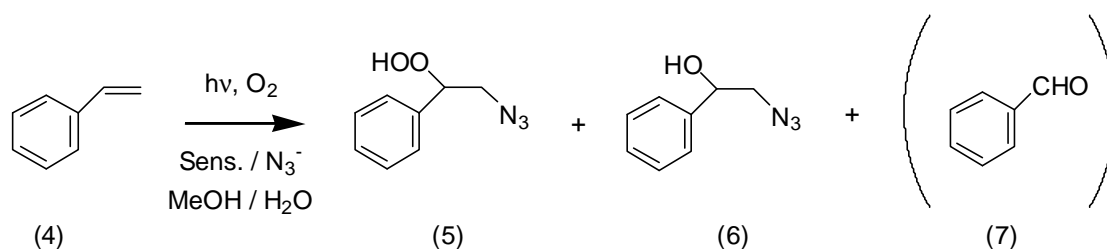


Schema 74: Belichtung von (3)

Unter analogen Bedingungen wurde *cis*-4,4', α,α' -Tetramethylstilben (3) in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Es konnte neben der Ausgangsverbindung wiederum zu 39% 4-Methylacetophenon (2) isoliert werden, ein Azidohydroperoxid oder ein Azidoalkohol konnte nicht nachgewiesen werden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die verwendeten Stilbene aufgrund ihres Oxidationspotentials nicht für die Azidohydroperoxidierung geeignet sind, sondern eher durch den in der Lösung befindlichen Sauerstoff oxidativ gespalten werden (s. Schema 49: mögliche Reaktionswege unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen).

4.12.2 Umsetzung von Styrol (4)



Schema 75: Umsetzung von Styrol (4)

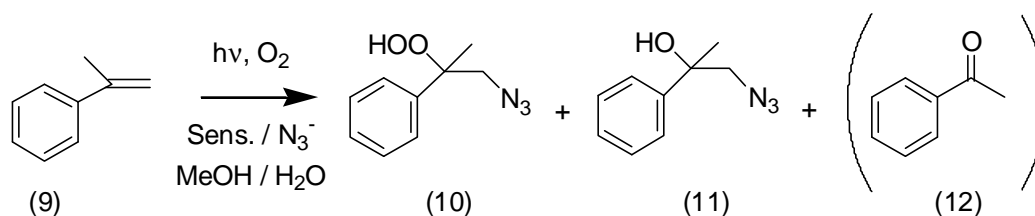
Styrole zeigen im allgemeinen eine geringe Aktivität gegenüber Singulett-Sauerstoff. Auf der anderen Seite sind Radikal-Reaktionen von Styrolen sehr wohl bekannt. Es stellte sich die Frage, ob ein radikalischer Angriff von Azidylradikalen an Styrole zu stabilen Zwischenstufen führen würde, welche Sauerstoff addieren und so Azidohydroperoxide bilden könnten, oder ob die im ersten Schritt gebildeten Radikale zu Polymerisationen oder andere unerwünschten Nebenreaktionen führen würden.

Das erhaltene Produktgemisch bestand zu 22 % aus 2-Azido-1-phenylethylhydroperoxid (5), zu 59 % aus 2-Azido-1-phenylethanol (6) und zu 19 % aus Benzaldehyd (7), bei Verwendung von Cadmiumsulfid als Sensibilisator erhielt man ein Produktgemisch, welches zu 37 % aus (5) und zu 63 % aus (6) bestand.

Offenbar befindet sich die untersuchte Reaktion hier zwischen zwei mechanistischen Extremata; das Redoxpotential des Styrols erlaubt sowohl die oxidative Spaltung durch den Sauerstoff als auch die Azidohydroperoxidierung. Polymerisationsprodukte konnten bei den ver-

wendeten Substratkonzentrationen nicht festgestellt werden, ebenso konnten keine regioisomeren Azidohydroperoxide oder -alkohole nachgewiesen werden.

4.12.3 Umsetzung von α -Methylstyrol (9)



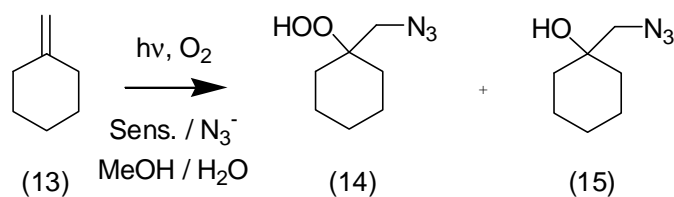
Schema 76: Umsetzung von α -Methylstyrol (9)

Analoge Überlegungen gelten für α -Methylstyrol (9). Das erhaltene Produktgemisch bestand zu 13 % aus 1-Azido-2-phenyl-prop-2-yl-hydroperoxid (10), zu 46 % aus 1-Azido-2-phenylpropan-2-ol (11) und zu 41 % aus Acetophenon (12), bei Verwendung von Cadmiumsulfid als Sensibilisator erhielt man ein Produktgemisch, welches zu 55 % aus dem Azidohydroperoxid (10), zu 23 % aus Azidoalkohol (11) und zu 22 % aus Acetophenon (12) bestand, welche beide durch Chromatographie an Kieselgel als farblose Öle isoliert werden konnten.

Auch hier liegt noch ein beträchtlicher Anteil an oxidativer Substratspaltung vor, jedoch kann aufgrund der höheren isolierten Ausbeute auf eine bessere Stabilität der radikalischen Azidyl-Zwischenstufe geschlossen werden. Ferner zeigen die Verhältnisse bei Verwendung von Cadmiumsulfid, dass das Azidohydroperoxid des α -Methylstyrol deutlich weniger der beschriebenen Reduktion in dem Reaktionsgemisch unterliegt.

Die Regioselektivität dieser Umsetzung ist hoch, es konnten keine regioisomeren Azidohydroperoxide oder -alkohole nachgewiesen werden.

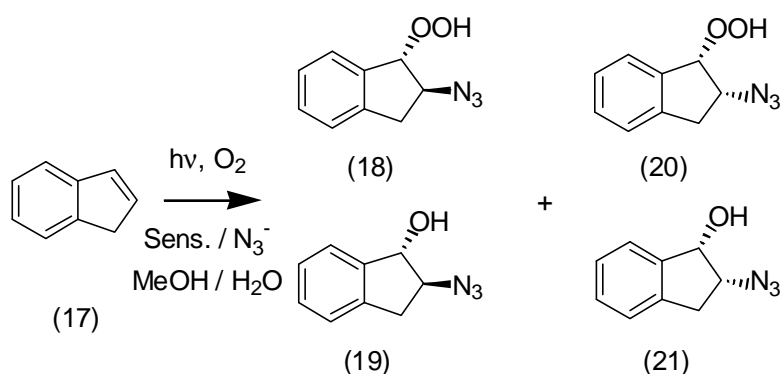
4.12.4 Umsetzung von Methylcyclohexan (13)



Schema 77: Umsetzung von Methylcyclohexan (13)

Ein weiteres Testsystem für die Frage nach der Regioselektivität stellte Methylencyclohexan (13) dar. Das erhaltene Produktgemisch bestand zu 82 % aus 1-Azidomethyl-cyclohexylhydroperoxid (14) und zu 18 % aus 1-Azidomethyl-cyclohexanol (15). Ein regioisomeres Azidohydroperoxid oder ein regioisomerer Azidoalkohol konnte nicht nachgewiesen werden.

4.12.5 Umsetzung von Inden (17)



Schema 78: Umsetzung von Inden (17)

Bei allen verwendeten Substraten stellt sich generell die Frage, ob sie a) mit dem Azidylradikal eine Reaktion eingehen und b), falls dieses der Fall ist, ob das entstandene Radikal langlebig genug ist, um von Triplett-Sauerstoff abgefangen zu werden. Die Idee war nun, im ersten Schritt ein möglichst gut stabilisiertes Radikal zu erzeugen. Daher wurde ein Zielmolekül ausgewählt, bei dem ein Benzolring in Benzylstellung das entstehende Radikal stabilisieren kann, was eine bestimmte Regioselektivität, die erwartet werden durfte, voraussetzt.

Daher wurde Inden (17) eingesetzt. Das erhaltene Produktgemisch enthielt im Verhältnis von 9:68:23 das *trans*-2-Azidoindanylhydroperoxid (18), das *trans*-2-Azidoindanol (19) und das *cis*-2-Azidoindanylhydroperoxid (20), bei Verwendung von Cadmiumsulfid als Sensibilisator erhielt man ein Verhältnis von 53 % *trans*-2-Azidoindanol (19) und 15 % *cis*-2-Azidoindanol (21).

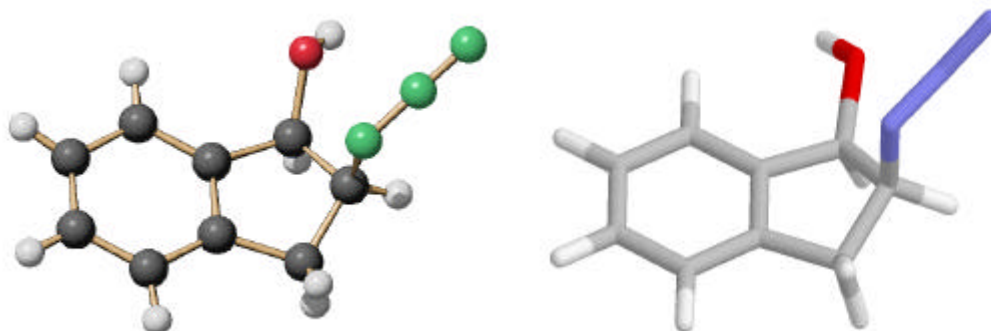


Abbildung 14: *cis*-2-Azidoindanol

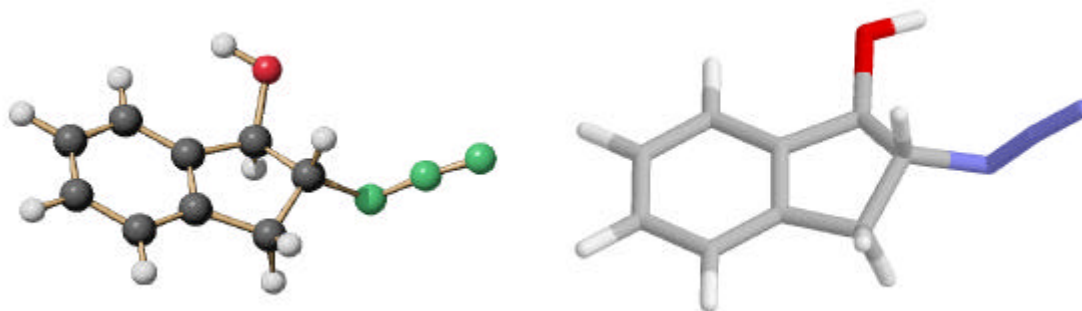
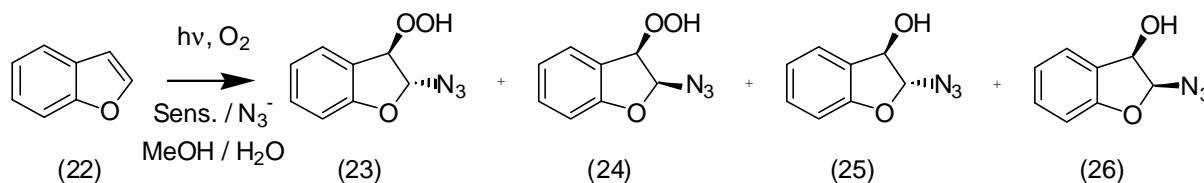


Abbildung 15: *trans*-2-Azidoindanol

Es gelang erstmalig, die beiden isomeren Azidoalkohole (19) und (21) zu kristallisieren und mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen, wohingegen die entsprechenden Azido-hydroperoxide (18) und (20) nicht analysenrein isoliert werden konnten.

Als Ergebnis zeigt sich eine geringe Stabilität der Azidohydroperoxide gegenüber Reduktion, jedoch sind die Alkohole stabil und gut zu handhaben.

4.12.6 Umsetzung von Benzofuran (22)



Schema 79: Umsetzung von Benzofuran

Nachdem die Idee, das nach dem Angriff des Azidylradikal entstandene Radikal durch ein aromatisches System in α -Position zu stabilisieren und für eine zweite Addition mit molekularem Sauerstoff attraktiver zu machen, sich bewährt hat, stellte sich die Frage, wie ein solches Testsystem auf ein Heteroatom an der anderen Seite der angegriffenen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung reagiert. Das Sauerstoffatom im Benzofuran kann durch seinen +M-Effekt ebenfalls eine benachbarte Radikalstelle stabilisieren. Um herauszufinden, ob hier der elektrophile Angriff des Azidylradikals durch das in das Substrat eingefügte Heteroatom gehindert und eventuell sogar die Regioselektivität umgekehrt oder wesentlich beeinflusst wird, wurde Benzofuran (22) unter den üblichen Bedingungen belichtet.

Das erhaltene Produktgemisch enthielt neben der Ausgangsverbindung im Verhältnis von 21:79 das *trans*-2-Azido-2,3-dihydro-benzofuran-3-yl-hydroperoxid (23) und das *trans*-2-Azido-2,3-dihydro-benzofuran-3-ol (25), welches kristallisiert werden konnte.

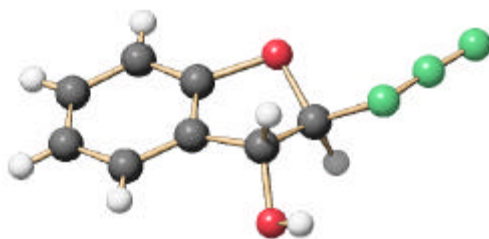


Abbildung 16: *trans*-2-Azido-2,3-dihydro-benzofuran-3-ol (25)

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper zwischen den Hydroxygruppen der Azidoalkohole im Kristallsystem. In weiteren Experimenten konnten kleine Mengen der entsprechenden *cis*-Verbindungen (24) und (26) nachgewiesen werden. Nicht nachgewiesen werden konnten Produkte aus einem Angriff des Azidylradikales in der 3-Position des Benzofurans.

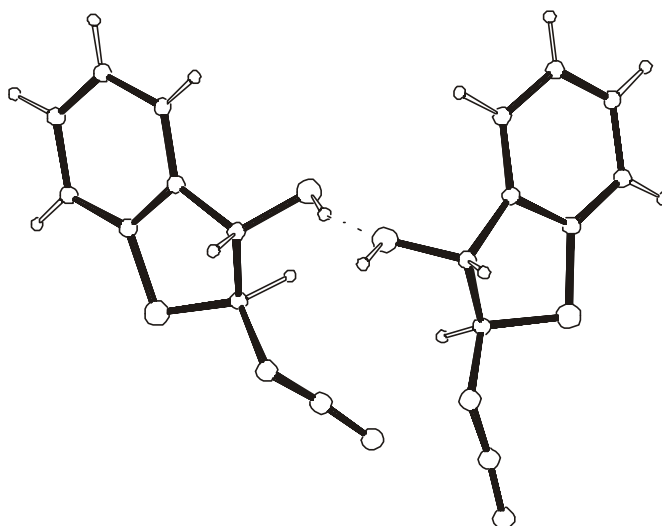
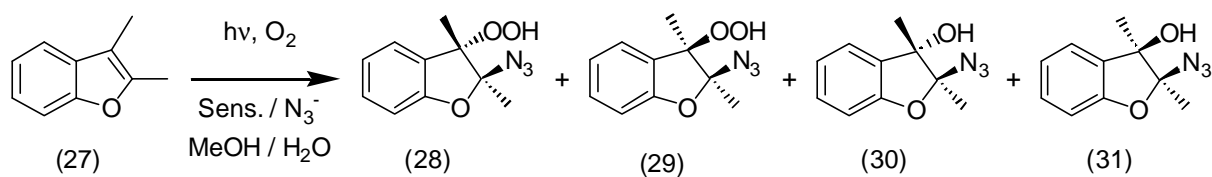


Abbildung 17: Wasserstoffbrückenbindungen im *trans*-2-Azido-2,3-dihydro-benzofuran-3-ol (25)

Der im Vergleich deutlich geringere Umsatz gegenüber dem Inden weist auf eine geringere Elektronendichte an der Doppelbindung und eine dadurch begründete geringere Tendenz zur Erstaddition des N_3 -Radikales hin. Die klare Bevorzugung von *trans*- gegenüber *cis*-Addukten liegt im Raumbedarf der Azidgruppe begründet, wenn man von einer zweiten Addition ausgeht, welche leichter von der ungehinderten *trans*-Seite des Moleküls erfolgen kann.

4.12.7 Umsetzung von 2,3-Dimethylbenzofuran (27)



Schema 80: Umsetzung von 2,3-Dimethylbenzofuran (27)

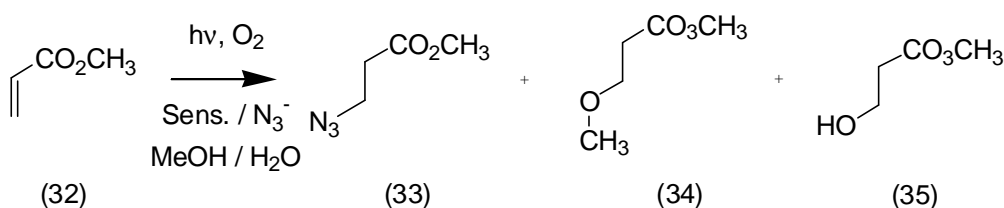
Die beim Benzofuran beobachtete Abnahme des Umsatzes im Vergleich zum Indensystem führte zu der Überlegung, wie die Reaktivität der Doppelbindung ohne Veränderung des Grundgerüsts erhöht werden kann. Eine der einfachsten Lösungen dieses Problems findet sich in der Einführung von Alkyl-Substituenten an dieselbe, welche mit einem +I-Effekt die Elektronendichte erhöhen. Daher wurde in einem weiteren Ansatz 2,3-Dimethylbenzofuran (27) in methanolischer Lösung in Gegenwart von Rhodamin B, Natriumazid und Sauerstoff belichtet. Das Produktgemisch enthielt im Verhältnis von 21:4:47:16 das *trans*-Azidohydroperoxid (28), das *cis*-Azidohydroperoxid (29), den *trans*-Azidoalkohol (30) und den *cis*-Azidoalkohol (31).

Wurde Cadmiumsulfid als Sensibilisator verwendet, so ging der Umsatz deutlich zurück. Es konnten lediglich das *trans*-Azidohydroperoxid (28) und der *trans*-Azidoalkohol (30) nachgewiesen werden.

Die erhöhte Reaktivität der aktivierten Doppelbindung schlägt sich in einem besseren Umsatz nieder. Jedoch kann festgestellt werden, dass mit dem erhöhten Raumbedarf der beiden zusätzlich eingeführten Methylgruppen die *cis*- / *trans*-Selektivität der Reaktion abnimmt, bei hohen Ausbeuten lassen sich auch die *cis*-Isomere des Azidohydroperoxis und des Azidoalkohols nachweisen.

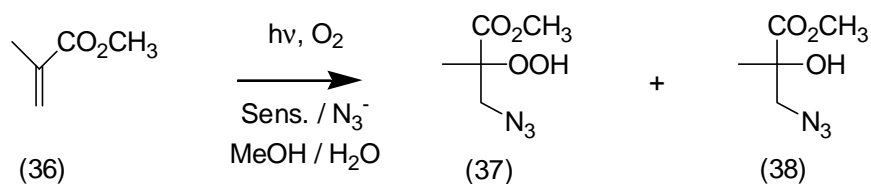
4.12.8 Die Umsetzung mit α,β -ungesättigten Carbonsäureestern:

Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, Tiglinsäuremethylester und *trans*-Zimtsäuremethylester



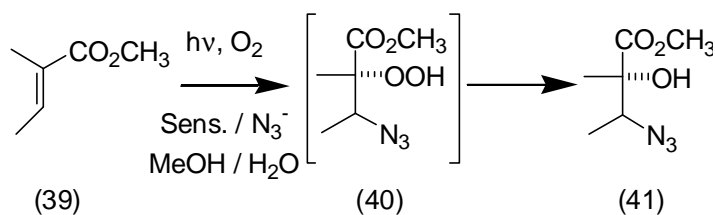
Schema 81: Umsetzung von Acrylsäuremethylester (32)

Die Untersuchung acyclischer, funktionalisierter Alkene zeigt weitere Möglichkeiten und Grenzen der Azidohydroperoxidierung auf. Das enttäuschende Ergebnis bei der Bearbeitung von Acrylsäuremethylester war die Entdeckung von Additionsprodukten des Esters mit Azid und Methanol, bzw. deren Hydrolyseprodukte. Offenbar laufen hier diese Reaktionen bevorzugt ab, die Reaktivität des Acrylsäuremethylesters gegenüber den Lösungsmitteln Wasser und Methanol ist unter den gewählten Bedingungen höher als die gegenüber einer Azidylradikal-Erstaddition mit anschließendem Sauerstoffangriff in β -Stellung, was auf eine geringe Nucleophilie der Doppelbindung in Nachbarschaft zur Estergruppe für einen elektrophilen Angriff hindeutet.



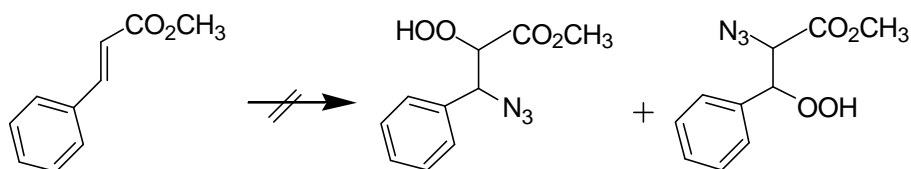
Schema 82: Umsetzung von Methacrylsäuremethylester (36)

Die Reaktion von Methacrylsäuremethylester mit Azidylradikal und Sauerstoff läuft glatt und in guter Ausbeute ab. Man beobachtet ein Verhältnis Azidohydroperoxid zu Azidoalkohol von 53:47. Die Regioselektivität ist ausgezeichnet, es konnten keine weiteren Additionsprodukte nachgewiesen werden. Daher kann auf eine gute Stabilisierung des nach dem ersten radikalischen Angriff gebildeten Radikals durch die Ester- und die Methylgruppe am C2-Kohlenstoff geschlossen werden.



Schema 83: Umsetzung von Tiglinsäuremethylester (39)

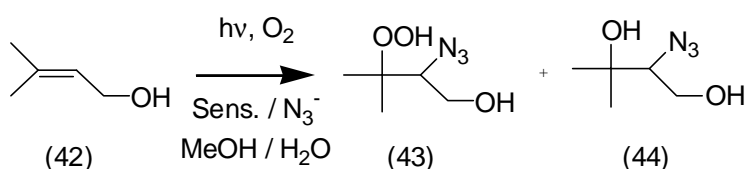
Dieser stabilisierende Effekt ist trotz höherer Elektronendichte der Doppelbindung im Tiglinsäuremethylester durch die zweite Methylgruppe nicht so ausgeprägt. Zudem können sterische Gründe verantwortlich sein für die nicht ebenso gut verlaufende Azidohydroperoxidierung. Der zweite Additionsschritt durch molekularen Sauerstoff wird durch den Raumbedarf der Estergruppe des Tiglinesters behindert und dieser räumliche Anspruch wird neben der hohen Elektronendichte im gebildeten Azidohydroperoxid der Grund für die leichte Reduzierbarkeit desselben sein. Es konnten nur die diastereomeren Azidoalkohole in Verhältnis 52 : 48 gefunden werden.



Schema 84: Umsetzungsversuch von *trans*-Zimtsäuremethylester (87)

Mit der Umsetzung des *trans*-Zimtsäuremethylesters (87) sollte die Regioselektivität auf die Probe gestellt werden. Allerdings erwies sich dieses Substrat unter den gewählten Reaktionsbedingungen als unreaktiv.

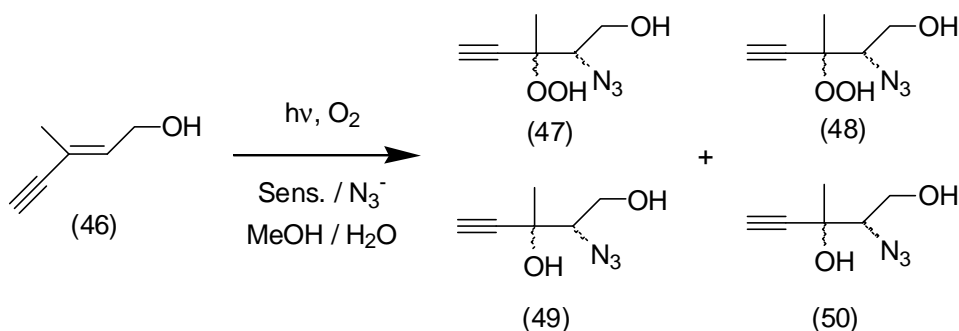
4.12.9 Die Umsetzung von Prenol (42)



Schema 85: Umsetzung von Prenol (42)

3-Methyl-but-2-enol (Prenol) (42) bietet sich als weiteres funktionalisiertes Alken mit einer zu erwartenden guten Radikalstabilisierung durch zwei Methylgruppen und daraus resultierender hoher Regioselektivität an. Das aus dieser Umsetzung erhaltene Produktgemisch bestand zu 76 % aus 2-Azido-3-hydroperoxy-3-methylbutan-1-ol (43) und zu 24 % aus 2-Azido-3-methylbutan-1,3-diol (44). Offenbar stellt die Hydroxy-Gruppe in β -Position zur Doppelbindung des umzusetzenden Alkens keine Behinderung des Reaktionsablaufes dar und eröffnet so den Weg zur Darstellung von Azido- und Aminodiolen.

4.12.10 Umsetzung von (E)-3-Methyl-pent-2-en-4-yn-1-ol (46)

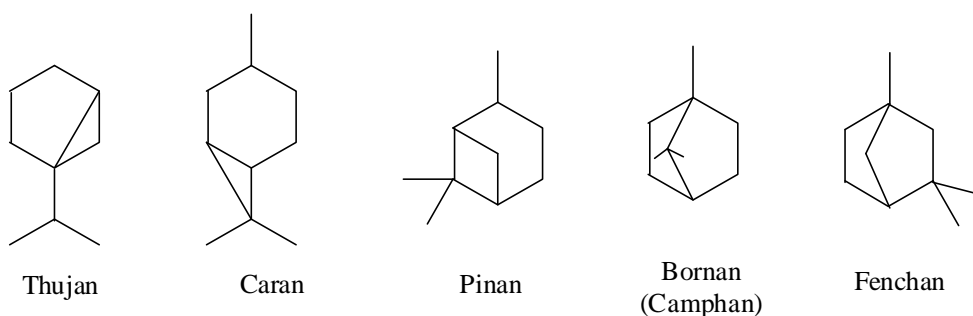


Schema 86: Umsetzung von (E)-3-Methyl-pent-2-en-4-yn-1-ol (46)

Durch den Austausch einer Methylgruppe gegen eine Alkynyleinheit im Prenol wird die Fähigkeit zur Stabilisation des intermediär gebildeten Radikales herabgesetzt. Gleichzeitig kann der Einfluss der zusätzlichen Funktionalität im Molekül bei der Umsetzung beobachtet werden. Es wurde bei etwa 20 %igem Umsatz ein Verhältnis der beiden diastereomeren Azidohydroperoxide zu den diastereomeren Azidoalkoholen von 65 : 35 gefunden. Offenbar nimmt die Alkynylfunktion nicht auf die beteiligte Chemie Einfluss und schränkt auch die Reaktivität derselben nicht weiter ein. Die Auftrennung der Diastereomeren gelang nicht.

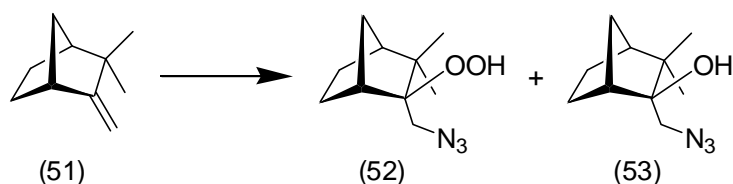
4.12.11 Terpene

In der dieser Arbeit zugrundeliegenden Diplomarbeit von T. Hundertmark^[56] wurde zur Aufklärung der Selektivität des Azidylradikalangriffs α -Pinen eingesetzt. Bedingt durch den sterischen Anspruch der Dimethylmethylenbrücke wurde ein Additionsschritt von der β -Seite des Moleküls erwartet und nachgewiesen bei gleichzeitiger hoher Diastereoselektivität (s. Kapitel 4.6.5 : Induzierte Diastereoselektivität der Addition von Azidylradikalen an Alkene). Der Gedanke lag nahe, die beschriebene Reaktion an weiteren bicyclischen Terpenen zu testen. Hierfür wurden aus den fünf Stammkohlenwasserstoffen der bicyclischen Terpene, (Thujan, Caran, Pinan, Boran und Fenchan) als Mustersubstrate α - und β -Pinen sowie Camphen ausgesucht.



Schema 87: Die fünf Stammsysteme der bicyclischen Terpene

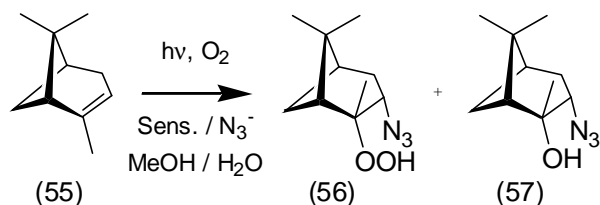
4.12.12 Umsetzung von (-)-Camphen (51)[†]



Schema 88: Umsetzung von (-)-Camphen (51)

Vor dem Hintergrund der genannten Diastereoselektivitätsüberlegungen wurde Camphen eingesetzt und in guter relativer Ausbeute das Azidomethyl-3,3-dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl-hydroperoxid (52) zu 92 % und das Azidomethyl-3,3-dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol (53) zu 8% erhalten. Kein weiteres Isomer konnte isoliert und charakterisiert, was auf einen deutlich dirigierenden Effekt der Dimethylmethylenbrücke für den ersten selektiven Additionsschritt hindeutet.

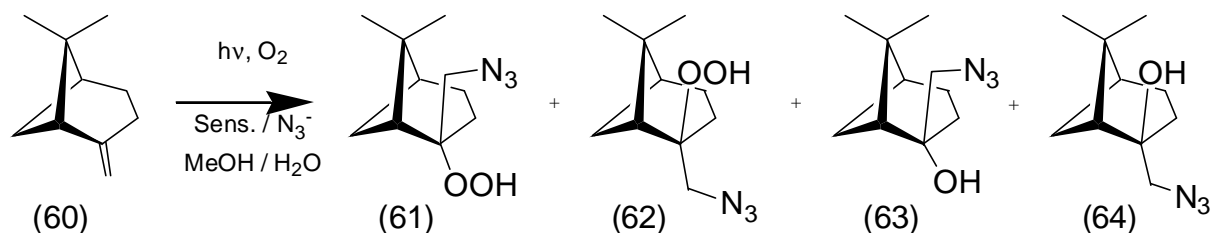
4.12.13 Umsetzung von (-)- α -Pinen (55)



Schema 89: Umsetzung von (-)- α -Pinen (55)

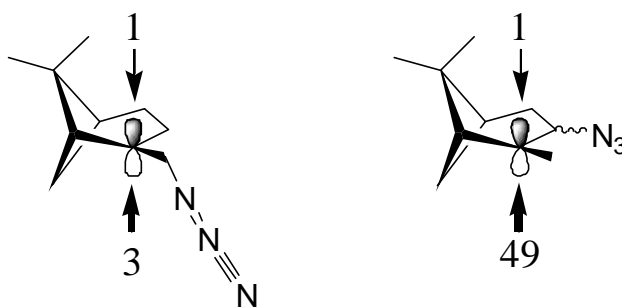
α -Pinen bildet den überwiegenden Teil des Terpentinsöls und tritt in rechts- bzw. linksdrehender Form auf. Durch Hydroborierung erhält man daraus z. B. das Diisopinocampheylboran (Ipc₂BH), welches zu asymmetrischen Hydroborierungen verwendet wird. Es stellt aufgrund seiner Dimethylmethylenbrücke und deren zu erwartenden sterischen Einfluss auf die Selektivität der beiden Additionsschritte ein interessantes Testsystem dar. Sowohl die rechts- als auch die linksdrehende Verbindung wurden eingesetzt und die in Kapitel 4.6.5 beschriebene Selektivität beobachtet.

[†] Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist bei der graphischen Darstellung das (+)-Camphen benutzt worden, da so die relevante Doppelbindung im Vordergrund steht. Verwendet wurde aber, entgegen der schematischen Darstellung, ausschließlich das (-)-Camphen.

4.12.14 Umsetzung von (-)- β -Pinen (60)Schema 90: Umsetzung von (-)- β -Pinen (60)

β -Pinen (60) ist konstitutionsisomer mit α -Pinen und enthält eine exocyclische Doppelbindung. Zu klären war die Frage nach der Reaktivität und Selektivität dieses Konstitutionsisomeren im Vergleich mit α -Pinen.

Im Experiment zeigte sich, dass die Doppelbindung unerwartet reaktiv gegenüber dem nukleophilen Angriff des Azidylradikales verhielt und sich aus dem Verhältnis der beiden gebildeten diastereoisomeren Moleküle (61) und (62) eine Stereoselektivität von 76 : 24 ergab. Damit besteht zwar ein dirigierender Effekt durch die raumgreifende Dimethylmethylenbrücke, dieser ist jedoch nicht so ausgeprägt wie beim α -Pinen. Es kann vermutet werden, dass im Falle des β -Pinsens nach Angriff des Azidylradikales die der Dimethylmethylenbrücke gegenüberliegende Seite des Moleküls durch den sterischen Einfluss der Azidomethylgruppe deutlich schwerer zugänglich für die Addition von Triplett-Sauerstoff wird und somit die Selektivität dieses Reaktionsschrittes in Relation zu den Verhältnissen beim α -Pinen absinkt.

Schema 91: Selektivität der Zweitaddition bei β - und α -Pinen

Die Struktur des Azidohydroperoxides (61) konnte nach Kristallisation (Laborjournal KS-2) durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Nach meinem Wissen ist dies die erste Röntgenstruktur eines 1,2-Azidohydroperoxides überhaupt.

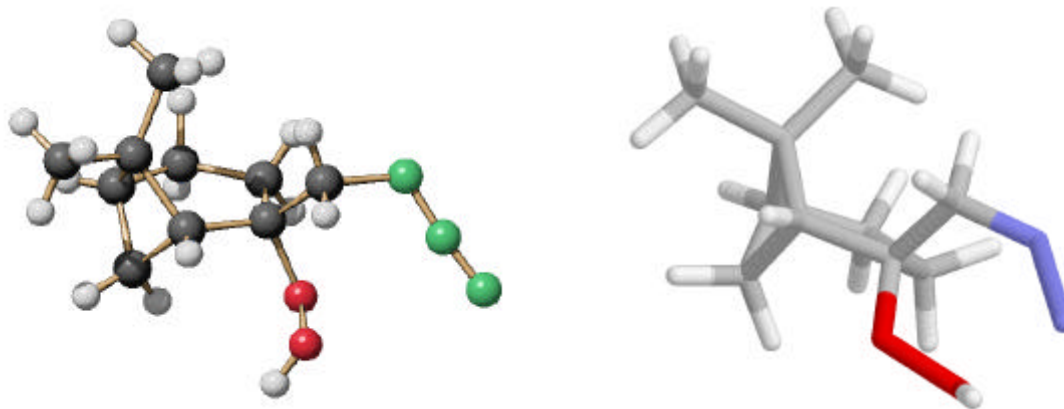


Abbildung 18: SCHAKAL- und SynApps-Darstellungen der Röntgenstrukturanalyse von (61)

Im Festkörper bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem H-Atom der Hydroperoxidgruppe und dem N(1A)-Stickstoff der Azidogruppe (s. Abbildung 19) aus. Leider konnte keine Röntgenstrukturanalyse des diastereomeren Azidohydroperoxid angefertigt werden, da es auch im mehreren Versuchen nicht gelang, geeignete Kristalle zu erhalten.

