

**Photoxygenierung in Mikroemulsionen und  
mit dualen Photokatalysatoren**

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

**Miyeon Cho**

aus Seoul, Südkorea

Köln

2009

Berichterstatter: Prof. Dr. A. G. Griesbeck  
Prof. Dr. B. Goldfuß

Tag der mündlichen Prüfung: 19. 11. 2009

## **Danksagung**

Eine lange Zeit ist zu Ende und ich kann immer noch nicht glauben, dass ich diese Arbeit anfertigen konnte. Ich alleine hätte dies nicht schaffen können.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Axel G. Griesbeck für die Möglichkeit, dass ich meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen durfte. Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei ihm für seine großartige Unterstützung in dieser Zeit bedanken.

Die schwierigsten und traurigsten Ereignisse in meinem Leben - einschließlich des Todes meiner Mutter - habe ich während meiner Promotionszeit erfahren. Ohne seine unendliche Geduld und den gegebenen Freiraum hätte ich schon mit der Promotion aufgehört.

Merci vielmals !!!!!

Herrn Prof. Dr. Bernd Goldfuß danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Iris von der Hocht, Mehmet Dindaroglu, Stefan Müller und Victoria Behse möchte ich ebenfalls von ganzem Herzen danken. Sie konnten mich überzeugen, dass man (ich) auch hier Freunde haben kann/darf. Freunde sehen sich irgendwann immer wieder, oder? ☺

Den Mitarbeitern im Arbeitskreis danke ich dafür, dass sie mir eine ganz neue Welt gezeigt haben. Ich hoffe, dass sie bald vergessen können, wie sehr ich ihnen mit meiner Eigenheit bzw. meinem (unbewussten) kulturellen Verhalten auf die Nerven gegangen bin. :-p

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Nils Schlörer für die fachliche Hilfe, Herrn Gunter Arnold-Häßlich und Frau Kathrin König für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Christof Schmitz für die Elementaranalyse und Herrn Dr. Mathias Schäfer für die Massenspektren.

Auch allen freundlichen Mitarbeitern im Institut für Organische Chemie möchte ich danken.

Ich möchte auch meiner Familie, Freunden, Lehrern, Professoren und Bekannten in Korea herzlich danken, die mich ständig und grundlos unterstützt haben. Dankenswerterweise schenken sie mir immer Vertrauen, akzeptieren und lieben mich, wie ich bin - egal in welcher Phase ich bin, was ich mache oder auch wenn ich gar nichts mache. Dies war die Quelle meiner Kraft und der Heilung, immer wenn ich seelisch und geistig gebrochen war. Danke!



## Erläuterung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom April 2006 bis zum September 2009 am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln unter der Anleitung von Prof. Dr. Axel G. Griesbeck angefertigt. Die im experimentellen Teil angegebenen Bezeichnungen (MYC- oder CMY-Nummer) sind die Einträge der Versuche im Laborjournal. Die Literaturhinweise werden in eckigen Klammern gekennzeichnet.

Am Ende befindet sich eine Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten bzw. durch NMR-Spektroskopie detektierten Verbindungen.

## Abkürzungen

*	angeregter Zustand
*CT <sup>S</sup> bzw. <sup>1</sup> CT*	Singulett-Charge-Transfer-Zustand
*CT <sup>T</sup> bzw. <sup>3</sup> CT*	Triplett- Charge-Transfer-Zustand
*LE <sup>S</sup> bzw. <sup>1</sup> LE*	lokal angeregter Singulettzustand
*LE <sup>T</sup> bzw. <sup>3</sup> LE*	lokal angeregter Triplettzustand
BuOH	Butyl
<sup>1</sup> Sens.*	angeregter Singulettzustand eines Sensibilisators
<sup>3</sup> Sens.*	angeregter Triplettzustand eines Sensibilisators
A	Elektronenakzeptor
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
AOT	Aerosol-OT, Sulfobernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)
APT	Attached Proton Test
äq.	Äquivalente
br	breit
C <sub>12</sub> E <sub>5</sub>	Pentaethylenglykolmonododecylether
C <sub>12</sub> TAB	Dodecyltrimethylammoniumbromid
COSY	Correlated Spectroscopy
CT	Charge Transfer
D	Elektronendonator
d.r.	Diastereoisomerenverhältnis
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatographie
DCA	9,10-Dicyanoanthracen
DMSO	Dimethylsulfoxid

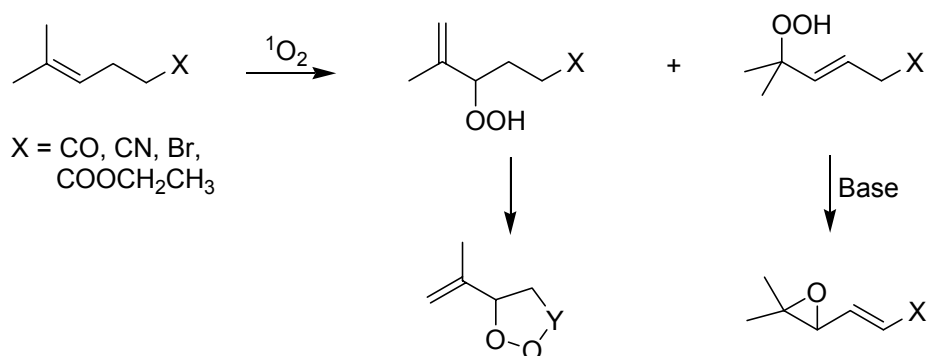
DTBC	2,6-Di- <i>t</i> -butyl- <i>p</i> -cresol
EE	Essigester (Ethylacetat)
ET	Elektronentransfer
Et	Ethyl
h	Stunde
H-Abstraktion	Wasserstoffabstraktion
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (höchst besetztes Molekülorbital)
IC	Internal Conversion
ISC	Intersystem Crossing
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Kap.	Kapitel
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (tiefst besetztes Molekülorbital)
MB	Methylenblau
Me	Methyl
MesAcr <sup>+</sup>	9-Mesityl-10-methylacridiniumperchlorat
NOE	Nuclear Overhauser Effekt
NOESY	Nuclear Overhauser enhancement spectroscopy
Ö/W	Öl-in-Wasser
PET	Photoinduzierter Elektronentransfer
Ph	Phenyl
PLC	Präparative Dünnschichtchromatographie
Q	Quencher, Löschermolekül
RB	Rose Bengal (Bengalrosa)
RT	Raumtemperatur
SDS	Sodium dodecylsulfate (Natriumdodecylsulfat)
Sens.	Sensibilisator
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital (einfach besetztes Molekülorbital)
Tab.	Tabelle
TCA	2,6,9,10-Tetracyanoanthracen
TPP	<i>meso</i> -Tetraphenylporphyrin
W/Ö	Wasser-in-Öl
$\delta$	chemische Verschiebung
$\mu$ E	Mikroemulsion
$\tau$	Lebensdauer
$\Phi$	Quantenausbeute

## KURZZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit besteht aus drei Teilen.

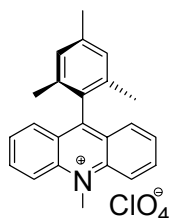
Im ersten Teil wurde der Einfluss elektronenziehender Substituenten an Olefinen bei der En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ) untersucht.

Die primär gebildeten sekundären und tertiären Allylhydroperoxide gingen als Folgereaktionen Cyclisierung und Epoxidbildung ein. Die Epoxidbildung fand ausschließlich unter basischer Bedingung statt.



**Abbildung I** Folgereaktionen von primär gebildeten Allylhydroperoxiden.

Die photochemischen Eigenschaften von Acridiniumsalzen als Sensibilisatoren wurden im zweiten Teil untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass 9-Mesityl-10-methylacridiniumperchlorat ein dualer Photokatalysator ist, der Olefine sowohl nach  $^1\text{O}_2$ - als auch Elektronentransferprozess photooxygenieren kann. Außerdem zeigte es als photoinduzierender Elektronentransferkatalysator ein unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu anderen dualen Katalysatoren wie z. B. 9,10-Dicyanoanthracen.



**Abbildung II** 9-Mesityl-10-methylacridiniumperchlorat.

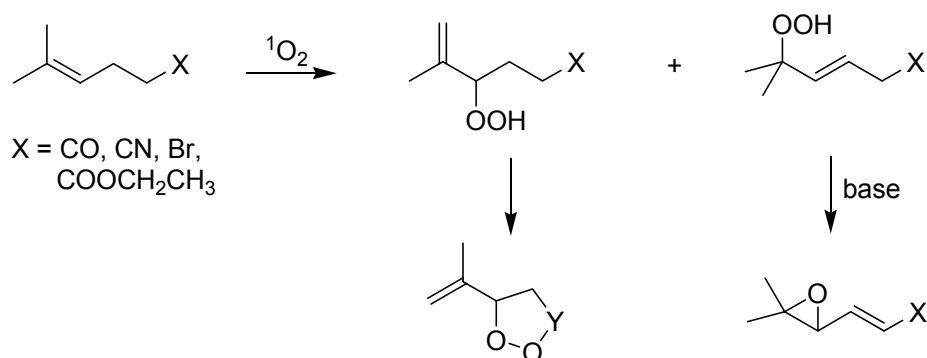
Im letzten Teil wurde die Photooxygenierung in Mikroemulsionen untersucht. Regio- und Chemo-selektivitätsänderungen wurden bei der Photooxygenierung in verschiedenen Mikroemulsionssystemen beobachtet.

## ABSTRACT

This thesis consists of three parts.

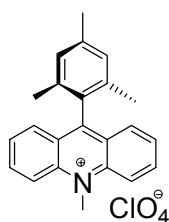
In the first part the influence of electron-withdrawing substituents on alkenes in the ene reaction with singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) was investigated.

The initially formed secondary and tertiary allylic hydroperoxides underwent subsequent reactions like cyclization or epoxide formation. The epoxides were obtained exclusively under basic conditions.



**Figure I** Subsequent reactions of initially formed allylic hydroperoxides.

The photochemical properties of several acridinium salts as sensitizers were examined in the second part. It was proven that 9-mesityl-10-methylacridinium perchlorate is a dual photocatalyst which can photooxygenate alkenes not only via  $^1\text{O}_2$ -pathway but also by an electron transfer process. Moreover, this salt showed different behaviour as a photoinduced electron transfer catalyst compared with other dual catalysts like 9,10-dicyanoanthracene.



**Figure II** 9-Mesityl-10-methylacridinium perchlorate.

The third part concerns the photooxygenation in microemulsions. A change in the regio- and chemoselectivity was observed in the photooxygenation in various microemulsion systems.



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>Kurzzusammenfassung</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>II</b>
<b>1 Kenntnisstand</b> .....	<b>1</b>
1.1 Singulett-Sauerstoff.....	1
1.1.1 Elektronische Struktur.....	1
1.1.2 Erzeugung von Singulett-Sauerstoff.....	2
1.1.3 Löschreaktion von Singulett-Sauerstoff.....	3
1.1.4 Reaktionen von Singulett-Sauerstoff.....	4
1.1.4.1 Mechanismus der En-Reaktion.....	5
1.1.4.2 Regioselektivität der En-Reaktion.....	5
1.1.4.3 Stereoselektivität der En-Reaktion.....	6
1.2 Photoinduzierter Elektronentransfer.....	8
1.3 Verschiedene Photooxygenierungstypen.....	11
1.4 Mikroemulsionen.....	13
1.4.1 Definition und Eigenschaften.....	13
1.4.2 Bildung von Mikroemulsionen.....	13
1.4.3 Struktur der Mikroemulsion.....	14
1.4.4 Anwendung der Mikroemulsionen.....	16
<b>2 Photooxygenierung von Olefinen mit einer elektronenziehenden Gruppe</b> .....	<b>18</b>
2.1 Problemstellung.....	18
2.2 Ergebnisse und Diskussion.....	19
2.2.1 Photooxygenierung von 6-Methyl-5-hepten-2-on.....	19
2.2.1.1 Unter Standardbedingung.....	19
2.2.1.2 In Gegenwart einer Base.....	24
2.2.2 Photooxygenierung von 5-Methyl-4-hexennitril.....	25
2.2.2.1 Unter Standardbedingung.....	25
2.2.2.2 In Gegenwart einer Base.....	30
2.2.3 Photooxygenierung von 5-Methyl-4-hexencarbonsäure.....	33
2.2.3.1 Unter Standardbedingung.....	33
2.2.4 Photooxygenierung von 5-Methyl-4-hexencarbonsäureethylester.....	36
2.2.4.1 Unter Standardbedingung.....	36
2.2.4.2 In Gegenwart einer Base.....	39
2.2.5 Photooxygenierung von 5-Bromo-2-methyl-2-penten.....	41
2.2.5.1 Unter Standardbedingung.....	41
2.2.5.2 In Gegenwart einer Base.....	46
<b>3 Photooxygenierung unter Acridinium-Katalyse</b> .....	<b>49</b>
3.1 Problemstellung.....	49
3.2 Ergebnisse und Diskussion.....	51
3.2.1 Photooxygenierung mit 9-Mesityl-10-acridiniumperchlorat.....	51
3.2.1.1 Abhängigkeit vom Oxidationspotential des Substrats in Acetonitril.....	51
3.2.1.2 Konzentrationseffekte.....	63
3.2.1.3 Lösungsmittelleffekte.....	65
3.2.1.4 Mechanistische Überlegungen.....	82
3.2.2 Photooxygenierung mit anderen Acridiniumderivaten.....	91
3.2.2.1 Acridiniumperchlorat-Derivate als Sensibilisatoren.....	91
3.2.2.2 10-Methylacridiniumperchlorat-sensibilisierte Photooxygenierung.....	92

<b>4</b>	<b>Photooxygenierung in Mikroemulsionen .....</b>	<b>95</b>
4.1	Problemstellung .....	95
4.2	Ergebnisse und Diskussion .....	97
4.2.1	Untersuchte Mikroemulsionssysteme und Produktisolierung .....	97
4.2.2	Regioselektivitätsänderung in Mikroemulsionen .....	98
4.2.2.1	Photooxygenierung von 1-Methylcyclohexen .....	99
4.2.2.2	Photooxygenierung von ( <i>R</i> )-(+)-Limonen .....	100
4.2.2.3	Konzentrationsabhängigkeit der Regioselektivität .....	101
4.2.2.4	Photooxygenierung von Geraniol und Methylgeranat .....	103
4.2.3	Chemoselektivitätsänderung in Mikroemulsionen .....	108
4.2.3.1	Photooxygenierung von Tiglinsäure .....	108
4.2.3.2	Photooxygenierung von $\alpha$ -Terpinen .....	108
4.2.3.3	Mikroemulsion mit einer anderen Zusammensetzung .....	109
<b>5</b>	<b>Fazit und Ausblick .....</b>	<b>112</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>117</b>
6.1	Allgemeine Methoden .....	117
6.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	119
6.2.1	Photooxygenierung von Olefinen mit einer elektronenziehenden Gruppe ...	121
6.2.1.1	6-Methyl-5-hepten-2-on .....	121
6.2.1.2	5-Methyl-4-hexennitril .....	124
6.2.1.3	5-Methyl-4-hexencarbonsäure .....	127
6.2.1.4	5-Methyl-4-hexencarbonsäureethylester .....	129
6.2.1.5	5-Bromo-2-methyl-2-penten .....	131
6.2.2	Photooxygenierung unter Acridinium-Katalyse .....	134
6.2.2.1	2,3-Dimethyl-2-buten .....	134
6.2.2.2	2-Methyl-2-buten .....	139
6.2.2.3	1-Methylcyclohexen .....	140
6.2.2.4	$\alpha$ -Pinen .....	142
6.2.2.5	( <i>R</i> )-(+)-Limonen .....	143
6.2.2.6	1,4-Dimethylnaphthalin .....	145
6.2.2.7	2-Methylnaphthalin .....	146
6.2.2.8	Cyclohexen .....	147
6.2.2.9	$\beta$ -Pinen .....	149
6.2.2.10	$\alpha$ -Terpinen .....	150
6.2.2.11	1,1-Diphenylethylen .....	152
6.2.3	Photooxygenierung in Mikroemulsionen .....	153
6.2.3.1	Einstellung der Mikroemulsionen .....	153
6.2.3.2	Reinigung der Produkte .....	153
6.2.3.3	Photooxygenierung von 1-Methylcyclohexen .....	154
6.2.3.4	Photooxygenierung von ( <i>R</i> )-(+)-Limonen .....	154
6.2.3.5	Photooxygenierung von Tiglinsäure .....	155
6.2.3.6	Photooxygenierung von $\alpha$ -Terpinen .....	155
6.2.3.7	Photooxygenierung von Geraniol .....	155
6.2.3.8	Photooxygenierung von Methylgeranat .....	157
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>158</b>

# 1 Kennntnisstand

## 1.1 Singulett-sauerstoff [1-3]

### 1.1.1 Elektronische Struktur

„Aktiver Sauerstoff“ und seine verschiedenen Spinzustände wurden bereits in den 1920er Jahren postuliert, sie wurden jedoch erst 1931 von Kautsky und de Bruijn experimentell nachgewiesen [4]. Es dauerte danach nochmals 30 Jahre, bis die Existenz des Singulett-sauerstoffs ohne Kontroverse in der Wissenschaft etabliert wurde [5]. In den weiteren Jahren wurde der Singulett-sauerstoff aufgrund seiner physikalischen, chemischen, biochemischen und medizinischen Bedeutung intensiv untersucht.

Molekularer Sauerstoff ist eine der wichtigsten Substanzen auf der Erde und spielt eine wesentliche Rolle in photochemischen Prozessen in der Natur. Außerdem dient er als Oxidationsmittel zur Oxidation biologischer Substrate bzw. in der organischen Synthese.

Der molekulare Sauerstoff im Grundzustand hat folgende Elektronenkonfiguration:

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2.$$

Zwei ungepaarte Elektronen befinden sich dabei in zwei entarteten  $\pi_{g,x}^*$ - und  $\pi_{g,y}^*$ -Orbitalen und somit besitzt das Sauerstoffmolekül eine Triplettkonfiguration. Aufgrund des diradikalischen Charakters im Grundzustand gibt es zwei niedrigste elektronisch angeregte Singulettzustände (Abb. 1).

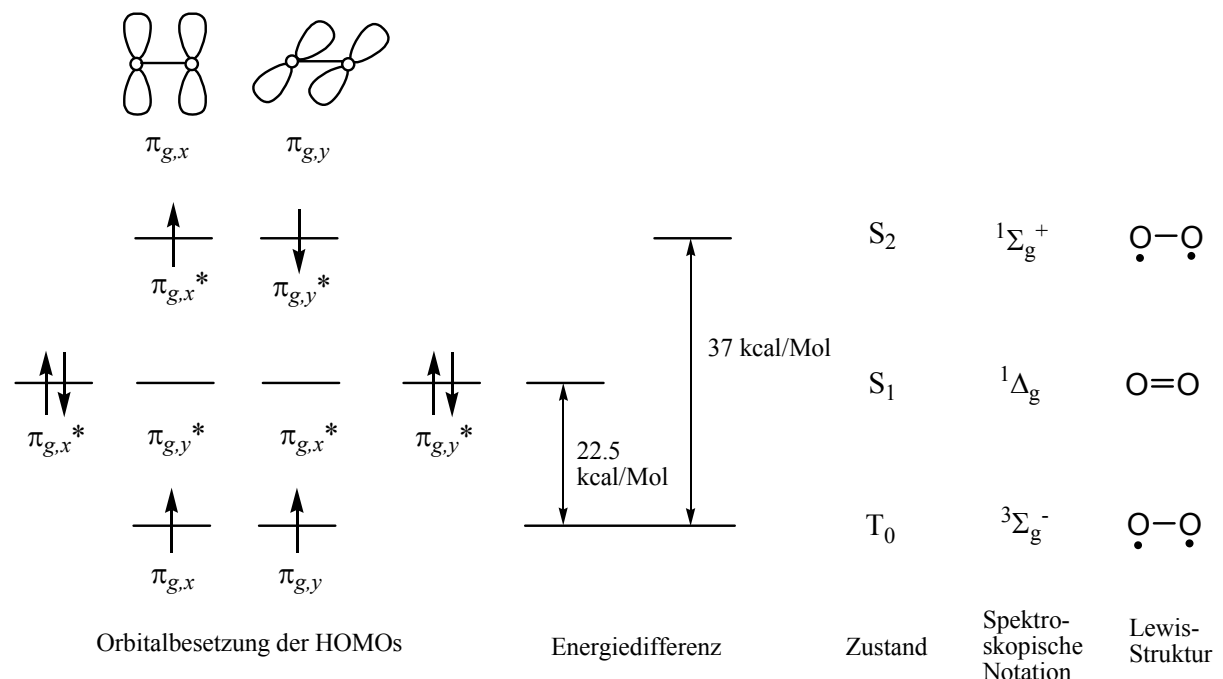


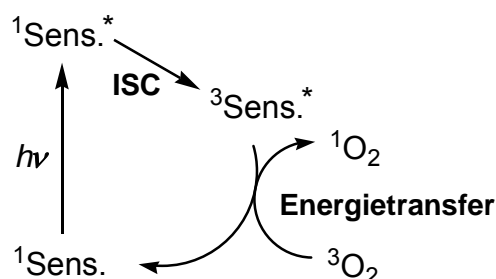
Abbildung 1 Grundzustand und elektronisch angeregte Zustände des Sauerstoffmoleküls.

Die Energie des ersten angeregten Zustands ( ${}^1\Delta_g$ ) liegt 22.5 kcal/Mol über den Grundzustand. In diesem Zustand besetzen zwei Elektronen mit antiparallelem Spin das gleiche  $\pi_g^*$ -Orbital. Im Vergleich dazu sind die beiden antiparallelen Elektronenspins im zweiten angeregten Singulettzustand ( ${}^1\Sigma_g^+$ ) nicht gekoppelt und jedes Elektron befindet sich in einem der entarteten  $\pi_g^*$ -Orbitale. Die Energiedifferenz zum Grundzustand beträgt 37 kcal/Mol. Die Relaxation vom höheren Singulettzustand ( ${}^1\Sigma_g^+$ ) zum niedrigeren Singulettzustand ( ${}^1\Delta_g$ ) ist spinerlaubt und findet in Lösung sehr rasch statt. Im Gegensatz dazu sind die Übergänge  ${}^3\Sigma_g^- \leftarrow {}^1\Delta_g$  und  ${}^3\Sigma_g^- \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$  streng spinverboten, daher sind die beiden Singulettzustände metastabil. Die Lebensdauer in der Gasphase beträgt 45 Minuten für den  ${}^1\Delta_g$ -Zustand und 7.1 Sekunden für den  ${}^1\Sigma_g^+$ -Zustand. In der Tat lassen sich alle Reaktionen des Sauerstoffmoleküls im Singulettzustand auf den  ${}^1\Delta_g$ -Zustand zurückführen. Dieser erste angeregte Zustand  ${}^1\Delta_g$  wird deshalb auch häufig als Singulett-Sauerstoff ( ${}^1O_2$ ) bezeichnet.

### 1.1.2 Erzeugung von Singulett-Sauerstoff

Singulett-Sauerstoff ( ${}^1O_2$ ) kann durch chemische Methoden oder durch photochemische Sensibilisierung erzeugt werden. Eine häufig verwendete chemische Methode ist die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Hypochlorit. Zur Photosensibilisierung benötigt man hingegen einen Sensibilisator, dessen Energie auf den Sauerstoff im Grundzustand (Triplett-Sauerstoff,  ${}^3O_2$ ) übertragen wird. Aufgrund der niedrigen Anregungsenergie von  ${}^1O_2$  können zwar sehr viele Verbindungen als Sensibilisatoren eingesetzt werden, jedoch dienen überwiegend Bengalrosa (RB) oder *meso*-Tetraphenylporphyrin (TPP) als effiziente Sensibilisatoren mit hohen Quantenausbeuten der  ${}^1O_2$ -Bildung.

Der Photosensibilisierungsprozess ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.



**Abbildung 2** Photosensibilisierung und Erzeugung von  ${}^1O_2$ .

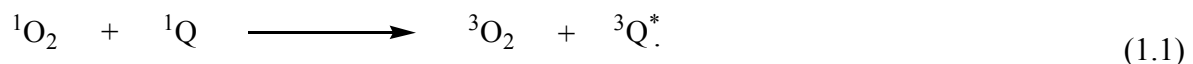
Der Prozess der Photosensibilisierung verläuft wie folgt:

Zunächst absorbiert ein Farbstoff elektromagnetische Strahlung und dadurch wird der Grundzustand des Farbstoffs ( $^1\text{Sens.}$ ) in den angeregten Singulettzustand ( $^1\text{Sens.}^*$ ) überführt. Anschließend entsteht durch Intersystem Crossing (ISC) der angeregte Triplettzustand des Farbstoffs ( $^3\text{Sens.}^*$ ). Im Prinzip kann die Energie der beiden angeregten Zustände ( $^1\text{Sens.}^*$  und  $^3\text{Sens.}^*$ ) auf  $^3\text{O}_2$  übertragen werden, die Lebensdauer des angeregten Triplettzustands des Farbstoffs ist jedoch wegen des Spinverbots höher als die des Singulettzustands. Deshalb findet der Energietransfer meistens vom Triplettzustand des Farbstoffs statt. In Folge der Energieübertragung auf  $^3\text{O}_2$  kehrt der Farbstoff wieder in den Singulett-Grundzustand zurück und dabei bildet sich  $^1\text{O}_2$  unter Gesamtspinerhaltung.

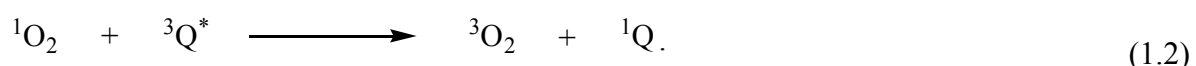
### 1.1.3 Löschreaktion von Singulett-Sauerstoff

$^1\text{O}_2$  kann entweder physikalisch oder chemisch deaktiviert und zum Grundzustand zurückgeführt werden. Dieser Vorgang wird Löschung oder „Quenching“ genannt. Die physikalische Löschung findet z. B. durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, dem Substrat oder dem Sensibilisator statt, wobei kein Sauerstoff verbraucht wird und sich kein Oxidationsprodukt bildet. Bei der chemischen Löschung hingegen reagiert  $^1\text{O}_2$  mit einem Löschermolekül (Quencher, Q) und liefert ein Oxidationsprodukt  $\text{QO}_2$ . Für die Löschreaktion sind zwei Mechanismen bekannt: Energietransfer- und Charge-Transfer-Löschung.

Die Energietransfer-Löschung ist eine Umkehrreaktion der Photosensibilisierung in Abbildung 2;  $^1\text{O}_2$  überträgt seine Energie auf einen Quencher im Grundzustand und geht in den Grundzustand ( $^3\text{O}_2$ ) über:



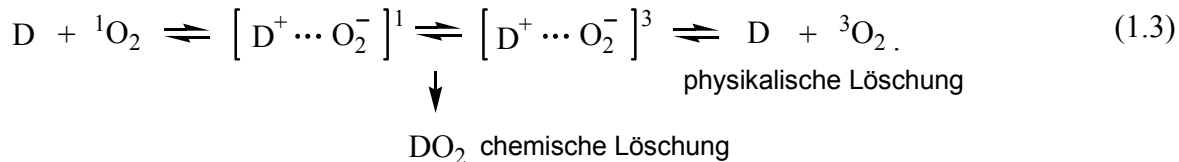
Dieser Prozess ist effizient, wenn die Energie des Triplettzustands des Löschermoleküls gleich oder niedriger liegt als die Energie von  $^1\text{O}_2$  (ca. 22 kcal/Mol) wie z. B. beim  $\beta$ -Carotin. Die Energietransfer-Löschung durch den Triplettzustand des Farbstoffs ist auch möglich, wenn die Konzentration des Farbstoffs im Triplettzustand sehr hoch ist:



Die beiden Energietransfer-Löschungen gehören zur physikalischen Löschung.

$^1\text{O}_2$  wird jedoch üblicherweise nach dem Charge-Transfer-Mechanismus gelöscht. Hierbei spielt die Wechselwirkung zwischen dem elektronenarmen Singulett-Sauerstoff und einem Elektronendonator (D) eine Rolle. Zunächst bilden die beiden Moleküle ( $^1\text{O}_2$  und D) im Singulettzustand einen Charge-Transfer-Komplex. Dieser Komplex geht durch ISC in den

Tripletzustand über. Je nach Verbindung und Lösungsmittel kann der Charge-Komplex mit einem Elektronendonator zum Produkt  $\text{DO}_2$  reagieren oder er führt durch Dissoziation zum Löschermolekül und  $^3\text{O}_2$ . Bei dem ersten Fall handelt es sich um eine chemische Löschung und bei dem zweiten um eine physikalische.



**Abbildung 3** Charge-Transfer-Mechanismus der Löschung von  $^1\text{O}_2$ .

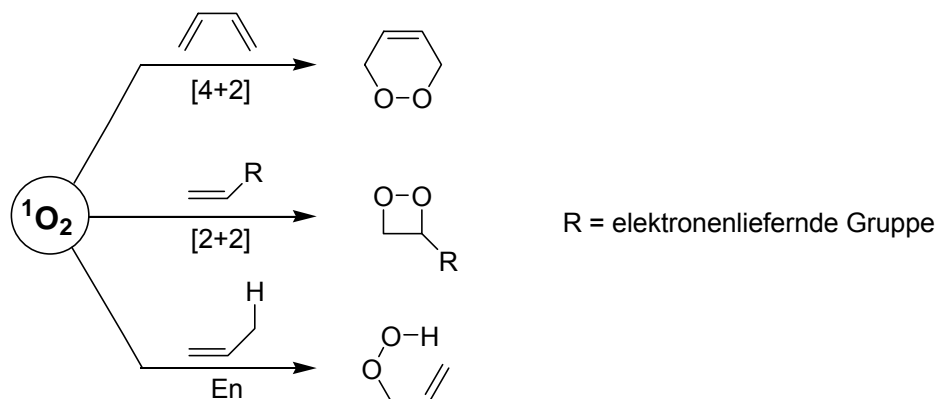
$^1\text{O}_2$  kann auch durch die Kopplung mit Schwingungsmoden (insbesondere OH- und CH-Streckschwingungen) von Strukturelementen des Lösungsmittels gelöscht werden. Daher hängt die Lebensdauer von  $^1\text{O}_2$  stark vom Lösungsmittel ab. Unterschiedliche Lebensdauern von  $^1\text{O}_2$  in einigen Lösungsmitteln sind in Tabelle 1 aufgelistet.

**Tabelle 1** Lebensdauer von  $^1\text{O}_2$  ( $\tau_A$ ) in verschiedenen Lösungsmitteln [6,7].

Lösungsmittel	$\tau_A$ [ $\mu\text{s}$ ]	Lösungsmittel	$\tau_A$ [ $\mu\text{s}$ ]
$\text{H}_2\text{O}$	3.1	$\text{CHCl}_3$	230
$\text{CH}_3\text{OH}$	9.1	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	992
$\text{C}_6\text{H}_6$	30	$\text{CD}_3\text{CN}$	1 100
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	51	$\text{CDCl}_3$	7 000
$\text{CH}_3\text{CN}$	71.9	$\text{CCl}_4$	59 000
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	99	$\text{C}_6\text{F}_6$	68 000

### 1.1.4 Reaktionen von Singulett-Sauerstoff [8-11]

Die Photooxygenierung mit  $^1\text{O}_2$  kann in drei Gruppen unterteilt werden.

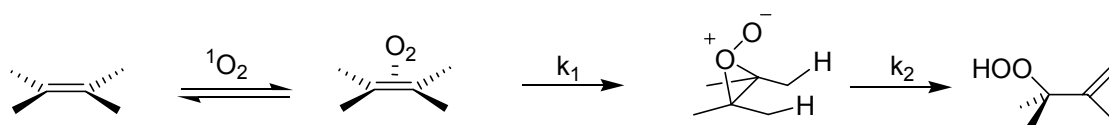


**Abbildung 4** Chemische Reaktionen von  $^1\text{O}_2$ .

Konjugierte Diene reagieren mit  $^1\text{O}_2$  über eine [4+2]-Cycloaddition zu Endoperoxiden. Elektronenreiche Olefine liefern über eine [2+2]-Cycloaddition 1,2-Dioxetane, welche thermisch instabil sind und leicht zu Carbonylverbindungen zerfallen. Im Vergleich dazu gehen nichtaktivierte Olefine mit allylischen Wasserstoffatomen „En-Typ“-Reaktion ein und bilden Allylhydroperoxide, die synthetisch von großer Bedeutung sind. Diese Reaktion wurde 1943 von G. O. Schenck zum ersten Mal beschrieben und wird daher auch „Schenck-Reaktion“ genannt.

### 1.1.4.1 Mechanismus der En-Reaktion

Der Mechanismus der En-Reaktion ist bis jetzt noch nicht eindeutig aufgeklärt. Neben dem konzertierten Mechanismus wurden auch mehrere schrittweise Abläufe vorgeschlagen, wobei 1,4-Biradikale, 1,4-Zwitterionen, Dioxetane, Perepoxide oder Exciplexe als Intermediate auftreten können. Allerdings deuten viele experimentelle Untersuchungen auf einen dreistufigen Mechanismus über Exciplex und Perepoxid-Intermediat hin. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 5 gezeigt.

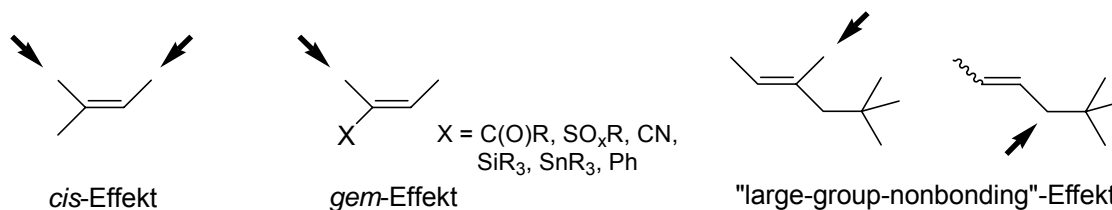


**Abbildung 5** Vermutlicher mehrstufiger Mechanismus der En-Reaktion [10].

Der En-Reaktionsmechanismus wurde in den letzten Jahren weiterhin diskutiert. Houk *et al.* beschrieben durch Experimente und theoretische Berechnungen für die En-Reaktion einfacher Olefine wie 2,3-Dimethyl-2-buten, 2-Methyl-2-buten und *cis*-Buten einen neuen „two-step no-intermediate“-Mechanismus [12]. Andererseits wurde ein „two-step perepoxide intermediate“-Mechanismus für ein cyclisches Olefin, *trans*-Cycloocten von derselben Arbeitsgruppe beschrieben [13].

### 1.1.4.2 Regioselektivität der En-Reaktion [14]

Bei Olefinen, die mehrere allylständige Wasserstoffatome besitzen, führt die Wasserstoffabstraktion (H-Abstraktion) zu einem Produktgemisch aus Regioisomeren. Im Prinzip kann jede allylische Stelle durch  $^1\text{O}_2$  angegriffen werden, jedoch beeinflussen verschiedene Faktoren des Olefins die Produktverteilung. Die Regioselektivität bei trisubstituierten Olefinen wurde experimentell und theoretisch intensiv untersucht und daraus wurden einige Effekte wie *cis*-, *gem*- und „large-group-nonbonding“-Effekt abgeleitet. Sie werden zur Voraussage der Produktverteilung verwendet (Abb. 6).



**Abbildung 6** Regioselektivität der En-Reaktion; die Pfeile zeigen die Stellen, an denen das H-Atom bevorzugt abstrahiert wird.

Der *cis*-Effekt beschreibt, dass die H-Abstraktion von der höher substituierten Seite der Doppelbindung begünstigt ist. Dies ist nach der Molekülorbitaltheorie auf die sekundäre Orbitalwechselwirkung zwischen dem sich annähernden Sauerstoffmolekül und den allylischen CH- $\sigma$ -Orbitalen zurückzuführen. Die Zwischenstufe kann stärker stabilisiert werden, wenn ein  $\sigma$ -Orbital des Sauerstoffmoleküls und der C-H-Bindungen zu dem  $\pi$ -Orbital des Kohlenstoffgerüsts parallel liegen. Bei etlichen Olefinen wurde aber auch anti-*cis*-Effekt beobachtet [15].

Der *gem*-Effekt gilt für *gem*-disubstituierte Olefine mit Substituenten wie z. B. C(O)R, SO<sub>x</sub>R, CN, SiR<sub>3</sub>, SnR<sub>3</sub> oder Ph. Bei solchen Olefinen findet die H-Abstraktion bevorzugt an der geminalen Stellung statt.

Bei hochsubstituierten Olefinen mit sperrigem Alkylsubstituenten handelt es sich um einen „large-group-nonbonding“-Effekt. Dabei spielt ein sterischer Faktor im Übergangszustand eine Rolle und das allylische Wasserstoffatom an der Stelle neben dem sperrigen Substituenten wird vorzugsweise abstrahiert.

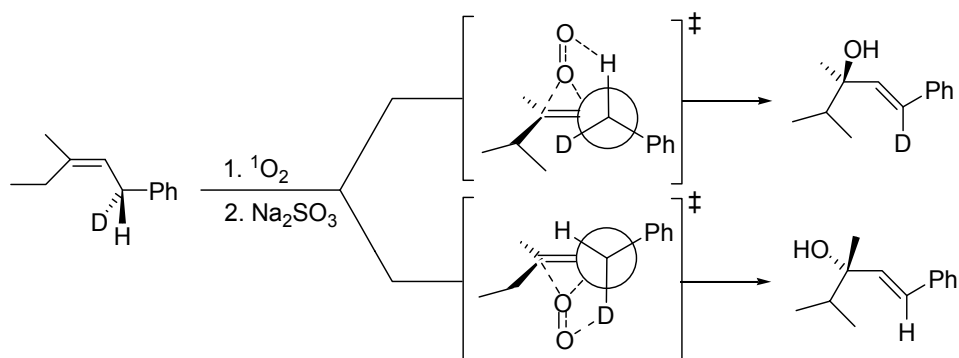
### 1.1.4.3 Stereoselektivität der En-Reaktion

Da das lineare Singulett-Sauerstoffmolekül keine stereochemisch differenzierende Eigenschaft besitzt, kann die Stereoselektivität (Dia- bzw. Enantioselektivität) der En-Reaktion nur durch das Substrat kontrolliert werden.

Bei der En-Reaktion prochiraler Olefine kann die H-Abstraktion von den beiden prochiralen Flächen der Doppelbindung stattfinden: *re*-Seite oder *si*-Seite.

Stephenson und Orfanopoulos zeigten, dass bei chiralen Olefinen ein suprafacialer Angriff des Singulett-Sauerstoffs im Übergangszustand auftritt [16]. Die anderen Produkte, die über den antarafacialen Angriff entstehen würden, wurden nicht beobachtet.





**Abbildung 7** Suprafacialer Angriff von  $^1\text{O}_2$  bei Stephenson's Experiment [16].

Zu den Faktoren, die die  $\pi$ -faciale Selektivität beeinflussen, zählen hauptsächlich vier Effekte: sterische, stereoelektronische, elektronische und konformative Effekte (Abb. 8).



**Abbildung 8** Bestimmende Faktoren zur Diastereoselektivität der En-Reaktion:  
 (a) sterischer Effekt, (b) stereoelektronischer Effekt,  
 (c) elektronischer Effekt, (d) konformativer Effekt.

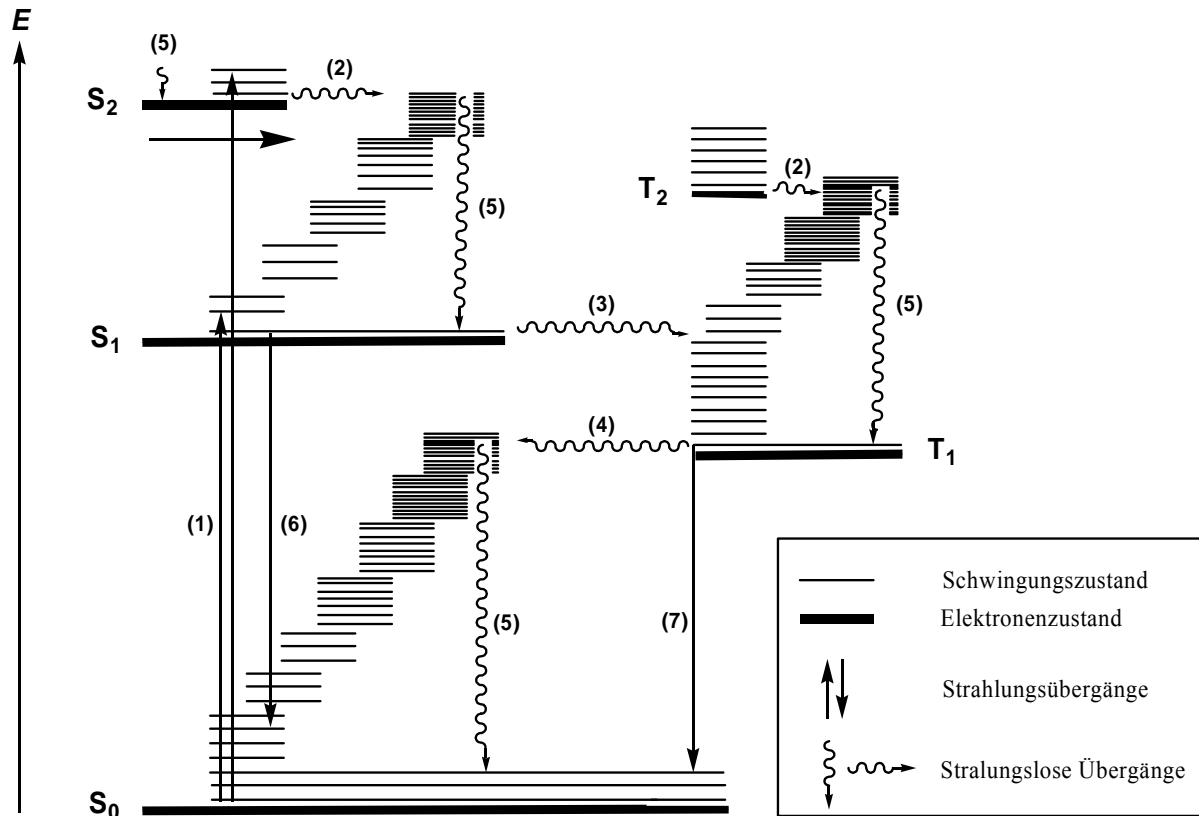
Der sterische Effekt beruht auf einer nichtbindenden Abstoßung zwischen Substrat und Reagenz, hier dem Singulett-Sauerstoff. Dies führt dazu, dass eine Seite der Doppelbindung für den Angriff von  $^1\text{O}_2$  räumlich ungünstig ist. Dieser Effekt ist insbesondere bei starren Substraten wie cyclischen oder bicyclischen Verbindungen bedeutend.

Man spricht von einem stereoelektronischen Effekt, wenn eine Seite des Substrats durch eine Orbitalverzerrung eine größere  $\pi$ -Elektronendichte aufweist als die andere Seite. Im Vergleich dazu bezieht sich der elektronische Effekt auf die direkte Wechselwirkung zwischen dem Substituenten des Substrats und  $^1\text{O}_2$ . Hierzu gehören die Wasserstoffbrückenbindung oder die elektrostatische Anziehung bzw. Abstoßung.

Neben diesen drei Kontrolltypen spielt auch der konformative Effekt bei der Stereoselektivität der En-Reaktion eine wichtige Rolle. Da im produktbestimmenden Schritt die H-Abstraktion stattfindet, sollten das allylische Wasserstoffatom und  $^1\text{O}_2$  zur effektiven H-Abstraktion geometrisch optimal zueinander vorliegen. In der günstigsten Anordnung liegt die C-H-Bindung des Substrats senkrecht zur Ebene der Doppelbindung, da sich  $^1\text{O}_2$  auch senkrecht dieser Seite annähert. Dieser Effekt erlangt vor allem bei cyclischen Substraten Bedeutung, da ein allylisches Wasserstoffatom häufig von nur einer Seite der Doppelbindung konformativ effizient abstrahiert werden kann (z. B. bei Cyclohexanderivaten die axialen allylischen Wasserstoffatome).

## 1.2 Photoinduzierter Elektronentransfer [2,3,17-19]

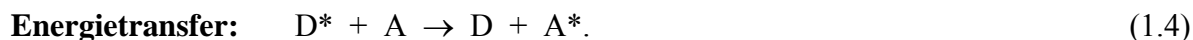
Absorbiert ein Molekül im Grundzustand elektromagnetische Strahlung, so wird es innerhalb weniger als  $10^{-15}$  Sekunden (= 1 fsec) in einen elektronisch angeregten Zustand überführt. Das angeregte Molekül geht dann photophysikalische Folgeprozesse ein. Diese Vorgänge werden üblicherweise mit Hilfe des Jablonski-Diagramms abgebildet (Abb. 9).



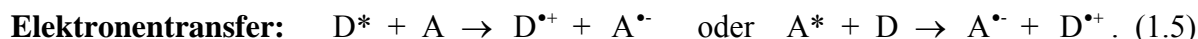
**Abbildung 9** Jablonski-Diagramm [17]:  
 (1) Absorption der elektromagnetischen Strahlung  
 (2) Isoenergetischer strahlungsloser Übergang zwischen zwei Elektronenzuständen gleicher Multiplizität (IC, Internal Conversion)  
 (3), (4) Isoenergetischer strahlungsloser Übergang zwischen zwei Elektronenzuständen unterschiedlicher Multiplizität unter Spinumkehr (ISC, Intersystem Crossing)  
 (5) Schwingungsrelaxation  
 (6) Fluoreszenz  
 (7) Phosphoreszenz

Photochemische Prozesse können als Übergänge von einem angeregten Elektronenzustand definiert werden, die zu einer unterschiedlichen Konstitution oder Konfiguration von  $S_0$  führen [2]. Neben den üblichen chemischen Reaktionen wie z. B. Isomerisierung, Umlagerung, Addition, Substitution, Oxidation, Fragmentierung oder Photoaddition könnten auch Photoionisierung, H-Abstraktion, Energie- und Elektronentransfer (ET) oder Exciplexbildung als photochemische Reaktionen betrachtet werden. Im Allgemeinen werden photochemische Reaktionen aus dem  $S_1$ - oder  $T_1$ -Zustand initiiert, da diese beiden Zustände höhere Lebensdauern im Nano- bis Millisekundenbereich aufweisen.

Ein angeregtes Molekül kann durch Energie- bzw. Elektronentransfer in den Grundzustand zurückkehren.



Für den Energietransfer sind vor allem zwei Mechanismen (Dexter bzw. Elektronenaustausch- und Förster bzw. Dipol-Dipol-Mechanismus) bekannt.



Die freie Energie für einen Elektronentransfer zwischen zwei Molekülen im Grundzustand in Gasphase wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\Delta G = IP(D) - EA(A). \quad (1.6)$$

$\Delta G$  ist freie Energieänderung,  $IP(D)$  steht für das Ionisationspotential des Donors und  $EA(A)$  für Elektronenaffinität des Akzeptors.

$IP(D)$  ist üblicherweise größer als  $EA(A)$ ,  $\Delta G$  ist daher positiv und der Elektronentransfer zwischen dem Donor und Akzeptor im Grundzustand energetisch ungünstig (siehe Seite 10; Abb. 10).

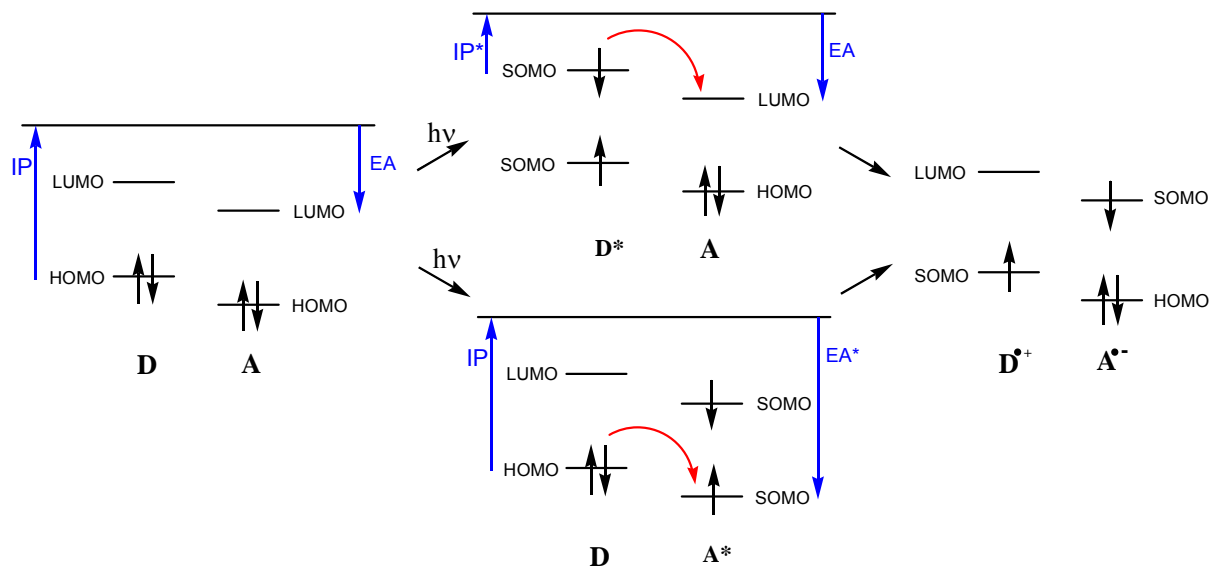
Im Vergleich dazu wird  $\Delta G$  häufig negativ für den Elektronentransfer zwischen einem angeregten Molekül und einem anderen Molekül im Grundzustand.

Für den Elektronentransfer zwischen dem angeregten Donor und dem Akzeptor im Grundzustand oder zwischen dem angeregten Akzeptor und dem Donor im Grundzustand gelten folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} \Delta G &= IP^*(D) - EA(A) \quad \text{mit } IP^*(D) = IP(D) - h\nu, \\ \Delta G &= IP(D) - EA^*(A) \quad \text{mit } EA^*(A) = EA(A) + h\nu. \end{aligned} \quad (1.7)$$

$IP^*(D)$  ist das Ionisationspotential des angeregten Donors und  $EA^*(A)$  die Elektronenaffinität des angeregten Akzeptors.

In beiden Fällen kann die Elektronentransferreaktion nun exergon verlaufen. Ein Elektron wird von einem angeregten Molekül auf ein anderes Molekül im Grundzustand übertragen und dadurch entstehen ein Radikalkation und ein Radikalanion. Die zwei möglichen photoinduzierte Elektronentransferprozesse zwischen Donor und Akzeptor und ihre Energetik sind in Abbildung 10 dargestellt.



**Abbildung 10** Energetik im Grundzustand bzw. angeregten Zuständen des Donors und Akzeptors und Elektronentransfer zwischen Donor und Akzeptor in der Gasphase.

Das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität in Lösung weisen einen Zusammenhang mit den Redoxpotentialen auf. Für die Gleichung der freien Energie in Lösung werden  $IP(D)$  und  $EA(A)$  durch die Redoxpotentiale von Donor und Akzeptor ersetzt. Hierzu werden die Coulomb'sche Wechselwirkungen sowohl zwischen den entstandenen Radikationen als auch zwischen den Radikationen und dem Lösungsmittel berücksichtigt. Dadurch erhält man die Rehm-Weller-Gleichung, die zur Abschätzung der freien Energie für eine photoinduzierte Elektronentransferreaktion verwendet wird:

$$\Delta G_{et} = E_{1/2}^{ox}(D) - E_{1/2}^{red}(A) - \Delta E_{0,0} + \Delta E_{coul} \quad (1.8)$$

$E_{1/2}^{ox}(D)$  Oxidationspotential des Donors

$E_{1/2}^{red}(A)$  Reduktionspotential des Akzeptors

$\Delta E_{0,0}$  Anregungsenergie (bezogen auf das tatsächlich angeregte Molekül)

$\Delta E_{coul}$  Coulomb'sche Energie (einschließlich Solvatationsenergie)

Der Coulomb'sche Term hängt mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zusammen, daher kann die Polarität des Lösungsmittels eine Elektronentransferreaktion stark beeinflussen. In polaren Lösungsmitteln können Radikationen effektiv solvatisiert werden, so dass ein solvensgetrenntes Ionenpaar oder freie Ionen erhalten werden können. In unpolaren Lösungsmitteln kann der Elektronentransfer über die Bildung eines Exciplexes stattfinden, wobei der ET-Prozess mit dem Energietransferprozess konkurriert.

Nachdem Radikalkationen und Radikalanionen über den photoinduzierten Elektronentransfer (PET) zwischen dem Donor und Akzeptor erzeugt wurden, können weitere Folgereaktionen ausgehend von Radikationen stattfinden. Solche Reaktionen werden als sekundäre Elektronentransferprozesse bezeichnet. Dazu gehören z. B. Rückelektronentransfer, Ionenpaardissoziation, Triplettrekombination, Kopplung zu Dimeren, Sensibilisierung oder Kettentransfer.

Julliard und Chanon [19] teilen photoinduzierte Elektronentransferkatalyse in drei Gruppen ein:

- Klasse I (kettendominierend): Das Substrat selbst ist der Vorläufer für den Katalysator und der Elektronentransfer ist der erste Schritt gefolgt von einer Kettenreaktion.
- Klasse II: Eine inerte prokatalytische Substanz wird durch Licht in den Katalysator transformiert. Die folgenden Reaktionen benötigen keine Photonen mehr und verlaufen im wörtlichen Sinne „photokatalytisch“.
- Klasse III: Im ersten Schritt findet der Elektronentransfer zwischen einem angeregten Photosensibilisator und einem Substrat statt. Im nächsten Schritt erfolgt die eigentliche Reaktion. Im Vergleich zu Klasse II wird je ein Photon pro Molekül verbraucht, um den Zyklus der Reaktion zu starten. PET-Photooxygenierungen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, gehören zu dieser Klasse.

### 1.3 Verschiedene Photooxygenierungstypen

Photooxygenierungen sind nach Gollnick in drei Typen einteilbar, die in Abbildung 11 gezeigt sind [20,21].

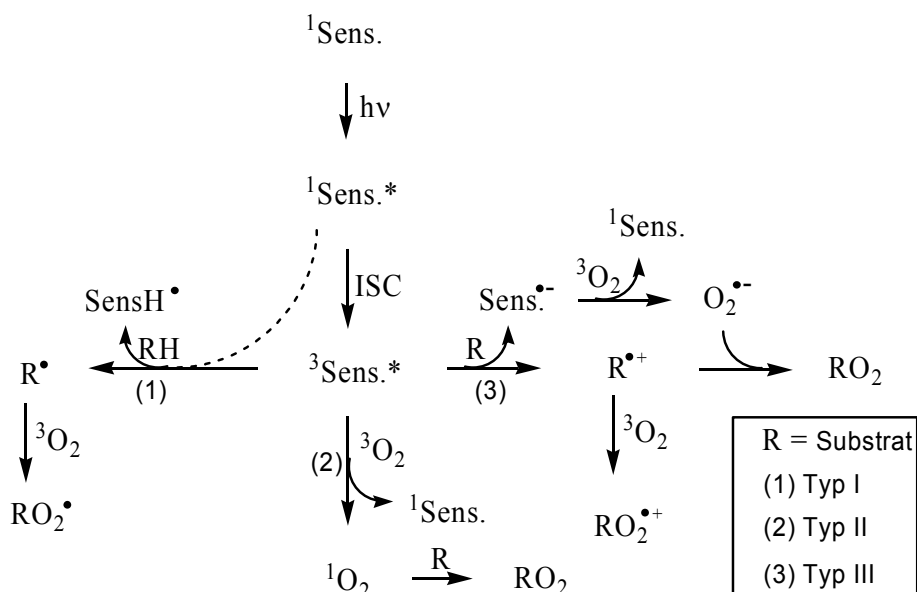
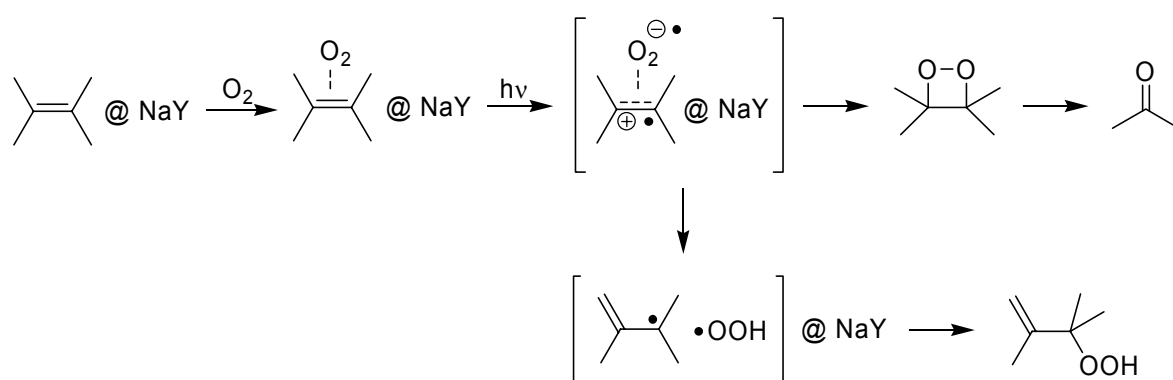


Abbildung 11 Drei verschiedene Photooxygenierungstypen.

Bei der Typ I Photooxygenierung wird ein Wasserstoff des Substrats durch einen angeregten Sensibilisator abstrahiert. Das so entstandene Substrat-Radikal ( $R^\bullet$ ) reagiert mit  $^3O_2$  zum Oxidationsprodukt. Die Photooxygenierung über den Singulett-Sauerstoff ( $^1O_2$ ), der sich durch Energietransfer vom Triplett-Sensibilisator bildet, wird als Typ II Photooxygenierung bezeichnet. Die Typ III Photooxygenierung verläuft über das Superoxid ( $O_2^{\bullet-}$ ); durch ET zwischen dem angeregten Sensibilisator und dem Substrat entstehen ein Radikalanion ( $Sens.^{\bullet-}$ ) und ein Radikalkation ( $R^{\bullet+}$ ). Weitere Elektronenübertragung vom Radikalanion ( $Sens.^{\bullet-}$ ) auf  $^3O_2$  führt zum Superoxid ( $O_2^{\bullet-}$ ). Dieses reagiert mit dem Radikalkation ( $R^{\bullet+}$ ) zum Oxidationsprodukt.

Footo teilte Photooxygenierungen im Allgemeinen in zwei Typen ein. Nach seiner Definition werden Photooxygenierungen sowohl über Radikale als auch  $O_2^{\bullet-}$  als Typ I bezeichnet. Der Weg über  $^1O_2$  wird Typ II genannt [22].

Außerdem wurden „Wagnerova Typ I“ Photooxygenierung und „Wagnerova Typ II“ ET-Photooxygenierung bei der Belichtung von Olefinen in Zeolithen in der Literatur beschrieben [23]. Der „Wagnerova Typ I“ verläuft durch Energietransfer von einem in Zeolith eingebauten Sensibilisator auf das Olefin und führt zu En-Produkten. Im „Wagnerova Typ II“ wurde als Intermediat ein Charge-Transfer Komplex zwischen dem Substrat und  $^3O_2$  vorgeschlagen. Durch Lichtabsorption findet ein Elektronentransfer vom Substrat auf  $^3O_2$  statt. Die so erhaltenen Radikationen bzw. die nach Deprotonierung gebildeten Radikale reagieren zum Produkt (Abb. 12).



**Abbildung 12** „Wagnerova Typ II“ ET-Photooxygenierung.

## **1.4 Mikroemulsionen [24-26]**

### **1.4.1 Definition und Eigenschaften**

1943 wurde phänomenologisch von Hoar und Schulman beschrieben, dass eine optisch klare, thermodynamisch stabile Lösung erhalten wird, wenn ein mittelkettiger Alkohol zu einem Gemisch aus Wasser, Öl und einem Tensid gegeben wird [27]. Die Bezeichnung „Mikroemulsion“ wurde erst 1959 von Schulman *et al.* verwendet, um solche einphasige klare Lösungen von klassischen Makroemulsionen zu unterscheiden [28]. Diese Benennung ist im wörtlichen Sinne nicht korrekt, da die Domänengröße dieser Systeme unterhalb eines Mikrometers ist. Der entscheidende Unterschied zwischen Mikroemulsionen und Emulsionen ist, dass Letztere thermodynamisch nicht stabil sind. Aufgrund unterschiedlicher Prozesse separieren sich die Phasen in Emulsion nach einer gewissen Zeit. Mikroemulsionen sind hingegen thermodynamisch stabil und das makroskopisch homogene einphasige System bleibt innerhalb definierter Freiheitsgrade über die Zeit stabil.

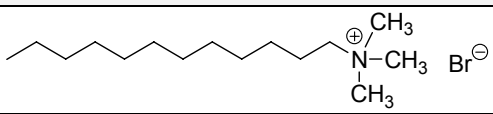
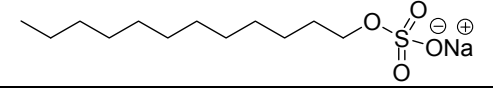
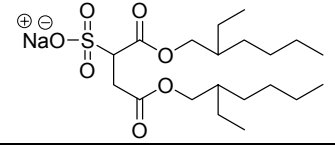
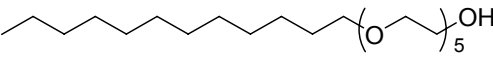
### **1.4.2 Bildung von Mikroemulsionen**

Mikroemulsionen bestehen aus Öl, Wasser und einem Tensid. Die Unmischbarkeit zwischen Öl und Wasser ist grundsätzlich auf ihre unterschiedliche Polarität zurückzuführen. Ein Tensid besitzt eine hydrophile Kopfgruppe und eine hydrophobe Schwanzgruppe und ist somit amphiphil. Die Kopf- bzw. Schwanzgruppe wird jeweils an der Wasserseite bzw. der Ölseite orientiert. Bei der Bildung der mikroskopischen inneren Struktur zeigen Mikroemulsionen ähnliche Eigenschaften wie micellare Lösungen. In einem thermodynamisch definierten Bereich wird durch die Adsorption von Tensidmolekülen an die Öl- und Wasserphase zusätzlich interne Grenzfläche gebildet und gleichzeitig die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen stark abgesenkt. Damit wird die zur Grenzflächenbildung nötige Energie durch die thermische Energie aufgebracht und es bildet sich spontan eine stabile Mikroemulsionsphase.

Zur Herstellung von Mikroemulsionen können unterschiedliche Tenside verwendet werden. Die Tenside lassen sich je nach Molekülstruktur in vier unterschiedliche Arten unterteilen: kationisch, anionisch, zwitterionisch und nichtionisch.

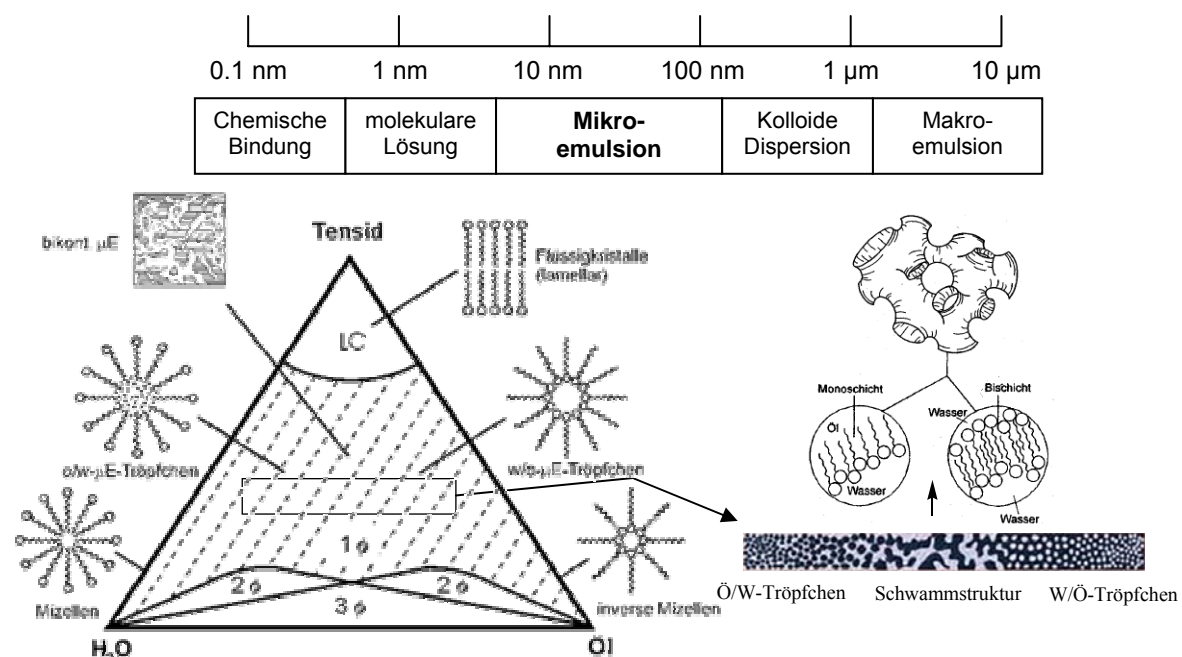
Die Strukturen einiger häufig verwendeten Tenside sind in Tabelle 2 gezeigt.

**Tabelle 2** Verschiedene Tenside.

Art	Tensid	Struktur
kationisch	C <sub>12</sub> TAB	
anionisch	SDS	
	AOT	
nichtionisch	C <sub>12</sub> E <sub>5</sub>	

### 1.4.3 Struktur der Mikroemulsion

Klassische Emulsionen bestehen entweder aus Öltröpfchen in Wasser oder Wassertröpfchen in Öl mit einer Tröpfchengröße von 0.1-10 µm. Im Vergleich dazu liegt die Größenordnung von Mikroemulsionen im nanoskalischen Bereich. Die innere Struktur der Mikroemulsion ist von der Zusammensetzung der Komponente, Druck und Temperatur abhängig. Die durch den Tensidfilm getrennte Wasser- und Öldomäne können in verschiedenen Formen vorliegen: Tröpfchen-, Schwamm-, Stäbchen- oder Flüssigkristallstruktur (lamellar, hexagonal oder kubisch). Die kleinsten Strukturen liegen im Bereich von ca. 5-10 nm in Tröpfchenmikroemulsionen vor. Anders als Emulsionen gibt es zwischen der Ö/W- und W/Ö-Tröpfchenstruktur in Mikroemulsionen keinen scharfen Übergang. Die Änderung geht durch eine Schwammstruktur, in der die Krümmung des Tensidfilms Null ist. Die Ö/W- und W/Ö Tröpfchenstrukturen können dann kontinuierlich ineinander übergehen.

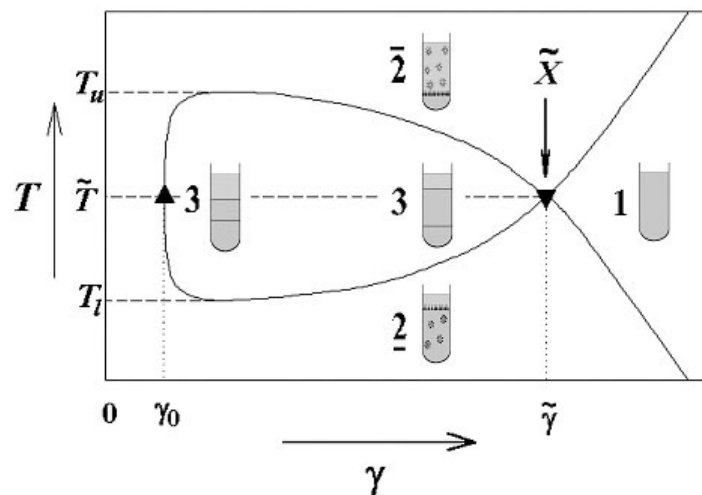


**Abbildung 13** Größenskala und Strukturen der Mikroemulsionssysteme [24,29].



Das einfachste Mikroemulsionssystem kann durch ein ternäres System aus einer polaren Flüssigkeit (H<sub>2</sub>O), einer unpolaren Flüssigkeit (Öl) und einem nichtionischen Tensid realisiert werden. Sein Phasenverhalten hängt stark von der Zusammensetzung und Temperatur des Systems ab.

In Abbildung 14 ist das Phasenverhalten eines ternären Systems aus Wasser, Öl und nichtionischem Tensid als Funktion der Temperatur und des gesamten Tensidmassenbruchs  $\gamma$  bei konstantem Druck dargestellt. Hierbei liegen Wasser und Öl zu gleichen Volumina vor.



**Abbildung 14** Schematische Darstellung eines so genannten Fischschchnitts [25].

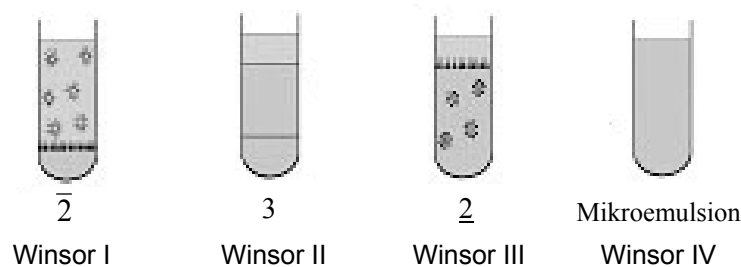
Der gesamte Tensidmassenbruch  $\gamma$  wird dabei wie folgt definiert:

$$\gamma = \left( \frac{m_{\text{Tensid}}}{m_{\text{Tensid}} + m_{\text{Öl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \right). \quad (1.9)$$

Die in Abbildung 14 enthaltenden Zahlen entsprechen der Anzahl der koexistierenden Phasen. Betrachtet man das Phasenverhalten bei einer bestimmten Temperatur  $T$  unter kontinuierlicher Zugabe des Tensids zum Öl/Wasser-Gemisch, so wird Phasenveränderung beobachtet. Zu Beginn, bei  $\gamma = 0$ , ist kein Tensid im System vorhanden; d. h. nur die nicht mischbaren Komponenten Wasser und Öl liegen vor. Dies entspricht einem Zweiphasengebiet. Wird nun Tensid hinzugegeben, so löst sich dieses zunächst monomer in Wasser und Öl. Die maximale Löslichkeit des Tensids in Wasser und Öl wird bei  $\gamma_0$  erreicht. Ab diesem Punkt sind die Wasser- und Ölphase mit Tensid gesättigt. Bei Tensidmassenbrüchen  $\gamma > \gamma_0$  bildet das neu hinzugegebene Tensid zusätzliche interne Grenzflächen, wodurch sich auf mikroskopischer Ebene Wasser- und Öldomänen bilden. Makroskopisch zeigt sich ein Dreiphasengebiet (Abb. 14; siehe 3), da dessen Schichten durch den Tensidfilm getrennt vorliegen. In diesem Dreiphasengebiet koexistiert eine mittlere Mikroemulsionsphase mit einer Wasser- und

Ölexzessphase. Mit steigender Tensidkonzentration wächst die mittlere Phase an und dadurch wird immer mehr Wasser und Öl solubilisiert. Bei einem für jedes System charakteristischen Tensidmassenbruch  $\tilde{\gamma}$  und einer charakteristischen Temperatur  $\tilde{T}$  kann schließlich alles Wasser und Öl solubilisiert werden. Dieser Punkt wird als  $\tilde{X}$ -Punkt bezeichnet. Ab dem  $\tilde{X}$ -Punkt weist die Probe eine optisch klare und einphasige Mikroemulsion auf.

Wenn man andererseits nun das Phasenverhalten bei einem gewissen Tensidmassenbruch  $\gamma$  betrachtet, können drei Systeme abhängig von der Temperatur beobachtet werden. Bei niedrigen Temperaturen findet man ein Zweiphasengebiet  $\underline{2}$ , in dem eine Ö/W-Mikroemulsion mit einer Ölexzessphase im Gleichgewicht vorliegt. Bei hohen Temperaturen existiert ein weiteres Zweiphasengebiet  $\bar{2}$ , in dem eine W/Ö-Mikroemulsion mit einer Wasserexzessphase koexistiert. Die zweiphasigen Systeme ( $\underline{2}$  und  $\bar{2}$ ) und das dreiphasige System (3) werden jeweils Winsor I, Winsor III und Winsor II genannt [30]. Als Winsor IV wird ein einphasiges Mikroemulsionssystem bezeichnet (Abb. 15).