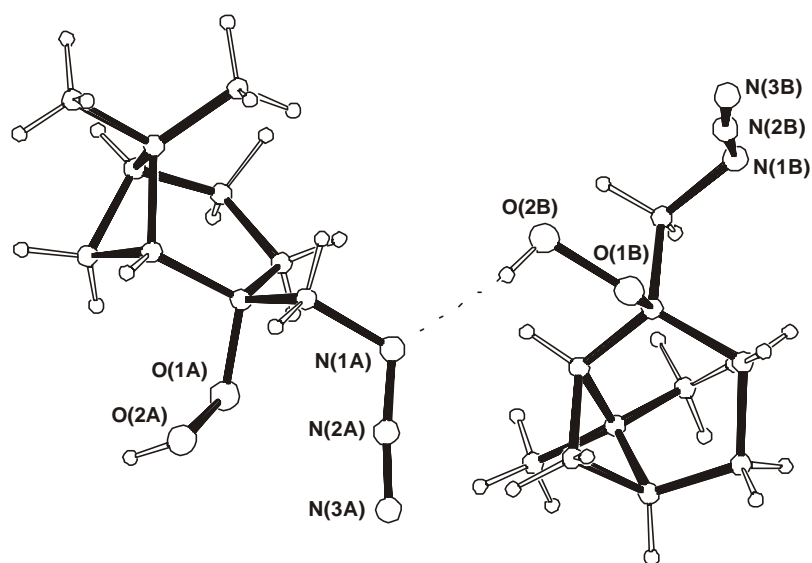


Abbildung 19: Wasserstoffbrückenbindungen im Azidohydroperoxid (67)

5 Ausblick

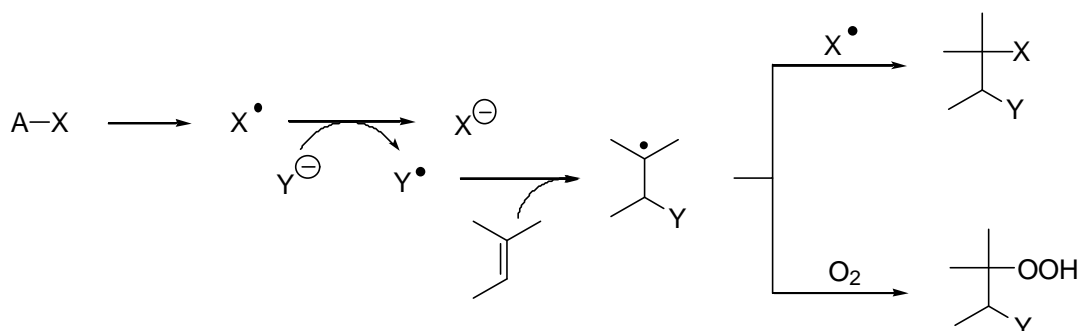
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist der Reaktionsmechanismus der Titelreaktion aufgeklärt sowie das synthetische Potential erforscht worden. Durch den Einsatz geeigneter Sensibilisatoren wie z. B. Cadmiumsulfid konnten auch elektronenreiche Olefine eingesetzt werden, welche zuvor nicht in dieser Reaktion umsetzbar waren.

Weitgehend ungeklärt blieb die Frage nach den Prozessen, die den Abbruch der Azidhydroperoxidierung nach einer gewissen Zeit bewirken. Zwar kann eine oxidative Zerstörung des verwendeten Farbstoffes oder eine Oberflächenbelegung des Cadmiumsulfides vermutet werden, ein genaues Szenario dieser Prozesse und, daraus folgend, weitere Optimierungsmöglichkeiten in heterogener Phase stehen noch aus. Der Ansatz^[79], platinisiertes Cadmiumsulfid^[80] einzusetzen, deutet weitere Entwicklungsmöglichkeiten an.

Auch die durchgeführten, aber nicht erfolgreichen, Versuche zur Umsetzung von Olefinen in Zeolithen und in Mikroemulsionen scheinen im Prinzip einen Ansatz zur Ausbeute-, vor allem aber zur Selektivitätssteigerung zu liefern. Hier sollte noch einiges zu bewirken sein.

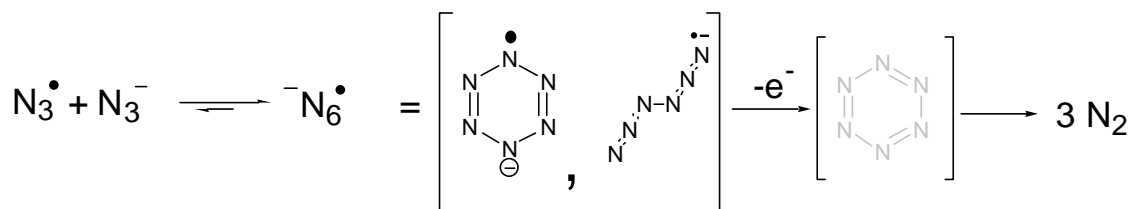
Dass die Grundmethode der 1,2-N,O-Funktionalisierung nach unserem Verfahren nicht ohne Bedeutung ist, kann aus dem bereits erfolgten Einsatz in der chemischen Literatur geschlossen werden.^[81]

Eine andere Zielrichtung für zukünftige Entwicklung kann der völlige Verzicht auf den Einsatz von Sensibilisatoren sein. Wenn es gelingt, aus einem geeigneten Substrat photochemisch Radikale zu bilden, welche in der Lage sind, unter Elektronentransfer ihrerseits Anionen einer anderen Spezies zu oxidieren, könnte auf diesem Weg eine Reaktionskaskade gestartet werden, welche wahlweise durch Sauerstoff unter Bildung von Hydroperoxiden oder unter Einführung der verwendeten Radikale zu unterschiedlichen Produkten führen würde.



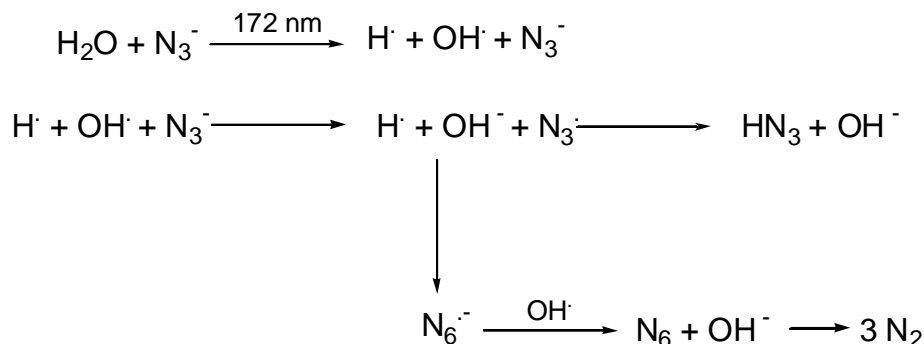
Schema 92: Photoreaktion ohne Sensibilisator

Es wurde bei der Untersuchung der Azidhydroperoxidierung von Olefinen immer wieder die Reduktion der Azidhydroperoxide zu Azidoalkoholen beobachtet, was auf ein Gleichgewicht zwischen Azidylradikal und Azidanion mit einem $\text{N}_6^{\bullet-}$ -Radikalanion zurückzuführen ist, in welchem das Radikalanion als Reduktionsmittel wirkt. Dessen Existenz und Wirkung in der besprochenen Reaktionssequenz wirft jedoch die Frage auf, ob sich hier nicht die Möglichkeit zur Generierung von Hexaazabenzol ergibt, Denn falls das $\text{N}_6^{\bullet-}$ -Radikalanion in der cyclischen Form und nicht als lineares Addukt zweier N_3 -Einheiten vorliegt, so kann hier bei geeigneter Reaktionsführung der Zugang zum N_6 -Aromaten verborgen liegen. Neben der offensichtlichen Tendenz zum Zerfall in drei Stickstoffmoleküle dürfte das synthetische Problem aber darin bestehen, dass auf der einen Seite durch den Einsatz eines Oxidationsmittels Azidionen zu Azidylradikalen umgesetzt werden, auf der anderen Seite aber unter denselben Reaktionsbedingungen $\text{N}_6^{\bullet-}$ -Radikalanionen zu N_6 reduziert und stabilisiert werden sollen.



Schema 93: Die mögliche Darstellung von Azabenzol über Azidylradikale und Azidanionen

Eine Idee in diesem Zusammenhang wäre der Verzicht auf den Sensibilisator und die Radikalgenerierung durch direkte Anregung der beteiligten Moleküle. Es ist bekannt, dass Wasser photolytisch ($\lambda < 200 \text{ nm}$) in ein Wasserstoff- und ein Hydroxylradikal gespalten werden kann. In Gegenwart von Azidionen kann eine solche Reaktionssequenz zur Bildung von Azidylradikalen unter Reduktion der Hydroxylradikale führen. Es stellt sich die Frage, ob dieses dann zur Stickstoffwasserstoffsäure führt oder ob in einem weiteren Reaktionsschritt $\text{N}_6^{\bullet-}$ -Radikalanionen gebildet werden, welche dann von den Hydroxylradikalen unter N_6 -Generierung oxidiert werden könnten.



Schema 94: N_6 aus der Photolyse von Wasser in Gegenwart von Azidanionen

6 Experimententeil

6.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Alle beschriebenen Reduktionsreaktionen sind in hohem Maße exotherm und sollten nur unter ausreichender Kühlung und hinter einer Schutzscheibe vorgenommen werden. Obwohl bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit niemals unkontrollierte oder heftige Zersetzungsreaktionen der Azidohydroperoxiden beobachtet wurden, müssen alle experimentellen Arbeiten mit den notwendigen Sicherheitsvorkehrungen durchgeführt werden, um der Gefährlichkeit von organischen Hydroperoxiden und Aziden Rechnung zu tragen. Diese sind bei einem hohen Anteil an Sauerstoff, bzw. Stickstoff als potentiell explosionsfähig anzusehen. Über toxikologische Eigenschaften der Azidohydroperoxide ist noch nichts bekannt.

6.1.1 Spektroskopische und analytische Methoden

Für spektroskopische Untersuchungen wurden folgende Geräte eingesetzt:

<u>^1H-NMR-Spektren:</u>	80 MHz:	Bruker AC 80 E (PFT)
	300 MHz:	Bruker AM 300 (PFT)
	300 MHz:	Bruker AC 300 (PFT)

Als interner Standard wurde Chloroform ($\delta = 7.24$ ppm) verwendet.

<u>^{13}C-NMR-Spektren:</u>	75 MHz:	Bruker AM 300 (PFT)
	75 MHz:	Bruker AC 300 (PFT)

Als interner Standard wurde Chloroform ($\delta = 77.0$ ppm) verwendet.

Die Signalmultiplizität im ^1H -NMR-Spektrum wird durch die Symbole s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett) und m (Multiplett) charakterisiert. Steht eine Ziffer vor dem H, gibt sie die Größe des Integrals an, ist sie nachgestellt, gibt sie jenen Kohlenstoff an, an dem das bzw. die H-Atome gebunden sind.

IR-Spektren: Perkin Elmer FT-IR S 1600

UV-Spektren: Perkin Elmer Lambda 7 UV-VIS Spektrophotometer
Perkin Elmer LS 50B

6.1.1.1 Massenspektrometrie

Die Direkteinlaß-Massenspektren [Elektronenstoß- (70 eV) oder chemische Ionisation (CH_4)] wurden am Finnigan Incos 500 Massenspektrometer aufgenommen. Die FAB-Massenspektren wurden am Finnigan MAT H-SQ 30 der Firma Finnigan MAT mit BEqQ-Geometrie und FAB-Kanone Modell NF11 der Firma Ion Tech Ltd. aufgenommen. Als FAB-Gas wurde Xenon eingesetzt; das FAB-Potential betrug 8 kV. Alle Messungen wurden als Positiv-FAB im Peak-Matching Modus mit einer Auflösung >4500 (10% Valley) gefahren. Als Matrix wurden Glycerin und 3-Nitrobenzylalkohol (3-NBA) verwendet.

6.1.1.2 GC-MS-Kopplung

Die GC/MS-Kopplungen [Elektronenstoß- (70 eV) oder Chemische Ionisation (CH_4)] wurden am Finnigan Incos 500 Massenspektrometer in Verbindung mit einem Varian 3400 Gaschromatographen mit Split/Splitless Injektor und Elektronen-Vervielfältiger mit einer angelegten Spannung von 1200 V (EI) durchgeführt. Die GC/MS-Daten wurden mit einem Data General DG-20 erhalten. Als Kapillarsäule wurde eine SE-54 (25 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser, 0.25 μm Filmdicke), als Trägergas He (55 kPa) verwendet. Alternativ wurden die GC/MS-Kopplungen [Elektronenstoß- (70 eV)] am Hewlett-Packard 5973 Mass Selective Detector in Verbindung mit einem Hewlett-Packard 6890 Series GC System Gaschromatographen aufgenommen. Als Kapillarsäule wurde eine HP-5 MS (30 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser, 0.25 μm Filmdicke), als Trägergas He (72 kPa) verwendet.

6.1.1.3 HR-MS

Die hochaufgelösten Massenspektren wurden als FAB-Massenspektren am Finnigan MAT H-SQ 30 der Firma Finnigan MAT aufgenommen.

6.1.1.4 Chromatographische Methoden

Zur analytischen Dünnschicht-Chromatographie (DC) dienten ausschließlich mit Kieselgel belegte Folien (Kieselgel 60 F 254 50 x 75 mm, Schichtdicke 0.2 mm) der Fa. Merck. Die angegebenen R_f -Werte beziehen sich immer auf dieses DC-Material wobei die Lage der chromatographierten Substanzen durch Fluoreszenzlöschung des enthaltenen Leuchtpigmentes bei einer Wellenlänge von 254 nm oder durch Anfärben in einer mit Joddämpfen gefüllten Kammer bestimmt wurde.

Bei der Flash-Chromatographie^[82] wurde Kieselgel 60 der Korngrößen 20-230 mesh eingesetzt. Je nach Menge des zu trennenden Substanzgemisches wurde hier entweder eine Säule mit den Maßen 50 x 1.5 cm oder 50 x 3 cm verwendet. Angeschlossen waren ein UV-Detektor 4701 A UVICORD sowie ein Fraktionen-Sammler 3403B RADIRAC (beide von LKB Produkter AB, Stockholm).

Die Säulen wurden mit Laufmittel gefüllt und aufeinanderfolgend mit 4 mm Seesand, etwa 15 cm Kieselgel, und wieder mit etwa 4 mm Seesand beladen. Nach Aufbringen des auf Kieselgel aufgezogenen Substanzgemisches und Abdecken mit ausreichend viel Seesand erfolgte die Chromatographie bei leichtem Pressluftüberdruck mit einer Fließgeschwindigkeit von ungefähr 5 cm/min.

Für die Trennung am Chromatotron wurden Kieselgel-Platten von 1, 2 und 4 mm Stärke gegossen (Kieselgel 60 der Firma Merck, PF₂₅₄) und entsprechend der aufzutrennenden Substanzmenge verwendet.

Die verwendeten Elutionsmittel sind an entsprechender Stelle aufgeführt und wurden vor deren Einsatz auf üblichem Wege getrocknet und destilliert.

6.1.1.5 Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln auf einem Enraf-Nonius CAD4 durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit den Programmen Siemens SHELXTL-93 und SHELX-92, die Visualisierung mit den Programmen SCHAKAL 97^[83] und CS Chem3D ProTM^[84].

6.1.1.6 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden mit dem Elementar Vario EL durchgeführt.

6.1.1.7 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit der Büchi B-535 Schmelzpunktapparatur in einem offenen Kapillarröhrchen gemessen. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

6.1.1.8 Glasapparaturen

In den Bestrahlungsversuchen wurden Quarzglas- oder Pyrex[®]-Belichtungsapparaturen der Firma Normag eingesetzt. Durch die Verwendung von Pyrex[®]-Glas wird der Wellenlängenbereich unterhalb ca. 300 nm nahezu vollständig absorbiert.

6.1.1.9 Umsatz, Ausbeuten und Fehlergrenzen

Der Substanzumsatz wurde NMR-spektroskopisch ermittelt, wobei die Angaben mit einem Fehler von ca. 5% behaftet sind. Als Maß wurden die Peakflächen charakteristischer NMR-Signale herangezogen.

Die Ausbeuten wurden nach angegebener Reinigung durch Wägung bestimmt. Diese Angaben sind ebenfalls mit einem Fehler von etwa 5% behaftet.

6.1.1.10 Lichtquelle

Es wurde ein Halogenstrahler der Firma Scatto mit einer Powerstar HQI[®]-T 70/WDL Lampe (OSRAM) im sichtbaren Bereich ($\lambda > 400$ nm) eingesetzt.

6.1.1.11 Belichtungsexperimente

Alle Bestrahlungsexperimente wurden unter einer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt, indem das Gas mittels einer Peristaltikpumpe kontinuierlich durch die Reaktionsmischung geleitet wurde und in einem geschlossenen System wieder eingesetzt wurde (s. Abbildung 20). Der Reaktionsfortschritt wurde durch die sichtbare Volumenabnahme an Sauerstoff in einem Ballon beobachtet, welcher gleichzeitig als Gasvorrat diente. Alle olefinischen Substrate sind, soweit nicht anders angegeben, käuflich erhältlich und wurden, sofern möglich, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

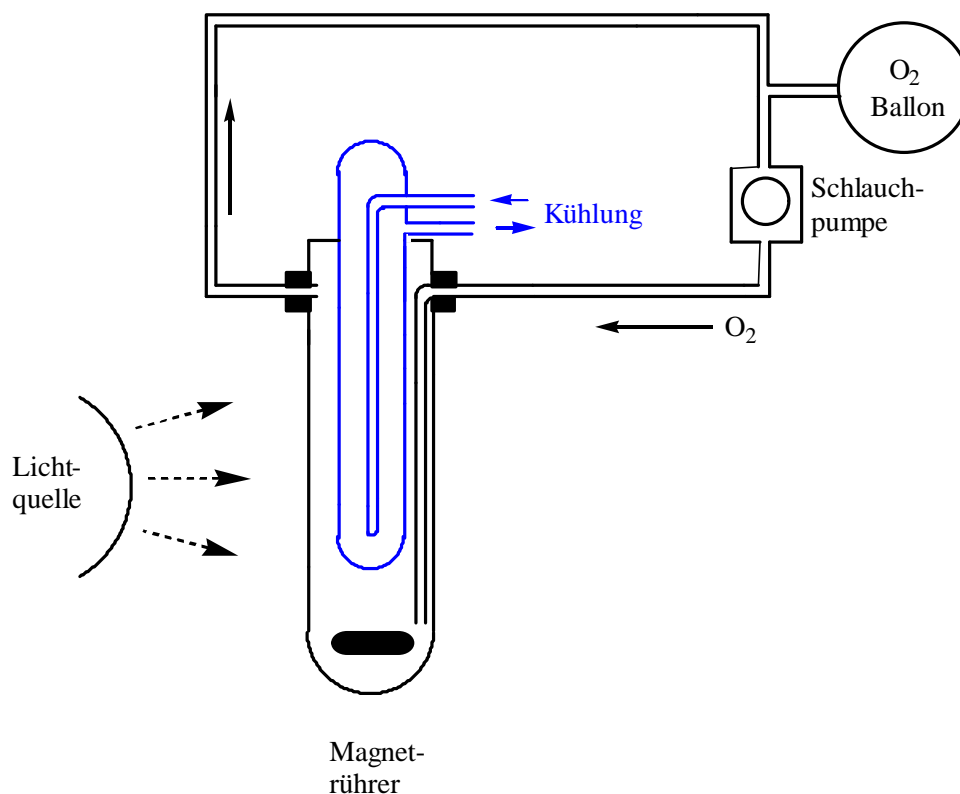


Abbildung 20: Benutzte Belichtungsapparatur

6.1.1.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Azidhydroperoxiden in homogener Phase (AAV-1)

10 mmol des Olefins werden in 100 ml eines Methanol-Wasser-Gemisches (95/5 Vol-%) gelöst und in einen 250 ml Quarz-Belichtungsschacht mit drei Schliffansätzen gefüllt. Nach Zugabe von 2.5 Äquivalenten Natriumazid (25 mmol, 1,626 g) und 0.1 mmol Farbstoff wird die Lösung 48 h gerührt und belichtet. Für die Bestrahlung wird ein handelsüblicher Halogenstrahler (Osram, HQI[®]-T 70/WDL) verwendet und der Belichtungsschacht über die gesamte Belichtungsdauer mit Leitungswasser gekühlt, während Sauerstoff kontinuierlich durch die Reaktionslösung gepresst wird.

Das erhaltene Substanzgemisch wird im Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck bei Temperaturen unter 40°C auf etwa 1/3 seines Volumens eingengt, dreimal mit je 30 ml-Portionen Dichlormethan extrahiert, diese mit 30 ml konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das organische Lösungsmittel durch Destillation im Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Rohprodukt durch Destillation oder Säulenchromatographie gereinigt.

6.1.1.13 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Azidohydroperoxiden in heterogener Phase (AAV-2)

10 mmol des Olefins werden in 100 ml eines Methanol-Wasser-Gemisches (95/5 Vol-%) gelöst und in einen 250 ml Quarz-Belichtungsschacht mit drei Schliffansätzen gefüllt. Nach Zugabe von 2.5 Äquivalenten Natriumazid (25 mmol, 1,626 g) und 0.35 mmol (50 mg) Cadmiumsulfid die Lösung 48 h gerührt und belichtet. Für die Bestrahlung wird ein handelsüblicher Halogenstrahler (Osram, HQI[®]-T 70/WDL) verwendet und der Belichtungsschacht über die gesamte Belichtungsdauer mit Leitungswasser gekühlt, während Sauerstoff kontinuierlich durch die Reaktionslösung gepresst wird.

Das erhaltene Substanzgemisch wird filtriert, im Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck bei Temperaturen unter 40°C auf etwa 1/3 seines Volumens eingeengt, dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, diese mit 30 ml konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das organische Lösungsmittel durch Destillation im Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Rohprodukt durch Destillation oder Säulenchromatographie gereinigt.

6.1.1.14 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion von Azidohydroperoxiden zu Azidoalkoholen in homogener Phase (AAV-3)

Ein mmol des zu reduzierenden Azidohydroperoxides wird in 12 ml Methanol vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Eine Lösung von 315 mg (2.5 mmol) Natriumsulfit in 10 ml Wasser wird zugetropft und die Lösung für 10 min. bei 0°C und anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird dreimal mit jeweils 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (20°C / 18 Torr) oder im Ölpumpenvakuum entfernt.

6.1.1.15 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion von Azidoalkoholen zu Aminoalkoholen in homogener Phase (AAV-4)

In 2.5 ml absolutiertem Diethylether werden 95 mg (2.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Anschließend tropft man eine Lösung von 1 mmol Azidoalko-

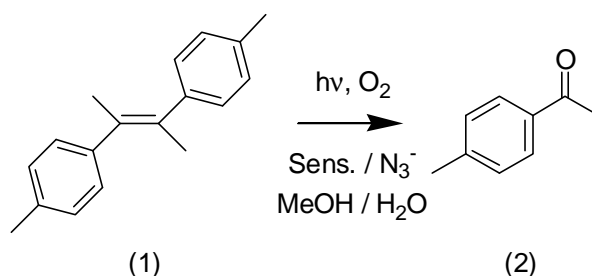
hol in 3 ml trockenem Diethylether langsam zu (heftige Gasentwicklung) und erhitzt 3 h zum Rückfluss. Danach wird die Suspension erneut auf 0°C abgekühlt, mit 8 ml Diethylether verdünnt und nacheinander jeweils mit 100 µl Wasser, 100 µl 1N NaOH- Lösung und erneut 100 µl Wasser versetzt. Man filtriert den Niederschlag über Celite ab, trocknet das Filtrat über Natriumsulfat, entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (20°C / 20 Torr) und anschließend eventuell im Ölpumpenvakuum.

6.1.1.16 Darstellung von Cadmiumsulfid:^[85]

38.7 g (0.17 mol, 35 % Na₂S) Natriumsulfid-Hydrat werden in 150 ml Wasser gelöst und im Verlauf einer Stunde tropfenweise zu einer Lösung von 38.0 g Cadmiumsulfat- Hydrat (0.14 mol) in 450 ml 10%iger wässriger Ammoniaklösung gegeben. Nach 1.5 h Rühren wird der Niederschlag durch mehrfaches Abgießen neutral gewaschen. Der verbliebene Feststoff wird mit 2 M Essigsäure und dann vier mal mit Wasser neutral gewaschen. Nach Abtrennung durch Vakuumfiltration wird der feste Rückstand über Phosphorpentoxid getrocknet, im Mörser zerkleinert und unter Stickstoff aufbewahrt.

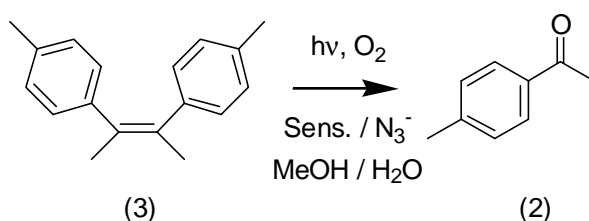
6.2 Synthesen

6.2.1 Umsetzung von *trans*-4,4', α,α' -Tetramethylstilben (JS-[001]) (1)



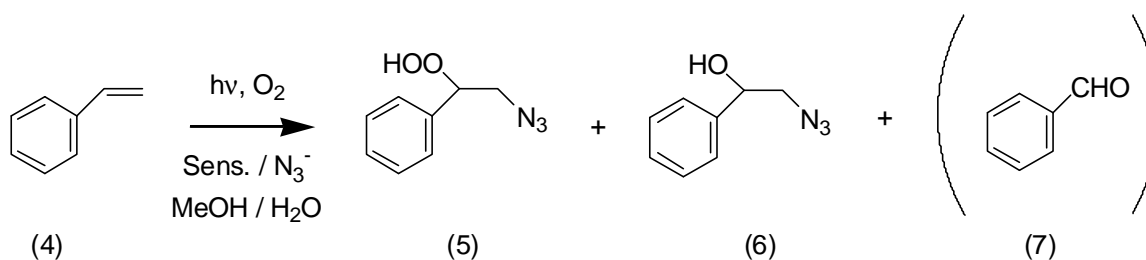
Entsprechend AAV-1 wurden 5 mmol (1.182 g) *trans*-4,4', α,α' -Tetramethylstilben (1) und 48 mg Rhodamin B eingesetzt (JS-[001-02], S. 2). Man erhielt 1.25 g eines Öls, aus welchem durch chromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, Hexan/ Essigester 3:1) neben der Ausgangsverbindung 254 mg (1.89 mmol, 38%) 4-Methyl-acetophenon (2) isoliert werden konnten.

6.2.2 Umsetzung von *cis*-4,4', α,α' -Tetramethylstilben (JS-[002]) (3)



Entsprechend AAV-1 wurden 2.5 mmol (591 mg) *cis*-4,4', α,α' -Tetramethylstilben (3) und 48 mg Rhodamin B eingesetzt (JS-[002-01], S. 3). Man erhielt 760 mg eines Öls, aus welchem durch chromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, Hexan/ Essigester 3:1) neben der Ausgangsverbindung 131 mg (0.98 mmol, 39%) 4-Methyl-acetophenon (2) isoliert werden konnten.

6.2.3 Umsetzung von Styrol (JS-[005])(4)

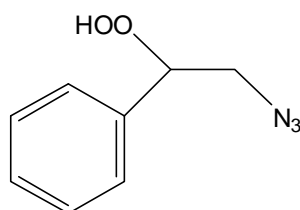


Entsprechend AAV-1 wurden 1.085 g (10.4 mmol) Styrol (4) und 48 mg Rhodamin B eingesetzt (JS-[005-11], S. 141). Man erhielt 510 mg eines Öls, welches zu 22 % aus 2-Azido-1-phenyl-ethyl-hydroperoxid (5), zu 59 % aus 2-Azido-1-phenyl-ethanol (6) und zu 19 % aus Benzaldehyd (7) bestand.

Nach AAV-2 wurden 1.042 g (10 mmol) Styrol eingesetzt (JS-[005-12], S. 209). Man erhielt 50 mg eines Öls, welches zu 37 % aus 2-Azido-1-phenyl-ethyl-hydroperoxid (5), zu 63 % aus 2-Azido-1-phenyl-ethanol (6) bestand.

Die Auftrennung des Gemisches erfolgte über Säulenchromatographie, das verwendete Elutionsmittel war ein Hexan-Essigester-Gemisch (3:1). Dabei konnten Benzaldehyd (7) und der Azidoalkohol (6) abgetrennt werden, das Azidohydroperoxid (5) jedoch nicht analysenrein isoliert werden.

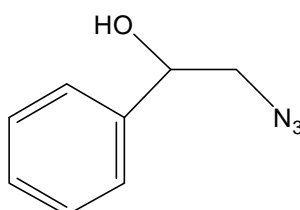
6.2.3.1 2-Azido-1-phenyl-ethyl-hydroperoxid (JS-[005]) (5)

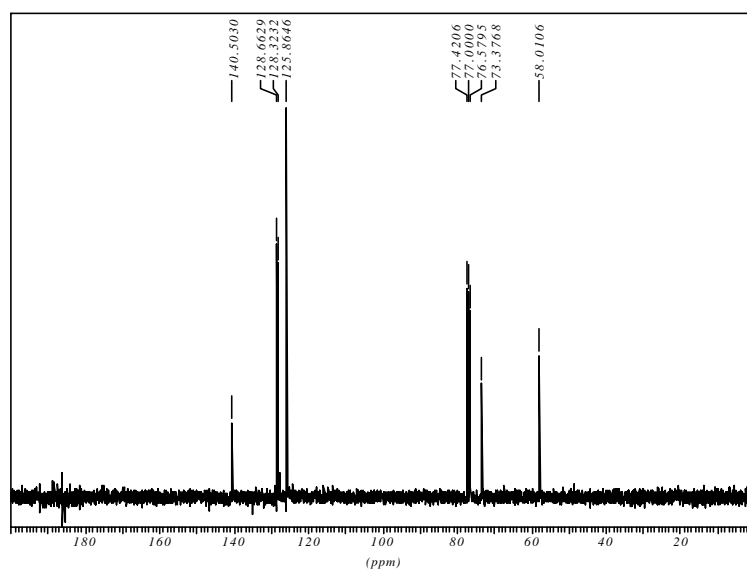
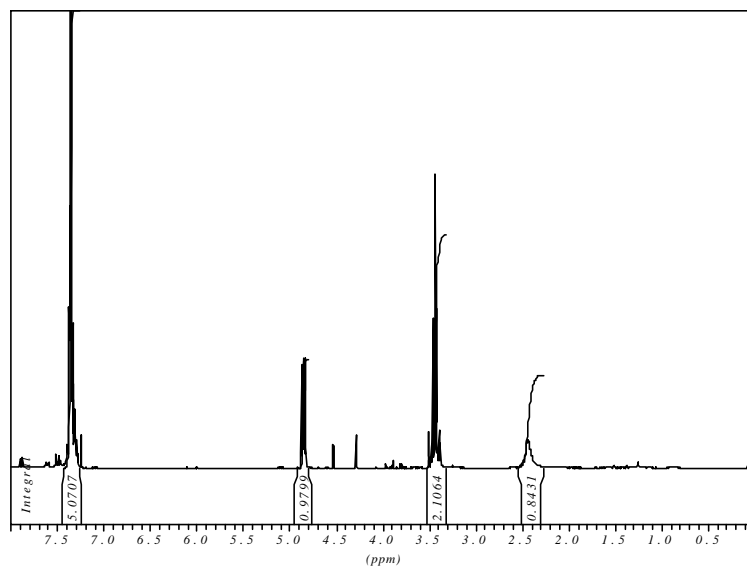


¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)
 δ (ppm) = 3.61 (d, 1 H, CH-2, $J=7.7$ Hz), 3.66 (d, 1 H, CH-2, $J=7.5$ Hz), 5.1 (dd, 1 H, CH-1, $J=7.7$ Hz, $J=4.2$ Hz), 7.25-7.45 (m, 5H, H_{arom.}).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)
 δ (ppm) = 53.2 (CH₂, C-2), 86.4 (CH, C-1), 126.9 (CH, C_{arom.}), 128.8 (CH, C_{arom.}), 128.9 (CH, C_{arom.}), 136.9 (C_q).

6.2.3.2 2-Azido-1-phenyl-ethanol (JS-[005])^[86] (6)



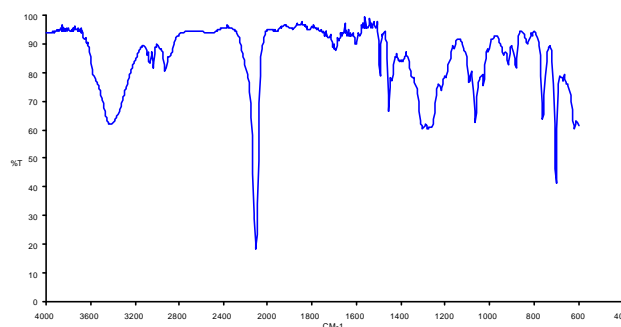


¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 3.44 (m, 2 H, H-2, CH₂), 4.87 (dd, 1 H, H-1, $J=7.8$ Hz, $J=4.3$ Hz), 7.25-7.45 (m, 5H, H_{arom}).

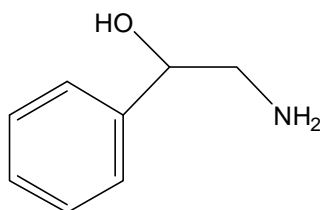
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 58.0 (CH₂, C-2), 73.4 (CH, C-1), 125.8 (CH, C_{arom}), 128.3 (CH, C_{arom}), 128.6 (CH, C_{arom}), 136.8 (C_q).

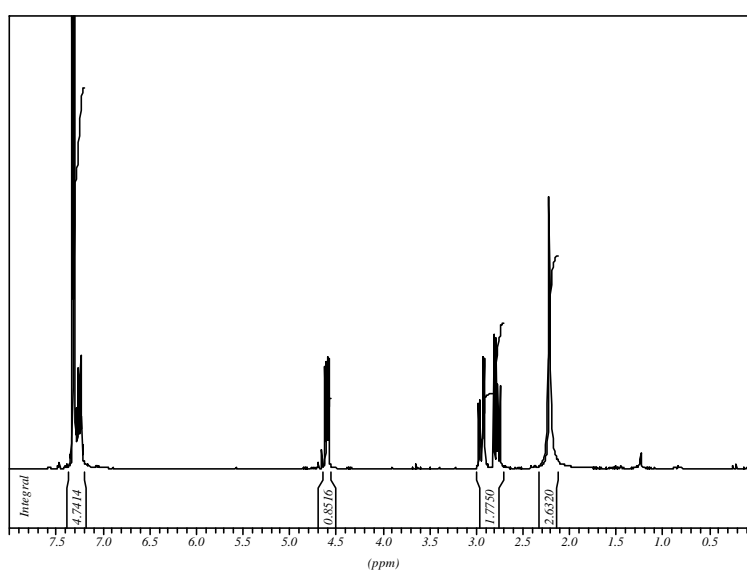


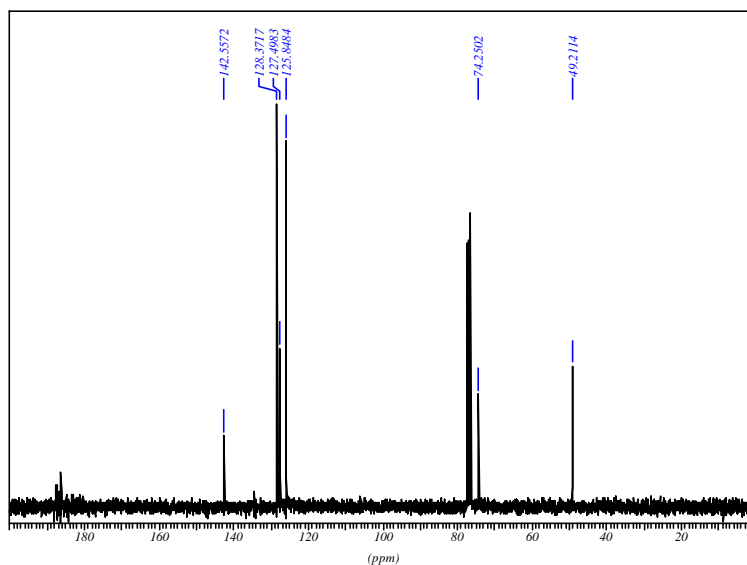
IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3411 (br, v(OH)), 3063, 3031, 2923 (v(CH₂)), 2107 (s, v_{as}(N₃)), 1692, 1603, 1493, 1453 (δ (CH)), 1277 (m, v_s(N₃)), 1090, 1064, 1027, 915, 881, 828, 759 (s, v(CH)), 701 (s, v(CH)), 616

6.2.3.3 2-Amino-1-phenyl-ethanol (JS-[009])^[87] (8)



Entsprechend AAV-4 wurden 0,31 mmol (50 mg) 2-Azido-1-phenyl-ethyl-hydroperoxid (5) eingesetzt (JS-[009-01], S. 11) . Man erhielt 0.23 mmol (32 mg, 74 %) eines farblosen Feststoffes.





¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

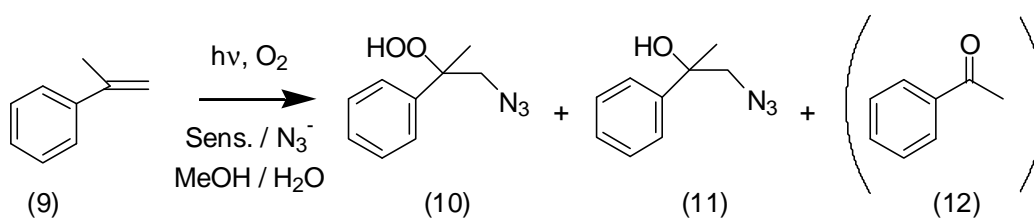
δ (ppm) = 2.22 (s, 2 H, NH₂), 2.78 (dd, 1 H, H-2, *J*=7.9 Hz, 12.7 Hz), 2.9 (dd, 1 H, H-2, *J*=3.9 Hz, 12.7 Hz), 4.60 (dd, 1 H, H-1, *J*=4.0 Hz, 7.8 Hz), 7.2-7.36 (m, 5H, H_{arom.})

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 49.2 (C-1), 74.3 (C-2), 125.9 (CH, C_{arom.}), 127.5 (CH, C_{arom.}), 128.4 (CH, C_{arom.}), 142.6 (C_q)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3854, 3822, 3802, 3753, 3745, 3676, 3630, 3382 (ν(NH)), 3062 (ν(CH)), 3028, 2964 (ν_{as,s}(CH₂)), 2867, 2346, 2248, 1735, 1701, 1696, 1685, 1654 (δ(NH)), 1599 (ν(CC)), 1477 (s, ν(CH)), 1452, 1424, 1330, 1313 (ν(CN)), 1262, 1200, 1152, 1095, 1066, 1027, 974, 909, 872, 808, 748 (s, ν(CH)), 735, 699 (s, ν(CH)), 669, 650

6.2.4 Umsetzung von α-Methylstyrol (9)



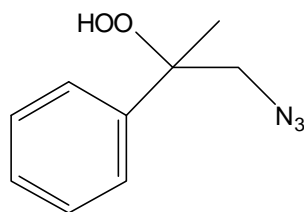
Entsprechend AAV-1 wurden 5 mmol α-Methylstyrol (9) und Rhodamin B eingesetzt (JS-[008-03], S. 38). Man erhielt 660 mg eines Öls, welches zu 13 % aus 1-Azido-2-phenyl-prop-

2-yl-hydroperoxid (10), zu 46 % aus 1-Azido-2-phenyl-propan-2-ol (11) und zu 41 % aus Acetophenon (12) bestand.

Nach AAV-2 wurden 10 mmol α -Methylstyrol (9) eingesetzt (JS-[008-09], S. 210). Man erhielt 118 mg eines Öls, welches zu 55 % aus 1-Azido-2-phenyl-prop-2-yl-hydroperoxid (10), zu 23 % aus 1-Azido-2-phenyl-propan-2-ol (11) und zu 22 % aus Acetophenon (12) bestand.

Die Auftrennung des Gemisches erfolgte über Säulenchromatographie, das verwendete Eluatiionsmittel war ein Hexan-Essigester-Gemisch (3:1).

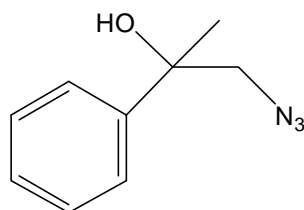
6.2.4.1 Azido-2-phenyl-prop-2-yl-hydroperoxid (JS-[008]) (10)



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)
 δ (ppm) = 1.65 (s, 3 H, CH_3), 3.55 (d, H-1, CH_2 , $J=12.9$ Hz), 3.76 (d, H-1, CH_2 , $J=12.9$ Hz), 7.26-7.5 (m, 5H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3)
 δ (ppm) = 22.1 (C-3), 56.41 (C-2), 85.1 (C-1), 124.8 (CH, C_{arom}), 127.5 (CH, C_{arom}), 128.7 (CH, C_{arom}), 141.2 (CH, C_q)

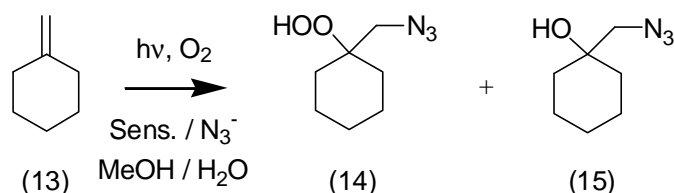
6.2.4.2 Azido-2-phenyl-propan-2-ol (JS-[008]) (11)



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)
 δ (ppm) = 1.6 (s, 3 H, CH_3), 3.41 (d, 1 H-1, CH_2 , $J=12.2$ Hz), 3.57 (d, 1 H-1, CH_2 , $J=12.1$ Hz), 7.26-7.6 (m, 5H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3)
 δ (ppm) = 27.1 (C-3), 62.05 (C-2), 74.59 (C-1), 125.36 (CH, C_{arom}), 128.11 (CH, C_{arom}), 128.45 (CH, C_{arom}), 144.54 (CH, C_q)

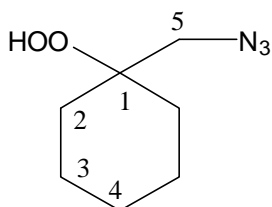
6.2.5 Umsetzung von Methylcyclohexan (13)



Entsprechend AAV-1 wurden 16.6 mmol (1.6 g) Methylcyclohexan (13) und 72 mg RDB eingesetzt (JS-[098-01], S. 269). Man erhielt 300 mg eines Öls, welches zu 82 % aus 1-Azidomethyl-cyclohexyl-hydroperoxid (14) und zu 18 % aus 1-Azidomethyl-cyclohexanol (15) bestand.

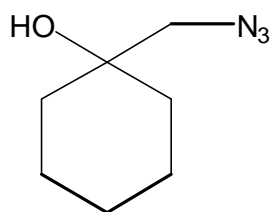
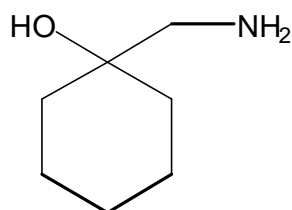
Die Auftrennung des Gemisches erfolgte über Säulenchromatographie, als Eluationsmittel wurde ein Hexan-Essigestergermisch (3:1) verwendet.

6.2.5.1 Azidomethyl-cyclohexyl-hydroperoxid (JS-[098]) (14)



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)
 δ (ppm) = 1.2 / 1.4 (m, 2 H-4), 1.2 / 1.75 (m, 2 H-2), 1.4 / 1.6 (m, 2H-3), 3.4 (s, 2 H-5)

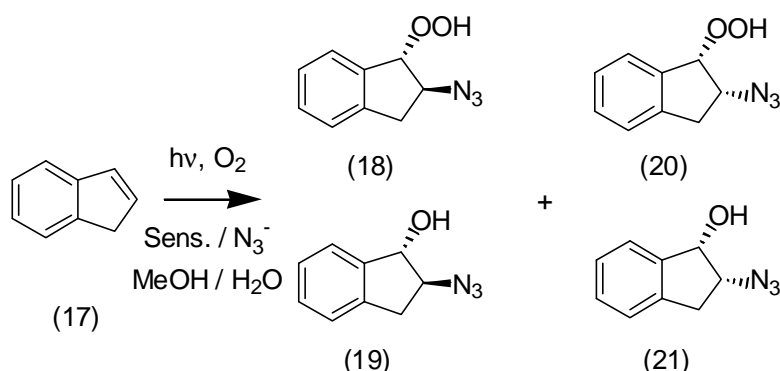
$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3)
 δ (ppm) = 21.4 (C-3), 25.5 (C-4), 30.6 (C2), 55.4 (C-5), 82.7 (C-1)

6.2.5.2 1-Azidomethyl-cyclohexanol (JS-[098])^[88] (15)**Smp.:** 68-71 °C^[88]**¹H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 1.22-1.51 (m, 2 H-4), 1.39-1.60 (m, 2 H-2), 1.43-1.59 (m, 2H-3), 3.2 (s, 2 H-5)**¹³C-NMR:** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 21.6 (C-3), 25.5 (C-4), 34.9 (C2), 61.4 (C-5), 71.8 (C-1)**6.2.5.3 1-Aminomethyl-cyclohexanol (JS-[098])^[89] (16)**

Entsprechend AAV-4 wurde 1.0 mmol (171 mg) Azidomethyl-cyclohexyl-hydroperoxid (14) eingesetzt (JS-[098-02], S. 300) . Man erhielt nach Umkristallisation aus Diethylether 0.62 mmol (80 mg, 62 %) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = δ (ppm) = 1.02-1.50 (m, 6 H, H-3 und H-4), 1.5-1.9 (m, 4 H, H-2), 1.9-2.00 (m, 2 H-5),**¹³C-NMR:** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 24.1 (C-3), 26.0 (C-4), 35.5 (C-2), 51.2 (C-5), 70.3 (C-1)

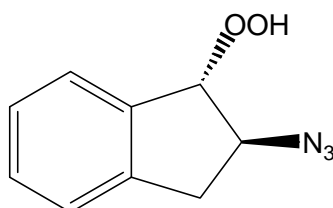
6.2.6 Umsetzung von Inden (17)



Entsprechend AAV-1 wurden 10 mmol (1.626 g) Inden (17) und 48 mg RDB eingesetzt (JS-[051-01], S. 136). Man erhielt 989 mg eines Öls, welches zu 2 % aus *trans*-2-Azido-indanylhydroperoxid (18), zu 15 % aus *trans*-2-Azido-indanol (19) und zu 5 % aus *cis*-2-Azido-indanol (21) bestand.

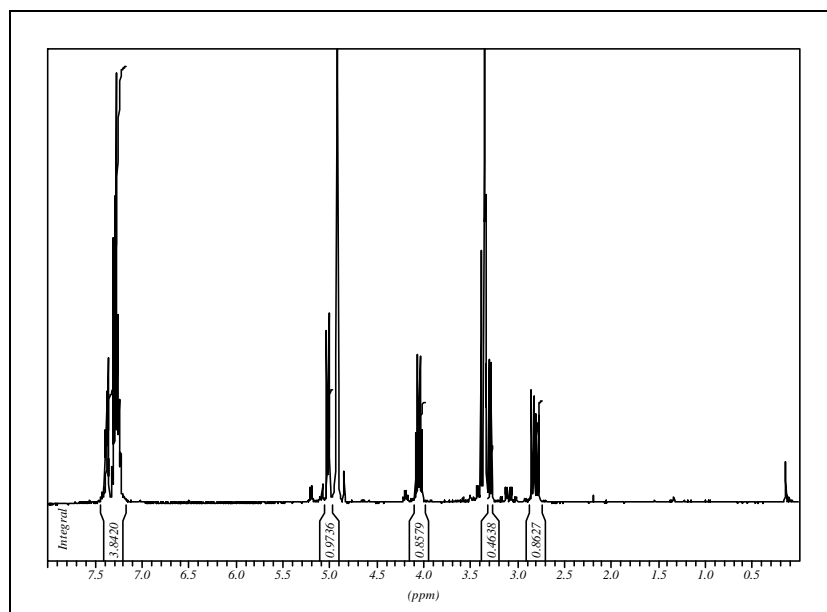
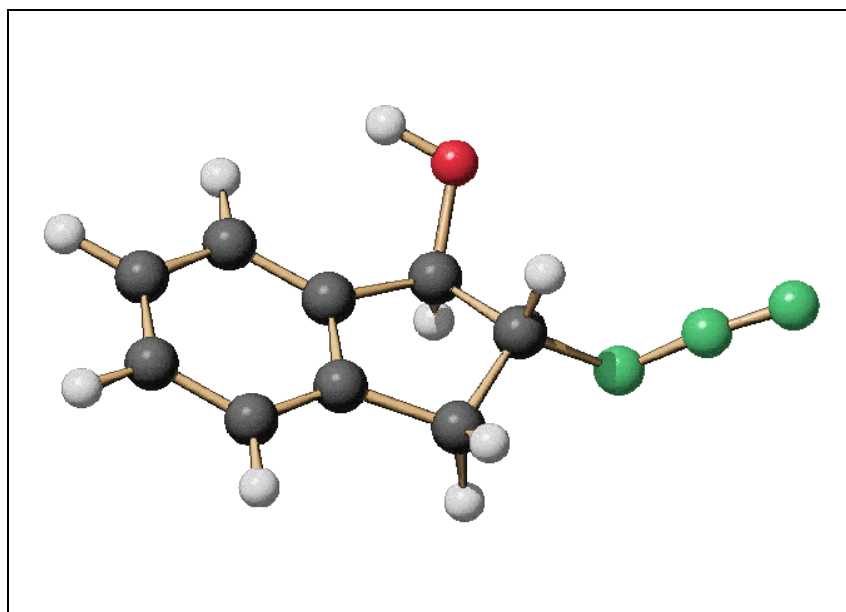
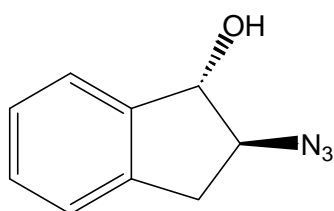
Entsprechend AAV-2 wurden 10 mmol (1.626 g) Inden (17) eingesetzt (JS-[051-05], S. 247). Man erhielt nach Reduktion entsprechend AAV-3 235 mg eines Öls, welches neben 32 % Ausgangsverbindung zu 53 % aus *trans*-2-Azido-indanol (19) und zu 15 % aus *cis*-2-Azido-indanol (21) bestand.

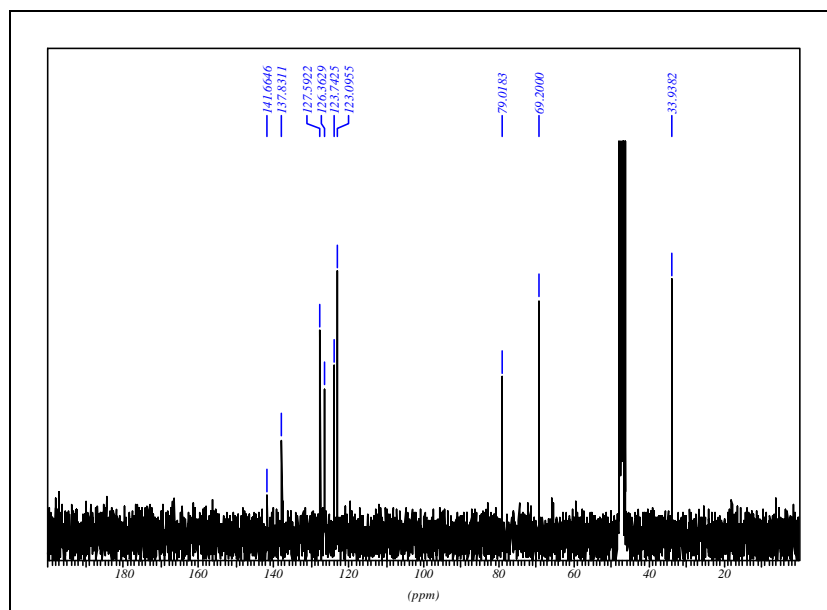
Die Auftrennung des Gemisches erfolgte über Säulenchromatographie, das verwendete Eluationsmittel war ein Hexan-Essigester gemisch (3:1).

6.2.6.1 *trans*-2-Azido-indanyl-hydroperoxid (JS-[051]) (18)

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)
 δ (ppm) = 2.9 (t, $J=6.0$ Hz, 1 H-3), 3.38 (d, $J=7.5$ Hz, 1 H-3'), 4.49 (ddd, $J=7.6, 4.9$ u. 3.5 Hz, 1 H-2), 5.41 (d, $J=3.5$ Hz, 1 H-1), 7.20-7.55 (m, 4 H_{arom.})

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)
 δ (ppm) = 32.1 (C-3), 65.6 (C-2), 90.95 (C-1), 124.3 (C-7), 125.0 (C-6), 127.3 (C-5), 129.0 (C-4), 138.9 (C-7'), 141.7 (C-3')

6.2.6.2 *trans*-2-Azido-indanol (JS-[051])^[90] (19)



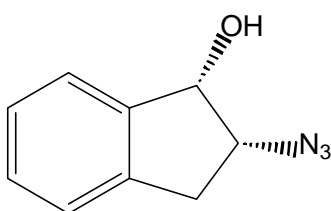
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

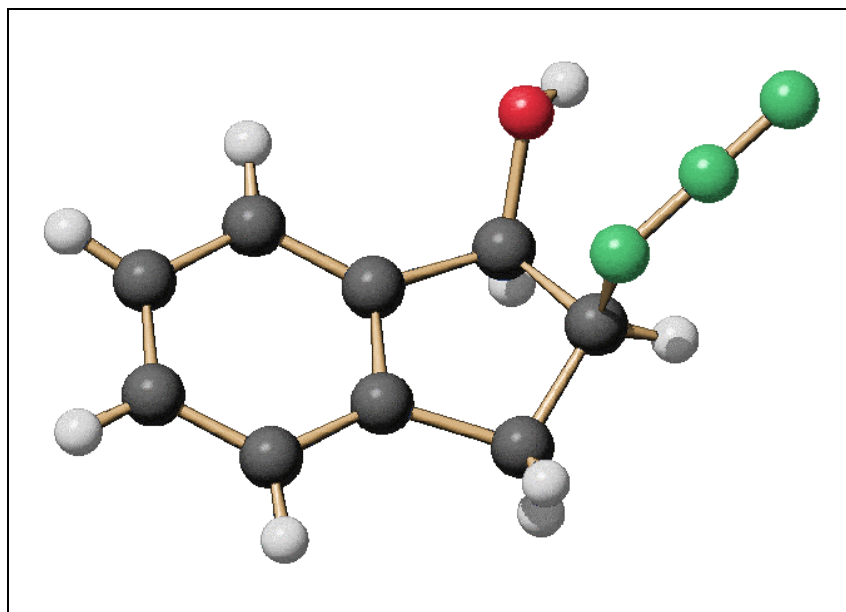
δ (ppm) = 2.75 (dd, $J=7.7$ u. 15.7 Hz, 1 H, H-3), 3.2 (dd, $J=7.6$ u. 15.7 Hz, 1 H, H-3'), 4.0 (dd, $J=7.7$ u. 13.8 Hz, 1 H, H-2), 5.08 (d, $J=6$ Hz, 1 H, H-1), 7.1-7.3 (4 H_{arom.})

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 35.1 (C-3), 69.2 (C-2), 80.3 (C-1), 123.9 (C-7), 124.9 (C-6), 127.6 (C-5), 128.9 (C-4), 138.4 (C-7'), 141.5 (C-3')

6.2.6.3 *cis*-2-Azido-indanol (JS-[051])^[91,92] (21)





Smp. : 129-130°C ^[92]

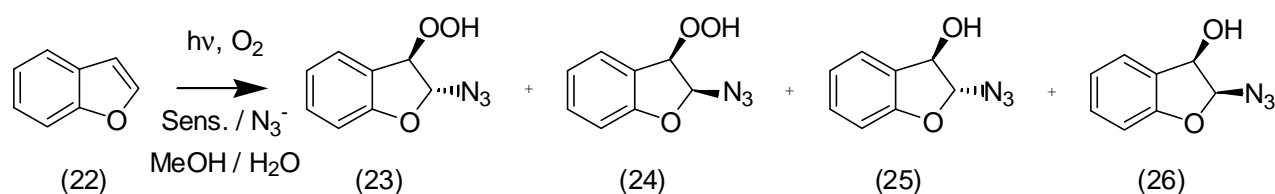
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 3.14 (d, *J*=4.6 Hz, 2 H-3), 4.3 (dt, *J*= 4.99 u. 4.97 Hz, 1 H-2), 5.14 (d, *J*=5.1 Hz, 1 H-1), 7.2-7.5 (4 H_{arom.})

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 35.2 (C-3), 65.7 (C-2), 76.4 (C-1), 124.7 (C-7), 125.1 (C-6), 127.3 (C-5), 129.0 (C-4), 139.0 (C-7'), 141.6 (C-3')

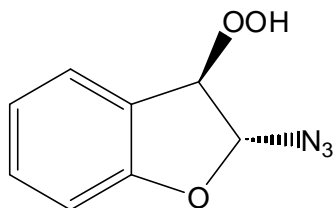
6.2.7 Umsetzung von Benzofuran (22)



Entsprechend AAV-1 wurden 10 mmol (1.182 g) Benzofuran (22) und 48 mg RDB eingesetzt (JS-[058-06], S. 290). Man erhielt 305 mg eines Öls, welches neben 76 % Ausgangsverbindung zu 5 % aus *trans*-2-Azido-2,3-dihydro-benzofuran-3-yl-hydroperoxid (23) und zu 19 % aus *trans*-2-Azido-2,3-dihydro-benzofuran-3-ol (25) bestand. Spuren von *cis*-2-Azido-2,3-dihydro-benzofuran-3-ol (24) waren erkennbar, konnten jedoch nicht in ausreichender Menge dargestellt werden.

Die Auftrennung des Gemisches erfolgte über Säulenchromatographie, das verwendete Eluatiionsmittel war ein Hexan-Essigestergergemisch (3:1).

6.2.7.1 *trans*-2-Azido-2,3-dihydro-benzofuran-3-yl-hydroperoxid (JS-[058]) (23)



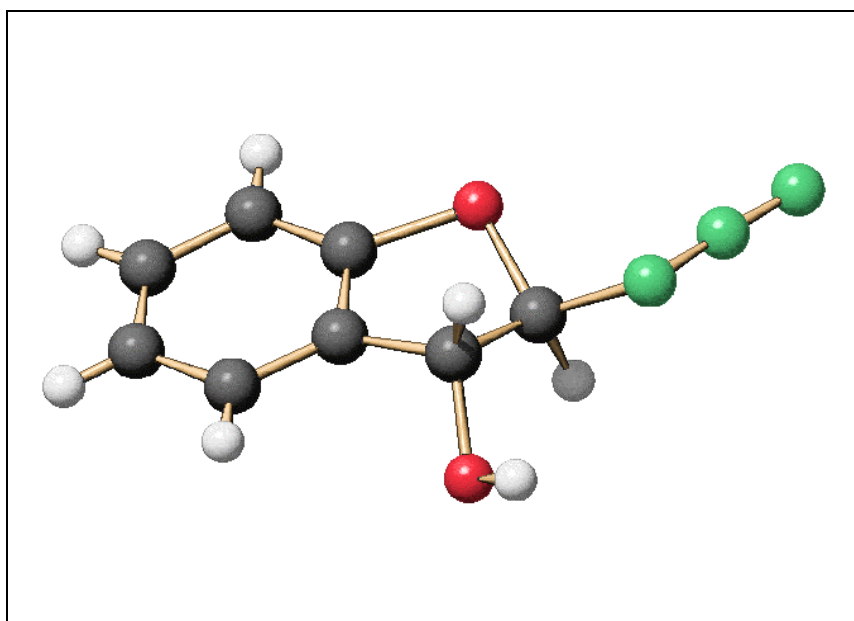
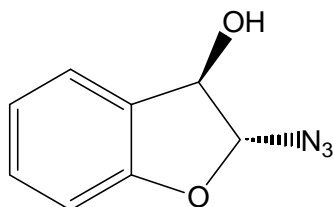
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

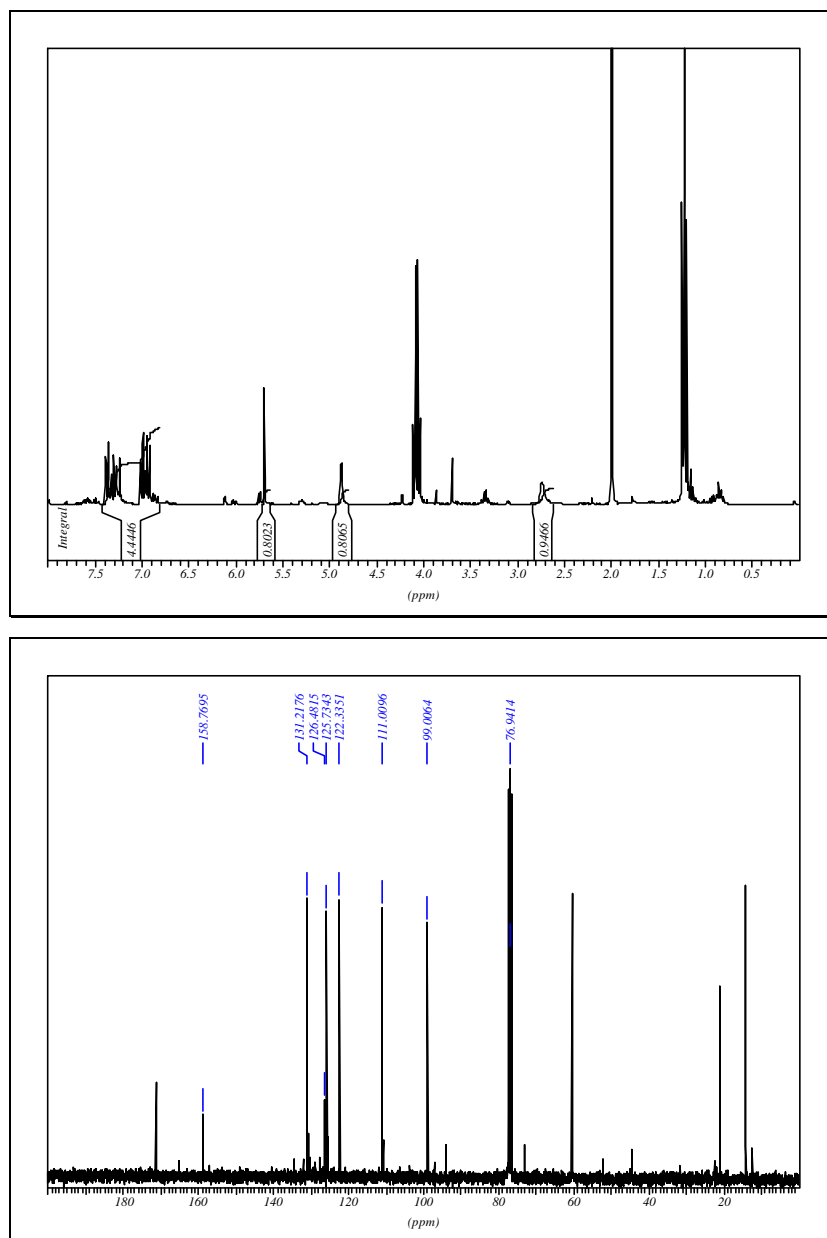
δ (ppm) = 5.20 (s, 1 H-3), 6.05 (s, 1 H-2), 7.2-7.6 (4 H_{arom})

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 93.2 (C-2), 95.0 (C-3), 111.1 (C-7), 127.6 (C-5), 128.9 (C-4), 130.0 (C-3'), 138.5 (C-6), 141.5 (C-7')

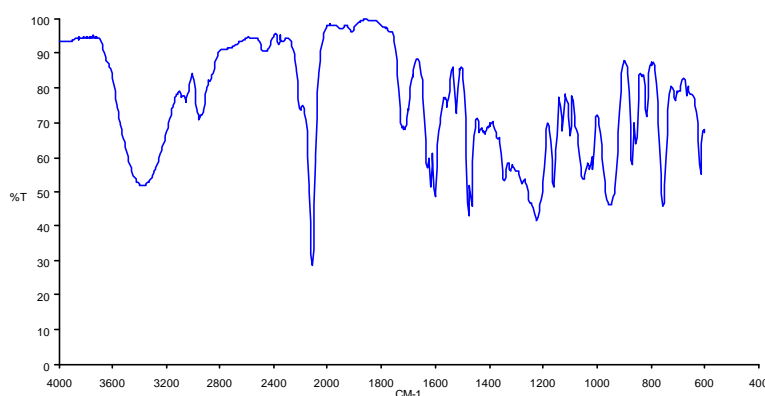
6.2.7.2 *trans*-2-Azido-2,3-dihydro-benzofuran-3-ol (JS-[058]) (25)





$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)
 δ (ppm) = 2.74 (m-broad, OH), 4.86 (s, 1 H-3), 5.69 (s, 1 H-2), 6.93 (m, 1 $\text{H}_{\text{arom}}-7$), 6.98 (m, 1 $\text{H}_{\text{arom}}-5$), 7.29 (m, 1 $\text{H}_{\text{arom}}-6$), 7.37 (m, 1 $\text{H}_{\text{arom}}-4$)

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3)
 δ (ppm) = 76.9 (C-3), 99.0 (C-2), 111.0 (C-7), 122.3 (C-5), 125.7 (C-4), 126.5 (C-3'), 131.2 (C-6), 158.8 (C-7')

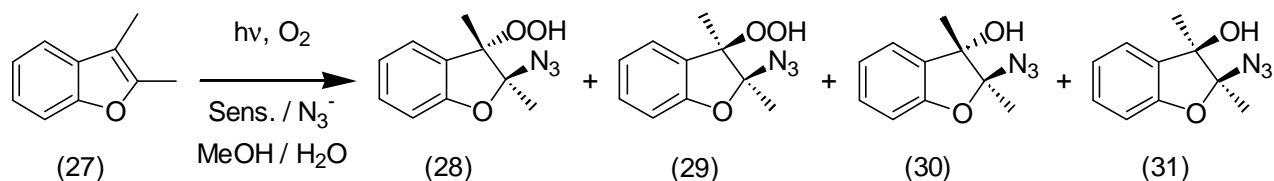


IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3382 (br, v(OH)), 2956 (v(CH)), 2113 (v_{as}(N₃)), 1717, 1616 (m, v(CH)), 1602, 1524, 1478, 1465 (s, δ (OH)), 1345, 1225 (m, v_s(N₃)), 1162, 1129, 1098, 1050, 1015, 950, 870, 854, 818, 754 (s, v(CH)), 617

CHN-Analyse:

	C	H	N
Berechnet	54.2	4.0	23.7
Gefunden	54.1	4.1	23.9

6.2.8 Umsetzung von 2,3-Dimethylbenzofuran (27)

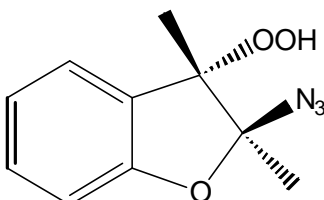


Entsprechend AAV-1 wurden 10 mmol (1.462 g) 2,3-Dimethylbenzofuran (27) und 48 mg RDB eingesetzt (JS-[067-02], S. 211). Man erhielt nach chromatographischer Aufarbeitung 303 mg eines Öls, welches zu 21 % aus *trans*-2-Azido-2,3-dimethyl-2,3-dihydro-benzofuran-3-yl-hydroperoxid (28), zu 4 % aus *cis*-2-Azido-2,3-dimethyl-2,3-dihydro-benzofuran-3-yl-hydroperoxid (29), zu 47 % aus *trans*-2-Azido-2,3-dimethyl-2,3-dihydro-benzofuran-3-ol (30) und zu 16 % aus *cis*-2-Azido-2,3-dimethyl-2,3-dihydro-benzofuran-3-ol (31) bestand.

Entsprechend AAV-2 wurden 1,4 mmol (205 mg) 2,3-Dimethylbenzofuran (27) eingesetzt (JS-[067-04], S. 249). Man erhielt 108 mg eines Öls, welches zu 5 % aus *trans*-2-Azido-2,3-dimethyl-2,3-dihydro-benzofuran-3-yl-hydroperoxid (28) und zu 5 % aus *trans*-2-Azido-2,3-dimethyl-2,3-dihydro-benzofuran-3-ol (30) bestand.

Die Auftrennung des Gemisches erfolgte über Säulenchromatographie, das verwendete Eluatiionsmittel war ein Hexan-Essigester-Gemisch (3:1).

6.2.8.1 *trans*-2-Azido-2,3-dimethyl-2,3-dihydro-benzofuran-3-yl-hydroperoxid (JS-[067]) (28)



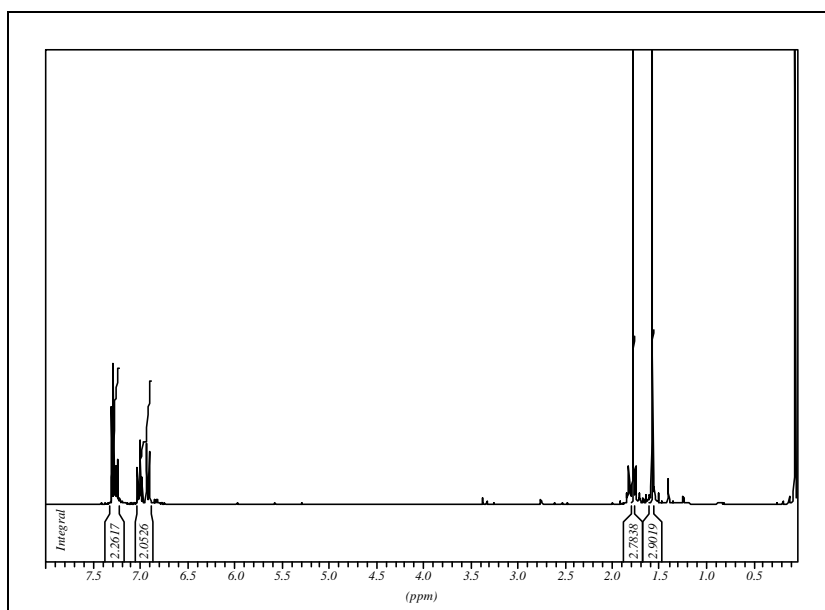
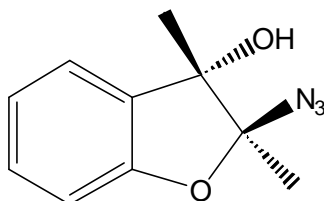
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

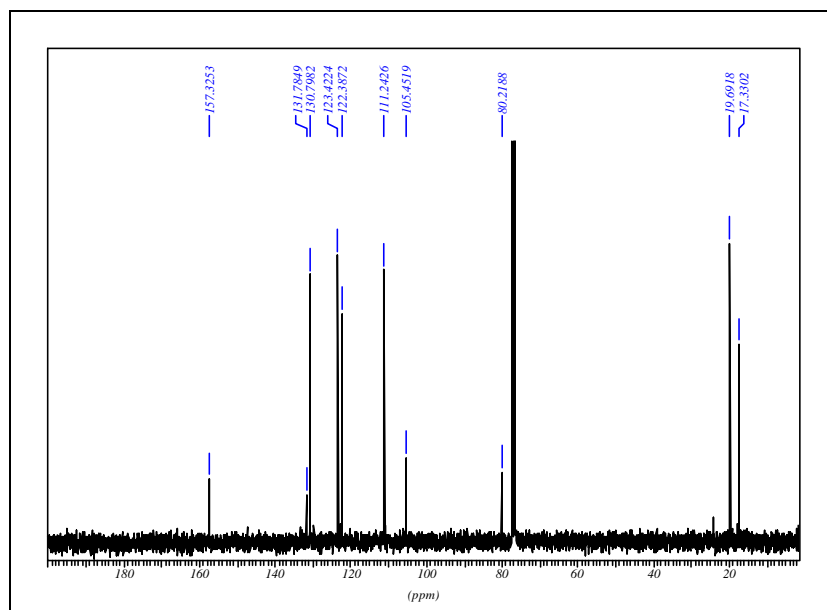
δ (ppm) = 1.59 (s, CH₃-3), 1.86 (s, CH₃-2), 6.9 – 7.38 (m, 4 H_{arom.})

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 16.17 (CH₃-3), 17.40 (CH₃-2), 91.03 (C-3), 104.09 (C-2), 111.1 (C-7), 122.3 (C-4), 122.6 (C-5), 126.76 (C-3'), 131.2 (C-6), 158.9 (C-7')

6.2.8.2 *trans*-2-Azido-2,3-dimethyl-2,3-dihydro-benzofuran-3-ol (JS-[067]) (30)





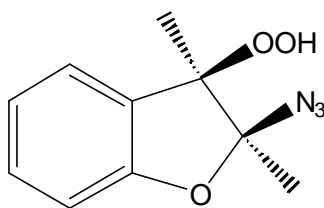
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 1.56 (s, CH₃-3), 1.76 (s, CH₃-2), 6.91 – 7.28 (m, 4 H_{arom.})

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 17.26 (CH₃-2), 19.64 (CH₃-3), 80.18 (C-3), 105.40 (C-2), 111.15 (C-7), 122.32 (C-5), 123.43 (C-4), 130.71 (C-6), 131.71 (C-3'), 157.27 (C-7')

6.2.8.3 *cis*-2-Azido-2,3-dimethyl-2,3-dihydro-benzofuran-3-yl-hydroperoxid (JS-[067]) (29)

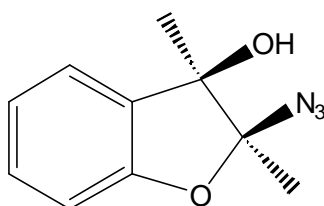


¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

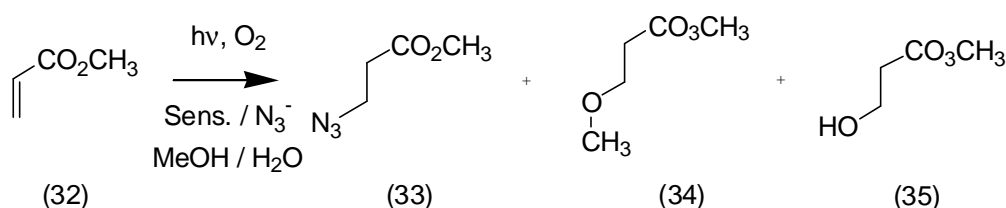
δ (ppm) = 1.46 (s, CH₃-3), 1.68 (s, CH₃-2), 6.9 – 7.3 (m, 4 H_{arom.})

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 18.3 (CH₃-2), 21.4 (CH₃-3), 90.1 (C-3), 104.8 (C-2), 110.8 (C-7), 121.0 (C-5), 123.2 (C-4), 130.9 (C-6), 129.7 (C-3'), 156.4 (C-7')

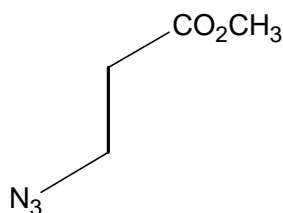
6.2.8.4 *cis*-2-Azido-2,3-dimethyl-2,3-dihydro-benzofuran-3-ol (JS-[067]) (31)¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)δ (ppm) = 1.39 (s, CH₃-3), 1.74 (s, CH₃-2), 6.91 – 7.28 (m, 4 H_{arom.})¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)δ (ppm) = 17.80 (CH₃-2), 24.05 (CH₃-3), 80.98 (C-3), 104.41 (C-2), 110.91 (C-7), 122.63 (C-5), 124.82 (C-4), 129.57 (C-6), 133.03 (C-3'), 155.71 (C-7')

6.2.9 Umsetzung von Acrylsäuremethylester (32)



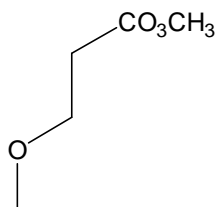
Entsprechend AAV-1 wurden 10 mmol (861 mg) Acrylsäuremethylester (32) und RDB eingesetzt (JS-[035-03], S. 109). Man erhielt 175 mg eines Öls, welches zu 46 % aus 3-Azido-propansäuremethylester (33) und zu 28 % aus 3-Methoxy-propansäuremethylester (34) bestand.