**Abbildung 15** Winsor I, II, III und IV Systeme.

Diese Phasenübergänge von Winsor I über Winsor III zu Winsor II mit Temperaturänderung wurden in den letzten Jahren z. B. zur Isolierung der Produkte aus Mikroemulsionen mit nichtionischem Tensid verwendet [31,32].

#### 1.4.4 Anwendung der Mikroemulsionen

In den 1980er Jahren wurden bereits einige organische Reaktionen wie z. B. katalysierte Hydrolyse [33], Redoxreaktion [34], nucleophile Substitutionsreaktion [35,36] in Mikroemulsionen durchgeführt. Dabei wurde vor allem die Kinetik der Reaktionen untersucht, jedoch wurden keine ausgeprägten Effekte beobachtet. Erst in den letzten Jahren wurden nennenswerte Effekte bei der Reaktion in Mikroemulsionen festgestellt; Mikroemulsionen wurden als Reaktionsmedium für die Reaktionen verwendet, in denen die Polarität zweier Reaktionspartner sehr unterschiedlich ist. Die dabei stark erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit

ließ sich auf die Eigenschaft der Mikroemulsion zurückzuführen, hydrophile sowie hydrophobe Ausgangsverbindungen in der Wasser- bzw. der Ölphase zu „lösen“.

Im Jahre 1991 wurde eine Substitutionsreaktion von 1-Bromooctan mit Kaliumiodid von R. Schomäcker in Mikroemulsionen durchgeführt und das Phasenverhalten untersucht [37].

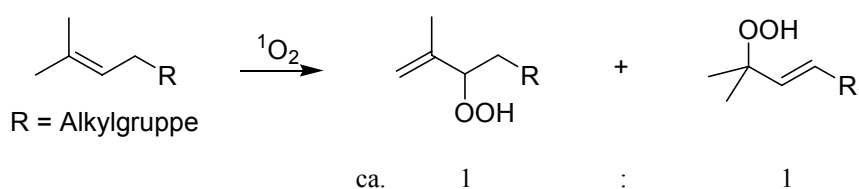
Im gleichen Jahr zeigten Menger und Elrington, dass die Oxidation von Sulfid in Mikroemulsion ohne Nebenprodukte in guten Ausbeuten viel schneller verlief als die Phasentransferkatalyse [38].

In den letzten Jahren fanden Mikroemulsionen auch in der organischen Synthese Interesse [39-42]. Bezüglich der  $^1\text{O}_2$ -Reaktionen beschrieben Aubry *et al.* eine chemische Oxidation durch ein  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ -System in W/Ö-Mikroemulsion [32,43-45]. Diaz *et al.* untersuchten die Reaktion von Anthracen mit  $^1\text{O}_2$  in einer Ö/W-Mikroemulsion [46].

## 2 Photooxygenierung von Olefinen mit einer elektronenziehenden Gruppe

### 2.1 Problemstellung

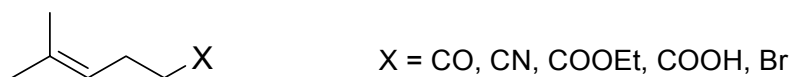
Bei der En-Reaktion von trisubstituierten Olefinen werden unter üblichen  $^1\text{O}_2$ -Photooxygenierungsbedingungen (RB- bzw. TPP-sensibilisierte Photooxygenierung in homogener Lösung) die entsprechenden Allylhydroperoxide ohne ausgeprägte Regioselektivität gebildet. Beispielsweise liefern trisubstituierte Olefine mit zwei unterschiedlichen allylischen Stellen ein ca. 1:1 Produktgemisch aus sekundären und tertiären Hydroperoxiden.



**Abbildung 16** En-Produktbildung von trisubstituierten Olefinen unter  $^1\text{O}_2$ -Photooxygenierungsbedingungen.

Bekannt ist, dass elektronenreiche Olefine schneller mit  $^1\text{O}_2$  zu ihren Photooxygenierungsprodukten reagieren als weniger elektronenreiche. Daher wurden Olefine, welche eine oder mehr elektronenziehende Gruppen besitzen, bisher weniger häufig als Substrate zur En-Reaktion eingesetzt und untersucht.

In der vorliegenden Arbeit sollten homoallylische Olefine mit einer elektronenziehenden Gruppe wie  $\gamma,\delta$ -ungesättigte Ketone, Nitrile, Carbonsäureester oder Carbonsäuren bzw. homoallylische Bromide photooxygeniert werden (Abb. 17). Dadurch sollten der Einfluss dieser Substituenten und sekundäre Reaktion untersucht werden.



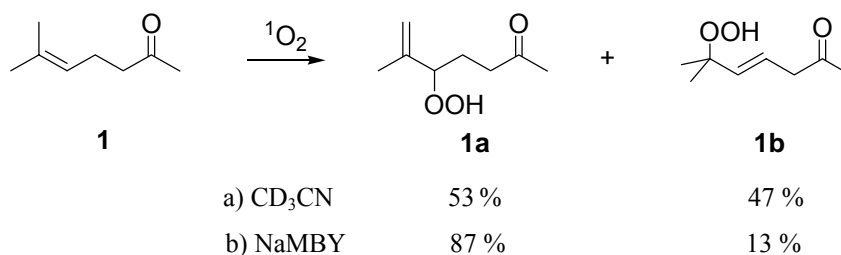
**Abbildung 17** Homoallylisches Substrat mit elektronenziehender Gruppe.

## 2.2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.2.1 Photooxygenierung von 6-Methyl-5-hepten-2-on

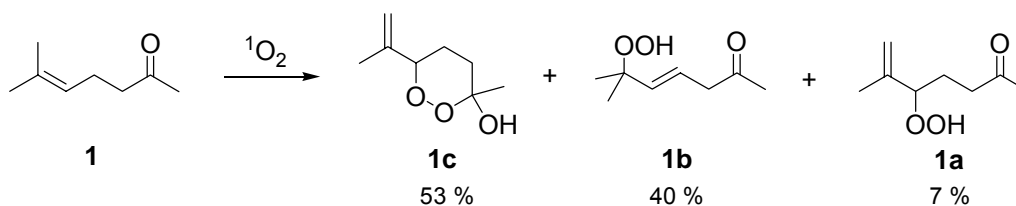
#### 2.2.1.1 Photooxygenierung unter Standardbedingung

Das  $\gamma,\delta$ -ungesättigte 6-Methyl-5-hepten-2-on (**1**) wurde von Clennan *et al.* mit Methyleneblau als Sensibilisator a) in homogener Lösung oder b) in Zeolith NaMBY photooxygeniert [47,48]. Dabei wurde eine starke Bevorzugung des sekundären Hydroperoxids unter „constrained conditions“ registriert.



**Abbildung 18** Photooxygenierung von **1** in homogener Lösung bzw. in Zeolith [47,48].

Das Enon **1** wurde von mir unter Standardbedingung (RB- oder TPP in homogener Lösung; siehe Kap. **6 Experimenteller Teil**) photooxygeniert. Es wurden ein Diastereoisomerenmisch von Hydroxydioxan **1c** und ein tertiäres Hydroperoxid **1b** im Verhältnis von 53:40 erhalten. **1a** konnte nur in Spuren nachgewiesen werden (Abb. 19).



**Abbildung 19** RB- oder TPP-sensibilisierte Photooxygenierung von **1** in homogener Lösung.

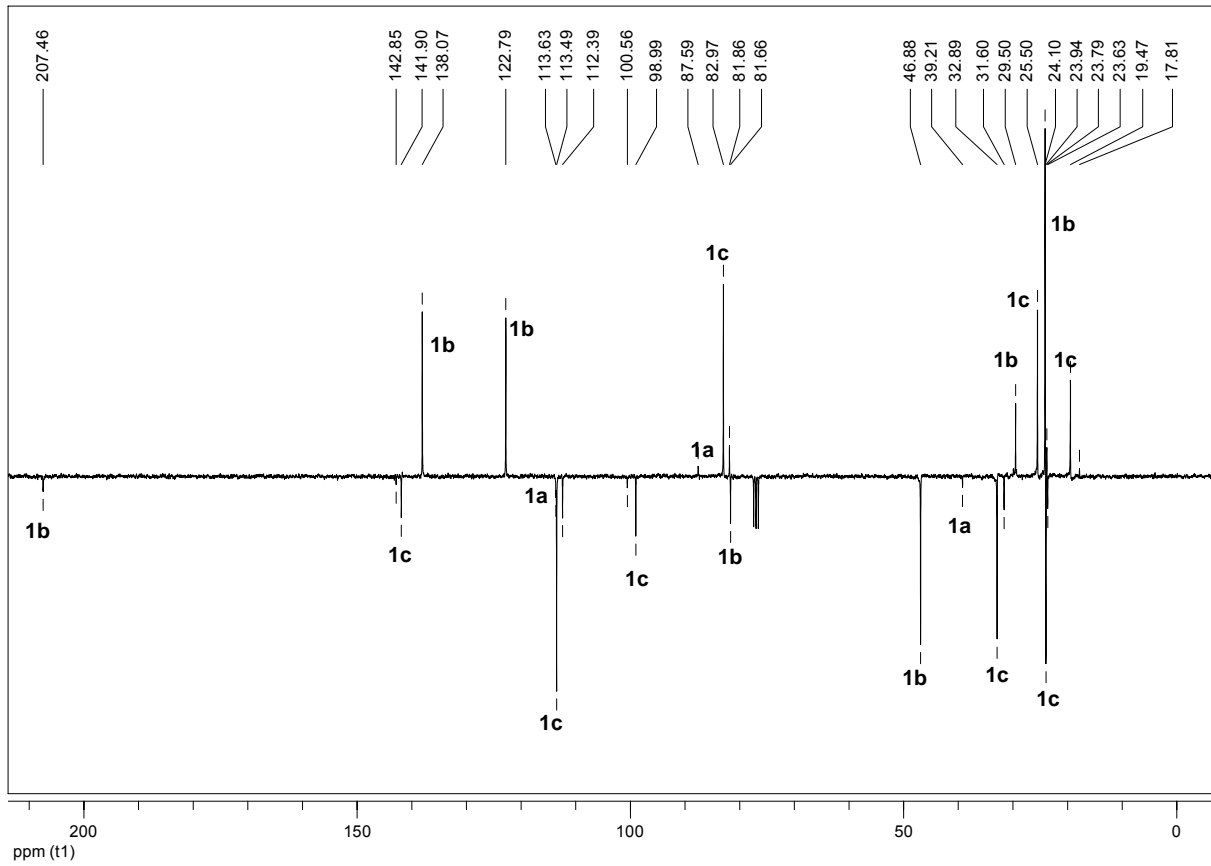


Abbildung 20  $^{13}\text{C}$ -APT-Spektrum von **1a**, **1b** und **1c** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

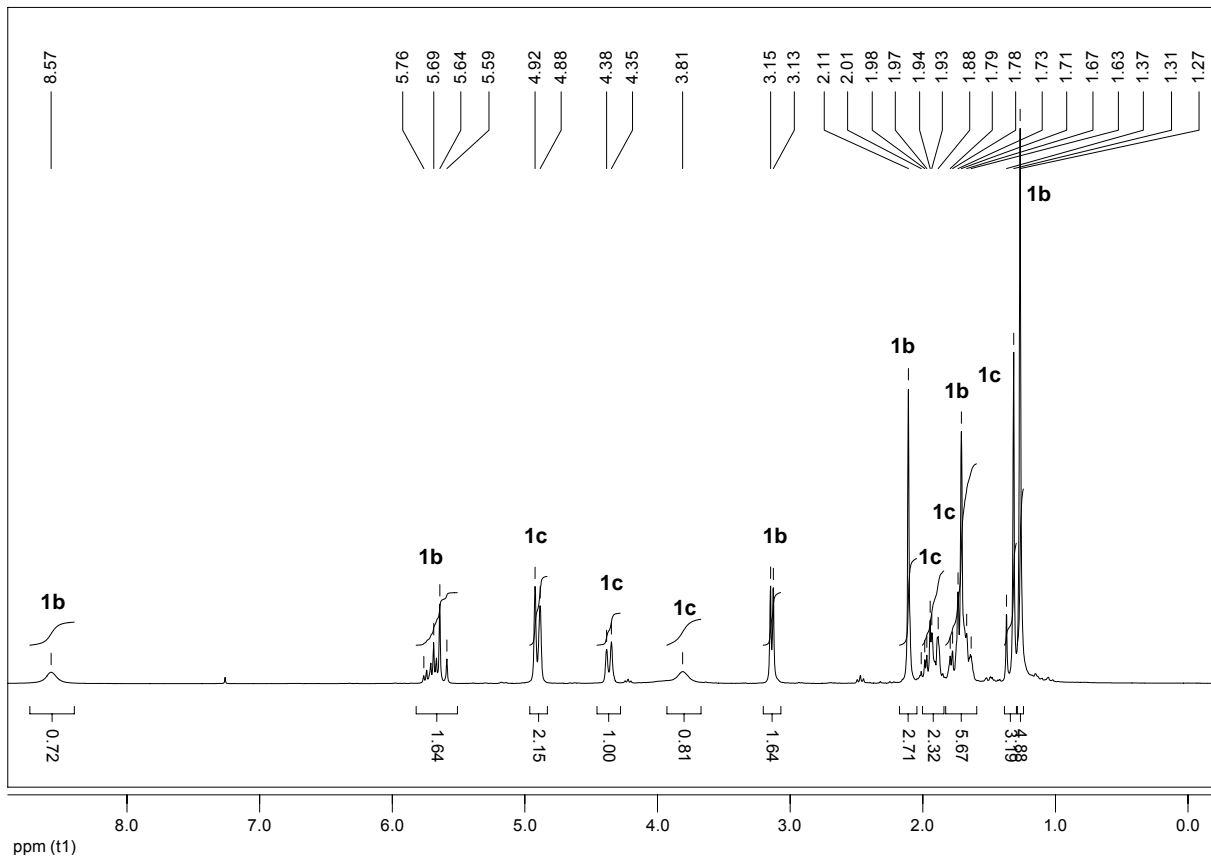
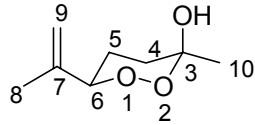
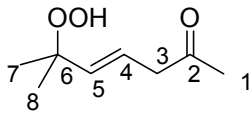
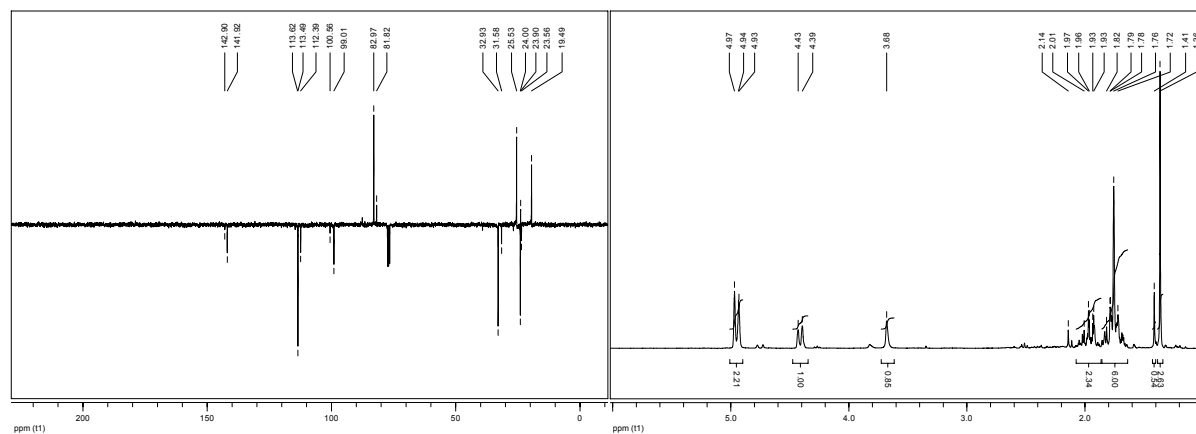


Abbildung 21  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1b** und **1c** (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

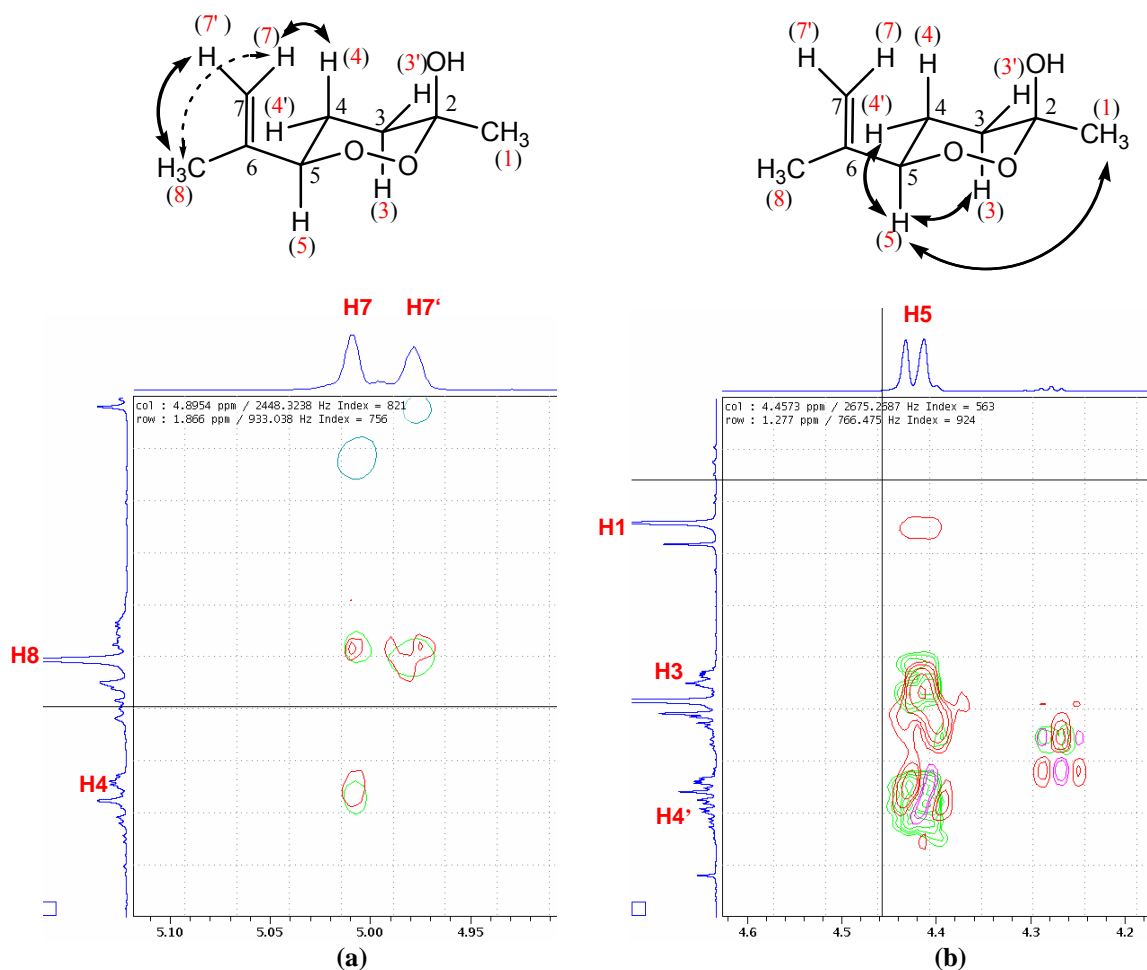
**Tabelle 3** NMR-Daten von **1b** und **1c**.

 <b>1c</b>				 <b>1b</b>			
<sup>13</sup> C-NMR		<sup>1</sup> H-NMR		<sup>13</sup> C-NMR		<sup>1</sup> H-NMR	
δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm], Multiplizität	Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm], Multiplizität	Zuordnung
19.5/17.8	C8	1.31/1.37, s	H10	24.0	C7, C8	1.27, s	H7, H8
25.5/23.8	C10	1.63-2.01, m	H4, H5	29.5	C1	2.11, s	H1
23.9/23.6	C5	3.81, br s	OH	46.9	C3	3.14, d	H3
32.89/31.6	C4	4.36, d	H6	81.9	C6	5.59-5.76, m	H4, H5
83.0/81.7	C6	4.88/4.92, s	H9	122.8	C4	8.57, br s	OOH
100.1/99.0	C3			138.1	C5		
113.5/112.4	C9			207.5	C2		
142.9/141.9	C7						

Die Bildung von **1c** anstelle von **1a** als Hauptprodukt wurde in meiner Diplomarbeit [49] belegt. Ein intramolekularer 6- bzw. 5-exo-trig-Ringschluss von Hydroperoxiden wurde bereits in der Literatur beschrieben [50-55]. **1c** wurde durch Säulenchromatographie an SiO<sub>2</sub> isoliert und die Struktur durch weitergehende Analyse mittels NMR und IR bestätigt.


**Abbildung 22** <sup>13</sup>C-APT- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1c** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Das Hydroxydioxan **1c** liegt als ein Diastereoisomerengemisch (d.r. = 85:15) vor. Zur genaueren Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale und der Bestimmung der Konfiguration wurde ein NOESY-Experiment sowie ein  $\text{H}_2\text{H}$ -COSY durchgeführt.



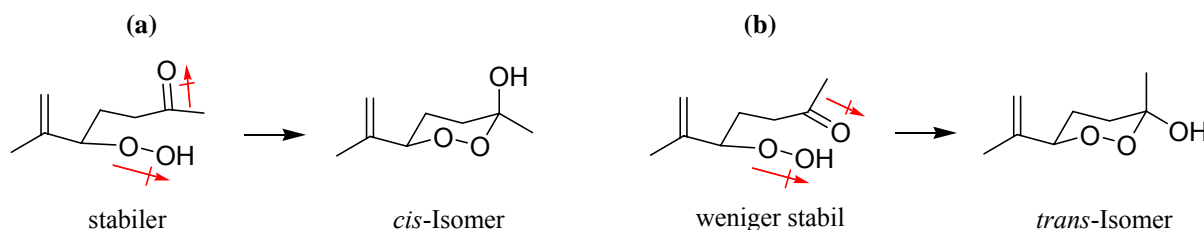
**Abbildung 23** Ausschnitte aus dem  $\text{H}_2\text{H}$ -NOESY von **1c** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); (a) NOE zwischen H7 und H4/H8 bzw. zwischen H7' und H8, (b) NOE zwischen H5 und H1/H3/H4'.

In Abbildung 23 (a) ist deutlich erkennbar, dass ein Korrelationspeak zwischen H4 und H7 neben einer schwachen Kopplung zwischen H7 und H8 vorhanden ist. Dies bedeutet, dass H4 und H7 in unmittelbarer Nachbarschaft liegen. Diese räumliche Anordnung der Isopropenylgruppe wird ebenfalls bestätigt durch die starke Korrelation zwischen H8 und H7', die demnach nahe zueinander stehen müssen.

Die Korrelationspeaks von H5 (Abb. 23 (b)) sind für die Bestimmung der Konfiguration von **1c** zu betrachten. Eine Korrelation von H3 und H4' mit H5 wurde beobachtet. Zur Bestimmung der Konfiguration von **1c** ist die Stellung von H1 der Methylgruppe zu H5 entscheidend. Der eindeutige Korrelationspeak zwischen H1 und H5 ist ein Nachweis für die *cis*-Konfiguration des Hauptisomers.

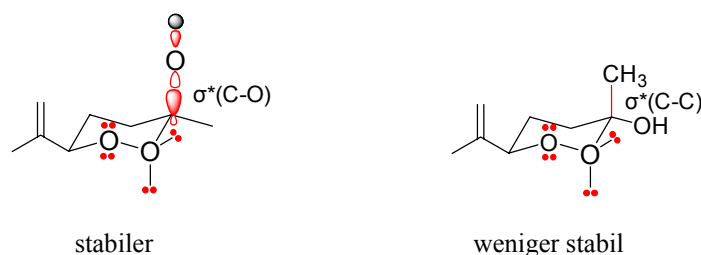


Werden die Dipolmomente des vermutlich primär gebildeten Hydroperoxids **1a** berücksichtigt, so wäre die räumliche Anordnung (a) in Abbildung 24 kinetisch günstiger zur Hydroxydioxanbildung. Dies würde dann zum Hauptdiastereoisomer mit *cis*-ständiger OH-Gruppe führen.



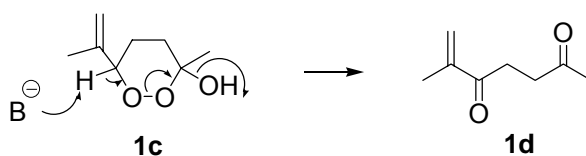
**Abbildung 24** Zwei räumliche Anordnungen von **1a** für die Hydroxydioxanbildung.

Das *cis*-Diastereoisomer ist thermodynamisch stabiler als das *trans*-Diastereoisomer aufgrund sowohl des Platzbedarfs der Methylgruppe als auch des anomeren Effekts. Letzteres bedeutet, dass das freie Elektronenpaar am Sauerstoff mit dem  $\sigma^*$ -Orbital der C-O-Bindung wechselwirkt, die gegenüber einem freien Elektronenpaar antiperiplanar steht, und durch negative Hyperkonjugation die Verbindung energetisch günstiger wird (Abb. 25).



**Abbildung 25** Anomerer Effekt in *cis*-Diastereoisomer von **1c**.

Das tertiäre Hydroperoxid **1b** konnte nicht isoliert werden, da **1b** bei der Trennung des Produktgemischs mittels Säulenchromatographie an  $\text{SiO}_2$  zum Epoxid isomerisiert wurde (*vide infra*, Abb. 27). Die Säulenchromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  führte noch zu einer weiteren Isomerisierung von **1c**; neben dem Epoxid tritt eine offenkettige 1,4-Dicarbonylverbindung **1d** auf (Abb. 26). Diese Isomerisierung ist als Kornblum-DeLaMare-Umlagerung bekannt [56].

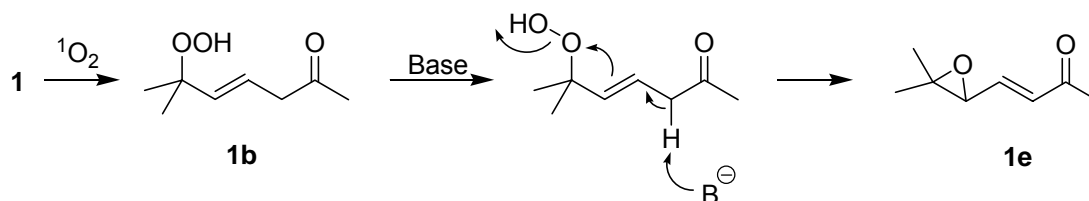


**Abbildung 26** Isomerisierung von **1c** mittels einer Kornblum-DeLaMare-Umlagerung.

### 2.2.1.2 Photooxygenierung in Gegenwart einer Base

Die Bildung des Epoxids **1e** konnte ebenfalls bei der Photooxygenierung in Mikroemulsionen von **1** beobachtet werden [49].

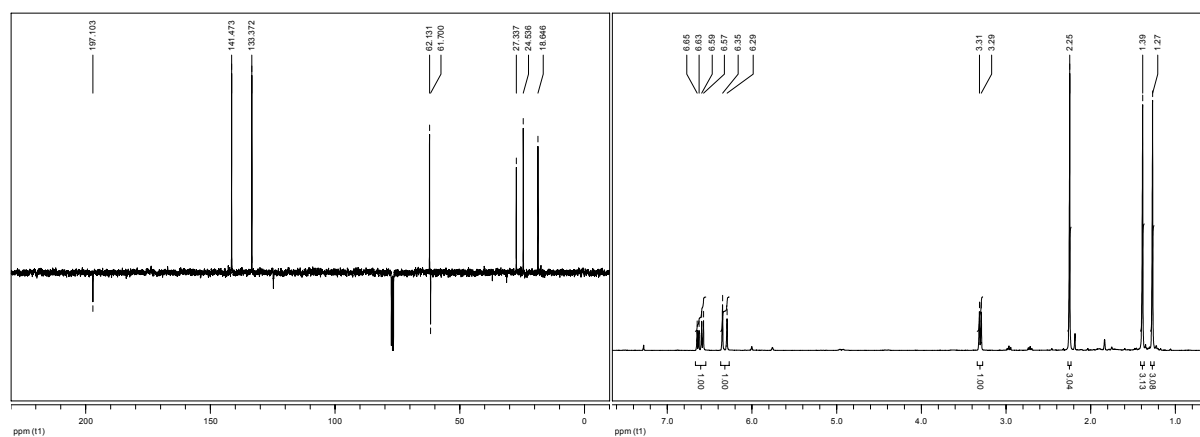
In Mikroemulsionen dient vermutlich die Schwanzgruppe des Tensidmoleküls SDS oder AOT als Base und deshalb wird das primär gebildete tertiäre Hydroperoxid **1b** in das Epoxid **1e** umgelagert. Der dabei vorgeschlagene Mechanismus für die Bildung von **1e** ist in Abbildung 27 dargestellt.



**Abbildung 27** Möglicher Mechanismus zur basenkatalysierten Epoxidbildung.

Um eine Bestätigung für die oben beschriebene Epoxidbildung unter basischer Bedingung zu erhalten, wurden zwei Kontrollreaktionen durchgeführt. Zum einen wurde **1** in Gegenwart einer Base wie NaOAc oder Pyridin in homogener Lösung photooxygeniert. Zum anderen wurde ein Produktgemisch aus **1c** und **1e**, das durch eine übliche Photooxygenierung ohne Base in homogener Lösung erhalten wurde, in Methanol gelöst und anschließend mit 0.5 äq. NaOAc versetzt. Diese Reaktionslösungen wurden dann zum Rückfluss erhitzt bzw. bei Raumtemperatur gerührt.

In den beiden Kontrollreaktionen konnten sowohl **1c** als auch **1e** mit leicht unterschiedlichem Umsatz synthetisiert werden. Daraus lässt sich ableiten, dass das tertiäre Hydroperoxid **1c** durch eine Base zum Epoxid **1e** isomerisiert wird. Die NMR-Daten für das isolierte Epoxid stimmten mit den Literaturdaten überein [57].



**Abbildung 28**  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **1e** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Da diese Isomerisierung bei der Photooxygenierung in Gegenwart einer Base immer vollständig ablief, wurde eine Base für die folgenden Epoxidbildungsversuche vor der Belichtung in die Reaktionslösung zugegeben.

## 2.2.2 Photooxygenierung von 5-Methyl-4-hexennitril

### 2.2.2.1 Photooxygenierung unter Standardbedingung

Das  $\gamma,\delta$ -ungesättigte 5-Methyl-4-hexennitril (**2**) wurde durch Umsetzung von 5-Brom-2-methyl-2-penten mit NaCN in DMSO nach einer Vorschrift von Mori *et al.* [58] dargestellt und unter Standardbedingung photooxygeniert. Zwei Produkte wurden dabei nachgewiesen.

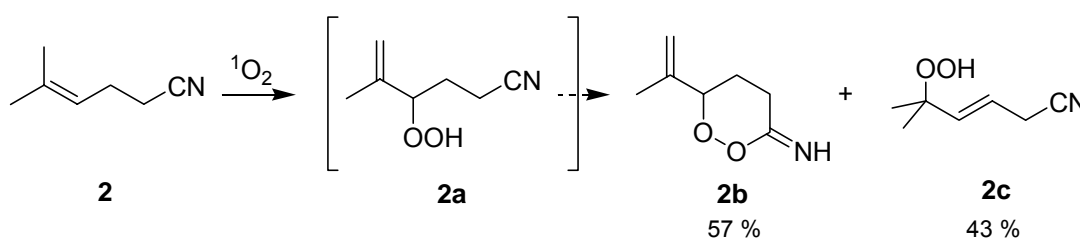


Abbildung 29 RB- oder TPP-sensibilisierte Photooxygenierung von **2** in homogener Lösung.

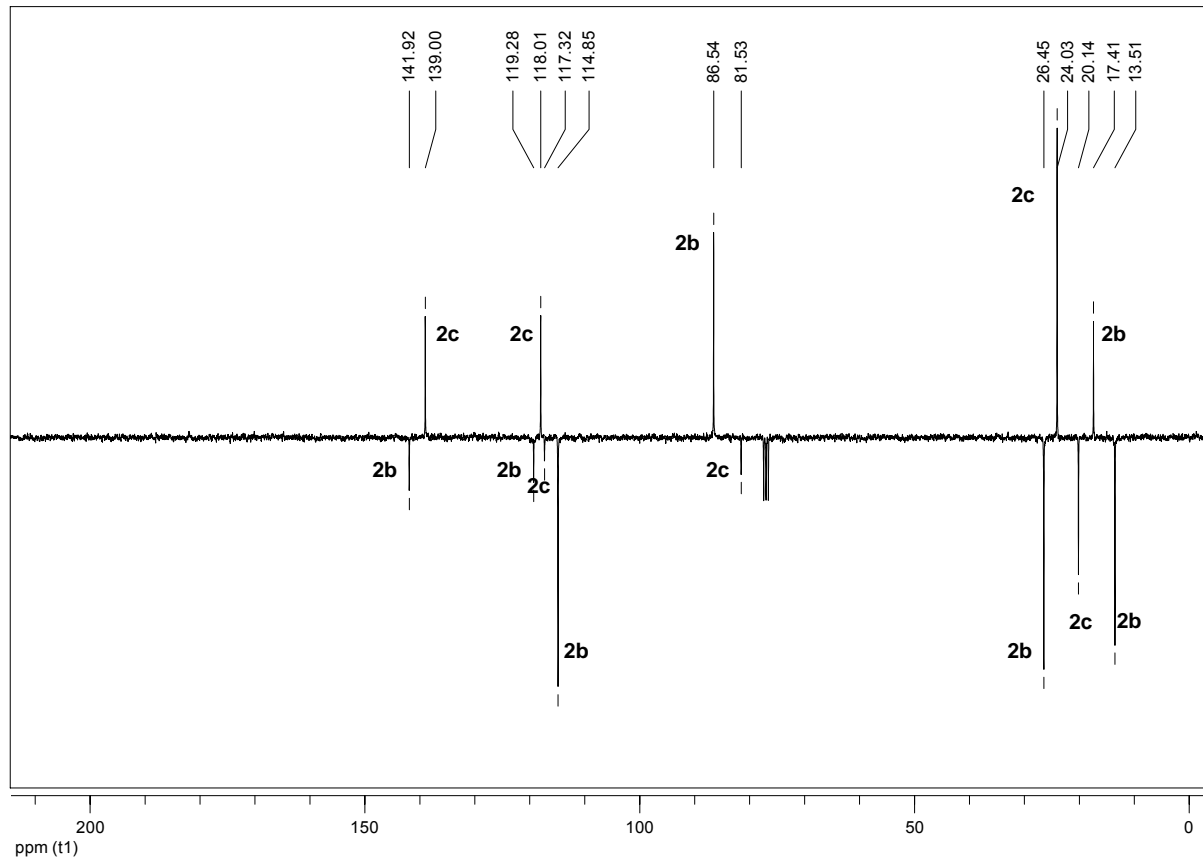
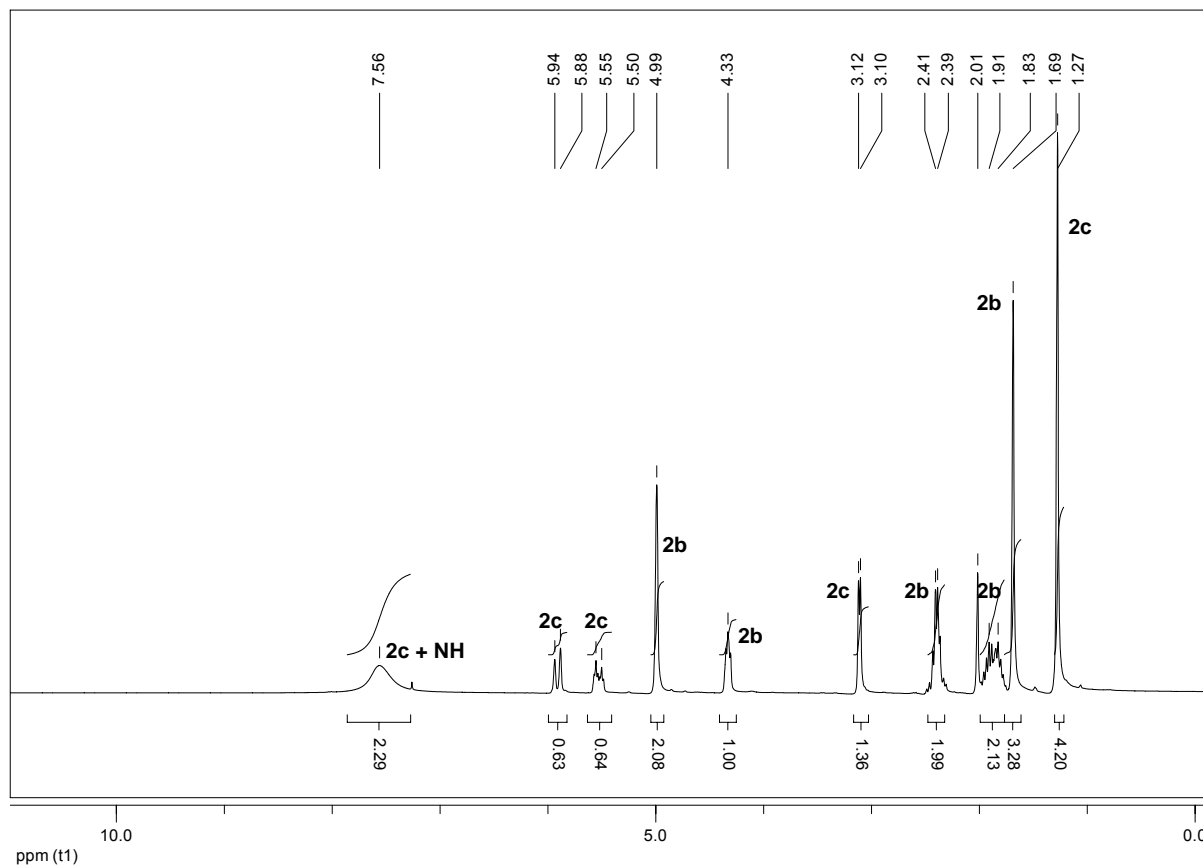


Abbildung 30  $^{13}\text{C}$ -APT-Spektrum von **2b** und **2c** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).


**Abbildung 31**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2b** und **2c** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

**Tabelle 4** NMR-Daten von **2b** und **2c**.

$^{13}\text{C}$ -NMR		$^1\text{H}$ -NMR		$^{13}\text{C}$ -NMR		$^1\text{H}$ -NMR	
$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm], Multiplizität	Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm], Multiplizität	Zuordnung
13.5	C5	1.72, s	H8	20.1	C2	1.27, s	H6, H7
17.4	C8	1.82-2.01, m	H5	24.0	C6, C7	3.11, d	H2
26.4	C4	2.36-2.54, m	H4	81.5	C5	5.91, d	H4
87.0	C6	4.37, dd	H6	117.3	C1	5.52, dt	H5
114.9	C9	8.81, br s	NH	118.0	C3	7.56, br s	OOH
119.3	C3			139.0			
141.9	C7						

Ungeklärt ist allerdings noch die Konstitution; d. h. die Produkte liegen als offenkettige Hydroperoxide **2a** und **2c** vor oder eine Cyclisierung von **2a** findet wie bei **1a** statt. Das Imino-1,2-dioxan-Gerüst scheint ungewöhnlich zu sein. Allerdings wurde die Bildung von viergliedrigen Imino-1,2-dioxetanen durch Photoreaktion von Ketenimininen mit  $^1\text{O}_2$  oder die Erzeugung einer Peroxybenzimidssäure, die eine  $\text{HN}=\text{C}-\text{OO}$ -Struktur hat, in der Literatur beschrieben [59,60].

Als eines der Photooxygenierungsprodukte wurde **2b** anstelle von **2a** angenommen. Zunächst wurde **2b** durch Säulenchromatographie an SiO<sub>2</sub> getrennt und seine Struktur mittels <sup>1</sup>H-NMR charakterisiert.

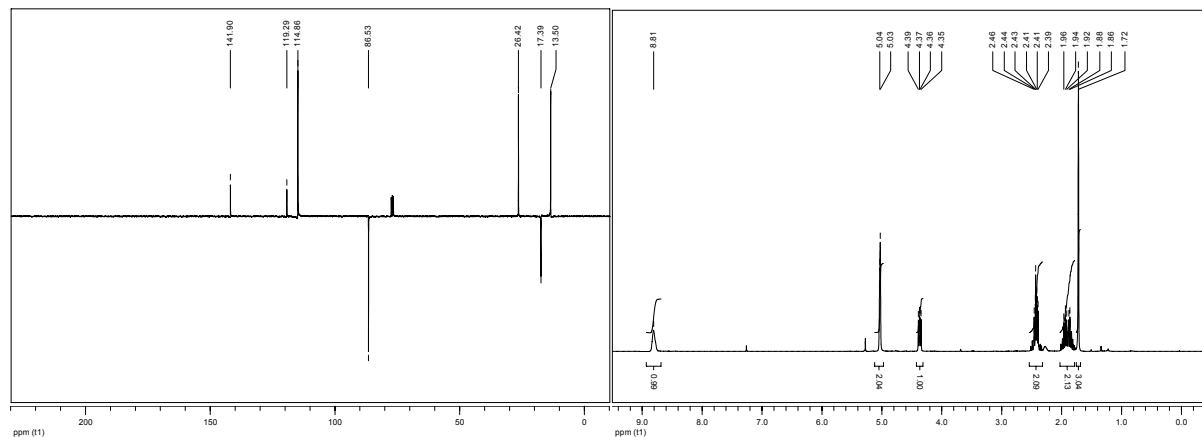


Abbildung 32 <sup>13</sup>C-APT- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2b** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

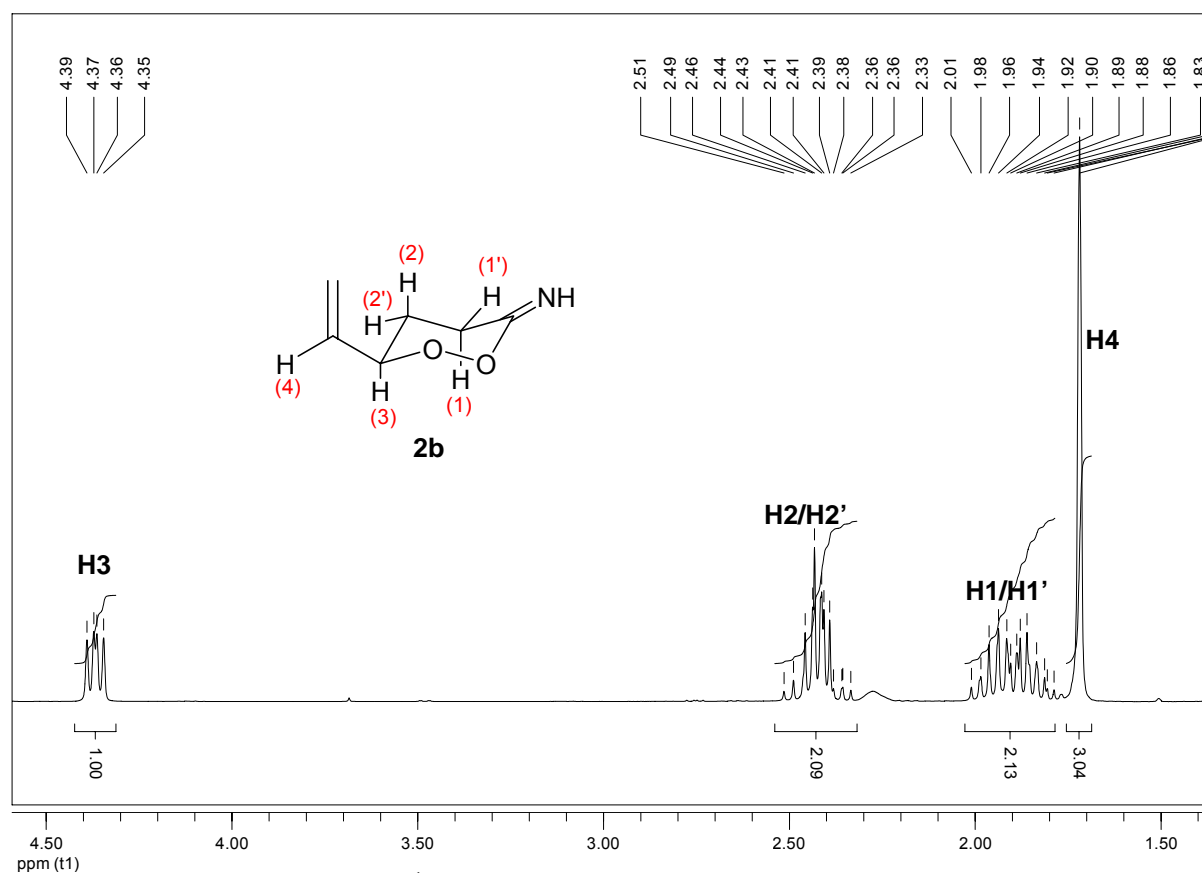
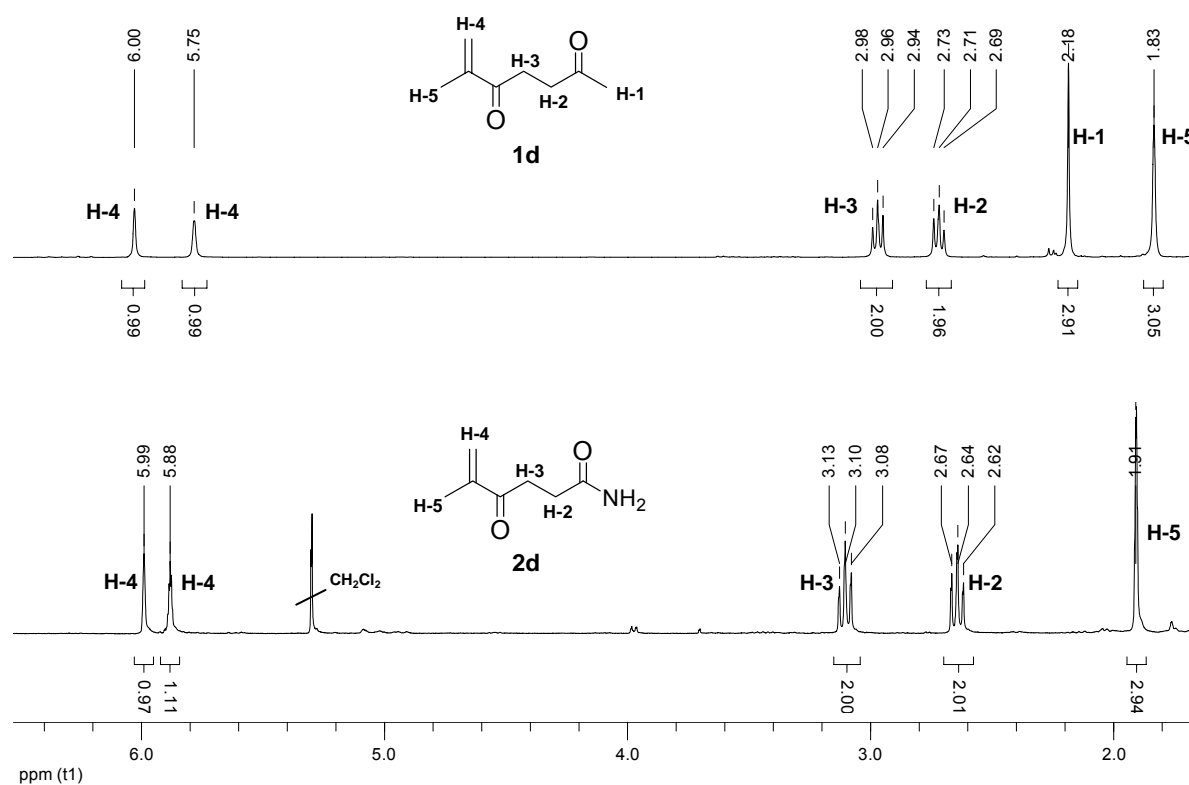


Abbildung 33 Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2b** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale für H1/H1' und H2/H2' (Abb. 33) zeigten ein kompliziertes Aufspaltungsmuster, das für ein Ringsystem charakteristisch ist. Die beobachteten Kopplungskonstanten entsprechen den vicinalen Kopplungen der Wasserstoffkerne in einer Sessel-Konformation von Cyclohexan;  ${}^3J_{H_2H_1'}/{}^3J_{H_2H_1} = 3.2/5.5$  Hz,  ${}^3J_{H_3H_2'}/{}^3J_{H_3H_2} = 2.7/7.7$  Hz

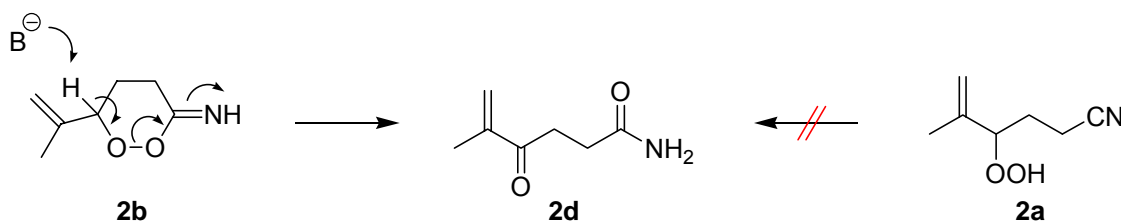
und  ${}^3J_{\text{H}_1\text{H}_2}$ ,  ${}^3J_{\text{H}_1\text{H}_2} = 2.9/7.6$  Hz. Außerdem zeigt das Signal für H3 ein Dublett von Dublett, das auf eine Kopplung von H3 mit einem äquatorialen H2' und einem axialen H2 zurückgeführt werden kann ( ${}^3J_{\text{H}_3\text{H}_2'} = 5.5$  Hz,  ${}^3J_{\text{H}_3\text{H}_2} = 7.7$  Hz). Diese Aufspaltung der  ${}^1\text{H}$ -NMR-Signale einschließlich der Kopplungskonstanten lassen sich eindeutig von denen der offenkettigen sekundären Hydroperoxiden unterscheiden (Vgl. mit Abb. 45 in Kap. 2.2.3.1 und Abb. 52 in Kap. 2.2.4.1).

Daneben wurde während der Säulenchromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine neue Verbindung detektiert, die vermutlich durch eine ähnliche Umlagerung wie von **1c** zu **1d** gebildet wurde. Es gibt zwar keine NMR-Daten für **2d** in der Literatur, jedoch sind die  ${}^1\text{H}$ -NMR-Signale in Analogie zu der literaturbekannten Verbindung **1d** plausibel zuzuordnen (Abb. 34).



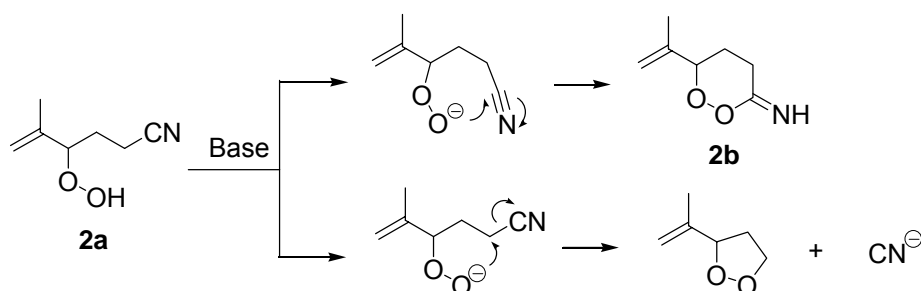
**Abbildung 34** Isomerierte Verbindungen von **1c** und **2b** nach Säulenchromatographie (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Die Bildung von **2d** durch eine Isomerisierung von einem offenkettigen sekundären Hydroperoxid **2a** ist unwahrscheinlich (Abb. 35).



**Abbildung 35** Vermutete Isomerisierung von **2b** zu **2d**.

Wäre eines der Photooxygenierungsprodukte das offenkettige Hydroperoxid **2a**, so könnte z. B. ein Dioxolanbildung neben Dioxanbildung unter basischer Bedingung möglich sein, da ein Cyanidion eine gute Abgangsgruppe ist (Abb. 36). Diese Verbindung (entweder **2a** oder **2b**) war bei der Photooxygenierung in Gegenwart einer Base allerdings stabil und blieb somit intakt (siehe Kap. 2.2.2.2).

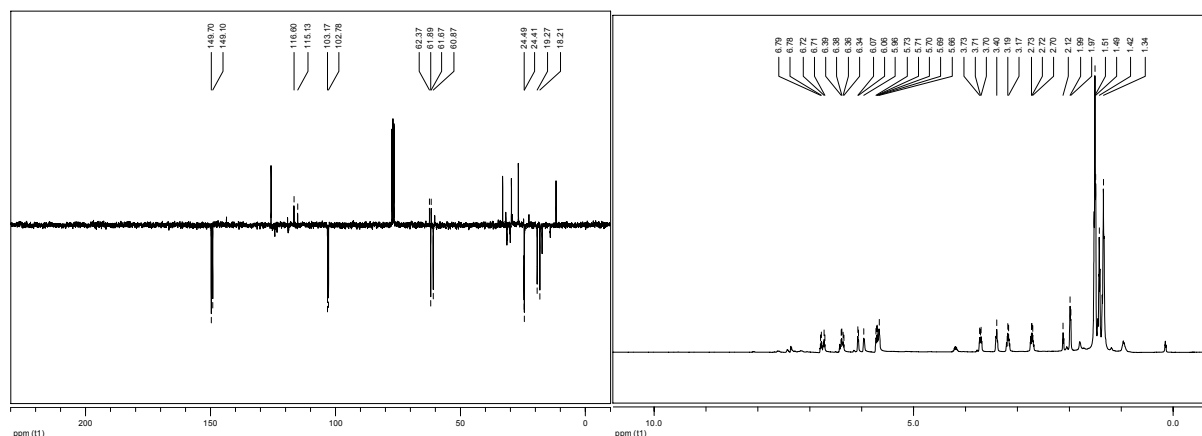


**Abbildung 36** Mögliche Cyclisierungen von **2a** durch eine Base.

Ein weiterer Nachweis für die Bildung von **2b** könnte außerdem sein, dass nur eines der Hauptprodukte bei der DC durch Ninhydrin-Lösung sichtbar gemacht wurde. Dies kann auf die Reaktion der C=NH-Gruppe von **2b** mit dem Ninhydrin-Reagenz zurückgeführt werden.

Die oben beschriebenen Fälle deuten darauf hin, dass bei der Photooxygenierung von **2** ein tertiäres Hydroperoxid **2c** und ein cyclisiertes Produkt **2b** gebildet wird. Letzteres resultiert aus einer Isomerisierung des primär gebildeten sekundären Hydroperoxid **2a**.

Das tertiäre Hydroperoxid **2c** konnte nicht isoliert werden, da bei Säulenchromatographie die Isomerisierung von **2c** wie bei **1c** stattfand. In Abbildung 37 sind die NMR-Spektren gezeigt, die von einer Fraktion bei der säulenchromatographischen Trennung der Produkte **2b** und **2c** aufgenommen wurden. Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Signale stimmten mit den des durch Base erhaltenen Epoxidgemischs überein (Vgl. Abb. 37 mit Abb. 39 und 40).

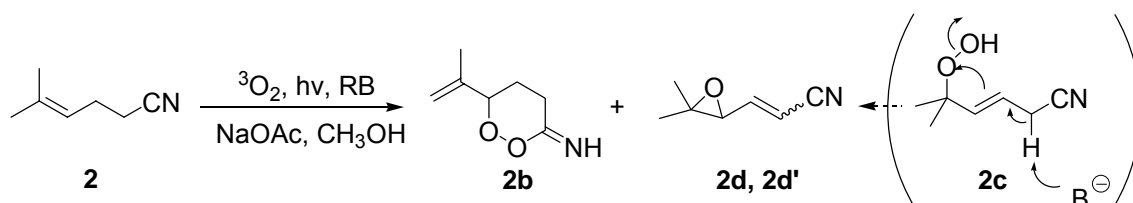


**Abbildung 37**  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Isomerisierungsprodukten von **2c** nach Säulenchromatographie (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

### 2.2.2.2 Photooxygenierung in Gegenwart einer Base

#### Natriumacetat als Base

Analog zum Verhalten der C=O-Gruppe in **1** kann bei der Verwendung einer CN-Gruppe zur Cyclisierung von **2a** zu **2b** davon ausgegangen werden, dass sie elektronenziehend genug ist und somit das benachbarte Kohlenstoffatom elektrophiler wird. Es wird daher erwartet, dass das Wasserstoffatom am Nachbarkohlenstoff der CN-Gruppe für die Epoxidbildung von **2c** ausreichend acide ist, vergleichbar zur Bildung von **1b** (Abb. 38).



**Abbildung 38** Mögliche Epoxidbildung von **2c** durch eine Base.

**2** wurde mit RB und NaOAc in Methanol photooxygeniert. Die NMR-Spektren der so erhaltenen Produkte sind in Abbildung 39 und 40 gezeigt. In den  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren liegen keine Signale mehr für **2c** vor, während alle Signale für **2b** zu sehen sind. Die neuen Signale konnten aus chemischen Verschiebungen, Multiplizität, Kopplungskonstanten sowie Integration den zwei Diastereoisomeren des Epoxids **2e** und **2e'** zugeordnet werden. Damit bestätigt sich der vermutete Reaktionsweg in Abbildung 38.



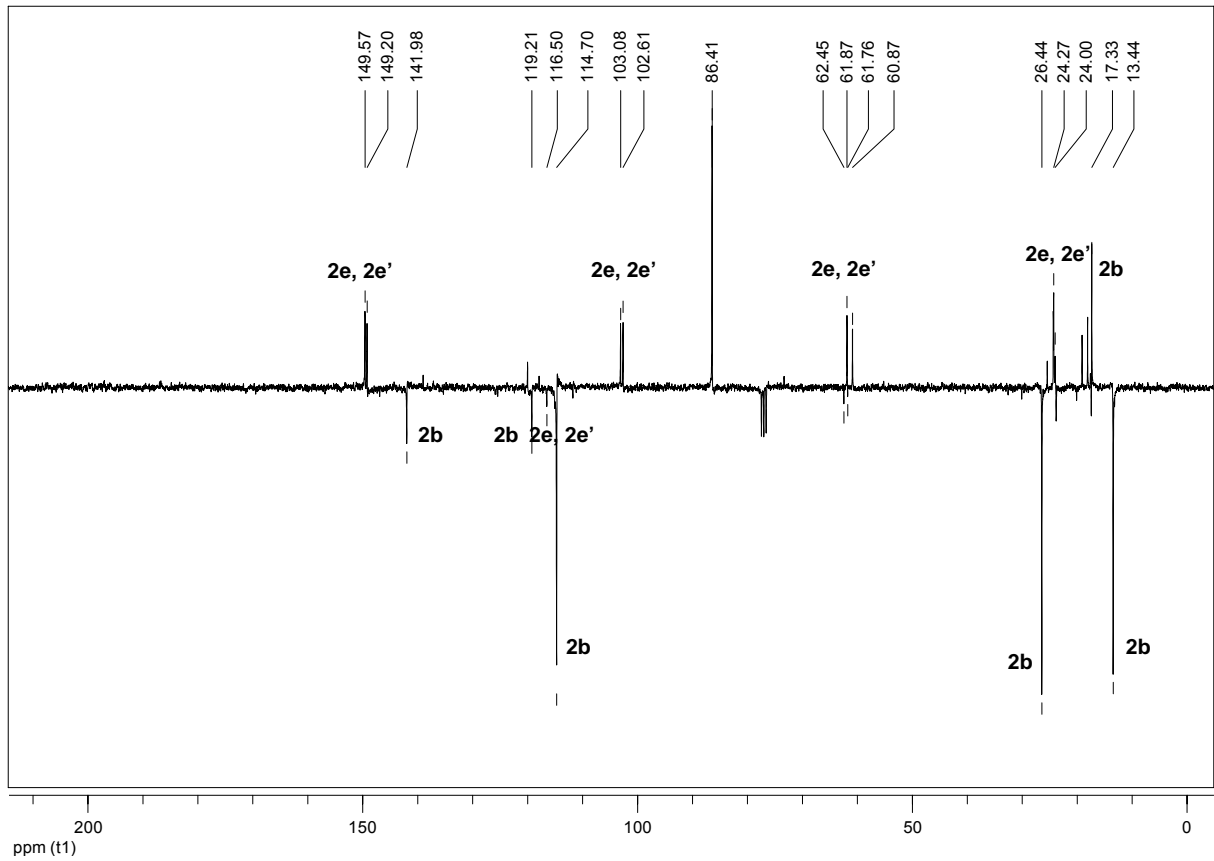


Abbildung 39  $^{13}\text{C}$ -APT-Spektrum von **2b** und **2e/2e'** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

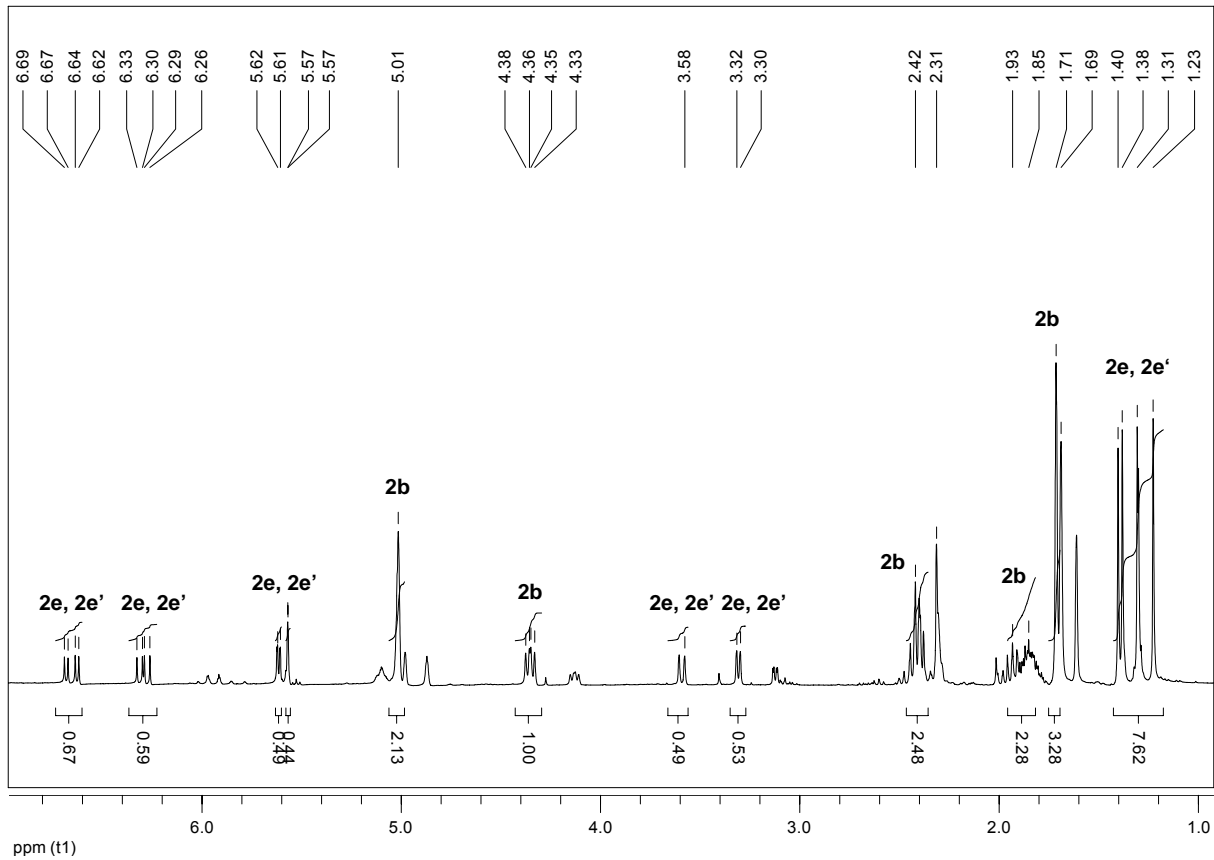
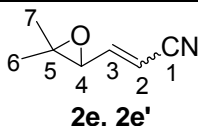


Abbildung 40  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2b** und **2e/2e'** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

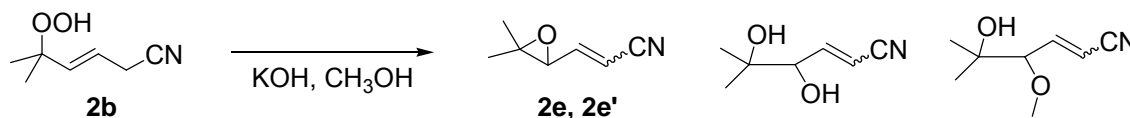
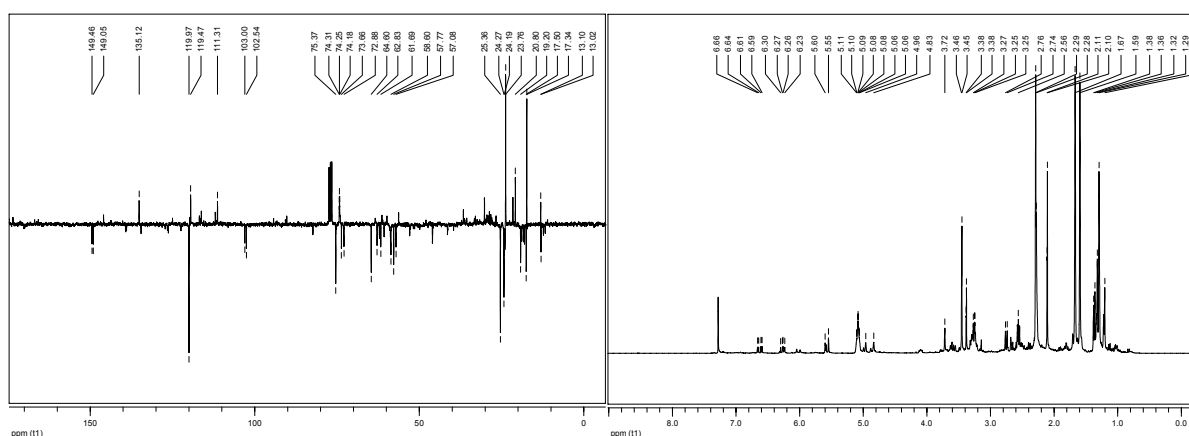
**Tabelle 5** NMR-Daten von **2e** und **2e'**.

<sup>13</sup> C-NMR		<sup>1</sup> H-NMR	
δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm], Multiplizität, Kopplungskonstant	Zuordnung
24.5/24.4	C6, C7	1.23, 1.31, 1.38, 1.40, s	2e/2e'-H6, H7
61.7/60.9	C4	3.31, d, <i>J</i> = 5.5 Hz	2e-H4
62.4/61.9	C5	3.60, d, <i>J</i> = 8.3 Hz	2e'-H4
103.2/102	C2	5.57, d, <i>J</i> = 16.2 Hz	2e-H2
116.6/115.1	C1	5.61, d, <i>J</i> = 11.5 Hz	2e'-H2
149.7/149.1	C3	6.30, dd, <i>J</i> = 8.3, 11.5 Hz	2e'-H3
		6.65, dd, <i>J</i> = 5.5, 16.2 Hz	2e-H3



### Kaliumhydroxid als Base

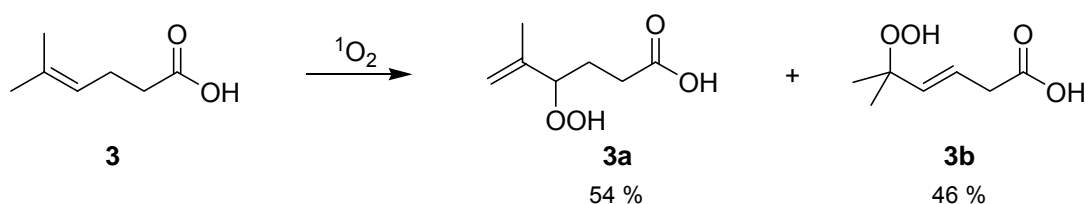
Bei der Photooxygenierung von **2** mit RB in Gegenwart von KOH als Base in Methanol bildeten sich weder **2b** noch **2c**. Die NMR-Signale deuten auf ein Diol oder ein Methanoladdukt neben **2e** und **2e'** hin. Eine Trennung dieser vermuteten Produkte war jedoch nicht möglich.