Die Auftrennung des Gemisches erfolgte über Säulenchromatographie, das verwendete Elutionsmittel war ein Hexan-Essigester-Gemisch (3:1).

6.2.9.1 3-Azido-propansäuremethylester (JS-[035])^[93] (33)¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)δ (ppm) = 2.56 (t, *J*=6.5 Hz, 2 H-2), 3.55 (t, *J*=6.5 Hz, 2 H-3), 3.7 (s, O-CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3)
 δ (ppm) = 33.72 (C-2), 46.75 (C-3), 51.95 (O- CH_3), 171.06 (C-1)

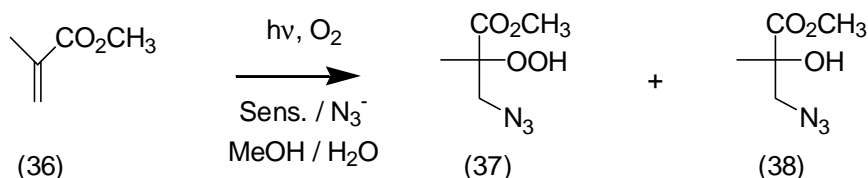
6.2.9.2 3-Methoxy-propansäuremethylester (JS-[035]) (34)



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)
 δ (ppm) = 2.56 (t, $J=6.3$ Hz, 2H-2), 3.63 (t, $J=6.3$ Hz, 2 H-3), 3.31 (s, O- CH_3),
 3.67 (s, $\text{CO}_2\text{-CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3)
 δ (ppm) = 34.8 (C-2), 51.67 (CO_2CH_3), 53.6 (O CH_3), 67.5 (C-3), 172.0 (C-1)

6.2.10 Umsetzung von Methacrylsäuremethylester (36)



Entsprechend AAV-1 wurden 10 mmol (1.001 g) Methacrylsäuremethylester (36) (frisch destilliert) und Rhodamin B eingesetzt (JS-[016-03], S. 88). Man erhielt 400 mg eines Öls, welches zu 53 % aus 3-Azido-2-hydroperoxy-2-methyl-propansäuremethylester (37), zu 47 % aus 3-Azido-2-hydroxy-2-methyl-propansäuremethylester (38) bestand.

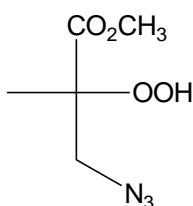
Entsprechend AAV-1 wurden 10 mmol Methacrylsäuremethylester (1.001 g) (36) (frisch destilliert) und DCA eingesetzt (JS-[040-02], S. 113). Man erhielt 73 mg eines Öls, welches zu 39 % aus 3-Azido-2-hydroperoxy-2-methyl-propansäuremethylester (37), zu 61 % aus 3-Azido-2-hydroxy-2-methyl-propansäuremethylester (38) bestand.

Entsprechend AAV-2 wurden 10 mmol Methacrylsäuremethylester (1.001 g) (36) (frisch destilliert) eingesetzt (JS-[016-06], S. 202). Man erhielt 45 mg eines Öls, welches zu 54 % aus 3-

Azido-2-hydroperoxy-2-methyl-propansäuremethylester (37), zu 46 % aus 3-Azido-2-hydroxy-2-methyl-propansäuremethylester (38) bestand.

Die Auftrennung des Gemisches erfolgte über Säulenchromatographie, das verwendete Eluatiionsmittel war ein Hexan-Essigestergergemisch (3:1).

6.2.10.1 3-Azido-2-hydroperoxy-2-methyl-propansäuremethylester (JS-[16], JS-[40]) (37)



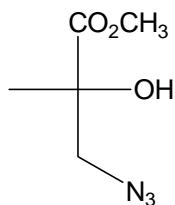
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

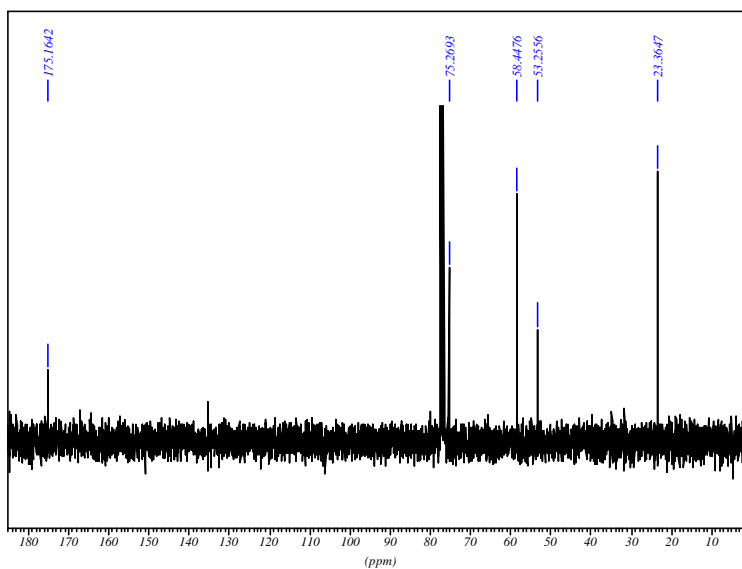
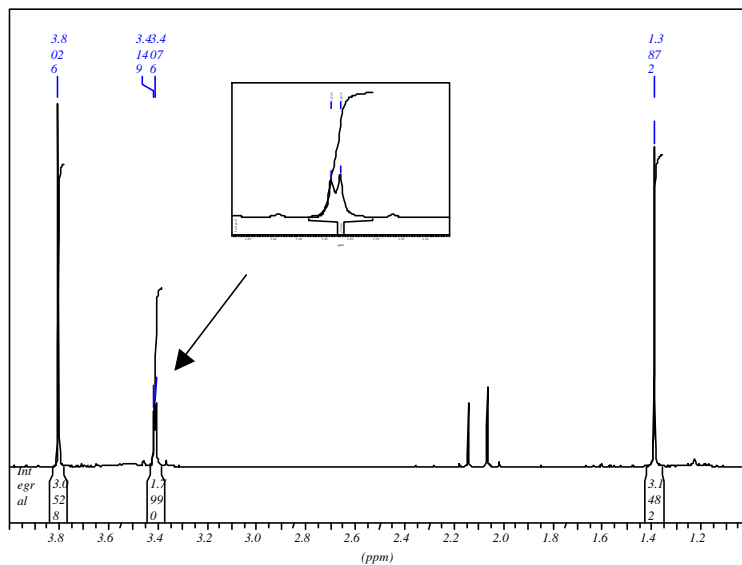
δ (ppm) = 1.43 (s, 3H, CH₃-2), 3.34 (1 H, CH₂-3), 3.37 (1 H, CH₂-3), 3.79 (s, 3 H, CH₃-CO)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 18.76 (HO-C-CH₃), 52.66 (CO-CH₃), 57.89 (N₃-CH₂), 85.46 (C-2), 172.16 (C-1)

6.2.10.2 3-Azido-2-hydroxy-2-methyl-propansäuremethylester (JS-[016], JS-[040]) (38)



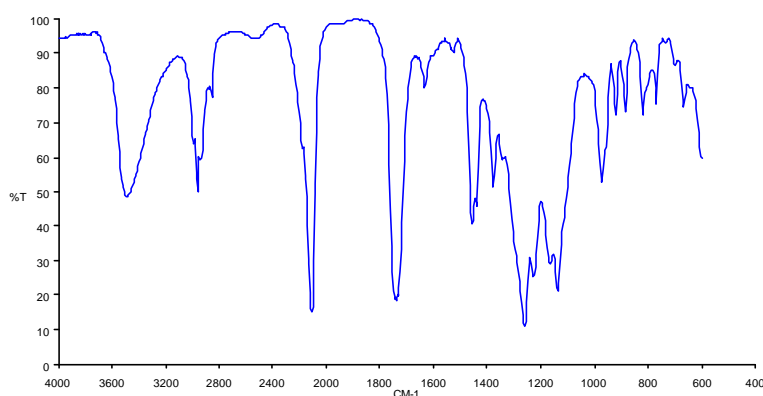


1H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 1.39 (s, 3H, CH₃-2), 3.41 (1 H, CH₂-3), 3.80 (s, 3 H, CH₃-CO)

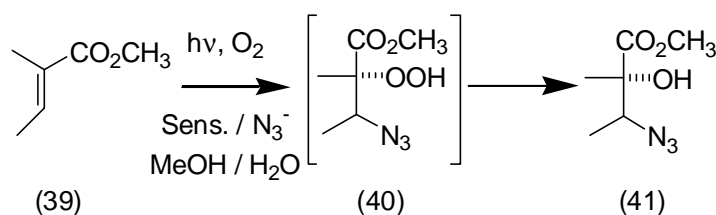
13C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 23.36 (HO-C-CH₃), 53.26 (CO-CH₃), 58.45 (N₃-CH₂), 75.27 (C-2), 175.16 (C-1)



IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3492 (br, $\nu(\text{OH})$), 2958 ($\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_2)$), 2851 ($\nu(\text{CH}_3)$), 2104 ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$), 1738 ($\nu(\text{CO})$), 1631, 1524, 1455 (s, $\delta(\text{CH})$), 1439, 1377, 1260 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$), 1227, 1166, 1137, 974, 921, 884, 819, 769, 669

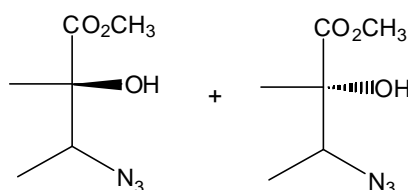
6.2.11 Umsetzung von Tiglinsäuremethylester (39)



Entsprechend AAV-1 wurden 10 mmol (1.142 g) Tiglinsäuremethylester (39) und Rhodamin B eingesetzt (JS-[014-13], S. 119). Man erhielt 257 mg eines Öls, welches im Verhältnis von 52 : 48 aus den beiden Diastereoisomeren des 3-Azido-2-hydroxy-2-methyl-butansäuremethylester (41) bestand.

Die Auftrennung der isomeren Azidoalkohole von der Reaktionsmischung erfolgte über Säulenchromatographie, das verwendete Eluationsmittel war ein Hexan-Essigestergermisch (3:1).

6.2.11.1 3-Azido-2-hydroxy-2-methyl-butansäuremethylester (JS-[014]) (41 a/b)



Diastereomerengemisch:

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 1.23 (d, *J*=6.8 Hz, 3 H, CH₃-3), 1.43 (s, 3 H, CH₃-2), 3.46 (q, *J*= 6.7 Hz, 1 H-3), 3.78 (s, 3 H, CH₃-O)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 13.86 (N₃-C-CH₃), 23.14 (HO-C-CH₃), 53.12 (O-CH₃), 62.29 (C-3), 77.34 (C-2), 175.13 (C-1)

Und:

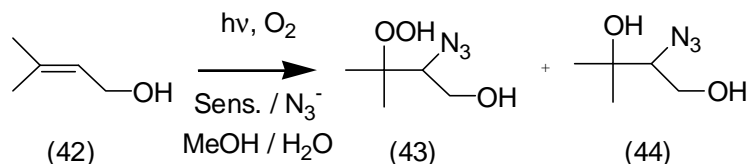
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 1.30 (s, 3 H, CH₃-2), 1.34 (d, *J*=6.6 Hz, CH₃-3), 3.57 (q, *J*= 6.7 Hz, 1 H-3), 3.79 (s, 3 H, CH₃-O)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 11.96 (N₃-C-CH₃), 22.41 (HO-C-CH₃), 53.12 (O-CH₃), 61.89 (C-3), 76.85 (C-2), 175.76 (C-1)

6.2.12 Umsetzung von 3-Methyl-2-butenol (Prenol) (42)

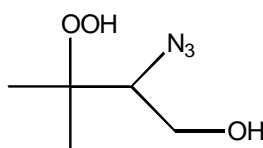


Entsprechend AAV-1 wurden 10 mmol 3-Methyl-2-butenol (42) (832 mg, Prenol) und RDB eingesetzt (JS-[028-06], S. 134). Man erhielt 335 mg eines Öls, welches zu 76 % aus 2-Azido-3-hydroperoxy-3-methylbutanol (43) und zu 24 % aus 2-Azido-3-methylbutan-1,3-diol (44) bestand.

Entsprechend AAV-1 wurden 10 mmol (832 mg, Prenol) 3-Methyl-2-butenol (42) und DCA eingesetzt (JS-[028-05b], S. 132). Man erhielt 445 mg eines Öls, welches zu 83 % aus Ausgangsverbindung, zu 9 % aus 2-Azido-3-hydroperoxy-3-methylbutanol (43) und zu 8 % aus 2-Azido-3-methylbutan-1,3-diol (44) bestand.

Die Auftrennung des Gemisches erfolgte über Säulenchromatographie, das verwendete Eluationsmittel war ein Hexan-Essigestergermisch (3:1).

6.2.12.1 2-Azido-3-hydroperoxy-3-methyl-butanol (JS-[028]) (43)



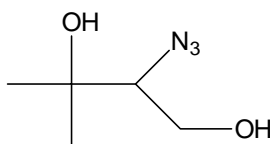
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 1.19 (s, 3H, CH₃-C-OOH), 1.25 (s, 3H, CH₃-C-OOH), 3.55 (m, 1 H, CH-N₃), 3.85 (m, 2 H, CH₂-OH)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 21.1 (CH₃-C-OOH), 21.6 (CH₃-C-OOH), 61.9 (CH₂-OH), 68.1 (C-2), 83.6 (C-3)

6.2.12.2 2-Azido-3-methylbutan-1,3-diol (JS-[028]) (44)

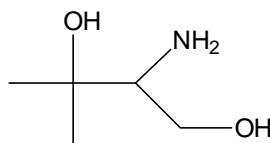


¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 1.23 (s, 3H, CH₃-C-OOH), 1.27 (s, 3H, CH₃-C-OOH), 3.35 (m, 1 H, CH-N₃), 3.85 (m, 2 H, CH₂-OH)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 26.4 (CH₃-C-OH), 26.6 (CH₃-C-OH), 62.5 (CH₂-OH), 71.3 (C-2), 73.0 (C-3)

6.2.12.3 2-Amino-3-methylbutan-1,3-diol (JS-[028])^[94] (45)

Entsprechend AAV-4 wurden 5 mmol (596 mg) 2-Azido-3-hydroperoxy-3-methyl-butanol (43) eingesetzt (JS-[028-11], S. 298). Man erhielt nach einer Kugelrohrdestillation bei 130°C (0.1 Torr) und nachfolgender Umkristallation aus Diethylether 3.31 mmol (480 mg, 66 %) eines farblosen Feststoffes.

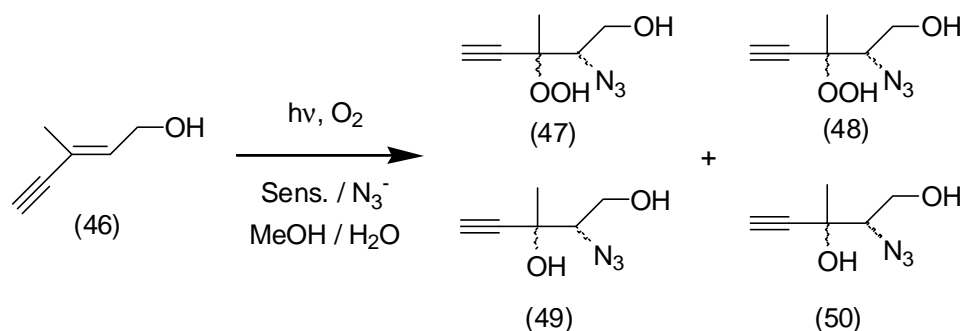
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 1.14 (s, 3H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-OOH}$), 1.16 (s, 3H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-OOH}$), 3.52 (m, 1 H, CH-N_3), 3.83 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$)

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 27.0 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-OH}$), 29.4 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-OH}$), 63.5 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 59.8 (C-2), 71.7 (C-3)

6.2.13 Umsetzung von (E)-3-Ethynyl-but-2-enol (46)

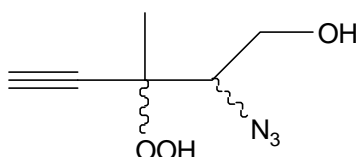


Entsprechend AAV-1 wurden 5 mmol (481 mg) (E)-3-Ethynyl-but-2-enol (46) und 48 mg RDB eingesetzt (JS-[070-01], S. 181). Man erhielt 524 mg eines Öls, welches zu 11 % aus den diastereoisomeren 2-Azido-3-hydroperoxy-3-methyl-pent-4-in-1-olen (47 + 48) und zu 6 % aus den diastereoisomeren 2-Azido-3-methyl-pent-4-in-1,3-diolen (49 + 50) bestand.

Entsprechend AAV-2 wurden 10 mmol (962 mg) (E)-3-Ethynyl-but-2-enol (46) eingesetzt (JS-[070-02], S. 246). Man erhielt 620 mg eines Öls, welches nach der Reduktion nach AAV-3 zu jeweils 2 % aus den diastereoisomeren 2-Azido-3-methyl-pent-4-in-1,3-diolen (49 + 50) bestand.

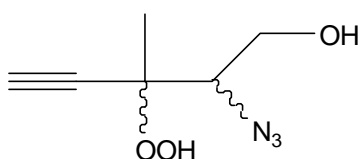
Die Auftrennung des Gemisches erfolgte über Säulenchromatographie, das verwendete Eluatiionsmittel war ein Hexan-Essigester-gemisch (3:1).

6.2.13.1 2-Azido-3-hydroperoxy-3-methyl-pent-4-in-ol (JS-[070]) (47)



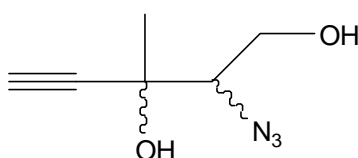
- ¹H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃)
δ (ppm) = 1.42 (s, CH₃), 2.65 (s, 1 H-5), 3.57 (dd, *J*=11.3 u. 8.5 Hz, 1 H-1),
3.94 (dd, *J*=11.6 u. 3.3 Hz, 1 H-1), 4.12 (dd, *J*=8.1 u. 3.3 Hz, 1 H-2)
- ¹³C-NMR:** (75 MHz, CDCl₃)
δ (ppm) = 20.1 (CH₃), 62.0 (C-1), 66.5 (C-2), 76.1 (C-5), 80.8 (C-3), 81,3 (C-4)

6.2.13.2 2-Azido-3-hydroperoxy-3-methyl-pent-4-in-1-ol (JS-[070]) (48)



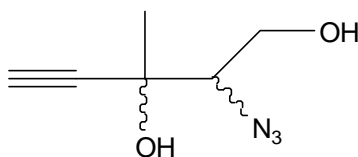
- ¹H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃)
δ (ppm) = 1.46 (s, CH₃), 2.64 (s, 1 H-5), 3.71 (dd, *J*=10.5 u. 6.8 Hz, 1 H-1),
3.89 (dd, *J*=13.5 u. 4.1 Hz, 1 H-2), 3.93 (dd, *J*=13.4 u. 2.9 Hz, 1 H-1)
- ¹³C-NMR:** (75 MHz, CDCl₃)
δ (ppm) = 21.0 (CH₃), 61.3 (C-1), 67.4 (C-2), 75.4 (C-5), 81.0 (C-3), 81,8 (C-4)

6.2.13.3 2-Azido-3-methyl-pent-4-in-1,3-diol (JS-[070]) (49)



- ¹H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃)
δ (ppm) = 1.52 (s, CH₃), 2.56 (s, 1 H-5), 3.54 (dd, *J*= 7.0 u. 4.8 Hz, 1 H-2),
3.76 (dd, *J*=11.4 u. 7.2 Hz, 1 H-1), 4.03 (dd, *J*=11.4 u. 5.0 Hz, 1 H-1)
- ¹³C-NMR:** (75 MHz, CDCl₃)
δ (ppm) = 26.6 (CH₃), 66.2 (C-1), 69.7 (C-2), 69.9 (C-3), 73.9 (C-5), 84,4 (C-4)

6.2.13.4 2-Azido-3-methyl-pent-4-in-1,3-diol (JS-[070]) (50)

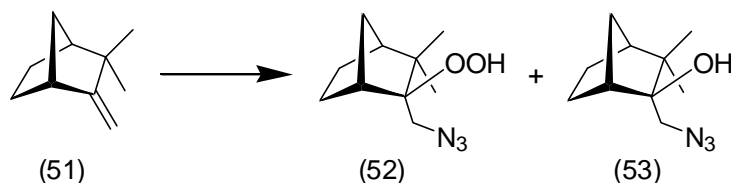


¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 1.53 (s, CH₃), 2.57 (s, 1 H-5), 3.44 (t, *J* = 5.3 Hz, 1 H-2), 4.0 (d, *J* = 5.3 Hz, 2 H-1)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 26.8 (CH₃), 62.7 (C-1), 69.8 (C-2), 69.6 (C-3), 73.9 (C-5), 84,3 (C-4)

6.2.14 Umsetzung von (-)-Camphen[‡] (51)

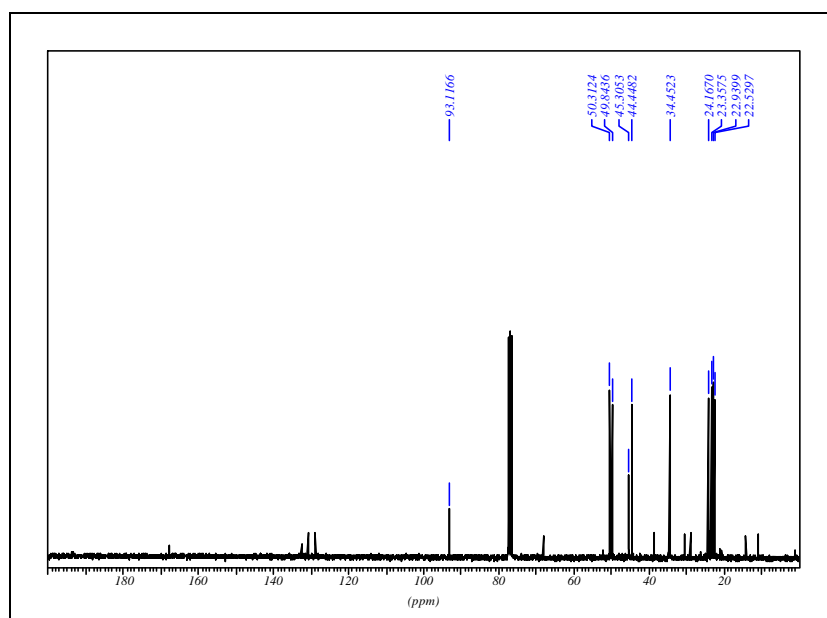
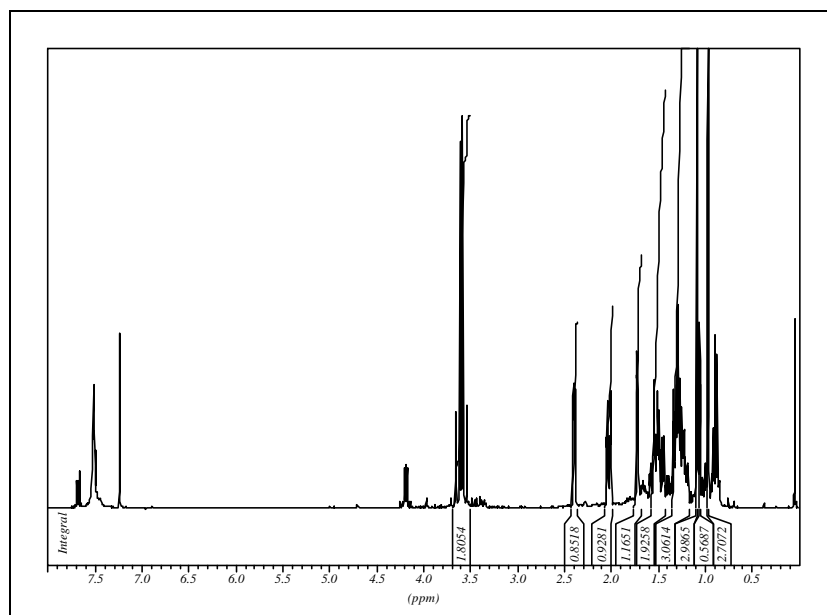
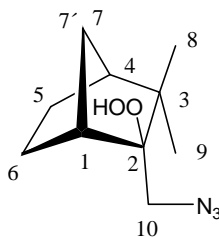
Entsprechend AAV-1 wurden 10 mmol (1.362 g) (-)-Camphen (51) und 48 mg RDB eingesetzt (JS-[078-03], S. 292). Man erhielt 570 mg eines Öls, welches zu 92 % aus (1S,2S,4R)/(1R,2R,4S)-Azidomethyl-3,3-dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl-hydroperoxid (52) und zu 8 % aus (1S,2S,4R)/(1R,2R,4S)-Azidomethyl-3,3-dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol (53) bestand.

Entsprechend AAV-2 wurden 5 mmol (681 mg) (-)-Camphen (51) eingesetzt (JS-[078-01], S. 253). Man erhielt 130 mg eines Öls, welches zu 76 % aus (1S,2S,4R)/(1R,2R,4S)-Azidomethyl-3,3-dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl-hydroperoxid (52) und zu 24 % aus (1S,2S,4R)/(1R,2R,4S)-Azidomethyl-3,3-dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol (53) bestand.

Die Auftrennung des Gemisches erfolgte über Säulenchromatographie oder über ein Chromatotron, das verwendete Eluationsmittel war in beiden Fällen ein Hexan-Essigestergermisch (3:1).

[‡] Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist bei dieser graphischen Darstellung das (+)-Camphen benutzt worden, da so die relevante Doppelbindung im Vordergrund steht. Verwendet wurde aber, entgegen der schematischen Darstellung, ausschließlich das (-)-Camphen

6.2.14.1.1 (1S,2S,4R)/(1R,2R,4S)-Azidomethyl-3,3-dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl-hydroperoxid (JS-[087]) (52)

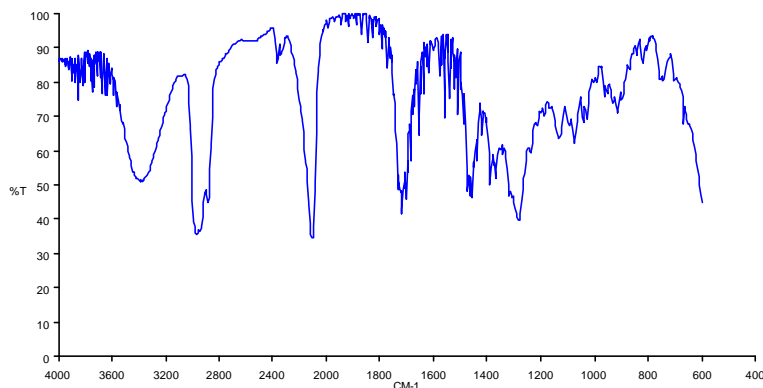


¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 0.96 (s, 3 H-9), 1.07 (m, 1 H-7'), 1.1-1.6 (m, 4 H-5 u. H-6), 1.08 (s, 3 H-8), 1.71 (m, 1 H-4), 2.02 (m, 1 H-7), 2.39 (m, 1 H-1), 3.56 (d, $J=13.3$, 1 H-10), 3.63 (d, $J=13.3$, 1 H-10)

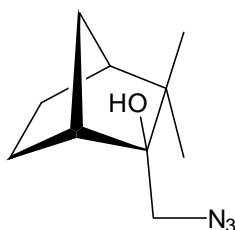
$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 22.5 (C-9), 22.9 (C-6), 23.4 (C-5), 24.2 (C-8), 34.4 (C-7), 44.4 (C-1), 45.3 (C-3), 49.8 (C-10), 50.3 (C-4), 93.0 (C-2)



IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3853, 3838, 3821, 3801, 3744, 3735, 3712, 3689, 3675, 3648, 3629, 3384 (br, $\nu(\text{OH})$), 2966 (m, $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_2)$), 2882 ($\nu(\text{CH})$), 2360, 2101 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$), 1844, 1772, 1733, 1717, 1700, 1684, 1675, 1653, 1647, 1635, 1616, 1576, 1569, 1559, 1539, 1533, 1521, 1506, 1490 und 1472 (s, $\delta(\text{CH})$), 1464, 1456 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1436, 1419, 1387 und 1368 (s, $\delta(\text{CH}_3)$), 1283 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$), 1134, 1074, 1042, 914, 820, 742

6.2.14.2 (1R,2S,4S)/(1S,2R,4R)-2-Azidomethyl-3,3-dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol (JS-[087]) (53)



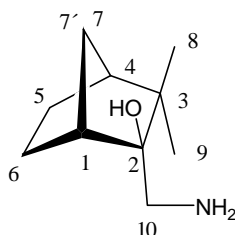
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 0.91 (s, 3 H-9), 1.10 (m, 1 H-7'), 1.00 (s, 3 H-8), 1.1-1.6 (m, 4 H-5 u. H-6), 1.73 (m, 1 H-4), 2.03 (m, 1 H-7), 2.09 (m, 1 H-1), 3.41 (d, $J=12.3$, 1 H-10), 3.50 (d, $J=12.3$, 1 H-10)

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 22.1 (C-9), 22.9 (C-6), 23.6 (C-5), 25.0 (C-8), 34.4 (C-7), 48.3 (C-1), 44.0 (C-3), 55.6 (C-10), 49.6 (C-4), 81.6 (C-2)

6.2.15 (1S,2S,4R)/(1R,2R,4S)-Aminomethyl-3,3-dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol (JS-[087]) (54)



Entsprechend AAV-4 wurden 1.3 mmol (177 mg) (1S,2S,4R)/(1R,2R,4S)-Azidomethyl-3,3-dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl-hydroperoxid (52) eingesetzt (JS-[087-04], S. 295). Man erhielt nach einer Kugelrohrdestillation (200°C / 0.1 Torr) 0.41 mmol (70 mg, 32 %) eines farblosen Öls.

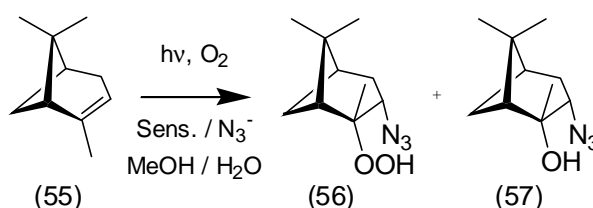
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 0.87 (s, 3 H-9), 0.98 (s, 3 H-8), 1.07 (m, 1 H-7'), 1.23 (m, 1 H-5), 1.28 (m, 1 H-5), 1.34 (m, 1 H-6), 1.38 (m, 1 H-6), 1.70 (m, 1 H-4), 1.99 (m, 1 H-1), 2.04 (m, 1 H-7), 2.64 (d, *J*=12.9, 1 H-10), 2.85 (d, *J*=12.9, 1 H-10)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 22.14 (C-9), 22.61 (C-6), 23.85 (C-5), 25.58 (C-8), 34.68 (C-7), 43.49 (C-3), 43.83 (C-10), 47.55 (C-1), 49.76 (C-4), 80.29 (C-2)

6.2.16 Umsetzung von (-)-α-Pinen (55)



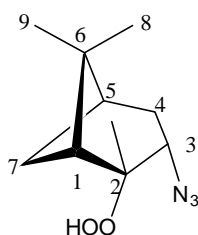
Entsprechend AAV-1 wurden 5 mmol (-)-α-Pinen (55) und Rhodamin B eingesetzt (JS-[010-05], S. 36). Man erhielt 605 mg eines Öls, welches zu 79 % aus (2R,3S)/(2S,3S)-3-Azido-2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-yl-hydroperoxid (56), zu 20 % aus (2R,3S)/(2S,3S)-3-Azido-2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1] heptan-2-ol (57) und zu 1 % aus einer weiteren, nicht isolierten Nebenverbindung bestand.

Nach AAV-2 wurden 10 mmol α-Pinen (55) eingesetzt (JS-[010-25], S. 237). Man erhielt 200 mg eines Öls, welches zu 62 % aus (2R,3S)/(2S,3S)-3-Azido-2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-yl-hydroperoxid (56), zu 25 % aus (2R,3S)/(2S,3S)-3-Azido-2,6,6-

trimethyl-bicyclo [3.1.1] heptan-2-ol (57) und zu 10 % aus einer weiteren, nicht isolierten Nebenverbindung bestand.

Die Auftrennung des Gemisches erfolgte über Säulenchromatographie an Kieselgel, das verwendete Eluationsmittel war ein Hexan-Essigestergermisch (3:1).

6.2.16.1 (2R,3S)/(2S,3S)-3-Azido-2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-yl-hydroperoxid (JS-[010], THM-78) (56)



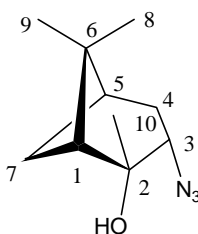
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

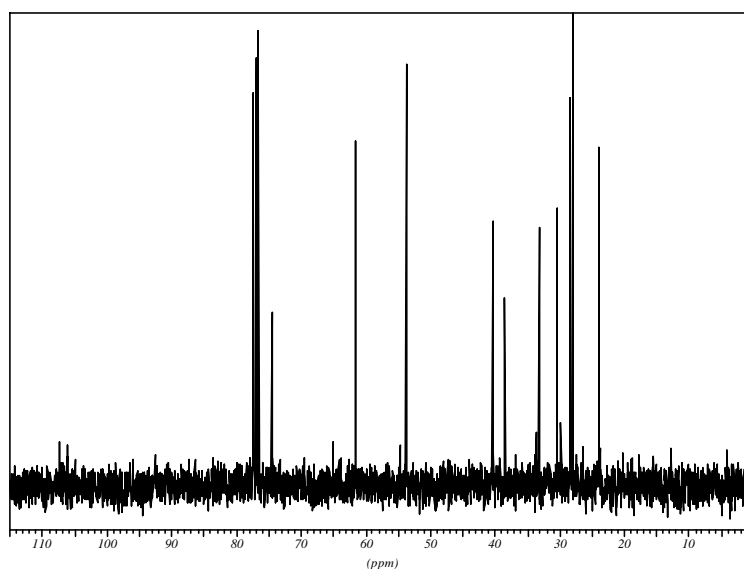
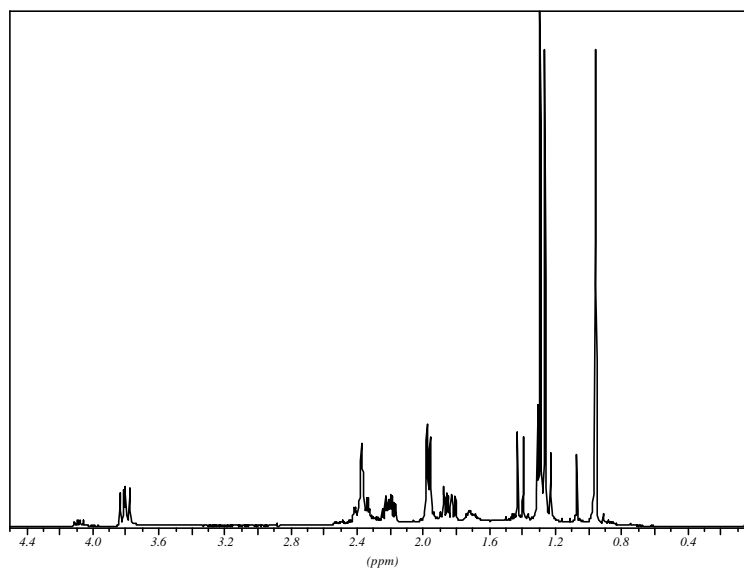
δ (ppm) = 0.95 (s, 3 H-8, CH₃), 1.28 (s, 3 H-9, CH₃), 1.28 (m, 1 H-7), 1.44 (s, 3 H-10), 1.90 (m, *J*=2.4 Hz, 1 H-4), 1.98 (m, 1 H-5), 2.09 (t, *J*= 5.8 Hz, 1 H-1), 2.19 (m, *J*=2.4 Hz, 1 H-7'), 2.38 (m, *J*= 2.4 Hz, 1 H-4'), 3.91 (dd, *J*=2.9, 6.7 Hz, 1 H-3), 8.2 (br s, 1 H, OOH)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 23.7 (C-8), 24.2 (C-10), 27.1 (C-7), 27.9 (C-9), 33.1 (C-4), 39.1 (C-6), 40.0 (C-5), 51.2 (C-1), 61.2 (C-3), 85.3 (C-2)

6.2.16.2 (2R,3S)/(2S,3S)-3-Azido-2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (JS-[010], THM-69,70,126) (57)





¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 0.94 (s, 3 H-8, CH₃), 1.25 (s, 3 H-9, CH₃), 1.28 (s, 1 H-10), 1.41 (m, 1 H, $J=10.6$ Hz), 1.83 (m, $J=1.6, 6.9$ Hz, 1 H), 1.94 (m, 1 H), 1.96 (m, 1 H), 2.15 (m, 1 H), 2.35 (m, 1 H), 2.40 (m, 1 H), 3.79 (dd, $J=7.9, 9.8$ Hz, 1 H-2)

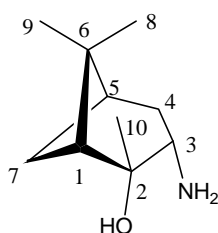
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 23.8 (C-8), 27.9 (C-9), 28.3 (C-7), 30.3 (C-10), 33.2 (C-4), 38.5 (C-6), 40.4 (C-5), 53.8 (C-1), 61.5 (C-3), 74.6 (C-2)

CHN-Analyse:

	C	H	N
Berechnet	61.51	8.78	21.52
Gefunden	61.63	8.54	21.18

6.2.16.3 (1R, 2R, 3S, 5R)/(1R, 2S, 3S, 5R)-3-Amino-2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (THM-65,70,134)^[95] (59)



Entsprechend AAV-4 wurden 250 mg (1.18 mmol) des Azidhydroperoxides (56) eingesetzt. Man erhielt 201 mg (1.15 mmol, 97 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

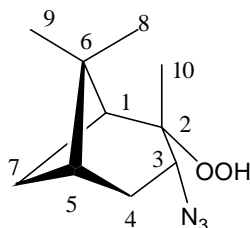
δ (ppm) = 0.92 (s, 3 H-8, CH₃), 1.14 (s, 3 H-9, CH₃), 1.21 (s, 3 H-10), 1.79-1.89 (m, 2 H), 1.96 (m, *J*=5.7, 5.9 Hz, 1 H), 2.08 (m, 2 H), 2.38 (m, 2 H), 2.13-2.43 (br s, 3 H, OH, NH₂), 3.18 (dd, *J*=6.5 Hz, 9.8 Hz, 1 H, H-3)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 23.8 (C-8), 27.9 (C-9), 28.3 (C-7), 30.3 (C-10), 33.2 (C-4), 38.5 (C-6), 40.4 (C-5), 53.8 (C-1), 61.5 (C-3), 74.6 (C-2)

6.2.17 Umsetzung von (+)-α-Pinen (58)

6.2.17.1 (1R,2R,3R,5S)/(1R,2S,3R,5S)-3-Azido-2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ylhydroperoxid (JS-[069]) (56 b)



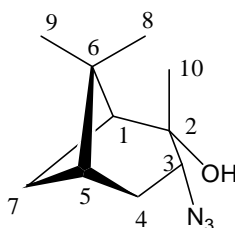
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 0.95 (s, 3 H-8, CH₃), 1.28 (s, 3 H-9, CH₃), 1.28 (m, 1 H-7), 1.44 (s, 3 H-10), 1.90 (m, *J*=2.4 Hz, 1 H-4), 1.98 (m, 1 H-5), 2.09 (t, *J*= 5.8 Hz, 1 H-1), 2.19 (m, *J*=2.4 Hz, 1 H-7'), 2.38 (m, *J*= 2.4 Hz, 1 H-4'), 3.91 (dd, *J*=2.9, 6.7 Hz, 1 H-3), 8.2 (br s, 1 H, OOH)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 23.7 (C-8), 24.2 (C-10), 27.1 (C-7), 27.9 (C-9), 33.1 (C-4), 39.1 (C-6), 40.0 (C-5), 51.2 (C-1), 61.2 (C-3), 85.3 (C-2)

6.2.17.2 (1R,2R,3R,5S) / (1R,2S,3R,5S)-3-Azido-2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (JS-[069]) (57 b)



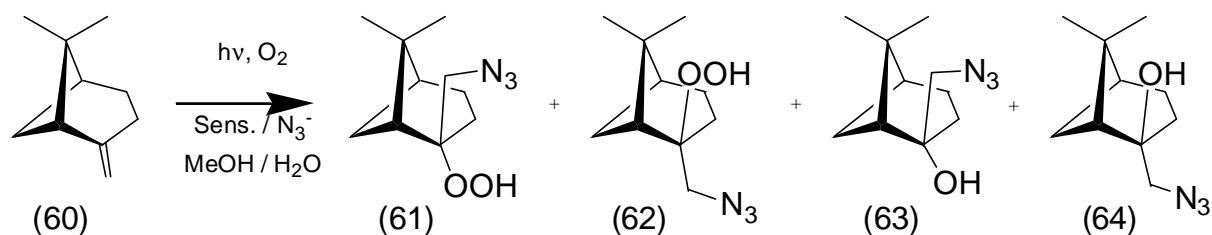
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 0.94 (s, 3 H-8, CH₃), 1.25 (s, 3 H-9, CH₃), 1.28 (s, 1 H-10), 1.41 (m, 1 H, *J*= 10.6 Hz), 1.83 (m, *J*=1.6, 6.9 Hz, 1 H), 1.94 (m, 1 H), 1.96 (m, 1 H), 2.15 (m, 1 H), 2.35 (m, 1 H), 2.40 (m, 1 H), 3.79 (dd, *J*= 7.9, 9.8 Hz, 1 H-2)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 23.8 (C-8), 27.9 (C-9), 28.3 (C-7), 30.3 (C-10), 33.2 (C-4), 38.5 (C-6), 40.4 (C-5), 53.8 (C-1), 61.5 (C-3), 74.6 (C-2)

6.2.18 Umsetzung von (-)-α-Pinen (60)



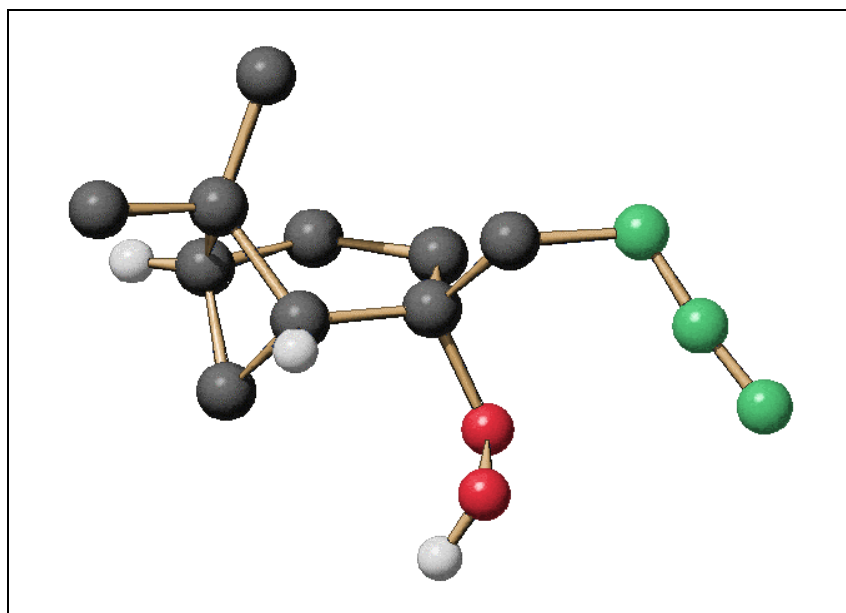
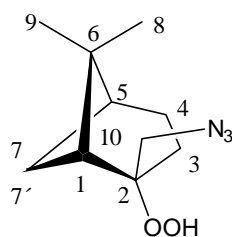
Entsprechend AAV-1 wurden 10 mmol (1.362 g) (-)-β-Pinen (60) und RDB eingesetzt (JS-[038-05], S. 268). Man erhielt 300 mg eines Öls, welches zu 72 % aus (1R,2R,5R)-Azido-

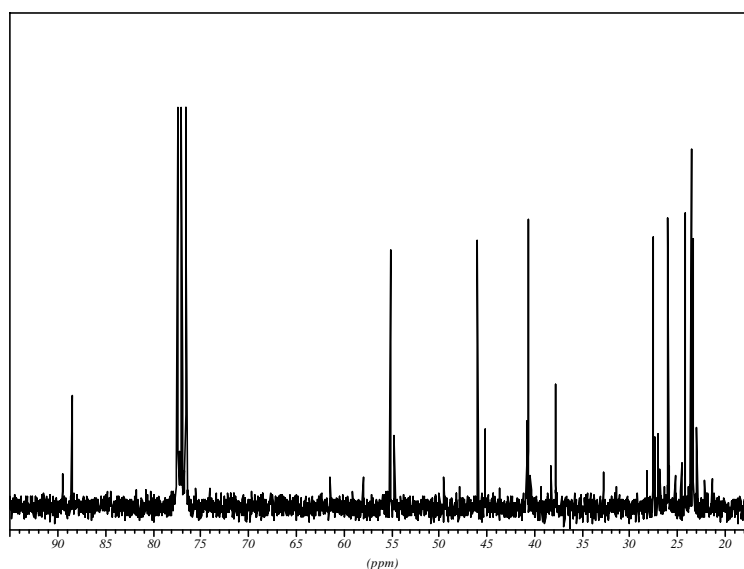
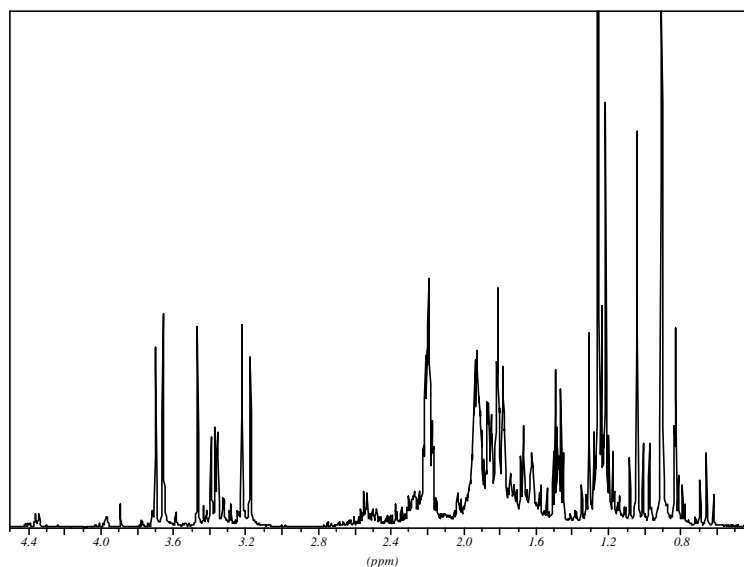
methyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-yl-hydroperoxid (61), zu 4 % aus (1R,2R,5R)-Azido-methyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1] heptan-2-ol (63), zu 17 % aus (1R,2S,5R)-Azido-methyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-yl-hydroperoxid (62) und zu 7 % aus (1R,2S,5R)-Azidomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (64) bestand.

Bei einer Belichtung nach AAV-2 wurden ebenfalls 10 mmol (1.362 g) (-)- β -Pinen (60) eingesetzt (JS-[038-02], S. 204). Man erhielt 260 mg eines Öls, welches zu 33 % aus (1R,2R,5R)-Azidomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-yl-hydroperoxid (61), zu 54 % aus (1R,2R,5R)-Azidomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1] heptan-2-ol (63), zu 5 % aus (1R,2S,5R)-Azidomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-yl-hydroperoxid (62) und zu 8 % aus (1R,2S,5R)-Azidomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (64) bestand.

Die Auftrennung des Gemisches erfolgte über Säulenchromatographie, das verwendete Elutionsmittel war ein Hexan-Essigester-gemisch (3:1).

6.2.18.1 (1R, 2R, 5R)-Azidomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-yl-hydroperoxid (JS-[038]) (61)





Smp.: 61-62°C

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

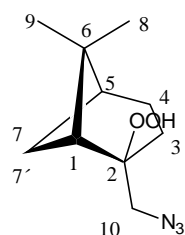
δ (ppm) = 0.90 (s, 3H, CH₃-8), 1.24 (s, 3H, CH₃-9), 1.47 (m, 1H, CH₂-7'),
1.54-2.03 (m, 2H, CH₂-3), 1.80-1.92 (m, 2H, CH₂-4), 1.90 (m, 1 H, CH-5),
2.18 ((m, 1 H, CH-1), 2.20 (m, 1 H, CH₂-7), 3.20 (d, $J=13.2$ Hz, 1 H, CH₂-10),
3.68 (d, $J=13.2$ Hz, 1 H, CH₂-10')

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 23.3 (C-8), 23.5 (C-3), 24.14 (C-4), 25.95 (C-7), 27.5 (C-9), 37,7
(C-6), 40.6 (C-5), 45,9 (C-1), 55.0 (C-10), 88.4 (C-2)

CHN-Analyse:

	C	H	N
Berechnet	56.9	8.1	19.9
Gefunden	56.7	8.0	20.1

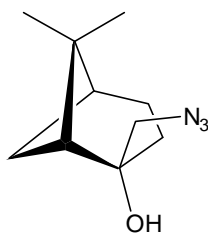
6.2.18.2 (1R, 2S, 5R)-Azidomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-yl-hydroperoxid (JS-[038]) (62)


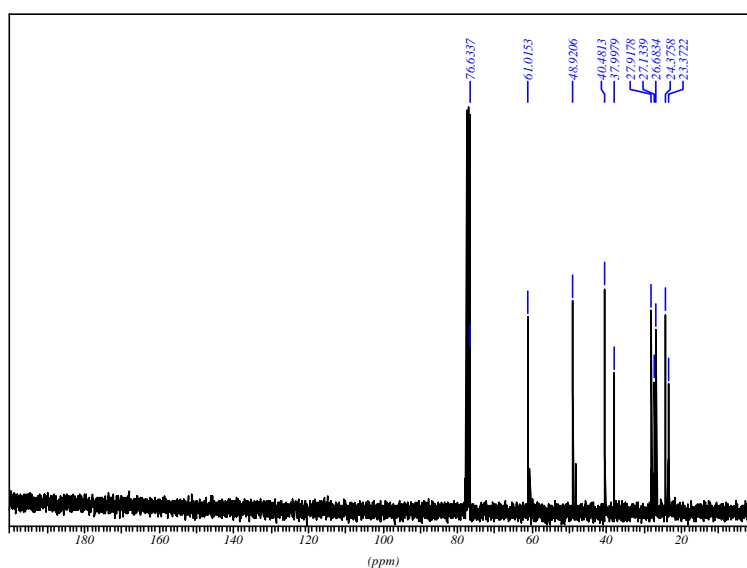
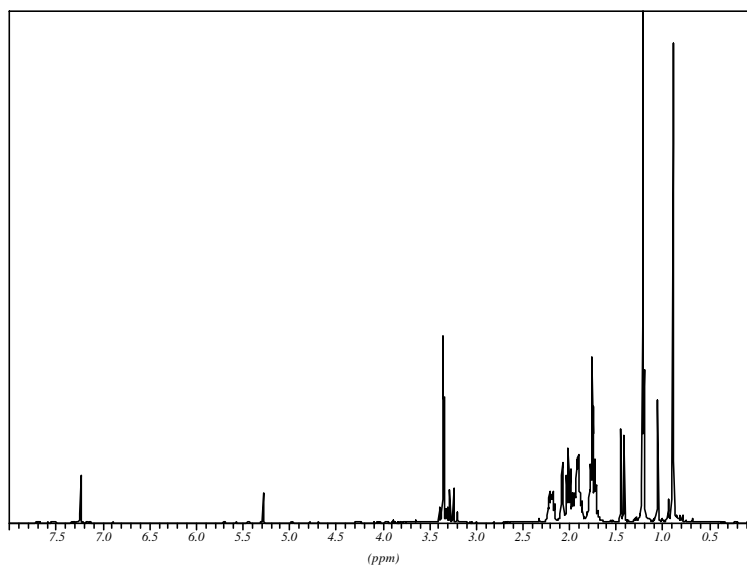
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 0.98 (m, 1H, CH₂-7'), 1.02 (s, 3H, CH₃-8), 1.20 (s, 3H, CH₃-9), 1.54-2.03 (m, 2H, CH₂-3), 1.54-2.50 (m, 2H, CH₂-4), 1.9 (m, 1 H, CH-5), 2.19 (m, 1 H, CH-1), 2.26 (m, 1 H, CH₂-7), 3.37 (dd, *J*=20.0 u. 13.0, 2 H, CH₂-10)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 22.87 (C-8), 23.57 (C-3), 25.2 (C-4), 27.02 (C-7), 27.25 (C-9), 38,13 (C-6), 40.76 (C-5), 45,16 (C-1), 54.57 (C-10), 89.34 (C-2)

6.2.18.3 (1R,2R,5R) -Azidomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (JS-[038]) (63)




¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 0.81 (s, 3H, CH₃-8), 1.29 (s, 3H, CH₃-9), 1.45 (m, 1H, CH₂-7'), 1.76 (m, 2H, CH₂-3), 1.77-1.92 (m, 2H, CH₂-4), 1.91 (m, 1 H, CH-5), 2.02 (m, 1 H, CH-1), 2.20 (m, 1 H, CH₂-7), 3.34 (d, $J=12.9$ Hz, 1 H, CH₂-10), 3.41(d, $J=12.9$ Hz, 1 H, CH₂-10)

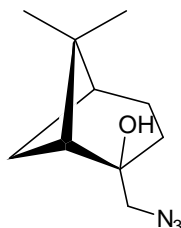
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 22.05 (C-8), 24.5 (C-4), 25.8 (C-9), 26.7 (C-7), 28.2 (C-3), 38.1 (C-6), 40.3 (C-5), 49.4 (C-1), 61.3 (C-10), 76.9 (C-2)

CHN-Analyse:

	C	H	N
Berechnet	61.51	8.78	21.52
Gefunden	61.45	8.7	22.00

6.2.18.4 (1R,2S,5R)-Azidomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (JS-[038]) (64)

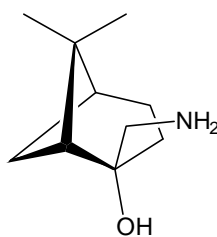
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 1.06 (s, 3H, CH₃-8), 1.2 (s, 3H, CH₃-9), (m, 1H, CH₂-7'), (m, 2H, CH₂-3), (m, 2H, CH₂-4), (m, 1 H, CH-5), ((m, 1 H, CH-1), (m, 1 H, CH₂-7), 3.22 (d, $J=12.1$ Hz, 1 H, CH₂-10), 3.29 (d, $J=12.1$ Hz, 1 H, CH₂-10)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 22.9 (C-8), 25.2 (C-4), 25.9 (C-9), 26.8 (C-7), 28.2 (C-3), 39.3 (C-6), 40.4 (C-5), 47.9 (C-1), 54.7 (C-10), 61.4 (C-2)

6.2.18.5 (1R,2R,5R)-Aminomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (JS-[038]) (65)



Entsprechend AAV-4 wurden 1,9 mmol (318 mg) (1R,2R,5R)-2-Azidomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (63) (JS-[038-04], S. 264) eingesetzt. Man erhielt 166 mg (0,98 mmol, 52 %) eines Öls, welches nach Destillation bei 0.5 Torr / 100°C 104 mg (0.61 mmol, 32 %) eines Gemisches von 71 % (1R,2R,5R)-Aminomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (65) zu 29 % (1R,2S,5R)-Aminomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (66) lieferte.

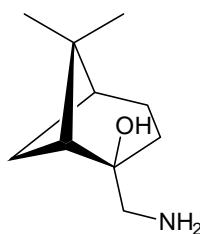
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 0.9 (s, 3H, CH₃-8), 1.21 (s, 3H, CH₃-9), 1.51 (d, *J*=9.9 Hz, 2H, CH₂-3), 1.7 (m, 2H, CH₂-7 u. 7'), 1.72 (m, 2H, CH₂-4), 1.9 ((m, 1 H, CH-1), 1.91 (m, 1 H, CH-5), 2.62 (d, *J*=12.7, 1 H, CH₂-10), 2.74 (d, *J*=12.6, 1 H, CH₂-10)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 23.6 (C-8), 27.2 (C-3), 24.9 (C-4), 28.8 (C-7), 27.6 (C-9), 38,2 (C-6), 41.1 (C-5), 49.6 (C-1), 51.3 (C-10), 75.5 (C-2)

6.2.18.6 (1R,2S,5R)-Azidomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (JS-[038]) (66)



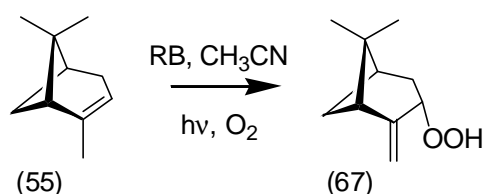
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 1.08 (s, 3H, CH₃-8), 1.1 (s, 3H, CH₃-9), 1.00 (d, *J*=10.3 Hz, 2H, CH₂-3), 0.85 (d, *J*=10.1 Hz, 2H, CH₂-7 u. 7'), 1.72 (m, 2H, CH₂-4), 1.9 ((d, 1 H, CH-1), 1.91 (d, 1 H, CH-5), 2.47 (d, *J*=12.6 Hz, 1 H, CH₂-10), 2.71 (d, *J*=12.5 Hz, 1 H, CH₂-10)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 23.6 (C-8), 27.2 (C-3), 24.9 (C-4), 28.8 (C-7), 27.6 (C-9), 38,2 (C-6), 41.1 (C-5), 49.6 (C-1), 51.3 (C-10), 73.6 (C-2)

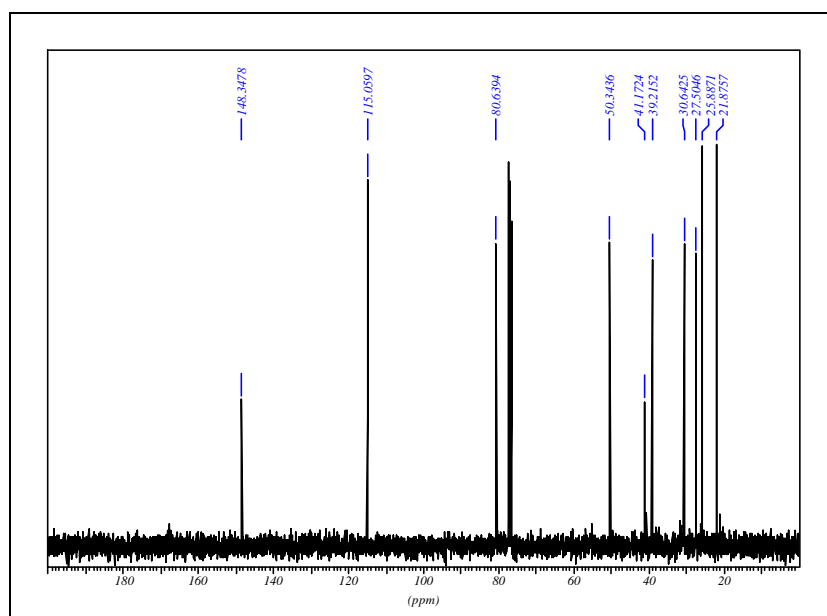
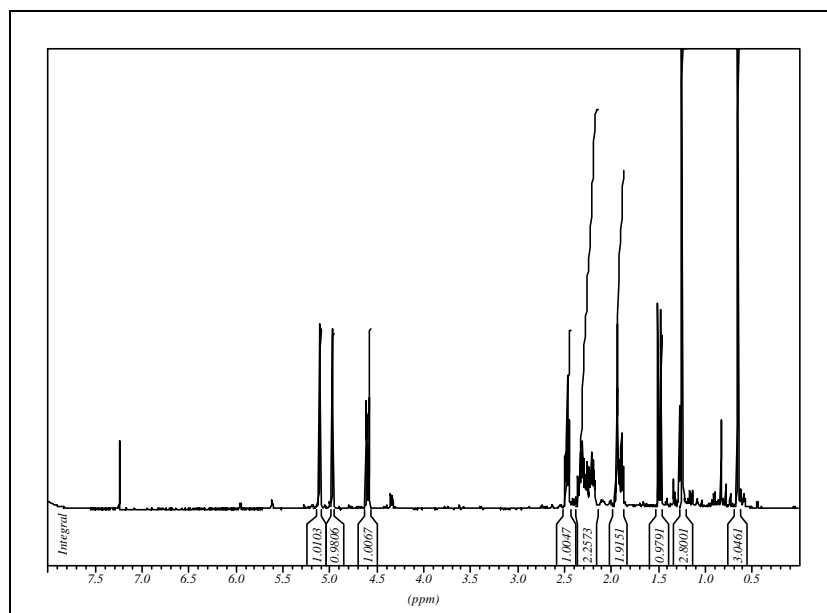
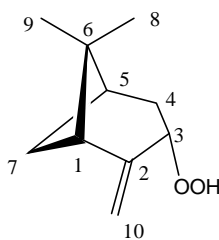
6.2.19 Photooxygenierung von (-)-α-Pinen (55)



20 mmol (2.72 g) (-)-α-Pinen (55) wurden 200 ml Methylenchlorid gelöst, mit 15 mg TPP versetzt und unter Sauerstoffatmosphäre über Nacht in einem Pyrex[®]-Tauchschaft unter Wasserkühlung belichtet (JS-[088-01], S. 252). Man erhielt nach Entfernen des Lösungsmit-

tels und nach Destillation bei 0,4 Torr / 150°C 10,4 mmol (1,75 g, 52 %) eines farblosen, stechend riechenden Öls.

6.2.19.1 6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl-hydroperoxid (JS-[088])^[98,99,96] (67)



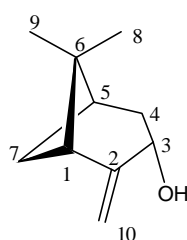
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 0.63 (s, 3 H-8), 1.23 (s, 3 H-9), 1.46 (d, *J*=10.1 Hz, 1 H-7), 1.9 (m, 1 H-4), 1.9 (m, 1H-5), 2.14-2.35 (m, 1 H-7), 2.28 (m, 1 H-4), 4.57 (d, *J*=8.31 Hz, 1 H-3), 4.95 (s, 1 H-10), 5.08 (s, 1 H-10)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 21.9 (C-8), 25.9 (C-9), 27.5 (C-7), 30.6 (C-4), 39.3 (C-5), 41.2 (C-6), 50.4 (C-1), 80.7 (C-3), 115.1 (C-10), 148.4 (C-2)

6.2.20 6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol (JS-[088])^[96] (68)



Entsprechend AAV-3 wurden 10 mmol des Azidohydroperoxides (67) eingesetzt und quantitativ reduziert.

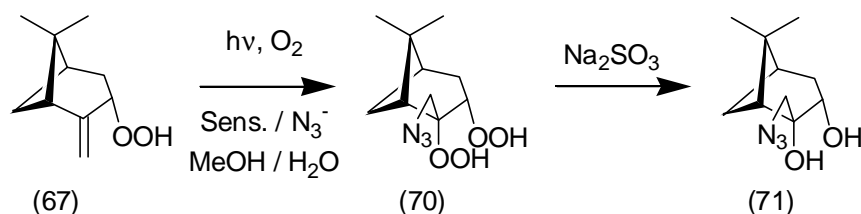
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 0.62 (s, 3 H-8), 1.26 (s, 3 H-9), 2.0-2.2 (m, 2 H-4), 1.68 (d, *J*=9.5 Hz, 1 H-7) 1.9 (m, 1 H-5), 2.25 (m, 1 H-7), 2.49 (m, 1 H-1), 4.39 (d, *J*=8.3 Hz, 1 H-3), 4.79 (s, 1 H-10), 4.97 (s, 1 H-10)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 21.9 (C-8), 25,6 (C-9), 27.8 (C-7), 34.4 (C-4), 39.8 (C-5), 40.4 (C-6), 50.5 (C-1), 67.0 (C-3), 111.4 (C-10), 156.1 (C-2)

6.2.21 Umsetzung von 6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl-hydroperoxid (67)

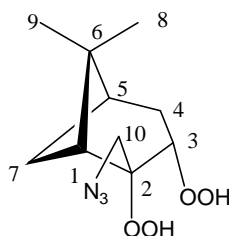


Entsprechend AAV-1 wurden 10 mmol (1.682 g) 6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl-hydroperoxid (67) und 48 mg RDB eingesetzt (JS-[089-03], S. 291). Man erhielt 1.446 g eines Öls, welches zu 17 % aus 6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol (68) und zu 14 % aus 2-Azidomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2,3-diol (71) bestand.

Entsprechend AAV-2 wurden 5 mmol (841 mg) 6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl-hydroperoxid (67) eingesetzt (JS-[089-01], S. 255). Man erhielt 565 mg eines Öls, welches zu 11 % aus 6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol (68) und zu 18 % aus 2-Azido-methyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2,3-diol (71) bestand.

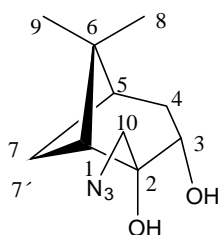
Die Auftrennung des Gemisches erfolgte über Säulenchromatographie oder über ein Chromatotron, das verwendete Eluationsmittel war in beiden Fällen ein Hexan-Essigester-Gemisch (3:1).

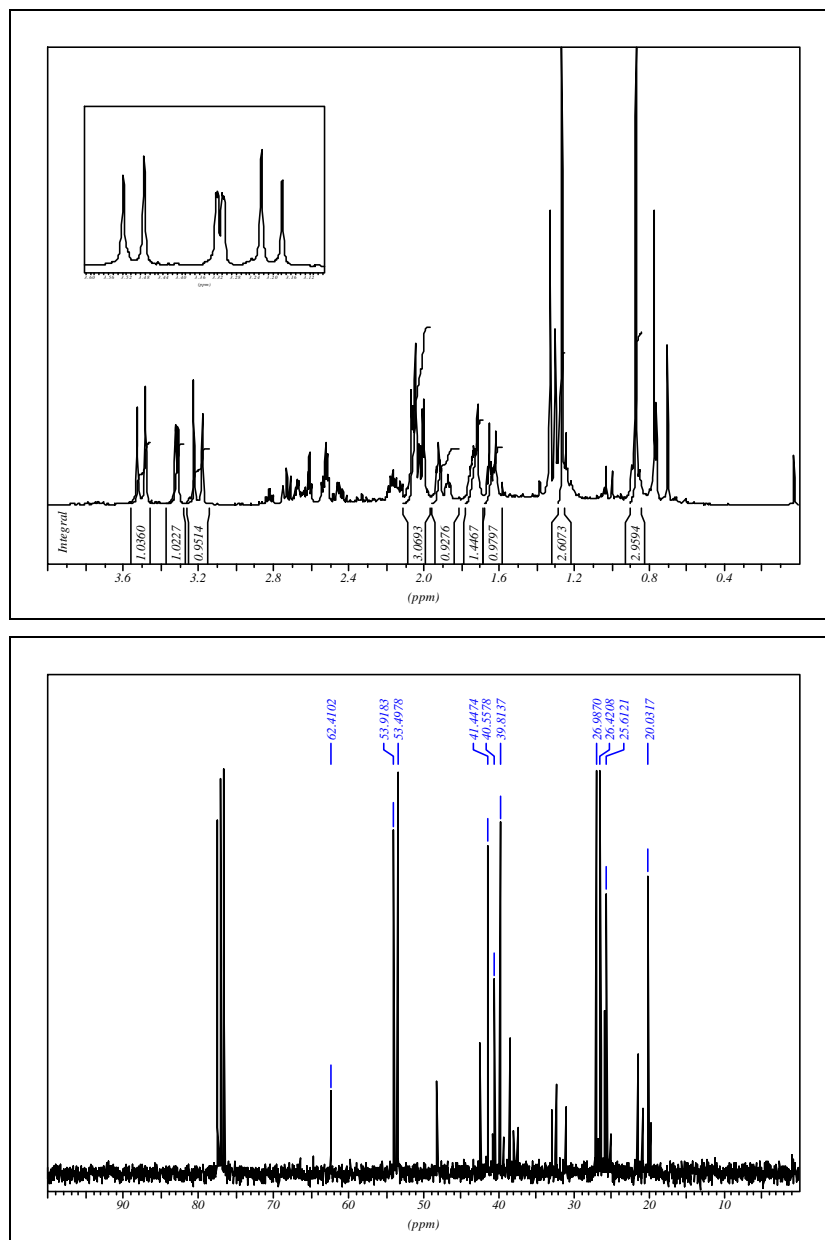
6.2.21.1 2-Azidomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2,3-diyl-bis-hydroperoxid (JS-[089]) (70)



Wegen der bekannten Gefährlichkeit von Bis-Hydroperoxiden wurde auf eine Isolation von (70) verzichtet und der Reaktionsansatz direkt mit Natriumsulfit reduziert.

6.2.21.2 2-Azidomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2,3-diol (JS-[089]) (71)



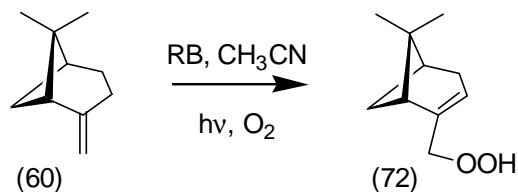


$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 0.88 (s, 3 H-8), 1.27 (s, 3 H-9), 1.65 m, 1 H-7'), 1.74 (m, 1 H-5), 1.91 (m, 1 H-4), 2.04 (m, 1 H-4), 2.05 (m, 1 H-7), 2.06 (m, 1 H-1), 3.20 (d, $J=13.7$ Hz, 1 H-10), 3.32 (dd, $J=4.1$ u. 1.4 Hz, 1 H-3), 3.50 (d, $J=13.7$ Hz, 1 H-10)

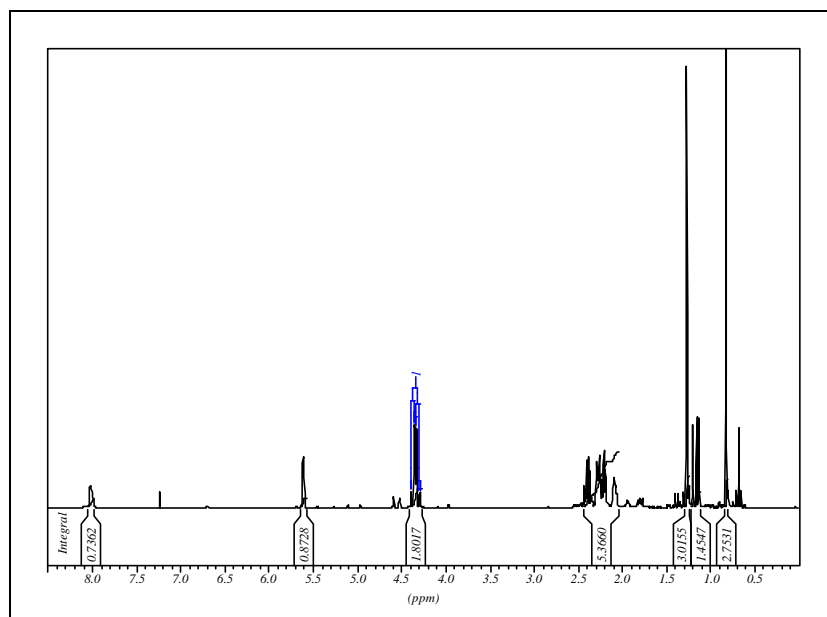
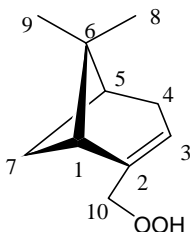
$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3)

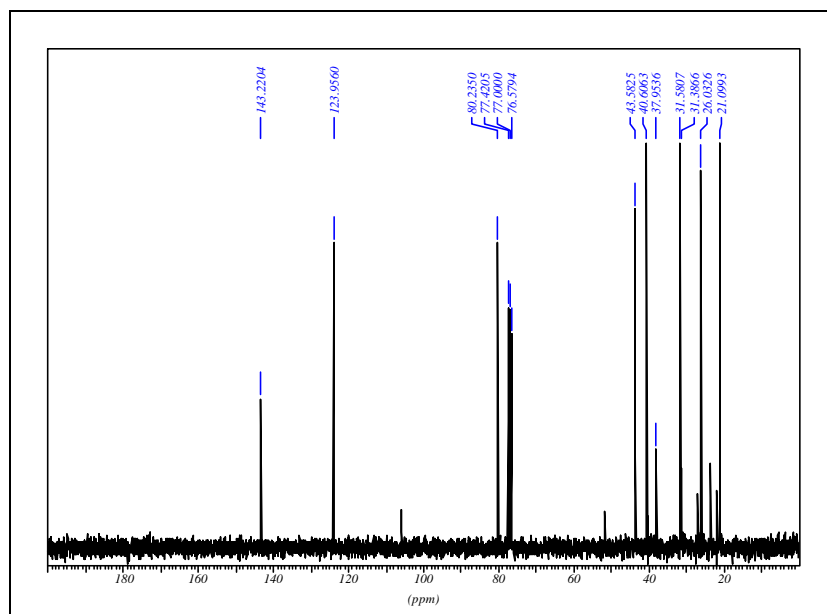
δ (ppm) = 20.1 (C-8), 25.6 (C-7), 26.5 (C-9), 27.0 (C-4), 39.9 (C-5), 40.6 (C-6), 41.5 (C-1), 53.5 (C-3), 53.9 (C-10), 62.4 (C-2)

6.2.22 Photooxygenierung von (-)- β -Pinen (60)

10 mmol (1.36 g) (-)- β -Pinen (60) wurden 100 ml Acetonitril gelöst, mit 50 mg Bengalrosa versetzt und unter Sauerstoffatmosphäre über Nacht in einem Pyrex[®]-Tauchschacht unter Wasserkühlung belichtet (JS-[076-01], S. 194). Nach Destillation bei 0.1 Torr/110°C erhielt man 8,3 mmol (1.4 g, 83 %) eines stechend riechenden Öles (72).