**Abbildung 41** Mögliche Isomerisierungsprodukte von **2b** durch KOH.

**Abbildung 42** <sup>13</sup>C-APT- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **2** in Gegenwart von KOH (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

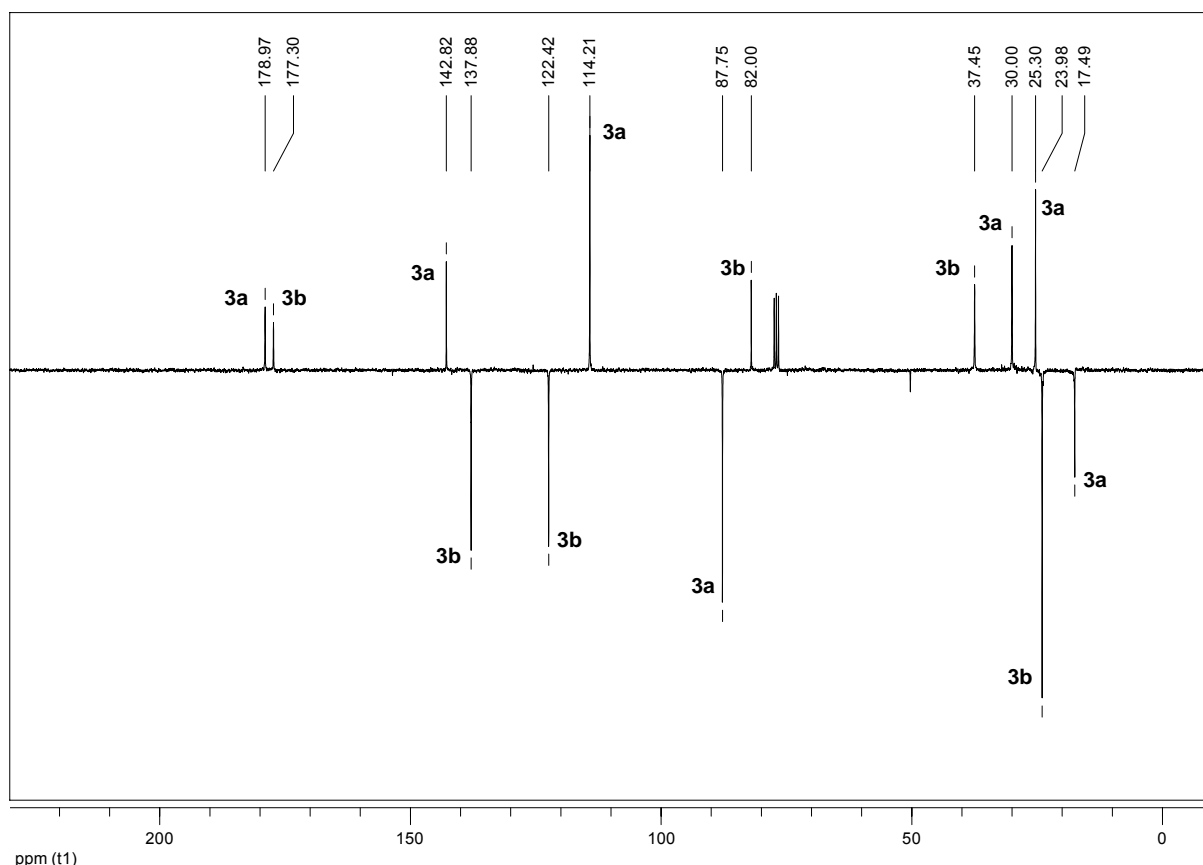
## 2.2.3 Photooxygenierung von 5-Methyl-4-hexencarbonsäure

### 2.2.3.1 Photooxygenierung unter Standardbedingung

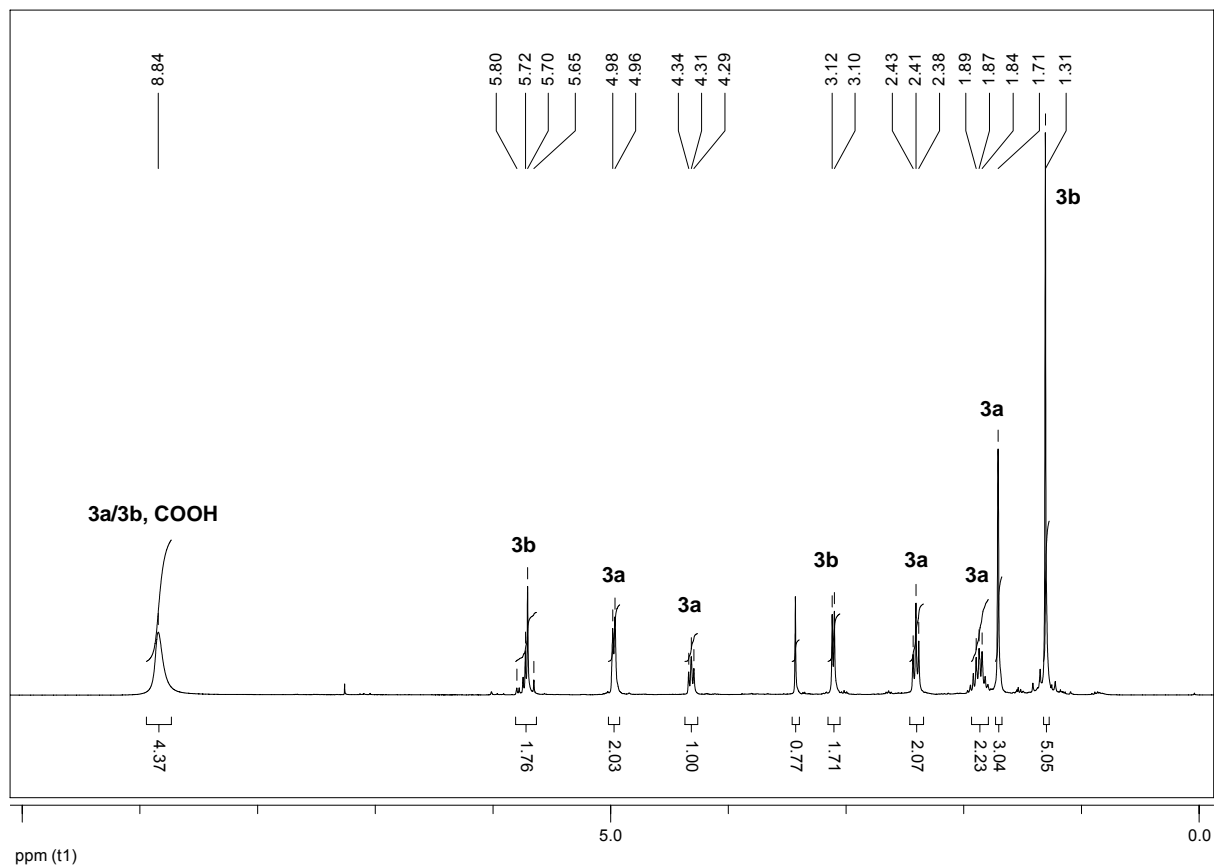
Die  $\gamma,\delta$ -ungesättigte 5-Methyl-4-hexencarbonsäure (**3**) wurde ausgehend von **1** durch eine Variante einer Haloformreaktion nach einer Literaturvorschrift hergestellt [61] und mit RB in homogener Lösung photooxygeniert. Die Carbonylgruppe zeigte keinen Effekt auf die Produktbildung der En-Reaktion. Die erhaltenen Hydroperoxide **3a** und **3b** wurden mittels NMR charakterisiert.



**Abbildung 43** RB- oder TPP-sensibilisierte Photooxygenierung von **3** in homogener Lösung.



**Abbildung 44**  $^{13}\text{C}$ -APT-Spektrum von **3a** und **3b** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

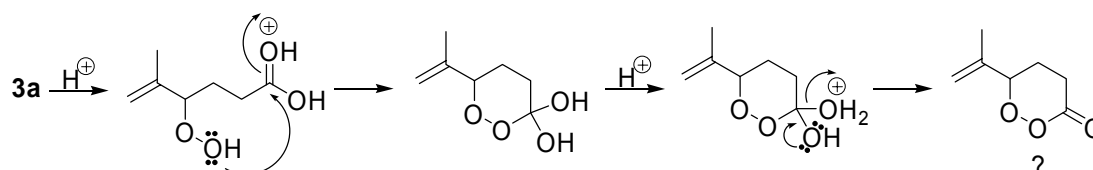

**Abbildung 45**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3a** und **3b** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

**Tabelle 6** NMR-Daten von **3a** und **3b**.

 <b>3a</b>				 <b>3b</b>			
$^{13}\text{C}$ -NMR		$^1\text{H}$ -NMR		$^{13}\text{C}$ -NMR		$^1\text{H}$ -NMR	
$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm], Multiplizität	Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm], Multiplizität	Zuordnung
17.5	C7	1.71, s	H7	24.0	C6, C7	1.31, s	H6, H7
25.3	C3	1.79-1.94, m	H3	37.5	C2	3.11, d	H2
30.0	C2	2.41, t	H2	82.0	C5	5.65-6.80, m	H3, H4
87.8	C4	4.31, t	H4	122.4	C3	8.86, br s	OOH, COOH
114.2	C6	4.96/4.98, m	H6	137.9	C4		
142.8	C5	8.86, br s	OOH, COOH	177.3	C1		
179.0	C1						

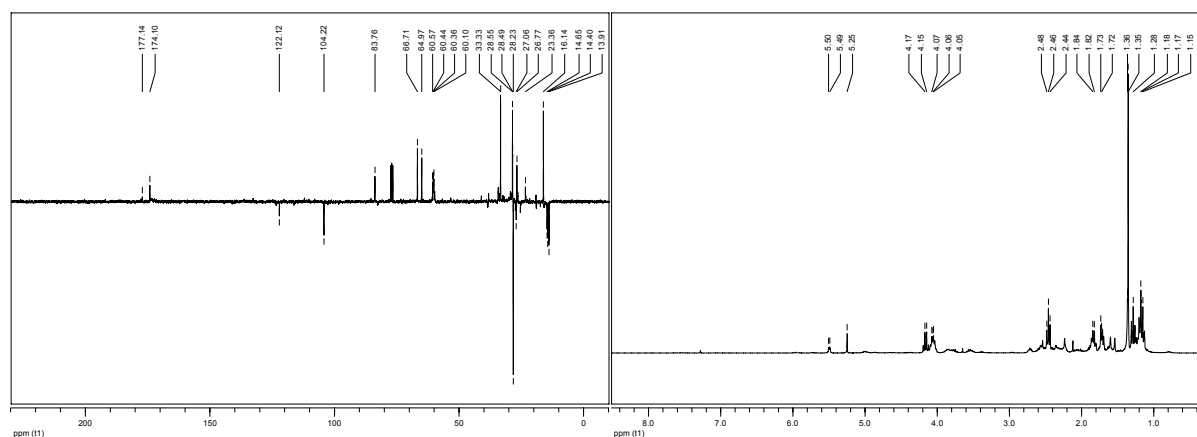
Zur Epoxidbildung bei **1** und **2** wurde NaOAc als Base in Methanol verwendet. Sowohl die Ausgangsverbindung **3** als auch die Photooxygenierungsprodukte **3a** und **3b** sind Carbonsäuren und reagieren mit einer Base. Aus diesem Grund wurde das Experiment für die Epoxidbildung mittels einer Base nicht durchgeführt.

Hydroperoxide sind auch gegenüber einer Brønsted-Säure empfindlich, bekannt ist hier die Hock-Spaltung in Gegenwart einer Säure. In der Literatur wurde jedoch eine Cyclisierung von Hydroperoxycarbonsäure zu einem fünfgliedrigen  $\beta$ -Peroxylacton durch Dehydratisierung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beschrieben [62]. Daher wurde versucht, in Gegenwart einer Säure wie z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Essigsäure das sekundäre Hydroperoxid **3a** zu cyclisieren. In Abbildung 46 wurde analog zur Literatur [62] ein Reaktionsmechanismus dargestellt. Das Endprodukt wäre demnach ein sechsgliedriges  $\gamma$ -Peroxylacton.



**Abbildung 46** Cyclisierung von **3a** zu einem  $\gamma$ -Peroxylacton durch Dehydratisierung.

In NMR-Spektren der Produkte konnten neue Signale beobachtet werden, die weder **3a** noch **3b** zugeordnet werden konnten (Abb. 47). Eine weitere Identifizierung war jedoch ohne Erfolg und daher war ein Nachweis für den beschriebenen Reaktionsmechanismus nicht möglich.



**Abbildung 47**  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **3** in Gegenwart einer Säure (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

## 2.2.4 Photooxygenierung von 5-Methyl-4-hexencarbonsäureethylester

### 2.2.4.1 Photooxygenierung unter Standardbedingung

Der  $\gamma,\delta$ -ungesättigte 5-Methyl-4-hexensäureethylester (**4**) wurde durch säurenkatalysierte Veresterung von **3** mit Ethanol dargestellt [61,63] und photooxygeniert. Dabei ergaben sich die entsprechenden Hydroperoxide **4a** und **4b** im Produktverhältnis von 57:43.

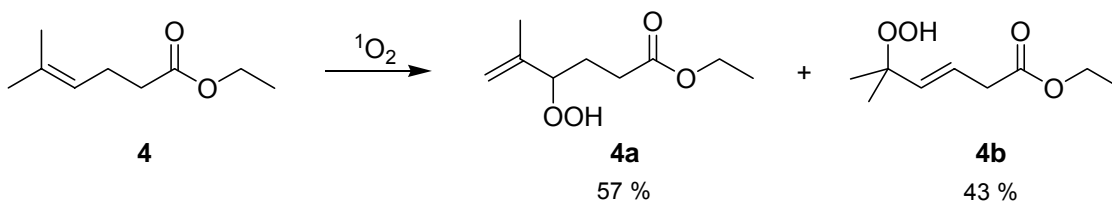


Abbildung 48 RB- oder TPP-sensibilisierte Photooxygenierung von **4** in homogener Lösung.

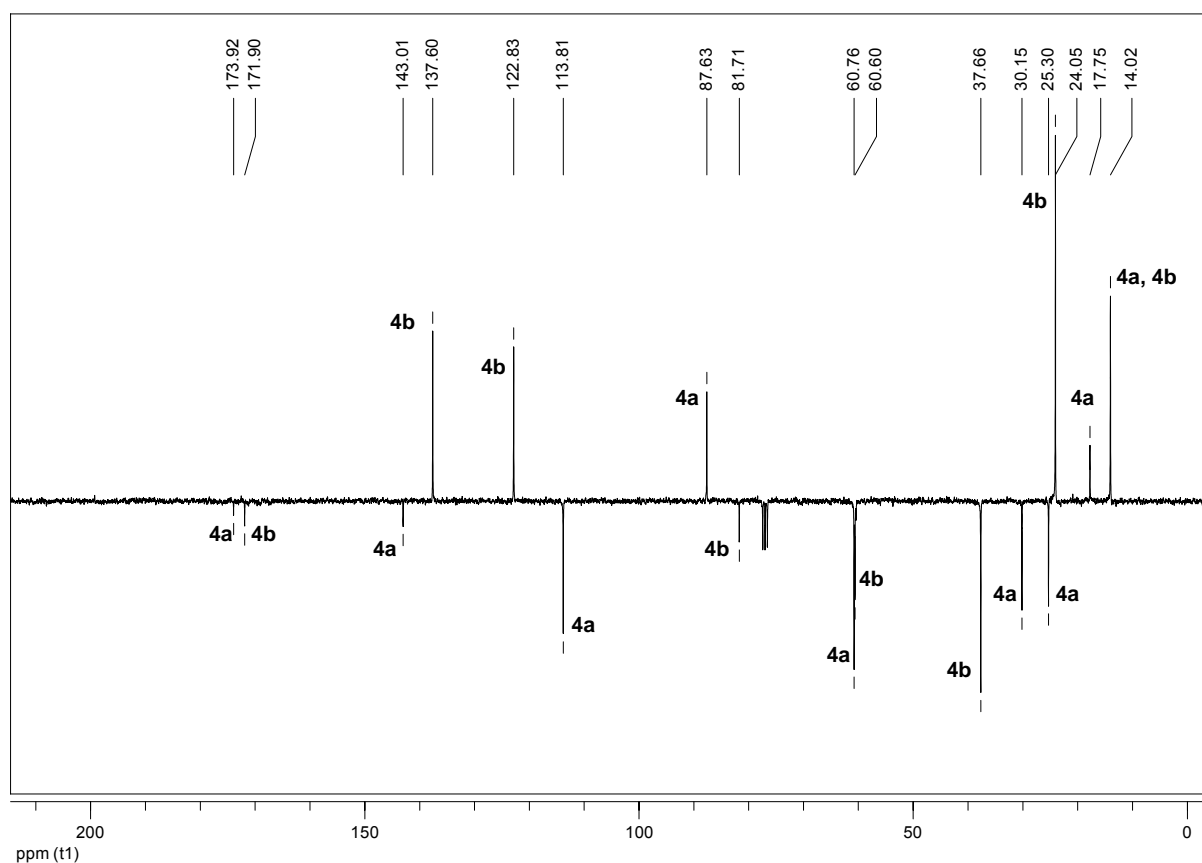
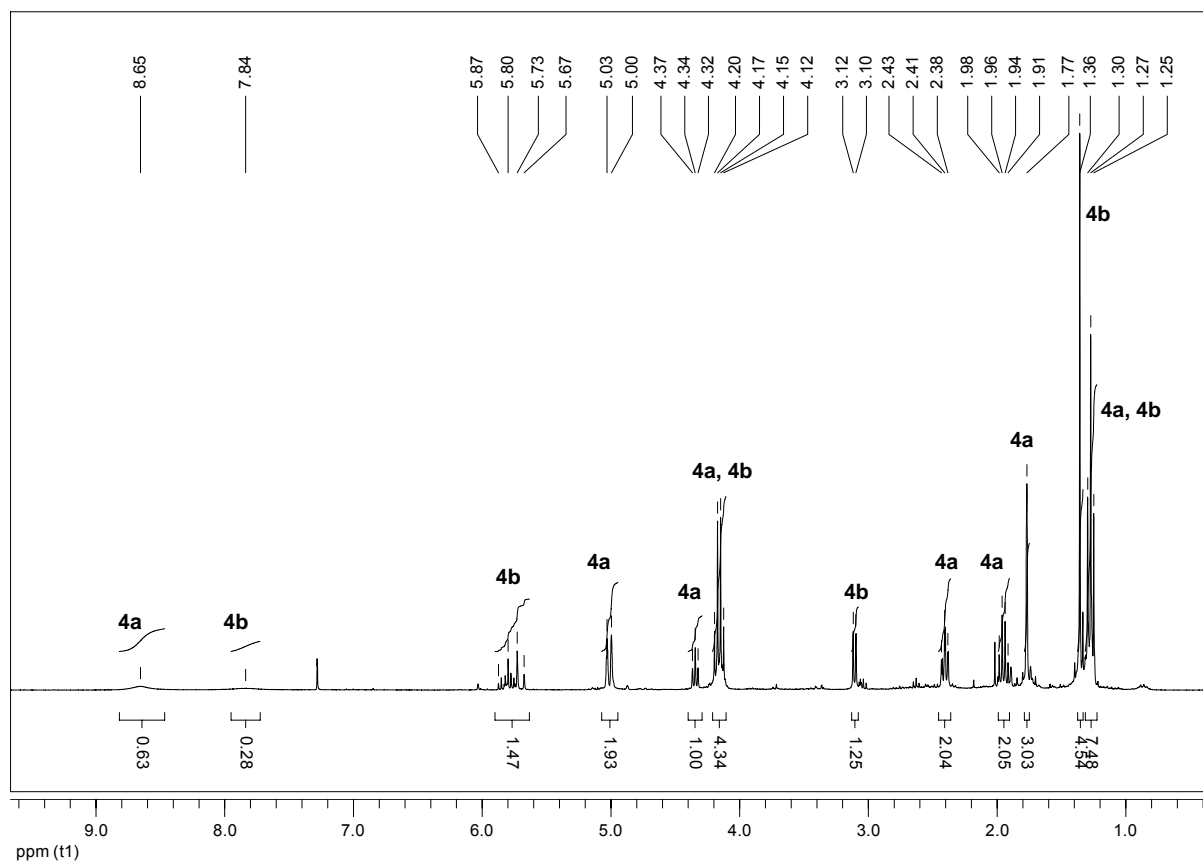


Abbildung 49  $^{13}\text{C}$ -APT-Spektrum von **4a** und **4b** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).


**Abbildung 50**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4a** und **4b** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

**Tabelle 7** NMR-Daten von **4a** und **4b**.

$^{13}\text{C}$ -NMR		$^1\text{H}$ -NMR		$^{13}\text{C}$ -NMR		$^1\text{H}$ -NMR	
$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm], Multiplizität	Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm], Multiplizität	Zuordnung
14.0	C1	1.27, t	H1	14.0	C1	1.27, t	H1
17.8	C9	1.77, s	H9	24.1	C8,C9	1.36, s	H8, H9
25.3	C5	1.95, q	H5	37.7	C4	3.11, d	H4
30.2	C4	2.41, t	H4	60.6	C2	4.16, q	H2
60.8	C2	4.16, t	H2	81.7	C7	5.67-5.87, m	H5, H6
87.6	C6	4.34, t	H6	122.8	C5	7.84, br s	OOH
113.8	C8	5.00/5.03, m	H8	137.6	C6		
143.0	C7	8.65, br s	OOH	171.9	C3		
173.9	C3						

Im Vergleich zu **1b** und **2c** fanden bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung von **4a** und **4b** keine Isomerisierungen statt. Dies erschwerte die Fraktionierung, da beide Produkte nur zusammen isoliert werden konnten. Mittels PLC (präparative Dünnschichtchromatographie) gelang zwar die Trennung des Produktgemischs, jedoch aufgrund der geringen

Menge wurde zur weiteren Charakterisierung von **4a** und **4b** nur die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie angewandt.

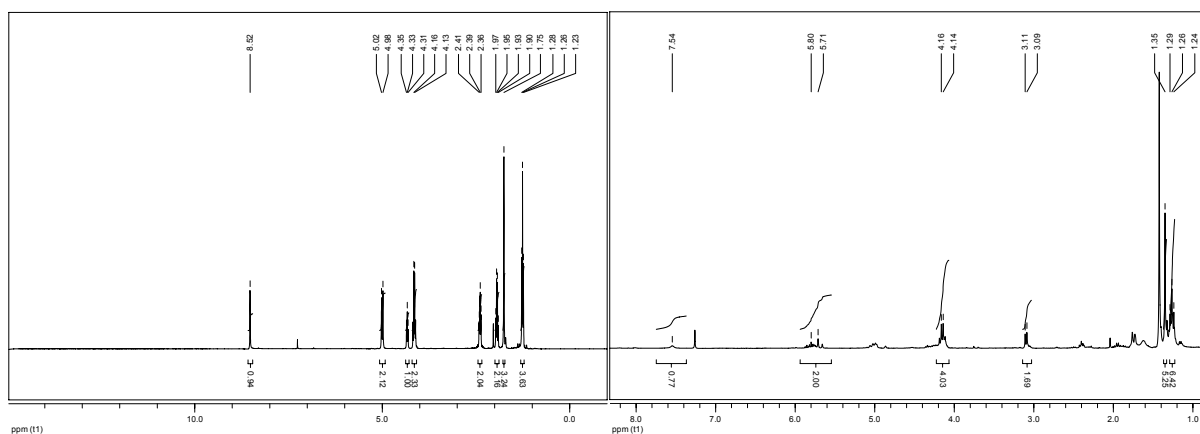


Abbildung 51  $^1\text{H-NMR}$ -Spekten von **4a** und **4b** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

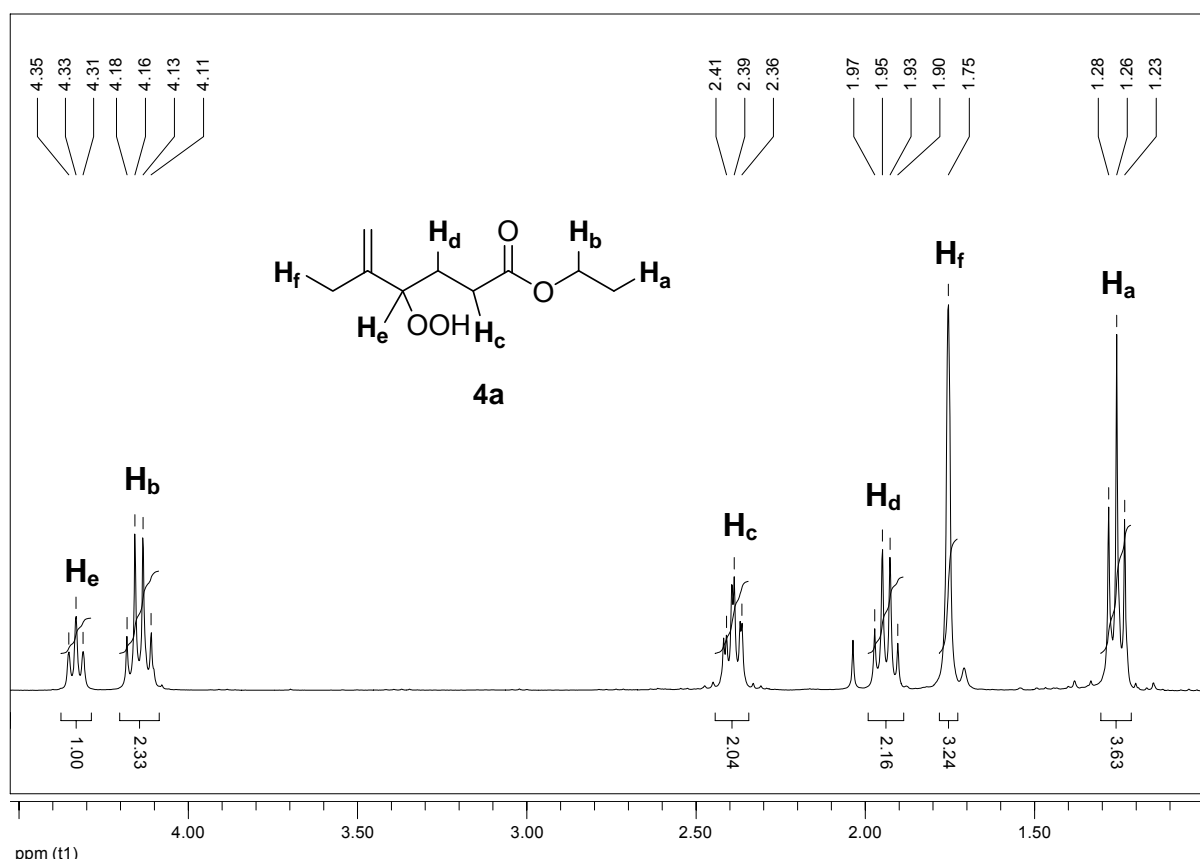


Abbildung 52 Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4a** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Abbildung 52 zeigt ein Quartett bei 1.94 ppm mit einer Kopplungskonstante von 6.9 Hz für  $\text{H}_d$  und ein Triplet bei 2.39 ppm mit einer Kopplungskonstante von 7.0 Hz für  $\text{H}_c$ . Die Multiplizität und Kopplungskonstanten entsprechen einem Spinsystem von offenkettigen Alkanen, was auf das offenkettige sekundäre Hydroperoxid **4a** hinweist. Ein weiterer Nachweis ist die Aufspaltung des Signals für  $\text{H}_e$  in einem Triplet bei 4.33 ppm mit einer Kopplungskonstante von 6.3 Hz.



Das Aufspaltungsmuster der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für **4a** ist eindeutig unterscheidbar von dem des cyclisierten Produkts **2b**. Bezugnehmend auf Kapitel 2.2.2.1 lässt sich folgendes ergänzend erklären:

Im Falle des Hauptprodukts bei der Photooxygenierung von Nitril **2** wären die Kopplungen zwischen  $\text{H}_{\text{c}'}$ ,  $\text{H}_{\text{d}'}$  und  $\text{H}_{\text{e}'}$  aufgrund der gleichen Konstitution von **4a** und **2a** auch ähnlich der Kopplungen in **4a** (Abb. 53). Ein Vergleich der Spektren (Abb. 33 und 52) zeigt somit deutlich, dass **2a** nicht gebildet wurde.

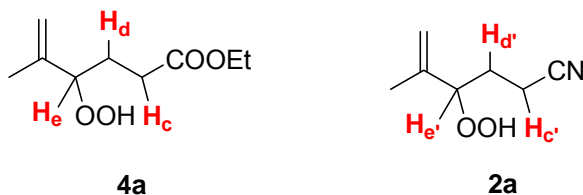


Abbildung 53 Darstellung der ähnlichen Konstitution für Kopplungen der H-Atome von **2a** und **4a**.

### 2.2.4.2 Photooxygenierung in Gegenwart einer Base

Die Epoxidbildung von **4b** durch Zugabe von leicht basischem NaOAc wurde nicht beobachtet. Wenn jedoch eine stärkere Base wie NaOMe verwendet wurde, bildete sich ein Diastereoisomerengemisch aus Epoxid **4c** und **4c'**.

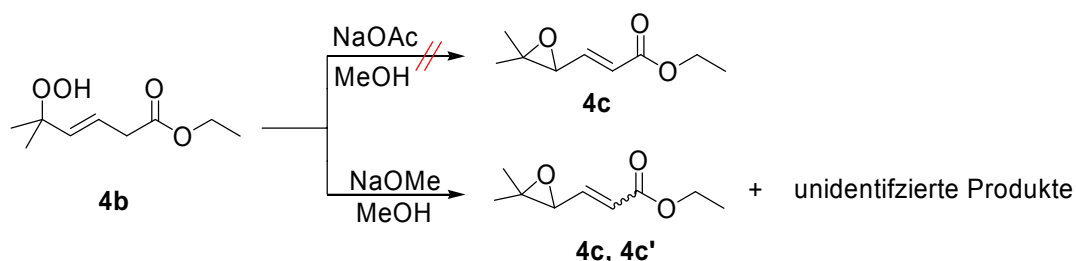


Abbildung 54 Epoxidbildung von **4b** durch NaOMe.

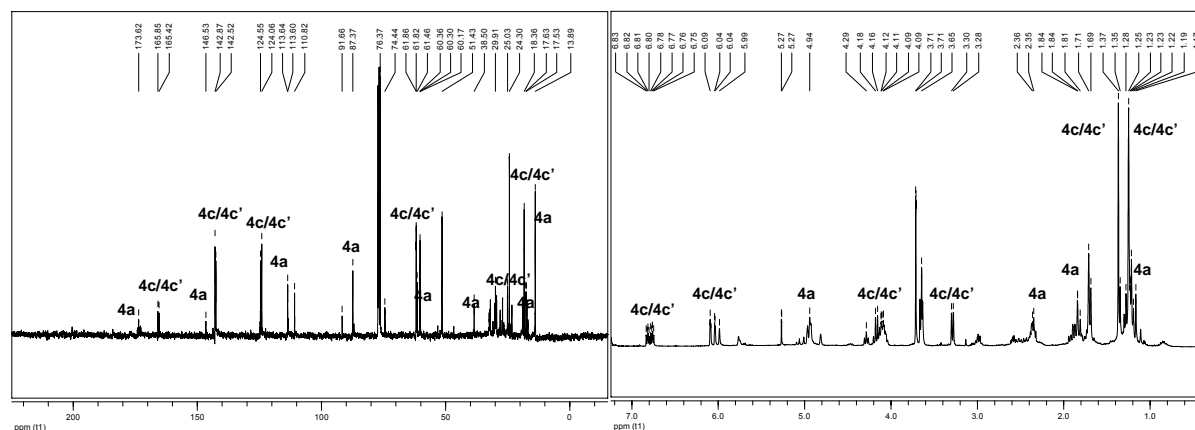


Abbildung 55  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **4** in Gegenwart von NaOMe (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

In NMR-Spektren (Abb. 55) sind alle Signale für das sekundäre Hydroperoxid **4a** zu erkennen, während die Signale für das tertiäre Hydroperoxid **4b** nicht mehr vorhanden sind. Zusätzlich traten Signale auch für andere neue Verbindungen auf. Zur Charakterisierung der neu gebildeten Verbindungen wurde eine chromatographische Trennung der einzelnen Produkte versucht. Es gelang jedoch nur eine Isolierung des Epoxidgemischs aus **4c** und **4c'** mit Verunreinigungen (Abb. 56). Die chemischen Verschiebungen für das Epoxid stimmten mit den Literaturdaten überein [64].

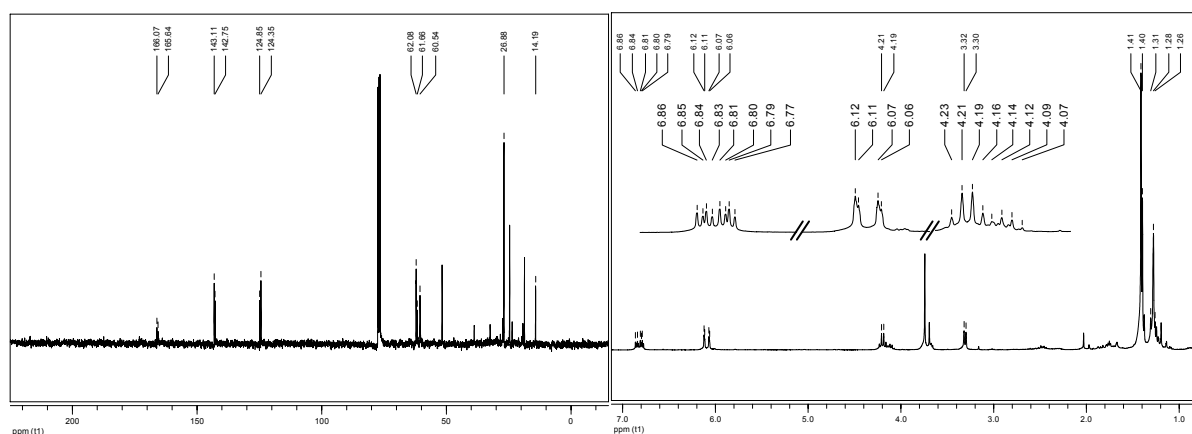


Abbildung 56  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **4c** und **4c'** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Mögliche Strukturen für die anderen unidentifizierten Verbindungen sind in Abbildung 57 dargestellt. **4d** oder **4e** könnte durch einen 6-exo-trig-Ringschluss von **4a** entstehen.

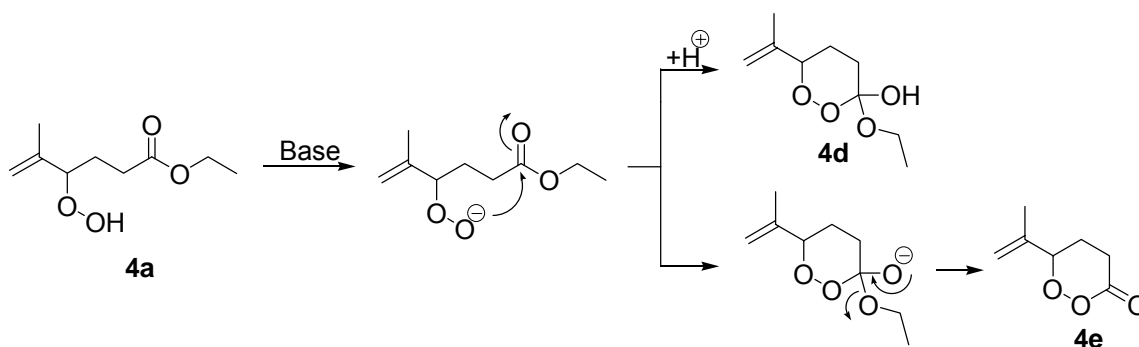
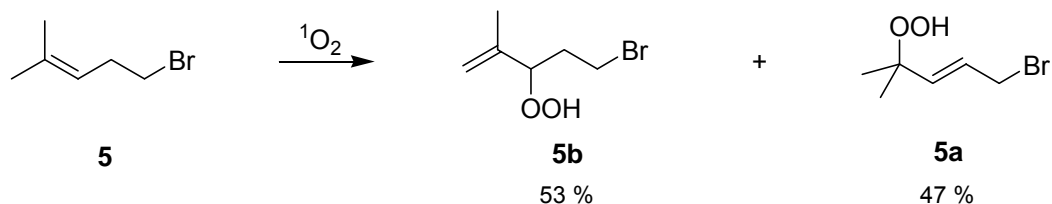


Abbildung 57 Mögliche 6-exo-trig-Ringschlussreaktionen von **4a** zu **4d** oder **4e**.

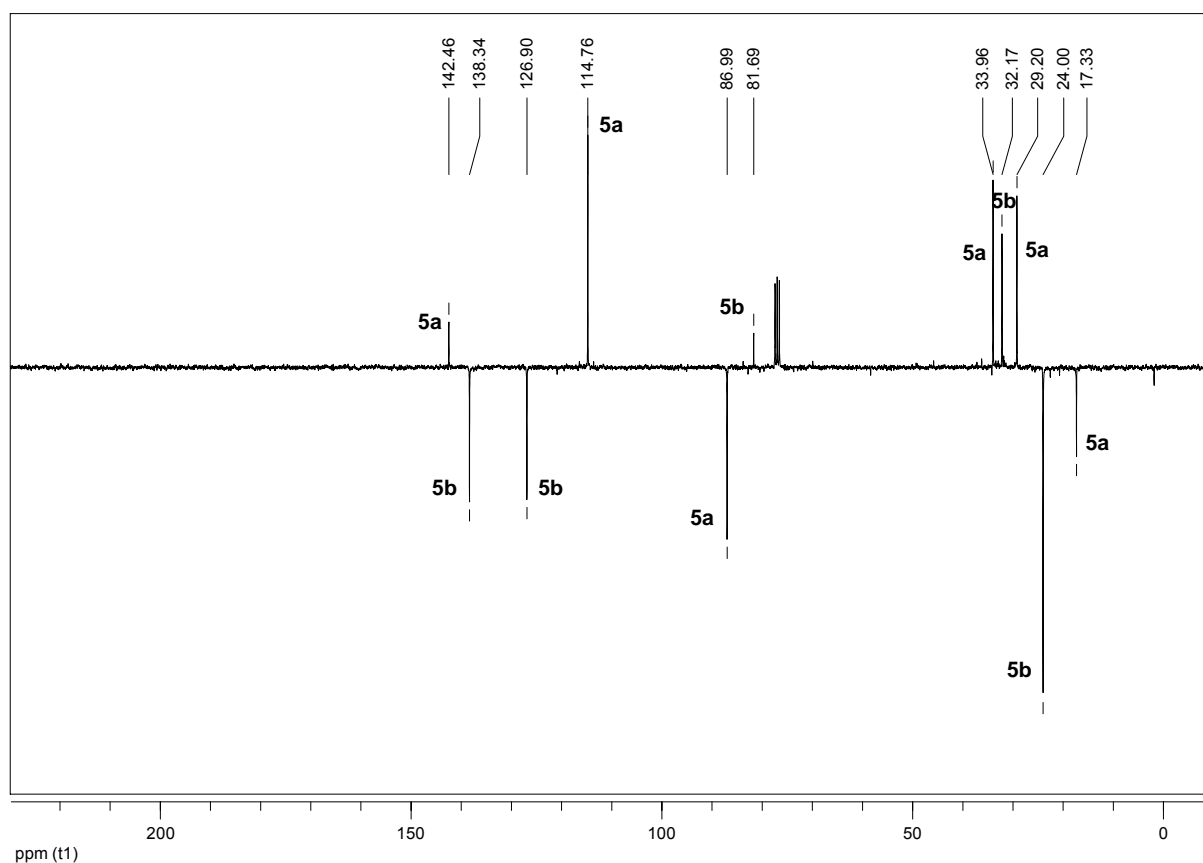
## 2.2.5 Photooxygenierung von 5-Bromo-2-methyl-2-penten

### 2.2.5.1 Photooxygenierung unter Standardbedingung

Die Photooxygenierung von 5-Bromo-2-methyl-2-penten (**5**) lieferte die entsprechenden Allylhydroperoxide **5a** und **5b** im Produktverhältnis von 53:47.



**Abbildung 58** RB- oder TPP-sensibilisierte Photooxygenierung von **5** in homogener Lösung.



**Abbildung 59**  $^{13}\text{C}$ -APT-Spektrum von **5a** und **5b** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

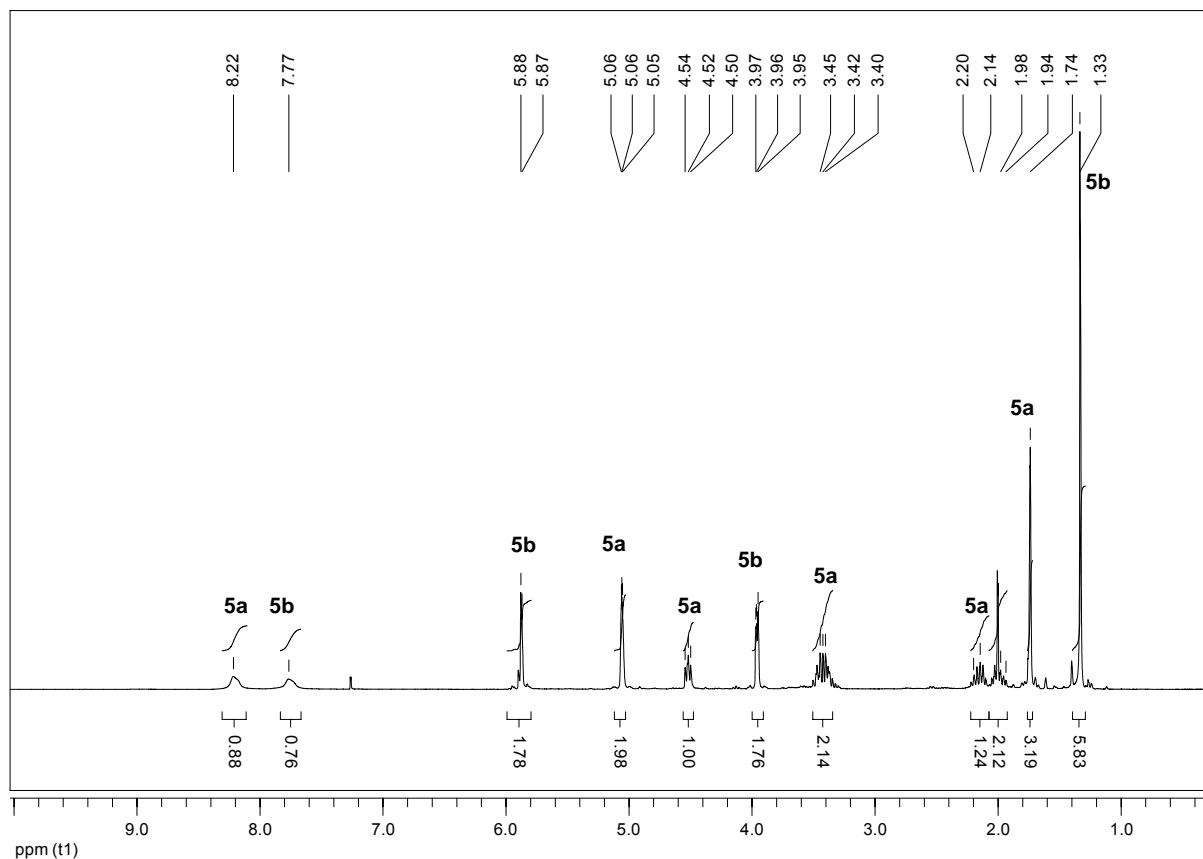


Abbildung 60  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5a** und **5b** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Tabelle 8 NMR-Daten von **5a** und **5b**.

$^{13}\text{C}$ -NMR		$^1\text{H}$ -NMR		$^{13}\text{C}$ -NMR		$^1\text{H}$ -NMR	
$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm], Multiplizität	Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm], Multiplizität	Zuordnung
17.3	C6	1.74, s	H6	24.0	C5, C6	1.33, s	H5, H6
29.2	C5	1.94-2.22, m	H4	32.1	C1	3.96, m	H1
34.0	C4	3.35-3.50, m	H5	81.7	C4	5.80-5.95, m	H2, H3
87.0	C3	4.52, t	H3	127.9	C2	7.77, br s	OOH
114.8	C1	5.06, m	H1	138.3	C3		
142.5	C2	8.22, br s	OOH				

Bei den Substraten Enon **1** und Nitril **2** konnten tertiäre Hydroperoxide **1b** und **2c** aufgrund ihrer Isomerisierung zu Epoxiden während einer säulenchromatographischen Reinigung nicht isoliert werden. Im Vergleich dazu fand keine Epoxidbildung von **5b** statt. Das sekundäre Hydroperoxid **5a** und das tertiäre **5b** ließen sich säulenchromatographisch trennen (Abb. 61 und 62).

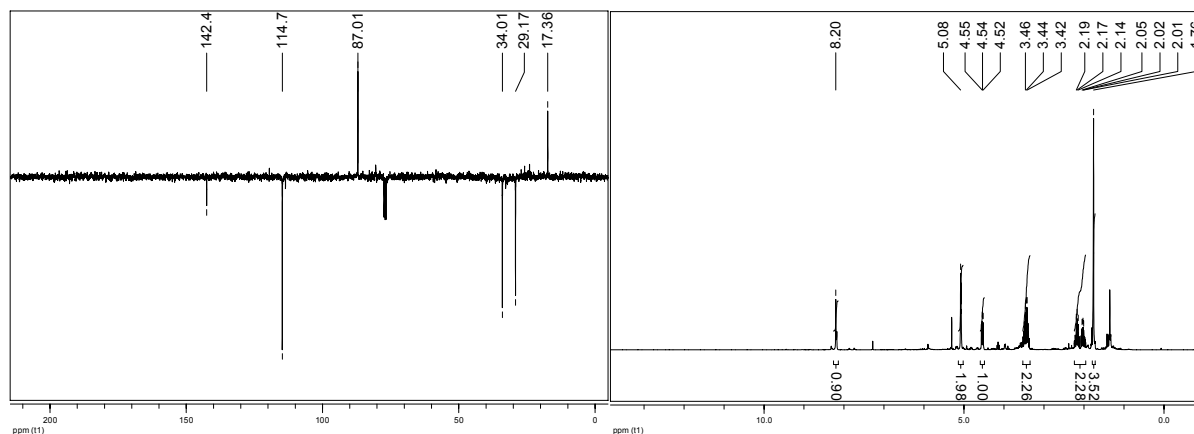


Abbildung 61  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **5a** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

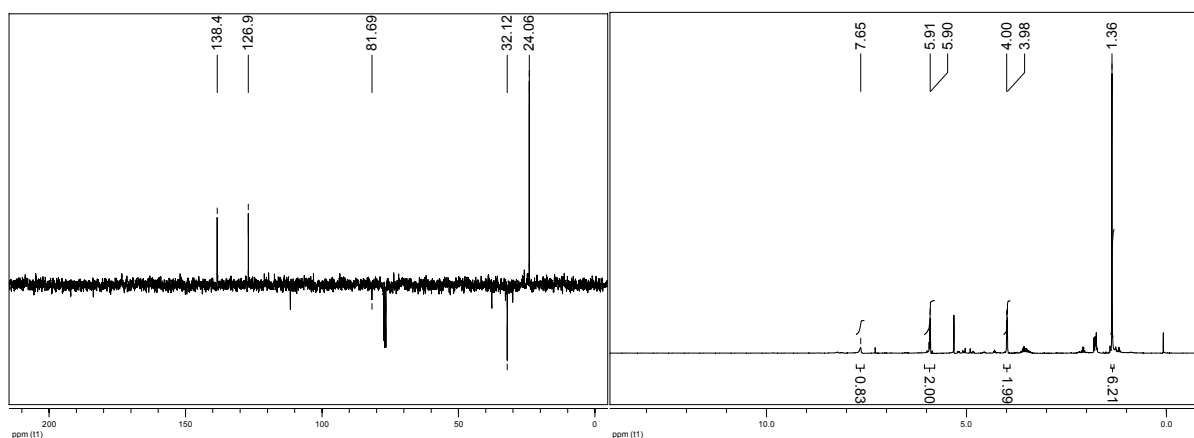


Abbildung 62  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **5b** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Interessant war, dass bei einer säulenchromatischen Trennung des Produktgemischs neue Verbindungen neben **5a** und **5b** auftraten. Ihre  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 63 und 64 gezeigt.

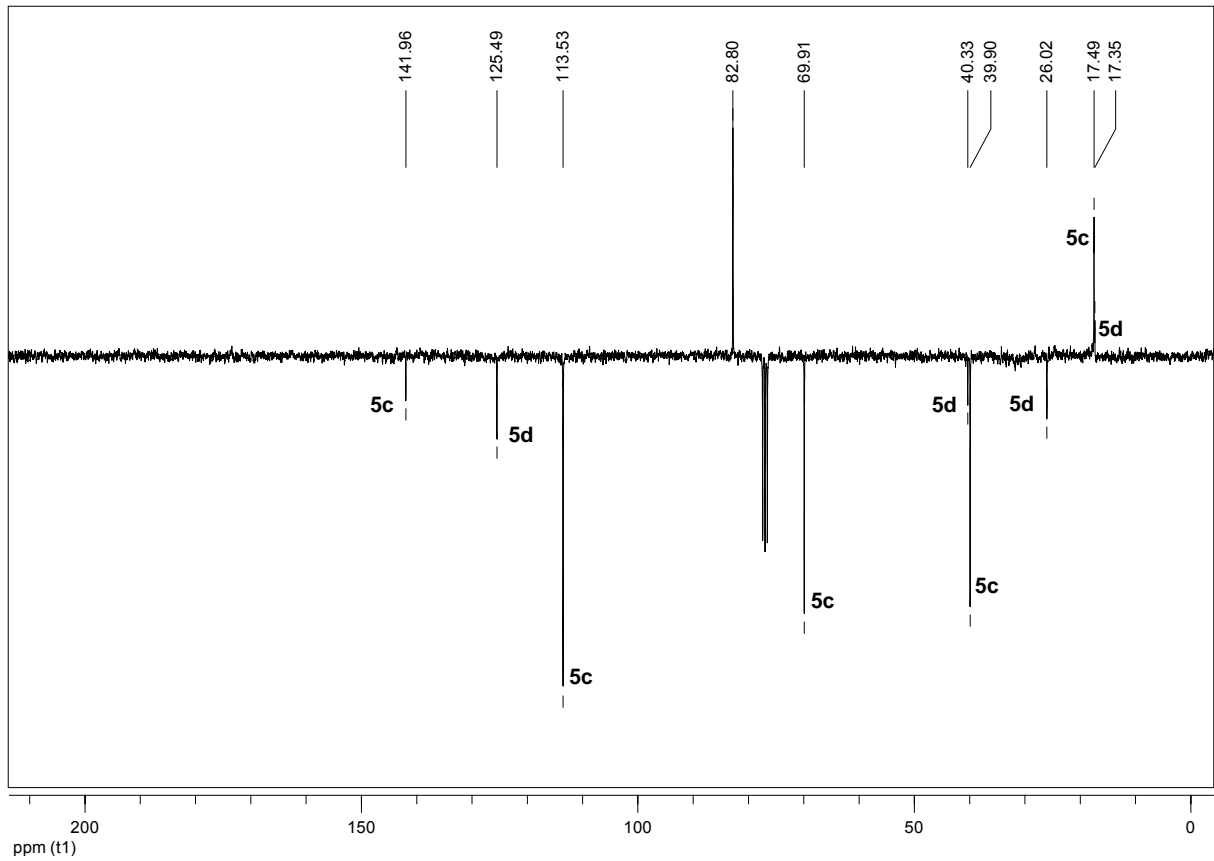


Abbildung 63  $^{13}\text{C}$ -APT-Spektrum von **5c** und **5b** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

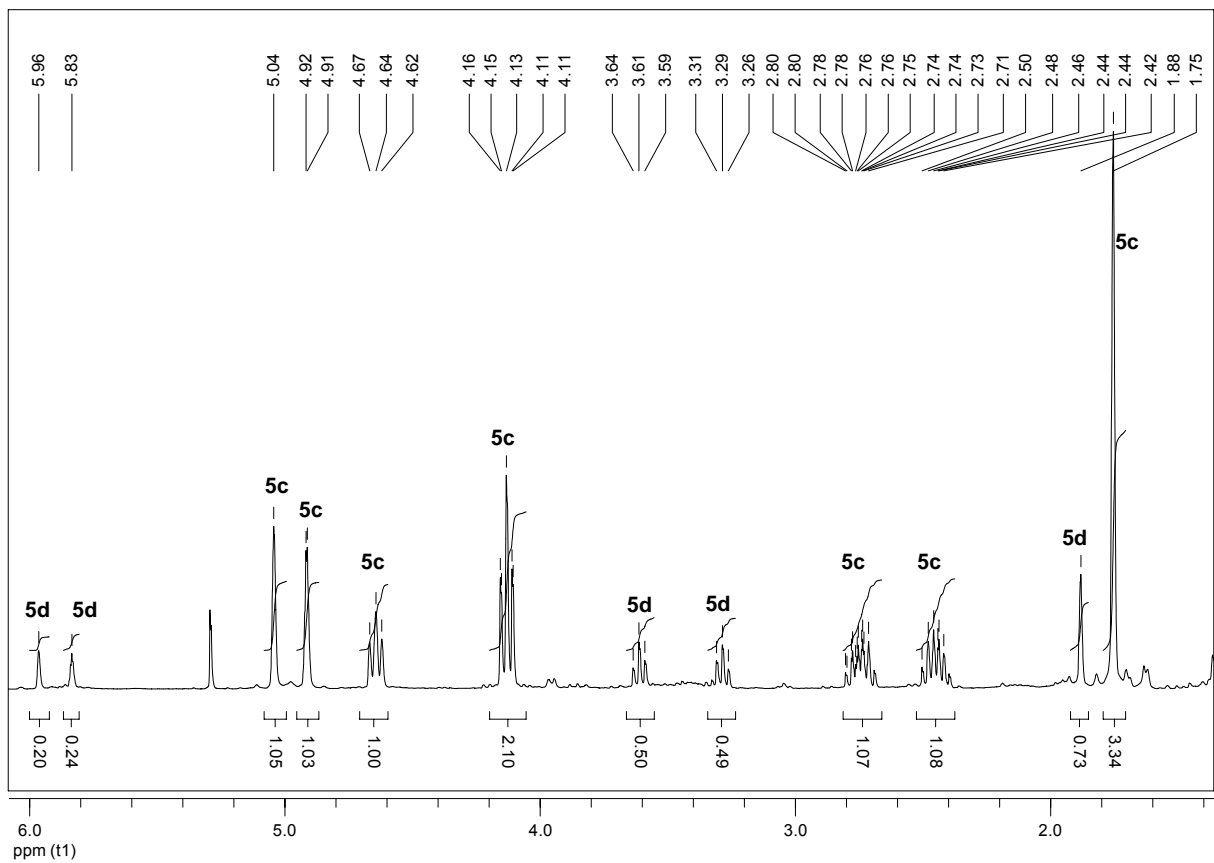
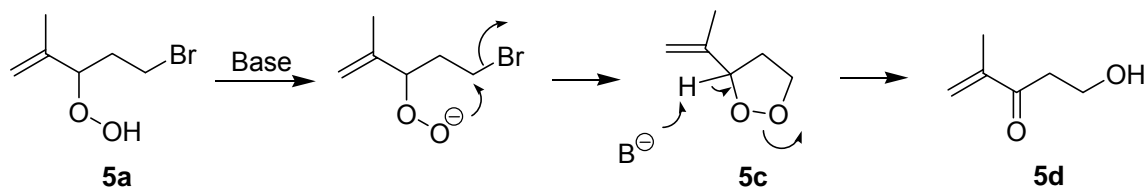


Abbildung 64  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5c** und **5d** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Aus den chemischen Verschiebungen und dem Aufspaltungsmuster der  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Signale wurde vermutet, dass zwei Isomerisierungen (Cyclisierung von **5a** zu Dioxolan **5c** und nachfolgende Kornblum-DeLaMare-Umlagerung) durch Base stattfanden (Abb. 65).



**Abbildung 65** Vermutete Isomerisierungen von **5a** unter basischer Bedingung.

Die  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR-Signale bei 69.9 ppm und 82.8 ppm wären jeweils einem Kohlenstoff der CO-Bindungen des Dioxolans **5c** und die anderen Signale der Isopropenylgruppe zuzuordnen. Die zweite Verbindung wurde als das Enon **5d** interpretiert (Vgl. Abb. 64 mit Abb. 34 für **1d** und **2d**).

$^1\text{H}$ -NMR-Daten für **5d** wurden in der Literatur beschrieben [65]. Die chemischen Verschiebungen sowie Kopplungskonstanten für zwei Methylengruppen weichen zwar von den Literaturdaten etwas ab, jedoch unter Berücksichtigung des verwendeten NMR-Spektrometers (Varian HA-100) und des Lösungsmittels (Aceton- $d_6$ ) wurde die Verbindung als **5d** identifiziert.

**Tabelle 9** NMR-Daten von **5c** und **5d**.

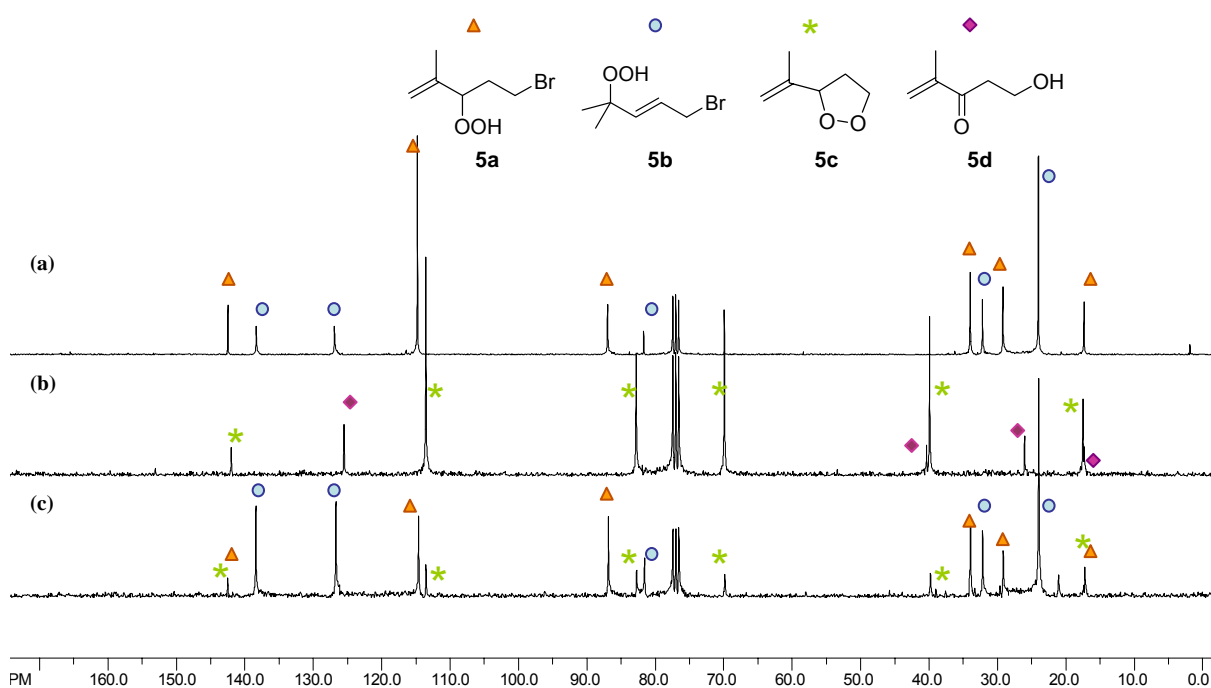
$^{13}\text{C}$ -NMR		$^1\text{H}$ -NMR		$^{13}\text{C}$ -NMR		$^1\text{H}$ -NMR	
$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm], Multiplizität	Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm], Multiplizität	Zuordnung
17.5	C8	1.75	H8	17.3	C6	1.88, s	H6
39.9	C4	2.39-2.50, m	H3	26.0	C4	3.29, t	H4
69.9	C3	2.69-2.80, m	H3	40.3	C5	3.61, t	H5
82.8	C5	4.13, m	H4	125.5	C1	5.84/5.96, s	H1
113.5	C7	4.91/5.04, m	H7	Signale für die quartären Kohlenstoffe C2 und C3 wurden nicht beobachtet.			
142.0	C6						

Außerdem sind die Signale, die vermutlich aus dem Dioxolan **5c** resultieren, bei der Photooxygenierung mit einer Base in der Tat wieder zu finden (siehe Kap. 2.2.5.2).

### 2.2.5.2 Photooxygenierung in Gegenwart einer Base

Eine methanolische Reaktionslösung aus **5**, RB und 0.5 äq. NaOAc wurde photooxygeniert. Das Ergebnis ist in Abbildung 66 mit anderen Spektren vergleichend gezeigt.

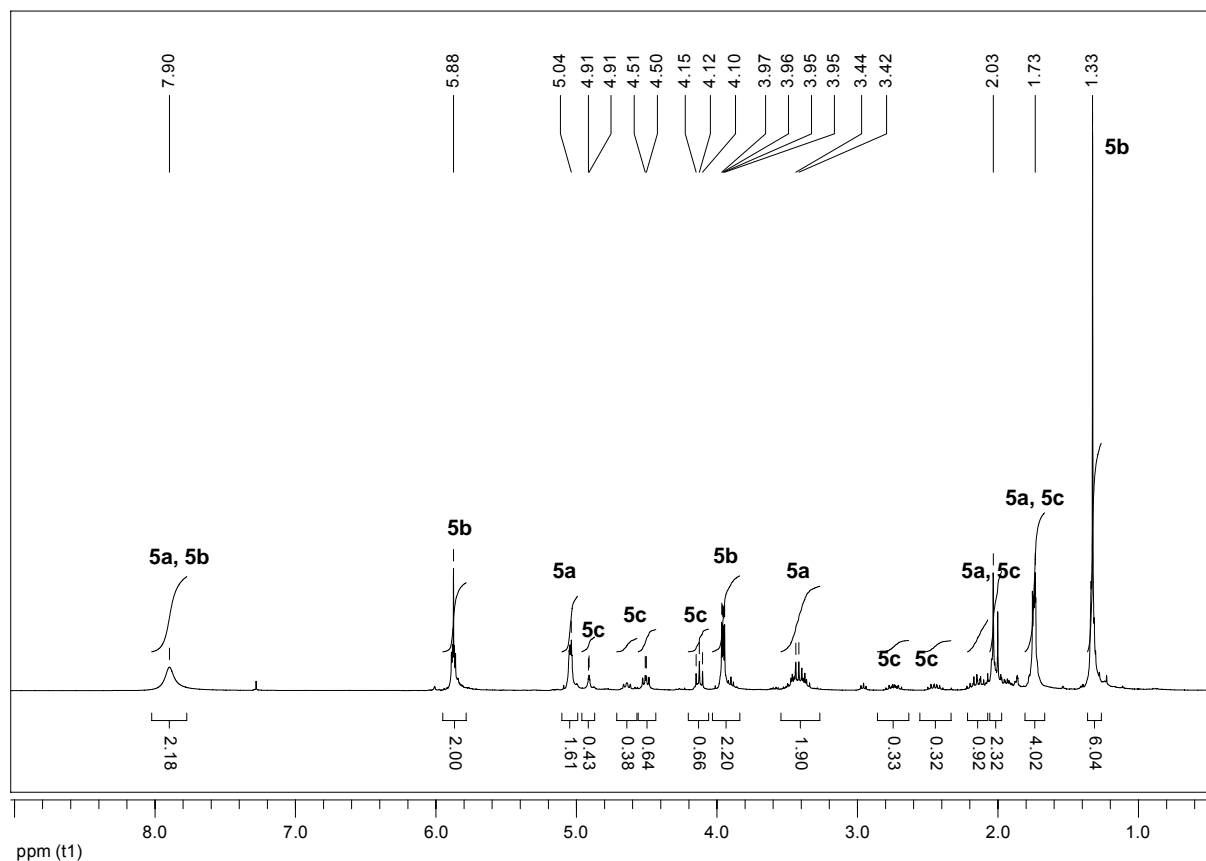
Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale in (a) sind für die Photooxygenierungsprodukte **5a** und **5b** unter Standardbedingung und die in (b) für die bei Säulenchromatographie aufgetretene Verbindung, vermutlich **5c** (siehe Kap. 2.2.5.1). Das Spektrum (c) wurde nach der Photooxygenierung in Gegenwart von NaOAc aufgenommen. Dabei sind Signale sowohl für das sekundäre und tertiäre Hydroperoxid **5a** und **5b** als auch für **5c** zu erkennen.



**Abbildung 66** Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); (a) **5a** und **5b**, (b) **5c** und **5d**, (c) **5a-5c**.

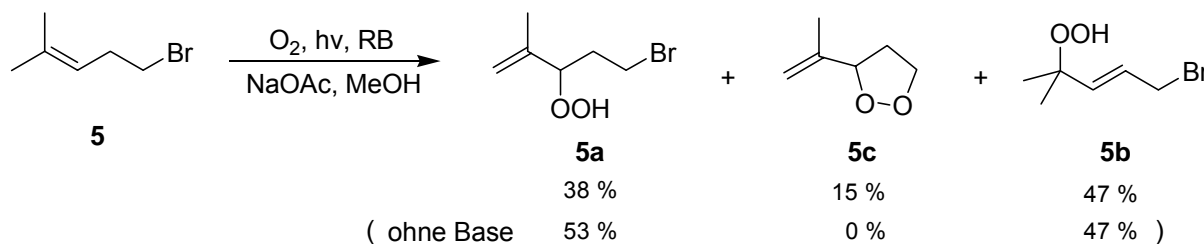
$^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **5** in Gegenwart von NaOAc ist in Abbildung 67 gezeigt.





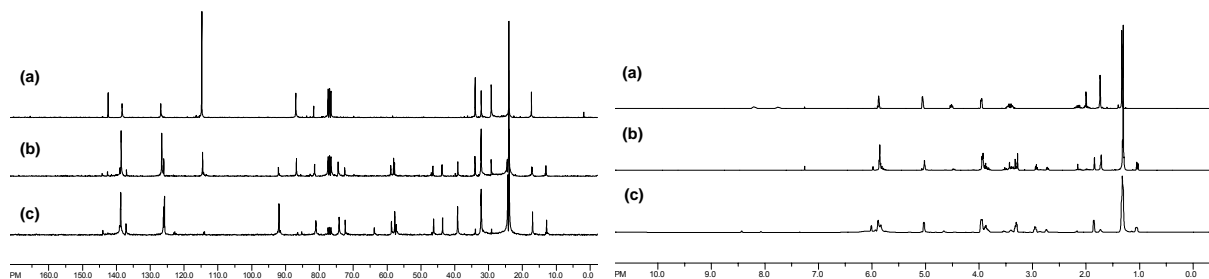
**Abbildung 67**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Photooxygenierungsprodukte von **5** in Gegenwart von NaOAc (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Das mittels  $^1\text{H}$ -NMR ermittelte Produktverhältnis von 38:15:47 (**5a**:**5c**:**5b**) deutet auch darauf hin, dass das sekundäre Hydroperoxid **5a** zu Dioxolan **5c** isomerisiert wurde (Abb. 68).



**Abbildung 68** RB-sensibilisierte Photooxygenierung von **5** in Gegenwart von NaOAc.

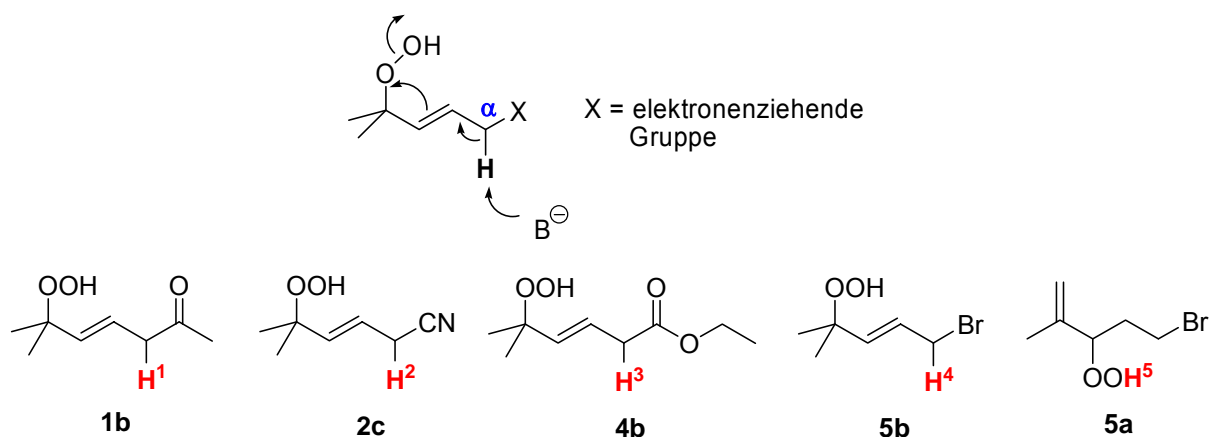
Allerdings konnte eine vollständige Isomerisierung von **5a** zu **5c** auch durch Verwendung einer stärkeren Base wie NaOMe oder KOH nicht erreicht werden. Dabei wurde **5a** anstelle der Isomerisierung zu **5c** in andere Verbindungen umgewandelt. Hingegen ging **5b** keine sekundäre Reaktion wie z. B. Epoxidbildung ein (Abb. 69).



**Abbildung 69**  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **5** unter verschiedenen Bedingungen; (a) ohne Base, (b) in Gegenwart von NaOMe, (c) in Gegenwart von KOH.

Die Struktur der neu gebildeten Verbindungen wurde nicht aufgeklärt, allerdings könnten die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale im Bereich zwischen ca. 50 und 90 ppm einem Epoxid, Diol, Methanoladdukt, Dioxolan oder Dioxetan zugeordnet werden.

Für die Epoxidbildungswege kann folgender Mechanismus postuliert werden:



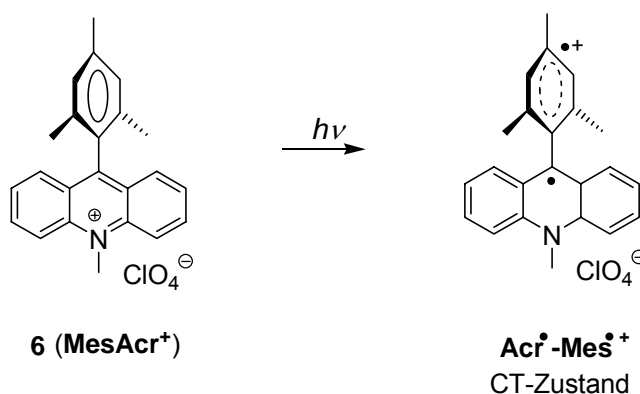
**Abbildung 70** Mechanismus für die basenkatalysierte Epoxidbildung und Vergleich der CH-Acidität in den Hydroperoxiden der untersuchten Substrate.

Wird der zur Epoxidbildung vorgeschlagene Mechanismus angenommen, so sollte die Acidität des Wasserstoffatoms in der  $\alpha$ -Stellung zu einer elektronenziehenden Gruppe betrachtet werden (Abb. 70). Die Epoxidbildung von **4b** und **5b** durch NaOAc fand nicht statt, während sie von **1b** und **2c** möglich war. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass die in Abbildung 70 rot markierten Wasserstoffatome von **4b** und **5b** weniger acider sind als die von **1b** und **2c**. Mittels NaOAc wurde ein cyclisiertes Dioxolan aus **5a** mit einem niedrigen Umsatz erhalten. Bei **4b** konnte eine stärkere Base NaOMe als NaOAc die Epoxidbildung ermöglichen. Im Gegensatz dazu wurde das entsprechende Epoxid von **5b** auch durch NaOMe nicht gebildet. Daraus könnten die relative Acidität der Wasserstoffatome in Abbildung 70 nach folgender Reihe abgeleitet werden:  $\text{H}^1 \approx \text{H}^2 > \text{H}^5 > \text{H}^3 > \text{H}^4$ .

### 3 Photooxygenierung unter Acridinium-Katalyse

#### 3.1 Problemstellung

In den letzten 20 Jahren untersuchten Fukuzumi *et al.* die photophysikalischen Eigenschaften mehrerer Acridinium-basierter Salze wie 10-Methylacridinium [66-71], 10-Methyl-9-phenylacridinium [72-74] oder 9-Mesityl-10-methylacridinium (**6**) [75-77], jeweils als Perchloratsalze, und beschrieben solche Salze als ungewöhnlich starke Elektronentransferkatalysatoren. 2004 wurde berichtet, dass die Belichtung von **6** mit sichtbarem Licht zu einem extrem ungewöhnlich langlebigen (2 h in Benzonitril bei 203 K) Charge-Transfer-Zustand ( $\text{Acr}^\bullet - \text{Mes}^{\bullet+}$ ) mit einer Überschussenergie von 2.37 eV führt (Abb. 71) [75].



**Abbildung 71** 9-Mesityl-10-methylacridiniumperchlorat und sein Charge-Transfer-Zustand.

Diese Eigenschaft (ein sehr langlebiges Photoredoxsystem durch einen - wie immer - verhinderten Rückelektronentransfer unter geringem Energieverlust) wäre für ein artifizielles Photosynthesystem sehr wichtig. Da es bislang trotz vieler Versuche nicht gelungen war, so eine gewünschte einfache molekulare Dyade zu synthetisieren, erregte dieser Befund erhebliches Aufsehen und führte zu einer intensiven wissenschaftlichen Debatte.

Verhoeven *et al.* untersuchten **6** und berichteten über unterschiedliche photophysikalische Eigenschaften [78]. Durch die Belichtung wird ein lokal angeregter Singulettzustand ( $^*LE^S$ ) mit einer Energie von 2.67 eV erzeugt. Dieser Zustand bildet durch Übertragung eines Elektrons von der Mesitylgruppe auf den Acridinium-Teil den Charge-Transfer-Zustand ( $^*CT^S$ ) mit einer Energie von 2.57 eV. Der CT-Zustand liegt wegen einer geringen Energiedifferenz von 0.10 eV in einem thermischen Gleichgewicht mit dem lokal angeregten Singulettzustand vor und geht durch ISC ( $\Phi_{ISC} = 0.38$ ) in einen lokal angeregten Triplettzustand ( $^*LE^T$ ) über (Abb. 72).

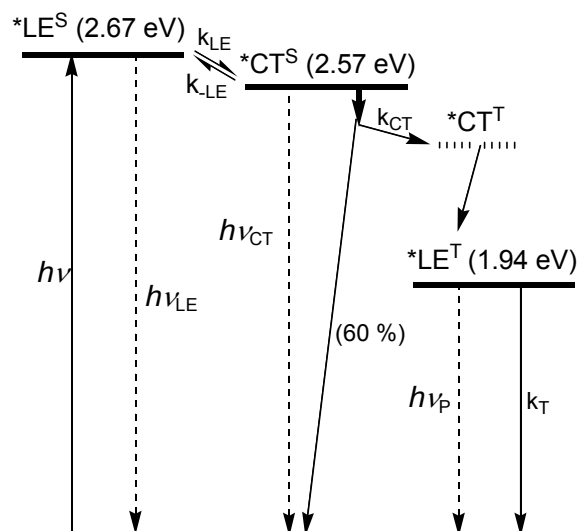


Abbildung 72 Energiezustandsdiagramm von **6** [78].