6.2.22.1 (6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-methyl-hydroperoxid

(JS-[076])^[23,97,98,99] (72)



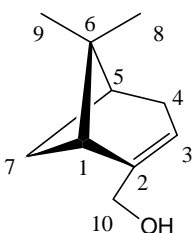
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 0.83 (s, 3 H-8), 1.17 (m, 1 H-4), 1.20 (m, 1 H-4), 1.27 (s, 3 H-9), 2.13 (m, 1 H-5), 2.2 (m, 1 H-1), 2.4 (m, 1 H-7), 2.46 (m, 1 H-7), 4.31 (dd, $J=11.9$ u. 1.2 Hz, 1 H-10), 4.37 (dd, $J=11.9$ u. 1.2 Hz, 1 H-10), 5.6 (s, 1 H-3)

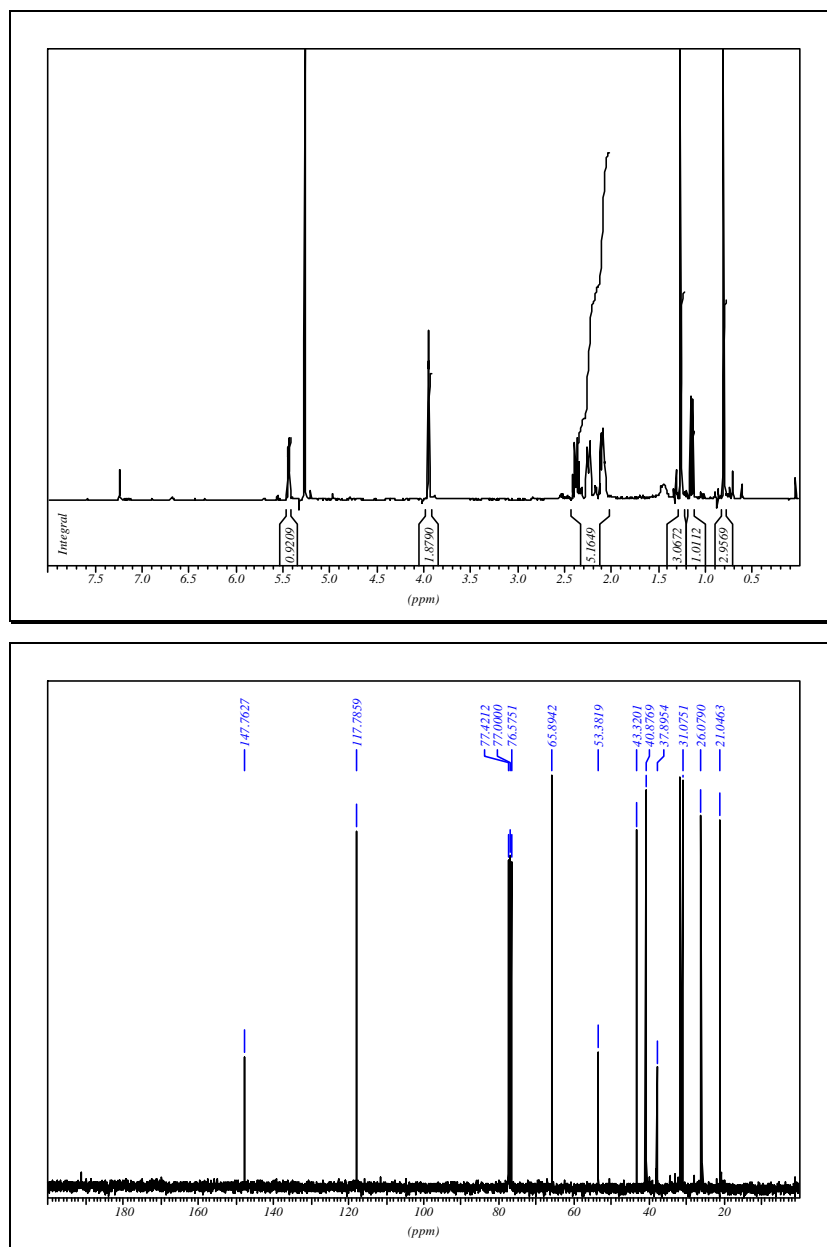
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 21.1 (C-8), 26.0 (C-9), 31.6 (C-7), 31.4 (C-4), 37.9 (C-6), 40.6 (C-5), 43.6 (C-1), 80.2 (C-10), 123.9 (C-3), 143.2 (C-2)

6.2.23 (6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-methanol (Myrtenol) (JS-[076]) (73)



8,3 mmol (1,4 g) (6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-methyl-hydroperoxid (72) wurden in 60 ml Methanol vorgelegt und bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 20 mmol (2,54 g) Natriumsulfit in 60 ml Wasser versetzt. Nach 15 Min. wurde auf Raumtemperatur erwärmt, 3 Stunden nachgerührt und mit Methylchlorid extrahiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und unter vermindertem Druck (0,1 Torr / 110°C) destilliert. Man erhielt 1.141 g (7.5 mmol, 75 %) eines farblosen Öles.



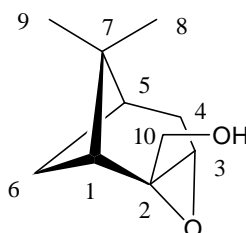
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 0.80 (s, 3 H-8), 1.15 (d, 2 H-4), 1.24 (s, 3 H-9), 2.1 (m, 1 H-5), 2.15 (m, 1 H-1), 2.38 (dt, 2 H-7), 3.94 (s, 2 H-10), 5.45 (m, 1 H-3))

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 21.1 (C-8), 26.1 (C-9), 31.1 (C-7), 31.6 (C-4), 37.9 (C-6), 40.9 (C-5), 43.3 (C-1), 65.9 (C-10), 117.8 (C-3), 147.8 (C-2)

6.2.24 (7,7-Dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.1.1.0^{2,4}]oct-2-yl)methanol (JS-[096])^[100] (74)



1.166 g (7.66 mmol) (6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-methanol (Myrtenol) (73) wurden in 40 ml Dichlormethan gelöst (JS-[096-01], s. 265). Bei 0°C wurden 1.104 g (8 mmol) 80%iger mCPBA, gelöst in 40 ml Dichlormethan, so langsam zugetropft, dass die Temperatur 25°C nicht überschritt. Nach 30 Minuten wurde unter heftigem Rühren eine 10%ige Natriumcarbonatlösung (1.4 g in 14 ml Wasser) zugegeben und bei Raumtemperatur weitere 30 Minuten gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das verbliebene Reaktionsgemisch bei 100°C (ca. 6 Torr) destilliert.

Ausbeute: 0.714 g (4.25 mmol, 55%)

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

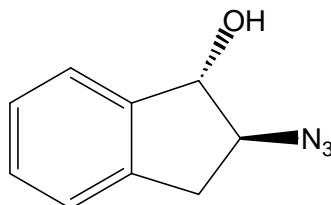
δ (ppm) = 0.88 (s, CH₃-8), 1.27 (s, CH₃-9), 1.74 (m, 1 H, H-5), 1.91 (m, 1 H, H-4), 1.9-2.2 (m, 2 H, H-6), 2.04 (m, 1 H, H-4'), 2.25 (m, 1 H, H-1), 3.39 (m, 1 H, H-3), 3.58 (d, 1 H, H-10, J=12.7 Hz), 3.75 (d, 1 H, H-10', J=12.9 Hz)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 20.1 (C-8), 25.6 (C-9), 26.5 (C-6), 27.1 (C-4), 40.2 (C-7), 40.6 (C-5), 53.6 (C-1), 62.9 (C-3), 63.9 (C-2), 65.9 (C-10)

7 Anhang

7.1 Röntgenstrukturdaten:

7.1.1 *trans*-2-Azido-indanol (19)

(19)

	<i>cis</i> -2-Azido-indanol	<i>trans</i> -2-Azido-indanol
Dateiname	steiny1	steiny1a
Summenformel	C ₉ H ₉ N ₃ O	C ₉ H ₉ N ₃ O
M [g/mol]	175.19	175.19
Krist.dim. [mm]	0.15 x 0.10 x 0.08	0.15 x 0.10 x 0.10
<i>a</i> [Å]	4.698	12.763
<i>b</i> [Å]	12.653	4.774
<i>c</i> [Å]	14.808	29.048
a [°]	90.00	90.00
b [°]	90.00	97.35
g [°]	90.00	90.00
V [Å ³]	880.2	1755.4
Z	4	8
r (ber.) [g/cm ³]	1.322	1.326
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P212121	P21/n
gem. Reflexe	942	2854
unabh. Reflexe	942	2854
beob. Reflexe	653	1537
<i>R</i>	0.0883	0.1340
<i>R_w</i>	0.0986	0.1383
größte Diff. Peak/hole [eÅ ⁻³]	0.148 und -0.132	0.188 und -0.178

Tabelle 19: Röntgenstrukturdaten von (19) und (21)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for steinyła. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1A)	5048(3)	-2565(8)	3655(1)	50(1)
C(2A)	5134(4)	-1992(9)	4174(2)	69(1)
C(3A)	4039(5)	-1064(12)	4258(2)	77(2)
C(3'A)	3619(3)	321(8)	3807(1)	54(1)
C(4A)	2797(4)	2188(10)	3700(2)	72(1)
C(5A)	2597(4)	3211(11)	3253(2)	75(1)
C(6A)	3197(4)	2381(10)	2922(2)	67(1)
C(7A)	4005(3)	482(9)	3020(2)	53(1)
C(7'A)	4212(3)	-518(7)	3464(1)	42(1)
N(1A)	5499(4)	-4482(9)	4451(2)	102(2)
N(2A)	6297(4)	-4180(8)	4720(1)	68(1)
N(3A)	7020(4)	-4184(10)	4987(2)	90(1)
O(1A)	6007(2)	-2166(6)	3466(1)	65(1)
C(1B)	8071(3)	-7399(8)	3579(1)	44(1)
C(2B)	8395(3)	-6814(8)	4091(1)	52(1)
C(3B)	9537(4)	-5873(10)	4127(2)	59(1)
C(3'B)	9569(3)	-4438(8)	3668(1)	44(1)
C(4B)	10283(3)	-2478(9)	3536(2)	53(1)
C(5B)	10121(3)	-1416(9)	3094(2)	61(1)
C(6B)	9264(3)	-2254(9)	2788(2)	58(1)
C(7B)	8553(3)	-4220(9)	2914(1)	49(1)
C(7'B)	8713(3)	-5278(7)	3358(1)	41(1)
N(1B)	8184(3)	-9306(8)	4364(1)	76(1)
N(2B)	8505(3)	-9171(8)	4779(2)	72(1)
N(3B)	8757(4)	-9273(10)	5166(2)	107(2)
O(1B)	6975(2)	-7119(6)	3429(1)	57(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for steinyła.

C(1A)-O(1A)	1.416(4)
C(1A)-C(7'A)	1.500(5)
C(1A)-C(2A)	1.524(5)
C(2A)-N(1A)	1.477(5)
C(2A)-C(3A)	1.516(6)
C(3A)-C(3'A)	1.504(6)
C(3'A)-C(4A)	1.381(6)
C(3'A)-C(7'A)	1.385(5)
C(4A)-C(5A)	1.380(6)
C(5A)-C(6A)	1.362(6)
C(6A)-C(7A)	1.376(5)
C(7A)-C(7'A)	1.368(5)
N(1A)-N(2A)	1.210(5)
N(2A)-N(3A)	1.127(5)
C(1B)-O(1B)	1.417(4)
C(1B)-C(7'B)	1.499(5)
C(1B)-C(2B)	1.516(5)
C(2B)-N(1B)	1.474(5)

C(2B)-C(3B)	1.517(5)
C(3B)-C(3'B)	1.503(5)
C(3'B)-C(7'B)	1.383(4)
C(3'B)-C(4B)	1.394(5)
C(4B)-C(5B)	1.371(5)
C(5B)-C(6B)	1.377(6)
C(6B)-C(7B)	1.387(5)
C(7B)-C(7'B)	1.375(5)
N(1B)-N(2B)	1.223(5)
N(2B)-N(3B)	1.131(5)
O(1A)-C(1A)-C(7'A)	112.2(3)
O(1A)-C(1A)-C(2A)	113.8(3)
C(7'A)-C(1A)-C(2A)	101.9(3)
N(1A)-C(2A)-C(3A)	112.4(4)
N(1A)-C(2A)-C(1A)	111.9(4)
C(3A)-C(2A)-C(1A)	105.1(4)
C(3'A)-C(3A)-C(2A)	102.8(4)
C(4A)-C(3'A)-C(7'A)	119.7(4)
C(4A)-C(3'A)-C(3A)	130.9(4)
C(7'A)-C(3'A)-C(3A)	109.4(4)
C(3'A)-C(4A)-C(5A)	118.9(4)
C(6A)-C(5A)-C(4A)	120.5(5)
C(5A)-C(6A)-C(7A)	121.3(5)
C(6A)-C(7A)-C(7'A)	118.4(4)
C(7A)-C(7'A)-C(3'A)	121.2(4)
C(7A)-C(7'A)-C(1A)	128.2(3)
C(3'A)-C(7'A)-C(1A)	110.6(3)
N(2A)-N(1A)-C(2A)	115.9(4)
N(3A)-N(2A)-N(1A)	172.5(5)
O(1B)-C(1B)-C(7'B)	112.1(3)
O(1B)-C(1B)-C(2B)	114.7(3)
C(7'B)-C(1B)-C(2B)	101.6(3)
N(1B)-C(2B)-C(3B)	116.2(4)
N(1B)-C(2B)-C(1B)	109.5(3)
C(3B)-C(2B)-C(1B)	105.1(3)
C(3'B)-C(3B)-C(2B)	102.0(3)
C(7'B)-C(3'B)-C(4B)	120.3(4)
C(7'B)-C(3'B)-C(3B)	109.7(3)
C(4B)-C(3'B)-C(3B)	130.0(3)
C(5B)-C(4B)-C(3'B)	118.7(4)
C(4B)-C(5B)-C(6B)	120.6(4)
C(5B)-C(6B)-C(7B)	121.2(4)
C(7'B)-C(7B)-C(6B)	118.2(4)
C(7B)-C(7'B)-C(3'B)	121.0(4)
C(7B)-C(7'B)-C(1B)	128.8(3)
C(3'B)-C(7'B)-C(1B)	110.2(3)
N(2B)-N(1B)-C(2B)	115.3(4)
N(3B)-N(2B)-N(1B)	173.7(5)

Table 4. Torsion angles [deg] for steinylla.

O(1A)-C(1A)-C(2A)-N(1A)	-86.1(5)
C(7'A)-C(1A)-C(2A)-N(1A)	152.9(4)
O(1A)-C(1A)-C(2A)-C(3A)	151.7(4)
C(7'A)-C(1A)-C(2A)-C(3A)	30.7(4)
N(1A)-C(2A)-C(3A)-C(3'A)	-152.0(4)
C(1A)-C(2A)-C(3A)-C(3'A)	-30.2(5)
C(2A)-C(3A)-C(3'A)-C(4A)	-161.1(4)

C(2A)-C(3A)-C(3'A)-C(7'A)	18.1(5)
C(7'A)-C(3'A)-C(4A)-C(5A)	-1.0(6)
C(3A)-C(3'A)-C(4A)-C(5A)	178.1(5)
C(3'A)-C(4A)-C(5A)-C(6A)	0.3(7)
C(4A)-C(5A)-C(6A)-C(7A)	0.9(7)
C(5A)-C(6A)-C(7A)-C(7'A)	-1.5(6)
C(6A)-C(7A)-C(7'A)-C(3'A)	0.8(6)
C(6A)-C(7A)-C(7'A)-C(1A)	-179.6(4)
C(4A)-C(3'A)-C(7'A)-C(7A)	0.4(6)
C(3A)-C(3'A)-C(7'A)-C(7A)	-178.8(4)
C(4A)-C(3'A)-C(7'A)-C(1A)	-179.3(4)
C(3A)-C(3'A)-C(7'A)-C(1A)	1.5(5)
O(1A)-C(1A)-C(7'A)-C(7A)	38.0(5)
C(2A)-C(1A)-C(7'A)-C(7A)	160.1(4)
O(1A)-C(1A)-C(7'A)-C(3'A)	-142.3(3)
C(2A)-C(1A)-C(7'A)-C(3'A)	-20.2(4)
C(3A)-C(2A)-N(1A)-N(2A)	-119.8(5)
C(1A)-C(2A)-N(1A)-N(2A)	122.3(5)
C(2A)-N(1A)-N(2A)-N(3A)	174(4)
O(1B)-C(1B)-C(2B)-N(1B)	80.7(4)
C(7'B)-C(1B)-C(2B)-N(1B)	-158.2(3)
O(1B)-C(1B)-C(2B)-C(3B)	-153.8(3)
C(7'B)-C(1B)-C(2B)-C(3B)	-32.6(4)
N(1B)-C(2B)-C(3B)-C(3'B)	152.9(3)
C(1B)-C(2B)-C(3B)-C(3'B)	31.6(4)
C(2B)-C(3B)-C(3'B)-C(7'B)	-18.6(4)
C(2B)-C(3B)-C(3'B)-C(4B)	159.7(4)
C(7'B)-C(3'B)-C(4B)-C(5B)	-0.2(6)
C(3B)-C(3'B)-C(4B)-C(5B)	-178.3(4)
C(3'B)-C(4B)-C(5B)-C(6B)	0.5(6)
C(4B)-C(5B)-C(6B)-C(7B)	-1.1(6)
C(5B)-C(6B)-C(7B)-C(7'B)	1.3(6)
C(6B)-C(7B)-C(7'B)-C(3'B)	-1.0(5)
C(6B)-C(7B)-C(7'B)-C(1B)	-180.0(3)
C(4B)-C(3'B)-C(7'B)-C(7B)	0.5(5)
C(3B)-C(3'B)-C(7'B)-C(7B)	178.9(4)
C(4B)-C(3'B)-C(7'B)-C(1B)	179.6(3)
C(3B)-C(3'B)-C(7'B)-C(1B)	-2.0(4)
O(1B)-C(1B)-C(7'B)-C(7B)	-36.3(5)
C(2B)-C(1B)-C(7'B)-C(7B)	-159.3(4)
O(1B)-C(1B)-C(7'B)-C(3'B)	144.6(3)
C(2B)-C(1B)-C(7'B)-C(3'B)	21.6(4)
C(3B)-C(2B)-N(1B)-N(2B)	54.6(5)
C(1B)-C(2B)-N(1B)-N(2B)	173.5(4)
C(2B)-N(1B)-N(2B)-N(3B)	175(5)

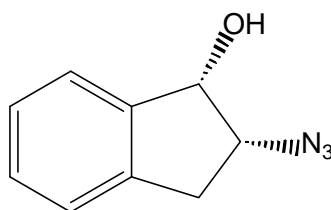
Table 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for steinylla. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1A)	56(3)	31(2)	64(3)	0(2)	13(2)	-7(2)
C(2A)	101(4)	38(3)	65(3)	7(2)	-4(3)	-7(3)
C(3A)	102(4)	63(3)	70(3)	-2(3)	29(3)	-3(3)
C(3'A)	57(3)	42(2)	66(3)	-3(2)	23(2)	-8(2)
C(4A)	57(3)	54(3)	110(4)	-18(3)	36(3)	1(2)

C(5A)	50(3)	56(3)	117(5)	1(3)	4(3)	1(2)
C(6A)	63(3)	63(3)	71(3)	1(3)	-11(3)	0(3)
C(7A)	51(3)	45(2)	64(3)	-8(2)	5(2)	3(2)
C(7'A)	42(2)	27(2)	56(2)	1(2)	6(2)	-7(2)
N(1A)	154(4)	51(3)	88(3)	21(2)	-30(3)	-13(3)
N(2A)	104(4)	51(2)	53(3)	15(2)	25(2)	19(3)
N(3A)	105(4)	87(3)	80(3)	26(3)	11(2)	14(3)
O(1A)	53(2)	32(2)	113(3)	8(2)	20(2)	1(1)
C(1B)	49(3)	27(2)	57(2)	-2(2)	7(2)	6(2)
C(2B)	71(3)	33(2)	54(3)	3(2)	11(2)	-2(2)
C(3B)	64(3)	46(3)	64(3)	-8(2)	-10(2)	2(2)
C(3'B)	44(2)	34(2)	55(2)	-2(2)	3(2)	2(2)
C(4B)	41(3)	51(3)	67(3)	-12(2)	5(2)	2(2)
C(5B)	51(3)	56(3)	79(3)	-3(3)	23(2)	-5(2)
C(6B)	71(3)	47(3)	61(3)	6(2)	22(2)	7(2)
C(7B)	52(3)	46(2)	50(2)	-6(2)	5(2)	7(2)
C(7'B)	43(2)	29(2)	53(2)	-6(2)	6(2)	4(2)
N(1B)	123(3)	50(2)	53(2)	10(2)	4(2)	-14(2)
N(2B)	82(3)	54(2)	76(3)	17(2)	1(2)	-3(2)
N(3B)	134(4)	101(4)	77(3)	28(3)	-20(3)	-8(3)
O(1B)	46(2)	35(2)	89(2)	4(2)	4(1)	2(2)

Table 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for steinylla.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4770(20)	-4490(70)	3592(10)	48(10)
H(2A)	5620(30)	-500(90)	4272(13)	74(13)
H(3AA)	3520(30)	-2690(110)	4307(15)	108(17)
H(3BA)	4050(40)	150(110)	4537(17)	123(19)
H(4A)	2410(30)	2860(90)	3944(14)	85(14)
H(5A)	2010(30)	4630(90)	3187(14)	92(15)
H(6A)	3010(20)	2980(80)	2606(12)	64(12)
H(7A)	4420(30)	-230(80)	2800(11)	57(11)
H(10A)	6340(40)	-3520(120)	3499(18)	130(20)
H(1B)	8280(20)	-9120(60)	3499(9)	24(8)
H(2B)	7920(30)	-5240(80)	4173(12)	69(12)
H(3AB)	9810(30)	-4710(80)	4400(12)	67(12)
H(3BB)	10010(30)	-7420(80)	4144(12)	64(12)
H(4B)	10930(30)	-2170(80)	3754(12)	63(11)
H(5B)	10630(30)	-130(90)	2999(13)	84(14)
H(6B)	9140(20)	-1430(70)	2501(11)	47(11)
H(7B)	7950(30)	-4680(70)	2692(11)	59(11)
H(10B)	6720(40)	-8390(100)	3449(16)	90(20)

7.1.2 *cis*-2-Azido-indanol (21)

(21)

	<i>cis</i> -2-Azido-indanol	<i>trans</i> -2-Azido-indanol
Dateiname	steiny1	steiny1a
Summenformel	C ₉ H ₉ N ₃ O	C ₉ H ₉ N ₃ O
M [g/mol]	175.19	175.19
Krist.dim. [mm]	0.15 x 0.10 x 0.08	0.15 x 0.10 x 0.10
<i>a</i> [Å]	4.698	12.763
<i>b</i> [Å]	12.653	4.774
<i>c</i> [Å]	14.808	29.048
a [°]	90.00	90.00
b [°]	90.00	97.35
g [°]	90.00	90.00
V [Å ³]	880.2	1755.4
Z	4	8
<i>r</i> (ber.) [g/cm ³]	1.322	1.326
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P212121	P21/n
gem. Reflexe	942	2854
unabh. Reflexe	942	2854
beob. Reflexe	653	1537
<i>R</i>	0.0883	0.1340
<i>R</i> _w	0.0986	0.1383
größte Diff. Peak/hole [eÅ ⁻³]	0.148 und -0.132	0.188 und -0.178

Tabelle 20: Röntgenstrukturdaten von (19) und (21)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for steiny1. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	1142(9)	938(3)	4731(3)	43(1)
C(2)	1574(11)	554(4)	3764(3)	53(1)
C(3)	2420(12)	-589(4)	3857(4)	57(1)
C(3')	3958(9)	-612(3)	4749(3)	47(1)
C(4)	5840(11)	-1335(4)	5109(4)	67(2)
C(5)	7017(14)	-1154(5)	5944(4)	78(2)
C(6)	6314(13)	-271(5)	6425(4)	72(2)
C(7)	4396(11)	454(4)	6084(3)	57(1)
C(7')	3214(8)	283(3)	5245(3)	41(1)
N(1)	3982(10)	1107(3)	3331(3)	66(1)
N(2)	3427(12)	1948(4)	2966(3)	78(1)
N(3)	3145(15)	2714(4)	2592(4)	121(2)
O	1540(7)	2037(2)	4838(2)	56(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for steiny1.

C(1)-O	1.413(4)
C(1)-C(7')	1.488(5)
C(1)-C(2)	1.525(6)
C(2)-N(1)	1.477(6)
C(2)-C(3)	1.506(6)
C(3)-C(3')	1.506(6)
C(3')-C(4)	1.379(6)
C(3')-C(7')	1.394(5)
C(4)-C(5)	1.374(7)
C(5)-C(6)	1.365(7)
C(6)-C(7)	1.381(7)
C(7)-C(7')	1.378(6)
N(1)-N(2)	1.222(5)
N(2)-N(3)	1.125(5)
O-C(1)-C(7')	113.8(3)
O-C(1)-C(2)	113.6(4)
C(7')-C(1)-C(2)	102.5(3)
N(1)-C(2)-C(3)	107.0(4)
N(1)-C(2)-C(1)	111.0(4)
C(3)-C(2)-C(1)	104.8(4)
C(3')-C(3)-C(2)	103.0(4)
C(4)-C(3')-C(7')	119.7(4)
C(4)-C(3')-C(3)	131.3(4)
C(7')-C(3')-C(3)	109.0(4)
C(3')-C(4)-C(5)	119.7(5)
C(6)-C(5)-C(4)	120.6(5)
C(5)-C(6)-C(7)	120.7(5)
C(7')-C(7)-C(6)	119.2(5)
C(7)-C(7')-C(3')	120.1(4)
C(7)-C(7')-C(1)	129.6(4)
C(3')-C(7')-C(1)	110.3(3)
N(2)-N(1)-C(2)	116.2(5)
N(3)-N(2)-N(1)	173.7(7)

Table 4. Torsion angles [deg] for steiny1.

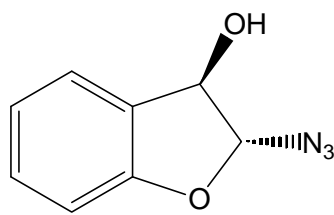
O-C(1)-C(2)-N(1)	39.1(5)
C(7')-C(1)-C(2)-N(1)	-84.2(4)
O-C(1)-C(2)-C(3)	154.3(4)
C(7')-C(1)-C(2)-C(3)	31.0(5)
N(1)-C(2)-C(3)-C(3')	87.3(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3')	-30.6(5)
C(2)-C(3)-C(3')-C(4)	-161.0(5)
C(2)-C(3)-C(3')-C(7')	18.9(5)
C(7')-C(3')-C(4)-C(5)	-1.6(6)
C(3)-C(3')-C(4)-C(5)	178.3(5)
C(3')-C(4)-C(5)-C(6)	0.8(8)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.3(8)
C(5)-C(6)-C(7)-C(7')	-0.7(7)
C(6)-C(7)-C(7')-C(3')	-0.1(6)
C(6)-C(7)-C(7')-C(1)	-179.5(4)
C(4)-C(3')-C(7')-C(7)	1.2(6)
C(3)-C(3')-C(7')-C(7)	-178.7(4)
C(4)-C(3')-C(7')-C(1)	-179.3(4)
C(3)-C(3')-C(7')-C(1)	0.8(5)
O-C(1)-C(7')-C(7)	36.4(6)
C(2)-C(1)-C(7')-C(7)	159.6(4)
O-C(1)-C(7')-C(3')	-143.0(4)
C(2)-C(1)-C(7')-C(3')	-19.9(4)
C(3)-C(2)-N(1)-N(2)	159.5(4)
C(1)-C(2)-N(1)-N(2)	-86.7(5)
C(2)-N(1)-N(2)-N(3)	-164(6)

Table 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for steiny1. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	30(2)	42(2)	59(3)	-5(2)	3(3)	-5(2)
C(2)	39(3)	63(3)	57(3)	-1(2)	-1(3)	7(3)
C(3)	49(3)	54(3)	68(3)	-19(3)	-1(3)	-4(3)
C(3')	36(2)	39(2)	65(3)	-1(2)	4(3)	-6(2)
C(4)	54(3)	43(3)	103(4)	9(3)	7(3)	3(3)
C(5)	61(4)	74(4)	98(5)	40(4)	2(4)	9(3)
C(6)	60(4)	96(4)	59(3)	24(3)	-5(3)	-7(4)
C(7)	56(3)	66(3)	51(3)	0(3)	12(3)	-8(3)
C(7')	31(2)	48(2)	45(2)	1(2)	6(2)	-11(2)
N(1)	61(3)	75(3)	64(2)	12(2)	21(3)	8(3)
N(2)	90(4)	75(3)	69(3)	7(2)	25(3)	8(3)
N(3)	158(6)	85(3)	121(4)	39(3)	53(4)	25(5)
O	32(2)	42(2)	94(2)	-11(2)	3(2)	2(2)

Table 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for steiny1.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-820(80)	730(30)	4950(20)	41(10)
H(2)	-50(90)	670(30)	3430(20)	45(13)
H(3A)	3660(120)	-840(30)	3360(30)	73(15)
H(3B)	580(120)	-1020(30)	3880(30)	84(17)
H(4)	6120(120)	-1940(30)	4750(30)	91(17)
H(5)	8390(120)	-1650(30)	6170(30)	85(17)
H(6)	7290(110)	-90(40)	6950(30)	82(17)
H(7)	4090(100)	1090(30)	6400(20)	40(11)
H(10)	90(100)	2370(40)	4870(40)	68(17)

7.1.3 *trans*-2-Azido-2,3-dihydro-benzofuran-3-ol (25)

(25)

	<i>trans</i> -2-Azido-2,3-dihydro-benzofuran-3-ol (25)
Dateiname	Steiny5
Summenformel	C16 H14 N6 O4
M [g/mol]	354.33
Krist.dim. [mm]	0.15 x 0.15 x 0.10
<i>a</i> [Å]	12.787
<i>b</i> [Å]	4.787
<i>c</i> [Å]	29.100
a [°]	90
b [°]	97.26
g [°]	90
V [Å ³]	1767.0
Z	4
r (ber.) [g/cm ³]	1.332
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/n
gem. Reflexe	6860
unabh. Reflexe	2142
beob. Reflexe	1165
<i>R</i>	0.1775
<i>R</i> _w	0.2928
größte Diff. Peak/hole [eÅ ⁻³]	0.322 und -0.345

Tabelle 21: Röntgenstrukturdaten von (25)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for steiny5. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1A)	5969(9)	6045(19)	731(4)	162(4)
C(2A)	4888(9)	6987(19)	831(4)	71(3)
C(3A)	4949(7)	7500(20)	1342(3)	57(3)
C(3'A)	5796(6)	5513(16)	1536(3)	54(2)
C(4A)	6003(6)	4489(17)	1976(3)	60(2)
C(5A)	6801(8)	2610(20)	2078(4)	71(3)
C(6A)	7385(7)	1820(20)	1745(5)	85(3)
C(7A)	7190(8)	2790(20)	1304(4)	78(3)
C(7'A)	6392(7)	4649(17)	1204(3)	60(2)
N(1A)	4491(8)	9434(16)	552(3)	103(3)
N(2A)	3718(8)	9183(15)	288(3)	73(2)
N(3A)	2995(8)	9167(19)	20(3)	98(3)
O(2A)	3997(4)	7134(11)	1533(2)	71(2)
O(1B)	430(6)	909(18)	861(3)	139(3)
C(2B)	1621(7)	1776(17)	912(3)	62(2)
C(3B)	1915(6)	2430(20)	1418(3)	54(2)
C(3'B)	1294(6)	255(15)	1639(3)	51(2)
C(4B)	1437(6)	-799(17)	2085(3)	56(2)
C(5B)	725(8)	-2792(18)	2208(3)	69(3)
C(6B)	-110(7)	-3593(16)	1906(4)	66(3)
C(7B)	-275(6)	-2493(19)	1465(4)	63(2)
C(7'B)	430(6)	-592(15)	1338(3)	51(2)
N(1B)	1806(7)	4307(16)	637(3)	83(3)
N(2B)	1494(6)	4159(16)	223(4)	81(3)
N(3B)	1244(8)	4280(20)	-168(4)	112(3)
O(2B)	3031(4)	2109(11)	1571(2)	66(2)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for steiny5.

O(1A)-C(2A)	1.518(12)
O(1A)-C(7'A)	1.565(12)
C(2A)-N(1A)	1.478(11)
C(2A)-C(3A)	1.499(12)
C(3A)-O(2A)	1.411(10)
C(3A)-C(3'A)	1.496(11)
C(3'A)-C(4A)	1.364(11)
C(3'A)-C(7'A)	1.368(11)
C(4A)-C(5A)	1.366(11)
C(5A)-C(6A)	1.349(14)
C(6A)-C(7A)	1.359(13)
C(7A)-C(7'A)	1.358(12)
N(1A)-N(2A)	1.179(10)
N(2A)-N(3A)	1.132(10)
O(1B)-C(7'B)	1.563(11)
O(1B)-C(2B)	1.567(11)
C(2B)-N(1B)	1.487(10)
C(2B)-C(3B)	1.508(12)
C(3B)-O(2B)	1.449(9)
C(3B)-C(3'B)	1.502(11)
C(3'B)-C(7'B)	1.381(10)
C(3'B)-C(4B)	1.382(10)

C(4B)-C(5B)	1.397(11)
C(5B)-C(6B)	1.349(11)
C(6B)-C(7B)	1.379(12)
C(7B)-C(7'B)	1.364(11)
N(1B)-N(2B)	1.221(10)
N(2B)-N(3B)	1.144(11)
C(2A)-O(1A)-C(7'A)	100.3(8)
N(1A)-C(2A)-C(3A)	112.8(8)
N(1A)-C(2A)-O(1A)	112.8(10)
C(3A)-C(2A)-O(1A)	107.7(8)
O(2A)-C(3A)-C(3'A)	113.1(8)
O(2A)-C(3A)-C(2A)	115.5(8)
C(3'A)-C(3A)-C(2A)	102.5(8)
C(4A)-C(3'A)-C(7'A)	119.6(8)
C(4A)-C(3'A)-C(3A)	128.9(9)
C(7'A)-C(3'A)-C(3A)	111.5(9)
C(3'A)-C(4A)-C(5A)	119.5(8)
C(6A)-C(5A)-C(4A)	119.6(10)
C(5A)-C(6A)-C(7A)	122.1(9)
C(7'A)-C(7A)-C(6A)	117.9(9)
C(7A)-C(7'A)-C(3'A)	121.3(9)
C(7A)-C(7'A)-O(1A)	129.3(10)
C(3'A)-C(7'A)-O(1A)	109.3(8)
N(2A)-N(1A)-C(2A)	118.6(8)
N(3A)-N(2A)-N(1A)	174.0(10)
C(7'B)-O(1B)-C(2B)	98.5(6)
N(1B)-C(2B)-C(3B)	108.6(7)
N(1B)-C(2B)-O(1B)	112.6(8)
C(3B)-C(2B)-O(1B)	105.4(7)
O(2B)-C(3B)-C(3'B)	110.4(7)
O(2B)-C(3B)-C(2B)	113.1(7)
C(3'B)-C(3B)-C(2B)	101.2(7)
C(7'B)-C(3'B)-C(4B)	119.2(7)
C(7'B)-C(3'B)-C(3B)	110.9(8)
C(4B)-C(3'B)-C(3B)	129.8(7)
C(3'B)-C(4B)-C(5B)	118.5(7)
C(6B)-C(5B)-C(4B)	121.0(8)
C(5B)-C(6B)-C(7B)	120.8(8)
C(6B)-C(7B)-C(7'B)	118.6(7)
C(3'B)-C(7'B)-C(7B)	121.9(8)
C(3'B)-C(7'B)-O(1B)	109.8(7)
C(7B)-C(7'B)-O(1B)	128.4(8)
N(2B)-N(1B)-C(2B)	115.4(8)
N(3B)-N(2B)-N(1B)	173.1(10)

Table 4. Torsion angles [deg] for steiny5.