Die berechnete Lebensdauer beträgt 6 ns für den CT-Zustand und 30  $\mu$ s bei RT in Abwesenheit von Sauerstoff bzw. 5 ms in einer Ethanolmatrix bei 77 K für den lokal angeregten Triplettzustand. Verhoeven *et al.* stellten fest, dass die langlebige Spezies nicht der CT-Zustand, sondern dieser lokal angeregte Triplettzustand sein muss. In Gegenwart von Sauerstoff detektierten sie  $^1O_2$  mit einer Quantenausbeute von 0.40, der durch Energietransfer aus dem lokal angeregten Triplettzustand erzeugt wird.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die photochemischen Eigenschaften von **6** untersucht werden. Wäre der sehr langlebige Charge-Transfer-Zustand ( $*CT^S$ ) vorhanden, so könnten ET-Produkte bei **6** (**MesAcr<sup>+</sup>**)-sensibilisierten Photooxygenierungen erhalten werden. Im Gegensatz dazu würden sich  $^1O_2$ -Produkte bilden, wenn die längerlebige Spezies der lokal angeregte Triplettzustand ( $*LE^T$ ) wäre und damit **6** als Triplett-sensibilisator dienen würde. Der Schwerpunkt liegt daher in der Fragestellung, als welcher Sensibilisatortyp **MesAcr<sup>+</sup>** fungiert und nach welchem Mechanismus (Typ I, II oder III) die **MesAcr<sup>+</sup>**-sensibilisierte Photooxygenierung verläuft.








## 3.2 Ergebnisse und Diskussion

### 3.2.1 Photooxygenierung mit 9-Mesityl-10-acridiniumperchlorat

#### 3.2.1.1 Abhängigkeit vom Oxidationspotential des Substrats in Acetonitril

Es wurden verschiedene Substrate mit Oxidationspotentialen zwischen 1.00-2.00 V vs. SCE in CH<sub>3</sub>CN für die Untersuchungen ausgewählt. Die untersuchten Substrate und ihre Oxidationspotentiale sind in Tabelle 10 gezeigt.

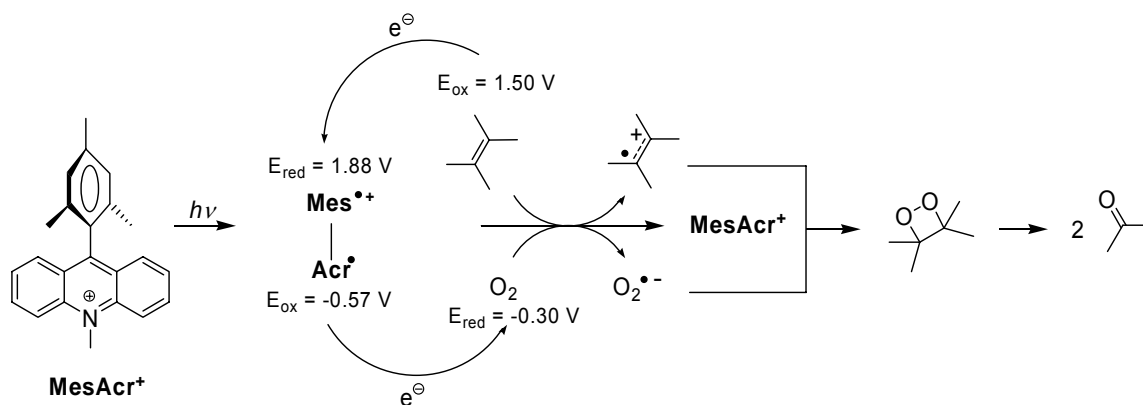
**Tabelle 10** Untersuchte Olefine und ihre Oxidationspotentiale. \* V vs. SCE in CH<sub>3</sub>CN.

Substrat							
	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
E <sub>ox</sub> [V]*	1.50 [79]	1.81 [79]	1.88 [79]	1.63 [80]	1.67 [81]	1.05 [81]	1.22/1.63 [81]/[82]

**7-11** sind klassische Substrate für die En-Reaktion. Sie verfügen über Wasserstoffatome an einer oder mehreren allylischen Stellen, so dass sie mit <sup>1</sup>O<sub>2</sub> im Sinne einer En-Reaktion zu den entsprechenden Allylhydroperoxiden reagieren. **7** und **10** liefern bei der Belichtung unter <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Bedingungen (Typ II: RB bzw. TPP in homogener Lösung) ein einziges Hydroperoxid. Die Typ II Photooxygenierung von **8**, **9** und **11** ergeben mehrere Regioisomere in unterschiedlichen Verhältnissen je nach Oxygenierungsbedingung.

#### 3.2.1.1.1 Photooxygenierung von 2,3-Dimethyl-2-buten

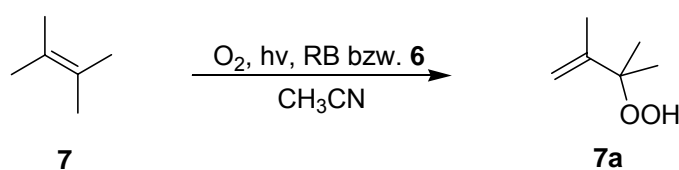
Fukuzumi *et al.* beschrieben die MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung von 2,3-Dimethyl-2-buten (**7**) bei RT [76,77]. Das über eine Reaktion von Superoxid (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) gebildete Tetramethyldioxetan konnte isoliert bzw. spektroskopisch nachgewiesen werden. Durch weitere Belichtung zerfällt das Dioxetan zu Aceton. Der dafür vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung 73 dargestellt.



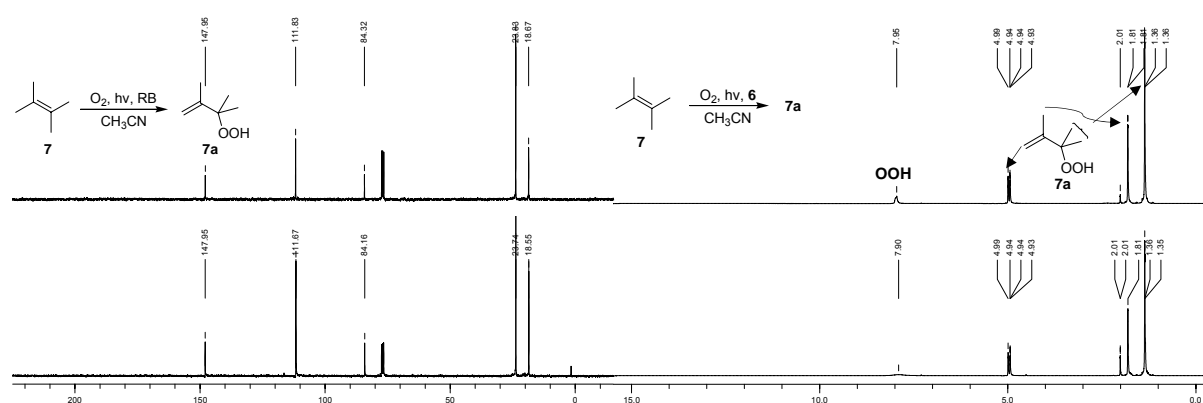
**Abbildung 73** MesAcr<sup>+</sup>-katalysierte Photooxygenierung von **7** nach Fukuzumi.

Wird **MesAcr**<sup>+</sup> mit sichtbarem Licht belichtet, so entsteht ein CT-Zustand durch einen intramolekularen Elektronentransfer von der Mesitylgruppe auf das Acridiniumkation. Der intramolekulare Rückelektroentransfer findet bedingt durch die verdrillte Struktur, in der die Mesitylgruppe fast orthogonal zum Acridinium-Teil steht, sehr langsam statt und bedingt die hohe Lebensdauer des CT-Zustands. Dieser Zustand wird dann durch zwei intermolekulare Elektronentransferprozesse abgebaut. Zwei Elektronen gehen jeweils vom Substrat (Elektronendonator) zum Mesitylradikalkation und vom Acridinylradikal zum molekularen Sauerstoff im Grundzustand (<sup>3</sup>O<sub>2</sub>) über. Dadurch bilden sich ein Radikalkation von **7** und ein Radikalanion O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, wobei der CT-Zustand (Acr<sup>•</sup> – Mes<sup>•+</sup>) wieder in den Grundzustand überführt wird. Die so entstandenen Radikalkation und -anion reagieren miteinander zum Tetramethyldioxetan.

Zunächst wurde von mir das Experiment von Fukuzumi *et al.* in den zitierten Literaturstellen wiederholt. Die Photooxygenierung von **7** mit **MesAcr**<sup>+</sup> ergab jedoch kein Dioxetan, sondern das En-Produkt **7a** als einziges Produkt.



**Abbildung 74** RB- bzw. **MesAcr**<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung von **7**.



**Abbildung 75** <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **7a** bei verschiedenen Oxygenierungsversuchen (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Ein Signal bei 2.10 ppm im <sup>1</sup>H-NMR ist signifikant für Aceton, das Zerfallsprodukt des Dioxetans, es wurde jedoch sowohl in der durch RB als auch der durch **MesAcr**<sup>+</sup> sensibilisierten Photooxygenierung beobachtet.

## 3.2.1.1.2 Photooxygenierung von 2-Methyl-2-buten

Die Photooxygenierung von 2-Methyl-2-buten (**8**) unter  $\text{MesAcr}^+$ -Katalyse lieferte die identischen Produkte mit einer ähnlichen Produktverteilung wie die RB-sensibilisierte Photooxygenierung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11, Abbildung 76-78 und gezeigt.

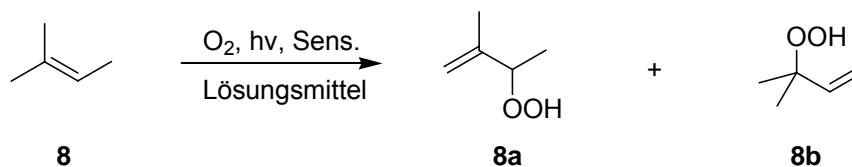


Abbildung 76 RB- bzw.  $\text{MesAcr}^+$ -sensibilisierte Photooxygenierung von **8**.

Tabelle 11 Photooxygenierung von **8** unter verschiedenen Bedingungen und Produktverhältnisse.

Sensibilisator	Lösungsmittel	Produktverhältnis (%)	
		<b>8a</b>	<b>8b</b>
RB	$\text{CH}_3\text{CN}$	53	47
RB	$\text{CH}_3\text{OH}$	49	51
<b>6</b>	$\text{CH}_3\text{CN}$	50	50

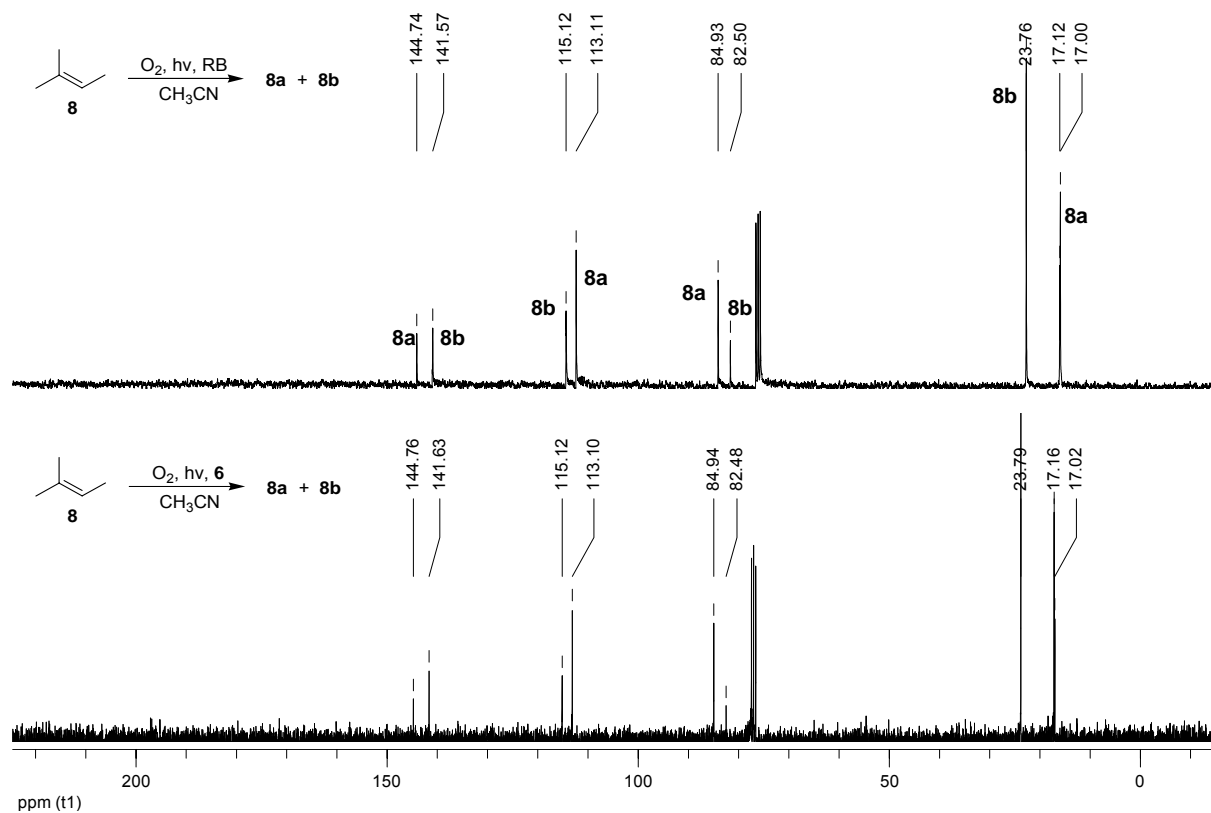
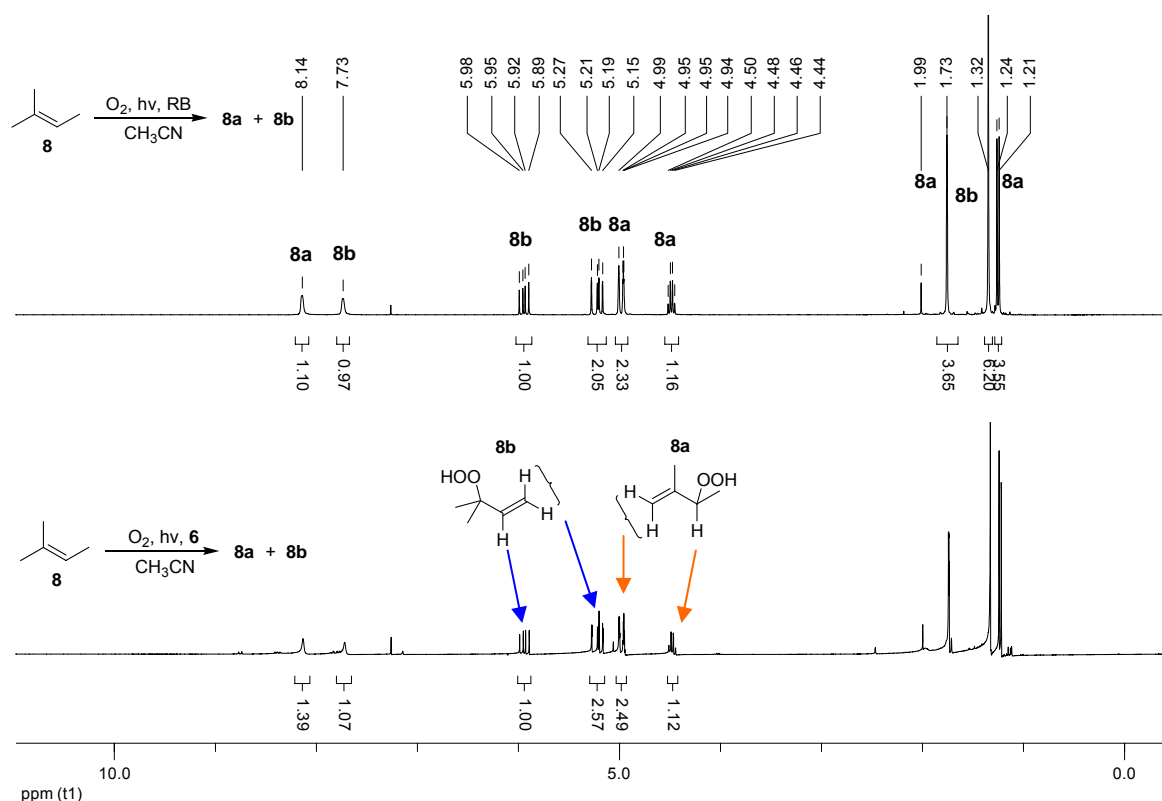


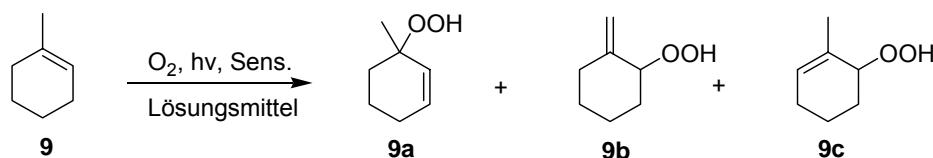
Abbildung 77  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **8a** und **8b** bei verschiedenen Oxygenierungsversuchen (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).



**Abbildung 78** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **8a** und **8b** bei verschiedenen Oxygenierungsversuchen (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

### 3.2.1.1.3 Photooxygenierung von 1-Methylcylohexen

Bei der MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierten Photooxygenierung von 1-Methylcylohexen (**9**) ergaben sich drei regioisomere Hydroperoxide im Verhältnis von 44:41:15. Dieses Verhältnis entspricht dem der Photooxygenierung unter den <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Bedingungen (Tab. 12). Im <sup>13</sup>C-APT-NMR traten neue Signale für die vierte noch nicht identifizierte Verbindung auf, im <sup>1</sup>H-NMR sind neue Signale nur als Spuren beobachtbar. Daher wurde diese neue Verbindung zur Berechnung der Produktverteilung nicht berücksichtigt. Die durch DCA sensibilisierte Photooxygenierung sowie die Autoxidation führten jeweils zu unterschiedlichen Produktverhältnissen [83].

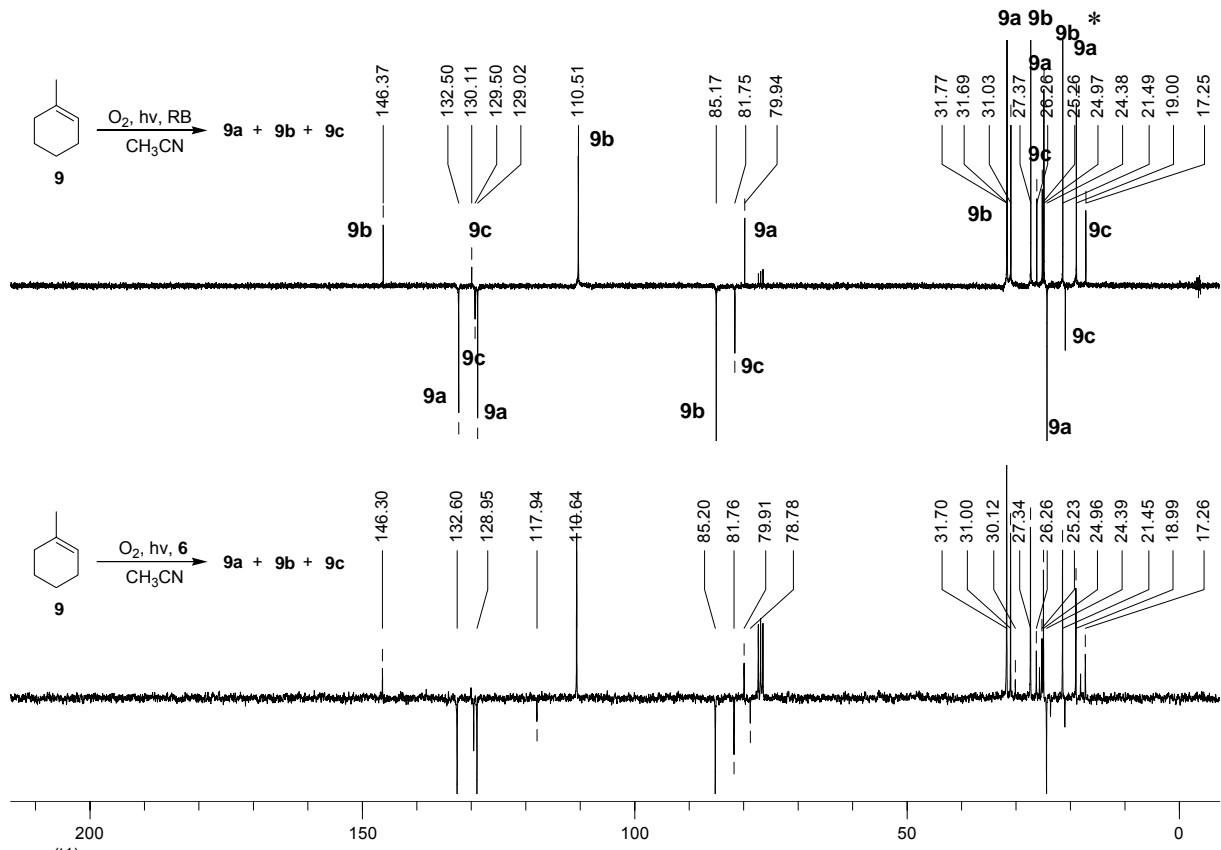


**Abbildung 79** RB- bzw. MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung von **9**.

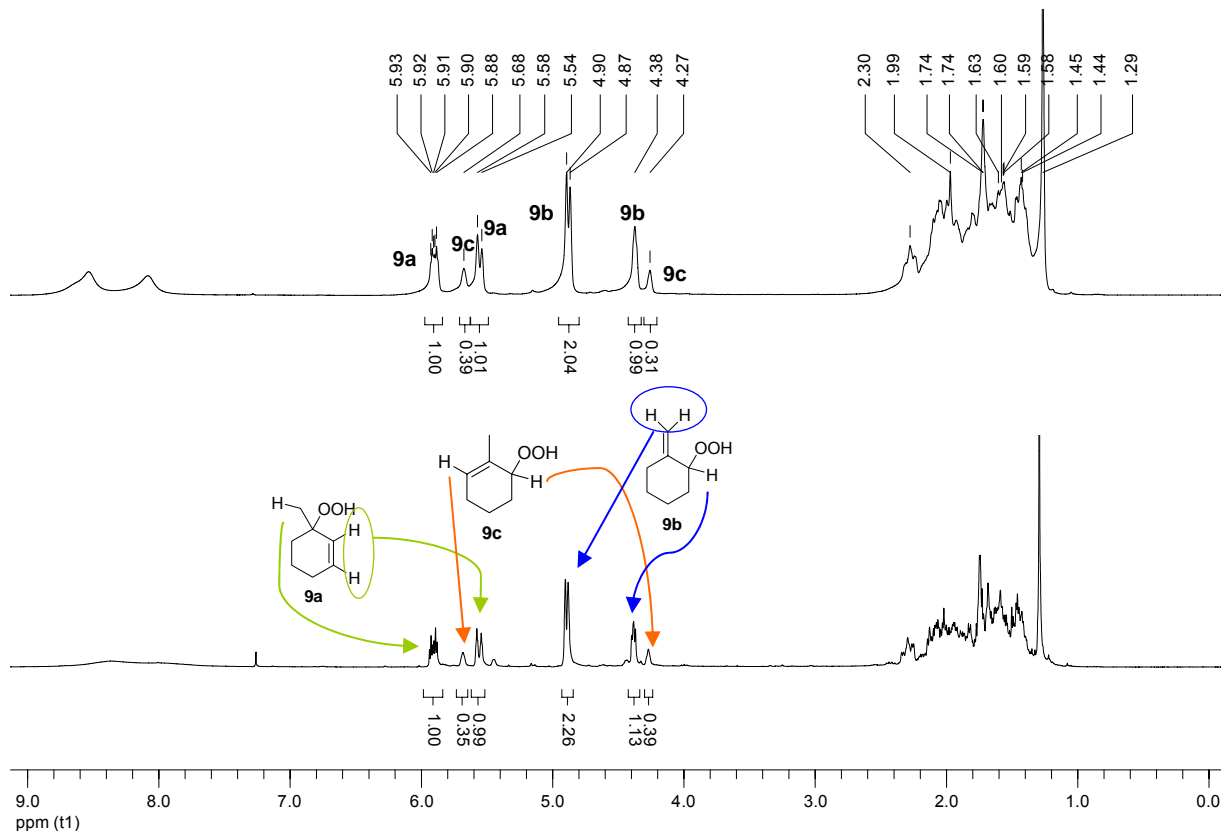
**Tabelle 12** Photooxygenierung von **9** unter verschiedenen Bedingungen und Produktverhältnisse.

Sensibilisator	Lösungsmittel	Produktverhältnis (%)			
		<b>9a</b>	<b>9b</b>	<b>9c</b>	unidentifiziertes Produkt
RB	CH <sub>3</sub> CN	44	43	13	
<b>6</b>	CH <sub>3</sub> CN	44	41	15	Spuren
DCA [83]	CH <sub>3</sub> CN	53	40	7	
Autoxidation [83]		36	40	12	





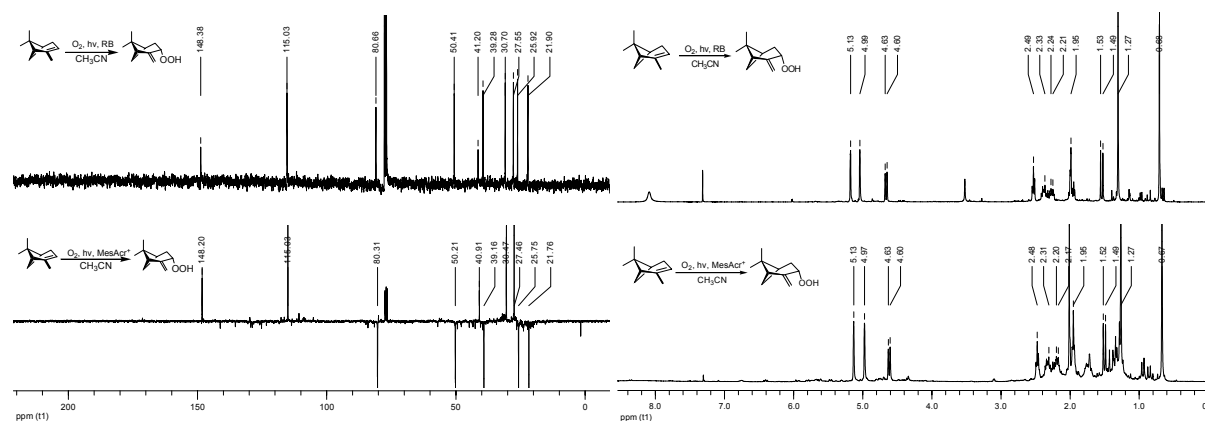
**Abbildung 80** <sup>13</sup>C-APT-Spektren von **9a**, **9b** und **9c** nach RB- bzw. **MesAcr<sup>+</sup>**-Photooxygenierungskatalyse (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>). \* Siehe Kap. 6.2.2.3 für die genauere Zuordnung im Bereich 15-35 ppm.



**Abbildung 81** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **9a**, **9b** und **9c** nach RB- bzw. **MesAcr<sup>+</sup>**-Photooxygenierungskatalyse (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

### 3.2.1.1.4 Photooxygenierung von $\alpha$ -Pinen

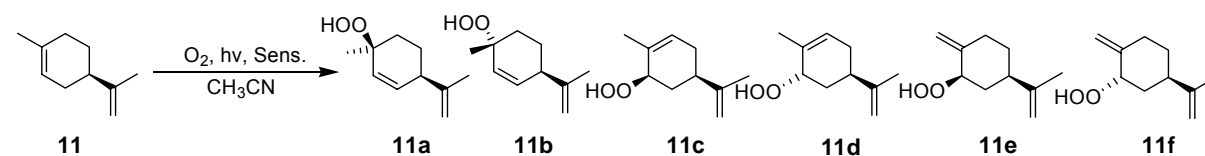
Bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Pinen (**10**) unter  $^1\text{O}_2$ -Photooxygenierungsbedingung wurde ein einziges En-Produkt erhalten. Weitere Signale allerdings mit geringer Intensität sind nach der **MesAc**<sup>+</sup>-sensibilisierten Photooxygenierung zu beobachten (siehe Kap. 3.2.1.3.4).



**Abbildung 82**  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **10a** nach RB- bzw. **MesAc**<sup>+</sup>-Photooxygenierungskatalyse (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

### 3.2.1.1.5 Photooxygenierung von (*R*)-(+)-Limonen

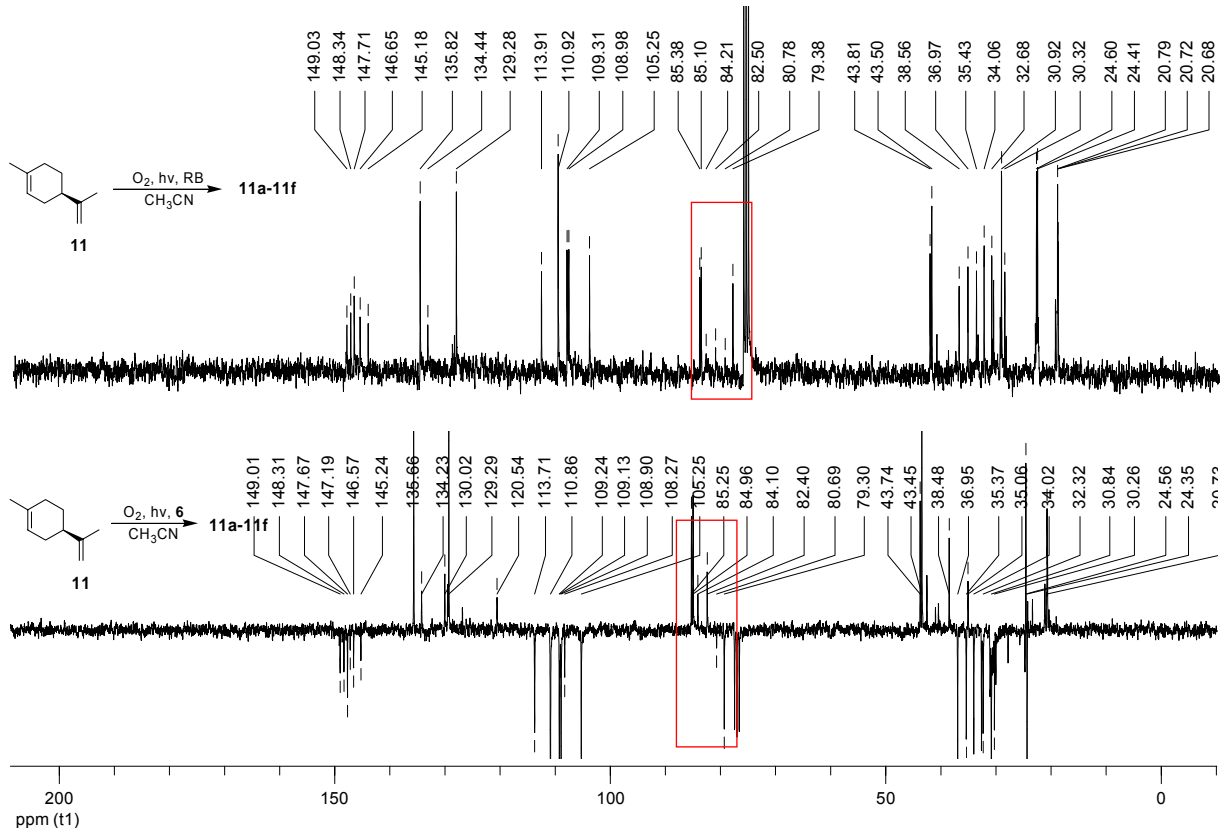
(*R*)-(+)-Limonen (**11**) ist eine klassische und ausführlich untersuchte Sonde für  $^1\text{O}_2$ -Reaktion. Es wurde daher häufig zur Differenzierung zwischen unterschiedlichen Oxidationsmechanismen verwendet. Alle sechs En-Produkte konnten durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Das Produktverhältnis wurde durch Integration der charakteristischen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für **11a-11f** ermittelt (Abb. 87). Es entsprach dem der RB-sensibilisierten Photooxygenierung, d. h. den typischen  $^1\text{O}_2$ -Bedingungen.



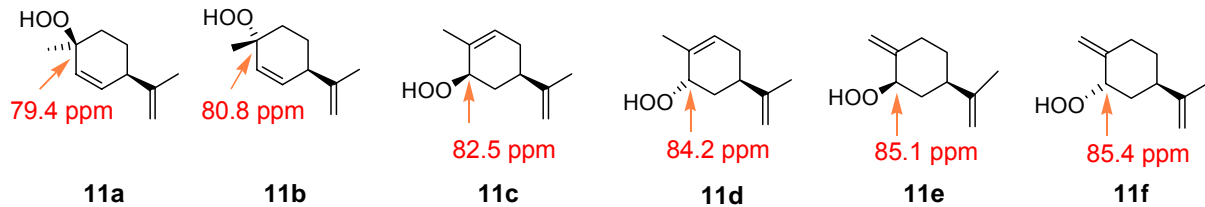
**Abbildung 83** RB- bzw. **MesAc**<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung von **11**.

**Tabelle 13** Photooxygenierung von **11** bei verschiedenen Bedingungen und Produktverhältnisse.

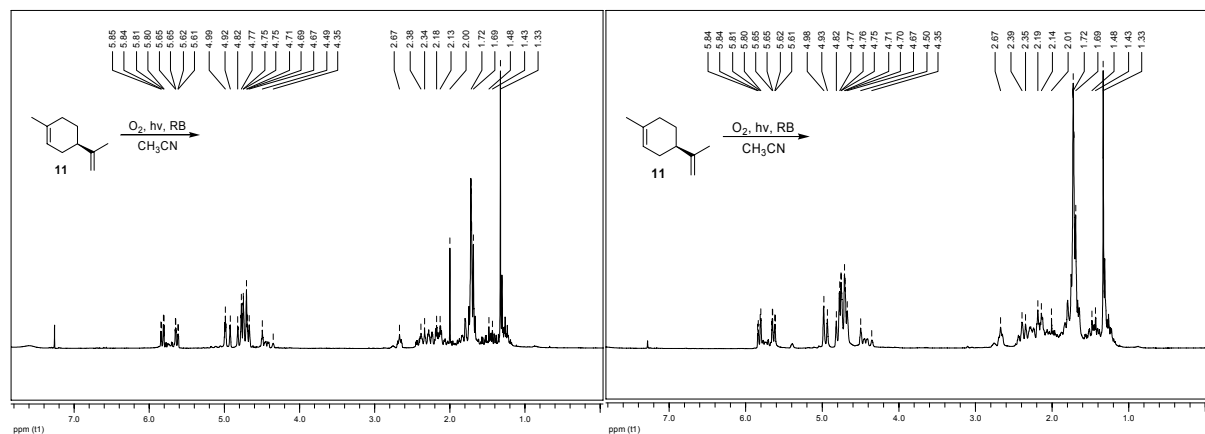
Sensibilisator	Lösungsmittel	Produktverhältnis (%)					
		<b>11a</b>	<b>11b</b>	<b>11c</b>	<b>11d</b>	<b>11e</b>	<b>11f</b>
RB [84]	$\text{CH}_3\text{OH}$	34	10	5	10	21	20
RB	$\text{CH}_3\text{CN}$	32	10	7	10	20	19
<b>6</b>	$\text{CH}_3\text{CN}$	33	11	9	11	20	16



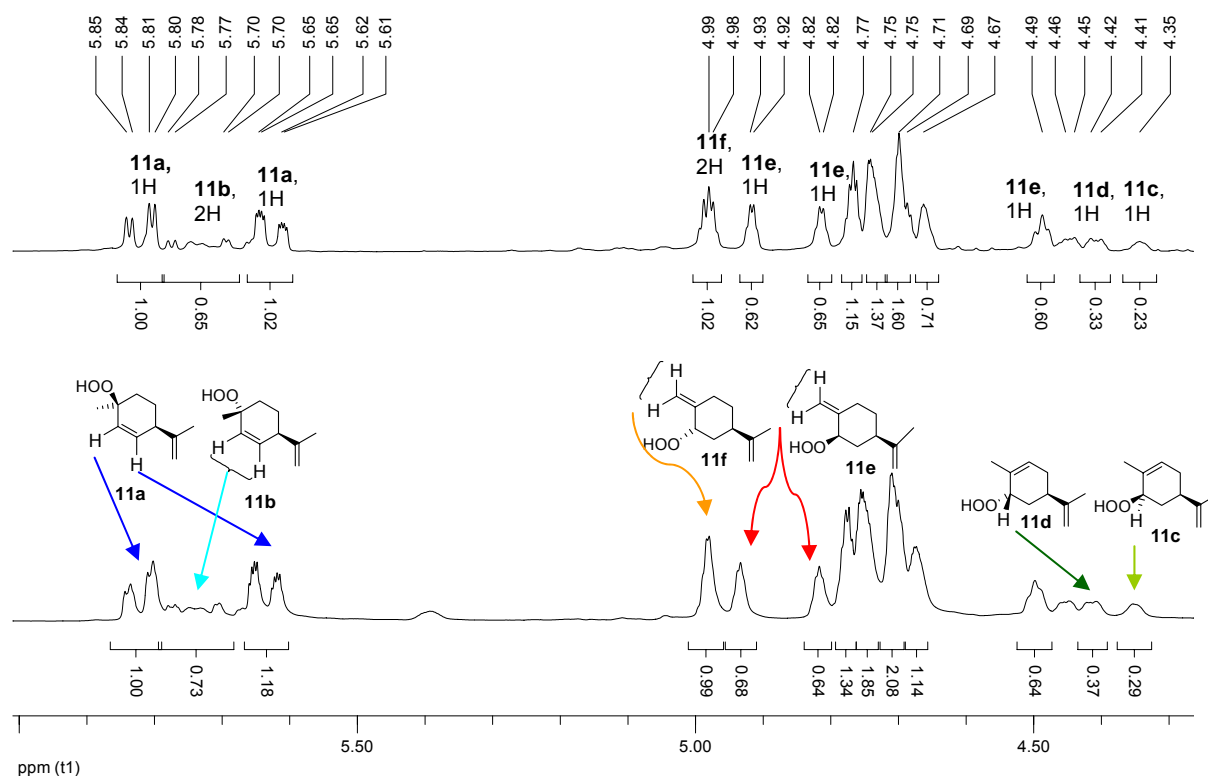
**Abbildung 84** <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **11a-11f** nach RB- bzw. MesAc<sup>+</sup>-Photooxygenierungskatalyse (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>).



**Abbildung 85** Charakteristische <sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen der Kohlenstoffatome von **11a-11f**, an denen eine Hydroperoxygruppe gebunden ist (C-OOH).



**Abbildung 86** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **11a-11f** nach RB- bzw. MesAc<sup>+</sup>-Photooxygenierungskatalyse (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

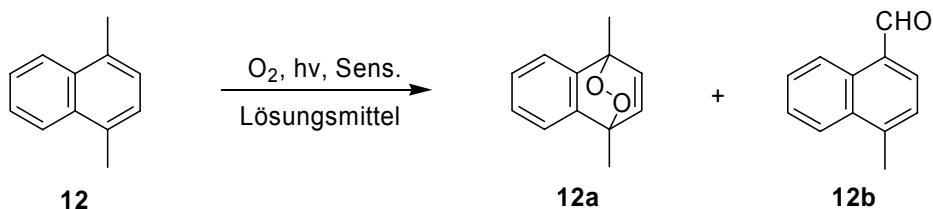


**Abbildung 87** Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **11a-11f**.

### 3.2.1.1.6 Photooxygenierung von 1,4-Dimethylnaphthalin

1,4-Dimethylnaphthalin (**12**) kann als ein 1,3-Dien mit <sup>1</sup>O<sub>2</sub> durch eine [4+2]-Cycloaddition zu einem Endoperoxid reagieren oder eine Methylgruppe von **12** kann zu einer Formylgruppe oxidiert werden. Santamaria *et al.* beschrieben, dass die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von **12** in einem polaren Lösungsmittel wie CH<sub>3</sub>CN Endoperoxid und Aldehyd liefert und in einem unpolaren Lösungsmittel wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nur das Endoperoxid erhalten wird [80,85].

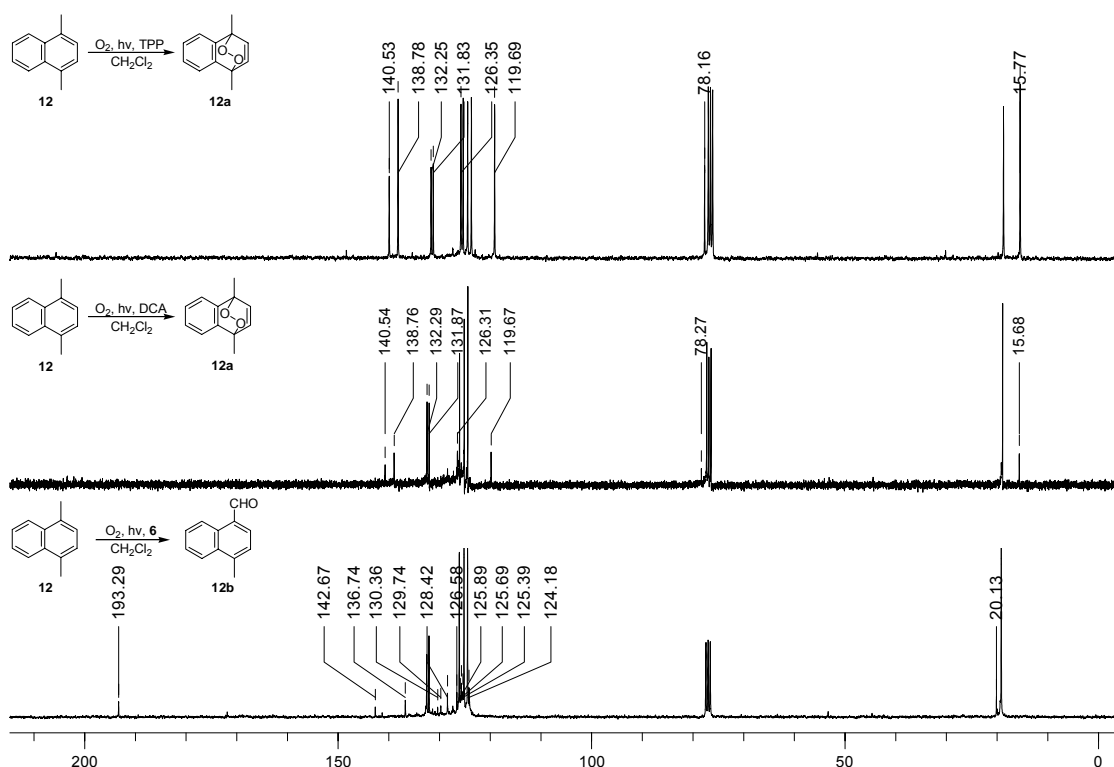
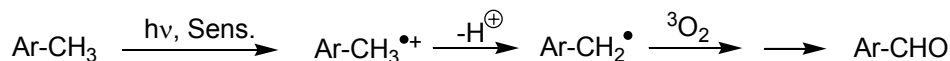
Die Photooxygenierung von **12** wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt und die Ergebnisse sind in Tabelle 14 aufgelistet. Die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung ergab eine identische Produktbildung mit ähnlichem Produktverhältnis wie die Arbeit von Santamaria *et al.* Bei der Photooxygenierung von **12** unter MesAcr<sup>+</sup>-Katalyse wurde jedoch ein umgekehrter Lösungsmittelleffekt auf die Produktbildung im Vergleich zu DCA beobachtet; in CH<sub>3</sub>CN wurden das <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Produkt **12a** und der Aldehyd **12b** in einem Produktverhältnis von 54:46 erhalten, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde jedoch nur **12b** gebildet.

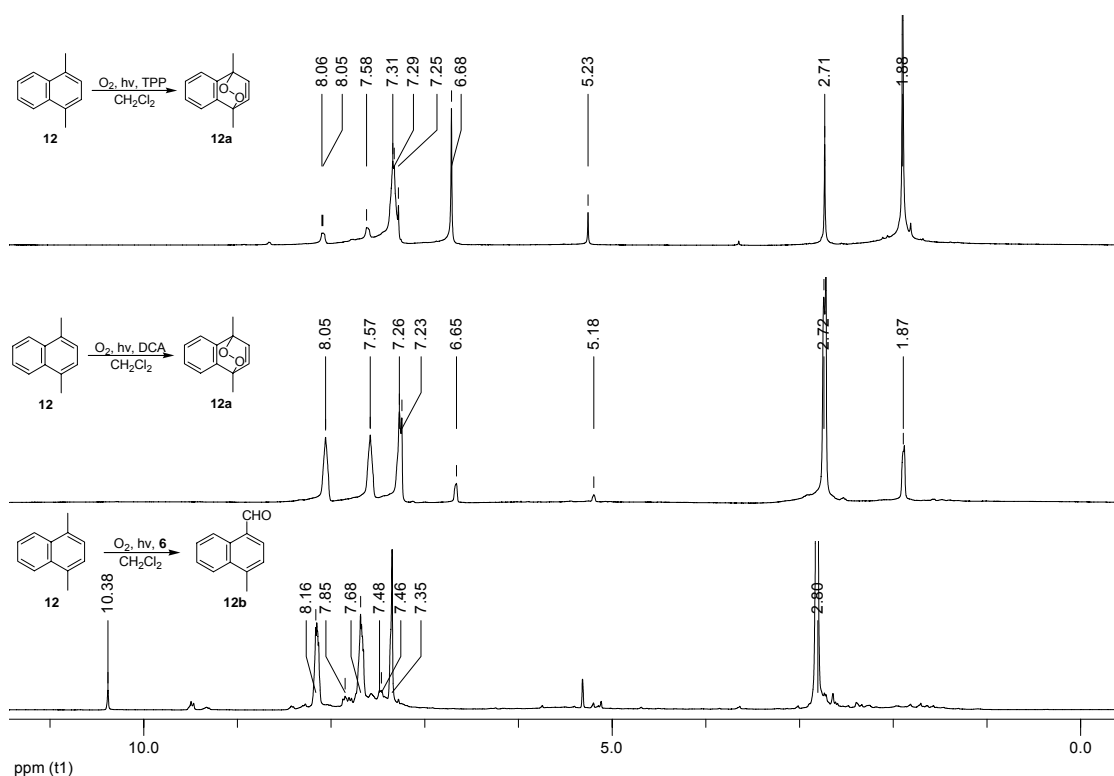

**Abbildung 88** Photooxidationsreaktion von **12**.

**Tabelle 14** Photooxygenierung von **12** unter verschiedenen Bedingungen und Produktverhältnisse.

Sensibilisator	Lösungsmittel	Produktverhältnis (%)	
		<b>12a</b>	<b>12b</b>
TPP	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	> 95	-
DCA	CH <sub>3</sub> CN	37	63
DCA	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	> 95	-
<b>6</b>	CH <sub>3</sub> CN	54	46
<b>6</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	> 95

Die Bildung von **12b** kann auf eine ET-Reaktion zurückgeführt werden. Die Photooxidation von methylsubstituierten Arylverbindungen zu Arylaldehyden wurde von Santamaria *et al.* beschrieben [85,86]. Durch PET von Methylaren auf den elektronisch angeregten Sensibilisator werden ein Substrat-Radikalkation und ein Sensibilisator-Radikalanion gebildet. Eine nachfolgende Deprotonierung der Methylgruppe führt zum Benzylradikal, das mit Triplett-Sauerstoff (<sup>3</sup>O<sub>2</sub>) reagiert. Durch Folgereaktionen wird der Arylaldehyd **12b** gebildet:


**Abbildung 89** <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **12a** und **12b** bei verschiedenen Oxygenierungsversuchen (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

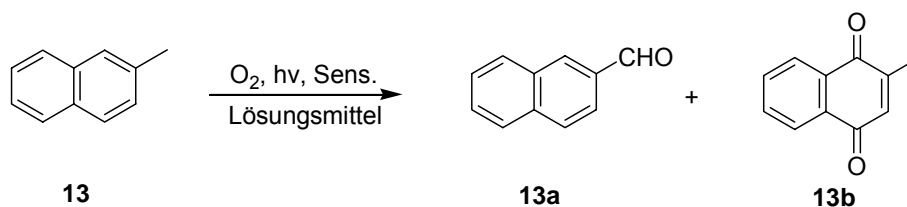


**Abbildung 90** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **12a** und **12b** bei verschiedenen Oxygenierungsversuchen (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

### 3.2.1.1.7 Photooxygenierung von 2-Methylnaphthalin

2-Methylnaphthalin (**13**) geht im Gegensatz zu **12** keine Cycloadditionsreaktion mit <sup>1</sup>O<sub>2</sub> ein. Stattdessen wurde die durch DCA initiierte ET-Photooxidation von Santamaria *et al.* beschrieben, wobei ein ausgeprägter Lösungsmittelleffekt beobachtet wurde [80,85].

Die Belichtung von **13** unter verschiedenen Oxygenierungsbedingungen lieferte unterschiedliche Ergebnisse. Die MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung zeigte einen umgekehrten Lösungsmittelleffekt im Vergleich zu DCA wie bei den Experimenten mit **12**.



**Abbildung 91** Photooxidationsreaktion von **13**.

**Tabelle 15** Photooxygenierung von **13** unter verschiedenen Bedingungen und Produktverhältnisse.

Sensibilisator	Lösungsmittel	Produktverhältnis (%)	
		<b>13a</b>	<b>13b</b>
TPP	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	keine Reaktion	
DCA	CH <sub>3</sub> CN	37	63
DCA	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	Spuren
<b>6</b>	CH <sub>3</sub> CN	Spuren	Spuren
<b>6</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	90	10

Naphthaldehyd **13a** wird hier erneut durch die Reaktion eines Benzylradikals, das durch eine Deprotonierung des Radikalkations von **13** erzeugt wird, mit  $^3\text{O}_2$  gebildet [85,86].

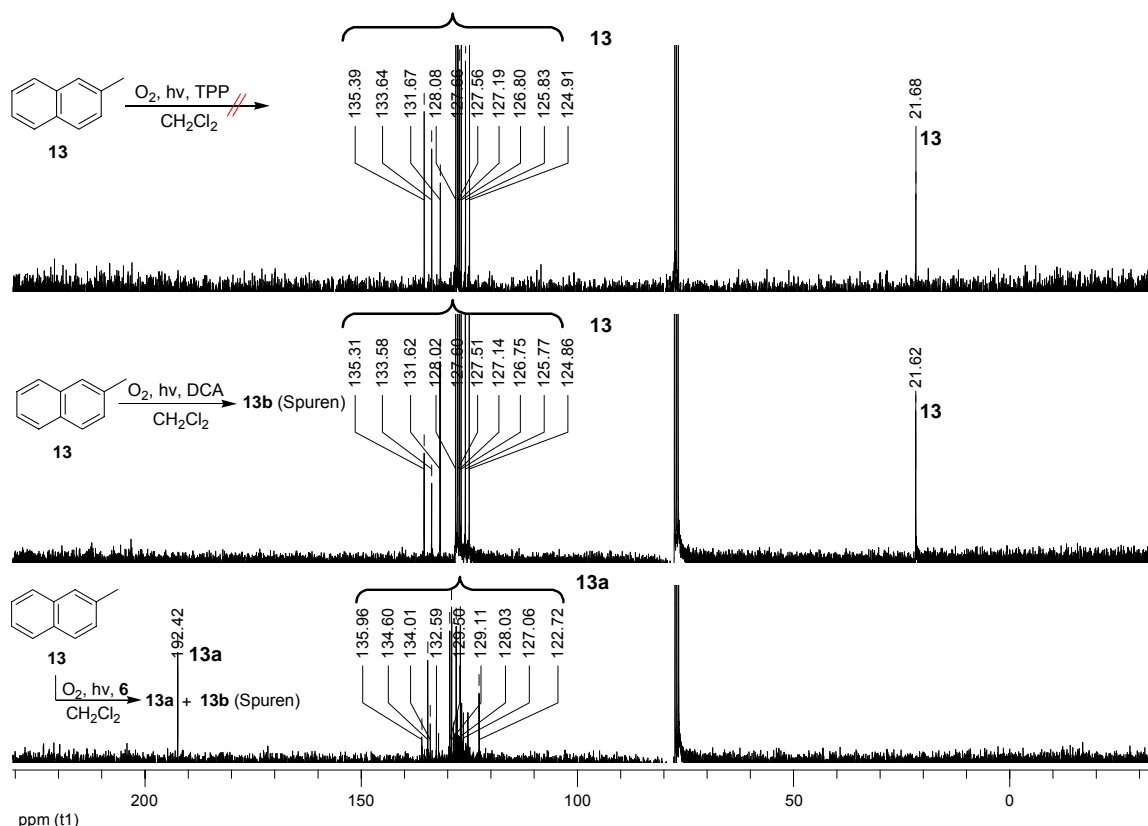


Abbildung 92  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **13a** und **13b** bei verschiedenen Oxygenierungsversuchen (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

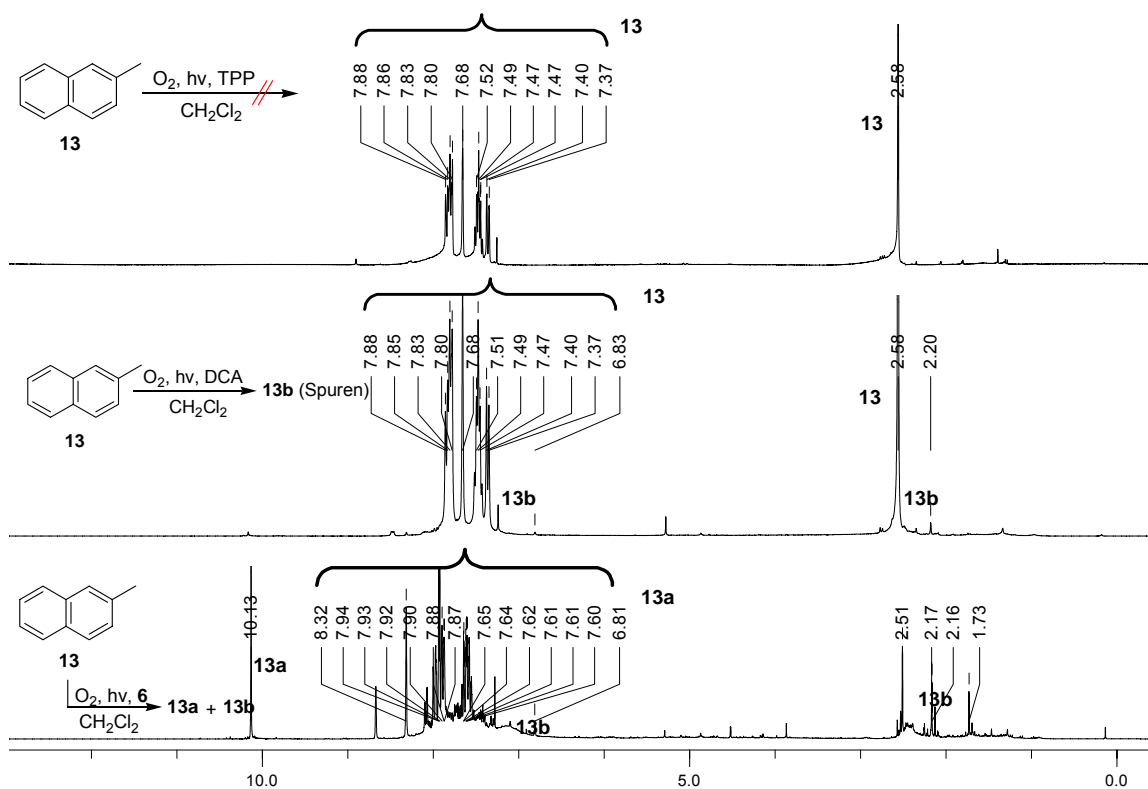


Abbildung 93  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **13a** und **13b** bei verschiedenen Oxygenierungsversuchen (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Die in Kapitel **3.2.1.1** beschriebenen Experimente zeigten eine klare Tendenz hinsichtlich der Oxidationspotentiale der Substrate, die im Folgenden interpretiert wird:

Für die Abschätzung der Möglichkeit eines Elektronentransfers wird üblicherweise folgende vereinfachte Rehm-Weller-Gleichung verwendet (siehe Kap. **1 Kenntnisstand**):

$$\Delta G_{et} = E_{1/2}^{ox}(D) - E_{1/2}^{red}(A) - \Delta E_{0,0} + \Delta E_{coul}$$

Wird **MesAcr<sup>+</sup>** belichtet, so ist ein intramolekularer ET möglich. Der dadurch erzeugte CT-Zustand ( **Acr<sup>•</sup> – Mes<sup>•+</sup>** ) kann andere Moleküle oxidieren oder reduzieren. In der vorliegenden Arbeit wurden keine photophysikalischen Untersuchungen durchgeführt. Auch in der Literatur konnte kein Wert für den spezifischen Coulomb'schen Term von **MesAcr<sup>+</sup>** für die verwendeten Lösungsmittel gefunden werden. Die Größe dieses Terms ist in der Regel jedoch vernachlässigbar klein. Der dritte Term für die Anregungsenergie trägt verstärkend, also mit einem negativen Vorzeichen zur Gleichung bei. Daher könnten nur der erste und zweite Term als ein grobes Kriterium für einen exergonen ET berücksichtigt werden.

Das Reduktionspotential von **Acr<sup>•</sup> – Mes<sup>•+</sup>** beträgt 1.88 V\*, die Oxidationskraft des **Acr<sup>•</sup> – Mes<sup>•+</sup>** wäre dann relativ groß, so dass ein Elektron von einem Molekül mit einem Oxidationspotential kleiner als ca. 1.80 V wie z. B. **7**, **10** und **11** auf **Acr<sup>•</sup> – Mes<sup>•+</sup>** übertragen werden kann. Die entstandenen Radikationen können dann zu ET-Photooxygenierungsprodukten führen. Bei diesen Substraten konnten jedoch nur die typischen Endprodukte nachgewiesen werden.

Dieses Ergebnis spricht für die Verhoeven-Theorie: Der CT-Zustand **Acr<sup>•</sup> – Mes<sup>•+</sup>** geht durch ISC in einen langlebigen Triplettzustand über. Das Reduktionspotential dieses Triplettzustands beträgt ca. 1.45 V. Wird dieser Wert in die obige Gleichung eingesetzt, so sollten nur Substrate mit einem niedrigen Oxidationspotential durch **MesAcr<sup>+</sup>** oxidiert werden. Für die Substrate **12** und **13** wäre dies der Fall. Die Ergebnisse der **MesAcr<sup>+</sup>**-sensibilisierten Photooxygenierung in CH<sub>3</sub>CN könnten dadurch erklärt werden; die Verbindungen mit einem niedrigen Oxidationspotential kleiner als ca. 1.3 V ließen sich durch **MesAcr<sup>+</sup>** über den ET-Prozess effektiv oxidieren. Die Verbindungen, die ein Oxidationspotential größer als ca. 1.5 V besitzen, gehen über Energietransfer von **MesAcr<sup>+</sup>** auf <sup>3</sup>O<sub>2</sub> die <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Reaktion ein.

Mit diesen Experimenten konnte festgestellt werden, dass das 9-Mesityl-10-methyl-acridiniumperchlorat (**6**) ein dualer Photosensibilisator ist, der je nach Oxidationspotential des Substrats entweder Elektronentransfer (Typ I- bzw. Typ III)- oder Energietransfer (Typ II)-Photooxygenierung ermöglicht.

---

\* Alle Redoxpotentiale auf dieser Seite sind die gegen SCE in CH<sub>3</sub>CN gemessenen Werte.

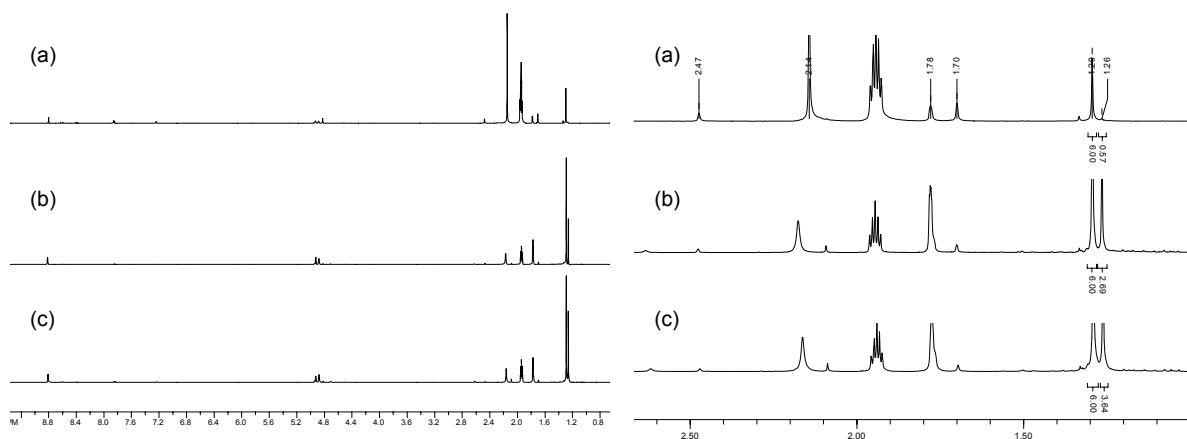


### 3.2.1.2 Konzentrationseffekte

Die En-Reaktion von  $^1\text{O}_2$  wurde in der Literatur intensiv untersucht und es ist bekannt, dass die Reaktion weder bedeutende Konzentrationseffekte noch Lösungsmittelleffekte zeigt. Die Beobachtung, dass die Produktbildung der **MesAcr**<sup>+</sup>-sensibilisierten Photooxygenierungen von **12** und **13** stark durch das Lösungsmittel beeinflusst wurde, wies auf andere Photooxygenierungswege als über Typ II hin. Deshalb wurde anhand des Modellsubstrats 2,3-Dimethyl-2-buten (**7**) untersucht, ob die **MesAcr**<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung von der Substratkonzentration abhängig ist.

Bei Typ III wird ein Konzentrationseffekt erwartet, da diese Photooxygenierung nach einem ET-Mechanismus verläuft. Für eine ET-Reaktion sollten sich zwei Moleküle in einem Abstand von ca.  $< 7 \text{ \AA}$  annähern. Die bei der ET-Reaktion relevanten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind daher proportional zu Substratkonzentrationen, da in einer Lösung mit einer hohen Konzentration die Kollisionsfrequenz der Moleküle ebenfalls hoch ist. Für den Fall, dass Typ II und Typ III miteinander konkurrieren, wird die Typ III Photooxygenierung bevorzugt mit steigender Konzentration ablaufen. Dadurch würde sich der Anteil der ET-Produkte erhöhen. Daher wurde die Reaktion mit unterschiedlichen Substratkonzentrationen durchgeführt.

Eine 0.1, 0.5 und 1.0 M  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung von **7** und **MesAcr**<sup>+</sup> wurden in einem NMR-Röhrchen photooxygeniert. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale sind in Abbildung 94 gezeigt.

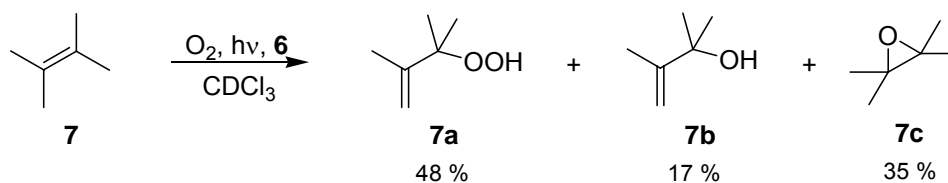


**Abbildung 94**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **7** und Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); (a) 0.1 M, (b) 0.5 M, (c) 1.0 M.

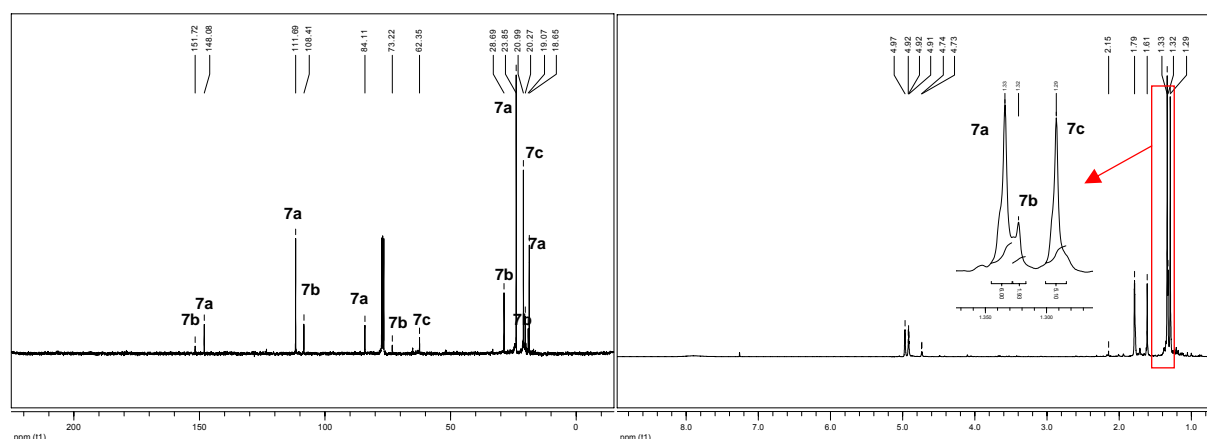
Das Signal bei 1.29 ppm resultiert aus den zwei äquivalenten Methylgruppen des Allylhydroperoxids **7a**. Bei höheren Substratkonzentrationen (0.5 und 1.0 M) erscheint ein weiteres Signal bei 1.26 ppm, das mit steigender Konzentration stärker wird. Dieses Signal könnte auf das Tetramethyldioxetan, entsprechend der Arbeiten von nach Fukuzumi, hinweisen. Da das Dioxetan thermisch instabil ist, müsste es zu Aceton zerfallen, wenn es auf

80°C erwärmt wird. Der Siedepunkt von Tetramethyloxiran, das auch über ET auftreten könnte, beträgt ca. 95 °C unter Atmosphärendruck [87]. Das Produktgemisch in den NMR-Röhrchen wurde auf 80°C bzw. 100°C mit oder ohne eine NMR-Röhrchenkappe erwärmt, keine Veränderung der Signale wurde dabei beobachtet.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Produkte konnten nicht detektiert werden, da die Reaktion in  $\text{CD}_3\text{CN}$  langsam verlief; Lösungsmittelverdampfung konnte bei den Versuchen mit hohen Substratkonzentrationen (0.5 und 1.0 M) in einem NMR-Röhrchen nicht vermieden werden, bis **7** vollständig umgesetzt wurde. Im während der Reaktion aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -NMR waren die Signale nur für **7** oder **7a** beobachtbar. Das neue Produkt mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Signal bei 1.26 ppm wurde bei anderen Versuchen als Allylalkohol **7b** (Sdp. 118°C unter Atmosphärendruck [88]) bestätigt (*vide infra*). Da die chemischen Verschiebungen für **7b** in der Literatur jedoch nur in  $\text{CDCl}_3$  beschrieben sind, wurde **7a** durch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zum entsprechenden Allylalkohol **7b** reduziert und ein  $^1\text{H}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$  aufgenommen. Dadurch wurde das Signal bei 1.26 ppm in  $\text{CD}_3\text{CN}$  den Methylgruppen von **7b** entsprechend nachgewiesen.

In  $\text{CDCl}_3$  traten andere Photooxygenierungsprodukte neben **7a** bereits in 0.1 M Lösung auf; die  $\text{MesAcr}^+$ -Photooxygenierungskatalyse einer 0.1 M  $\text{CDCl}_3$ -Lösung von **7** in einem NMR-Röhrchen lieferte **7a**, **7b** und Tetramethyloxiran (**7c**).



**Abbildung 95**  $\text{MesAcr}^+$ -sensibilisierte Photooxygenierungsprodukte von 0.1 M Lösung von **7** in  $\text{CDCl}_3$ .







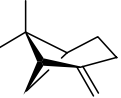
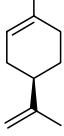
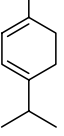

**Abbildung 96**  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **7a**, **7b** und **7c** nach  $\text{MesAcr}^+$ -Photooxygenierungskatalyse in  $\text{CDCl}_3$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Zum Vergleich wurden die RB bzw. TPP-sensibilisierte Photooxygenierungen von 0.1, 0.5 und 1.0 M Lösung durchgeführt, dabei wurden aber nur **7a** und Aceton in Spuren bei RB gebildet und bei TPP lediglich **7a**.

### 3.2.1.3 Lösungsmittelleffekte

Die in Kap. 3.2.1.2 beschriebenen Experimente zeigten, dass **MesAcr**<sup>+</sup> deutlich andere Eigenschaften als Photosensibilisator im Vergleich zu typischen <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Sensibilisatoren wie z. B. RB oder TPP besitzt. Zur weiteren Abklärung wurden daher die Lösungsmittelleffekte bei **7** und weiteren Olefinen untersucht. Die hier untersuchten Substrate und ihre Oxidationspotentiale sind in Tabelle 16 gezeigt.

**Tabelle 16** Für Lösungsmittelleffekte untersuchte Olefine und ihre Oxidationspotentiale. \* V vs. SCE in CH<sub>3</sub>CN.

Substrat								
	<b>7</b>	<b>14</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>11</b>	<b>16</b>	<b>17</b>
E <sub>ox</sub> [V]*	1.50 [79]	2.14 [89]	1.88 [79]	1.63 [80]	2.08 [90]	1.67 [81]	1.30 [80]	1.88 [91]

Diese Substrate wurden mit **MesAcr**<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>OH unter Durchleiten eines schwachen Luftstroms belichtet. Die erhaltenen Photooxygenierungsprodukte sind abhängig vom eingesetzten Lösungsmittel. Die Temperatur bei der Belichtung wurde von -15°C bis RT variiert, jedoch ließ sich keine wesentliche Temperaturabhängigkeit beobachten. Daher wurden die meisten Versuche bei RT in einem Tauschschacht mit einem Wasserkühler durchgeführt, wobei die Temperatur der Lösung ca. 15°C betrug. Die anschließende Analyse der Produkte wurde mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt. Eingesetzt wurden die Rohproduktgemische, da zum einen der Anteil der Nebenprodukte meistens sehr niedrig und zum anderen eine säulenchromatographische Trennung wegen der ähnlichen Polarität nicht möglich war. Bei der Produktanalyse treten einige Schwierigkeiten auf, auf die nachfolgende genauer eingegangen wird:

- Es wurden keine photophysikalischen Methoden verwendet, die für PET-Untersuchungen üblich sind. Daher wurde nicht ermittelt, welche Reaktionsintermediate bzw. reaktive Sauerstoffspezies für die Reaktion relevant sind. Die Produkte wurden nach Reaktionsabschluss mittels NMR identifiziert und der Reaktionsmechanismus durch den Vergleich mit Arbeiten aus der Literatur vermutet.
- In der Literatur sind unterschiedliche Interpretationen photophysikalischer Untersuchungen für dieselbe Produktbildung beschrieben. Eindeutig beschriebene Mechanismen sind eher selten.
- Es konnten keine NMR-Literaturdaten für einige vermutete Produkte gefunden werden. Außerdem wurden auch bei literaturbekannten Verbindungen unterschiedliche NMR-Literaturdaten für identische Verbindungen beschrieben.

## 3.2.1.3.1 Photooxygenierung von 2,3-Dimethyl-2-buten

In Dichlormethan oder Chloroform

Die MesAcr<sup>+</sup>-katalysierte Photooxygenierung einer 0.1 M Lösung von **7** wurde in einem Tauschschacht durchgeführt. Neben **7a**, **7b** und **7c** wurden hierbei noch andere Nebenprodukte gebildet. Der Anteil dieser Nebenprodukte erhöhte sich, wenn die Konzentration von **7** größer als 0.2 M war. Zwar wurden sie als Spuren erhalten, die charakteristischen NMR-Signale wiesen jedoch auf die Bildung von **7d-7g** hin.