C(7'A)-O(1A)-C(2A)-N(1A)	153.2(7)
C(7'A)-O(1A)-C(2A)-C(3A)	28.0(9)
N(1A)-C(2A)-C(3A)-O(2A)	82.7(11)
O(1A)-C(2A)-C(3A)-O(2A)	-152.2(8)
N(1A)-C(2A)-C(3A)-C(3'A)	-153.9(9)
O(1A)-C(2A)-C(3A)-C(3'A)	-28.8(10)
O(2A)-C(3A)-C(3'A)-C(4A)	-35.3(13)
C(2A)-C(3A)-C(3'A)-C(4A)	-160.3(9)
O(2A)-C(3A)-C(3'A)-C(7'A)	142.9(7)
C(2A)-C(3A)-C(3'A)-C(7'A)	17.8(10)
C(7'A)-C(3'A)-C(4A)-C(5A)	-0.2(12)

C(3A)-C(3'A)-C(4A)-C(5A)	177.8(8)
C(3'A)-C(4A)-C(5A)-C(6A)	1.1(13)
C(4A)-C(5A)-C(6A)-C(7A)	-1.8(15)
C(5A)-C(6A)-C(7A)-C(7'A)	1.5(15)
C(6A)-C(7A)-C(7'A)-C(3'A)	-0.5(13)
C(6A)-C(7A)-C(7'A)-O(1A)	-178.2(9)
C(4A)-C(3'A)-C(7'A)-C(7A)	-0.1(12)
C(3A)-C(3'A)-C(7'A)-C(7A)	-178.5(8)
C(4A)-C(3'A)-C(7'A)-O(1A)	178.0(7)
C(3A)-C(3'A)-C(7'A)-O(1A)	-0.3(9)
C(2A)-O(1A)-C(7'A)-C(7A)	161.0(9)
C(2A)-O(1A)-C(7'A)-C(3'A)	-17.0(9)
C(3A)-C(2A)-N(1A)-N(2A)	-120.6(11)
O(1A)-C(2A)-N(1A)-N(2A)	117.1(12)
C(2A)-N(1A)-N(2A)-N(3A)	-170(10)
C(7'B)-O(1B)-C(2B)-N(1B)	-152.9(7)
C(7'B)-O(1B)-C(2B)-C(3B)	-34.7(8)
N(1B)-C(2B)-C(3B)-O(2B)	-84.0(9)
O(1B)-C(2B)-C(3B)-O(2B)	155.1(7)
N(1B)-C(2B)-C(3B)-C(3'B)	157.9(7)
O(1B)-C(2B)-C(3B)-C(3'B)	37.0(8)
O(2B)-C(3B)-C(3'B)-C(7'B)	-145.0(7)
C(2B)-C(3B)-C(3'B)-C(7'B)	-25.0(9)
O(2B)-C(3B)-C(3'B)-C(4B)	39.2(12)
C(2B)-C(3B)-C(3'B)-C(4B)	159.2(8)
C(7'B)-C(3'B)-C(4B)-C(5B)	3.0(11)
C(3B)-C(3'B)-C(4B)-C(5B)	178.5(8)
C(3'B)-C(4B)-C(5B)-C(6B)	-2.7(12)
C(4B)-C(5B)-C(6B)-C(7B)	0.9(13)
C(5B)-C(6B)-C(7B)-C(7'B)	0.6(13)
C(4B)-C(3'B)-C(7'B)-C(7B)	-1.6(11)
C(3B)-C(3'B)-C(7'B)-C(7B)	-177.9(7)
C(4B)-C(3'B)-C(7'B)-O(1B)	179.1(7)
C(3B)-C(3'B)-C(7'B)-O(1B)	2.8(9)
C(6B)-C(7B)-C(7'B)-C(3'B)	-0.3(12)
C(6B)-C(7B)-C(7'B)-O(1B)	179.0(8)
C(2B)-O(1B)-C(7'B)-C(3'B)	19.6(8)
C(2B)-O(1B)-C(7'B)-C(7B)	-159.7(8)
C(3B)-C(2B)-N(1B)-N(2B)	-172.6(8)
O(1B)-C(2B)-N(1B)-N(2B)	-56.2(11)
C(2B)-N(1B)-N(2B)-N(3B)	-178(100)

Table 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *forsteiny5*. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

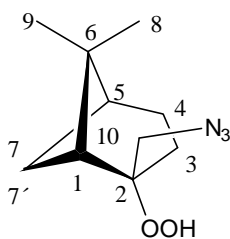
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1A)	208(10)	135(8)	152(10)	10(7)	55(8)	5(7)
C(2A)	93(8)	45(6)	74(8)	2(5)	8(6)	4(6)
C(3A)	64(7)	36(6)	71(7)	-10(5)	4(5)	-7(5)
C(3'A)	50(5)	43(5)	71(7)	1(5)	12(5)	-10(4)
C(4A)	60(6)	55(5)	67(7)	-8(5)	18(5)	-9(5)
C(5A)	64(6)	63(6)	83(8)	0(5)	-5(6)	-2(5)
C(6A)	48(6)	67(7)	136(12)	-5(7)	-10(7)	2(5)
C(7A)	68(7)	74(7)	98(9)	-19(6)	39(6)	-11(6)
C(7'A)	67(6)	50(5)	68(7)	-4(5)	25(5)	-2(5)

N(1A)	140(8)	62(5)	93(8)	23(5)	-34(6)	-13(5)
N(2A)	102(8)	59(5)	60(7)	11(5)	17(5)	15(6)
N(3A)	101(7)	105(7)	90(8)	20(6)	19(6)	1(6)
O(2A)	48(4)	41(4)	125(6)	9(3)	23(3)	-1(3)
O(1B)	131(7)	147(7)	136(8)	1(6)	3(6)	-24(5)
C(2B)	72(6)	47(5)	69(7)	4(5)	20(5)	-5(5)
C(3B)	51(6)	50(6)	61(7)	-8(5)	9(4)	-1(5)
C(3'B)	37(5)	49(5)	65(7)	-12(5)	-3(5)	-2(4)
C(4B)	51(5)	56(5)	61(7)	-9(5)	5(5)	-7(4)
C(5B)	83(7)	68(6)	60(7)	2(5)	25(6)	12(6)
C(6B)	66(6)	48(6)	89(8)	1(5)	31(6)	-9(5)
C(7B)	45(5)	60(6)	83(8)	-14(5)	9(5)	8(5)
C(7'B)	61(5)	32(4)	61(6)	10(4)	11(5)	5(4)
N(1B)	114(7)	72(5)	64(6)	9(5)	9(5)	-16(5)
N(2B)	88(6)	66(5)	86(8)	12(6)	4(6)	-6(4)
N(3B)	124(8)	120(7)	87(8)	27(7)	-9(7)	-12(6)
O(2B)	50(4)	39(3)	109(5)	1(3)	9(3)	-2(3)

Table 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for steiny5.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	4430(70)	5430(180)	770(30)	90(30)
H(3A)	5210(50)	-1140(140)	1400(20)	20(20)
H(4A)	5603	5067	2204	40
H(5A)	6941	1870	2375	40
H(6A)	7940	580	1820	40
H(7A)	7590	2196	1076	40
HO2A	3710(60)	-1090(180)	1540(30)	70(30)
H(2B)	2070(60)	400(150)	800(30)	70(30)
H(3B)	1690(50)	4030(150)	1500(30)	50(30)
H(4B)	1995	-194	2298	40
H(5B)	827	-3580	2502	40
H(6B)	-580	-4904	1997	40
H(7B)	-854	-3034	1258	40
HO2B	3220(70)	4200(200)	1560(30)	110(30)

7.1.4 (1R, 2S, 5S)-Azidomethyl-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-yl-hydroperoxid (67)



(67)

Dateiname	STEINY4
Summenformel	C ₁₀ H ₁₇ N ₃ O ₂
M [g/mol]	211.27
Krist.dim. [mm]	0.20 x 0.15 x 0.15
<i>a</i> [Å]	10.070
<i>b</i> [Å]	11.071
<i>c</i> [Å]	10.418
a [°]	90
b [°]	91.180
g [°]	90
V [Å ³]	1161.20
Z	4
r (ber.) [g/cm ³]	1.208
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
gem. Reflexe	9958
unabh. Reflexe	5048
beob. Reflexe	4376
<i>R</i>	R1 = 0.0367
<i>R</i> _w	R1 = 0.0452
größte Diff. Peak/hole [eÅ ⁻³]	0.119 and -0.090

Tabelle 22: Röntgenstrukturdaten von (67)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for STEINY4. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1A)	3933(2)	2656(2)	2530(2)	52(1)
C(2A)	4723(1)	2501(1)	3775(2)	46(1)
C(3A)	6143(2)	2047(2)	3518(2)	65(1)
C(4A)	6430(2)	1720(3)	2109(2)	83(1)
C(5A)	5287(2)	1996(2)	1190(2)	67(1)
C(6A)	4720(2)	3280(2)	1434(2)	62(1)
C(7A)	4026(2)	1471(2)	1746(2)	71(1)
C(8A)	5687(4)	4301(3)	1686(3)	95(1)
C(9A)	3772(4)	3691(3)	359(2)	95(1)
C(10A)	4667(2)	3636(2)	4600(2)	54(1)
O(1A)	4193(1)	1522(1)	4538(1)	59(1)
O(2A)	2813(1)	1796(1)	4823(2)	78(1)
N(1A)	5375(2)	3501(2)	5854(1)	65(1)
N(2A)	4754(2)	2947(2)	6666(2)	68(1)
N(3A)	4273(2)	2459(3)	7484(2)	105(1)
C(1B)	8828(2)	2269(1)	7185(2)	48(1)
C(2B)	9509(1)	3482(1)	7389(1)	48(1)
C(3B)	9987(2)	3640(2)	8797(2)	73(1)
C(4B)	9570(3)	2641(3)	9736(2)	83(1)
C(5B)	8843(2)	1601(2)	9078(2)	66(1)
C(6B)	9567(2)	1190(2)	7861(2)	60(1)
C(7B)	7750(2)	2136(2)	8206(2)	65(1)
C(8B)	11078(2)	1099(3)	7935(3)	89(1)
C(9B)	9000(4)	-3(2)	7338(3)	96(1)
C(10B)	10581(2)	3682(2)	6396(2)	62(1)
O(1B)	8551(1)	4455(1)	7268(1)	60(1)
O(2B)	7994(1)	4462(1)	5964(1)	71(1)
N(1B)	11337(2)	4803(2)	6575(2)	88(1)
N(2B)	10725(2)	5753(2)	6422(2)	80(1)
N(3B)	10332(3)	6693(2)	6299(3)	118(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for STEINY4.

C(1A)-C(2A)	1.518(2)
C(1A)-C(7A)	1.549(2)
C(1A)-C(6A)	1.564(3)
C(2A)-O(1A)	1.4520(18)
C(2A)-C(10A)	1.524(2)
C(2A)-C(3A)	1.544(2)
C(3A)-C(4A)	1.545(3)
C(4A)-C(5A)	1.513(3)
C(5A)-C(7A)	1.522(3)
C(5A)-C(6A)	1.554(3)
C(6A)-C(8A)	1.511(3)
C(6A)-C(9A)	1.526(3)
C(10A)-N(1A)	1.484(2)
O(1A)-O(2A)	1.4588(18)
N(1A)-N(2A)	1.226(2)
N(2A)-N(3A)	1.127(3)

C(1B)-C(2B)	1.521(2)
C(1B)-C(7B)	1.542(2)
C(1B)-C(6B)	1.567(2)
C(2B)-O(1B)	1.4493(18)
C(2B)-C(10B)	1.527(2)
C(2B)-C(3B)	1.544(2)
C(3B)-C(4B)	1.540(3)
C(4B)-C(5B)	1.520(3)
C(5B)-C(7B)	1.532(3)
C(5B)-C(6B)	1.544(3)
C(6B)-C(9B)	1.534(3)
C(6B)-C(8B)	1.525(3)
C(10B)-N(1B)	1.466(2)
O(1B)-O(2B)	1.4588(19)
N(1B)-N(2B)	1.228(3)
N(2B)-N(3B)	1.120(3)
C(2A)-C(1A)-C(7A)	108.58(15)
C(2A)-C(1A)-C(6A)	114.13(13)
C(7A)-C(1A)-C(6A)	87.25(13)
O(1A)-C(2A)-C(1A)	111.08(12)
O(1A)-C(2A)-C(10A)	106.78(12)
C(1A)-C(2A)-C(10A)	111.32(12)
O(1A)-C(2A)-C(3A)	101.79(13)
C(1A)-C(2A)-C(3A)	111.06(14)
C(10A)-C(2A)-C(3A)	114.33(14)
C(4A)-C(3A)-C(2A)	115.69(15)
C(5A)-C(4A)-C(3A)	113.48(15)
C(7A)-C(5A)-C(4A)	108.21(18)
C(7A)-C(5A)-C(6A)	88.58(14)
C(4A)-C(5A)-C(6A)	111.04(18)
C(8A)-C(6A)-C(9A)	107.2(2)
C(8A)-C(6A)-C(5A)	118.4(2)
C(9A)-C(6A)-C(5A)	112.27(18)
C(8A)-C(6A)-C(1A)	122.55(17)
C(9A)-C(6A)-C(1A)	110.4(2)
C(5A)-C(6A)-C(1A)	84.77(13)
C(5A)-C(7A)-C(1A)	86.38(15)
N(1A)-C(10A)-C(2A)	112.98(13)
C(2A)-O(1A)-O(2A)	108.62(11)
N(2A)-N(1A)-C(10A)	114.55(14)
N(3A)-N(2A)-N(1A)	173.97(19)
C(2B)-C(1B)-C(7B)	108.00(14)
C(2B)-C(1B)-C(6B)	113.67(12)
C(7B)-C(1B)-C(6B)	87.23(13)
O(1B)-C(2B)-C(10B)	108.19(13)
O(1B)-C(2B)-C(1B)	110.29(11)
C(10B)-C(2B)-C(1B)	110.85(13)
O(1B)-C(2B)-C(3B)	101.12(14)
C(10B)-C(2B)-C(3B)	114.59(15)
C(1B)-C(2B)-C(3B)	111.33(14)
C(4B)-C(3B)-C(2B)	115.99(16)
C(5B)-C(4B)-C(3B)	113.11(16)
C(4B)-C(5B)-C(7B)	107.92(19)
C(4B)-C(5B)-C(6B)	111.26(17)
C(7B)-C(5B)-C(6B)	88.45(14)
C(9B)-C(6B)-C(8B)	109.0(2)
C(9B)-C(6B)-C(5B)	111.53(19)
C(8B)-C(6B)-C(5B)	117.8(2)
C(9B)-C(6B)-C(1B)	109.04(18)
C(8B)-C(6B)-C(1B)	122.48(16)
C(5B)-C(6B)-C(1B)	85.20(13)
C(5B)-C(7B)-C(1B)	86.49(13)

N(1B)-C(10B)-C(2B)	114.13(17)
C(2B)-O(1B)-O(2B)	109.12(11)
N(2B)-N(1B)-C(10B)	116.77(16)
N(3B)-N(2B)-N(1B)	170.5(2)

Table 4. Torsion angles [deg] for STEINY4.

C(7A)-C(1A)-C(2A)-O(1A)	-60.82(17)
C(6A)-C(1A)-C(2A)-O(1A)	-156.29(13)
C(7A)-C(1A)-C(2A)-C(10A)	-179.67(15)
C(6A)-C(1A)-C(2A)-C(10A)	84.86(17)
C(7A)-C(1A)-C(2A)-C(3A)	51.70(19)
C(6A)-C(1A)-C(2A)-C(3A)	-43.76(19)
O(1A)-C(2A)-C(3A)-C(4A)	112.3(2)
C(1A)-C(2A)-C(3A)-C(4A)	-6.0(2)
C(10A)-C(2A)-C(3A)-C(4A)	-133.0(2)
C(2A)-C(3A)-C(4A)-C(5A)	4.6(3)
C(3A)-C(4A)-C(5A)-C(7A)	-49.1(3)
C(3A)-C(4A)-C(5A)-C(6A)	46.5(3)
C(7A)-C(5A)-C(6A)-C(8A)	151.24(19)
C(4A)-C(5A)-C(6A)-C(8A)	42.3(2)
C(7A)-C(5A)-C(6A)-C(9A)	-83.0(2)
C(4A)-C(5A)-C(6A)-C(9A)	168.0(2)
C(7A)-C(5A)-C(6A)-C(1A)	26.87(14)
C(4A)-C(5A)-C(6A)-C(1A)	-82.12(17)
C(2A)-C(1A)-C(6A)-C(8A)	-37.7(3)
C(7A)-C(1A)-C(6A)-C(8A)	-146.9(2)
C(2A)-C(1A)-C(6A)-C(9A)	-165.39(17)
C(7A)-C(1A)-C(6A)-C(9A)	85.5(2)
C(2A)-C(1A)-C(6A)-C(5A)	82.78(15)
C(7A)-C(1A)-C(6A)-C(5A)	-26.38(14)
C(4A)-C(5A)-C(7A)-C(1A)	84.6(2)
C(6A)-C(5A)-C(7A)-C(1A)	-27.08(14)
C(2A)-C(1A)-C(7A)-C(5A)	-87.64(16)
C(6A)-C(1A)-C(7A)-C(5A)	26.92(14)
O(1A)-C(2A)-C(10A)-N(1A)	55.86(17)
C(1A)-C(2A)-C(10A)-N(1A)	177.26(13)
C(3A)-C(2A)-C(10A)-N(1A)	-55.88(19)
C(1A)-C(2A)-O(1A)-O(2A)	-59.45(15)
C(10A)-C(2A)-O(1A)-O(2A)	62.09(14)
C(3A)-C(2A)-O(1A)-O(2A)	-177.74(13)
C(2A)-C(10A)-N(1A)-N(2A)	-78.9(2)
C(10A)-N(1A)-N(2A)-N(3A)	-176(2)
C(7B)-C(1B)-C(2B)-O(1B)	-59.51(16)
C(6B)-C(1B)-C(2B)-O(1B)	-154.49(13)
C(7B)-C(1B)-C(2B)-C(10B)	-179.30(14)
C(6B)-C(1B)-C(2B)-C(10B)	85.72(17)
C(7B)-C(1B)-C(2B)-C(3B)	51.90(18)
C(6B)-C(1B)-C(2B)-C(3B)	-43.1(2)
O(1B)-C(2B)-C(3B)-C(4B)	110.9(2)
C(10B)-C(2B)-C(3B)-C(4B)	-133.0(2)
C(1B)-C(2B)-C(3B)-C(4B)	-6.3(3)
C(2B)-C(3B)-C(4B)-C(5B)	4.9(3)
C(3B)-C(4B)-C(5B)-C(7B)	-49.1(3)
C(3B)-C(4B)-C(5B)-C(6B)	46.4(3)
C(4B)-C(5B)-C(6B)-C(9B)	169.1(2)
C(7B)-C(5B)-C(6B)-C(9B)	-82.2(2)
C(4B)-C(5B)-C(6B)-C(8B)	42.1(3)
C(7B)-C(5B)-C(6B)-C(8B)	150.74(19)
C(4B)-C(5B)-C(6B)-C(1B)	-82.30(18)
C(7B)-C(5B)-C(6B)-C(1B)	26.35(13)

C(2B)-C(1B)-C(6B)-C(9B)	-166.59(19)
C(7B)-C(1B)-C(6B)-C(9B)	85.0(2)
C(2B)-C(1B)-C(6B)-C(8B)	-37.8(3)
C(7B)-C(1B)-C(6B)-C(8B)	-146.2(2)
C(2B)-C(1B)-C(6B)-C(5B)	82.27(16)
C(7B)-C(1B)-C(6B)-C(5B)	-26.18(14)
C(4B)-C(5B)-C(7B)-C(1B)	85.10(17)
C(6B)-C(5B)-C(7B)-C(1B)	-26.78(14)
C(2B)-C(1B)-C(7B)-C(5B)	-87.65(15)
C(6B)-C(1B)-C(7B)-C(5B)	26.36(14)
O(1B)-C(2B)-C(10B)-N(1B)	62.31(19)
C(1B)-C(2B)-C(10B)-N(1B)	-176.65(15)
C(3B)-C(2B)-C(10B)-N(1B)	-49.6(2)
C(10B)-C(2B)-O(1B)-O(2B)	58.42(15)
C(1B)-C(2B)-O(1B)-O(2B)	-62.96(15)
C(3B)-C(2B)-O(1B)-O(2B)	179.14(13)
C(2B)-C(10B)-N(1B)-N(2B)	-65.9(3)
C(10B)-N(1B)-N(2B)-N(3B)	-172.6(17)

Table 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for STEINY4. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1A)	40(1)	58(1)	57(1)	-11(1)	0(1)	5(1)
C(2A)	40(1)	42(1)	55(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(3A)	47(1)	76(1)	72(1)	11(1)	2(1)	15(1)
C(4A)	65(1)	105(2)	80(1)	12(1)	21(1)	38(1)
C(5A)	72(1)	70(1)	59(1)	-3(1)	13(1)	16(1)
C(6A)	70(1)	60(1)	56(1)	2(1)	-3(1)	8(1)
C(7A)	84(1)	63(1)	66(1)	-18(1)	5(1)	-5(1)
C(8A)	125(2)	76(2)	82(2)	19(1)	1(2)	-28(2)
C(9A)	119(2)	106(2)	61(1)	4(1)	-13(1)	37(2)
C(10A)	58(1)	46(1)	58(1)	-2(1)	-9(1)	-4(1)
O(1A)	64(1)	46(1)	68(1)	-4(1)	16(1)	-4(1)
O(2A)	64(1)	76(1)	94(1)	-31(1)	34(1)	-22(1)
N(1A)	63(1)	69(1)	63(1)	-1(1)	-13(1)	-19(1)
N(2A)	66(1)	80(1)	58(1)	-6(1)	-5(1)	-10(1)
N(3A)	107(2)	142(2)	64(1)	2(1)	6(1)	-30(2)
C(1B)	47(1)	46(1)	52(1)	2(1)	-6(1)	-7(1)
C(2B)	39(1)	44(1)	60(1)	-2(1)	-5(1)	-1(1)
C(3B)	73(1)	75(1)	70(1)	-10(1)	-16(1)	-13(1)
C(4B)	91(2)	103(2)	56(1)	0(1)	-6(1)	-11(1)
C(5B)	61(1)	77(1)	60(1)	18(1)	5(1)	-7(1)
C(6B)	60(1)	50(1)	70(1)	11(1)	6(1)	2(1)
C(7B)	44(1)	66(1)	85(1)	11(1)	6(1)	-8(1)
C(8B)	70(1)	85(2)	113(2)	35(2)	21(1)	29(1)
C(9B)	142(3)	46(1)	99(2)	6(1)	12(2)	-6(1)
C(10B)	46(1)	55(1)	86(1)	10(1)	6(1)	-5(1)
O(1B)	54(1)	48(1)	79(1)	-3(1)	-1(1)	4(1)
O(2B)	55(1)	67(1)	90(1)	26(1)	-11(1)	0(1)
N(1B)	51(1)	72(1)	142(2)	26(1)	-10(1)	-22(1)
N(2B)	64(1)	65(1)	110(1)	22(1)	-9(1)	-26(1)
N(3B)	102(2)	66(1)	184(3)	33(2)	-12(2)	-19(1)

Table 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for STEINY4.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3000(20)	2947(18)	2686(18)	68(5)
H(3A1)	6290(20)	1340(20)	4025(19)	69(5)
H(3A2)	6720(20)	2690(20)	3862(19)	70(6)
H(4A1)	7240(30)	2300(30)	1880(30)	110(9)
H(4A2)	6760(30)	990(30)	2070(30)	106(9)
H(5A)	5490(20)	1750(20)	370(20)	76(6)
H(7A1)	4160(20)	780(20)	2200(20)	68(6)
H(7A2)	3290(30)	1400(20)	1090(20)	98(8)
H(8A1)	6200(30)	4460(30)	840(30)	117(9)
H(8A2)	6380(20)	4100(20)	2340(20)	85(7)
H(8A3)	5320(40)	4880(40)	2040(30)	134(14)
H(9A1)	3290(30)	4480(30)	710(30)	115(9)
H(9A2)	3130(30)	3000(30)	190(30)	94(8)
H(9A3)	4270(30)	3850(30)	-330(30)	132(12)
H(10A)	5070(20)	4290(20)	4179(19)	66(5)
H(10B)	3710(20)	3839(17)	4767(17)	62(5)
H(2A)	2420(30)	1190(30)	4430(20)	101(8)
H(1B)	8591(17)	2173(15)	6330(17)	48(4)
H(3B1)	11040(30)	3660(30)	8810(20)	107(8)
H(3B2)	9670(30)	4480(30)	9090(30)	102(8)
H(4B1)	9080(30)	2960(20)	10400(30)	101(8)
H(4B2)	10380(40)	2380(30)	10120(30)	133(11)
H(5B)	8610(20)	1000(20)	9670(20)	81(6)
H(7B1)	7360(20)	2890(20)	8520(20)	79(6)
H(7B2)	7070(20)	1570(20)	7950(20)	76(6)
H(8B1)	11390(30)	450(30)	8440(30)	103(8)
H(8B2)	11420(30)	1840(30)	8210(30)	115(11)
H(8B3)	11350(30)	980(30)	7150(30)	103(9)
H(9B1)	9440(30)	-110(30)	6570(30)	104(9)
H(9B2)	7960(40)	50(30)	7220(30)	128(11)
H(9B3)	9270(20)	-620(30)	7870(20)	98(8)
H(10C)	11180(20)	3040(20)	6510(20)	73(6)
H(10D)	10150(20)	3710(20)	5529(18)	70(6)
H(2B)	7270(30)	4160(30)	6060(30)	96(9)

7.2 Photolysemessungen an Azidohydroperoxiden

Die Messergebnisse von Dr. G. Bucher von der Ruhruniversität Bochum im Einzelnen:

Die untere Abbildung stellt das Endspektrum der Photolyse des Azidoalkohols dem DFT-berechneten Spektrum eines der beiden Iminoalkohole gegenüber. Zwar kann man einige Banden zuordnen (wobei insbesondere die OH-Bande bei 3450 cm^{-1} , die NH-Bande bei 3120 cm^{-1} , und die C=N-Bande bei 1650 cm^{-1} besonders interessant sind), aber die für den Fingerprintbereich berechneten Intensitäten (besonders um 1300 cm^{-1}) stimmen nicht gut überein. von daher erscheint es fraglich, ob das berechnete Isomer mit dem Iminowasserstoff *cis*-ständig zum β -Pinengerüst, die Verbindung ist, die gebildet wurde. Die Berechnung des zweiten Isomeren steht noch aus. Die mit „N“ gekennzeichnete Bande dürfte dem Nopinon zuzuordnen sein.

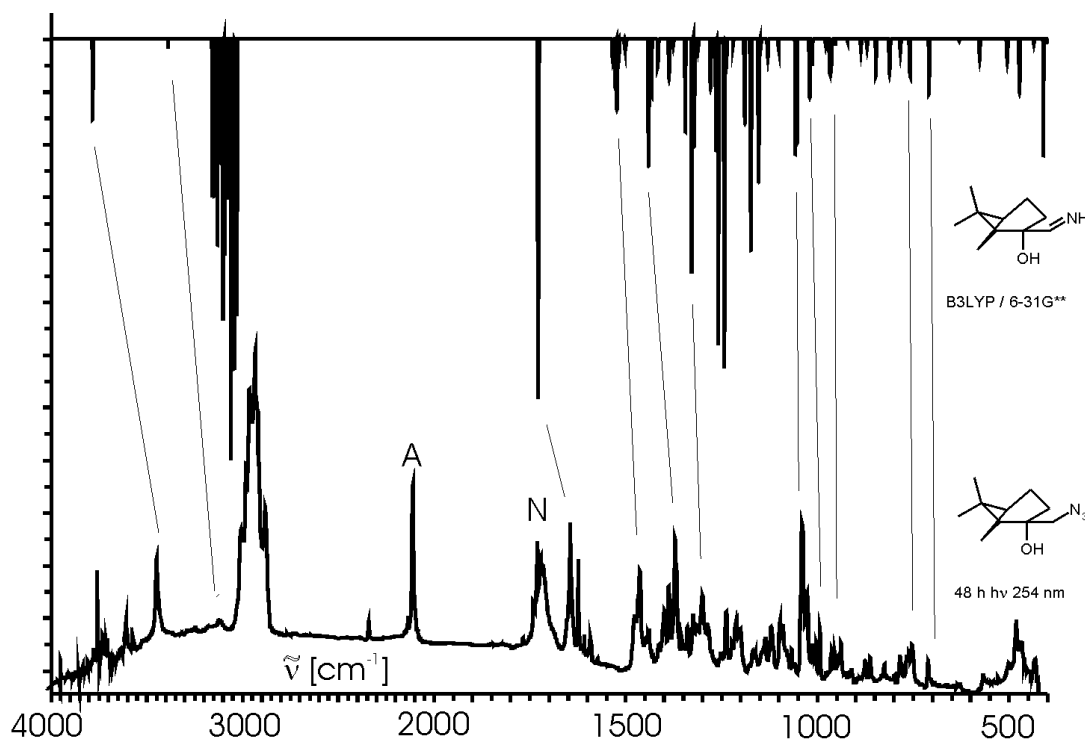


Abbildung 21: Gegenüberstellung berechneter Iminoalkohol / photolysierter Azidoalkohol

Die nächste Abbildung zeigt eine Gegenüberstellung des experimentellen Spektrums von Nopinon (Ar, 10 K) mit dem Endprodukt der Photolyse des Azidohydroperoxides. Das Keton wird gebildet, auch wenn die Übereinstimmung im Fingerprintbereich ($<1100\text{ cm}^{-1}$) hier nicht so gut ist, was mit einer Komplexierung des Nopinons mit anderen Fragmenten zu erklären wäre. Die beiden scharfen Banden bei 1623 cm^{-1} und 1608 cm^{-1} sowie die zwei scharfen Banden unterhalb von 3800 cm^{-1} sind Banden von matrixisoliertem, monomerem Wasser. Da diese schon unmittelbar nach der Deposition vorhanden waren, muss das Wasser aus der Substanz selber stammen.

Auch mehrstündiges Trocknen der Ausgangssubstanzen veränderte die Spektren nicht, was eventuell auf Kristallwasser schließen lässt. Bei ca. 1640 cm^{-1} findet sich im Spektrum des Endproduktes der Photolyse eine Bande (möglicherweise $\nu_{\text{C-N}}$?), die sichtlich nicht zum Nopinon gehört. Auf eine mögliche Bildung von HCN weist eine schwache Bande bei 2081 cm^{-1} hin. Die CN-Streckschwingung von HCN ist eine schwache Bande, die bei freier HCN (Gasphase) bei 2097 cm^{-1} , und beim Komplex aus HCN mit Methylamin bei 2076 cm^{-1} erscheint^[101]. Die Lage der viel intensiveren $\nu_{\text{C-H}}$ von HCN ist jedoch derart stark umgebungsabhängig (3311 cm^{-1} bei freier HCN, 3018 cm^{-1} beim Komplex aus HCN und Methylenimin), dass keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob und an welcher Stelle diese Schwingung hier beobachtet wird. Selbiges trifft auf die Deformationsschwingung zu. Hinweise auf die Bildung von HNC liegen nicht vor.

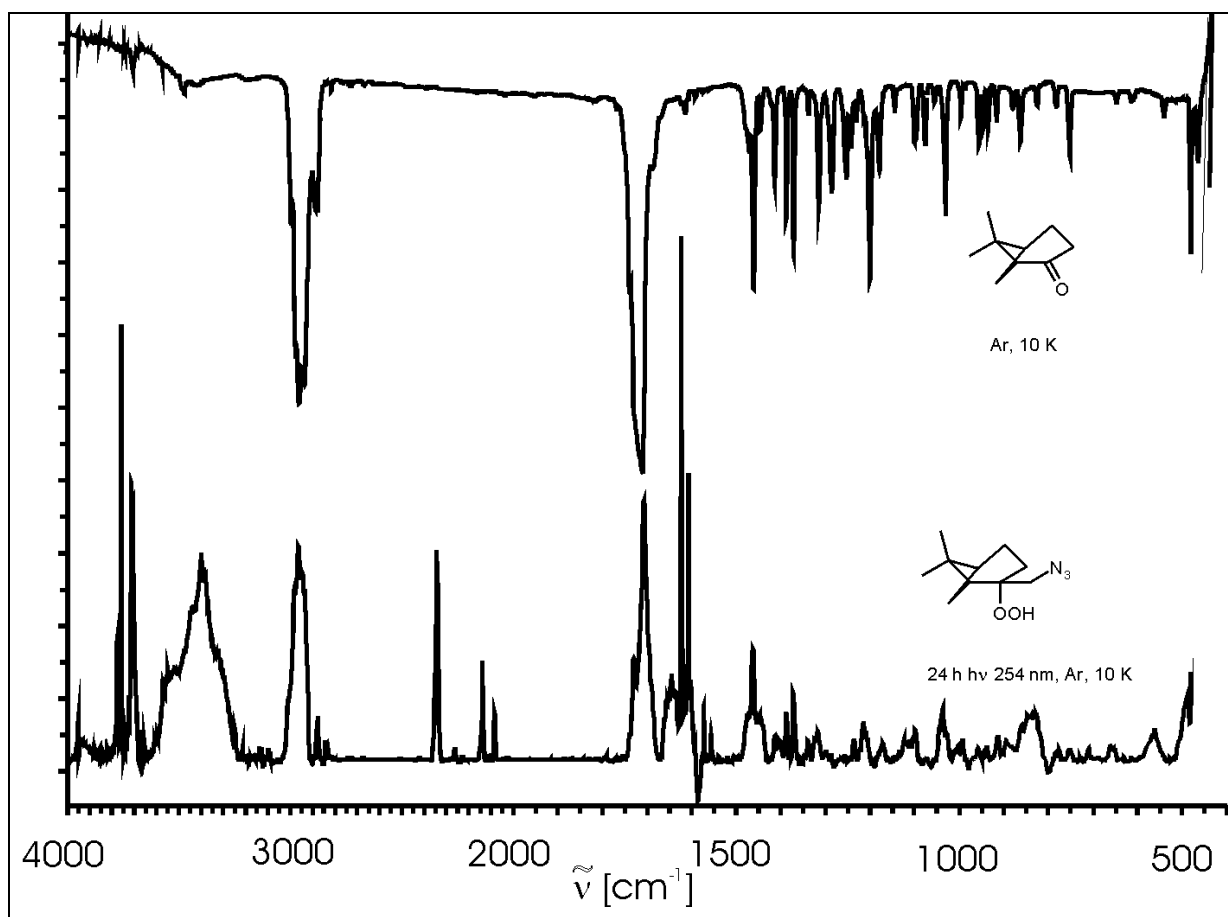


Abbildung 22: Gegenüberstellung exp. Spektrum Nopinon / Spektrum der Photolyse des Azidohydroperoxides

Im Differenzspektrum der Photolyse des Azidohydroperoxides zur Ausgangsverbindung vor der Bestrahlung ist vom Fingerprintbereich fast nichts zu sehen, da die Banden des Edukts zahlreich und breit sind. die intensive Bande bei 3706 cm^{-1} ist ν_{OH} von Wasser, welches in irgendeiner Weise aggregiert oder komplexiert ist. Da Wasser die Eigenschaft hat, bei UV-Photolyse schon bei einer Matrixtemperatur von 10 K zu aggregieren, kann aus dieser Bande kein definitiver

Rückschluß auf die photochemische Bildung von Wasser getroffen werden. Interessant sind die Banden bei 3450 und 3120 cm^{-1} , was noch erklärt werden wird. Die Bande bei 2344 cm^{-1} ist Kohlendioxid zuzuordnen, welches mit auf die Probe geraten ist.