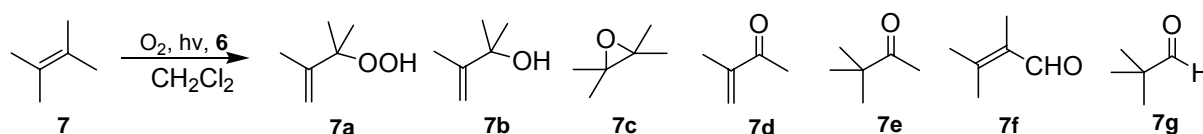


Abbildung 97 MesAcr<sup>+</sup>-katalysierte Photooxygenierungsprodukte von **7** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

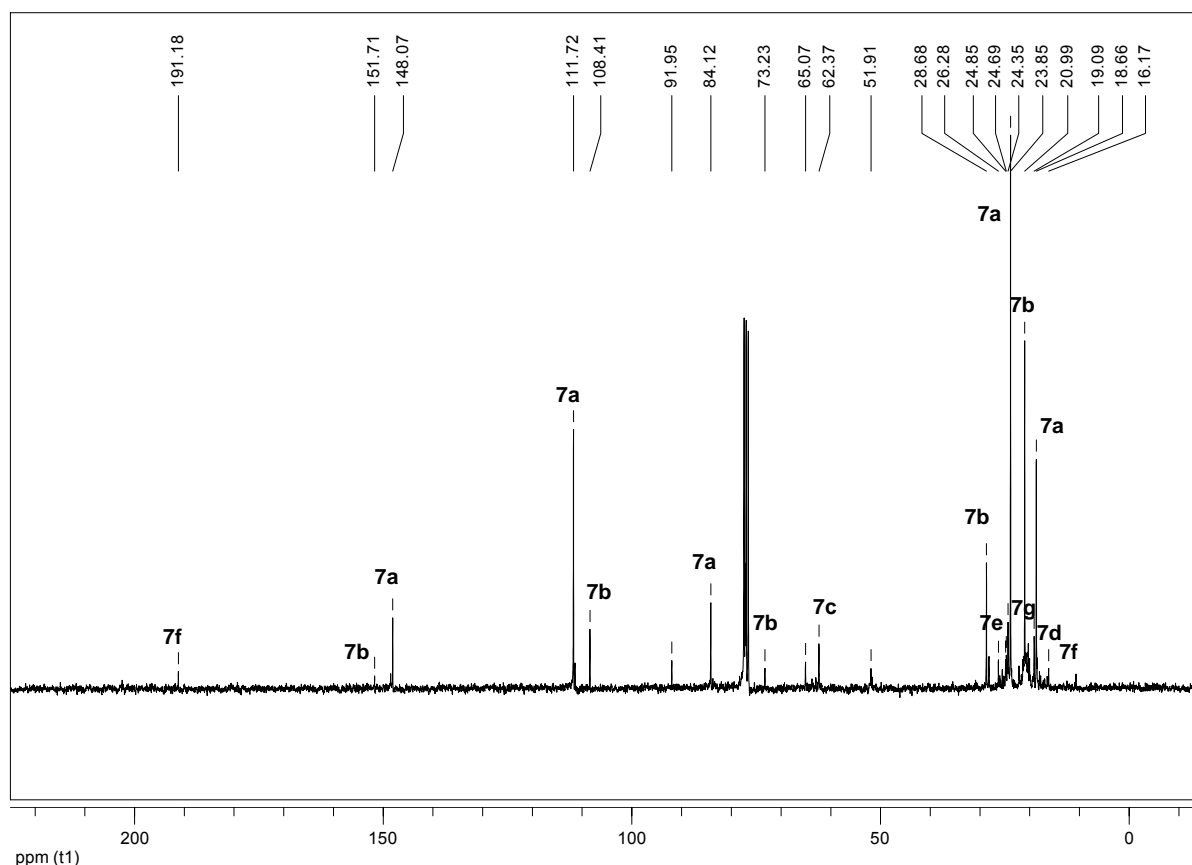
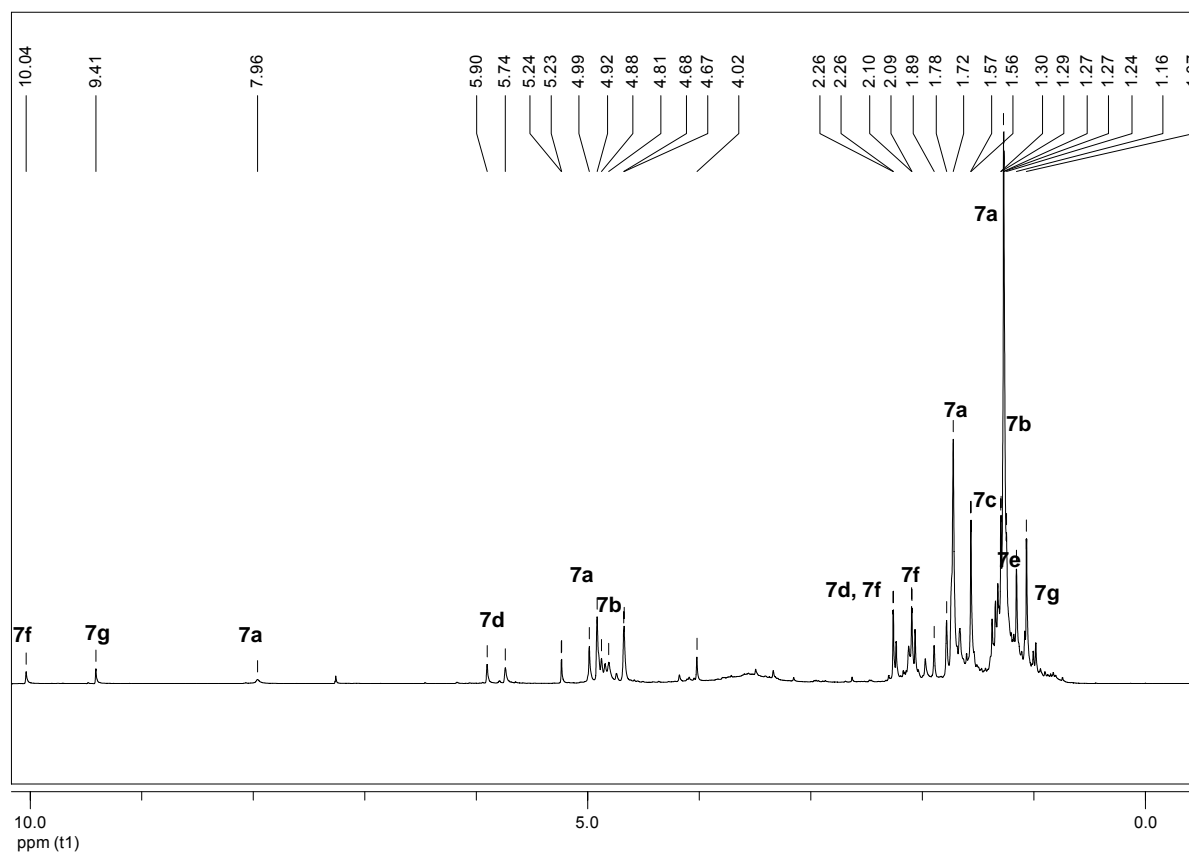


Abbildung 98 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der MesAcr<sup>+</sup>-katalysierten Photooxygenierungsprodukte von **7** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>).



**Abbildung 99**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der  $\text{MesAcridinium}^+$ -katalysierten Photooxygenierungsprodukte von **7** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

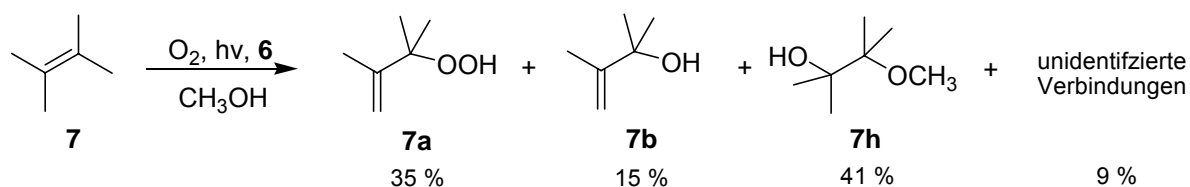
Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bei ca. 65 und 91 ppm konnten nicht zugeordnet werden, sie traten jedoch bei anderen Versuchen wieder auf (siehe Kap. 3.2.1.4.2).

**7a-7g** sind als Autoxidationsprodukte [92], als radikalische Oxidationsprodukte durch einen Übergangsmetallkomplex von **7** oder als Zersetzungsprodukte von **7a** in Gegenwart von Übergangsmetallionen [93-95] bekannt. Allerdings wurde die Bildung von Aceton und dem Epoxid **7c** auch über ein entsprechendes Dioxetan nach einer ET-Photooxygenierung in der Literatur beschrieben [96].

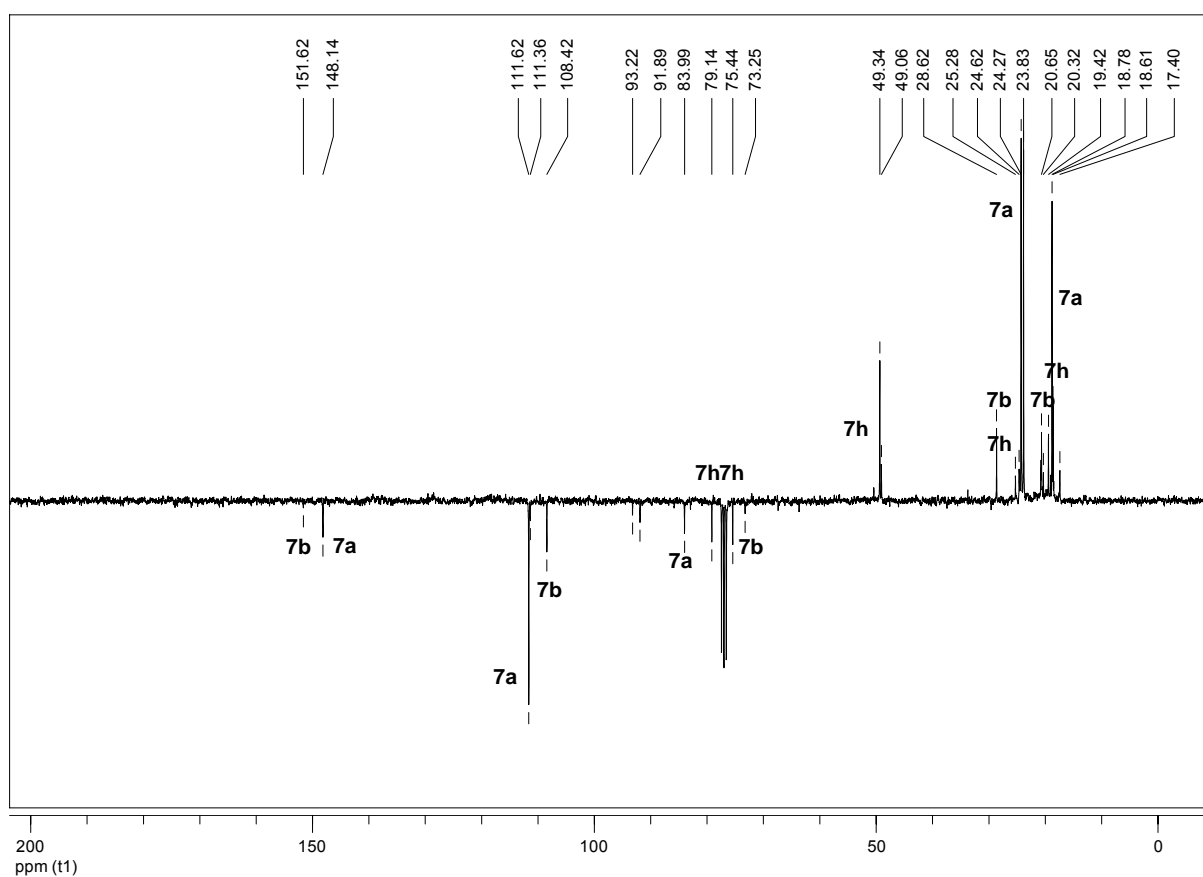
Die Nebenprodukte wurden nicht nur mit steigender Konzentration, sondern auch mit längerer Belichtungszeit verstärkt gebildet. Es ist denkbar, dass sich Radikalkationen zuerst gebildet haben und die nach einer folgenden Deprotonierung entstandenen Radikale zu weiteren sekundären Reaktionen geführt haben.

**In Methanol**

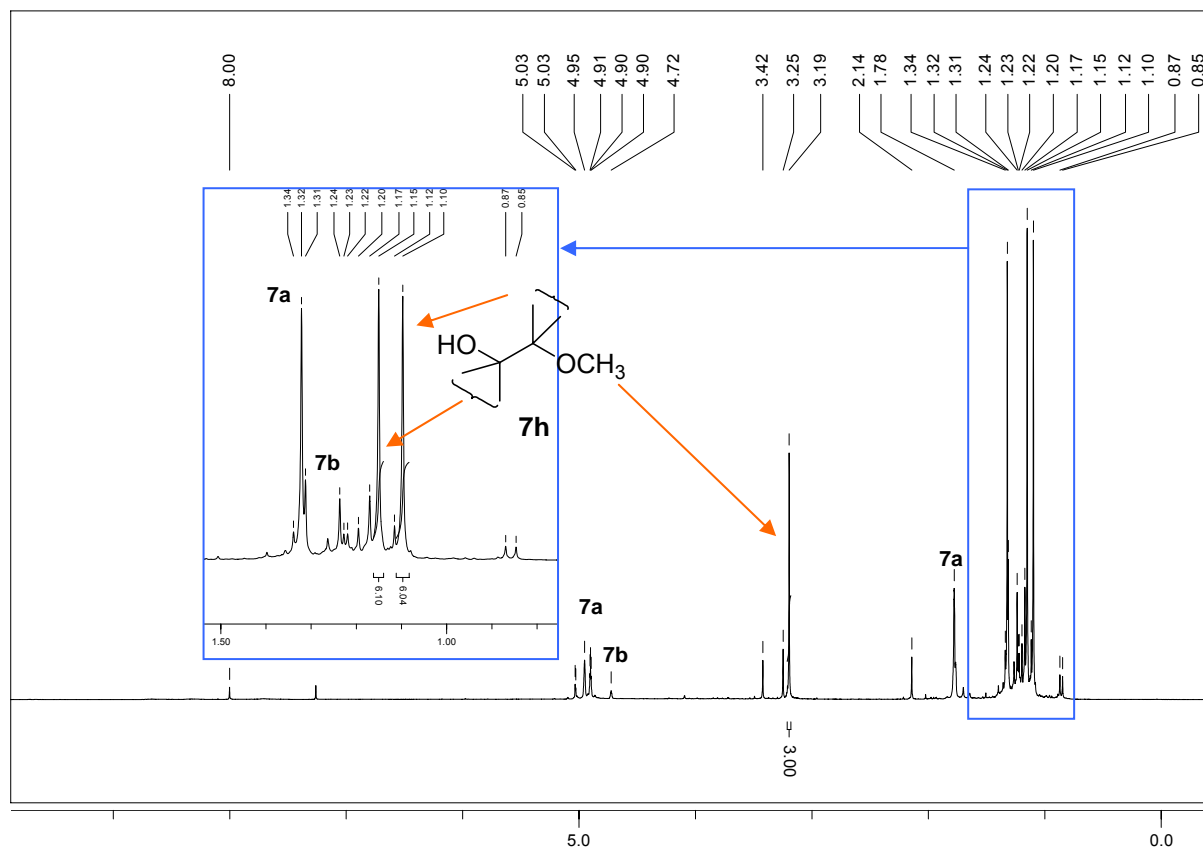
Radikalkationen können zu Radikalen deprotoniert, durch ein Nucleophil angegriffen werden oder dimerisieren. In diesem Versuch wurde Methanol als Lösungsmittel verwendet, um Radikalkationen abzufangen. Tatsächlich wurden Methanoladdukte im Gegensatz zur RB-sensibilisierten Photooxygenierung in Methanol gebildet.



**Abbildung 100** MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierungsprodukte von **7** in CH<sub>3</sub>OH.



**Abbildung 101** <sup>13</sup>C-APT-NMR-Spektrum der MesAcr<sup>+</sup>-katalysierten Photooxygenierungsprodukte von **7** in CH<sub>3</sub>OH (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>).



ppm (t1)  
**Abbildung 102**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der  $\text{MesAcR}^+$ -katalysierten Photooxygenierungsprodukte von **7** in  $\text{CH}_3\text{OH}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Die Signale bei ca. 17-25 und 50 ppm im  $^{13}\text{C-NMR}$  bzw. 0.80-1.30 und 3.00-3.50 ppm im  $^1\text{H-NMR}$  wiesen auf die Bildung von Methanoladdukten hin. Es wurde berichtet, dass die UV-Belichtung von **7** mit [97] oder ohne [98] Sensibilisator in Abwesenheit von Sauerstoff **7h** ergab. Deshalb wurde **7h** zunächst als eines der Methanoladdukte vermutet. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt das für **7h** erwartete Intensitätsverhältnis von 2:2:1 der chemisch nicht äquivalenten Protonen. Die Bildung von anderen Methanoladdukten **7i** und **7j** (Abb. 103) bei der Belichtung mit UV-Licht von **7** über ET in Abwesenheit von Sauerstoff ist ebenfalls in der Literatur beschrieben [98,99]. Allerdings konnten nur  $^1\text{H-NMR}$ -Daten für **7h-7j** in  $\text{CCl}_4$  ohne Angabe des verwendeten Spektrometers in der Literatur gefunden werden [98]. Daher waren die beobachteten NMR-Signale nicht mit Literaturdaten vergleichbar. Andererseits könnte  $^3\text{O}_2$  in Gegenwart von Sauerstoff rasch zu möglicherweise vorhandenen Radikalen addiert werden. Hier wäre dann **7k** ein mögliches Produkt, jedoch gibt es keine Literaturdaten dafür. Mattes und Farid berichteten über ein solches Methoxyhydroperoxid bei der TCA-sensibilisierten Photooxygenierung von Dimethylinden mit sichtbarem Licht [100].

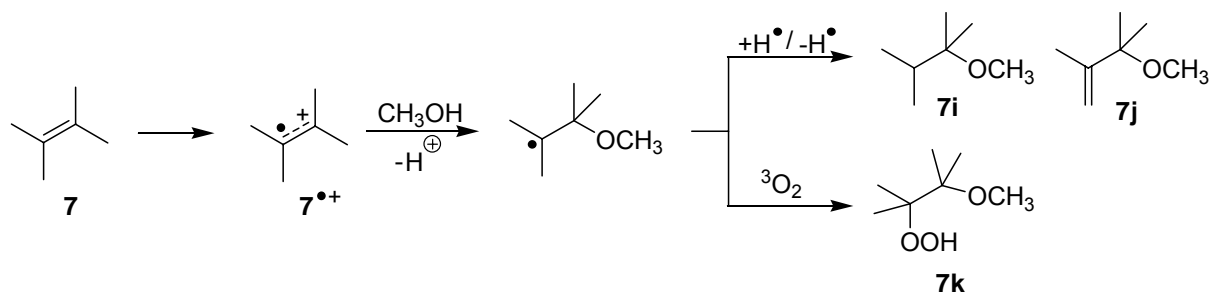


Abbildung 103 Mögliche Methanoladdukte bei der Photooxygenierung von **7** mit **6** in  $CH_3OH$ .

### 3.2.1.3.2 Photooxygenierung von Cyclohexen

#### In Acetonitril

Die Photooxygenierung von Cyclohexen (**14**) unter  $^1O_2$ -Bedingungen ergibt nur das Endprodukt **14a**. Durch die  $MesAcr^+$ -sensibilisierte Photooxygenierung von **14** in  $CH_3CN$  wurde ebenfalls nur **14a** erhalten.

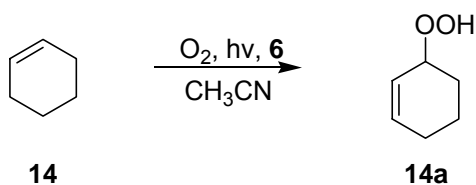


Abbildung 104  $MesAcr^+$ -sensibilisiertes Photooxygenierungsprodukt von **14** in  $CH_3CN$ .

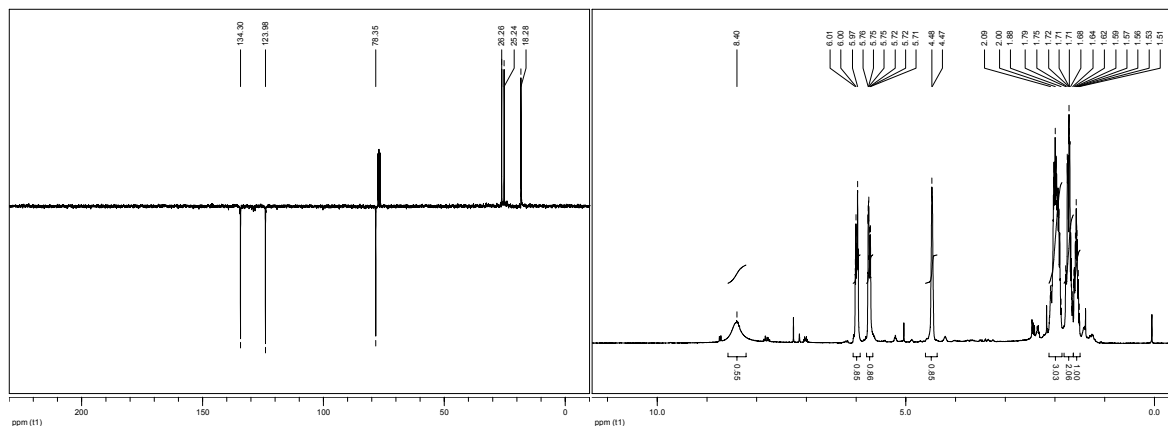
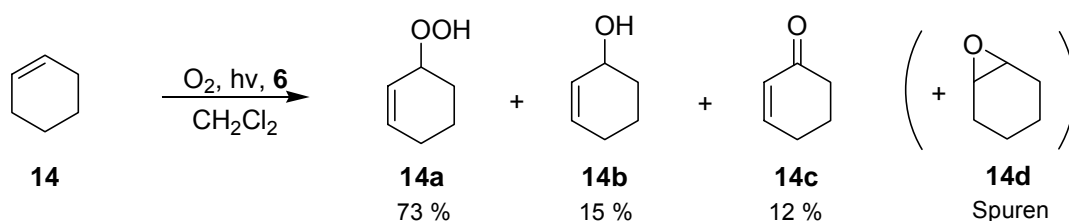


Abbildung 105  $^{13}C$ -APT- und  $^1H$ -NMR-Spektren von **14a** nach  $MesAcr^+$ -Photooxygenierungskatalyse in  $CH_3CN$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ).

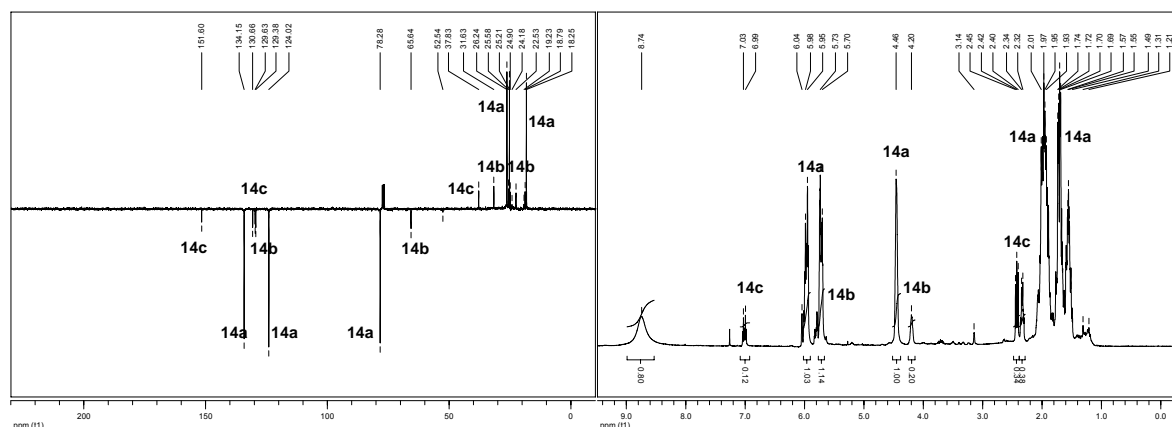


### In Dichlormethan

Nach der Photooxygenierung von **14** unter  $\text{MesAcr}^+$ -Katalyse in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde als Hauptprodukt das Hydroperoxid **14a** und als Nebenprodukte bzw. in Spuren die Verbindungen **14b-14d** erhalten. In der Literatur werden die Verbindungen **14b-14d** als radikalische Oxidationsprodukte von **14** beschrieben [101,102].



**Abbildung 106**  $\text{MesAcr}^+$ -sensibilisierte Photooxygenierungsprodukte von **14** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

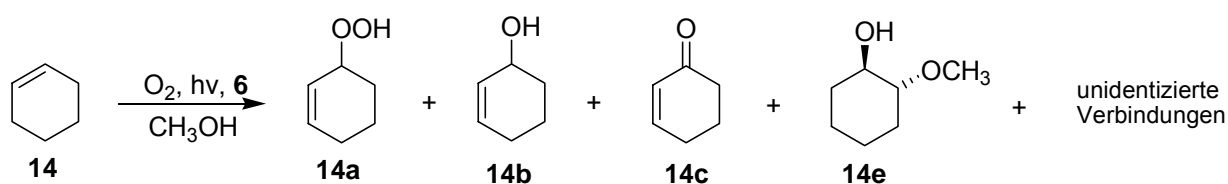


**Abbildung 107**  $^{13}\text{C}$ -APT und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der  $\text{MesAcr}^+$ -sensibilisierten Photooxygenierungsprodukte von **14** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

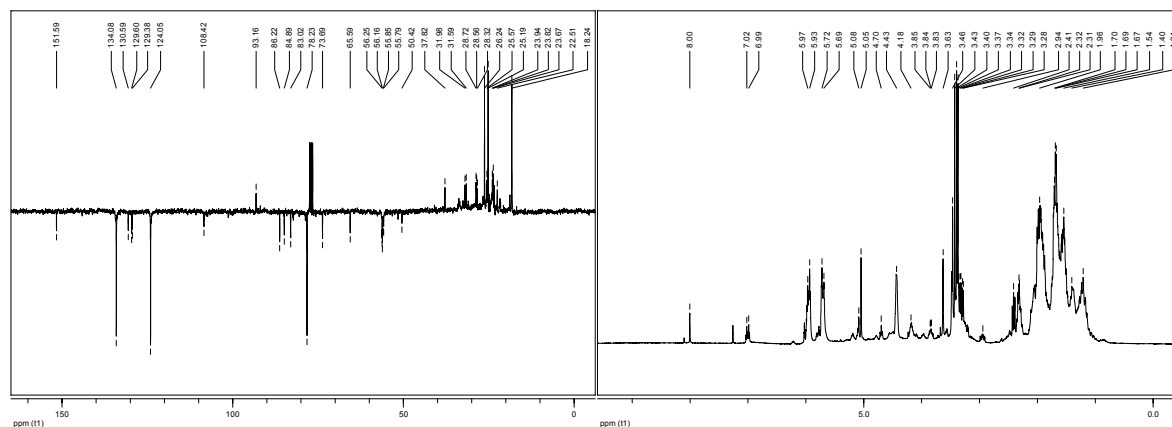
Eine ähnliche Produktbildung durch die Autoxidation [103] oder radikalische Oxidation mittels Mangan(III)porphyrin [104] bzw. Eisen(III)porphyrin [105] ist in der Literatur beschrieben.

### In Methanol

Bei der  $\text{MesAcr}^+$ -katalysierten Photooxygenierung von **14** in  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurden **14a-14c**, **14e** und weitere unidentifizierte Verbindungen gebildet.

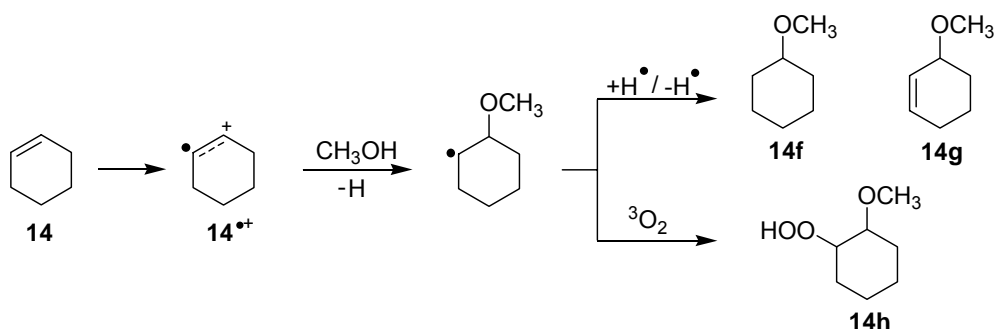


**Abbildung 108**  $\text{MesAcr}^+$ -katalysierte Photooxygenierung von **14** in  $\text{CH}_3\text{OH}$ .



**Abbildung 109**  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Photooxygenierungsprodukte von **14** mit **6** in  $\text{CH}_3\text{OH}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Konkurriert die ET-Reaktion mit der  $^1\text{O}_2$ -Reaktion, so könnten hierbei auch **14f** oder **14g** gebildet werden (Abb. 110). Die NMR-Signale für die unidentifizierten Verbindungen stimmten jedoch nicht mit Literaturdaten von **14f** oder **14g** überein. In Gegenwart von Sauerstoff könnte die Bildung von **14h** in Analogie zu der Photooxygenierung von **7** (siehe Kap. 3.2.1.3.1) denkbar sein, es gibt allerdings keine Literaturdaten dafür.

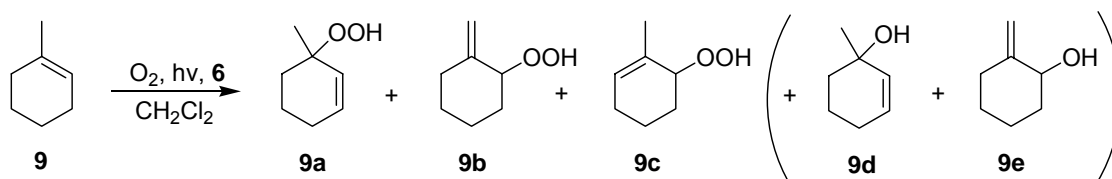


**Abbildung 110** Mögliche ET-Photooxygenierungsprodukte von **14** in  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

### 3.2.1.3.3 Photooxygenierung von 1-Methylcyclohexen

#### In Dichlormethan

Die  $\text{MesAcr}^+$ -sensibilisierte Photooxygenierung von **9** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lieferte die En-Produkte **9a-9c** als Hauptprodukte. Daneben konnte die Bildung von **9d** und **9e** durch  $^{13}\text{C}$ -NMR bestätigt werden, obwohl diese beiden Verbindungen nur in geringen Spuren vorlagen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die Signale für **9d** und **9e** aufgrund der Überlappung mit den Hauptprodukten nicht zu erkennen.



**Abbildung 111**  $\text{MesAcr}^+$ -sensibilisierte Photooxygenierung von **9** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

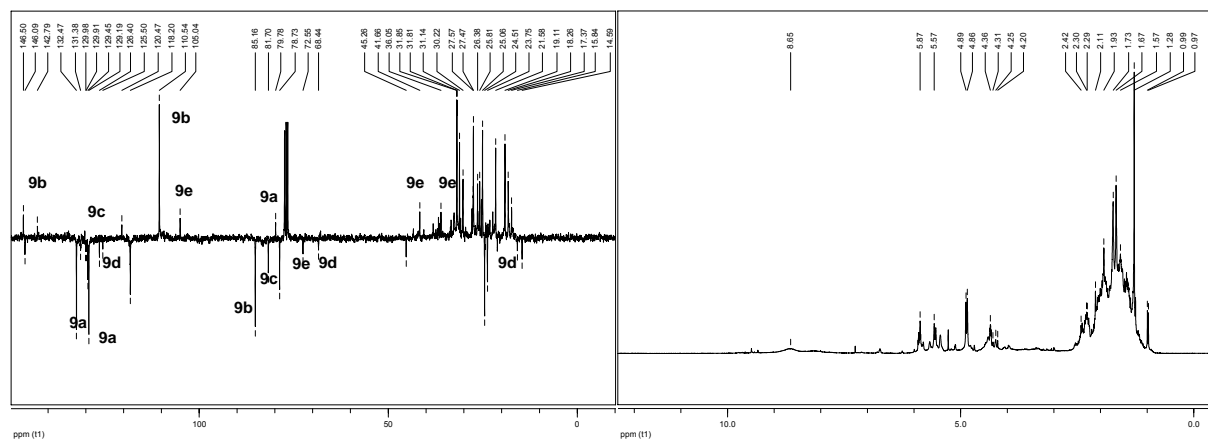


Abbildung 112  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **9a-9e** nach  $\text{MesAcr}^+$ -Photooxygenierungskatalyse in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

### In Methanol

Bei der Photooxygenierung von **9** mit  $\text{MesAcr}^+$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurden keine  $^1\text{O}_2$ -Produkte **9a-9c** erhalten. Stattdessen traten neue Verbindungen auf. Ihre NMR-Spektren sind in Abbildung 113 gezeigt, jedoch konnten die Produkte nicht identifiziert werden.

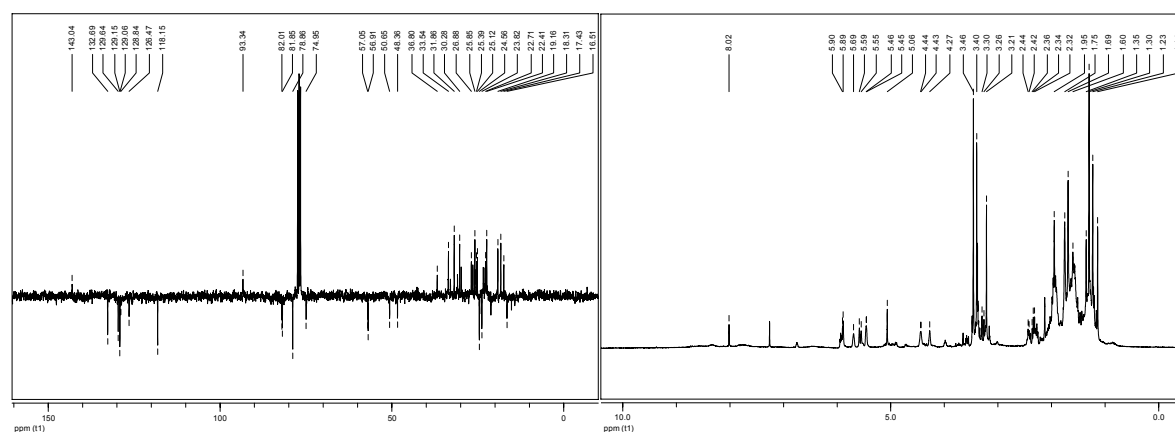


Abbildung 113  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **9a-9e** nach  $\text{MesAcr}^+$ -Photooxygenierungskatalyse in  $\text{CH}_3\text{OH}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Gassman *et al.* beschrieben eine anti-Markovnikov Addition von Alkohol an **9** in Abwesenheit von Sauerstoff über einen PET [106]. Das dabei als Hauptprodukt beschriebene Methanoladdukt **9f** wurde bei der  $\text{MesAcr}^+$ -sensibilisierten Photooxygenierung nicht nachgewiesen.

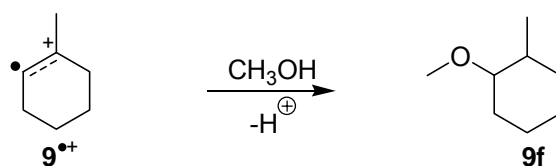


Abbildung 114 Anti-Markovnikov Addition von Methanol an Radikalkation von **9** [107].

Aufgrund der Signale bei 50-60 und 75-93 ppm im  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR wäre die Bildung von **9g** denkbar, für das es jedoch keine NMR-Literaturdaten gibt (siehe auch Kap. 3.2.1.3.1 und 3.2.1.3.2).

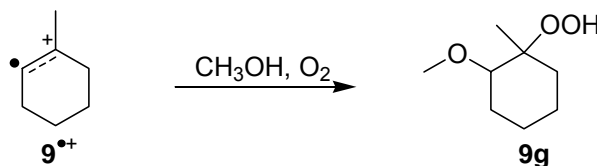


Abbildung 115 Mögliches Produkt bei der  $\text{MesAcr}^+$ -Photooxygenierungskatalyse von **9** in  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

### 3.2.1.3.4 Photooxygenierung von $\alpha$ - und $\beta$ -Pinen

#### $\alpha$ -Pinen in Acetonitril

Die  $\text{MesAcr}^+$ -katalysierte Photooxygenierung von  $\alpha$ -Pinen (**10**) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ergab zwar das  $^1\text{O}_2$ -Produkt  $\alpha$ -Pinenhydroperoxid, aber auch andere NMR-Signale wurden mit geringerer Intensität beobachtet (Abb. 116; links). Durch eine längere Belichtung wurden die Intensitäten dieser Signale größer. Ein Nebenprodukt konnte durch  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR als  $\beta$ -Pinenhydroperoxid identifiziert werden (Abb. 116; rechts). Es konnten allerdings aufgrund der Überlappung mit anderen Produkten nicht alle  $^1\text{H}$ -NMR-Signale erkannt werden.

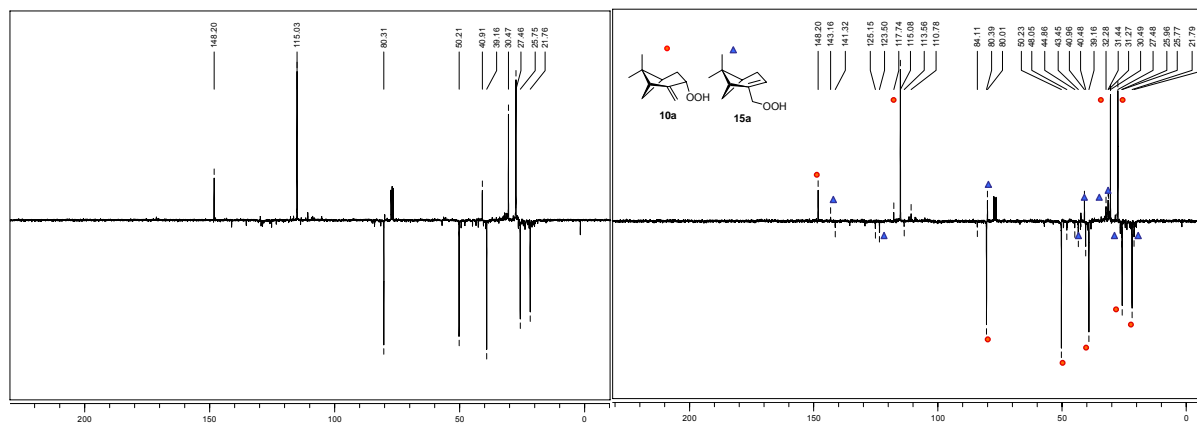
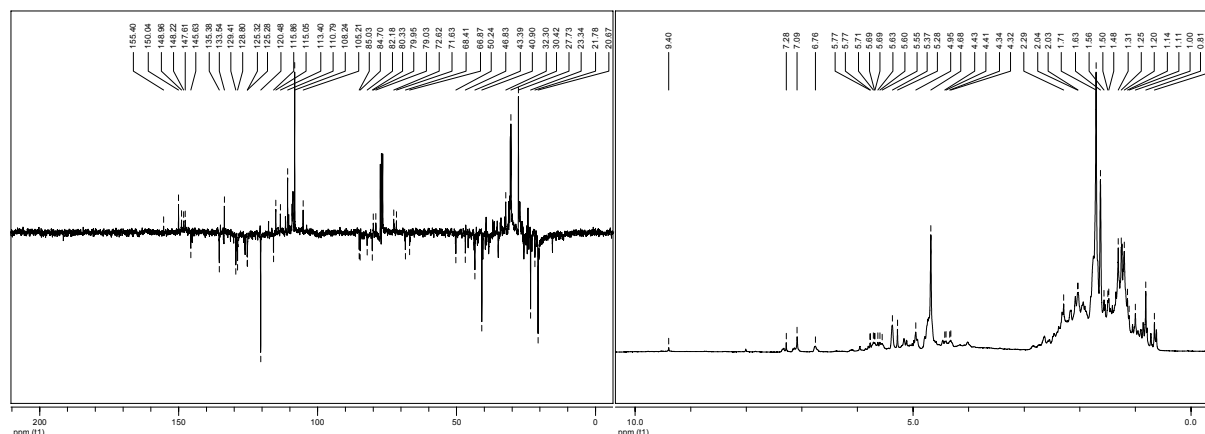


Abbildung 116  $^{13}\text{C}$ -APT und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der  $\text{MesAcr}^+$ -sensibilisierten Photooxygenierungsprodukte von **10** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  nach 24 h Belichtung (links) und 48 h Belichtung (rechts), (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

#### $\alpha$ -Pinen in Dichlormethan

In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  traten noch weitere Nebenprodukte auf, diese konnten jedoch nicht einzelnen Verbindungen zugeordnet werden.



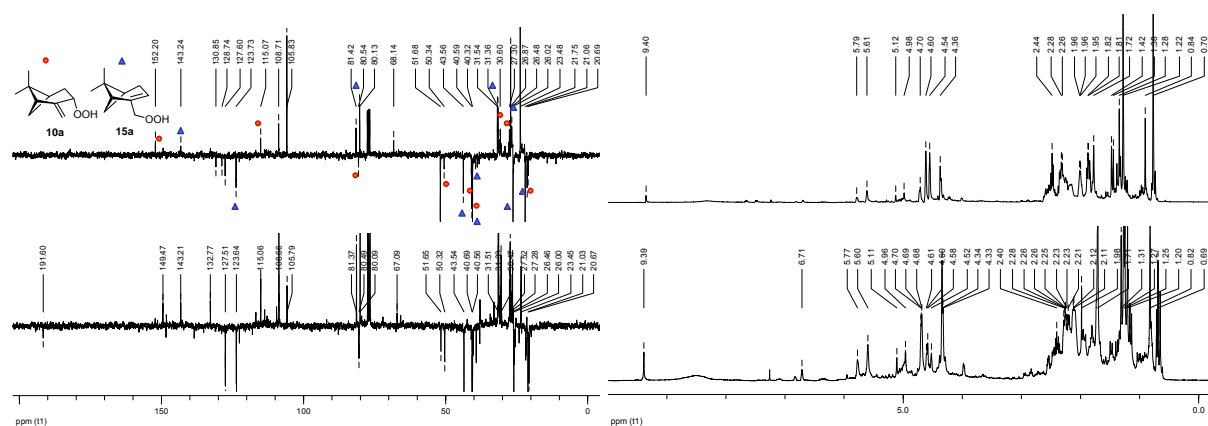
**Abbildung 117**  $^{13}\text{C}$ -APT und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der  $\text{MesAcr}^+$ -sensibilisierten Photooxygenierungsprodukte von **10** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

### $\beta$ -Pinen in Acetonitril

Die Photooxygenierung von  $\beta$ -Pinen (**15**) mit  $\text{MesAcr}^+$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  verlief so langsam, dass nach einer 60-stündigen Belichtung sowohl das En-Produkt  $\beta$ -Pinenhydroperoxid (**15a**) als auch andere Nebenprodukte erhalten wurden.

### $\beta$ -Pinen in Dichlormethan

In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden auch ähnliche NMR-Signale wie in  $\text{CH}_3\text{CN}$  beobachtet. Interessant ist, dass in beiden Lösungsmitteln (in  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\alpha$ -Pinenhydroperoxid (**10a**) nachgewiesen wurde.



**Abbildung 118**  $^{13}\text{C}$ -APT und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **15** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (oben) und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (unten) (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Die  $\alpha$ -Pinenhydroperoxidbildung bei der Photooxygenierung von  $\beta$ -Pinen könnte durch eine radikalische Oxidation oder eine Reaktion von  $\alpha$ -Pinen mit  $^1\text{O}_2$  erklärt werden, das aus  $\beta$ -Pinen durch ET und eine nachfolgende H-Abstraktion umgewandelt werden kann (Abb. 119).

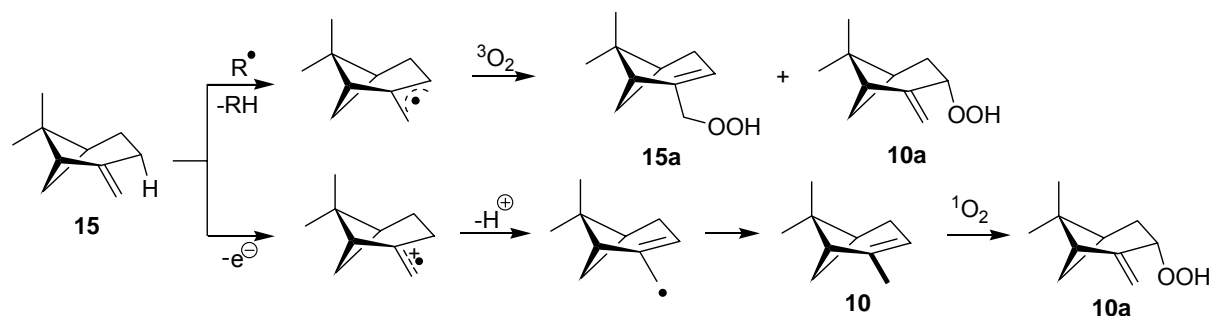


Abbildung 119 Mögliche Bildung von **10a** ausgehend von **15**.

Die Transformation zwischen **10** und **15** über radikalische Intermediate [107,108] oder über PET wurde bereits in der Literatur beschrieben [109-111].

Andere Nebenprodukte der Photooxygenierung von **10** und **15** konnten wegen der Komplexität bzw. Überlappungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale nicht identifiziert werden. Allerdings deuten die charakteristischen  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Signale mit Kopplungskonstanten auf die Bildung von Myrtenal oder Pinocarveol hin, welches bei der Oxidation von **10** und **15** häufig auftritt.



Abbildung 120 Myrtenal und Pinocarveol.

Andererseits sind Radikalkationen von **10** und **15** empfindlich für eine Cyclobutan-Ringöffnung [110-112] und das entsprechende offenkettige Terpinengerüst könnte dann weitere sekundäre Reaktionen eingehen (Abb. 121).

Die unidentifizierten Nebenprodukte der Photooxygenierung von **10** und **15** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  könnten solche offenkettige Photooxidationsprodukte sein.

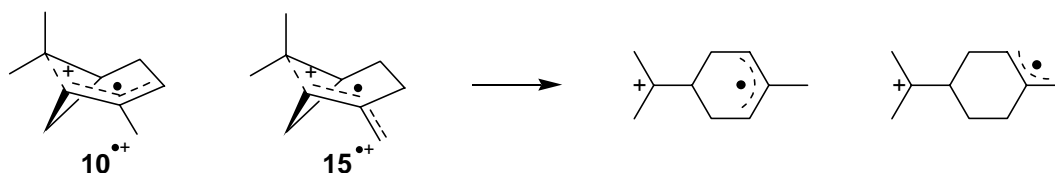
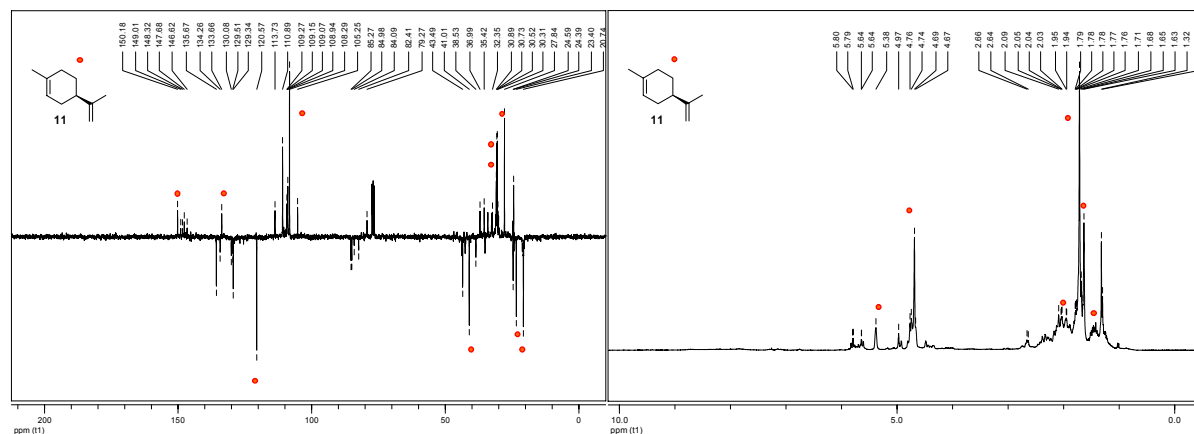


Abbildung 121 Ringöffnung von Radikalkationen von **10** und **15**.

Die durch DCA sensibilisierte Photooxygenierung von **10** wurde von Tung [113-115] und Arnold [110] beschrieben. Dabei erhielten sie Pinocarveol, Myrtenal und unterschiedliche Nebenprodukte, es bildeten sich jedoch keine En-Produkte. Arnold schloss die Bildung von Radikalkationen über ET aus, da das Bicyclo[3.1.1]-Gerüst intakt blieb.

### 3.2.1.3.5 Photooxygenierung von *R*-(+)-Limonen

Bei der  $\text{MesAcr}^+$ -katalysierten Photooxygenierung von Limonen (**11**) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergaben sich die typische En-Produkte **11a-11f** (siehe Kap. 3.2.1.1.5). Der Umsatz betrug nach einer 48-stündigen Belichtung nur 34 % (Abb. 122), während in  $\text{CH}_3\text{CN}$  **11** nach 24-stündiger Belichtung vollständig zu den entsprechenden Hydroperoxiden reagierte. Dies könnte ein Hinweis auf die Konkurrenz zwischen  $^1\text{O}_2$ - und ET-Prozessen sein.

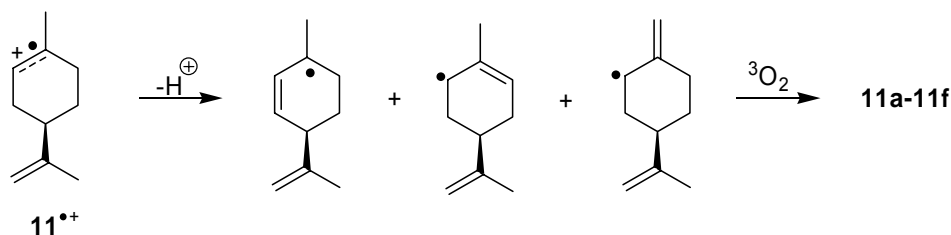


**Abbildung 122**  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **11a-11f** nach  $\text{MesAcr}^+$ -Photooxygenierungskatalyse (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Die Oxidation von **11** über PET ist in der Literatur wenig studiert worden. Ramamurthy *et al.* berichteten in einer Arbeit über die Photooxygenierung von **11** in Zeolithen. Dabei bildeten sich nur die exocyclischen Allylhydroperoxide **11e** und **11f**. Ein genauer Mechanismus dafür wurde allerdings nicht beschrieben [116].

Es war auffällig, dass nur die Belichtung von Limonen mit  $\text{MesAcr}^+$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  keine PET-Produkte neben En-Produkten lieferte. Dies könnte wie folgt erklärt werden:

- Im Gegensatz zu einer Ringöffnung des Radikalkations von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen scheint eine Umwandlung des Limonen-Radikalkations durch einen Ringschluss in ein Pinengerüst unwahrscheinlich zu sein.
- Werden die Erzeugung von  $11^{*\cdot}$  und eine folgende Deprotonierung angenommen, so könnten die entstandenen Radikale mit  $^3\text{O}_2$  zu **11a-11f** reagieren, welche nicht von En-Produkten zu unterscheiden sind (Abb. 123).



**Abbildung 123** Vermutete Photooxygenierungsprodukte von **11** mit  $\text{MesAcr}^+$  über ET.

3.2.1.3.6 Photooxygenierung von  $\alpha$ -Terpinen

$\alpha$ -Terpinen (**16**) ist ein klassisches 1,3-Dien, das unter  $^1\text{O}_2$ -Photooxygenierungsbedingungen über eine [4+2]-Cycloaddition zum Endoperoxid Askaridol (**16a**) reagiert.

**16** zeigte allerdings je nach Sensibilisator und Lösungsmittel eine deutlich unterschiedliche Produktbildung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 aufgelistet.

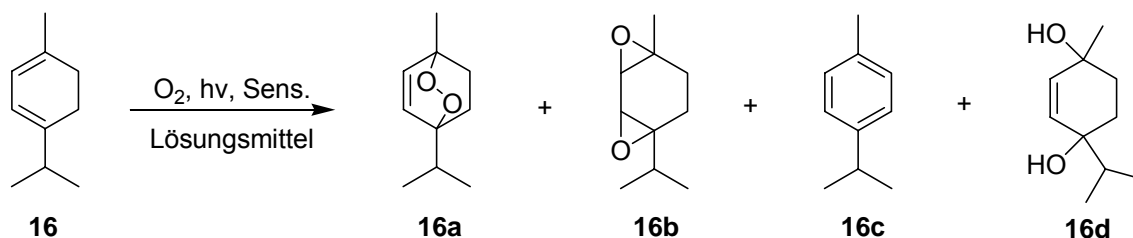


Abbildung 124 RB- bzw.  $\text{MesAcr}^+$ -Photooxygenierungskatalyse von **16**.

Tabelle 17 Photooxygenierung von **16** unter verschiedenen Bedingungen.

Sensibilisator	Lösungsmittel	Produktverhältnis (%)		
		<b>16a</b>	<b>16b</b>	<b>16c</b>
RB	$\text{CH}_3\text{CN}$	83	17	Spuren
<b>6</b>	$\text{CH}_3\text{CN}$	53	15	32
<b>6</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-	-	> 95
<b>6</b>	$\text{CH}_3\text{OH}$	<b>16d</b> + unidentifizierte Produkte		

Die Bildung von *p*-Cymol (**16c**) ausgehend von **16** könnte nur durch Erzeugung von einem Radikalkation, eine nachfolgende Deprotonierung und H-Abstraktion erklärt werden. Andere Arbeitsgruppen kommen zum gleichen Ergebnis; die Belichtung von **16** mit Naphthalendiimid [117] oder DCA [118] in Gegenwart von Sauerstoff oder mit 1,4-Dicyanobenzol in Abwesenheit von Sauerstoff [119] über einen ET-Prozess ergibt lediglich **16c**.

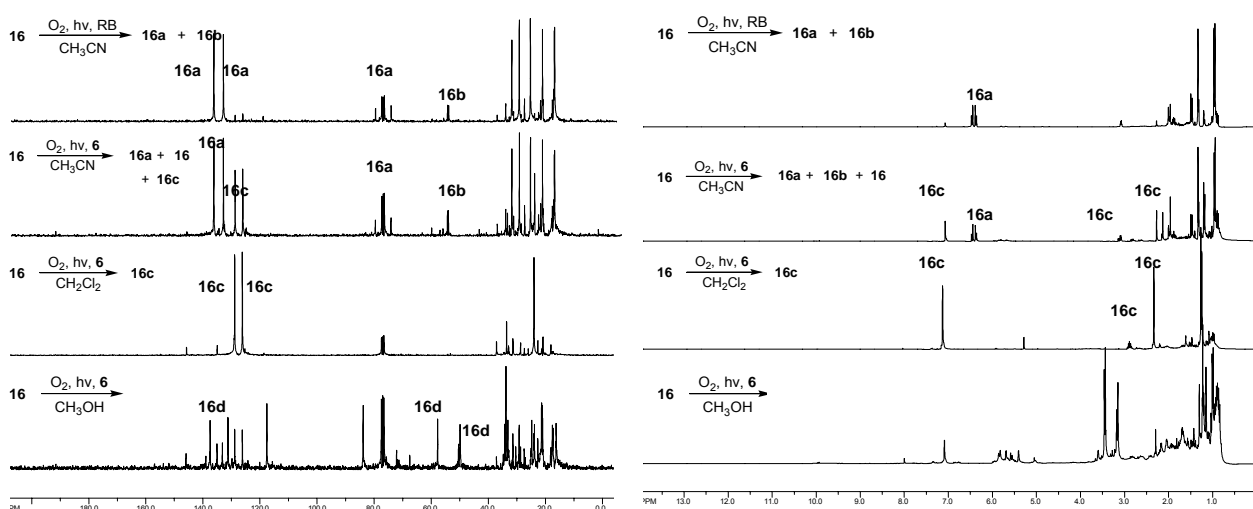
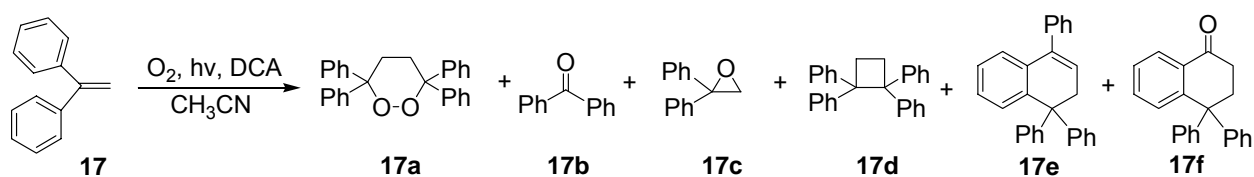


Abbildung 125  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **16a-16d** nach RB- bzw.  $\text{MesAcr}^+$ -Photooxygenierungskatalyse in verschiedenen Lösungsmitteln (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).



### 3.2.1.3.7 Photooxygenierung von 1,1-Diphenylethylen

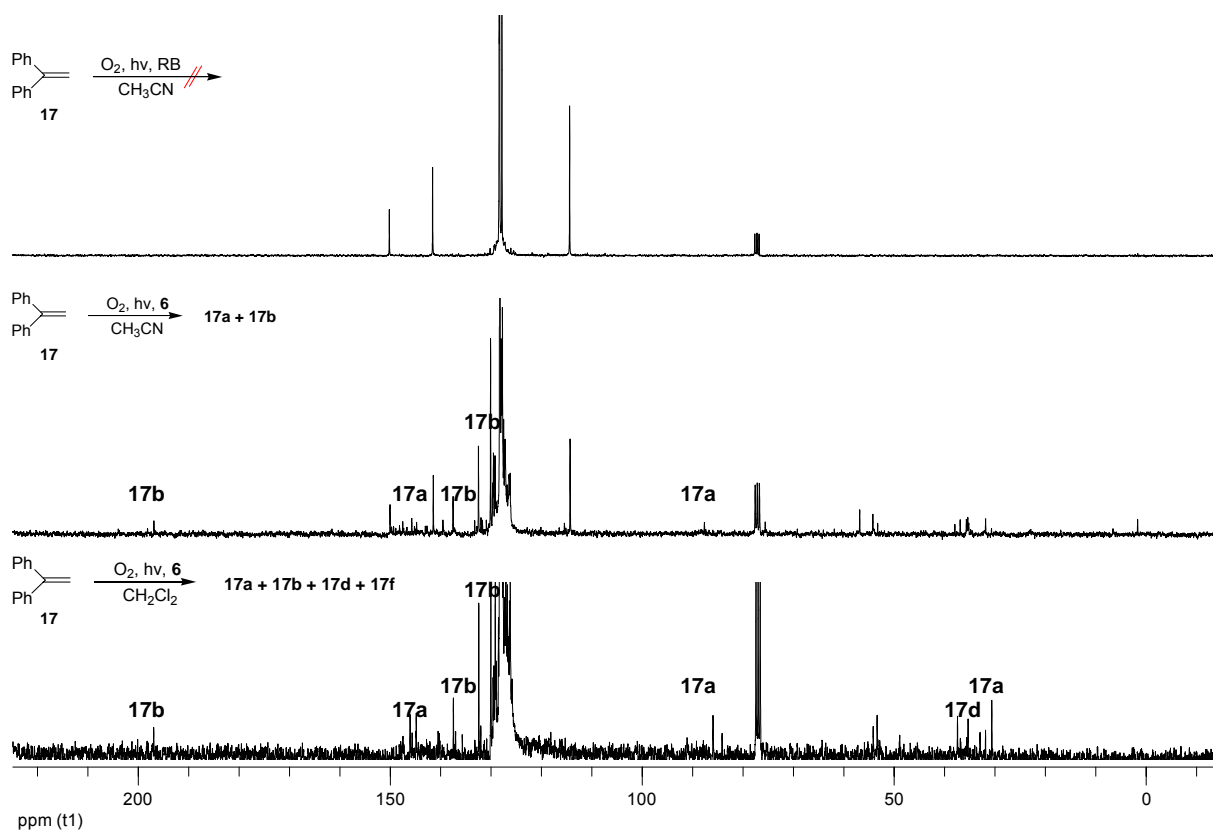
Die  $^1\text{O}_2$ -Reaktion von 1,1-Diphenylethylen (**17**) ist nicht berichtet worden. Da **17** kein allylständiges Wasserstoffatom besitzt, kann **17** nicht mit  $^1\text{O}_2$  zu einem En-Produkt reagieren. **17** dient auch nicht als ein 1,3-Dien zur Cycloaddition mit  $^1\text{O}_2$ . Allerdings wurde die Photooxidation von **17** mit elektronenarmen Farbstoffen wie DCA [120-122] oder 10-Methylacridiniumsalzen [123,124] in der Literatur beschrieben. Dabei wurden unterschiedliche Photooxidationsprodukte in Abhängigkeit von den genauen Bedingungen gebildet. Ein Ergebnis davon ist in Abbildung 126 dargestellt [123].



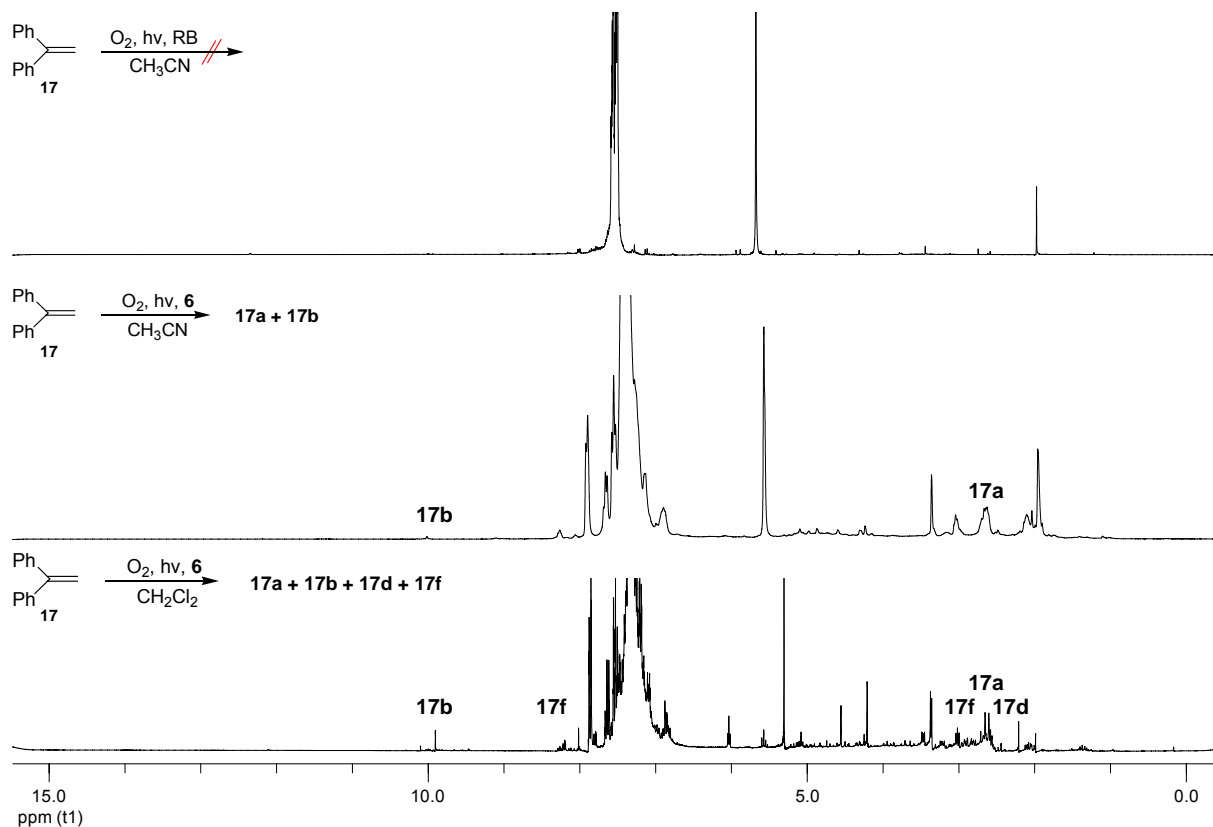
**Abbildung 126** DCA-sensibilisierte Photooxidationsprodukte von **17** [123].

Als Mechanismus dieser Photooxidation wurde ein ET-Prozess vorgeschlagen; die Reaktion läuft nicht über  $^1\text{O}_2$ , sondern über  $\text{O}_2^{\bullet -}$  bzw. nachfolgend gebildete Radikale.

Eine Lösung von **17** wurde unter verschiedenen Bedingungen belichtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 127 und 128 gezeigt. Bei der  $\text{MesAcr}^+$ -sensibilisierten Photooxygenierung in  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde die Bildung von **17a** und **17b** durch  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR bestätigt. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dagegen bildeten sich **17a**, **17b**, **17d** und **17f**. Dieses Ergebnis der Reaktion in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist identisch mit dem der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung in  $\text{CH}_3\text{CN}$  von Gollnick [121]. Hierbei wurde ein umgekehrter Lösungsmittelleffekt wie bei Photooxygenierungsversuchen mit den Naphthalinderivaten **12** und **13** beobachtet.



**Abbildung 127** <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **17** unter verschiedenen Bedingungen (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>).



**Abbildung 128** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **17** unter verschiedenen Bedingungen (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

### 3.2.1.3.8 Photooxygenierung von trisubstituierten Olefinen

Neben den oben beschriebenen Substraten wurden trisubstituierte Olefine wie 2-Methyl-2-penten oder 1,4,4-Trimethyl-2-penten mit **MesAcr**<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>OH photooxygeniert. Während lediglich En-Produkte in CH<sub>3</sub>CN gebildet wurden, bildeten sich entsprechende Allylalkole in Spuren neben den En-Produkten in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die in CH<sub>3</sub>OH erhaltenen Produkte konnten nicht identifiziert werden.

Durch die in Kapitel 3.2.1.2 und 3.2.1.3 beschriebenen Experimente konnte sichergestellt werden, dass **MesAcr**<sup>+</sup> ein dualer Photokatalysator ist. Das Lösungsmittel spielt dabei eine signifikante Rolle. Substrate, die mit <sup>1</sup>O<sub>2</sub> reagieren können, zeigten in CH<sub>3</sub>CN eine klare Tendenz in Zusammenhang mit ihren Oxidationspotentialen; bei Substraten mit einem Oxidationspotential von  $\geq 1.50$  V vs. SCE besitzen (**7-11**) dient **MesAcr**<sup>+</sup> als reiner <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Sensibilisator. Im Vergleich dazu konnten bei leichter oxidierbaren Substraten (**12** und **16**) sowohl <sup>1</sup>O<sub>2</sub>- als auch PET-Produkte erhalten werden. Die Substrate wie **13** und **17**, die keine <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Reaktion eingehen, können durch **MesAcr**<sup>+</sup> über ET photooxidiert werden. Allerdings führt die Photooxygenierung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu einem höheren Umsatz der PET-Produkte als in CH<sub>3</sub>CN.

In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konkurrieren bei allen untersuchten Substraten (**11-17**) Typ I oder Typ III mit Typ II (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Photooxygenierung) unabhängig von Oxidationspotential. Jedoch wird der Anteil der Typ I oder Typ III-Produkte mit sinkendem Oxidationspotential erhöht. Beispielsweise konnte ein hoher Umsatz für die ET-Reaktion beim 1,4-Dimethylnaphthalin (**12**, E<sub>ox</sub> = 1.05 V vs. SCE) und  $\alpha$ -Terpinen (**16**, E<sub>ox</sub> = 1.30 V vs. SCE) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erreicht werden.

Die **MesAcr**<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierungsprodukte in CH<sub>3</sub>OH konnten nicht vollständig identifiziert werden. Bei diesen Versuchen kann jedoch die Bildung von Methanoladdukten in mäßigem Umfang postuliert werden, welche vermutlich durch nucleophile Addition von Methanol an Radikalkationen oder primär entstandene Epoxide gebildet werden.

### 3.2.1.4 Mechanistische Überlegungen

9,10-Dicyanoanthracen (DCA) ist ebenfalls als ein dualer Photokatalysator beschrieben. **MesAcr**<sup>+</sup> hat jedoch zusätzliche interessante Aspekte:

- (a) **MesAcr**<sup>+</sup> zeigte umgekehrte Lösungsmittelleffekte im Vergleich zu DCA.  
 (b) Bei DCA- oder anderen Farbstoff-sensibilisierten Photooxygenierungen in CH<sub>3</sub>OH wurden bisher keine Methanoladdukte an einfache Olefine beobachtet.

Daher wurden zusätzliche Versuche mit 2,3-Dimethyl-2-buten (**7**) zur Untersuchung des Mechanismus durchgeführt.

#### 3.2.1.4.1 MB-sensibilisierte Photooxygenierung

Methylenblau (MB) ist ein <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Sensibilisator, geht aber zum Teil auch ET-Reaktionen ein [9,125]. Eine CDCl<sub>3</sub>-Lösung von **7** und MB wurde in einem NMR-Röhrchen photooxygeniert. Dabei wurden die Produkte **7a**, **7b** und **7c** erhalten. Dieses Ergebnis ist identisch mit der **MesAcr**<sup>+</sup>-sensibilisierten Photooxygenierung in CDCl<sub>3</sub>. Allerdings konnten alle Signale für **7a-7c** nur bei einer relativ hohen Substratkonzentration von 1.0 M detektiert werden. Im Gegensatz dazu lieferte die **MesAcr**<sup>+</sup>-Photooxygenierungskatalyse vergleichbare Ergebnisse bereits bei 0.1 M Lösung von **7** (siehe Kap. 3.2.1.2).

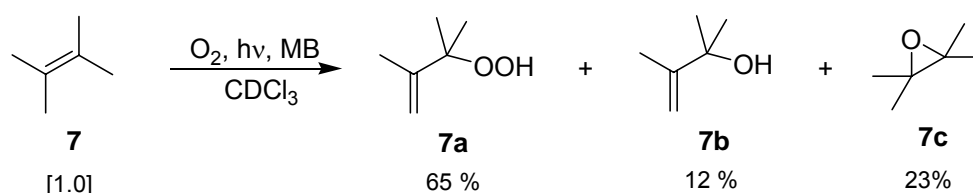


Abbildung 129 MB-sensibilisierte Photooxygenierung von **7**.

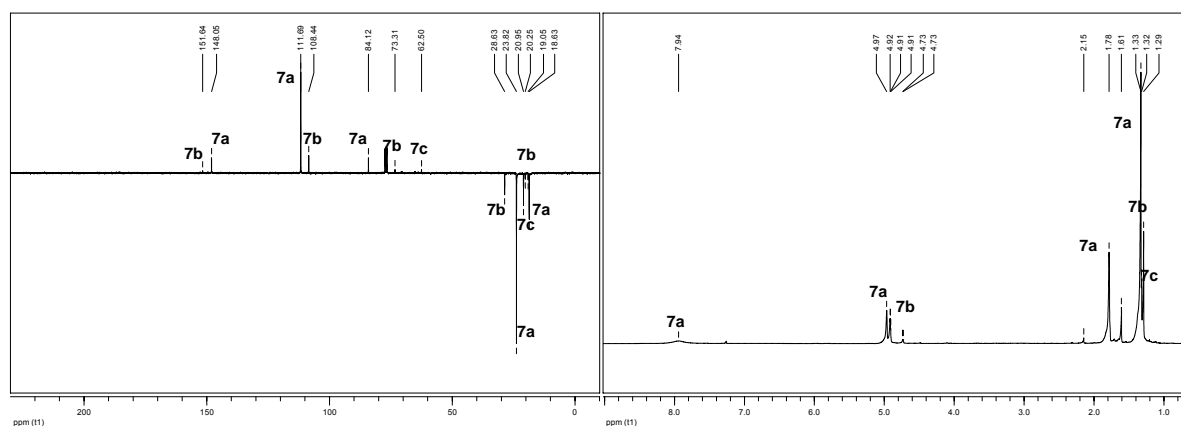


Abbildung 130 <sup>13</sup>C-APT- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **7a-7c** nach MB-sensibilisierter Photooxygenierung in CDCl<sub>3</sub> (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

### 3.2.1.4.2 Zersetzung von 3-Hydroperoxy-2,3-dimethyl-1-buten durch Fe(III)TPPCL

Radikalische Zersetzungen von Hydroperoxiden durch Metallkomplexe wurden in der Literatur beschrieben [95,126].

3-Hydroperoxy-2,3-dimethyl-1-buten (**7a**) wurde durch eine RB-sensibilisierte Photooxygenierung von **7** dargestellt und säulenchromatographisch aufgereinigt. Das gereinigte Allylhydroperoxid **7a** wurde mit 2 mol% Fe(III)TPPCL umgesetzt und bei RT in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gerührt. In NMR-Spektren der so erhaltenen Produkte wurden fast alle Signale der durch MesAcr<sup>+</sup> sensibilisierten Photooxygenierungsprodukte in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> beobachtet (Vgl. Abb. 131 mit Abb. 98 und 99 in Kap. 3.2.1.3.1)

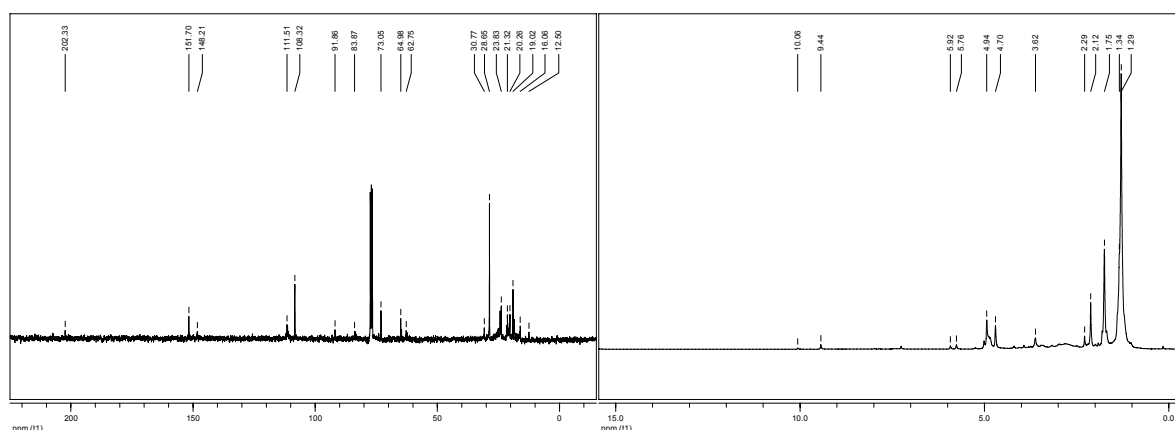


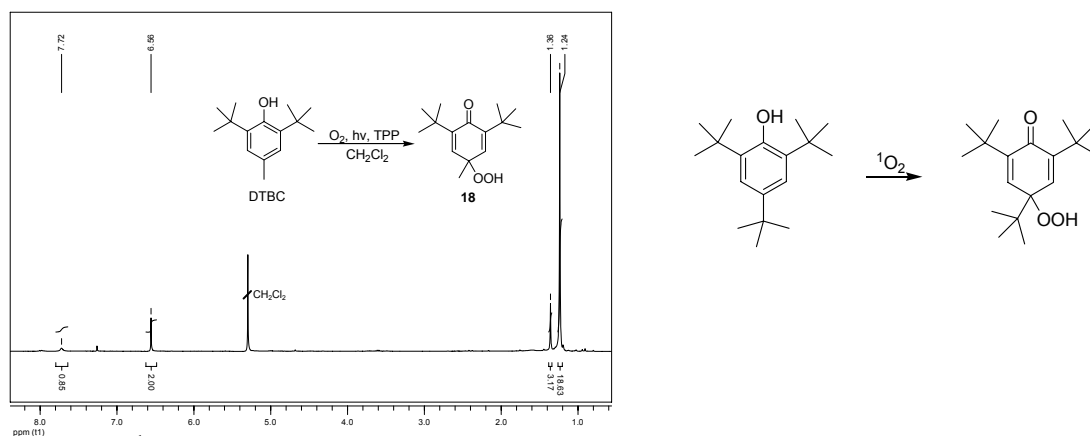
Abbildung 131 <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Zerfallsprodukte von **7a** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Der Unterschied ist, dass bei Verwendung von Fe(III)TPPCL das Hydroperoxid **7a** fast vollständig in **7b** und andere Verbindungen umgewandelt oder zerfallen ist. Bei der MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierten Photooxygenierung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> war das Hauptprodukt **7a**. Die anderen Verbindungen traten als Nebenprodukte auf. Das gereinigte Hydroperoxid **7a** wurde mit MesAcr<sup>+</sup> im Dunklen oder im belichteten Zustand gerührt. Bei beiden Varianten fand jedoch keine weitere Reaktion von **7a** statt. Dies bedeutet, dass sich **7b** und die anderen Verbindungen nicht ausgehend von **7a**, sondern über andere Wege bilden müssen. Es konnte daher festgestellt werden, dass die MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierten Photooxygenierung hauptsächlich über Energietransfer verläuft und andere Prozesse wie z. B. ET-Prozess oder Radikalreaktion als Nebenreaktionen mit <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Photooxygenierung konkurrieren.

### 3.2.1.4.3 Effekt von Additiven wie DABCO oder DTBC

Es wurde versucht, mittels DABCO oder DTBC den Photooxygenierungstyp festzustellen und zwischen der  $^1\text{O}_2$ -Reaktion und der Radikalkettenreaktion zu unterscheiden. Hierbei wurde DABCO als physikalischer  $^1\text{O}_2$ -Quencher und DTBC als Radikalfänger verwendet. Die Versuche zeigten jedoch nicht die zu erwartenden Ergebnisse.

In der analytischen Belichtungsapparatur konnte keine Sauerstoffaufnahme bei der Belichtung mit einem Farbstoff in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{OH}$  registriert werden. Der Effekt der Zugabe von DABCO oder DTBC auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie Sauerstoffverbrauch konnte daher nicht untersucht werden. Als Alternative wurden die Photooxygenierungen in einem Tauschschacht unter Zugabe von DABCO oder DTBC durchgeführt und die Produkte mit der Photooxygenierungsprodukte ohne Additive verglichen. Dabei wurden jedoch inkonsistente Ergebnisse erhalten. Das  $^1\text{O}_2$ -Produkt **7a** wurde bei der RB- oder TPP-sensibilisierten Photooxygenierung in Gegenwart von DABCO, die als Kontrollreaktion durchgeführt wurde, in Ausbeuten von 70 % entsprechend den Experimenten ohne DABCO erhalten. Außerdem reagierte DTBC unter Standardbedingung (TPP/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) mit Sauerstoff zu einem Hydroperoxycyclohexadienon **18** (Abb. 132). Eine ähnliche Reaktion von Tri-*t*-Butylphenol mit  $^1\text{O}_2$  zu 2,4,6-Tri-*t*-butyl-4-hydroperoxy-2,5-cyclohexadienon ist in der Dissertation von Schnatterer beschrieben [127].



**Abbildung 132**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts von DTBC mit  $\text{O}_2$  (links, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) und ähnliche Reaktion in der Arbeit von Schnatterer (rechts).

Aufgrund dieser Ergebnisse konnte DABCO oder DTBC nicht zur genaueren mechanistischen Interpretation verwendet werden.

### 3.2.1.4.4 Belichtung mit $\text{MesAcr}^+$ in Abwesenheit von Sauerstoff

2,3-Dimethyl-2-buten (**7**) [ $10^{-1}$ ] wurde mit  $\text{MesAcr}^+$  [ $10^{-3}$ ] in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  in Abwesenheit von  $\text{O}_2$  belichtet, um zu untersuchen, ob überhaupt ein Elektronentransfer zwischen dem Sensibilisator  $\text{MesAcr}^+$  und dem Olefin **7** stattfindet. Zum Ausschluss von  $\text{O}_2$  wurde  $\text{N}_2$  vor und während der Belichtung durch die Reaktionslösung geleitet.

Der Charge-Transfer-Zustand von  $\text{MesAcr}^+$  wurde von den beiden konkurrierenden Autoren Fukuzumi und Verhoeven nachgewiesen. Dann gäbe es in Abwesenheit von  $\text{O}_2$  nur drei Möglichkeiten für ET zwischen  $\text{MesAcr}^+$  und **7**, abgesehen von einem intramolekularen Rückelektronentransfer in  $\text{MesAcr}^+$ ; **7** gibt ein Elektron zu  $^1\text{LE}^*$ -,  $^1\text{CT}^*$ - oder  $^3\text{LE}^*$ -Zustand des  $\text{MesAcr}^+$  ab. In allen Fällen würden ein Acridinylradikal und ein Radikalkation  $7^{+\bullet}$  entstehen (Abb. 133).

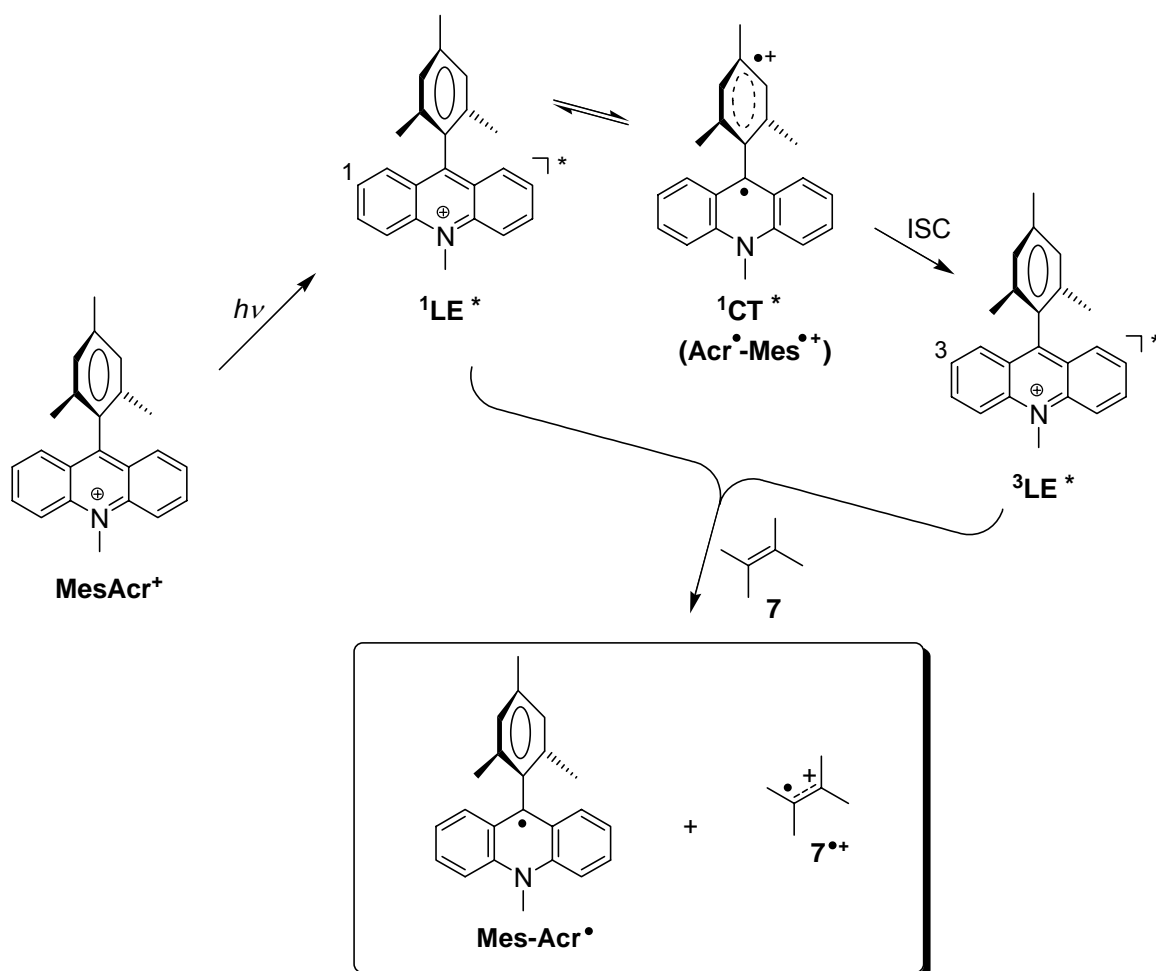
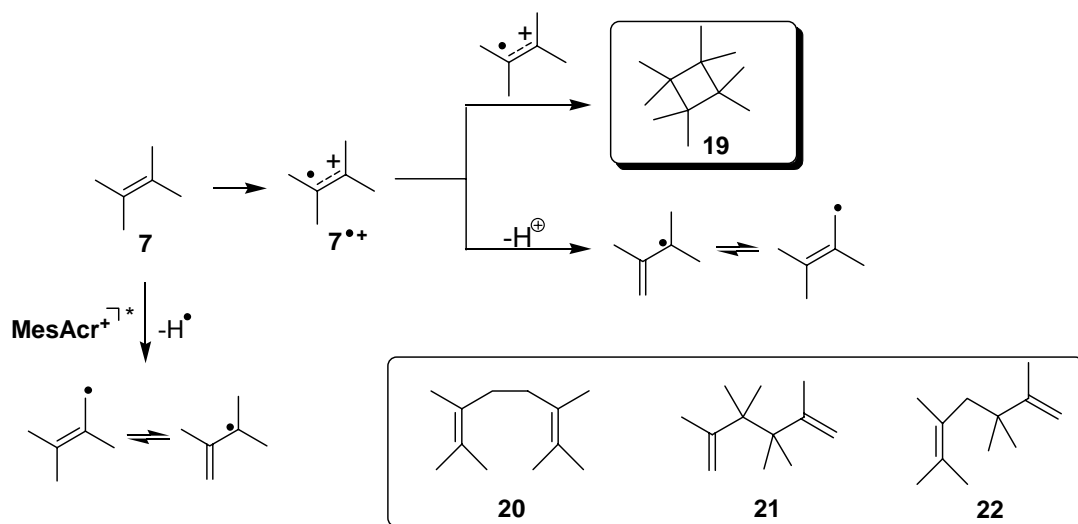


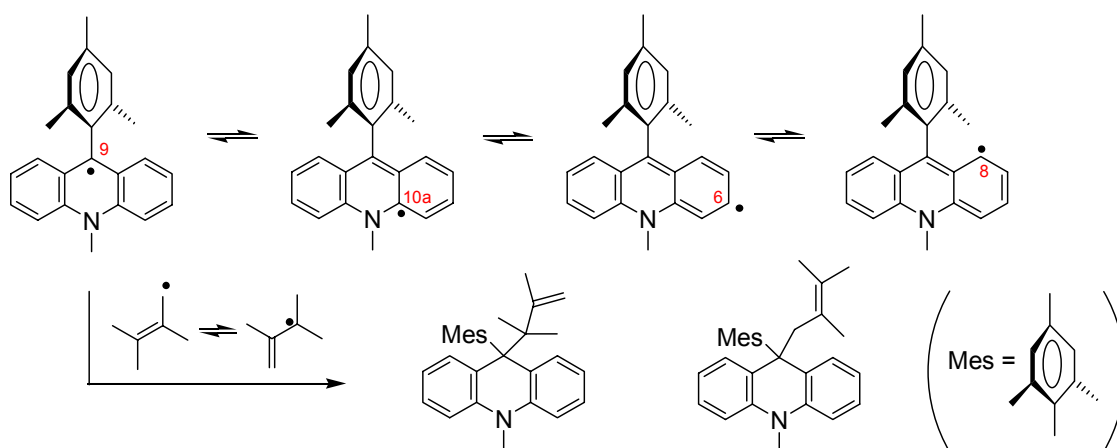
Abbildung 133 Elektronentransfer vom Olefin **7** auf  $\text{MesAcr}^+$ .



**Abbildung 134** Dimerisierung von  $7^{•+}$  und folgende Reaktionen.

Das Radikalkation  $7^{•+}$  kann dann zu Octamethylcyclobutan (**19**) dimerisieren oder durch eine folgende Deprotonierung Radikale von **7** bilden. Letztere würden auch dadurch entstehen, dass der angeregte Zustand des  $MesAcr^{+*}$  ein Wasserstoffatom von **7** abstrahiert. Unter Dimerisierung der Radikale könnten die Dimerisierungsprodukte **20-22** neben **19** gebildet werden (Abb. 134). Die Bildung von **19-22** bei UV-Belichtung von **7** mit Benzonnitril [128] oder 9-Cyanophenanthrene [97] ist in der Literatur beschrieben.

Noch weitere Möglichkeit wäre, dass Radikale von **7** an Acridinylradikale addiert werden (Abb. 135). Eine Addition des Alkenylradikals an C9 vom Sensibilisator ( $MesAcr^{+}$ ) wäre auch denkbar, da die Mesitylgruppe zum Acridinyl-Teil orthogonal steht.

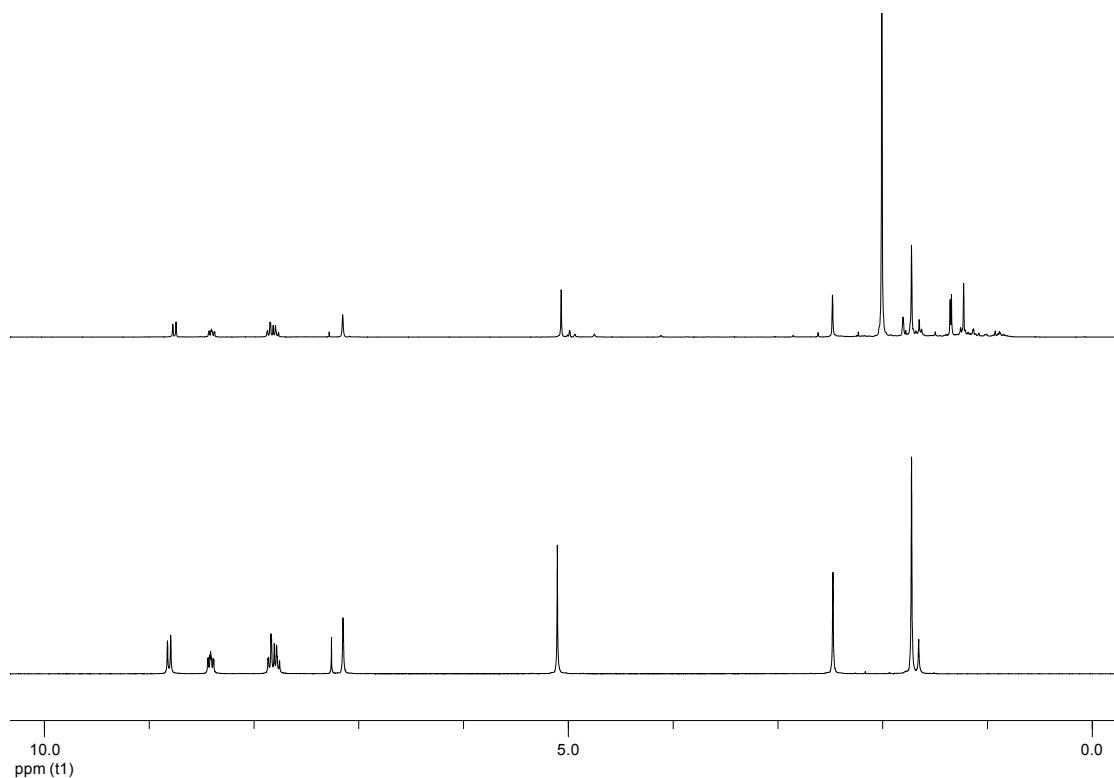


**Abbildung 135** Kopplungsprodukte aus Acridinylradikalen und Substrat (**7**)-Radikalen.

Ähnliche Addukte von **7** durch Belichtung an Sensibilisatoren wie 10-Methylacridiniumsalz [129], 9-Cyano-phenanthren [130] oder 2-Naphtonitril [131] wurden in der Literatur beschrieben.

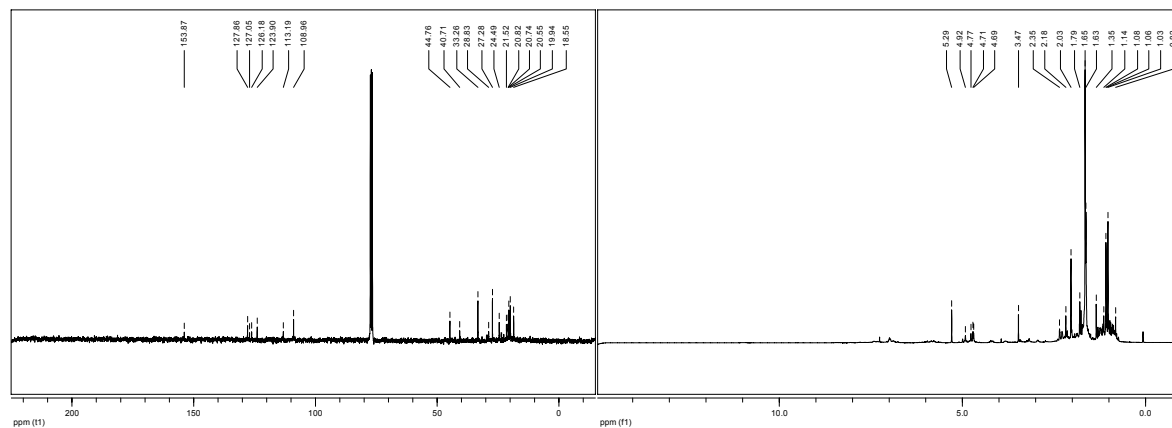


Die Belichtung von **7** mit **MesAcr**<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN ergab keine klar interpretierbaren Produkte. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb kaum Rückstand zurück. Im davon aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR wurden alle Signale von **MesAcr**<sup>+</sup> detektiert (Abb. 136). Zwei neue <sup>1</sup>H-NMR-Signale bei 1.20 und 1.32 ppm konnten nicht zugeordnet werden.



**Abbildung 136** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **6** (unten) und der Belichtungsprodukte von **7** mit **6** in CH<sub>3</sub>CN (oben) (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

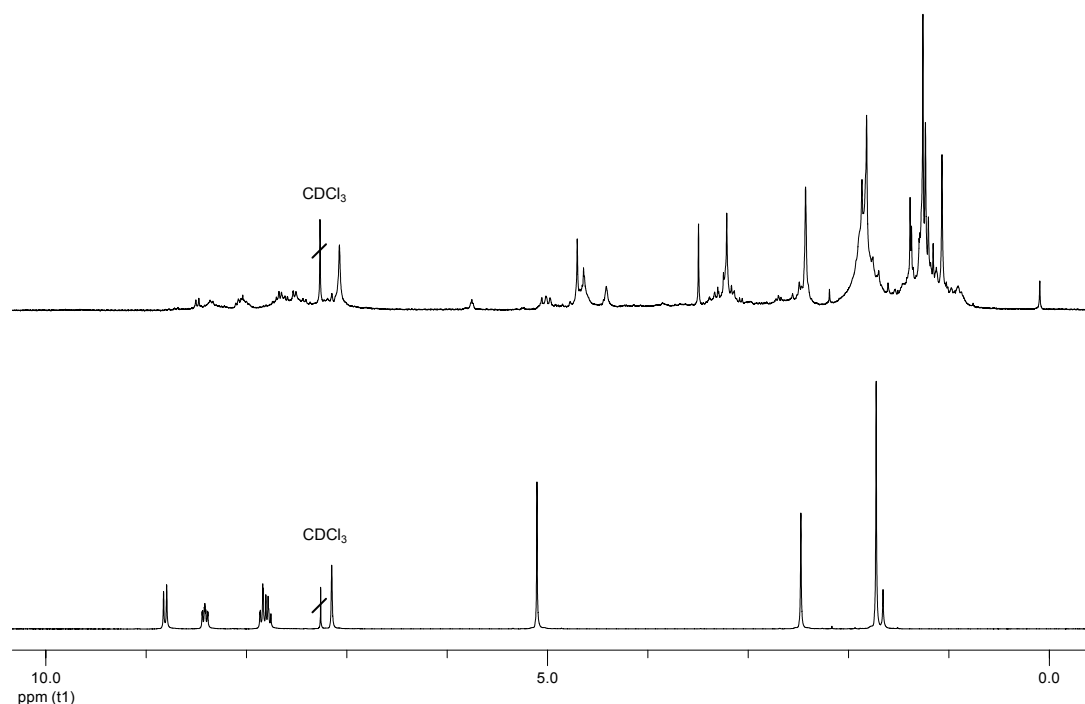
Bei der Belichtung von **7** mit **MesAcr**<sup>+</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnten <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Produkte erhalten werden (Abb. 137).



**Abbildung 137** <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Belichtungsprodukte von **7** mit **6** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Für **19-22** existieren nur ältere  $^1\text{H-NMR}$ -Literaturdaten, mit denen die erhaltenen chemischen Verschiebungen nicht vollständig übereinstimmen, jedoch weist die Integration der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale auf die Bildung von **20** und **21** hin. Außerdem liegen  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale im plausiblen Bereich von **19-22** vor und stimmen mit den mittels ChemDraw berechneten Werten überein.

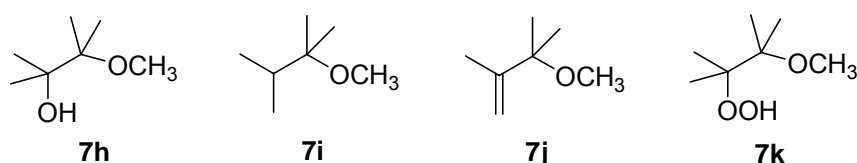
Die Belichtungsprodukte von **7** mit  $\text{MesAcr}^+$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurden in geringen Mengen gebildet. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte sowohl die Bildung neuer Verbindungen als auch eine deutliche Veränderung der Signale für  $\text{MesAcr}^+$  (Abb. 138).



**Abbildung 138**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** (unten) und der Belichtungsprodukte von **7** mit **6** in  $\text{CH}_3\text{OH}$  (oben) (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

In  $\text{CH}_3\text{OH}$  könnte neben den Radikalen von **7** auch ein Methoxy-haltiges Radikal entstehen (Abb. 103 in Kap. 3.2.1.3.1). Dieses Radikal kann durch eine Protonierung oder H-Abstraktion **7i** oder **7j** ergeben. Außerdem könnte das Methoxy-haltige Radikal ebenfalls mit dem Acridinylradikal gekoppelt werden analog zur Addition der Alkenylradikale an den Sensibilisator (*vide supra*; Abb. 135).

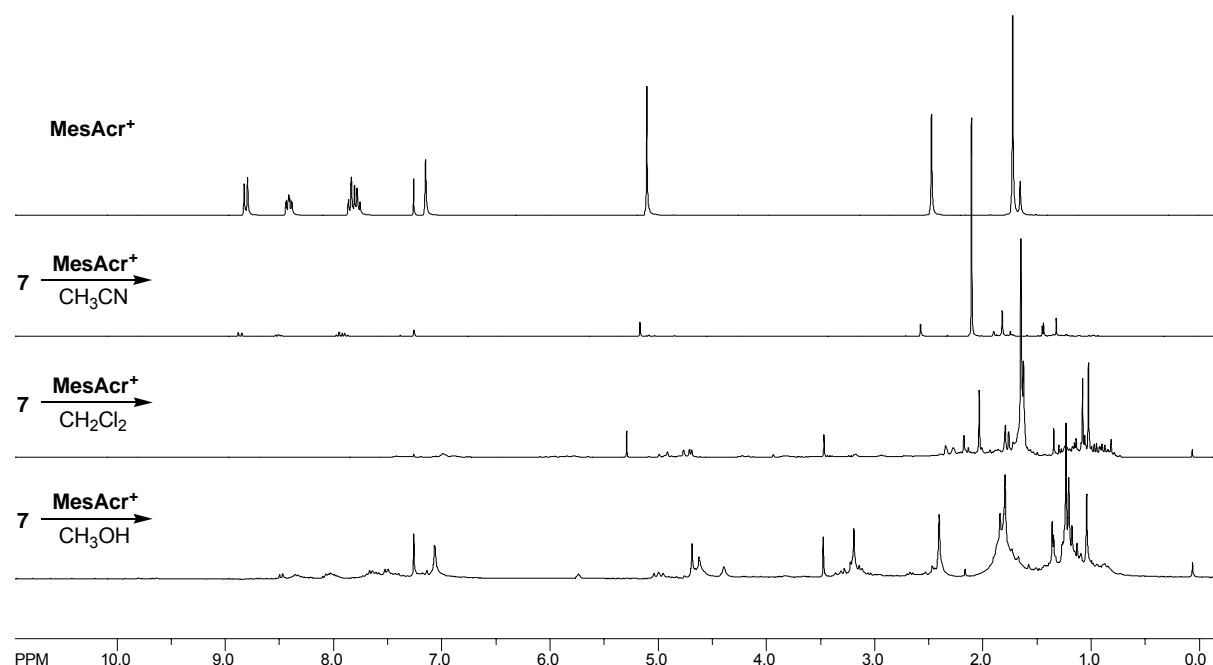
In Kapitel 3.2.1.3.1 wurden **7h**, **7i**, **7j** und **7k** als die Methanoladdukte nach der  $\text{MesAcr}^+$ -sensibilisierten Photooxygenierung von **7** in Methanol vorgeschlagen.



**Abbildung 139** Mögliche PET-Produkte von **7** in  $\text{MeOH}$ .

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei 1.10, 1.17 und 3.19 ppm (im Intensitätsverhältnis von 2:2:1), die für **7h** vermutet wurden (siehe Kap. 3.2.1.3.1), waren im  $^1\text{H-NMR}$  der Belichtungsprodukte von **7** mit  $\text{MesAcr}^+$  in Abwesenheit von Sauerstoff in Methanol nicht beobachtbar. Damit lassen sich die Bildung von **7h** bei der  $\text{MesAcr}^+$ -katalysierten Photooxygenierung in MeOH und die Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale feststellen. Einige Signale, welche möglicherweise für **7i** und **7j** sein könnten, wurden detektiert. Jedoch stimmten die chemischen Verschiebungen und die Integration nicht ganz mit den bei der Photooxygenierung in Kapitel 3.2.1.3.1 erhaltenen Ergebnissen überein.

In Abbildung 140 sind  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $\text{MesAcr}^+$  und der Belichtungsprodukte von **7** mit  $\text{MesAcr}^+$  in verschiedenen Lösungsmitteln vergleichend gezeigt.



**Abbildung 140**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6** und der Belichtungsprodukte von **7** mit **6** in verschiedenen Lösungsmitteln (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

$\text{MesAcr}^+$  scheint in der Lage zu sein, ein Elektron aus einfachen Olefinen aufzunehmen und das Substrat je nach Lösungsmittel auf unterschiedliche Weise zur Photooxygenierung zu aktivieren.

Es konnte nicht bestätigt werden, ob das entstandene Radikalkation in Gegenwart von Sauerstoff mit  $\text{O}_2^{\bullet-}$  nach Typ III reagiert. Wird jedoch das Olefin über  $\text{O}_2^{\bullet-}$  photooxygeniert, so wären die Produkte meistens Dioxetane oder ihre Zersetzungsverbindungen (Ketone bzw. Epoxide). Ketone oder Epoxide sind stabile Verbindungen, so dass sie durch längere

Belichtung nicht in andere Verbindungen umgewandelt werden. Jedoch lieferte die **MesAcr**<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung von **7** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nicht nur Ketone und Epoxide, sondern auch einen Allylalkohol und die anderen Nebenprodukte, deren Bildung durch homolytischen Bindungsbruch und über nachfolgend gebildete Radikale möglich wäre.

In CH<sub>3</sub>OH können die vermutlich im ersten Schritt entstandenen Radikalkationen durch Methanol abgefangen werden. Es wurde ein anderer Mechanismus unter Ausschluss von O<sub>2</sub><sup>•</sup> in Kapitel **3.2.1.3** vorgeschlagen, nämlich die Erzeugung des Radikalkations von Olefinen und eine nachfolgende Deprotonierung bzw. H-Abstraktion. Dadurch entsteht ein Radikal, und dieses reagiert mit <sup>3</sup>O<sub>2</sub> zum Oxidationsprodukt.

Olefinische Radikalkationen sind als starke Säuren bekannt [132]. Die Erzeugung der Radikalkationen von einfachen nicht konjugierten Olefinen (wie die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Olefine) in der Literatur meistens bei einer UV-Belichtung beschrieben. Wenn sie aber ebenfalls durch die Belichtung von **MesAcr**<sup>+</sup> mit sichtbarem Licht entstehen würden, könnten sie die Deprotonierung oder H-Abstraktion leicht eingehen.

In einer Publikation von Erikson und Foote [96] wurde das Reduktionspotential von O<sub>2</sub> nicht als -0.30 V vs. SCE in CH<sub>3</sub>CN - wie Fukuzumi beschrieb -, sondern als -0.95 V vs. SCE in CH<sub>3</sub>CN ermittelt. Auch Zhao *et al.* beschrieben das Reduktionspotential von O<sub>2</sub> als -0.87 V vs. SCE in CH<sub>3</sub>CN [133]. Mit diesen Werten ist die Änderung der freien Energie für den ET vom Acridinylradikal-Teil auf den molekularen Sauerstoff endergon (-0.57 + 0.95 = +0.38 oder -0.57 + 0.87 = +0.30) und damit wäre der von Fukuzumi vorgeschlagene ET thermodynamisch ungünstig (siehe Abbildung 73 in Kap. **3.2.1.1.1**)

In der Regel verläuft eine ET-Reaktion in polarem Lösungsmittel wie z. B. CH<sub>3</sub>CN effektiver und schneller als in weniger polarem Lösungsmittel wie z. B. Dichlormethan. Hinsichtlich des umgekehrten Lösungsmittelleffekts von **MesAcr**<sup>+</sup> im Vergleich zu DCA wurde ein ähnliches Phänomen für das 9-Phenyl-10-methylacridiniumsalz von Fukuzumi *et al.* [73] oder 10-Methylacridiniumsalz von Farid *et al.* beschrieben [134]. Farid erklärte dies wie folgt:

Ein Elektronentransfer zwischen einem neutralen Elektronendonator (Substrat) und einem Elektronenakzeptor (Sensibilisator) erzeugt ein Radikalkation und ein Radikalanion. Im Falle von Acridiniumsalzen entstehen ein Radikalkation aus einem neutralen Elektronendonator und ein Radikal aus einem kationischen Elektronenakzeptor, wobei das Lösungsmittel auf die Coulomb'sche Barriere weniger Einfluss hat.

### 3.2.2 Photooxygenierung mit anderen Acridiniumderivaten

#### 3.2.2.1 Acridiniumperchlorat-Derivate als Sensibilisatoren

Neben dem 9-Mesityl-10-methylacridiniumperchlorat (**6**) wurden andere Acridinium-basierte Salze wie 10-Methylacridiniumperchlorat (**23**), 9-(2-Biphenyl)-10-methylacridiniumperchlorat (**24**) und 9-(2,6-Dimethylphenyl)-10-methylacridiniumperchlorat (**25**) untersucht. **23** wurde als ein PET-Sensibilisator in der Literatur beschrieben [66-71], die Eigenschaft von **24** und **25** als Photokatalysator ist jedoch nicht bekannt.

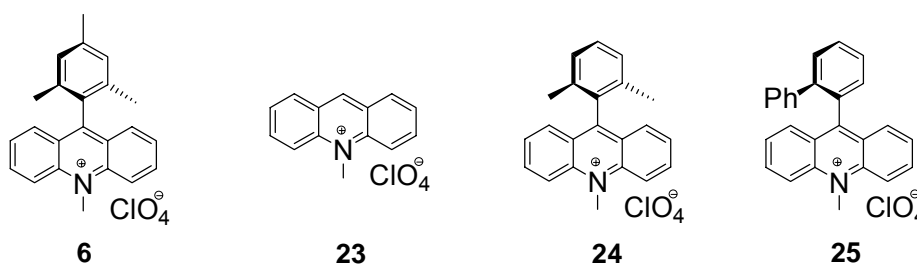
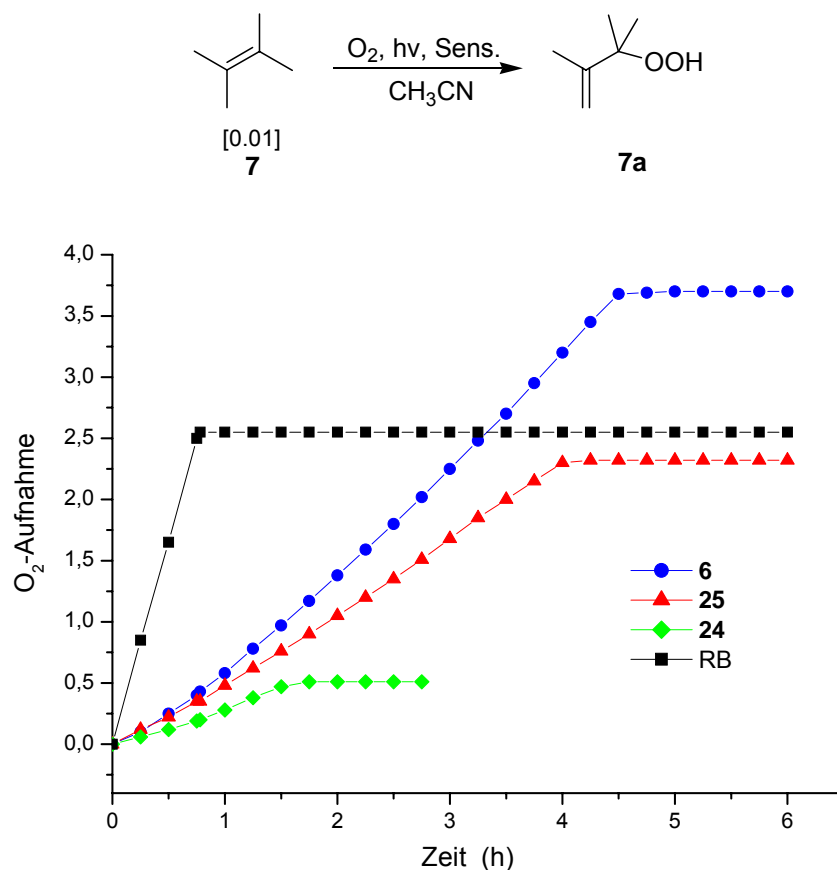


Abbildung 141 Verschiedene Acridinium-basierte Salze.

**23**, **24** und **25** wurden als Sensibilisatoren mit 2,3-Dimethyl-2-buten (**7**) in CH<sub>3</sub>CN oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt und unter Sauerstoffatmosphäre belichtet. Die Experimente mit **24** und **25** lieferten sehr ähnliche Ergebnisse wie bei der MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierten Photooxygenierung. In CH<sub>3</sub>CN wurde lediglich **7a** gebildet. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden die anderen Nebenprodukte erhalten, deren NMR-Signale identisch mit denen der MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierten Photooxygenierungsprodukte in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sind. Hingegen wurde bei **23** ein anderes Verhalten beobachtet (siehe Kap. 3.2.2.2).

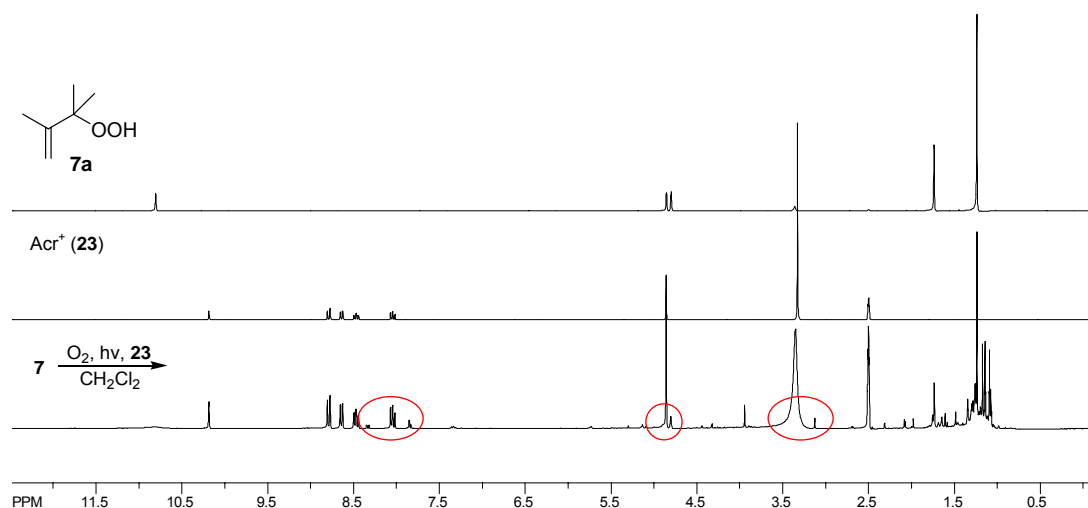
Um ihre Effizienz als <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Sensibilisator zu vergleichen, wurde die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Photooxygenierung von **7** in CH<sub>3</sub>CN mit Hilfe der analytischen Belichtungsapparatur untersucht, wobei jeweils RB, **6**, **23**, **24** und **25** als Sensibilisator eingesetzt wurde. Die Verwendung von **6**, **24** und **25** verringerte die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme im Vergleich zu der RB-sensibilisierten Photooxygenierung um einen Faktor 3.5, 12.0 bzw. 6.0 (Abb. 142). Mit **23** wurde auch nach 12-stündiger Belichtung kein Sauerstoff aufgenommen.



**Abbildung 142** Relative Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme bei der Photooxygenierung mit RB, **6**, **24** und **25**.

### 3.2.2.2 10-Methylacridiniumperchlorat-sensibilisierte Photooxygenierung

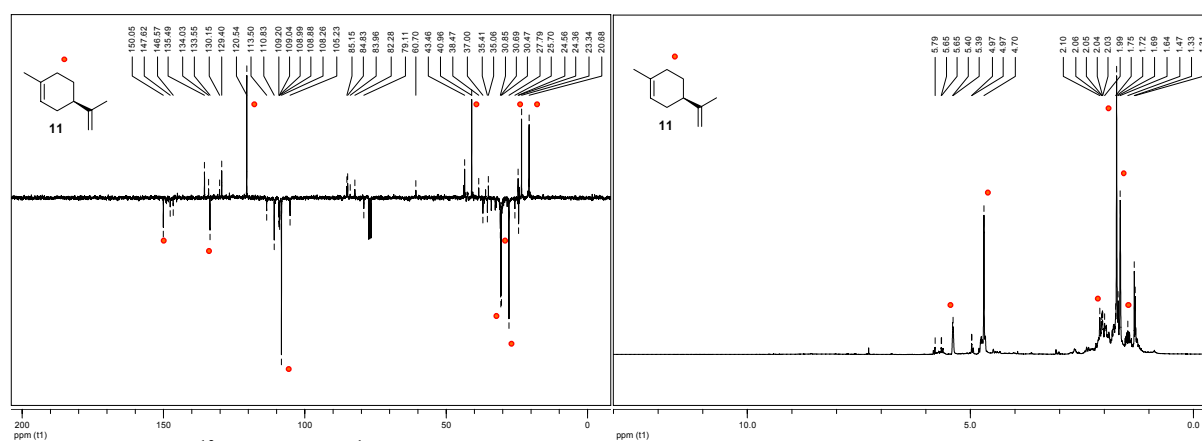
Wie bereits beschrieben, ist das 10-Methylacridiniumperchlorat (**23**) als ET-Photokatalysator in der Literatur beschrieben. **23** wurde für die Photooxygenierung von 2,3-Dimethyl-2-buten (**7**) und (*R*)-(+)-Limonen (**11**) zum Vergleich des photochemischen Verhaltens von **MesAcr**<sup>+</sup> verwendet. Die Photooxygenierung von **7** mit **23** in  $CH_3CN$  lieferte das Allylhydroperoxid **7a** in einer niedrigen Ausbeute. In  $CH_2Cl_2$  wurde ein gelber Feststoff in sehr geringen Mengen erhalten, der weder in  $CD_3CN$  noch in  $CDCl_3$  löslich war. Er wurde in  $DMSO-d_6$  gelöst und ein <sup>1</sup>H-NMR aufgenommen. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **7a** und **23** wurden ebenfalls in  $DMSO-d_6$  aufgenommen und miteinander verglichen (Abb. 143).



**Abbildung 143**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **23**, **7a** und der Photooxygenierungsprodukte von **7** mit **23** (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ).

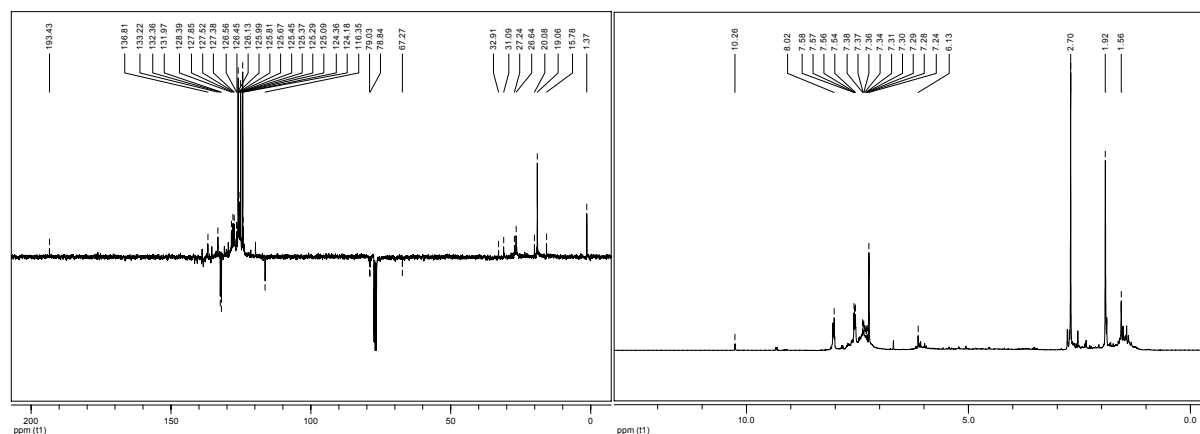
Die Bildung von **7a** wurde bestätigt. Eines der anderen Produkte könnte ein Addukt eines Radikals von **7** an ein Acridinylradikal sein, da die Veränderung der Signale für **23** zu erkennen ist (siehe auch Kap. 3.2.1.4.4).

Bei der Belichtung von (*R*)-(+)-Limonen (**11**) mit **23** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurden die En-Produkte erhalten. Jedoch führte eine 24-stündige Belichtung einer 0.1 M Lösung von **11** zu einem niedrigen Umsatz (Abb. 144), während durch die RB-sensibilisierte Photooxygenierung unter gleichen Bedingungen (0.1 M Lösung, 24 h Belichtung) **11** vollständig zu den En-Produkten umgesetzt wurde.



**Abbildung 144**  $^{13}\text{C-APT}$ - und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **11** mit **23** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Hingegen war das Ergebnis der Photooxygenierung mit **23** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anders als in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Abb. 145).



**Abbildung 145**  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der photooxygenierungsprodukte von **11** mit **18** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

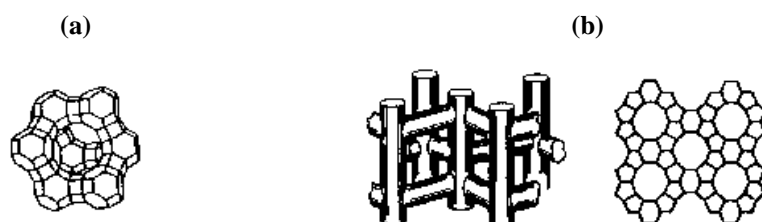
Nach der 24-stündigen Belichtung wurden keine Signale für die Ausgangsverbindung **11** in NMR beobachtet. Ebenfalls konnten keine En-Produkte nachgewiesen werden. Die Produkte wurden nicht identifiziert, jedoch wiesen die Signale bei 67.3 und 193.4 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR auf mögliche PET-Oxidationsprodukte wie z. B. Alkohol (oder Epoxid) und Aldehyd hin. Dies ist ein großer Unterschied zwischen **6** ( $\text{MesAcr}^+$ ) und **23**; bei der  $\text{MesAcr}^+$ -sensibilisierten Photooxygenierung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden die En-Produkte **11a-11f** als Hauptprodukte erhalten, wobei andere Oxidationsprodukte als Nebenprodukte detektiert wurden. In der Annahme, dass **23** bei der Photooxygenierung von **11** als ein PET-Sensibilisator fungiert und somit keine En-Produkte entstehen, konnte deshalb festgestellt werden, dass  $\text{MesAcr}^+$  (*R*)-(+)-Limonen (**11**) auch in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hauptsächlich nach Typ II über  $^1\text{O}_2$  photooxygeniert.



## 4 Photooxygenierung in Mikroemulsionen

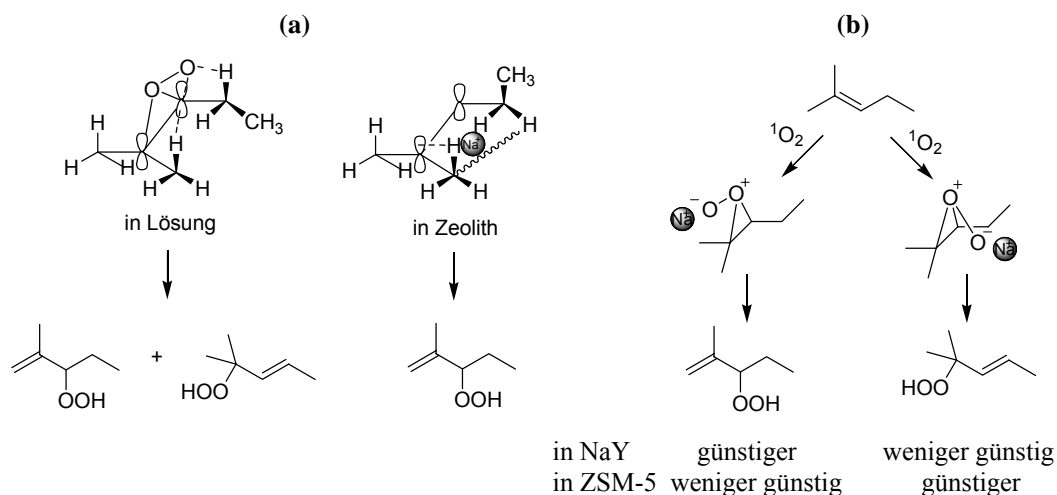
### 4.1 Problemstellung

Zeolithe sind Aluminosilikaten;  $\text{AlO}_4^{5-}$ - und  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraeder sind über Sauerstoffatome miteinander verknüpft, was eine Hohlraum- oder Kanalstruktur ermöglicht. Der Ladungsausgleich erfolgt mittels zumeist Natriumkationen, die sich an der Oberfläche befinden. In Abbildung 146 sind zwei Zeolithe gezeigt.



**Abbildung 146** Strukturen der Zeolithe; (a) Faujasit (NaY), (b) ZSM-5 [135] (Si- bzw. Al-Atom in den Ecken, O-Atom neben jeder Kante).

Der Faujasit-Typ (NaY) hat Hohlräume von ca.  $7 \text{ \AA}$  ( $= 0.7 \text{ nm}$ ). Dagegen besitzt ZSM-5 eine Kanalstruktur mit einem Durchmesser dieser Kanäle von ca.  $5 \text{ \AA}$  ( $= 0.5 \text{ nm}$ ). Da die Größe der Hohlräume oder Kanäle in der molekularen Größenordnung liegt, erlangten Zeolithe in den letzten Jahren Bedeutung als nanoskalische Reaktionsmedien und wurden für verschiedene organische Reaktionen untersucht. Die Arbeitsgruppen von Clennan [47,48], Ramamurthy [136] oder Tung [137] beschrieben eine starke Regioselektivitätsänderung bei der En-Reaktion von trisubstituierten Olefinen. Die dafür vorgeschlagenen Modelle sind in Abbildung 147 gezeigt.



**Abbildung 147** Modelle für die Regioselektivitätsänderung in Zeolithen nach (a) Ramamurthy und (b) Clennan.

Ramamurthy erklärte die Regioselektivitätsänderung bei trisubstituierten Olefinen wie folgt: In Lösung nähert sich  $^1\text{O}_2$  Olefinen in einer Geometrie, in der das entstandene Peroxid-Intermediat durch eine sekundäre Molekülorbital-Wechselwirkung zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffatomen stabilisiert werden kann. Es handelt sich hierbei um einen *cis*-Effekt (siehe Kap. 1.1.4.2). Im Vergleich dazu bilden Olefine in Zeolithen mit Natriumkationen einen Komplex, in dem kein Wasserstoffatom aus der *cis*-ständigen Methylengruppe abstrahiert werden kann. Dies führt zu einem sekundären Hydroperoxid (Abb. 147 (a)).

Nach Clennans Modell bildet das Natriumkation mit dem distalen Sauerstoff im Peroxid-Intermediat einen Komplex in Zeolithen, wodurch eine höhere positive Ladung am disubstituierten Kohlenstoff entstehen kann. In diesem Falle dominiert ein Markovnikov-Effekt anstelle des *cis*-Effekts. In Zeolith ZSM-5 wird die Geometrie bevorzugt, in der das Peroxid-Intermediat einen möglichst kleinen Raum besetzen kann (Abb. 147 (b)).

Mikroemulsionen wurden ebenfalls als nanoskalische Mikroreaktoren für organische Reaktionen verwendet (siehe Kap. 1.4.4). Mikroemulsionen können unterschiedliche Strukturen aufweisen wie z. B. Tröpfchen (5-10 nm), Stäbchen oder Schwammstrukturen von einigen Nanometern (10-100 nm). 2004 führten Aubry *et al.* eine chemische Oxidation von chiralen Alkoholen wie z. B. Mesitylol mittels  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4$  in Mikroemulsionen durch. Dabei wurde die Chemo- bzw. Regioselektivität mit der Photooxygenierung in homogener Lösung verglichen [45].

Bezugnehmend auf die Arbeit von Aubry wurde die Photooxygenierung in Mikroemulsion im Rahmen meiner Diplomarbeit untersucht. Eine Chemo- bzw. Regioselektivitätsänderung bei 6-Methyl-5-hexen-2-on und eine geringe Regioselektivitätsänderung bei trisubstituierten Olefinen wie 2-Methyl-2-buten und 2-Methyl-2-penten konnten beobachtet werden [49].

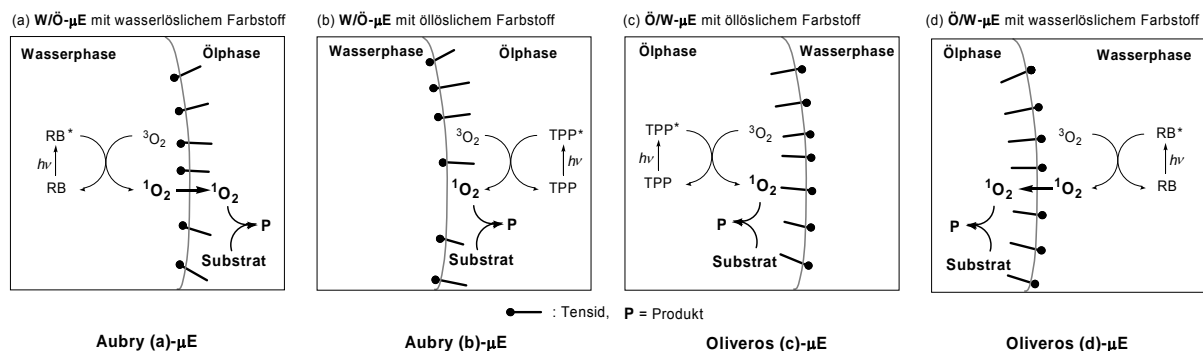
Die Regioselektivitätsänderung war zwar nicht so groß wie bei der Arbeit von Ramamurthy in Zeolithen, die Ergebnisse zeigten jedoch die Tendenz, dass die Bildung des sekundären Hydroperoxids von Olefinen gegenüber der Reaktion in homogener Lösung bevorzugt ist. Diese Ergebnisse wurden dahingehend interpretiert, dass ein eingeschränkter Raum und das Vorhandensein von Metallkationen bei der Produktverteilung eine Rolle spielen.

In der vorliegenden Arbeit sollte die Mikroemulsion als Reaktionsmedium für die Photooxygenierung weitergehend untersucht werden.

## 4.2 Ergebnisse und Diskussion

### 4.2.1 Untersuchte Mikroemulsionssysteme und Produktisolierung

Zur Untersuchung der Photooxygenierung in Mikroemulsionen wurden vier Mikroemulsionssysteme nach Aubry *et al.* [45] oder nach Oliveros *et al.* [1138] hergestellt. Die Typen und Zusammensetzungen der verwendeten Mikroemulsionen sind in Abbildung 148 und Tabelle 18 gezeigt. Mikroemulsion **A** und **B** sind ‚Wasser-in-Öl (W/Ö)‘-Typen und Mikroemulsion **C** und **D** sind ‚Öl-in-Wasser (Ö/W)‘-Typen. Je nach Sensibilisator wird  $^1\text{O}_2$  in der Öl- oder Wasserphase erzeugt.



**Abbildung 148** Verschiedene Mikroemulsionssysteme.

**Tabelle 18** Verwendete verschiedene Mikroemulsionssysteme.

Mikroemulsionstyp		Zusammensetzung (Gew%)					Sens.	[Sens.]
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cyclohexan	H <sub>2</sub> O	SDS	1-Butanol		
<b>A</b>	Aubry (a)	74.8	-	6.2	9.5	9.5	RB	$2 \cdot 10^{-4}$
<b>B</b>	Aubry (b)	//	-	//	//	//	TPP	//
<b>C</b>	Oliveros (c)	-	4	72	8	6	RB	$2 \cdot 10^{-4}$
<b>D</b>	Oliveros (d)	-	//	//	//	//	TPP	//

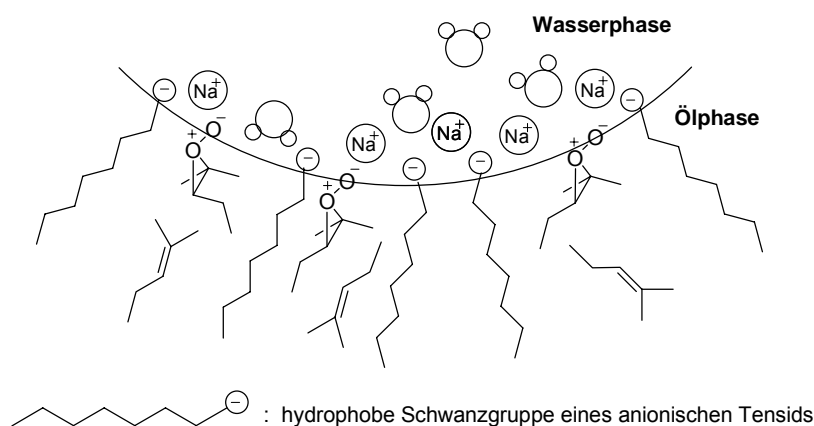
Bei den Mikroemulsion **C** und **D** (Ö/W-Typ) ist der Wasseranteil viel größer im Vergleich zu anderen Komponenten. Die Lebensdauer von  $^1\text{O}_2$  in diesen Mikroemulsionen **C** und **D** beträgt  $9.0 \mu\text{s}$  [139]. Dies entspricht einem Wert wie in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Jedoch wurden die Produkte bei anfänglichen Versuchen in geringer Ausbeute von  $< 5\%$  sowie mit einer schlechten Massenbilanz erhalten. Hingegen ist die Lebensdauer von  $^1\text{O}_2$  in den Mikroemulsionen **A** und **B** (W/Ö-Typ)  $40.2 \mu\text{s}$  [43]. In diesen Mikroemulsionen war die hohe Ausbeute nach der Produktisolierung vielversprechend. Daher wurden die nachfolgenden Versuche meistens in den Mikroemulsionen **A** und **B** untersucht.

Problematisch war bei den Versuchen in Mikroemulsionen die Isolierung der Produkte. Hierzu musste die Mikroemulsion zunächst wieder in ihre Komponenten getrennt werden. In vorangegangenen Studien konnte eine Methode entwickelt werden, deren Ausbeute und Massenbilanz allerdings niedrig sind. In der Literatur wurde eine ähnliche Trennung der

Produkte aus der Mikroemulsion mittels Zugabe von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{NaCl}$  beschrieben [140]. Diese Methode wurde weiter angewendet und modifiziert, so dass eine höhere Ausbeute und Massenbilanz erlangt werden konnten (siehe Kap. 6.2.3.2 und 6.2.3.3).

#### 4.2.2 Regioselektivitätsänderung in Mikroemulsionen

Die Abbildung 149 zeigt eine Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche, die zur Interpretation der Regioselektivitätsänderung in Mikroemulsion angenommen wurde. Es wird postuliert, dass ein Peroxid als Intermediat für die Bildung von En-Produkten durchlaufen wird.



**Abbildung 149** Angenommene Orientierung von Molekülen an der Grenzfläche zwischen Wasser- und Ölphase in W/Ö-Mikroemulsionen [49].

Die Natriumkationen befinden sich in der oben gezeigten Darstellung in der Wasserphase. Daher würden die gebildeten Peroxid-Intermediate wegen ihrer Polarität auch näher an den Grenzflächen vorliegen. In dieser Anordnung könnten ein sekundäres Hydroperoxid bevorzugt gebildet werden, da das Wasserstoffatom in der Methylgruppe eine günstige Geometrie für die H-Abstraktion erlangt.

Um diese Effekte weiter zu untersuchen, wurden 1-Methylcyclohexen (**9**) und (*R*)-(+)-Limonen (**11**) als Substrate gewählt. Die Idee dafür war folgende:

Angenommen, dass das in Abbildung 149 gezeigte Modell stimmt, so orientiert sich das distale Sauerstoffatom mit der negativen Ladung an der Methylgruppe von **9** und **11** Richtung Wasserphase (Abb. 150). Dadurch kann dann ein Wasserstoff in der Methylgruppe vorzugsweise abstrahiert werden und dies führt zu mehr exocyclischen Hydroperoxiden **9b** oder **11e/f**.

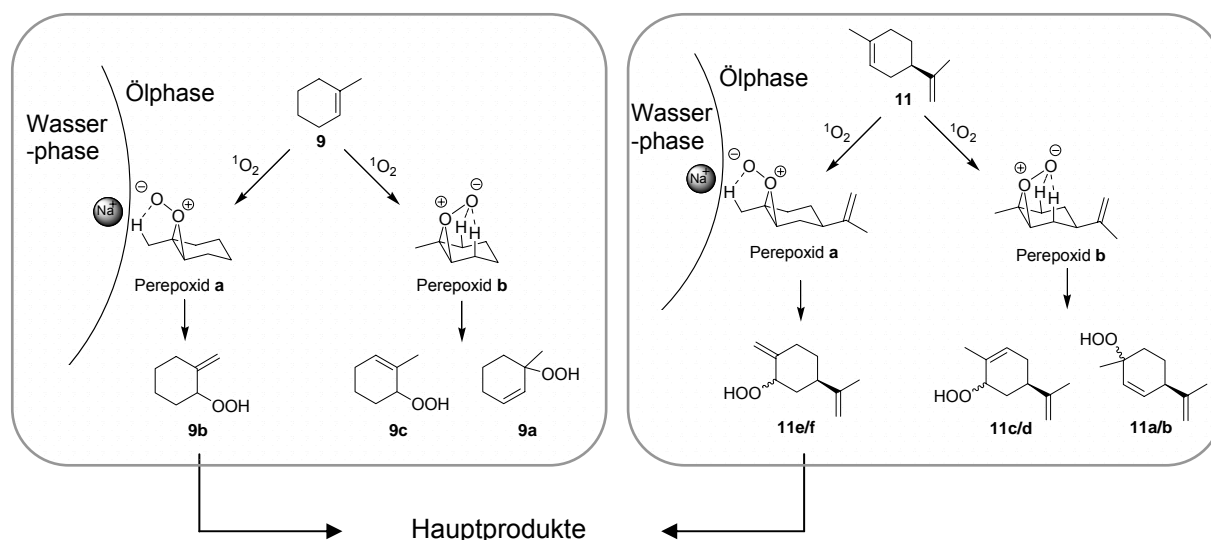


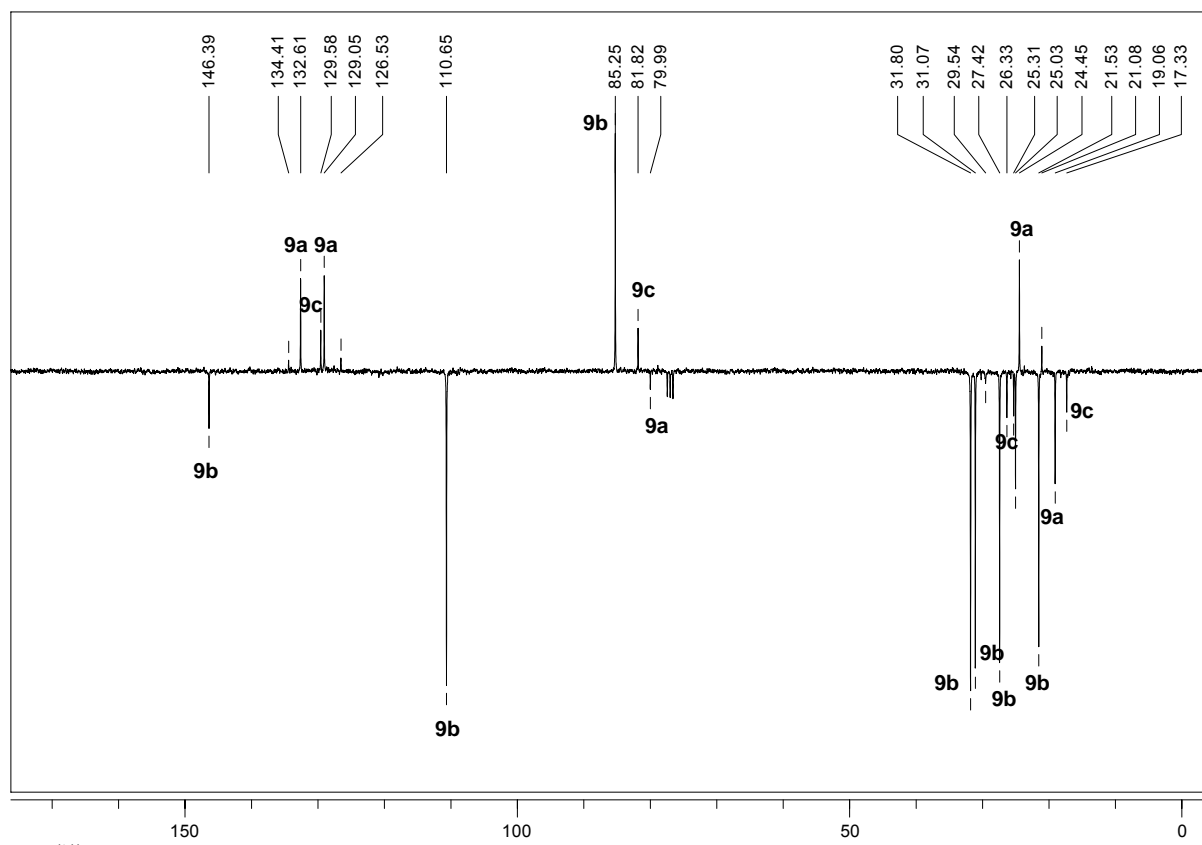
Abbildung 150 Idee für die Regioselektivitätsänderung in Mikroemulsionen und erwartete Produkte.

#### 4.2.2.1 Photooxygenierung von 1-Methylcyclohexen

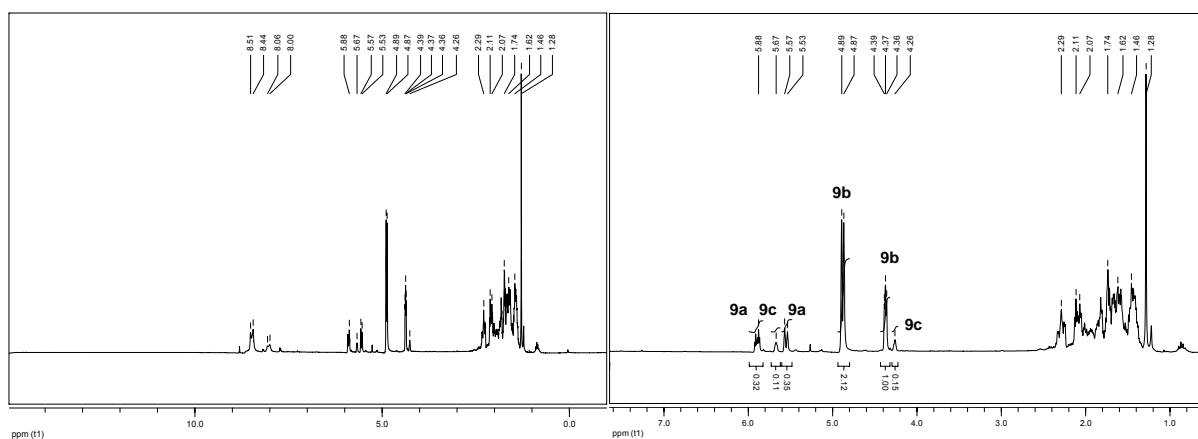
Die Ergebnisse der Photooxygenierung von 1-Methylcyclohexen (**9**) in den Mikroemulsionen **A** und **B** sind in Tabelle 19, Abbildung 151 und 152 gezeigt. Wie erwartet, wurde das exocyclische Hydroperoxid **9b** in den beiden Mikroemulsionen als Hauptprodukt erhalten. Das erhaltene Produktverhältnis von **9a-9c** entspricht dem der Photooxygenierung von **9** in Zeolith NaY. Es scheint, dass der Effekt in Mikroemulsion **A**, in der  $^1\text{O}_2$  in der Wasserphase entsteht und in die Ölphase übergeht, stärker ist als in Mikroemulsion **B**. Allerdings sind die in Tabelle 19 beschriebenen Produktverhältnisse ein Mittelwert von einer Vielzahl von Versuchen. Bei einzelnen Versuchen war kaum Unterschied zwischen Mikroemulsion **A** und **B** und somit keine Tendenz zu erkennen.

Tabelle 19 Produktverhältnisse der Photooxygenierungsprodukte von **9** unter verschiedenen Bedingungen.

Sensibilisator	Reaktionsmedium	Produktverhältnis (%)		
		<b>9a</b>	<b>9b</b>	<b>9c</b>
RB	CH <sub>3</sub> CN	44	43	13
TPP	ZSM-5 [136]	30	20	50
Thionin	NaY [137]	2	88	1
RB	Mikroemulsion <b>A</b>	19	69	12
TPP	Mikroemulsion <b>B</b>	27	63	10



**Abbildung 151**  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR-Spektrum von **9a-9c** in Mikroemulsion (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).