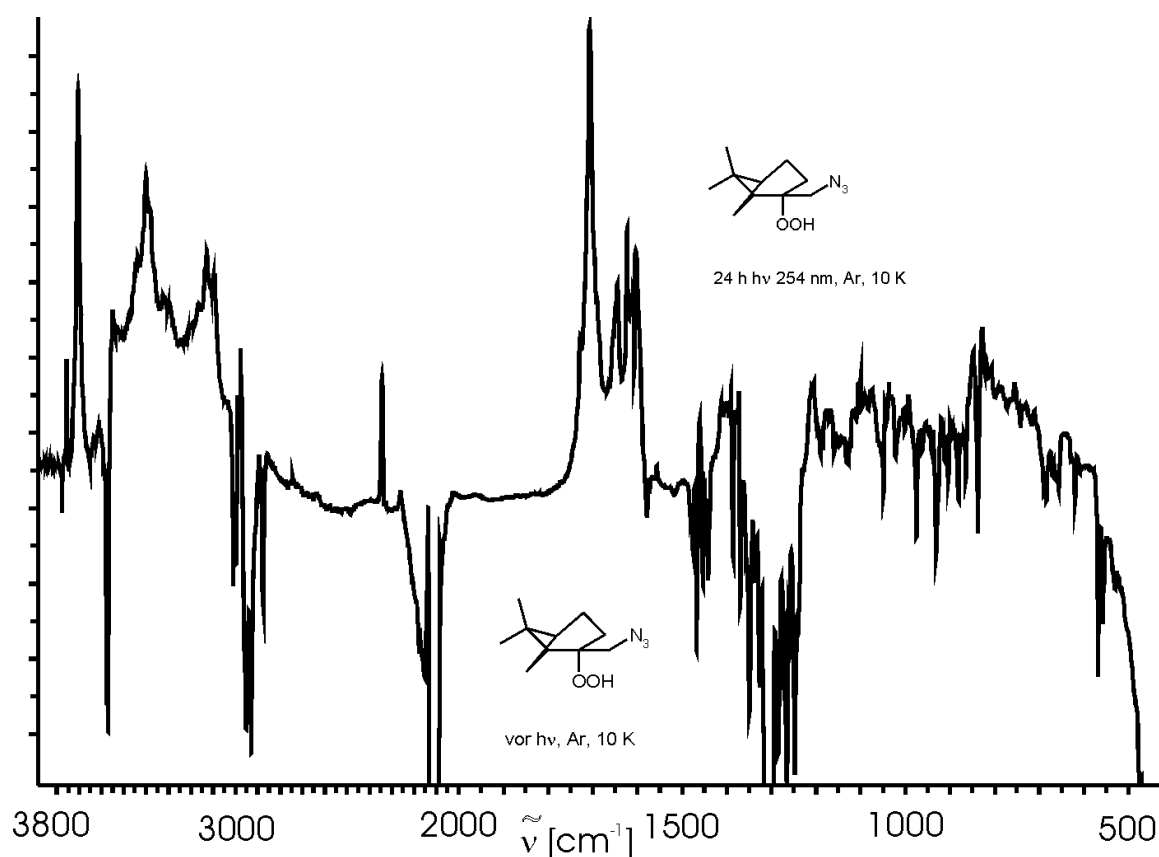


Abbildung 23: Differenzspektrum Azidohydroperoxid / Photolyseprodukt desselben

Die nächste Abbildung zeigt bei schlechter Korrelation eine Gegenüberstellung des DFT-berechneten Spektrums eines der beiden Isomere (NH *cis* zum β -Pinengerüst) des Hydroperoxid-Imins gegen das Photolyseprodukt des Azidohydroperoxid.

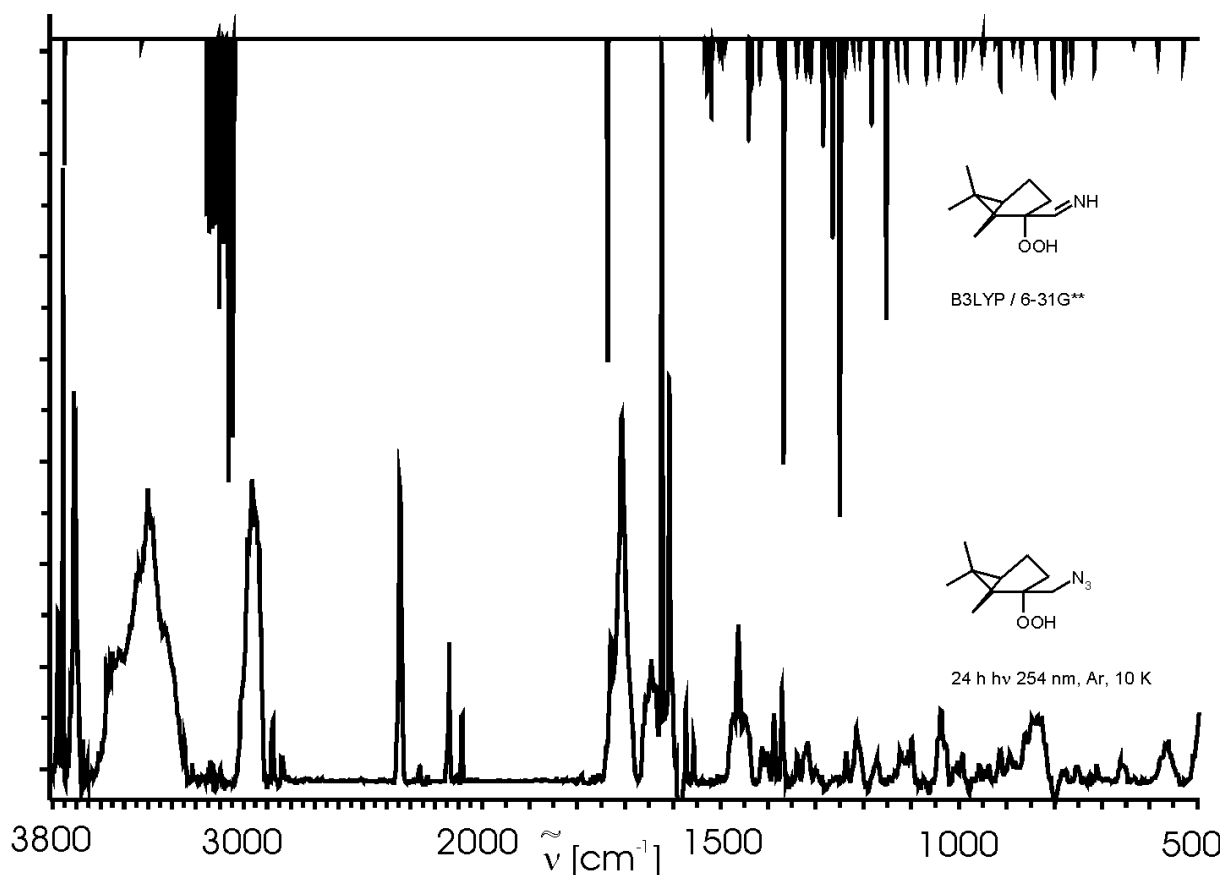


Abbildung 24: Gegenüberstellung berechnetes Iminhydroperoxid / Photolyseprodukt des Azidohydroperoxides

Die Gegenüberstellung Photolyseprodukt des Azidohydroperoxides gegen den DFT-berechneten Komplex aus Nopinon und Formamid ist auf den ersten Blick nicht sehr aussagekräftig. Jedoch sagt die Berechnung zwei intensive Banden $>3000 \text{ cm}^{-1}$ und zwei intensive Banden im C=O / C=N Bereich voraus. Dass es tatsächlich zwei Banden sind, zeigt die Abbildung 23. Folglich ist ein Komplex aus Nopinon und Formamid zumindest eine mögliche Zuordnung. Ein berechnetes Spektrum von Nopinon und Formiminsäure passt noch schlechter und sollte auch energetisch weit oberhalb des Formamid-Komplexes zu erwarten sein.

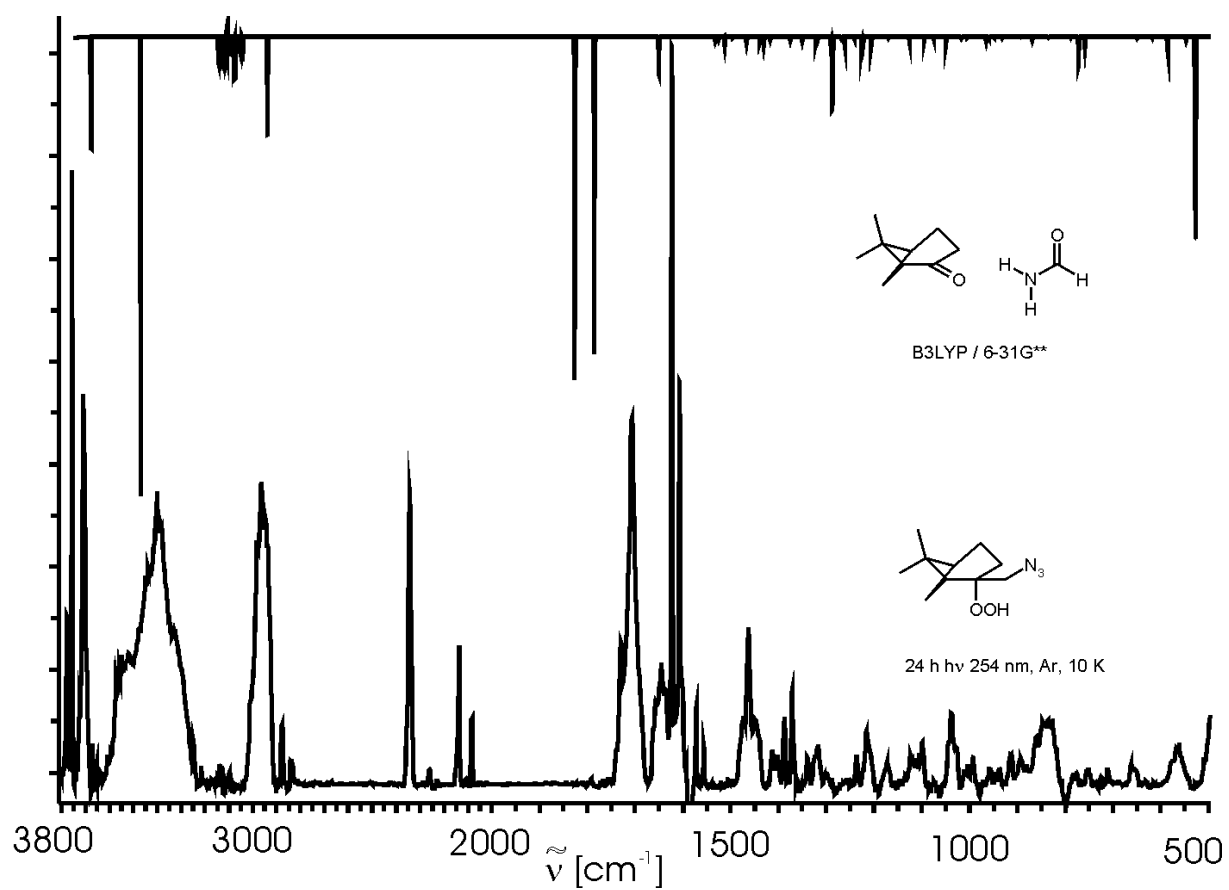


Abbildung 25: Gegenüberstellung Photolyseprodukt des Azidohydroperoxides / berechneter Komplex aus Nopinon und Formamid

7.3 Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 1: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Rhodamin B	44
Abbildung 2: Fluoreszenz-Löschung von Rhodamin B durch unterschiedliche Konzentrationen an Azidionen	44
Abbildung 3: Stern-Volmer Plot der Ergebnisse über die Peakhöhe und über die Peakfläche	45
Abbildung 4: Fluoreszenz-Löschung von Rhodamin 6G durch unterschiedliche Konzentrationen an Azidionen	46
Abbildung 5: Stern-Volmer Plot der Ergebnisse über die Peakhöhe und über die Peakfläche	47
Abbildung 6: Fluoreszenz-Löschung von Uranin durch unterschiedliche Konzentrationen an Azidionen	48
Abbildung 7: Stern-Volmer Plot der Ergebnisse über die Peakhöhe und über die Peakfläche	49
Abbildung 8: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 9,10-DCA	50
Abbildung 9: Fluoreszenz-Löschung von 9,10-DCA durch unterschiedliche Konzentrationen an Azidanionen	50
Abbildung 10: Stern-Volmer Plot der Ergebnisse über die Peakhöhe und über die Peakfläche	51
Abbildung 11: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Coumarin 151	52
Abbildung 12: Fluoreszenzlöschung von Coumarin 151 durch Azidanionen	53
Abbildung 13: Stern-Volmer-Plot der Ergebnisse über die Peakhöhe und über die Peakfläche	54
Abbildung 14: <i>cis</i>-2-Azidoindanol	85
Abbildung 15: <i>trans</i>-2-Azidoindanol	86
Abbildung 16: <i>trans</i>-2-Azido-2,3-dihydro-benzofuran-3-ol (25)	87
Abbildung 17: Wasserstoffbrückenbindungen im <i>trans</i>-2-Azido-2,3-dihydro-benzofuran-3-ol (25)	87
Abbildung 18: SCHAKAL- und SynApps-Darstellungen der Röntgenstrukturanalyse von (61)	94
Abbildung 19: Wasserstoffbrückenbindungen im Azidohydroperoxid (67)	94
Abbildung 20: Benutzte Belichtungsapparatur	101
Abbildung 21: Gegenüberstellung berechneter Iminoalkohol / photolyserter Azidoalkohol	172
Abbildung 22: Gegenüberstellung exp. Spektrum Nopinon / Spektrum der Photolyse des Azidohydroperoxides ... 173	173
Abbildung 23: Differenzspektrum Azidohydroperoxid / Photolyseprodukt desselben	174
Abbildung 24: Gegenüberstellung berechnetes Iminhydroperoxid / Photolyseprodukt des Azidohydroperoxides .. 175	175
Abbildung 25: Gegenüberstellung Photolyseprodukt des Azidohydroperoxides / berechneter Komplex aus Nopinon und Formamid	176

7.4 Tabellenverzeichnis:

Tabelle 1: Termschemata der T, S₁ und S₂-Zustände von molekularem Sauerstoff	17
Tabelle 2: Lösungsmittelabhängigkeit der Lebensdauer τ_A von ¹O₂	21
Tabelle 3: Mögliche Reaktionstypen von Singulett-Sauerstoff mit Olefinen	22
Tabelle 4: Belichtung von α-Pinen mit verschiedenen Sensibilisatoren	38
Tabelle 5: Ergebnisse der Fluoreszenzmessung mit Rhodamin B	45
Tabelle 6: Ergebnisse der Fluoreszenzmessung mit Rhodamin 6G	47
Tabelle 7: Ergebnisse der Fluoreszenzmessung mit Uranin	48
Tabelle 8: Ergebnisse der Fluoreszenzmessung mit 9,10-DCA	51
Tabelle 9: Ergebnisse der Fluoreszenzmessung mit Coumarin 151	53
Tabelle 10: Produktverteilung bei verschiedenen Sensibilisatoren	61
Tabelle 11: Geschwindigkeitskonstanten und Lebensdauer der untersuchten Sensibilisatoren	62
Tabelle 12: Geschwindigkeitskonstanten für die Azidylradikal-Addition ausgewählter Olefine nach Worketin^[54] ... 66	66
Tabelle 13: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Produktverteilung in %	66
Tabelle 14: relevante Geschwindigkeitskonstanten	67
Tabelle 15: Produktverteilung von (77) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen	68
Tabelle 16: ¹³C-Chemische Verschiebungen charakteristischer Azidohydroperoxide (AH) und Azidoalkohole (AA)	70
Tabelle 17: ¹H-Chemische Verschiebungen charakteristischer Azidohydroperoxide (AH) und Azidoalkohole (AA)	70
Tabelle 18: Epoxidierung von Allylalkoholen und Olefinen mit (56)	80
Tabelle 19: Röntgenstrukturdaten von (19) und (21)	152
Tabelle 20: Röntgenstrukturdaten von (19) und (21)	157
Tabelle 21: Röntgenstrukturdaten von (25)	161
Tabelle 22: Röntgenstrukturdaten von (67)	166

7.5 Schema-Verzeichnis:

Schema 1: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm photochemischer Prozesse	16
Schema 2: Lumineszenz von Singulett-Sauerstoff	17
Schema 3: „Dimol“-Bande von Singulett-Sauerstoff	17
Schema 4: Thermische Erzeugung von Singulett-Sauerstoff	18
Schema 5: Photosensibilisierung von Sauerstoff	19
Schema 6: Spinstatistik für Stöße zwischen angeregtem Sensibilisator und $^3\text{O}_2$	19
Schema 7: Löschung und Reaktion von Singulett-Sauerstoff	20
Schema 8: Energie-Transfer-Mechanismus	21
Schema 9: Charge-Transfer-Mechanismus	21
Schema 10: Allylhydroperoxide als Synthesebausteine	23
Schema 11: Diskutierte Übergangszustände und Zwischenstufen der En-Reaktion	24
Schema 12: Regioselektivitätsentscheidende Effekte der En-Reaktion	25
Schema 13: Nachweis der Stereoselektivität der En-Reaktion	26
Schema 14: Faktoren der π-facialen Selektivitätskontrolle	26
Schema 15: Belichtung von (1)	29
Schema 16: Belichtung von (3)	29
Schema 17: Belichtung von Styrol (4)	30
Schema 18: LiAlH_4-Reduktion von (5)	30
Schema 19: Belichtung von α-Methylstyrol (9)	31
Schema 20: Belichtung von Methylcyclohexan (13)	31
Schema 21: LiAlH_4-Reduktion von (15)	32
Schema 22: Belichtung von Inden (17)	32
Schema 23: Belichtung von Benzofuran (22)	33
Schema 24: Belichtung von 2,3-Dimethylbenzofuran (27)	33
Schema 25: Belichtung von Acrylsäuremethylester (32)	34
Schema 26: Belichtung von Methacrylsäuremethylester (36)	34
Schema 27: Belichtung von Tiglinsäuremethylester (39)	35
Schema 28: Belichtung von Prenol (42)	35
Schema 29: LiAlH_4-Reduktion von 2-Azido-3-methylbutan-1,3-diol (44)	36
Schema 30: Belichtung von (E)-3-Ethynyl-but-2-enol (46)	36
Schema 31: Belichtung von (-)-Camphen* (51)	37
Schema 32: LiAlH_4-Reduktion von (53)	37
Schema 33: Belichtung von (-)-α-Pinen (55)	38
Schema 34: LiAlH_4-Reduktion von (57)	39
Schema 35: Belichtung von β-Pinen (60)	39
Schema 36: LiAlH_4-Reduktion von (63) und (64)	40
Schema 37: En-Reaktion von (-)-α-Pinen (55)	40
Schema 38: Sulfit-Reduktion von (67)	40
Schema 39: Epoxidierung von (68)	41
Schema 40: Belichtung von 6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl-hydroperoxid (67)	41
Schema 41: En-Reaktion von (-)-β-Pinen (60)	42
Schema 42: Sulfit-Reduktion von (72)	42
Schema 43: Epoxidierung von Myrtenol (73)	42
Schema 44: Belichtung von (72)	43
Schema 45: Sulfit-Reduktion von (75)	43
Schema 46: Produktgemisch bei der Photooxidation von <i>trans,trans</i>-1,3-Diphenyl-butadien in Lösung	55
Schema 47: Reaktionsmöglichkeiten an Nafion-Clustern	56
Schema 48: Erzeugung von Vesikeln durch Ultraschall	56
Schema 49: mögliche Reaktionswege unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen	58
Schema 50: PET-Aktivierung versus Oxygenierung	59
Schema 51: Die Konkurrenz zwischen $^1\text{O}_2$-Generierung und PET-Reaktion	60
Schema 52: Fluoreszenzlöschung und Stern-Volmer-Plot	62
Schema 53: PET-aktive Sensibilisatoren	63
Schema 54: 2,5-Dimethylfuran als $^1\text{O}_2$-Sonde	64
Schema 55: Reaktionsmechanismus in heterogenem System	64
Schema 56: Das Additionsverhalten des Azidylradikals	65
Schema 57: Diastereoselektive Azidohydroperoxidierung von (82) und (85)	69
Schema 58: Azidohydroperoxidierung von (46)	69

Schema 59: Azidohydroperoxidierung von (-)-α-Pinen (55)	71
Schema 60: Azidohydroperoxidierung von β-Pinen (60)	72
Schema 61: Aminoalkohole aus α- und β-Pinen	72
Schema 62: Die Addition des Sauerstoffs an das Kohlenstoff-Radikal	73
Schema 63: Umlagerung des Pinengerüsts	73
Schema 64: Die zweite Elektronenübertragung	74
Schema 66: Die Reduktion der Azidohydroperoxide in der Reaktionslösung	76
Schema 67: Experimente zur Reduktion von Azidohydroperoxiden	76
Schema 68: Bekannte homoleptische Polystickstoff-Verbindungen	77
Schema 69: Die Bildung des N_6-Anionradikals	77
Schema 70: intramolekulare katalytische Epoxidierung	78
Schema 71: Sauerstoff-Übertragung durch Azidohydroperoxide	79
Schema 72: Enantioselektive Epoxidierung von 2-Methyl-3-buten-2-ol mit (56)	79
Schema 73: Photolyse von (61)	81
Schema 74: Belichtung von (1)	82
Schema 75: Belichtung von (3)	83
Schema 76: Umsetzung von Styrol (4)	83
Schema 77: Umsetzung von α-Methylstyrol (9)	84
Schema 78: Umsetzung von Methylencyclohexan (13)	84
Schema 79: Umsetzung von Inden (17)	85
Schema 80: Umsetzung von Benzofuran	86
Schema 81: Umsetzung von 2,3-Dimethylbenzofuran (27)	88
Schema 82: Umsetzung von Acrylsäuremethylester (32)	88
Schema 83: Umsetzung von Methacrylsäuremethylester (36)	89
Schema 84: Umsetzung von Tiglinsäuremethylester (39)	89
Schema 85: Umsetzungsversuch von <i>trans</i>-Zimtsäuremethylester (87)	90
Schema 86: Umsetzung von Prenol (42)	90
Schema 87: Umsetzung von (E)-3-Methyl-pent-2-en-4-yn-1-ol (46)	90
Schema 88: Die fünf Stammsysteme der bicyclischen Terpene	91
Schema 89: Umsetzung von (-)-Camphen (51)	92
Schema 90: Umsetzung von (-)-α-Pinen (55)	92
Schema 91: Umsetzung von (-)-β-Pinen (60)	93
Schema 92: Selektivität der Zweitaddition bei β- und α-Pinen	93
Schema 93: Photoreaktion ohne Sensibilisator	95
Schema 94: Die mögliche Darstellung von Azabenzol über Azidylradikale und Azidanionen	96
Schema 95: N_6 aus der Photolyse von Wasser in Gegenwart von Azidanionen	96

8 Literatur:

- [1] aus: H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie* **1991** S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 22. Auflage, 226.
- [2] R. W. Murray, M. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 537-538.
- [3] C. S. Foote, S. J. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3879-3880.
- [4] L. Mallet, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C.* **1927**, *185*, 352.
- [5] A. U. Khan, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2105-2106.
- [6] S. K. Chattopadhyay, C. V. Kumar, P. K. Das, *J. Photochem.* **1984**, *24*, 1.
- [7] P. D. Merkel, D. R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1029-1030.
- [8] P. D. Merkel, D. R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7244-7253.
- [9] J. R. Hurst, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6854-6856.
- [10] C. A. Long, D. R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2018-2020.
- [11] H. Wassermann, R. W. Murray, *Singlet Oxygen* **1979**, Academic Press, New York.
- [12] J. C. Ouannes, T. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6527-6528.
- [13] R. H. Young, R. L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5183-5185.
- [14] D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834-839.
- [15] M. Hudlicky, *Oxidation in Organic Chemistry*, American Chemical Society, Washington DC **1990**, 1.
- [16] A. Frimer, *Singlet Oxygen*, CRC Press, Boca Raton, **1985**.
- [17] G. O. Schenck, Deutsches Patent 933, 925 **1943**.
- [18] G. O. Schenck, *Naturwissenschaften* **1948**, *35*, 28-29.
- [19] A. Schönberg, *Preparative Organic Photochemistry*, Springer, Berlin, **1958**.
- [20] F. Ohloff, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *43*, 481-502.
- [21] H. H. Wassermann, J. L. Ives, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1825-1852.
- [22] N. A. Porter, *Organic Peroxides*, W. Ando (Hrsg.), Wiley, Chichester **1992**, 157.
- [23] W. Adam, M. Braun, A. G. Griesbeck, V. Lucchini, E. Staab, B. Will, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 203-212.
- [24] W. Adam, M. J. Richter, *Synthesis* **1994**, 176-180.
- [25] W. Adam, P. Klug, *Synthesis* **1994**, 557-559.
- [26] E. D. Mihelich, D. J. Eickhoff, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4135-4137.
- [27] L. B. Harding, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 439-449.
- [28] M. Hotokka, B. Roos, P. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5263-5269.

- [29] M. Orfanopoulos, L. M. Smonou, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3607-3614.
- [30] L. M. Stephenson, D. E. McClure, P. K. Sysak, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7888-7889.
- [31] W. Adam, M. Prein, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 519-538.
- [32] A. A. Gorman, I. Hamblett, C. Lambert, B. Spencer, M. C. Standen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8053-8059.
- [33] D. B. Sharp, *Abstr. Pap. 138th Nat. Meet. Am. Chem. Soc.*, New York **1960**, 79.
- [34] K. R. Kopecky, H. J. Reich, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 2265-2270.
- [35] D. R. Kearns, *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 395-427.
- [36] W. Fenical, D. R. Kearns, P. Radlick, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7771-7772.
- [37] L. M. Stephenson, M. J. Grdina, M. Orfanopoulos, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 419-425.
- [38] G. Rousseau, G. LePerchec, P. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *29*, 2517-2520.
- [39] M. Orfanopoulos, C. S. Foote, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *48*, 5991-5994.
- [40] W. Adam, A. G. Griesbeck, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1071-1072.
- [41] A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1307.
- [42] W. Adam, M. Prein, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 519-538.
- [43] M. Orfanopoulos, L. M. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1417-1418.
- [44] J. Rudolph, P. C. Sennhenn, C. P. Vlaar, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2991-2995.
- [45] M. Bruncko, G. Schlinghoff, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1580-1583.
- [46] L. J. Gooßen, H. Liu, K. R. Dress, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 8, 1149-1152.
- [47] P. O'Brien, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 339-342.
- [48] Chen-HoTung, Hongwei Wang, Yun-Ming Ying, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5179-5186.
- [49] Chen-HoTung, Jing-Qu Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11874-11879.
- [50] Hong-Ru Li; Li-Zhu Wu; Chen-Ho Tung, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2466-2451.
- [51] Klaus Ritter, Diplomarbeit, Universität Leipzig, **1998**.
- [52] "Glücklich, wer den Dingen auf den Grund sehen konnte", R. Gosciny, A. Uderzo, *Asterix auf Korsika*, Delta Verlagsgesellschaft mbH, **1990**, 22.
- [53] H. G. O. Becker, in: *Einführung in die Photochemie*, Thieme Verlag: Stuttgart, **1983**, 493.

- [54] M. S. Workentin, B. D. Wagner, J. Lusztyk, D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 119-126.
- [55] K. A. Abdullah, T. J. Kemp, *Journal of Photochemistry*, **1985**, *28*, 61-69.
- [56] T. Hundertmark, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **1996**.
- [57] W. J. Wilkinson *Phys. Red. Data*, **1993**, *22*, 113.
- [58] D. W. Phillion, D. J. Kuizenga, A. E. Siegmann, *Appl. Phys. Lett.* **1975**, *27*, 85.
- [59] B. A. Pryor, P. M. Palmer, P. M. Andrews, M. B. Berger, M. R. Topp, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 3284-3292.
- [60] D. I. Kreller, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4406-4410.
- [61] K. A. Abdullah, T. J. Kemp, *J. Chem Soc. Perkin Trans II* **1985**, 1279-1283.
- [62] a) D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3476.
b) D. Meissner, I. Lauermann, R. Memming, B. Kastening, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3484.
c) M. F. Finlaysen, B. L. Wheeler, N. Kakuta, K.-H. Park, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, S. E. Webber, J. M. White, , *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5675.
d) D. S. Ginley, M. A. Butler, *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 1968.
e) A. M. Roy, G. C. De, N. Sasmal, S. S. Bhattacharyya, *Int. J. Hydrogen Energy* **1995**, *30* No. 8, 627.
- [63] E. J. Land, W. A. Pruetz, *Int. J. Radiat. Biol. Relat. Stud. Phys., Chem. Med.* **1979**, *36*, 1, 75-83.
- [64] M. S. Workentin, B. D. Wagner, F. N. Negri, M. Z. Zgierski, J. Lusztyk, W. Sieberand, D. D. M. Wayner, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 94-101.
- [65] a) B. Giese *Radicals in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford **1986**.
b) P. D. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim, New York, **1996**.
- [66] a) B. Giese, K. Heuck, H. Lenhardt, U. Lüning, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2132-2139.
b) T. V. RajaBabu, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4525-4527.
- [67] G. O. Schenck, O.-A. Neumüller, G. Ohloff, S. Schroeter, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *687*, 26-39.
- [68] G. O. Schenck, K. Gollnick, G. Buchwald, S. Schroeter, G. Ohloff, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *674*, 93-117.
- [69] W. Damm, B. Giese, J. Hartung, T. Hasskerl, K. N. Houk, O. Hüter, H. Zipse, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4067-4079.
- [70] M. Masui, T. Shiori, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8363.

- M. Masui, T. Shioiri, *Synlett* **1996**, 49.
- [71] J. Fossey, D. Leford, J. Sorba, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3584-3587.
Y.-H- Kang, J. L. Kice, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1507-1511.
N. O. Brace, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3027-3032.
D. M. Oldroyd, G. S. Fisher, L. A. Goldblatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2407-2410.
- [72] B. Maillard, J. C. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 443-450.
- [73] B. Maillard, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5095-5099.
- [74] Christie, K. O.; Wilson, W. W. Sheehy, J. A.; Boatz, J. A. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2112-2118.
- [75] H. J. Hamann, E. Hoft, D. Mostowicz, A. Mishnev, Z. Urbanczyk-Lipowska, M. Chmielewski, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 185-192.
- [76] H.-J. Hamann, E. Hoft, *Tetrahedron: Asymetry* **1996**, *7*, 2217-2218.
- [77] A. G. Griesbeck, W. Adam *Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry – Stereoselective Synthesis* **1995**, *Vol. E 21e*, 4928–4946.
- [78] A. G. Griesbeck, J. Steinwascher, T. Hundertmark, J. Lex, H.-J. Hamann, J. Liebscher, *Eur. J. Org. Chem.*, im Druck.
- [79] H. Kisch, pers. Mitteilung.
- [80] a) B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4317.
b) H. Tsubomura, et al. in “Homogen. and Heterogen. Photooatalysis”, E. Pelizzeti, N. Serpone (eds.), D. Reidel 1986, 581.
- [81] R. Hernández, E. I. León, P. Moreno, E. Suárez, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 89-91.
- [82] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.
- [83] SCHAKAL 97, Kristallographisches Institut der Albert–Ludwigs–Universität, Freiburg 1997.
- [84] CS Chem3D Pro Version 3.5.1, Cambridge Soft Corporation 1996.
- [85] H. Kisch, H. Keck, W. Schindler, F. Knoch *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1638-1645.
- [86] a) L. Birkofer, W. Kaiser, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 266-274.
b) S. Saito, T. Nishikawa, Y. Yokoyama, T. Moriwake *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 221-224.
- [87] A. Burger, E. Hornbaker *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5514-5516.
- [88] a) E. Maxa, E. Zbiral, G. Schulz, E. Haslinger *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1705-1720.
b) M. Lorenzin, A. Guerriero, F. Pietra *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1704-1705.

- c) S. Saito, S. Yamashita, T. Nishikawa, Y. Yokoyama, M. Inaba, T. Moriwake *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4153-4156.
- [89] U. Schoellkopf; P. Böhme *Angew. Chem.* **1971**, 83, 490-491.
- [90] a) A. Mitrochkine, G. Gil, M. Reglier *Tetrahedron: Asymmetry* **1995** 6, 1535-1538.
b) W. Fenical, *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7771-7772.
- [91] a) A. Mitrochkine, I. Blain, C. Bit, C. Canlet, S. Pierre *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6204-6209.
b) A. Mitrochkine, G. Gil, M. Reglier *Tetrahedron Asymmetry* **1995**, 6, 1535-1538.
d) A. Mitrochkine, F. Eydoux, M. Martres, G. Gil, A. Heumann, M. Reglier *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 59-62.
- [92] E. J. Corey, T. D. Roper, K. Ishihara, G. Sarakinos *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8399-8402.
- [93] Für den Ethylester:
N. Knouzi, M. Vaultier, R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 5, 815-819.
- [94] T. Sammakia, H. Latham *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1629-1635.
- [95] a) M. Masui, T. Shioiri *Tetrahedron* **1995**, 51, 8363-8370.
b) G. P. Roth, S. F. Leonard, L. Tong *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5710 – 5711.
- [96] Y. Min, B. Zhang, Y. Cao *Synthesis* **1982**, 875-876.
- [97] H. Kropf, B. Kasper *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 2232-2238.
- [98] G. O. Schenck, H. Eggert, W. Denk *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 584, 177-197.
- [99] W. F. Brill *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 4, 621-628.
- [100] a) D. Prat, R. Lett *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 707-710.
b) Y. Bessiere-Chretien, C. Grieson, J. Montheard, F. Ouar, M. Chatzopoulos *Bull. Soc Chim. Fr.* **1971**, 12, 4391-4396.
c) D. Prat, B. Delpech, R. Lett *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 6, 711-714.
- [101] C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 63-70.

Lebenslauf

Name: Jörg Steinwascher
Geboren am: 03.04.1967
Geburtsort: Duisburg
Familienstand: ledig
Eltern: Horst Steinwascher, Polizeihauptkommissar,
Ingrid Steinwascher, geb. Weinand, Hausfrau
Geschwister: Marc Steinwascher, Werkzeugmacher

Schulbildung:

1973 – 1977 Grundschohle Honsberg in Remscheid
1977 – 1986 Städtisches Gymnasium Wermelskirchen

Bundeswehr:

01.10.1986 – 31.12.1986 Grundausbildung in Germersheim
01.01.1987 – 31.12.1987 4./FlaRakBtl 22 in Marienheide

Studium:

1987 – 1994 Studium der Chemie an der Universität zu Köln
1994 - 1995 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Grimme
Thema: *Der Benzolring als Dienophil in der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion*
Mai 1995 Abschluss als Diplom-Chemiker
Seit Mai 1995 Promotionsstudium an der Universität zu Köln im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. G. Griesbeck
1. Thema: *Pyramidalisierte C- C- Doppelbindungen: Synthese, Struktur und Eigenschaften von zweifach verbrückten Sesqui-norbornenen*
Seit Mai 1996 2. Thema: *PET-Aktivierung von Azid-Anionen und O₂-Trapping: Synthese von 1,2-Azidohydroperoxiden*
Seit Oktober 1999 Praktikumsbetreuung im organisch-chemischen Grundpraktikum für Chemiker
10.11.2000 mündl. Prüfung

Publikationen:

- 1) *Regio- and diastereoselective formation of 1,2-azidohydroperoxides by photooxygenation of alkenes in the presence of azide anions*, A. G. Griesbeck, T. Hundertmark, J. Steinwascher, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8367–8370.
- 2) *Photoinitiated addition of azidyl radicals to alkenes and subsequent oxygen trapping: synthesis of **b**-azidohydroperoxides*, J. Steinwascher, A. G. Griesbeck, T. Hundertmark, *J. Inf. Rec.* **1998**, 24, 75-79.
- 3) *Synthesis, structure and properties of double-bridged sesquinorbornenes*, A. G. Griesbeck, T. Deufel, G. Hohleneicher, R. Rebentisch, J. Steinwascher, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1759-1762.
- 4) *Photoinduced Electron Transfer Reactions of Alkenes and Azide Anions in the Presence of Molecular Oxygen: Formation of 1,2-Azidohydroperoxides and Use as Oxygen Transfer Reagents*, A. G. Griesbeck, J. Steinwascher, T. Hundertmark, "Peroxide Chemistry: Mechanistic and Preparative Aspects of Oxygen Transfer" W. Adam (Hrsg.), Verlag Chemie: Weinheim, New York, **2000**, 60-77.
- 5) *Photoinduced Electron Transfer Reactions of Alkenes and Azide Anions in the Presence of Molekular Oxygen: Formation and Chemistry of Azidohydroperoxides*, J. Steinwascher, A. G. Griesbeck *J. Inf. Rec.* **2000**, 26, im Druck.
- 6) *Crystal structure of cis- and trans-2-azido-indane-1-ols*. A. G. Griesbeck, J. Steinwascher, *J. Lex, Z. Kristall.* **2000**, 215, 627-629.
- 7) *Azidohydroperoxidation Of Pinenes: Stereoselectivity Pattern And The First X-Ray Structure Of An 1,2-Azidohydroperoxide*, A. G. Griesbeck, J. L. Lex, K. M. Saygin, J. Steinwascher, *Chem. Commun.*, **2000**, 22, 2205-2206.

Posterbeiträge:

- 1.) *1,2-Azidohydroperoxides from alkenes: Photochemical redox-activation of azid anions*, A. G. Griesbeck, T. Hundertmark, J. Steinwascher, XVIth IUPAC Symposium on Photochemistry, Helsinki, 1996.
- 2.) *Ein einfacher photochemischer Zugang zu 1,2-Azidohydroperoxiden*, 15. Vortragstagung der GDCh- Fachgruppe Photochemie, Köln, 1997.
- 3.) *Ein einfacher photochemischer Zugang zu 1,2-Azidohydroperoxiden*, Jahreshauptversammlung der GDCh und GÖCh 1997 & 100- Jahrfeier der GÖCh in Wien, 1997.
- 4.) *PET-Activation Of Azide Anions And O₂-Trapping: Synthesis of 1,2-Azidohydroperoxides*, XVIIth IUPAC Symposium on Photochemistry, Sitges, (Barcelona, Spain), 1998.

- 1.) *PET-Aktivierung von Azid-Anionen in Gegenwart von Alkenen und molekularem Sauerstoff: Synthese von **b**-Azidohydroperoxiden* , 16. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Photochemie, München 1999.

Vorträge:

- 1) *PET-activation of azide anions and O₂-Trapping: Synthesis of 1,2-Azidohydroperoxides*, 01.10.1999, Inoue Photochirogenesis Project, 4-6-3 Kamishinden, Toyonaka-City, Osaka, Japan.