**Abbildung 152**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **9a-9c** in Mikroemulsion und Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

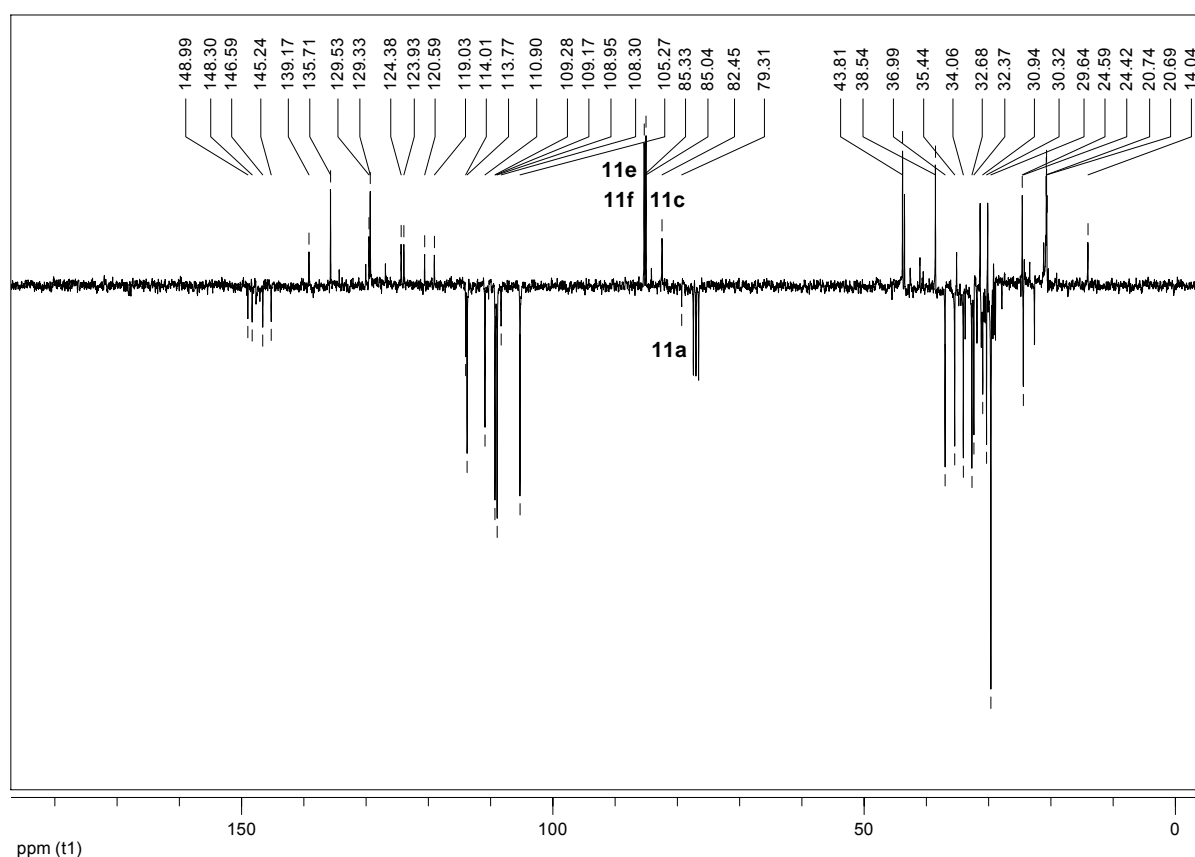
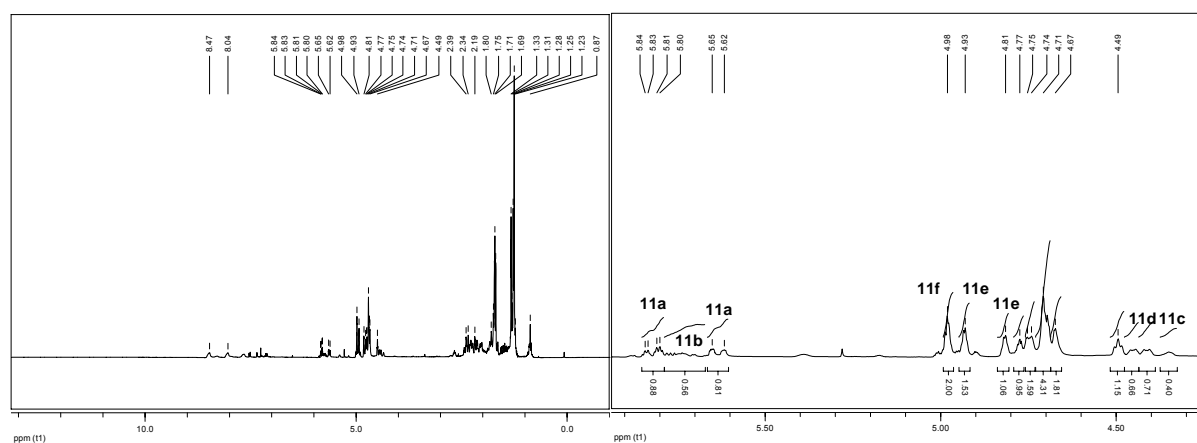
#### 4.2.2.2 Photooxygenierung von (*R*)-(+)-Limonen

Die erwartete Regioselektivitätsänderung wurde ebenfalls bei (*R*)-(+)-Limonen (**11**) beobachtet (Tab. 20). Das Produktverhältnis wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR ermittelt (siehe auch Kap. 3.2.1.1.5). Auch hierbei ließ sich kein Unterschied des Effekts zwischen Mikroemulsion **A** und **B** beobachten.

**Tabelle 20** Produktverhältnisse der Photooxygenierungsprodukte von **11** unter verschiedenen Bedingungen.

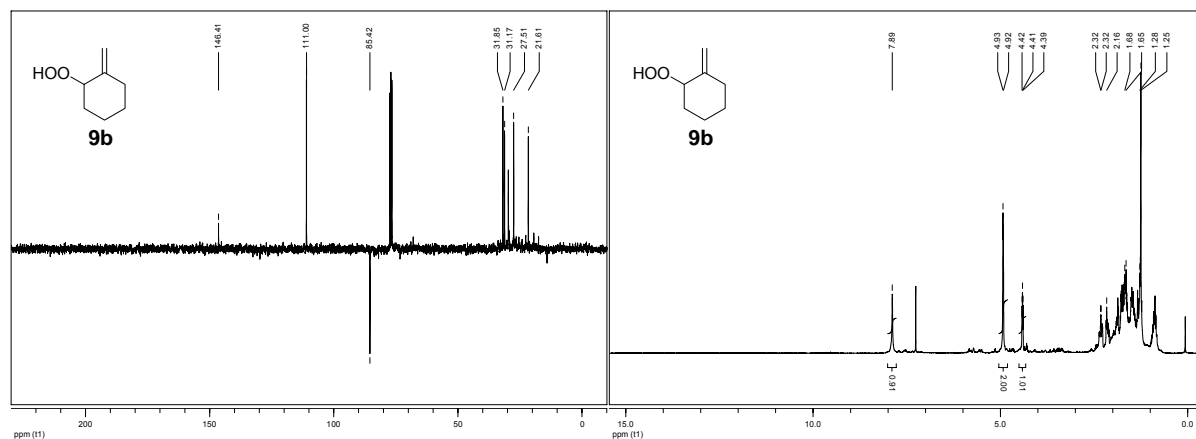
Sensibilisator	Reaktionsmedium	Produktverhältnis (%)					
		<b>11a</b>	<b>11b</b>	<b>11c</b>	<b>11d</b>	<b>11e</b>	<b>11f</b>
RB [84]	CH <sub>3</sub> OH	34	10	5	10	21	20
RB	CH <sub>3</sub> CN	32	10	7	10	20	19
RB	Mikroemulsion <b>A</b>	16	6	9	14	32	23
TPP	Mikroemulsion <b>B</b>	14	5	5	15	31	30

Die NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **11** in Mikroemulsion **A** in Abbildung 153 und 154 gezeigt.

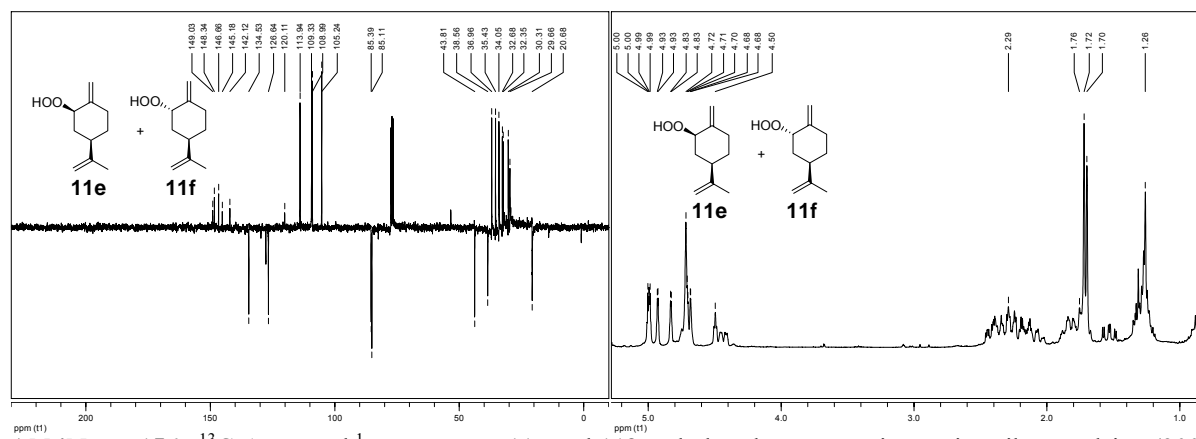
**Abbildung 153** <sup>13</sup>C-APT-Spektrum von **11a-11f** in Mikroemulsion (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>).**Abbildung 154** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **11a-11f** in Mikroemulsion und Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

### 4.2.2.3 Konzentrationsabhängigkeit der Regioselektivität

Nach dem Modell in Abbildung 150 würde die Regioselektivitätsänderung umso größer, je mehr Peroxid-Intermediat an den Grenzflächen vorliegen. Die Substratkonzentration wurde von 0.01 bis 0.20 M variiert, hierbei wurde jedoch kein deutlicher Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Regioselektivitätsänderung beobachtet. Allerdings war bei einigen Versuchen der erwartete Effekt so groß, dass fast nur **9b** oder **11e/f** nachgewiesen werden konnten (Abb. 155 und 156).



**Abbildung 155**  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR von **9b** nach der Photooxygenierung in Mikroemulsion (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).



**Abbildung 156**  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR von **11e** und **11f** nach der Photooxygenierung in Mikroemulsion (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

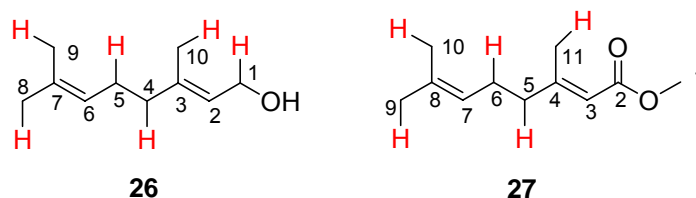
Die En-Produkte sind üblicherweise aufgrund ihrer ähnlichen Polarität durch Säulenchromatographie schwer zu isolieren. Daher ist die Wahrscheinlichkeit nicht groß, dass bei der Produktisolierung die Hydroperoxide **9a/9c** oder **11a-11d** drastisch abgereichert werden. Außerdem konnte auch in diesen Fällen eine gute Ausbeute und Massenbilanz erhalten werden. Die Größe und Struktur einer Mikroemulsion sind je nach Temperatur oder genauerer Zusammensetzung flexibel; d. h. Die Mikroemulsion ist sehr dynamisch, so dass sich die Orientierung der Grenzflächen innerhalb von Millisekunden ändern kann. Daher könnte ein spontaner Faktor den vermuteten Effekt noch verstärken. Über eine so hohe Regioselektivität



bei **11** berichteten Ramamurthy *et al.*; bei der Photooxygenierung von **11** in Zeolith (NaY/Thionin/Pyridin) wurden lediglich exocyclische Hydroperoxide **11e** und **11f** gebildet [116].

#### 4.2.2.4 Photooxygenierung von Geraniol und Methylgeranat

Für weitere Versuche wurden die Substrate Geraniol (**26**) und Methylgeranat (**27**) ausgewählt. Da **26** und **27** mehrere unterschiedliche allylische Stellen besitzen (Abb. 157), könnten prinzipiell verschiedene Hydroperoxide bei der En-Reaktion gebildet werden. Die möglichen En-Produkte sind in Tabelle 21 gezeigt.



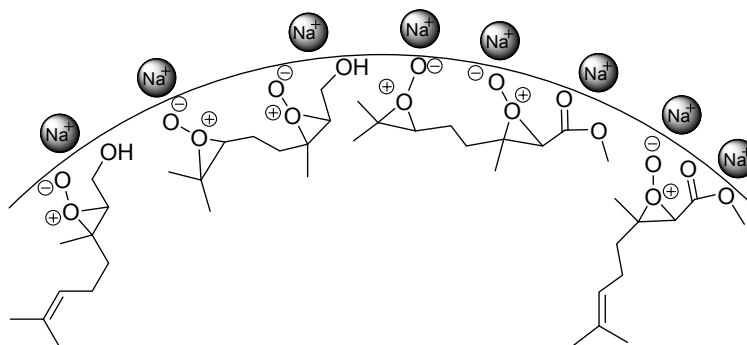
**Abbildung 157** Bei der En-Reaktion zur Verfügung stehende allylständige Wasserstoffatome in **26** und **27**.

**Tabelle 21** Mögliche Hydroperoxide bei der En-Reaktion von **26** und **27**.

R = CH<sub>2</sub>OH (**26**), COCH<sub>3</sub> (**27**)

Monohydroperoxid					
Dihydroperoxid					

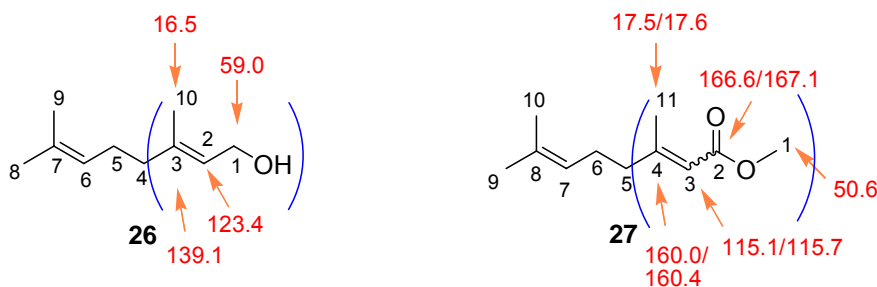
Der Alkohol **26** und Carbonsäureester **27** enthalten Sauerstoffatome, die partielle negative Ladung tragen und damit den entsprechenden Molekülteil polarisieren können. Die unter <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Photooxygenierungsbedingungen zu erwartenden Hydroperoxide sind vor allem **26/27a** und **26/27b**. Würden die Verbindungen jedoch eine bestimmte Orientierung an der Grenzfläche in Mikroemulsionen bevorzugen, so könnten auch die Wasserstoffatome an C1, C4 und C10 von **26** oder C5 und C11 von **27** auch abstrahiert werden, da die so gebildeten Peroxide durch eine Coulomb'sche Wechselwirkung mit Natriumkationen an der Grenzfläche stabilisiert werden könnten (Abb. 158).



**Abbildung 158** Mögliche Orientierung der primär gebildeten Peroxide von **26** oder **27** an der Grenzfläche in Mikroemulsionen.

In Abbildung 160-163 sind die NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **26** und **27** unter  $^1\text{O}_2$ -Bedingung in homogener Lösung und in Mikroemulsionen gezeigt.

Die NMR-Daten der Photooxygenierungsprodukte unter Standardbedingung (RB/ $\text{CH}_3\text{CN}$ ) deuten auf die Monoallylhydroperoxide **26a/b** und **27a/b** hin, da sich die chemischen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR für C1-C3 und C10 in **26a/b** oder C1-C4 und C11 in **27a/b** im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **26** und **27** kaum geändert haben (Siehe Abb. 159, Tab. 22 und 23).



**Abbildung 159**  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen in ppm eines Teils von **26** und **27** (**27** ist ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren).

Für die Kohlenstoffe, an denen eine Hydroperoxygruppe gebunden ist, liegt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal erfahrungsgemäß im Bereich um ca. 80-100 ppm vor. Im  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR der Photooxygenierungsprodukte in Mikroemulsionen wurden in diesem Bereich zusätzliche Signale neben den Signalen für **26a/b** bzw. **27a/b** beobachtet (Abb. 160 und 162; siehe mit einem Quadrat markierte Bereiche). Solche Signale könnten Monohydroperoxiden wie **26/27c-d**, **26e** oder Dihydroperoxiden wie **26/27f-i**, **26j**, **26k** zugeordnet werden (siehe Tab. 21), welche über die in Abbildung 158 vorgeschlagenen Peroxide gebildet werden können. Wird der *cis*-Effekt in der En-Reaktion berücksichtigt, so könnten **26/27c**, **26/27f**, und **26/27h** bevorzugt gebildet werden. Beim Geraniol **26** könnten auch Epoxide oder Alkohole aufgrund der zu höherem Feld verschobenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale um ca. 55-70 ppm denkbar sein. Die Produkte konnten jedoch nicht identifiziert werden. Beim Methylgeranat (**27**) wurden die ähnlichen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale durch die TPP-sensibilisierte Photooxy-

genierung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten. Zur genaueren Interpretation sollte daher weitere Untersuchung bzw. Charakterisierung der Produkte durchgeführt werden.

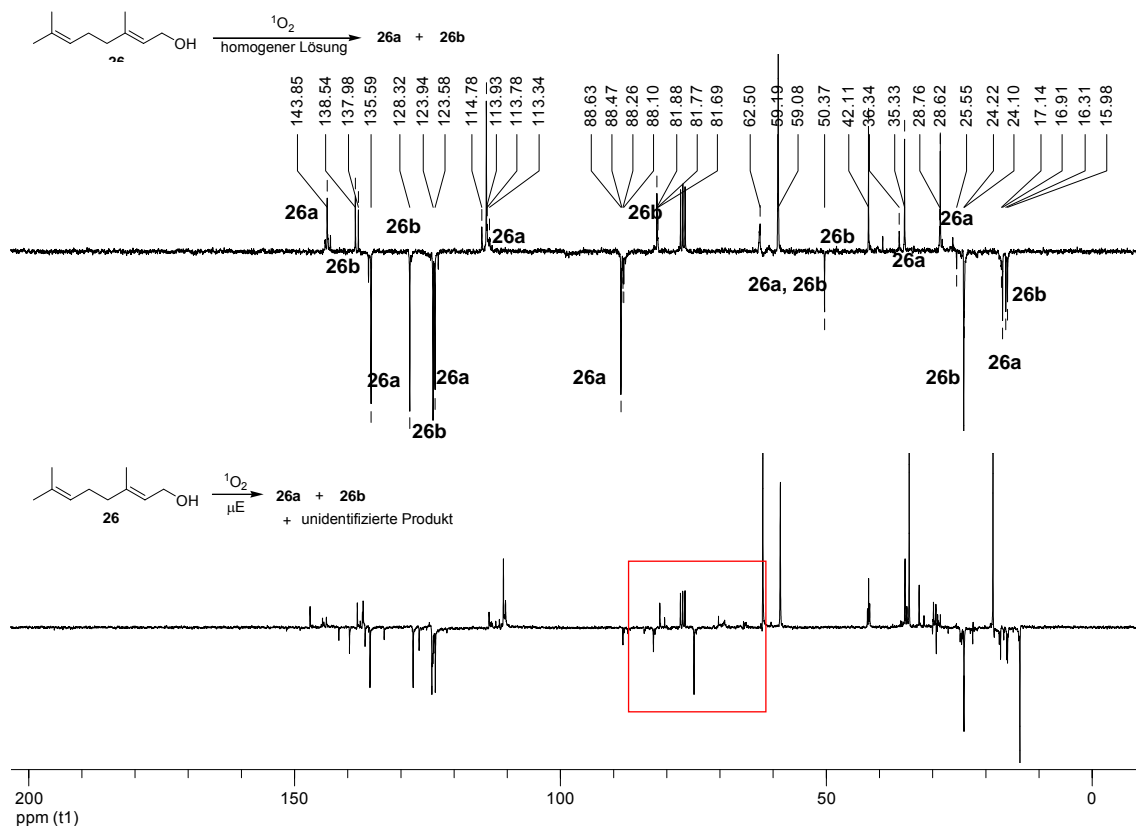


Abbildung 160  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **26** in homogener Lösung und in Mikroemulsion (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

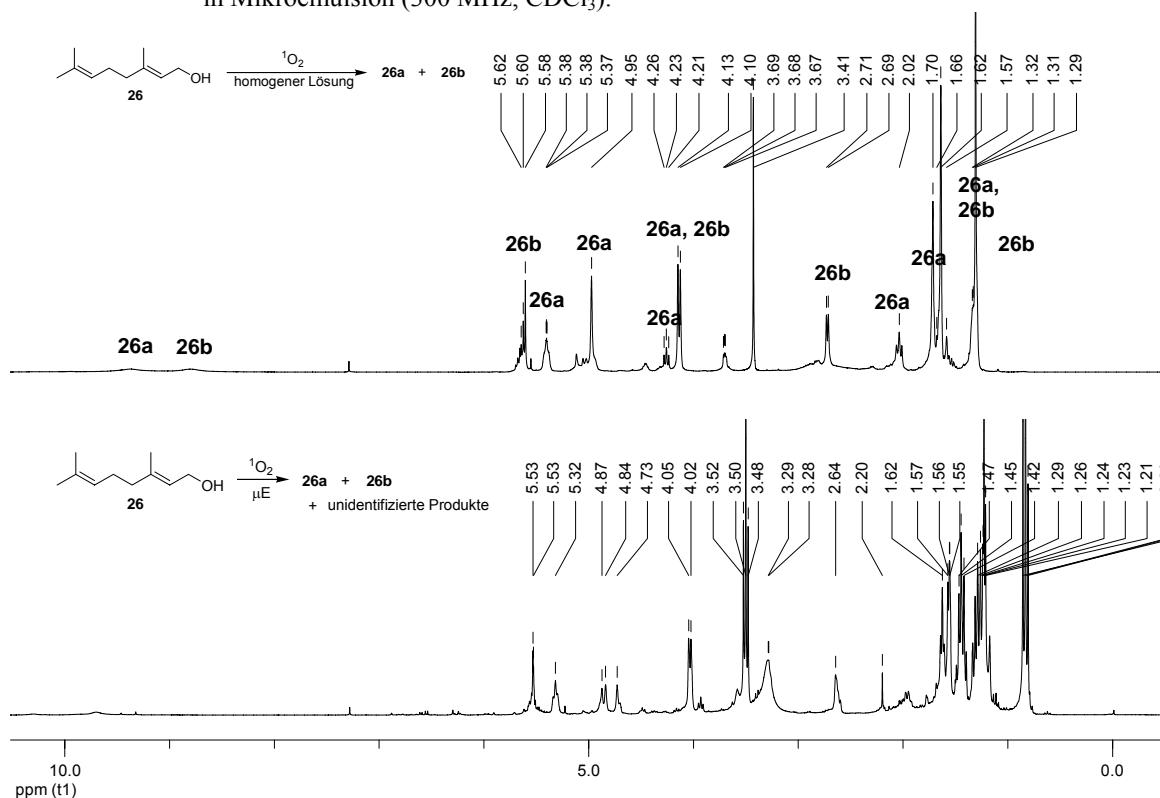
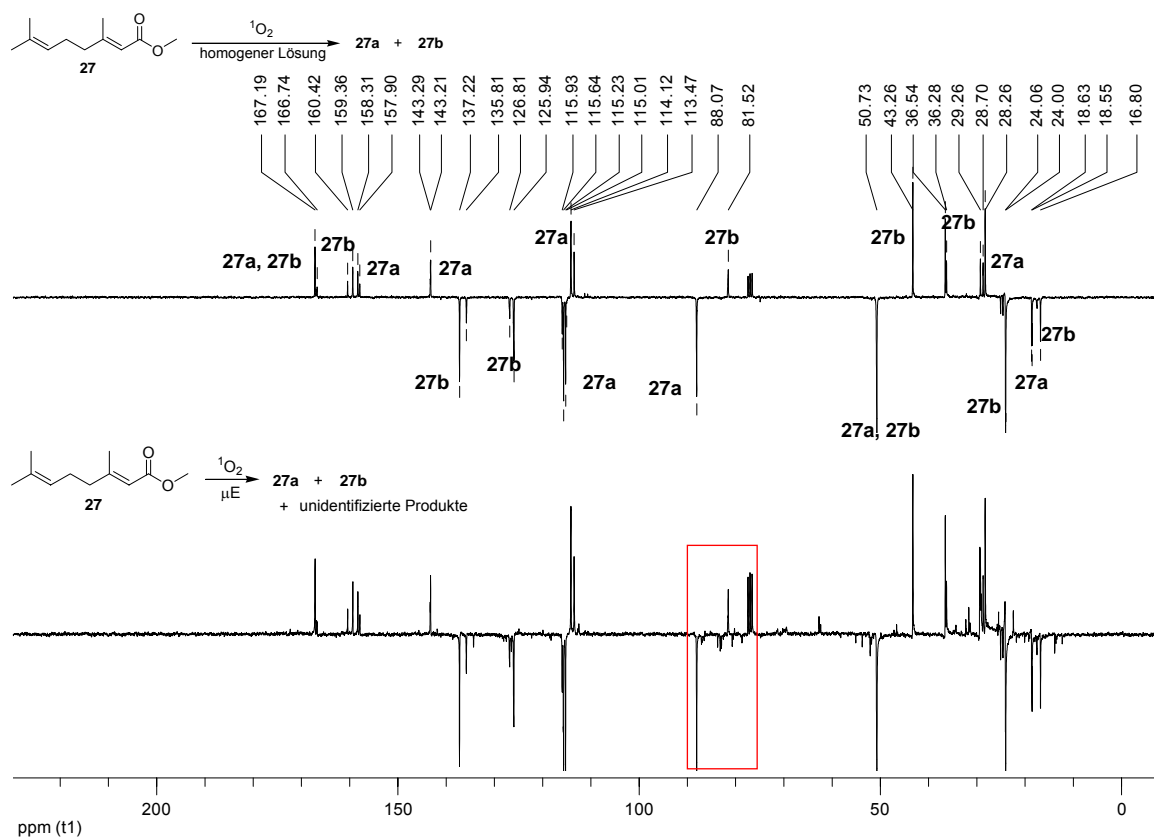
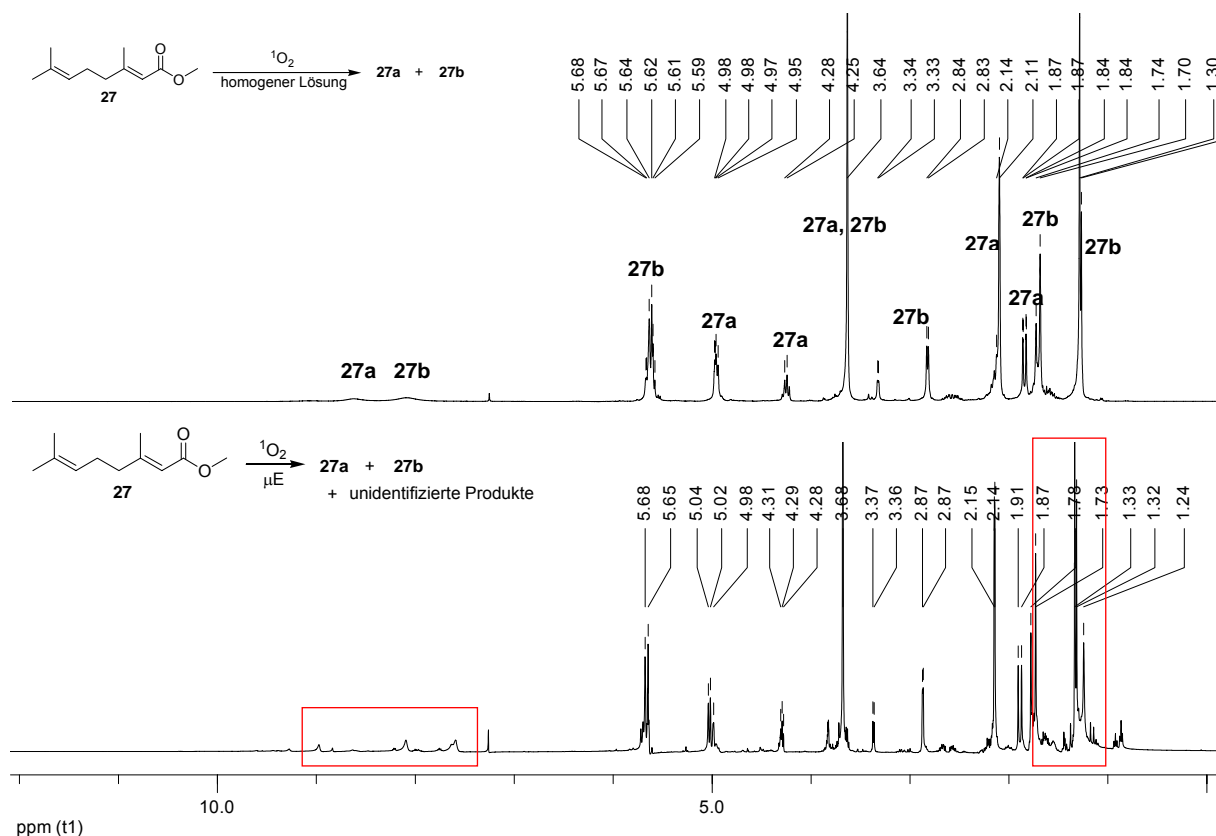


Abbildung 161  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **26** in homogener Lösung und in Mikroemulsion (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

**Tabelle 22** NMR-Daten von **26a** und **26b**.

<sup>13</sup> C-NMR		<sup>1</sup> H-NMR		<sup>13</sup> C-NMR		<sup>1</sup> H-NMR	
δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm], Multiplizität	Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm], Multiplizität	Zuordnung
16.0	C10	1.50-1.59, m	H5	16.9	C10	1.29, s	H8, H9
16.3	C8	1.62, s	H10	24.1	C8, C9	1.62, s	H10
28.6	C5	1.66, s	H8	36.3	C4	2.70, d	H4
35.3	C4	2.02, t	H4	59.2	C1	4.12, d	H1
59.1	C1	4.12, d	H1	81.7	C7	5.53-5.67, m	H2, H5, H6
88.6	C6	4.24, t	H6	123.9	C2	8.77, br s	OOH
113.9	C9	4.95, m	H9	128.3	C5		
123.6	C2	5.53-5.67, m	H2	135.6	C6		
136.0	C3	9.34, br s	OOH	138.5	C3		
143.8	C7						


**Abbildung 162** <sup>13</sup>C-APT-NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **27** in homogener Lösung und in Mikroemulsion (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).



**Abbildung 163**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **27** in homogener Lösung und in Mikroemulsion (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

**Tabelle 23** NMR-Daten von **27a** und **27b**\*.

$^{13}\text{C}$ -NMR		$^1\text{H}$ -NMR		$^{13}\text{C}$ -NMR		$^1\text{H}$ -NMR	
$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm], Multiplizität	Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm], Multiplizität	Zuordnung
16.8	C11	1.50-1.60, m	H5	17.6	C11	1.23/1.24, s	H9, H10
18.6	C9	1.78, s	H11	24.0/25.0	C9, C10	1.64/1.68, s	H11
28.3/28.7	C6	1.87, s	H9	43.2	C5	2.77, d	H5
30.2	C5	2.01-2.08, m	H6	50.7	C1	3.56, s	H1
50.7	C1	3.56, s	H1	81.5/81.6	C8	5.47-5.63, m	H3, H6, H7
88.1	C7	4.19, t	H7	115.7/115.9	C3	8.50, br s	OOH
113.4/114.1	C10	4.90, m	H10	126.0/126.9	C6		
115.3/115.7	C3	5.47-5.63, m	H3	135.8/137.2	C7		
143.2	C8	9.02, br s	OOH	157.8/158.2	C4		
159.3/160.4	C4			167.14	C2		
167.14	C2						

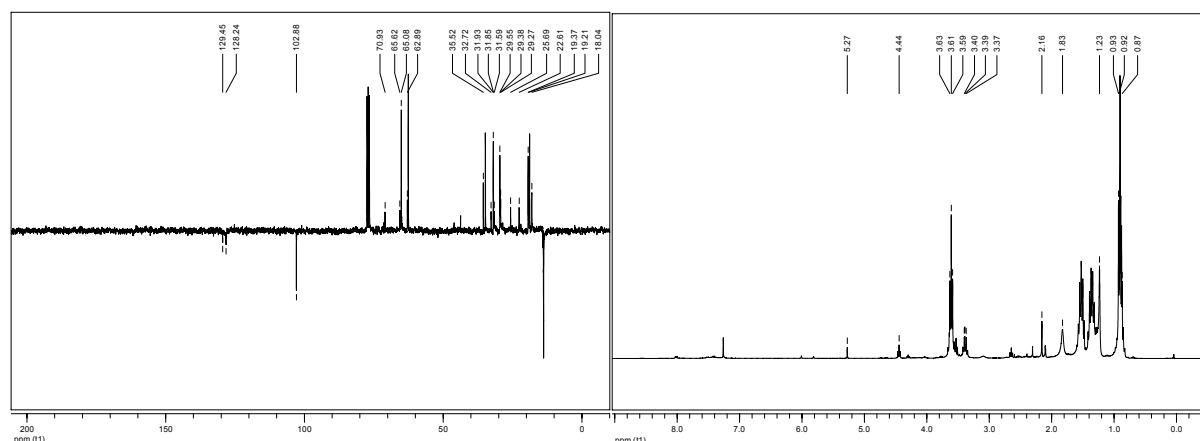
\* Die Ausgangsverbindung **27** ist ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren. Damit wurden **27a** und **27b** als *cis/trans*-Produktgemisch erhalten.

### 4.2.3 Chemoselektivitätsänderung in Mikroemulsionen

Einige Versuche in Mikroemulsionen wurden nur einmal durchgeführt und sind genauer zu untersuchen. Jedoch zeigten sich bei allen Versuchen unerwartete und interessante Ergebnisse. Daher werden sie in diesem Kapitel 4.2.3 kurz beschrieben.

#### 4.2.3.1 Photooxygenierung von Tiglinsäure

Tiglinsäure (**28**) ist in Wasser unlöslich. Daher wurde erwartet, dass die Orientierung der Carboxylgruppe an der Grenzfläche auf ähnliche Weise, wie in Abbildung 158 dargestellt, die Regioselektivität steuern kann. Anstelle seines bereits bekannten En-Produkts traten neue Verbindungen in Mikroemulsion **A** auf. Die Chemoselektivitätsänderung bei 6-Methyl-5-hepten-2-on (**1**) ließ sich auf die basischen Bedingungen in Mikroemulsionen zurückführen [49]. **28** und sein En-Produkt Hydroperoxycarbonsäure könnten mit einer Base reagieren und weiterhin andere sekundäre Reaktionen eingehen. Die Struktur der Produkte konnte jedoch nicht aufgeklärt werden.



**Abbildung 164**  $^{13}\text{C}$ -APT- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **28** in Mikroemulsion (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

#### 4.2.3.2 Photooxygenierung von $\alpha$ -Terpinen

Bei der Photooxygenierung von  $\alpha$ -Terpinen (**16**) ergaben sich unterschiedliche Produkte je nach Mikroemulsionstypen (Tab. 24). Die Photooxygenierung von **16** in Mikroemulsionen wurde bereits von Aubry *et al.* untersucht, allerdings wurde nur die Bildung von Endoperoxid **16a** in der Literatur beschrieben [141,142]. Das Ergebnis in Mikroemulsion **C** war interessant, da nur *p*-Cymol (**16c**) gebildet wurde. Das gleiche Ergebnis wurde bei der MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierten Photooxygenierung von **16** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten, wobei ein ET-Prozess vermutet wurde (siehe Kap. 3.2.1.3.6). In Mikroemulsion **D** wurden neue Verbindungen gebildet, deren Isolierung und Identifizierung nicht möglich waren.

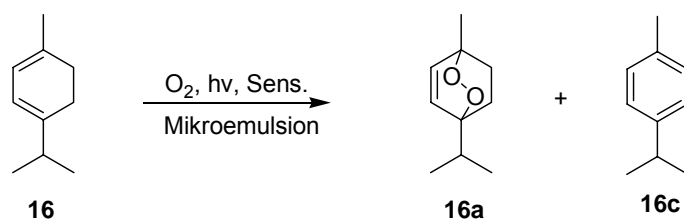


Abbildung 165 Photooxygenierungsprodukte von **16** in Mikroemulsionen.

Tabelle 24 Photooxygenierung von **16** in verschiedenen Mikroemulsionen.

Sensibilisator	Mikroemulsion	Produktverhältnis (%)	
		<b>16a</b>	<b>16c</b>
RB	<b>A</b>	62	38
TPP	<b>B</b>	57	43
RB	<b>C</b>	-	> 95
TPP	<b>D</b>	unidentifizierte Produkte	

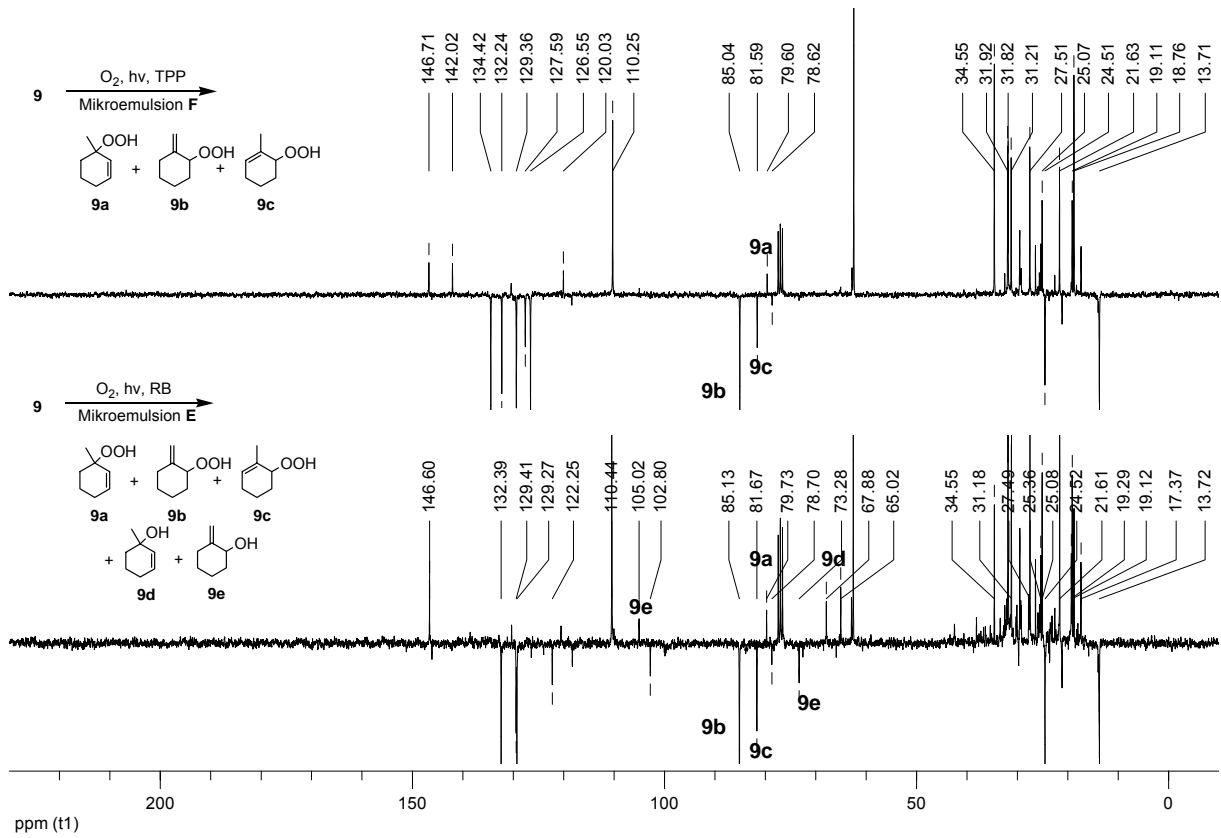
#### 4.2.3.3 Mikroemulsion mit einer anderen Zusammensetzung

Die in Kapitel 4.2.3.1 und 4.2.3.2 beschriebene Chemoselektivitätsänderung wurde nur in Mikroemulsion **A** beobachtet. Es scheint daher, dass ein besonderer Effekt entsteht, wenn  $^1\text{O}_2$  in der Wasserphase gebildet wird und dann die Grenzfläche durchdringt. Jedoch beeinflusste der Mikroemulsionstyp nicht die Produktbildung von 1-Methylcyclohexen (**9**) und (*R*)-(+)-Limonen (**11**) (siehe Kap. 4.2.2.1 und 4.2.2.2). Mit der in Tabelle 18 dargestellten Zusammensetzung liegen die Mikroemulsionen **A** und **B** nur in Tröpfchenstruktur vor. Wird aber der Anteil von Wasser erhöht, so könnte eine Mikroemulsion auch weitere Strukturen wie z. B. Schwamm- und Stäbchenstrukturen aufweisen. In solchen Strukturen ist die Krümmung der Grenzfläche fast Null. Außerdem wird die Gesamtgröße der Grenzflächen größer, hierbei könnte dann ein neuer Effekt auftreten. Um dies zu überprüfen, wurden andere Mikroemulsionssysteme nach Aubry hergestellt [43], in der der Anteil von Öl und Wasser fast gleich groß ist (Tab. 25).

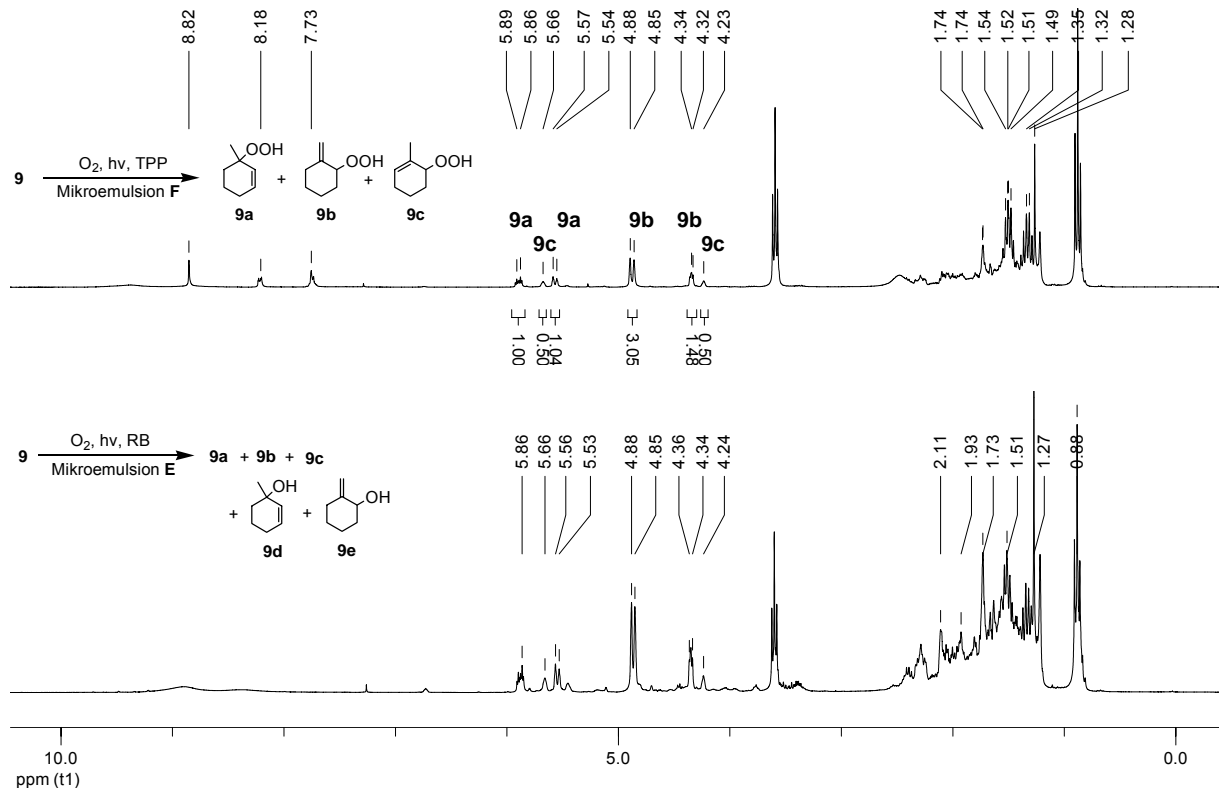
Tabelle 25 Weitere Mikroemulsionen mit einer anderen Zusammensetzung.

Mikroemulsionstyp		Zusammensetzung (Gew%)				Sens.	[Sens.]
		$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	SDS	1-Butanol		
<b>E</b>	Aubry (a)	30.2	39.9	9.9	20.0	RB	$2 \cdot 10^{-4}$
<b>F</b>	Aubry (b)	//	//	//	//	TPP	//

Die Ergebnisse der Photooxygenierung von **9** zwischen Mikroemulsion **E** und **F** waren in der Tat unterschiedlich (Abb. 166 und 167).



**Abbildung 166**  $^{13}\text{C}$ -APT-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **9** in Mikroemulsion **E** und **F** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).



**Abbildung 167**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Photooxygenierungsprodukte von **9** in Mikroemulsion **E** und **F** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).



In Mikroemulsion **F**, in der  $^1\text{O}_2$  in der Ölphase entsteht und mit dem Substrat reagiert, bildeten sich die identischen Verbindungen **9a-9c** wie in Mikroemulsion **A** oder **B** im Verhältnis von 27:60:13. Im Gegensatz dazu traten neue Verbindungen in Mikroemulsion **E** auf und fast alle NMR-Signale der Produkte waren identisch mit den der **MesAcr**<sup>+</sup>-sensibilisierten Photooxygenierungsprodukte in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (siehe Kap. **3.2.1.3.3**).

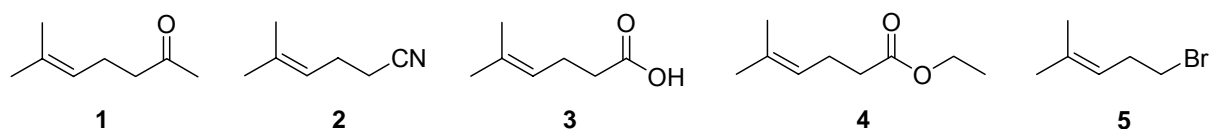
Das Verhältnis aller Produkte konnte nicht ermittelt werden. Jedoch war das Intensitätsverhältnis der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von Hydroperoxiden zu den entsprechenden Alkoholen kleiner als bei der **MesAcr**<sup>+</sup>-sensibilisierten Photooxygenierung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Diese Ähnlichkeit zwischen der Photooxygenierung in Mikroemulsion und der **MesAcr**<sup>+</sup>-Photooxygenierungskatalyse wurde ebenfalls bei Cyclohexen (**14**) beobachtet. Hierbei stellt sich daher die Frage, ob  $^1\text{O}_2$ -Löschung oder ET-Prozess abhängig vom Mikroemulsionssystem neben der  $^1\text{O}_2$ -Photooxygenierung erfolgt.

## 5 Fazit und Ausblick

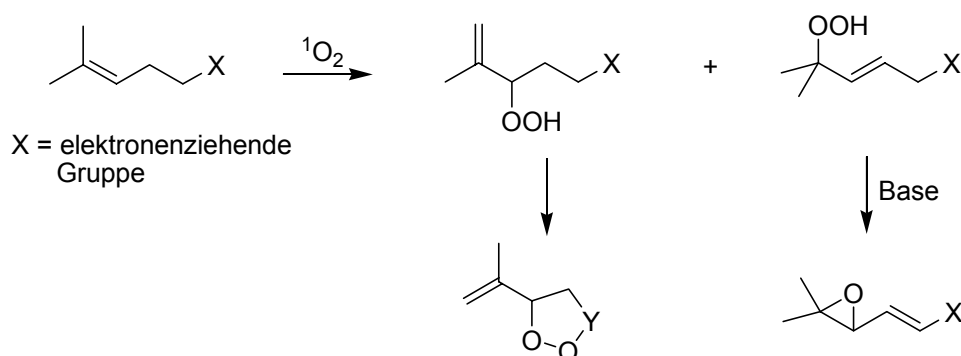
### *Photooxygenierung von Olefinen mit einer elektronenziehenden Gruppe*

Folgende homoallylische Verbindungen wurden photooxygeniert, um den Einfluss des elektronenziehenden Substituenten auf die En-Reaktion zu untersuchen.



**Abbildung 168** Zur Untersuchung des Einflusses eines elektronenziehenden Substituenten verwendeten Olefine.

Die Substrate **1-5** wurden zum einen unter  $^1\text{O}_2$ -Bedingungen, d. h. mit einem Sensibilisator wie RB oder TPP in homogener Lösung photooxygeniert. Zum anderen wurden **1-5** unter gleichen  $^1\text{O}_2$ -Photooxygenierungsbedingungen, jedoch in Gegenwart einer Base wie z. B. NaOAc oder NaOMe belichtet. Dabei wurden sekundäre Reaktionen wie Cyclisierung oder Epoxidbildung beobachtet.



**Abbildung 169** Sekundäre Reaktionen von primär gebildeten Allylhydroperoxiden.

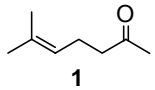
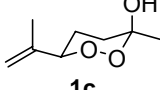
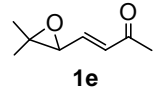
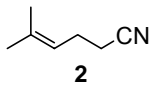
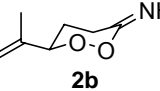
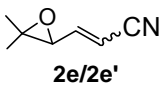
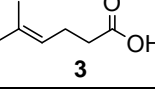
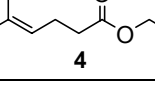
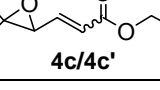
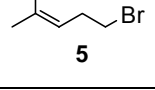
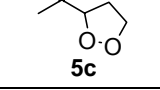
Beim Keton **1** und Nitril **2** fand eine Cyclisierung bereits in Abwesenheit der Base durch 6-exo-trig-Ringschluss statt. Die Cyclisierung des sekundären Allylhydroperoxids des homoallylischen Bromids **5** durch 5-exo-tet-Ringschluss war ebenfalls möglich, allerdings war der Umsatz niedrig. Die Photooxygenierung der Carbonsäure **3** lieferte das erwartete sekundäre und tertiäre Hydroperoxid. Hierbei wurden keine sekundären Reaktionen ausgehend von den Hydroperoxiden beobachtet.

Die Epoxidbildung mittels einer Base wurde bei **1**, **2** und dem Carbonsäureester **4** bestätigt. Diese sekundäre Reaktion des tertiären Allylhydroperoxids kann auf die erhöhte Acidität des Wasserstoffatoms zwischen einer Doppelbindung und eines elektronenziehenden Substituenten zurückgeführt werden.

Die Photooxygenierung in Gegenwart einer Base wurde bei **3** aufgrund der Säure-Base-Reaktion nicht durchgeführt. Bei **5** wurden anstelle von Epoxiden ein Dioxolan und unidentifizierte neue Verbindungen durch die Base gebildet.

Epoxide dienen als wichtige Intermediate in der organischen Synthese. Außerdem könnten Dioxane oder Dioxolane durch geeignete Reduktionsmethoden in Diolen umgewandelt werden. Daher könnten die Photooxygenierung von Olefinen mit einer elektronenziehenden Gruppe weiteres Interesse auch in der Synthese finden. Die photooxygenierten Verbindungen und ihre sekundären Reaktionsprodukte sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

**Tabelle 26** Zusammenfassung der sekundären Reaktionen und Produkte bei der Photooxygenierung der Olefine mit einer elektronenziehenden Gruppe.

Substrat	Sekundäre Reaktion			
	Cyclisierung		Epoxidbildung	
	Bedingung	Produkt	Bedingung	Produkt
 <b>1</b>	neutral	 <b>1c</b>	basisch (NaOAc)	 <b>1e</b>
 <b>2</b>	neutral	 <b>2b</b>	basisch (NaOAc)	 <b>2e/2e'</b>
 <b>3</b>	-	-	-	-
 <b>4</b>	-	-	basisch (NaOMe)	 <b>4c/4c'</b>
 <b>5</b>	basisch (NaOAc)	 <b>5c</b>	-	-

### Photooxygenierung unter Acridinium-Katalyse

Einige Acridinium-basierte Salze, welche Fukuzumi *et al.* herstellten und deren photo-physikalische Eigenschaften untersuchten, wurden als Sensibilisatoren zur Photooxygenierung eingesetzt und ihr photochemisches Verhalten untersucht.

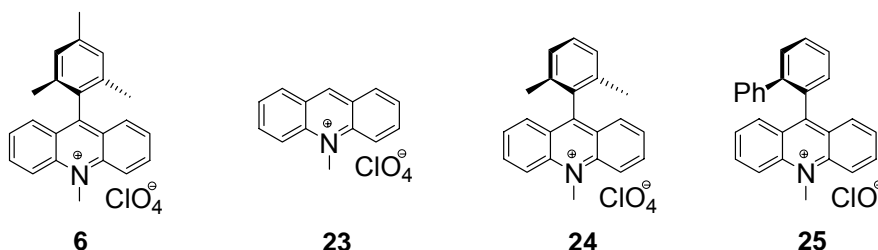


Abbildung 170 Untersuchte Acridinium-basierte Salze.

10-Methylacridiniumperchlorat (**23**) ist als ein PET-Sensibilisator in der Literatur beschrieben. In der Tat lieferte die Photooxygenierung von 2,3-Dimethyl-2-buten (**7**) und (*R*)-(+)-Limonen (**11**) mit **23** ihre ET-Produkte neben den <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Produkten. Dimethylphenyl- bzw. biphenyl-substituierte Acridiniumsalz **24** bzw. **25** zeigten bei der Photooxygenierung von **7** und **11** ähnliche Eigenschaften wie 9-Mesityl-10-methylacridiniumperchlorat (**6**, **MesAcr**<sup>+</sup>); sie dienen als <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Sensibilisator in Acetonitril jedoch mit niedriger Effizienz. In Dichlormethan lieferten sie sowohl <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Produkte als auch andere Nebenprodukte, welche als ET-Produkte vermutet wurden.

Die meisten Untersuchungen wurden mit **MesAcr**<sup>+</sup> durchgeführt. **MesAcr**<sup>+</sup> zeigte je nach Lösungsmittel deutlich unterschiedliches photochemisches Verhalten und wurde als ein dualer Photokatalysator identifiziert.

In Acetonitril fungiert **MesAcr**<sup>+</sup> als Tiplettsensibilisator; d. h. **MesAcr**<sup>+</sup> erzeugt durch Energietransfer <sup>1</sup>O<sub>2</sub> und es wurden <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Produkte erhalten. Die Effizienz ist vom Oxidationspotential des Substrats abhängig. Olefine mit einem hohen Oxidationspotential ( $E_{\text{ox}} \geq 1.5 \text{ V}$  Vs. SCE in CH<sub>3</sub>CN) konnten effektiv über <sup>1</sup>O<sub>2</sub> photooxygeniert werden.

Im Vergleich dazu wurden in Dichlormethan andere Produkte neben den <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Produkten unabhängig vom Oxidationspotential bei allen Substraten erhalten. Die meisten Nebenprodukte sind die Verbindungen, die als radikalische Oxidationsprodukte bzw. PET-Oxygenierungsprodukte in der Literatur bekannt sind. Der Anteil dieser Nebenprodukte erhöhte sich, wenn ein Olefin ein niedriges Oxidationspotential besitzt.

Das chemische Verhalten von **MesAcr**<sup>+</sup> als ein Sensibilisator in Methanol war unterscheidbar von <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Sensibilisatoren wie z. B. RB oder TPP und PET-Sensibilisatoren wie z. B. DCA.

Methanol dient bei der En-Reaktion nur als inertes Lösungsmittel. Bei der z. B. durch DCA initiierten ET-Photooxygenierung hingegen kann Methanol als Nucleophil an Olefine addiert werden. Methanoladdukte bilden sich dabei in geringen Mengen, wenn ein PET-Prozess mit  $^1\text{O}_2$ -Photooxygenierung konkurriert. Im Vergleich dazu wurden Methanoladdukte bei der Photooxygenierung mit **MesAcr**<sup>+</sup> bei den meisten Substraten als Hauptprodukt erhalten.












Der genaue Mechanismus konnte nicht ermittelt werden, jedoch zeigte **MesAcr**<sup>+</sup> interessante photochemische Eigenschaften als Sensibilisator. Werden photophysikalische Untersuchungen parallel durchgeführt, so könnte sowohl die Identifizierung der Produkte als auch ein Vorschlag für den genaueren Mechanismus erleichtert werden.

### *Photooxygenierung in Mikroemulsionen*

Eine Regio- bzw. Chemoselektivitätsänderung bei der Photooxygenierung in Mikroemulsionen wurde untersucht.

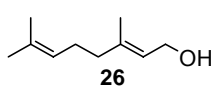
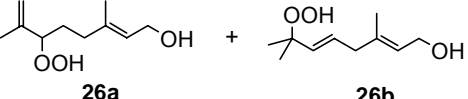
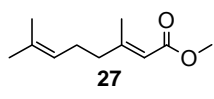
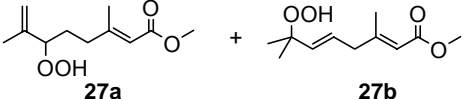
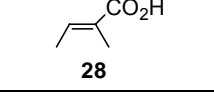
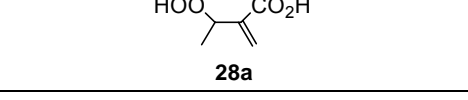
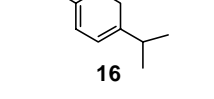
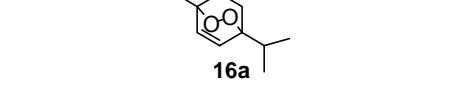
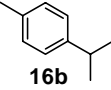
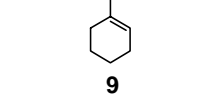
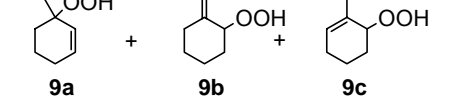
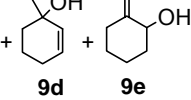
Zur Untersuchung der Regioselektivitätsänderung wurden 1-Methylcyclohexen (**9**) und (*R*)-(+)-Limonen (**11**) mit RB bzw. TPP in verschiedenen Mikroemulsionssystemen umgesetzt und photooxygeniert. Bei den beiden Substraten **9** und **11** veränderte sich die Regioselektivität der Reaktion im Mikroemulsionssystem im Vergleich zur Photooxygenierung in homogener Lösung. Exocyclische Hydroperoxide wurden unter mehreren Regioisomeren als Hauptprodukte gebildet. Diese Ergebnisse könnten auf die Coulomb'sche Wechselwirkungen zwischen Peroxid-Intermediat und Natriumkationen an der Grenzfläche zurückgeführt werden. Die beobachtete Regioselektivitätsänderung sind in Tabelle 27 gezeigt.

**Tabelle 27** Regioselektivitätsänderung bei der Photooxygenierung von **9** und **11** in Mikroemulsionen.

Substrat	Reaktionsbedingungen	Produktverhältnis (%)					
							
	RB/CH <sub>3</sub> CN	44	43	13			
	RB/μE <b>A</b>	19	69	12			
	TPP/μE <b>B</b>	27	63	10			
Substrat	Reaktionsbedingungen	Produktverhältnis (%)					
							
	RB/CH <sub>3</sub> CN	32	10	7	10	20	19
	RB/μE <b>A</b>	16	6	9	14	32	23
	TPP/μE <b>B</b>	14	5	5	15	31	30

Eine Chemoselektivitätsänderung wurde bei Geraniol (**26**), Methylgeranat (**27**), Tiglinsäure (**28**) oder  $\alpha$ -Terpinen (**16**) beobachtet. Bei der Photooxygenierung von 1-Methylcylohexen (**9**) bildeten sich abhängig von der Zusammensetzung der Mikroemulsion unterschiedliche Verbindungen; in einer Mikroemulsion wurden sowohl En-Produkte **9a-9c** als auch ihre entsprechenden Allylkole **9d** und **9e** erhalten. Allerdings sollten zur Interpretation weitere Untersuchungen sowie eine Produktanalyse durchgeführt werden.

**Tabelle 28** Chemoselektivitätsänderung bei der Photooxygenierung in Mikroemulsionen.

Substrat	$^1\text{O}_2$ -Produkte in homogener Lösung	Erhaltene Produkte in Mikroemulsion
 <b>26</b>	 <b>26a</b> + <b>26b</b>	<b>26a</b> + <b>26b</b> + unidentifizierte Produkte
 <b>27</b>	 <b>27a</b> + <b>27b</b>	<b>27a</b> + <b>27b</b> + unidentifizierte Produkte
 <b>28</b>	 <b>28a</b>	unidentifizierte Produkte
 <b>16</b>	 <b>16a</b>	<b>16a</b> +  <b>16b</b> + unidentifizierte Produkte
 <b>9</b>	 <b>9a</b> + <b>9b</b> + <b>9c</b>	<b>9a</b> + <b>9b</b> + <b>9c</b> +  <b>9d</b> + <b>9e</b>

Die Strukturen der verwendeten Mikroemulsionen sollten z. B. mittels Lichtstreuung oder Elektronenmikroskopie ermittelt werden. Wird dies ermöglicht, so wären die Effekte, die in Mikroemulsionen auf die Produktbildung ausüben, besser zu verstehen. Durch Variation der Zusammensetzung der Mikroemulsionen könnte der Effekt der Grenzflächenbildung ebenfalls untersucht werden.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Methoden

#### Spektroskopische und analytische Methoden

##### **Kernresonanzspektroskopie (NMR):**

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden an den Spektrometern Bruker AC 300 (300 MHz), DPX 300 (300 MHz) oder Bruker DRX 500 (500 MHz) aufgenommen. Als interner Standard dienten folgende Lösungsmittelsignale:  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 7.26$  ppm),  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $\delta = 1.94$  ppm) und  $\text{DMSO-d}_6$  ( $\delta = 2.50$  ppm). Die Feinstruktur der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale wurde durch die Abkürzungen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), sept (Septett), dd (Dublett von Dublett), dt (Dublett von Triplet), tt (Triplet von Triplet) und m (Multiplet) beschrieben.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden an den Spektrometern Bruker AC 300 (75.5 MHz), DPX 300 (75.5 MHz) oder DRX 500 (125 MHz) aufgenommen. Als interner Standard wurden Lösungsmittelsignale verwendet:  $\text{CD}_3\text{Cl}$  ( $\delta = 77.0$  ppm) sowie  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $\delta = 1.24$  ppm).

##### **Infrarot-Spektroskopie:**

IR-Spektren wurden als Film an einem Perkin-Elmer FT-IR-S 1600 Fourier-Transform-Spektrometer aufgenommen.

##### **Massenspektrometrie:**

Die Messungen mit Elektronenstoß-Ionisation (EI) wurden an einem Finnigan MAT IncoS 50 Galaxy System Massenspektrometer aufgenommen.

##### **Elementaranalyse (CHN-Analyse):**

Die CHN-Analysen wurden mit einem Elementar Vario EL durchgeführt.

#### Chromatographische Methoden

##### **Dünnerschichtchromatographie (DC):**

Als stationäre Phase wurden Macherey & Nagel Polygram<sup>®</sup> Fertigfolien SIL G/UV<sub>254</sub> verwendet. Die Detektion erfolgte mit einer UV-Lampe (254 bzw. 366 nm) oder spezifischen Reagenzien wie eine  $\text{KMnO}_4$ -, Vanillin- oder Ninhydrin-Lösung.

### **Säulenchromatographie:**

Als stationäre Phase wurde Macherey & Nagel Kieselgel 60 der Körngröße 0.030-0.063 mm (230-240 mesh ASTM) verwendet.

### **Präparative Dünnschichtchromatographie:**

Als stationäre Phase wurden Merck DC Fertigplatten Kieselgel F254 (Schichtdicke 0.25 mm) verwendet.

### **Reagenzien und Lösungsmittel**

Die von den Firmen Aldrich, Fluka, Acros oder ABCR kommerziell erhältlichen Reagenzien und Lösungsmittel (puriss. p.a.) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Dichlormethan, Chlorform und Cyclohexan wurden nach den üblichen Verhalten destilliert bzw. getrocknet.

### **Photolysen**

Analytische Messungen wurden an einer Belichtungsapparatur nach H. Paur [143] mit HPK 125 W Quecksilber-Hochdruckstrahlern der Firma Philips durchgeführt. Für die anderen Belichtungen wurden Pyrex<sup>®</sup>-Belichtungsschächte verwendet. Als Lichtquelle wurden Osram Scatto Halogenstrahler bzw. Osram Powerstar HQI-TS Natriumstrahler eingesetzt.

### **Gase**

Es wurden Sauerstoff und Stickstoff von der Firma Linde verwendet.



## 6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### AAV1: Photooxygenierung in homogener Lösung (Standardbedingung)

Das Substrat wurde in 100 mL einer  $2 \cdot 10^{-4}$  M Lösung des Sensibilisators (20 mg RB oder 12 mg TPP) in dem jeweiligen Lösungsmittel ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in einem Tauschschacht gelöst. Die Reaktionslösung wurde bei ca.  $15^\circ\text{C}$  unter Wasserkühlung mit zwei externen 150 W Halogen- oder Natriumdampflampen belichtet, wobei ein schwacher Luftstrom durch die Reaktionslösung geleitet wurde. Die Reaktion wurde mittels DC bzw. NMR verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt ( $30^\circ\text{C}$ , 20 mbar).

### AAV2: Photooxygenierung in Gegenwart einer Base

Das Substrat wurde in einer  $2 \cdot 10^{-4}$  M Lösung des RB in 100 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelöst. NaOAc oder NaOMe (0.5 äq. bezogen auf das Substrat) wurde zu dieser Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde bei ca.  $15^\circ\text{C}$  unter Wasserkühlung mit zwei externen 150 W Halogen- oder Natriumdampflampen belichtet, wobei ein schwacher Luftstrom in die Reaktionslösung geleitet wurde. Nach der Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wurde diese Lösung mit  $\text{CHCl}_3$  versetzt. Ungelöste RB und NaOAc wurden über Filterpapier filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt ( $30^\circ\text{C}$ , 20 mbar).

### AAV3: Photooxygenierung unter Acridinium-Katalyse

Das Substrat wurde in einer  $2 \cdot 10^{-4}$  M Lösung des Acridinium-basierten Salzes in dem jeweiligen Lösungsmittel ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in einem Tauschschacht gelöst. Die Reaktionslösung wurde bei ca.  $15^\circ\text{C}$  unter Wasserkühlung mit zwei externen 150 W Halogen- oder Natriumdampflampen belichtet, wobei ein schwacher Luftstrom durch die Reaktionslösung geleitet wurde. Die Reaktion wurde mittels DC bzw. NMR verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

### AAV4: Photooxygenierung in einem NMR-Röhrchen

In einem NMR-Röhrchen wurden das Substrat und der Sensibilisator (0.7 mg RB, 0.4 mg TPP, 0.2 mg MB oder 0.3 mg  $\text{MesAcr}^+$ ; ca.  $10^{-3}$  M) in 0.7 mL  $\text{CD}_3\text{CN}$  bzw.  $\text{CDCl}_3$  gelöst. Die Reaktionslösung wurde unter Durchleiten eines schwachen Luftstroms mit zwei externen

150 W Halogendamflampen belichtet. Die Belichtung wurde manchmal unterbrochen und der Stand der Reaktion mittels NMR verfolgt.

**AAV5: Photooxygenierung in der analytischen Belichtungsapparatur**

0.84 g (10 mmol) **7** und der Sensibilisator (RB, MesAcr<sup>+</sup>, **23**, **24** und **25**) wurden in 30 mL CH<sub>3</sub>CN gelöst. Die Reaktionslösung wurde unter Sauerstoffatmosphäre bei 10 °C mit einem HPK 125 W Quecksilberhochdruckstrahler (Kantenfilter  $\lambda \geq 370$  nm) belichtet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

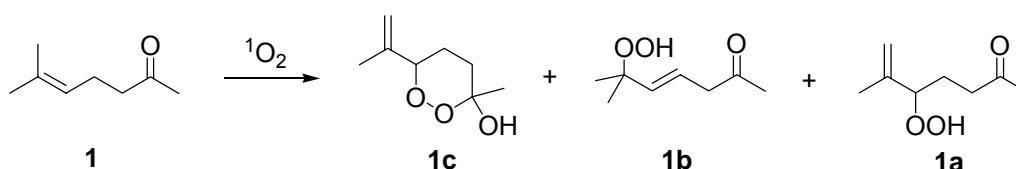
**AAV6: Photooxygenierung in Mikroemulsionen**

In einem Tauschschacht wurde das Substrat in 100 mL Mikroemulsion gelöst. Als Sensibilisator wurden 20 mg RB bzw. 12 mg TPP (ca.  $2 \cdot 10^{-4}$  M) in die Lösung zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei ca. 15°C unter Wasserkühlung mit zwei externen 150 W Halogen- oder Natriumdampflampen belichtet. Dabei wurde ein schwacher Luftstrom durch die Reaktionslösung geleitet.

## 6.2.1 Photooxygenierung von Olefinen mit einer elektronenziehenden Gruppe

### 6.2.1.1 6-Methyl-5-hepten-2-on

#### Photooxygenierung unter Standardbedingung (CMY0055d)



Nach AAV1 wurde 1.00 g (7.92 mmol) Keton **1** zu 1.12 g (7.08 mmol, 91 %) eines Rohproduktgemischs aus **1a/b** und dem Diastereoisomereengemisch des Hydroxydioxans **1c/c'** photooxygeniert. Die ölige Substanz lag im Verhältnis **1a:1b:1c/c'** = 7:53:40 vor. Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ; PE:EE = 2:1,  $R_f = 0.56$ ) konnten 0.50 g (3.16 mmol, 40 %) **1c/c'** isoliert werden (d.r. = 85:15). Das tertiäre Hydroperoxid **1b** konnte nicht isoliert werden, da es bei der Trennung zum Epoxid **1d** isomerisiert wurde. Das sekundäre Hydroperoxid **1a** konnte nur in Spuren im NMR nachgewiesen werden.

#### *5-Hydroperoxy-6-methyl-6-hepten-2-on (1a)*

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 2.12 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ), 2.50 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ ), 4.26 (t,  $J = 6.5$  Hz, 1H, CH). Andere Signale konnten wegen der Überlappung mit **1c/c'** nicht erkannt werden.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 17.8 ( $\text{CH}_3\text{C}_q$ ), 23.8 ( $\text{OCCH}_2\text{CH}_2$ ), 29.9 ( $\text{OCCH}_3$ ), 39.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ), 87.6 ( $\text{C}_q\text{COO}$ ), 113.6 ( $\text{CH}_2$ ), 144.1 ( $\text{C}_q$ ), 209.5 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

#### *(E)-6-Hydroperoxy-6-methyl-6-hepten-2-on (1b)*

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 1.29 (s, 6H, 2 x  $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.16 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.63 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H,  $\text{OOCCH}=\text{CH}$ ), 5.73 (dt,  $J = 6.8, 16.0$  Hz, 1H,  $=\text{CHCH}_2$ ), 8.56 (s, 1H, OOH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 24.1 (2 x CH<sub>3</sub>), 29.5 (C<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>), 81.7 (CHOO), 122.8 (CH), 138.1 (C<sub>q</sub>), 207.6 (C=O).

***3-Hydroxy-3-methyl-6-(2-propenyl)-1,2-dioxan (1c)***

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.34 (s, 3H, OC<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 1.73 (s, 3H, C<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 1.65-1.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CO), 1.86-2.00 (C<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.62 (br s, 1H, OH), 4.39 (dd, 1H, OOCCH), 4.91 (s, 1H, C<sub>q</sub>=CH<sub>2</sub>), 4.94 (s, 1H, C<sub>q</sub>=CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 19.5 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 23.9 (CHCH<sub>2</sub>), 25.5 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>O), 32.9 (CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 83.0 (CHOH), 99.0 (OOC<sub>q</sub>O), 113.5 (CCH<sub>2</sub>), 141.9 (C<sub>q</sub>=C).

***3-Hydroxy-3-methyl-6-(2-propenyl)-1,2-dioxan (Diastereoisomer 1c')***

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.39 (s, 3H, OC<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 1.76 (s, 3H, C<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 1.65-1.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CO), 1.86-2.00 (C<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.73 (br s, 1H, OH), 4.39 (dd, 1H, OOCCH), 4.91 (s, 1H, C<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>), 4.94 (s, 1H, C<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 20.9 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 23.6 (CHCH<sub>2</sub>), 23.8 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>O), 31.6 (CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 81.8 (CHOO), 100.6 (OOC<sub>q</sub>O), 112.4 (C=CH<sub>2</sub>), 142.8 (C<sub>q</sub>=C).

**MS** (EI, 70 eV, Gemisch):

$m/z$ : 140, 125, 112, 97, 83, 69, 55.

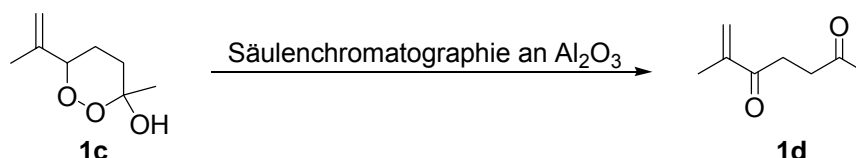
**IR** (film, Gemisch):

$\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3438, 2937, 1446, 1374, 1227, 1141, 1105, 942, 904.

**Elementaranalyse:** C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, M = 158.19 g/Mol

ber.: C: 60.74 %, H: 8.92 %

gef.: C: 60.33 %, H: 8.87 %.

**Säulenchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CMY0001)**

Während einer Säulenchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cyclohexane/EE = 3:1) wurde das Hydroxydioxan **1c** zur Dicarbonylverbindung **1d** isomerisiert.

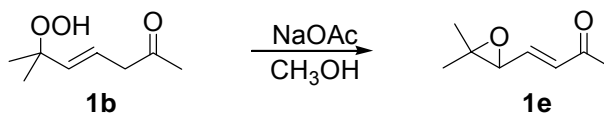
***6-Methyl-6-hepten-2,5-dion (1d) [144]***

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 2.15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 2.68 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 2.93 (t, *J* = 6.5 Hz, 1H, OCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.72 (s, 1H, H<sub>2</sub>CC<sub>q</sub>), 5.97 (s, 1H, H<sub>2</sub>CC<sub>q</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 17.4 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 29.9 (CH<sub>3</sub>CO), 31.2 (OCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 36.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 124.7 (CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 143.8 (C<sub>q</sub>), 199.8 (C<sub>q</sub>C=O), 207.2 (C=OCH<sub>3</sub>).

**Photooxygenierung in Gegenwart einer Base (MYC004a)**

Nach AAV2 wurden 1.00 g (7.92 mmol) Keton **1** und 0.32 g (3.96 mmol, 0.5 äq) NaOAc in Methanol gelöst und photooxygeniert. Es wurde ein Rohproduktgemisch aus dem Hydroxydioxan **1c** und Epoxid **1e** im Verhältnis von 54:46 erhalten. Die NMR-Daten von **1c** wurden im vorherigen Abschnitt (siehe Seite 122) beschrieben. Die Daten von **1e**, welches aus Umlagerung von **1b** entsteht, stimmten mit den Literaturdaten überein [57]. Das Produktgemisch **1c/1e** wurde nicht getrennt.

***(3E)-5,6-Epoxy-6-methyl-3-hepten-2-on (1e) [57]***

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

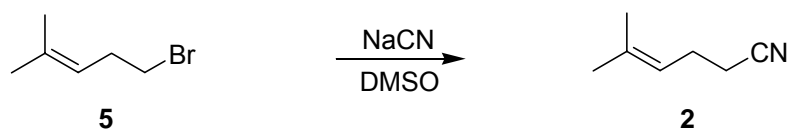
δ (ppm) = 1.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 3H, OCCH<sub>3</sub>), 3.22 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, OCH=CH<sub>2</sub>), 6.23 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H, CH=CH), 6.5 (dd, *J* = 6.5, 16.0 Hz, 1H, CH=CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 18.5 ( $\text{C}_q\text{CH}_3$ ), 24.4 ( $\text{C}_q\text{CH}_3$ ), 27.1 ( $\text{COCH}_3$ ), 61.5 ( $\text{OCH}$ ), 62.0 ( $\text{C}_q$ ), 133.2 ( $\text{CHCHC=O}$ ), 141.3 ( $\text{OCCHCHC}_q$ ), 197.0 ( $\text{C=O}$ ).

### 6.2.1.2 5-Methyl-4-hexennitril

#### Darstellung von 5-Methyl-4-hexennitril (CMYs0018) [58]



Unter Rühren wurden 2.00 g (12.3 mmol) 5-Brom-2-methyl-2-penten (**5**) zur Suspension von 0.80 g (15.6 mmol, 1.3 äq) NaCN in 8 mL DMSO bei Raumtemperatur gegeben. Die nachfolgende exotherme Reaktion bewirkt die homogene Mischung der Reaktionslösung. Nach einiger Zeit fiel NaBr als Niederschlag aus der Lösung aus. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT über Nacht gerührt. Anschließend wurde es mit 20 mL Eiswasser verdünnt und zweimal mit je 10 mL *n*-Pentan extrahiert. Die organische Phase wurde jeweils mit 5 mL Wasser und 5 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Die Ausbeute betrug 71 % (0.93 g, 8.52 mmol). Die NMR-Daten stimmten mit den Literaturdaten überein [145,146].

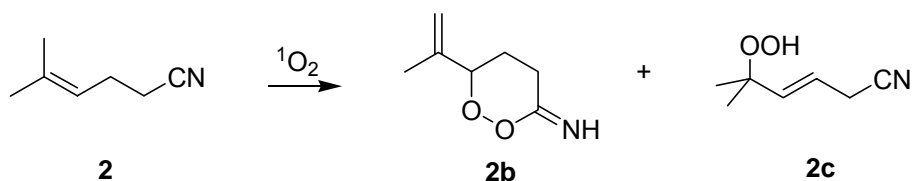
#### *5-Methyl-4-hexennitril (2) [145,146]*

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 1.65 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.73 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.35-2.36 (m, 4H, 2 x  $\text{CH}_2$ ), 5.14 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1H,  $\text{CHCH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 17.6 ( $\text{CH}_3$ ), 17.7 ( $\text{CH}_2\text{CN}$ ), 24.0 ( $\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ), 25.6 ( $\text{CH}_3$ ), 119.6 (CN), 120.1 ( $\text{CHCH}_2$ ), 135.4 ( $\text{C}_q$ ).

**Photooxygenierung unter Standardbedingung (CMY0025)**

Die Photooxygenierung von 1.00 g (9.16 mmol) Nitril **2** nach AAV1 lieferte 1.17 g eines öligen Produktgemischs aus **2b** und **2c** im Verhältnis von 57:43. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO<sub>2</sub>; Dichlormethan, R<sub>f</sub> = 0.27) wurden 0.43 g (3.05 mmol, 33 %) **2b** erhalten. **2c** konnte aufgrund der Isomerisierung zum Epoxid **2d/d'** nicht isoliert werden.

**6-(2-Propenyl)-1,2-dioxan-3-imin (2b)**

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.72 (s, 3H, C<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 1.82-2.01 (m, 2H, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.36-2.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 4.38 (dd, *J* = 5.5, 8.0 Hz, 1H, CHOO), 5.03 (m, 2H, C<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>), 8.75 (br s, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 13.5 (CH<sub>2</sub>CN), 17.4 (CH<sub>3</sub>), 26.5 (OOCCH<sub>2</sub>), 86.5 (COO), 114.8 (CH<sub>2</sub>=C<sub>q</sub>), 119.3 (C<sub>q</sub>CN), 141.9 (CN).

MS (EI, 70 eV):

*m/z*: 123, 82, 69, 54.

IR (film):

$\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3361, 2946, 1652, 1438, 1422, 1377, 910.

**Elementaranalyse:** C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>, M = 158.19 g/Mol

ber.: C: 59.56 %, H: 7.85 %, N: 9.92 %

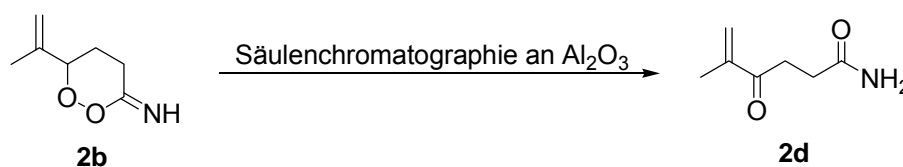
gef.: C: 59.25 %, H: 7.80 %, N: 9.98 %.

**(E)-5-Hydroperoxy-5-methyl-3-hexennitril (2c)**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.30 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 3.13 (d,  $J$  = 5.3 Hz, 2H, HCCH<sub>2</sub>CN), 5.56 (dt,  $J$  = 5.3, 15.8 Hz, 1H, =CHCH<sub>2</sub>), 5.91 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 1H, OOCCH=CH), 8.24 (br s, 1H, OOH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

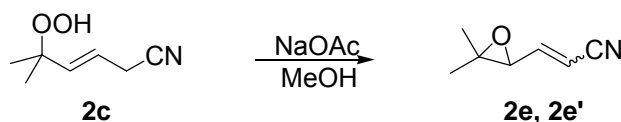
$\delta$  (ppm) = 20.1 (CH<sub>2</sub>CN), 24.0 (2 x CH<sub>3</sub>), 81.5 (COO), 117.3 (CN), 118.0 (=CHCH<sub>2</sub>), 139.0 (OOCCH=).

**Säulenchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CMY0029)**

Während einer säulenchromatographischer Trennung von **2b** und **2c** (siehe vorherigen Abschnitt) an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Dichlormethan/EE = 4:1) wurde das Dioxanimid **2b** zum Ketoimid **2d** isomerisiert.

**5-Methyl-4-oxo-5-hexenamid (2d)**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 2.66 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 3.11 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, OCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.90 (s, 1H, H<sub>2</sub>CC<sub>q</sub>), 6.01 (s, 1H, H<sub>2</sub>CC<sub>q</sub>), 7.43/7.90 (br s, NH<sub>2</sub>).

**Photooxygenierung in Gegenwart einer Base (CMY0030)**

Nach AAV2 wurden 1.00 g (9.16 mmol) Nitril **2** und 0.38 g (4.58 mmol, 0.5 äq) NaOAc in Methanol gelöst und photooxygeniert. Es wurde ein Rohproduktgemisch aus Dioxanimid **2b** und dem Epoxidgemisch **2d/d'** im Verhältnis von 65:35 erhalten. Das Produktgemisch wurde nicht getrennt. Die Epoxide wurden mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

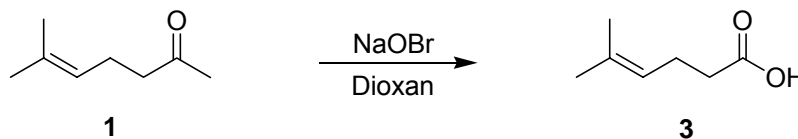


**(E/Z)-3-(3,3-Dimethyl-2-oxiranylacrylonitril (Diastereoisomengemisch (2e, 2e'))****<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), für CH von Diastereoisomer **2e**; 3.29 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, OCH), 5.58 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H, =CHCN), 6.65 (dd, *J* = 5.5, 16.2 Hz, 1H, HC=CH), für CH von Diastereoisomer **2e'**; 3.58 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, OCH), 5.57 (d, *J* = 11.5 Hz, 1H, =CHCN), 6.28 (dd, *J* = 8.3, 11.5 Hz, 1H, HC=CH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 24.0 (2 x CH<sub>3</sub>), 24.4 (2 x CH<sub>3</sub>), 62.4 (C<sub>q</sub>), 61.7 (C<sub>q</sub>), 61.9 (OCCH), 60.9 (OCCH), 102.6 (CHCN), 103.1 (CHCN), 116.5 (CN), 117.9 (CN), 149.2 (CHCH=), 149.6 (CHCH=).

**6.2.1.3 5-Methyl-4-hexencarbonsäure****Darstellung von 5-Methyl-4-hexensäure (CMYs0019) [61]**

2.00 g (15.8 mmol) Keton **1** wurden in einer Lösung von 50 mL Dioxan und 30 mL H<sub>2</sub>O gelöst und auf 0°C abgekühlt. Unter Rühren wurden 120 mL kalte Hypobromit-Lösung zugetropft, die frisch aus 10.0 g NaOH, 3.3 mL Br<sub>2</sub>, 85 mL H<sub>2</sub>O und 55 mL Dioxan bei 0°C hergestellt wurde. Die Reaktionslösung wurde 6 Stunden bei 0°C gerührt. Anschließend wurden 16 mL von einer 10 %igen Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 25 °C erwärmt, mit 16 mL von 12 N HCl-Lösung angesäuert und zweimal mit je 50 mL Ether extrahiert. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Die säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>; Cyclohexane:EE = 2:1, R<sub>f</sub> = 0.56) lieferte 1.06 g (8.27 mmol, 52 %) Carbonsäure **3**. Die NMR-Daten stimmten mit den Literaturdaten überein [147].

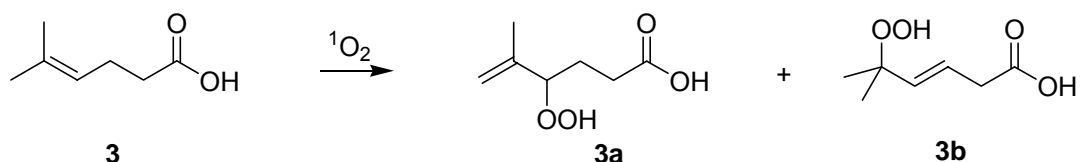
**5-Methyl-4-hexensäure (3) [147]****<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.60 (s, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.67 (s, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.28-2.38 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 5.08 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 17.6 ( $\text{CH}_3$ ), 23.3 ( $\text{CHCH}_2$ ), 25.6 ( $\text{CH}_3$ ), 34.2 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 122.0 ( $\text{CHCH}_2$ ), 133.3 ( $C_q$ ), 180.0 ( $\text{C=O}$ ).

### Photooxygenierung unter Standardbedingung (CMY0022)



Die Photooxygenierung von 1.00 g (7.80 mmol) Carbonsäure **3** nach AAV1 lieferte 1.03 g (6.43 mmol, 82 %) der entsprechenden Hydroperoxide **3a** und **3b** im Verhältnis von 54:46 als Öl. Eine weitere Aufreinigung erfolgte nicht.

#### *4-Hydroperoxy-5-methyl-5-hexencarbonsäure (3a)*

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 1.71 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.88 (m, 2H,  $\text{CHCH}_2$ ), 2.40 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 4.32 (t,  $J = 6.5$  Hz, 1H,  $\text{OCH}$ ), 4.97 (m, 2H,  $\text{CH}_2=$ ), 8.37 (br s, 1H,  $\text{OOH}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 17.5 ( $\text{CH}_3$ ), 25.3 ( $\text{CHCH}_2$ ), 30.0 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 87.7 ( $\text{COO}$ ), 114.2 ( $\text{CH}_2=$ ), 142.8 ( $C_q$ ), 179.0 ( $\text{C=O}$ ).

#### *(E)-5-Hydroperoxy-5-methyl-3-hexencarbonsäure (3b)*

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

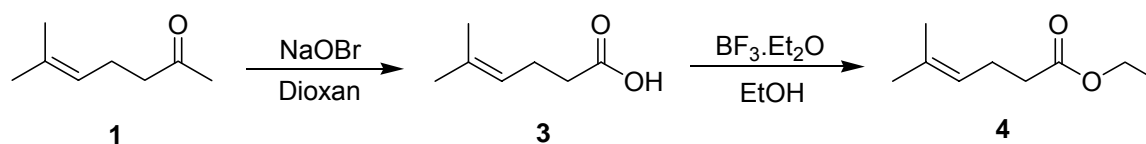
$\delta$  (ppm) = 1.31 (s, 6H, 2 x  $\text{CH}_3$ ), 3.10 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{CH=CH}_2$ ), 5.65-5.80 (m, 2H,  $\text{HC=CH}$ ), 8.37 (br s, 1H,  $\text{OOH}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 24.0 (2 x  $\text{CH}_3$ ), 37.5 ( $\text{CH}_2$ ), 82.0 ( $\text{COO}$ ), 112.4 ( $\text{CH=CH}_2$ ), 137.9 ( $\text{C}_q\text{CH=}$ ), 177.3 ( $\text{C=O}$ ).

### 6.2.1.4 5-Methyl-4-hexencarbonsäureethylester

#### Darstellung von 5-Methyl-4-hexensäureethylester (CMYs026) [61,63]



Ausgehend von 5.00 g (39.6 mmol) Keton **1** wurde das ölige Rohprodukt **3** nach der in Kapitel **6.2.1.3** beschriebenen Vorschrift dargestellt. Dieses wurde in 100 mL EtOH gelöst und 180 mg Bortrifluorid-Etherat gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung 8 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Eine säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>; Cyclohexan:EE = 9:1, R<sub>f</sub> = 0.54) lieferte 2.63 g (16.8 mmol, 42 %) Ester **4**. Die NMR-Daten stimmten mit den Literaturdaten überein [147].

#### *5-Methyl-4-hexensäureethylester (4) [147]*

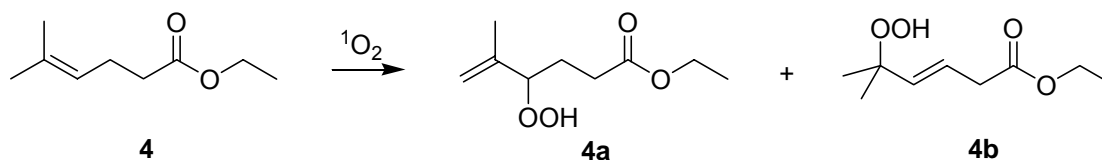
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.22 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.28 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 4.09 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.06 (m, 1H, C<sub>q</sub>CH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 14.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 17.6 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 23.6 (CHCH<sub>2</sub>), 25.6 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 60.1 (CO), 122.4 (C<sub>q</sub>CH), 132.8 (C<sub>q</sub>), 173.3 (C=O).

#### Photooxygenierung unter Standardbedingung (CMY0081)



Nach AAV1 wurde 1.00 g (6.41 mmol) Ester **4** photooxygeniert. Es wurden 1.08 g (5.74 mmol, 90 %) der entsprechenden Hydroperoxide **4a** und **4b** im Verhältnis 57:43 erhalten. Säulenchromatographische Auftrennung von **4a** und **4b** (SiO<sub>2</sub>; Dichlormethan:EE = 4:1, R<sub>f</sub> = 0.88 für **4a**, R<sub>f</sub> = 0.82 für **4b**) war nicht erfolgreich. Die Produktisolierung gelang durch PLC.

**Ethyl-4-hydroperoxy-5-methyl-5-hexenoat (4a)****<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.26 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.76 (s, 3H, C<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 1.94 (q,  $J$  = 6.9 Hz, 2H, OOCCH<sub>2</sub>), 2.39 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H, CHCH<sub>2</sub>C=O), 4.15 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.33 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 1H, C<sub>q</sub>CHOO), 4.98 (s, 1H, H<sub>2</sub>CC<sub>q</sub>), 5.02 (s, 1H, H<sub>2</sub>CC<sub>q</sub>), 8.53 (br s, OOH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 14.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 17.7 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 25.3 (CHCH<sub>2</sub>C=O), 30.1 (OOCCH<sub>2</sub>), 60.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 87.6 (COO), 113.8 (CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 143.0 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 173.9 (OC=O).

**IR** (film):

$\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3396, 2981, 1713, 1373, 1254, 1174, 1028, 902, 858.

**(E)-Ethyl-5-hydroperoxy-5-methyl-3-hexenoat (4b)****<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

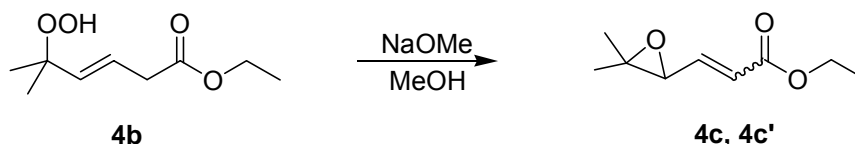
$\delta$  (ppm) = 1.30 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 3.05 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 2H, HCCH<sub>2</sub>C=O), 4.10 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.63-5.80 (m, 2H, HC=CH), 8.26 (br s, 1H, OOH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 14.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 24.1 (2 x CH<sub>3</sub>), 37.7 (CHCH<sub>2</sub>C=O), 60.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 81.7 (COO), 122.8 (CHCH<sub>2</sub>), 137.6 (OOCCH=), 171.9 (OC=O).

**IR** (film)

$\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3405, 2975, 1732, 1370, 1261, 1158, 1025, 971, 846.

**Photooxygenierung in Gegenwart einer Base (CMY0090b)**

Nach AAV2 wurden 0.20 g (1.28 mmol) Ester **4** und 0.35 g (0.64 mmol, 0.5 äq) NaOMe in CH<sub>3</sub>OH gelöst und photooxygeniert. Es wurde ein Produktgemisch aus **4a**, **4c/c'** und unidentifizierten Verbindungen erhalten. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten für **4c/c'** stimmten mit den Literaturdaten überein [64].

Für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten wurde die Isolierung von **4c/c'** versucht, es gelang jedoch nur durch PLC (Cyclohexan:EE = 3:1,  $R_f$  = 0.55). Die so erhaltenen Mengen waren so gering, dass  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten aus dem Produktgemisch entnommen wurden.

***(E/Z)-Ethyl-3-(3,3-dimethyl-2-oxiranyl)acrylat (Diastereoisomengemisch 4c/4c') [64].***

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

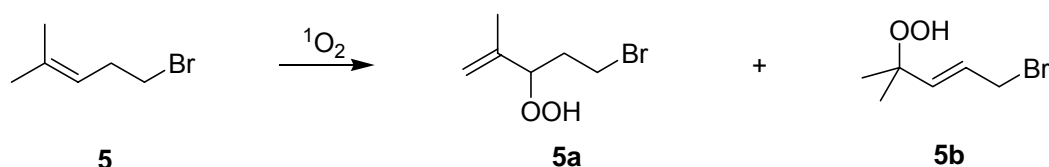
$\delta$  (ppm) = 1.27 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.40 (s, 6H, 2 x (E)- $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 6H, 2 x (Z)- $\text{CH}_3$ ), 3.31 (d,  $J$  = 6.4 Hz, 1H, OCH), 4.20 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.04/6.05 (dd,  $J$  = 1.0, 16.0 Hz, 1H,  $\text{CHCO}_2$ ), 6.77/6.78 (dd,  $J$  = 6.5, 16.0 Hz, 1H,  $\text{CHCH}=\text{CH}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 14.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 24.5 (2 x  $\text{CH}_3$ ), 60.5 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 61.6 ( $\text{C}_q\text{O}$ ), 62.0 ( $\text{OCHCH}_2=$ ), 124.2/124.7 ( $\text{HCC}=\text{O}$ ), 142.7/143.0 ( $\text{OCH}=\text{CH}$ ), 165.6/166.0 ( $\text{O}=\text{CO}$ ).

### 6.2.1.5 5-Bromo-2-methyl-2-penten

#### Photooxygenierung unter Standardbedingung (CMY125)



Die Photooxygenierung von 1.00 g (6.13 mmol) Bromid **5** nach AAV1 lieferte 0.89 g (5.43 mmol, 89 %) der entsprechenden Hydroperoxide **5a** und **5b** im Verhältnis von 53:47. Während einer säulenchromatographischen Aufarbeitung ( $\text{SiO}_2$ ; Dichlormethan,  $R_f$  = 0.60 für **5a**,  $R_f$  = 0.46 für **5b**) wurde **5a** zu Dioxolan und Keton isomerisiert (siehe Seiten 132 und 133). **5a** und **5b** konnten nicht rein isoliert werden.

#### **5-Bromo-3-hydroperoxy-2-methyl-1-penten (5a)**

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 1.74 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.93-2.22 (m, 2H,  $\text{CHCH}_2$ ), 3.35-3.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3.31 (d,  $J$  = 6.4 Hz, 1H, OCH), 4.20 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H,  $\text{C}_q\text{CH}$ ), 5.01 (m, 2H,  $\text{CH}_2=$ ), 8.22 (OOH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 17.3 (CH<sub>3</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 34.0 (CHCH<sub>2</sub>), 87.0 (COO), 114.8 (CH<sub>2</sub>=),  
142.5 (C<sub>q</sub>).

***(E)*-1-Bromo-4-hydroperoxy-4-methyl-2-penten (5b)**

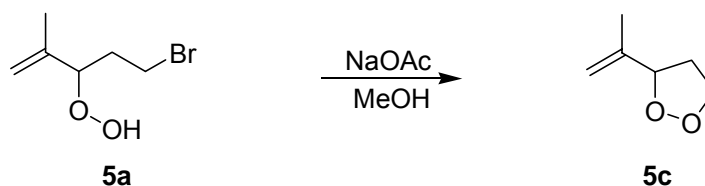
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.33 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 3.95-3.97 (m, 2H, CHCH<sub>2</sub>Br), 5.83 (m, 2H, HC=CH),  
7.77 (OOH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 24.0 (2 x CH<sub>3</sub>), 32.1 (CHCH<sub>2</sub>Br), 81.7 (COO), 126.9 (CHCH<sub>2</sub>), 138.4  
(C<sub>q</sub>CH).

**Photooxygenierung in Gegenwart einer Base (CMY117b)**



Nach AAV2 wurden 1.00 g (6.13 mmol) Bromid **5** und 0.25 g (3.07 mmol, 0.5 äq) NaOAc in CH<sub>3</sub>OH gelöst und photooxygeniert. Es wurde ein Produktgemisch aus **5a**, **5b** und **5c** im Verhältnis von 38:47:15 erhalten. Das Gemisch konnte aus im vorherigen Abschnitt beschriebenen Gründen nicht getrennt werden.

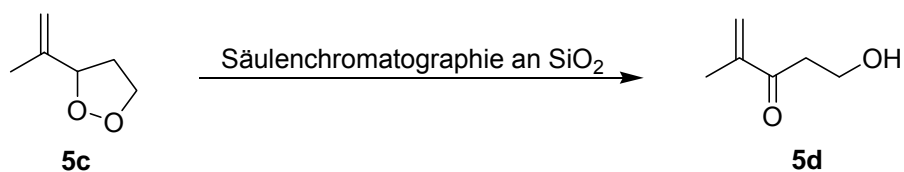
***3-(1-Propen-2-yl)-1,2-dioxolan (5c)***

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.73 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.54-1.79 (m, 2H, CHCH<sub>2</sub>), 3.48-3.58 (m, 2H,  
CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.34 (dd, *J* = 5.4, 8.0 Hz, 1H, C<sub>q</sub>CH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 17.5 (CH<sub>3</sub>), 39.9 (CHCH<sub>2</sub>), 69.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 82.8 (C<sub>q</sub>O), 113.5 (CH=),  
142.0 (C<sub>q</sub>).

**Säulenchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CMY125t)**

Während einer säulenchromatographischer Trennung von **5a** und **5b** (SiO<sub>2</sub>; Dichlormethan) wurde das Dioxolan **5c** zum Keton **5d** isomerisiert.

***5-Hydroxy-2-methyl-1-penten-3-on (5d) [65]***

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.29 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 2H, O=CCH<sub>2</sub>), 3.61 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 5.84/5.96 (s, 2H, C<sub>q</sub>=CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

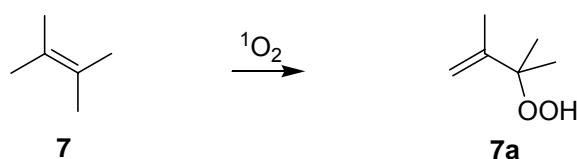
$\delta$  (ppm) = 17.3 (CH<sub>3</sub>), 26.4 (O=CCH<sub>2</sub>), 40.3 (CH<sub>2</sub>OH), 125.5 (C<sub>q</sub>=CH<sub>2</sub>). Die Signale für die quartären Kohlenstoffatome wurden nicht detektiert.

## 6.2.2 Photooxygenierung unter Acridinium-Katalyse

Die Acridinium-Katalyse-Versuche wurden zur Untersuchung der Photooxygenierungsmechanismen durchgeführt. Nach der Reaktion wurden die Produkte ohne Produktisolierung mittels NMR qualitativ analysiert. Die Ausbeuten wurden von den Rohprodukten bestimmt.

### 6.2.2.1 2,3-Dimethyl-2-buten

#### MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>3</sub>CN (MYCF019c)



Nach AAV3 wurde 1.00 g (11.9 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten (**7**) mit 8.0 mg MesAcr<sup>+</sup> in 100 mL CH<sub>3</sub>CN photooxygeniert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 1.03 g (8.9 mmol, 75 %) des entsprechenden Allylhydroperoxids **7a** als Öl erhalten.

#### *3-Hydroperoxy-2,3-dimethyl-1buten (7a) [148]*

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.33 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 4.92 (m, 1H, CH<sub>2</sub>=C), 4.97 (m, 1H, CH<sub>2</sub>=C), 7.67 (br s, 1H, OOH).

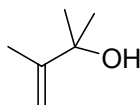
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

δ (ppm) = 1.24 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 1.74 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 4.80 (m, 1H, CH<sub>2</sub>=C), 4.86 (m, 1H, CH<sub>2</sub>=C), 10.81 (br s, 1H, OOH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 18.8 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 24.0 (2 x CH<sub>3</sub>), 84.5 (s, COO), 111.7 (CH<sub>2</sub>=C), 148.1 (C<sub>q</sub>=CH<sub>2</sub>).



**Reduktion von 3-Hydroperoxy-2,3-dimethyl-1buten (7a) (CMYTME0002)****7b**

Allylhydroperoxid **7a** wurde nach einer Vorschrift von Steinwascher [149] reduziert. 1.00 mmol (0.12 g) **7a** wurde in 12 mL Methanol gelöst und auf 0°C gekühlt. Es wurde eine Lösung von 315 mg (2.50 mmol) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in 10 mL Wasser bei 0°C zugetropft. Diese Reaktionslösung wurde für 10 Minuten bei 0°C und weiterhin 2 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung zweimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

***2,3-Dimethyl-3-buten-2-ol (7b) [150]***

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.32 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 1.76 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 1.98 (br s, 1H, OH), 4.72 (m, 1H, CH<sub>2</sub>=C), 4.96 (m, 1H, CH<sub>2</sub>=C).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

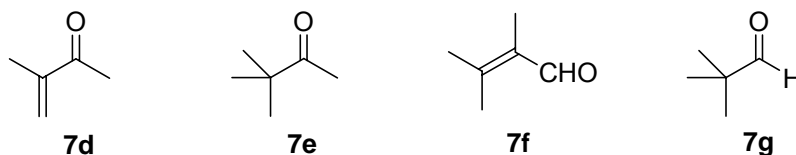
δ (ppm) = 19.1 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 28.7 (2 x CH<sub>3</sub>), 73.1 (CO), 108.4 (CH<sub>2</sub>=C<sub>q</sub>), 151.8, (C<sub>q</sub>=CH<sub>2</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):

δ (ppm) = 1.26 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 1.76 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 2.28 (br s, 1H, OH), 4.70 (m, 1H, CH<sub>2</sub>=C), 4.94 (m, 1H, CH<sub>2</sub>=C).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):

δ (ppm) = 20.0 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 29.9 (2 x CH<sub>3</sub>), 73.7 (CO), 109.1 (CH<sub>2</sub>=C<sub>q</sub>), 154.3 (C<sub>q</sub>=CH<sub>2</sub>).

**MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (MYCF022)**

1.00 g (11.9 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten (**7**) und 8.0 mg MesAcr<sup>+</sup> wurden in 100 mL CH<sub>3</sub>CN gelöst und nach AAV3 photooxygeniert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.87 g (7.49 mmol) eines Produktgemischs aus **7a**, **7b** und anderen Nebenprodukten erhalten. Die Bildung von **7d-7g** wurde durch NMR bestätigt.

**3-Methyl-3-buten-2-on (7d) [152]**

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.84 (s, 3H, 2 x CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>), 2.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C=O), 5.77 (s, 1H, CH<sub>2</sub>=C<sub>q</sub>), 5.93 (s, 1H, CH<sub>2</sub>=C<sub>q</sub>).

**3,3-Dimethyl-2-butanon (Pinakolon) (7e) [153]**

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.16 (s, 9H, 3 x CH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C=O).

**2,3-Dimethyl-2-butenal (7f) [154]**

Nur die charakteristischen Signale wurden beobachtet:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 10.0 (s, 1H, CHO).

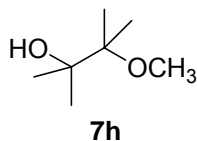
<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 10.6 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>CHO), 191.2 (CHO).

**2,2-Dimethylpropanal (Pivalaldehyd) (7g) [154]**

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.07 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 9.41 (s, 1H, CHO).

**MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>3</sub>OH (MYCF030)**

1.00 g **7** und 8.0 mg **MesAcr<sup>+</sup>** wurden in 100 mL CH<sub>3</sub>OH gelöst und nach AAV3 photooxygeniert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.38 g eines Produktgemischs aus **7a**, **7b** und anderen Nebenprodukten erhalten. Eines davon wurde mittels NMR als **7h** identifiziert.

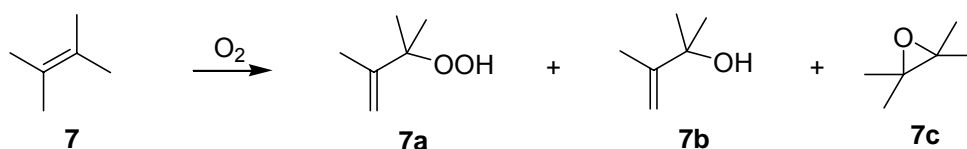
**2,3-Dimethyl-3-methoxy-2-butanol (7h) [98]**

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.11 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>), 1.17 (s, 6H, 2 x HOCCH<sub>3</sub>), 2.17 (br s, 1H, OH), 3.19 (OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 18.7 (2 x CH<sub>3</sub>OCCH<sub>3</sub>), 24.3 (2 x HOCCH<sub>3</sub>), 49.3 (OCH<sub>3</sub>), 75.3 (CO), 79.2 (COCH<sub>3</sub>).

**Photooxygenierung in einem NMR-Röhrchen**

Nach AAV4 wurden untere verschiedene molare Lösungen aus **7** und einem Sensibilisator in deuteriertem Lösungsmittel photooxygeniert.

Substratkonzentration [Mol/L]	Volumen von <b>7</b> [ $\mu$ L]	Sensibilisator	Menge [mg]	Lösungsmittel
0.01	0.8	<b>MesAcr<sup>+</sup></b>	0.3	CD <sub>3</sub> CN, CDCl <sub>3</sub>
0.1	8.0	RB	0.7	CD <sub>3</sub> CN
0.5	40	TPP	0.4	CDCl <sub>3</sub>
1.0	80	MB	0.2	CDCl <sub>3</sub>

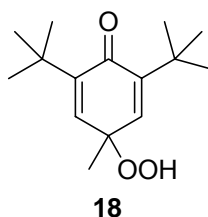
Bei der **MesAcr<sup>+</sup>**-katalysierten Photooxygenierung einer 0.1 M CDCl<sub>3</sub>-Lösung wurde ein Produktgemisch des **7a-7c** im Verhältnis von 48:17:35 erhalten (CMYF099b). Die MB-sensibilisierte Photooxygenierung einer 1.0 M Lösung lieferte ebenfalls Produktgemisch **7a-7c** jedoch im Verhältnis von 65:12:23 (CMYF117d). Die Ergebnisse der **MesAcr<sup>+</sup>**-Photokatalyse in CD<sub>3</sub>CN sind in Kapitel 3.2.1.2 diskutiert.

**2,2,3,3-Tetramethyloxiran (7c) [155]**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  (ppm) = 1.29 (s, 12H, 4 x CH<sub>3</sub>).<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  (ppm) = 21.0 (CH<sub>3</sub>), 62.1 (CO).**Photooxygenierung in Gegenwart von DABCO (CMYF140)**

0.42 g (5.00 mmol) **7**, 10 mg RB und 0.03 g (5 mol%) DABCO wurden in 50 mL CH<sub>3</sub>CN gelöst und photooxygeniert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Allylhydroperoxid **7a** in einer Ausbeute von 70 % (0.41 g, 3.52 mmol) erhalten.

**Photooxygenierung in Gegenwart von DTBC (CMYF127)**

0.42 g (5.00 mmol) **7**, 6.0 mg TPP und 0.11 g (10 mol%) DTBC wurden in 50 mL CH<sub>3</sub>CN gelöst und photooxygeniert. Hierbei wurde Hydroperoxycyclohexadienon **18** gebildet.

**2,6-Di-*t*-butyl-4-hydroperoxy-4-methylcyclohexa-2,5-dienon (18) [156]**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  (ppm) = 1.24 (s, 18H, 6 x =CC<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>CH=), 6.56 (s, 2H, 2 x CH=), 7.72 (br s, 1H, OOH).**Zersetzung durch Fe(III)TPPCl (CMY174Fe)**

Allylhydroperoxid **7a** wurde durch die RB-Sensibilisierte Photooxygenierung nach AAV1 dargestellt. Es wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO<sub>2</sub>; Cyclohexan:EE = 2:1, R<sub>f</sub> = 0.43).

50 mg (0.45 mmol) **7a** wurden in 0.8 mL CDCl<sub>3</sub> in einem Vial gelöst. Dazu wurden 6.0 mg (2 mol%) Fe(III)TPPCl bei 0°C gegeben und 10 Minuten gerührt. Anschließend wurde dieses Reaktionsgemisch über SiO<sub>2</sub> filtriert und NMR-Spektroskopie angewandt. **7a** wurde in andere Verbindungen umgewandelt. **7b** und **7c** wurden mittels NMR nachgewiesen. Außerdem wurden die Signale von **7d-7g** detektiert. Die NMR-Daten von **7b-7g** wurden bereits beschrieben (siehe Seite 136).

**Belichtung mit MesAcr<sup>+</sup> in Abwesenheit von Sauerstoff**

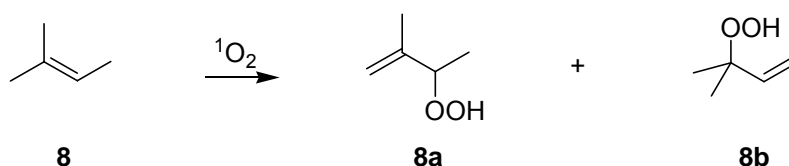
0.42 g (5.00 mmol, ca. 0.1 M) **7** und 20 mg MesAcr<sup>+</sup> (ca. 10<sup>-3</sup> M) wurden jeweils in 50 mL CH<sub>3</sub>CN (CMYF218), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (CMYF217) und CH<sub>3</sub>OH (CMYF215) gelöst. Zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffs wurde Stickstoffgas für 30 Minuten in die Lösung eingeleitet. Anschließend wurde diese Lösung unter Wasserkühlung und Stickstoffatmosphäre belichtet. Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.2.1.4.4 diskutiert.

**Analytische Messungen der RB- bzw. Acridinium-Photokatalyse**

Nach AAV5 wurde **7** mit einem Sensibilisator (6.1 mg RB, 2.5 mg MesAcr<sup>+</sup>, 1.8 mg **23**, 2.4 mg **24** bzw. 2.7 mg **25**) in der Belichtungsapparatur belichtet. Dabei zeigten die Sensibilisatoren unterschiedliche Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme (siehe Kap. 3.2.2.1)

**Photokatalyse mit anderen Acridinium-basierten Salzen**

Nach AAV3 wurden 0.42 g (5.00 mmol) **7** mit jeweils 3.0 mg **23**, 4.0 mg **24** oder 4.5 mg **25** in 50 mL CH<sub>3</sub>CN bzw. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> belichtet. Bei **24** und **25** wurde das gleiche Ergebnis wie die Experimente mit MesAcr<sup>+</sup> (siehe bereits beschriebene Ergebnisse; Seiten 134 und 136) erhalten. Bei **23** bildeten sich **7a** und weitere nicht identifizierte Produkte.

**6.2.2.2 2-Methyl-2-buten****MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>3</sub>CN (MYCF111a)**

Nach AAV3 wurden 1.00 g (14.3 mmol) 2-Methyl-2-buten (**8**) und 8.0 mg MesAcr<sup>+</sup> in 100 mL CH<sub>3</sub>CN gelöst und photooxygeniert. Nach Entfernen des Lösungsmittels lagen 0.85 g (8.32 mmol, 58 %) der entsprechenden Allylhydroperoxide **8a** und **8b** im Verhältnis von 50:50 als Öl vor.

**3-Hydroperoxy-2-methyl-1-buten (8a) [157]**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.23 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.74 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.48 (q,  $J$  = 6.5 Hz, 1H, CH), 4.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 8.13 (br s, 1H, OOH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

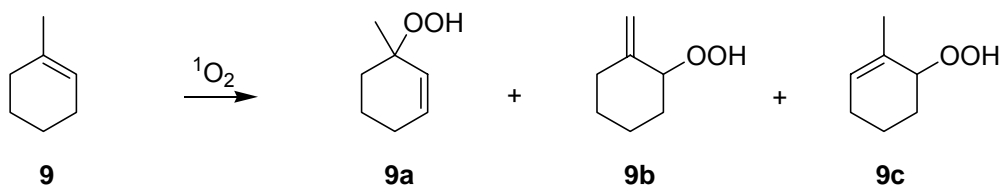
$\delta$  (ppm) = 17.0 (CH<sub>3</sub>), 17.2 (CH<sub>3</sub>), 84.9 (COO), 113.1 (C=CH<sub>2</sub>), 144.8 (C<sub>q</sub>).

**3-Hydroperoxy-3-methyl-1-buten (8b) [157]**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.33 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 5.20 (dd,  $J$  = 17.3, 24.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.94 (m, 1H, CH), 7.72 (br s, 1H, OOH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 23.8 (2 x CH<sub>3</sub>), 82.5 (COO), 115.1 (CH=CH<sub>2</sub>), 141.6 (CH=CH<sub>2</sub>).

**6.2.2.3 1-Methylcyclohexen****MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>3</sub>CN (CMYF027)**

0.50 g (5.20 mmol) 1-Methylcyclohexen (**9**) und 4.0 mg MesAcr<sup>+</sup> wurden in 50 mL CH<sub>3</sub>CN gelöst und nach AAV3 photooxygeniert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.38 g (2.96 mmol, 57 %) der entsprechenden Allylhydroperoxide **9a**, **9b** und **9c** im Verhältnis von 44:41:15 erhalten.

**3-Hydroperoxy-3-methylcyclo-1-hexen (9a) [158]**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>COO), 1.38-2.03 (m, 6H, 3 x CH<sub>2</sub>), 5.56 (d,  $J$  = 10.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH=), 5.90 (dt,  $J$  = 5.7, 10.1 Hz, 1H, C<sub>q</sub>CH=).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 19.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.3 (CH<sub>3</sub>), 25.0 (CHCH=), 31.1 (CHC<sub>q</sub>), 80.0 (COO), 129.0 (CH<sub>2</sub>CH=CH), 132.6 (HC=CHC<sub>q</sub>).

***1-Hydroperoxy-2-methylenecyclohexan (9b) [158]*****<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.38-2.03 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 4.5 (t,  $J$  = 4.5 Hz, 1H, HCOOH), 4.88 (s, 1H, H<sub>2</sub>C=C<sub>q</sub>), 4.90 (s, 1H, H<sub>2</sub>C=C<sub>q</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

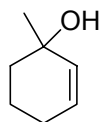
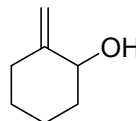
$\delta$  (ppm) = 21.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 27.4 (CH<sub>2</sub>CHCO), 31.7 (C<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.8 (C<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>), 85.2 (COO), 110.6 (CH<sub>2</sub>=), 146.4 (C<sub>q</sub>).

***6-Hydroperoxy-1-methylcyclo-1-hexen (9c) [158]*****<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.38-2.03 (m, 6H, 3 x CH<sub>2</sub>), 1.74 (s, 3H, C<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 4.27 (br s, 1H, C<sub>q</sub>CHOO), 5.89 (br s, 1H, HC=C<sub>q</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 17.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 25.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 26.3 (CH=CH<sub>2</sub>), 81.8 (COO), 129.6 (CHC<sub>q</sub>), 130.1 (C<sub>q</sub>).

**MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (CMYF155)****9d****9e**

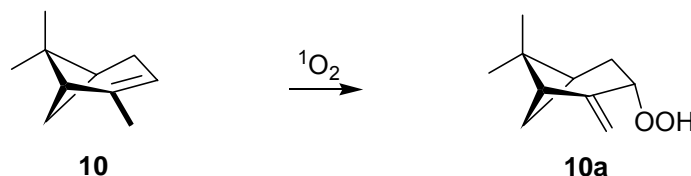
Nach AAV3 wurden 0.50 g (5.20 mmol) **9** mit 4.0 mg MesAcr<sup>+</sup> in 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> photooxygeniert. Entfernen des Lösungsmittels lieferte 0.41 g (3.20 mmol, 62 %) eines öligen Produktgemischs aus **9a-9e**. Im NMR wurden **9d** und **9e** in Spuren nachgewiesen. Jedoch konnten nicht alle Signale detektiert werden [159,160].

**MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>3</sub>OH (CMYF202)**

0.50 g (5.20 mmol) **9** und 4.0 mg MesAcr<sup>+</sup> wurden in 50 mL CH<sub>3</sub>OH gelöst und nach AAV3 photooxygeniert. Dabei traten neue Verbindungen auf, diese konnten jedoch nicht identifiziert werden.

### 6.2.2.4 $\alpha$ -Pinen

#### MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>3</sub>CN (CMYF046a)



Die Photooxygenierung von 1.00 g (7.34 mmol)  $\alpha$ -Pinen (**10**) mit 8.0 mg MesAcr<sup>+</sup> in 100 mL CH<sub>3</sub>CN nach AAV3 lieferte 0.77 g (4.58 mmol, 62 %) des Allylhydroperoxids **10a** als Öl.

#### *(1R)-3-Hydroperoxy-6,6-dimethyl-2-methylenbicyclo[3.1.1]heptan (10a) [161]*

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 0.67 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.49 (d,  $J$  = 9.9 Hz, 1H, CH), 1.90-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.20-2.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.47 (t,  $J$  = 5.4 Hz, 1H, CH), 4.59 (d, 1H,  $J$  = 8.0 Hz, CHOO), 4.98 (m, 1H, CH<sub>2</sub>=C), 5.12 (m, 1H, CH<sub>2</sub>=C). 8.01 (br s, 1H, OOH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 21.9 (CH<sub>3</sub>), 25.9 (CH<sub>3</sub>), 27.5 (CH<sub>2</sub>CH), 30.7 (CH<sub>2</sub>CH), 39.3 (CHC<sub>q</sub>), 41.2 (CHC<sub>q</sub>), 50.4 (CHC<sub>q</sub>=), 80.7 (COO), 115.1 (CH<sub>2</sub>=C<sub>q</sub>), 148.4 (C<sub>q</sub>=CH<sub>2</sub>).

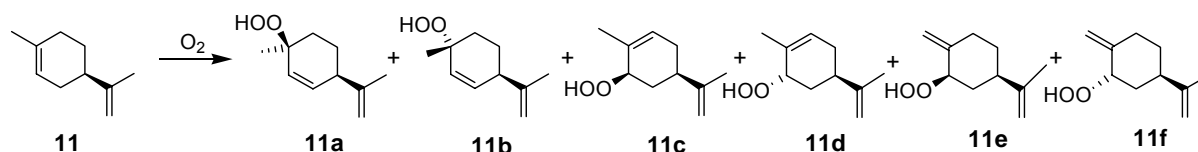
#### MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (CMYF047a)

Bei der Photooxygenierung von **10** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach AAV3 wurden **14a** und andere Nebenprodukte gebildet. Eines davon wurde als  $\beta$ -Pinenhydroperoxid (**15a**) identifiziert (siehe Kap. 6.2.2.9 für die NMR-Daten von **15a**). Außerdem konnten einige Signale für Myrtenal [161] und Pinocarveol [161] im NMR detektiert werden.



### 6.2.2.5 (R)-(+)-Limonen

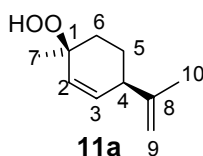
#### MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>3</sub>CN (MYC701)



Die Photooxygenierung von 1.00 g (7.34 mmol) (R)-(+)-Limonen (**11**) mit 8.0 mg MesAcr<sup>+</sup> in 100 mL CH<sub>3</sub>CN nach AAV3 lieferte 0.81 g (4.81 mmol, 66 %) der entsprechenden Allylhydroperoxide **11a-11f** im Verhältnis von 33:11:9:11:20:16.

Die NMR-Signale von vier Hydroperoxiden **11a/b** und **11e/f** konnten durch Vergleich mit den Literaturdaten [163] zugeordnet werden.

#### *(+)-(1S,4R)-p-Mentha-2,8-dien-1-hydroperoxid (11a) [163]*



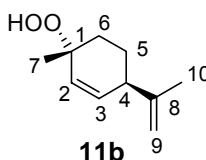
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.33 (s, 3H, H7), 1.43 (m, 1H, H6), 1.69 (m, 2H, H5), 1.72 (s, 3H, H10), 2.15 (dt, *J* = 4.0, 1H, 14.2 Hz, H6), 2.67 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H, H4), 4.75 (br s, 1H, H9), 4.77 (br s, 1H, H9), 5.64 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H, H2), 5.82 (dd, *J* = 2.6, 10.1 Hz, 1H, H3).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 20.8 (C10), 24.5 (C5), 24.7 (C7), 31.0 (C6), 43.5 (C4), 79.4 (C1), 111.0 (C9), 129.4 (C2), 135.8 (C3), 147.8 (C8).

#### *(+)-(1R,4R)-p-Mentha-2,8-dien-1-hydroperoxid (11b) [163]*



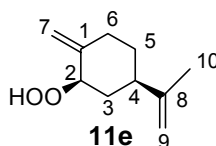
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.33 (s, 3H, H7), 1.52 (m, 1H, H5), 1.65 (m, 1H, H6), 1.75 (s, 3H, H10), 1.97 (m, 1H, H5), 2.01 (m, 1H, H6), 2.76 (m, 1H, H4), 4.67 (br s, 1H, H9), 4.82 (br s, 1H, H9), 5.73 (d, *J* = 2.1, 11.3 Hz, 1H, H2), 5.78 (dd, *J* = 3.1, 10.1 Hz, 1H, H3).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 21.2 (C10), 24.3 (C7), 24.8 (C5), 30.0 (C6), 42.6 (C4), 80.8 (C1), 111.0 (C9), 130.0 (C2), 134.4 (C3), 147.3 (C8).

**(+)-(2*R*,4*R*)-*p*-Mentha-1(7),8-dien-2-hydroperoxid (11e) [163]**



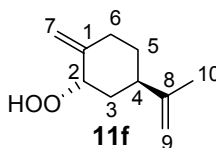
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.26 (qd,  $J$  = 4.0, 12.4 Hz, 1H, H5), 1.31 (q,  $J$  = 11.6 Hz, 1H, H3), 1.72 (s, 3H, H10), 1.84 (d,  $J$  = 12.5 Hz, 1H, H5), 2.05 (t,  $J$  = 13.4 Hz, 1H, H6), 2.21 (tt,  $J$  = 3.4, 13.8 Hz, 1H, H4), 2.30 (d,  $J$  = 12.6 Hz, 1H, H3), 2.43 (ddd,  $J$  = 2.8, 4.1, 13.5 Hz, 1H, H6), 4.43 (d,  $J$  = 11.6, 1H, H2), 4.71 (br s, 2H, H9), 4.83 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 1H, H7), 4.93 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 1H, H7), 8.24 (br s, 1H, OOH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 20.7 (C10), 32.7 (C5), 34.1 (C6), 37.0 (C3), 43.8 (C4), 85.1 (C2), 105.2 (C7), 109.0 (C9), 146.7 (C1), 148.3 (C8).

**(+)-(2*S*,4*R*)-*p*-Mentha-1(7),8-dien-2-hydroperoxid (11f) [163]**



<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.29 (qd,  $J$  = 4.5, 12.4 Hz, 1H, H5), 1.53 (d,  $J$  = 3.5, 13.1 Hz, 1H, H3), 1.70 (s, 1H, H10), 1.86 (d,  $J$  = 12.4 Hz, 1H, H5), 2.16 (dq,  $J$  = 2.8, 14.3 Hz, 1H, H3), 2.27 (dt,  $J$  = 3.4, 13.7 Hz, 1H, H6), 2.35 (tt,  $J$  = 4.3, 13.2 Hz, 1H, H4), 2.40 (t,  $J$  = 14.6 Hz, 1H, H6), 4.50 (t,  $J$  = 3.0 Hz, 1H, H2), 4.68/4.72 (br s, 1H, H9), 4.99/5.00 (br s, 1H, H7), 7.77 (br s, 1H, OOH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

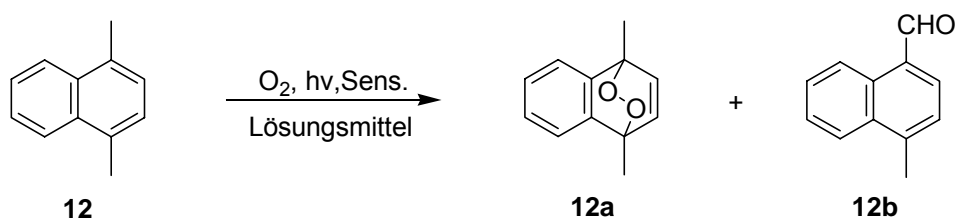
$\delta$  (ppm) = 20.7 (C10), 30.3 (C6), 32.3 (C5), 35.4 (C3), 38.6 (C4), 85.4 (C2), 109.3 (C9), 113.9 (C7), 145.2 (C1), 149.0 (C8).

**MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (CMYF212)**

Die Photooxygenierung von 0.50 g (3.67 mmol) **11** mit 4.0 mg MesAcr<sup>+</sup> in 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach AAV3 lieferte die entsprechenden Allylhydroperoxide **11a-11f**. Der Umsatz nach 48 Stunden Belichtung betrug 34 %.

**Photokatalyse mit 23 (CMYAc07)**

Nach AAV3 wurden 0.50 g (3.67 mmol) **11** mit 3.0 mg **23** in 50 mL CH<sub>3</sub>CN bzw. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> belichtet. In CH<sub>3</sub>CN wurden nach einer 24-stündigen Belichtung En-Produkte **11a-11f** mit einem Umsatz von 16 % erhalten. Nach der 24-stündigen Belichtung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde **11** zu anderen unbekanntenen Produkten vollständig umgesetzt.

**6.2.2.6 1,4-Dimethylnaphthalin****TPP-sensibilisierte Photooxygenierung (MYCF029c)**

0.16 g (1.00 mmol) **12** und 6.0 mg TPP wurden in 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und photooxygeniert. Entfernen des Lösungsmittels lieferte nur Endoperoxid **12a**.

**DCA-sensibilisierte Photooxygenierung**

0.16 g (1.00 mmol) **12** und 2.0 mg DCA (ca. 2·10<sup>-4</sup> M) wurden in 50 mL CH<sub>3</sub>CN gelöst und photooxygeniert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein Produktgemisch aus **12a** und **12b** im Verhältnis von 37:63 gebildet (MYCF006b). Die Photooxygenierung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lieferte nur Endoperoxid **12a** (MYCF029a).

**MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung**

Die Photooxygenierung von 0.16 g (1.00 mmol) **12** mit 4.0 mg MesAcr<sup>+</sup> in 50 mL CH<sub>3</sub>CN nach AAV3 lieferte **12a** und **12b** im Produktverhältnis von 54:46 (MYCF003c). In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde nur der Aldehyd **12b** durch NMR nachgewiesen (MYCF029b).

**1,4-Dimethylnaphthalin-1,4-endoperoxid (12a) [164]****<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.88 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 6.72 (s, 2H, 2 x C<sub>q</sub>CH), 7.35-7.45 (m, 4H, 4 x H<sub>aromat.</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

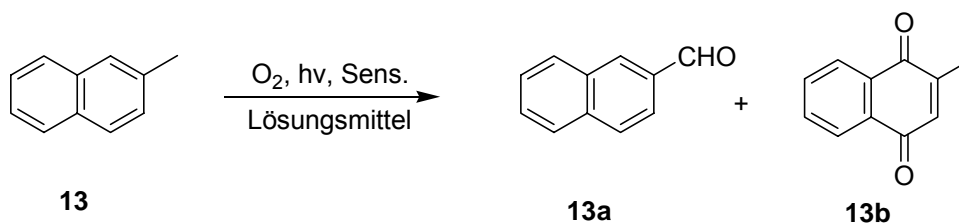
$\delta$  (ppm) = 15.7 (CH<sub>3</sub>), 78.3 (C<sub>q</sub>OO), 119.7 (CH=CH=C<sub>q</sub>), 126.35 (CH=CH), 138.5 (C<sub>q</sub>CH=), 140.8 (CHC<sub>q</sub>COO).

**4-Methylnaphthalin-1-carbaldehyd (12b) [165]****<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 2.68 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.28-8.02, 9.15 (m, 6H, 6 x H<sub>aromat.</sub>), 10.42 (s, 1H, CHO).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 20.3 (CH<sub>3</sub>), 124.2, 125.7, 124.1, 125.8, 126.0, 128.5, 132.6, 134.6, 136.7, 142.7 (10 x C<sub>aromat.</sub>), 193.2 (CHO).

**6.2.2.7 2-Methylnaphthalin****TPP-sensibilisierte Photooxygenierung (MYCF005a)**

0.14 g (1.00 mmol) **13** und 6.0 mg TPP wurden in 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und photooxygeniert. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb das Ausgangsmaterial zurück.

**DCA-sensibilisierte Photooxygenierung**

0.14 g (1.00 mmol) **13** und 2.0 mg DCA (ca. 2·10<sup>-4</sup> M) wurden in 50 mL CH<sub>3</sub>CN gelöst und photooxygeniert. Es wurde ein Produktgemisch aus **13a** und **13b** im Verhältnis von 37:63 erhalten (MYCF006a). Nach der Photooxygenierung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde **13b** in Spuren im NMR nachgewiesen (MYCF031).

**MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung**

0.14 g (1.00 mmol) **13** und 4.0 mg MesAcr<sup>+</sup> wurden in 50 mL CH<sub>3</sub>CN gelöst und nach AAV3 photooxygeniert. Es wurden **13a** und **13b** in geringen Mengen gebildet (MYCF005c). In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde Aldehyd **13a** mittels NMR nachgewiesen (MYCF005b).

***2-Naphthaldehyd (13a) [166]***

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 7.56-7.73 (m, 2H, *H*<sub>aromat.</sub>), 7.89-8.11 (m, 4H, *H*<sub>aromat.</sub>), 8.34 (s, 1H, CHC<sub>q</sub>CHO), 10.15 (s, 1H, CHO).

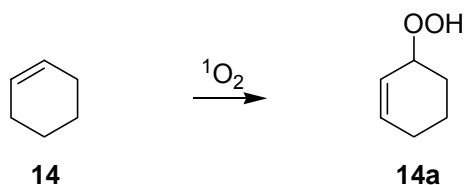
<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 122.7, 127.1, 128.0, 128.6, 129.1, 129.5, 132.6, 134.0, 134.6, 136.0 (10 x *C*<sub>aromat.</sub>), 192.4 (CHO).

***2-Methyl-1,4-naphthochinon (13b) [167]***

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 2.17 (d, *J* = 1.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.81 (q, *J* = 1.5 Hz, 1H, CHC=O), 7.60-7.65 (m, 2H, CH<sub>aromat.</sub>), 7.87-7.94 (m, 2H, CH<sub>aromat.</sub>), 10.13 (s, 1H, CHO).

**6.2.2.8 Cyclohexen****MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>3</sub>CN (CMYF194)**

Die Photooxygenierung von 1.00 g (12.1 mmol) **14** mit 8.0 mg MesAcr<sup>+</sup> in 100 mL CH<sub>3</sub>CN nach AAV3 lieferte 1.19 g (10.4 mmol, 86 %) des entsprechenden Allylhydroperoxids **14a** als Öl.

***3-Hydroperoxycyclo-1-hexen (14a) [168]***

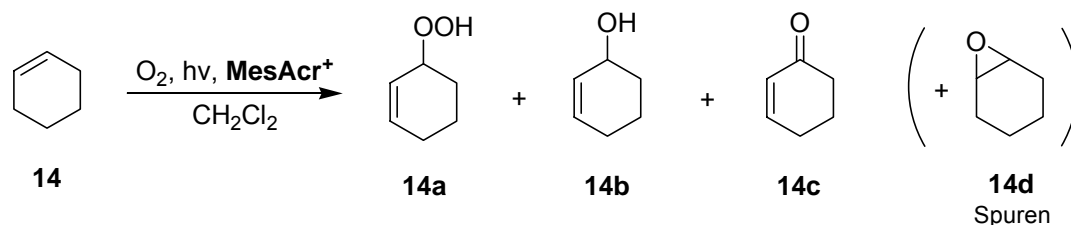
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.57 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.88-2.10 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.48 (m, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 5.73 (dm, 1H, *J* = 1.7, 10.1 Hz, CH=), 5.98 (dm, 1H, *J* = 1.3, 10.1 Hz, CH=), 8.40 (br s, 1H, OOH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 18.3 ( $\text{CH}_2$ ), 25.2 ( $\text{OCHCH}_2$ ) 26.3 ( $\text{H}_2\text{CCH=}$ ), 78.4 ( $\text{COO}$ ), 124.0 ( $\text{OCHCH=}$ ), 134.3 ( $\text{HC=CH}_2$ ).

**MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (CMYF181)**



Nach AAV3 wurde 1.00 g (12.1 mmol) **14** mit 8.0 mg **MesAcr<sup>+</sup>** in 100 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  photooxygeniert. Entfernen des Lösungsmittels lieferte 0.83 g eines öligen Produktgemischs aus Allylhydroperoxid **14a**, Allylalkohol **14b** und Enon **14c** im Verhältnis von 73:15:12.

***2-Cyclohexenol (14b) [169]***

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 5.78-5.84 (m, 2H,  $\text{HC=CH}$ ), 4.20 (m, 1H,  $\text{CHOH}$ ). Andere Signale waren wegen der Überlappung mit **14a** nicht zu erkennen.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 18.8 ( $\text{CH}_2$ ), 24.9 ( $\text{CH}_2\text{C=}$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 65.6 ( $\text{CO}$ ), 129.4 ( $\text{HC=CH}_2$ ), 130.7 ( $\text{OCCH=}$ ).

***2-Cyclohexen-1-on (14c) [170]***

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 2.08 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.33 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH=}$ ), 2.42 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 6.98-7.04 (m, 2H,  $\text{HC=CH}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 25.6 ( $\text{H}_2\text{CCH=}$ ), 37.8 ( $\text{H}_2\text{CC=O}$ ), 129.6 ( $\text{O=CCH=}$ ), 151.6 ( $\text{HC=CH}_2$ ). Der quartäre Kohlenstoff für  $\text{C=O}$  wurde nicht detektiert.

***Cyclohexenoxid (14d) [171]***

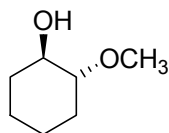
$^1\text{H-NMR}$ -Signale waren außer dem Signal bei 3.14 ppm für  $\text{HCO}$  nicht erkennbar.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 18.2 ( $\text{CH}_2$ ), 24.2 ( $\text{H}_2\text{CCH}$ ), 52.54 ( $\text{HCO}$ ) mit geringer Intensität.

**MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>3</sub>OH (CMYF189)**

Bei der Photooxygenierung von **14** in CH<sub>3</sub>OH nach AAV3 wurden neben **14a-14c** auch andere Nebenprodukte gebildet. **14e** wurde als ein Nebenprodukt durch NMR nachgewiesen.

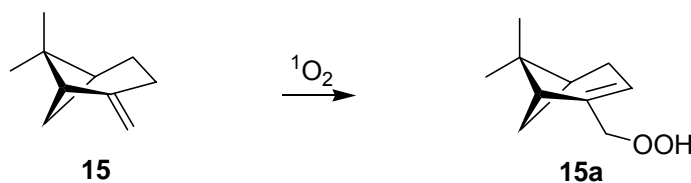
**14e*****trans*-2-Methoxycyclohexanol (**14e**) [172]**

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.21 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CHOCH<sub>3</sub>), 1.17-1.29 (m, 3H, 3 x CH<sub>2</sub>), 1.66-1.71 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHCO, 4 x CH<sub>3</sub>), 1.79-1.74 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHOH), 1.91-2.0 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CHOCH<sub>3</sub>), 2.05-2.11 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CHOH), 2.93 (ddd, *J* = 4.4, 8.8, 10.8 Hz, 1H, CHOCH<sub>3</sub>), 2.99 (s, 1H, OH), 3.38 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.34-3.45 (m, 1H, CHOH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 23.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHOCH<sub>3</sub>), 23.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHOH), 28.3 (CH<sub>2</sub>CHOCH<sub>3</sub>), 32.0 (CH<sub>2</sub>CHOH), 56.2 (OCH<sub>3</sub>), 73.7 (CHOH), 84.9 (CHOCH<sub>3</sub>).

**6.2.2.9 β-Pinen****MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>3</sub>CN (CMYF206)**

Nach AAV3 wurden 1.00 g (7.34 mmol) β-Pinen (**15**) und 8.0 mg MesAcr<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN gelöst und photooxygeniert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.89 g (5.29 mmol, 72 %) des entsprechenden Allylhydroperoxids **15a** als Öl erhalten.

***(1R)*-2-(Hydroperoxymethyl)-6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en (**15a**) [161]**

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 0.82 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.20-2.29/2.36-2.42 (m, 6H, 2 x CH<sub>2</sub>, 2 x CH), 4.34 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OO), 5.60 (m, 1H, CH=C<sub>q</sub>), 8.33 (br s, 1H, OOH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

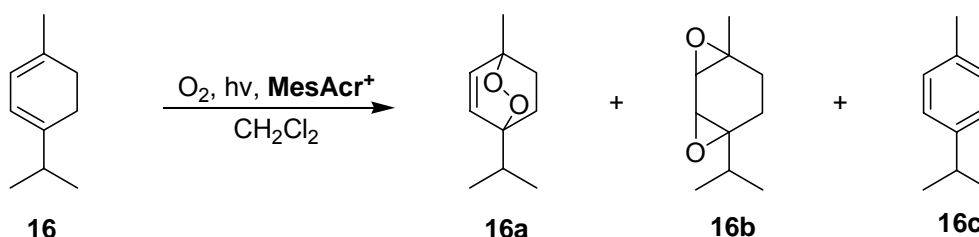
$\delta$  (ppm) = 21.0 ( $\text{CH}_3$ ), 26.0 ( $\text{CH}_3$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 31.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 37.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 40.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 43.6 ( $\text{C}_q\text{CH}$ ), 80.1 ( $\text{COO}$ ), 123.7 ( $\text{CH}=\text{C}_q$ ), 144.3 ( $\text{C}_q\text{CO}$ ).

### MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (CMYF156)

Bei der Photooxygenierung von **15** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach AAV3 wurden **15a** und andere Nebenprodukte gebildet. Eines davon wurde als  $\alpha$ -Pinenhydroperoxid (**10a**) identifiziert (siehe Kap. 6.2.2.4 für die NMR-Daten von **10a**).

### 6.2.2.10 $\alpha$ -Terpinen

#### MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in $\text{CH}_3\text{CN}$ (CMYF134)



1.00 g (7.34 mmol)  $\alpha$ -Terpinen (**16**) und 8.0 mg MesAcr<sup>+</sup> wurden in 100 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und nach AAV3 photooxygeniert. Entfernen des Lösungsmittels lieferten 1.02 g eines öligen Produktgemischs aus **16a**, **16b** und **16c** im Verhältnis von 53:15:32.

#### *1-Methyl-4-(1-methylethyl)-2,3-dioxabicyclo[2.2.2]oct-5-en (Askaridol) (16a) [163]*

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 0.95 (s, 3H,  $\text{HCCH}_3$ ), 0.97 (s, 3H,  $\text{HCCH}_3$ ), 1.33 (s, 3H,  $\text{C}_q\text{CH}_3$ ), 1.48 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.92 (m, 1H,  $\text{CH}$ ), 1.98 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.37 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 6.46 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H,  $\text{CH}=\text{}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 17.0 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 17.1 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 21.2 ( $\text{CH}_3\text{C}_q$ ), 25.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 32.0 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 74.2 ( $\text{C}_q\text{O}$ ), 79.6 ( $\text{C}_q\text{O}$ ), 132.9 ( $\text{CH}=\text{}$ ), 136.2 ( $\text{CH}=\text{}$ ).



**1,2;3,4-Diepoxy-cis-p-menthan (16b) [173]****<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 0.89/0.92 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.53-1.95 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>),  
2.22 (m, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 3.03/3.05 (s, 2H, 2 x OCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 16.9 (2 x CH<sub>3</sub>CH), 20.8 (CH<sub>3</sub>), 25.3/31.1 (2 x CH<sub>2</sub>), 31.8 (CHCH<sub>3</sub>),  
54.0/55.8 (2 x CO), 54.3/59.7 (2 x C<sub>q</sub>).

**p-Cymol (16c) [174]****<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

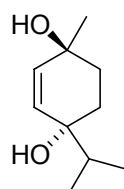
δ (ppm) = 1.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.89 (sept, *J* =  
6.9 Hz, 1H, CH), 7.13 (m, 4H, 4 x CH=).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 20.6 (C<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 24.0 (2 x CH<sub>3</sub>), 33.6 (CH<sub>3</sub>CH), 126.2 (CH=), 128.9 (CH=),  
135.0 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 145.7 (C<sub>q</sub>CH).

**MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (CMYF208)**

0.50 g (3.67 mmol) α-Terpinen (**16**) wurden mit 4.0 mg MesAcr<sup>+</sup> in 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und nach AAV3 photooxygeniert. Es wurden 0.43 g (3.20 mmol, 86 %) p-Cymol (**16c**) gebildet.

**MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung in CH<sub>3</sub>OH (CMYF145)****16d**

Die Photooxygenierung von 0.50 g (3.67 mmol) α-Terpinen (**16**) in CH<sub>3</sub>OH nach AAV3 lieferte 0.21 g eines Produktgemischs. Die Bildung von **16d** konnte durch Vergleich mit den NMR-Literaturdaten [175] bestätigt werden, die anderen Verbindungen konnten jedoch nicht identifiziert werden.

***(-)-(1R,1S)-1,4-Dihydroxy-p-2-menthen (16d) [175]*****<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

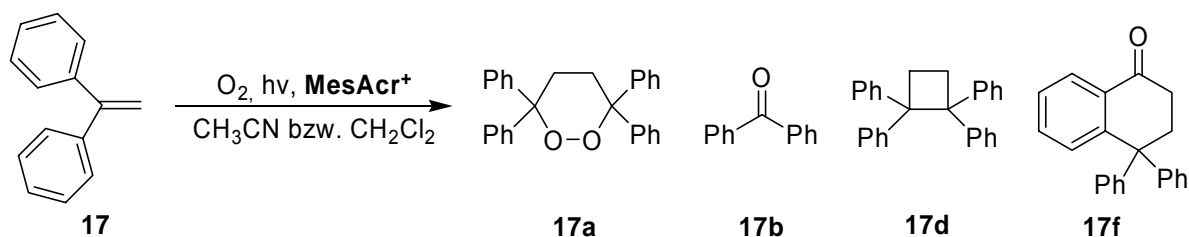
$\delta$  (ppm) = 0.84 (d,  $J$  = 7 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 0.94 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 1.53-1.69 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (m, 1H, C<sub>q</sub>CH), 1.80-1.92 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.59 (dd,  $J$  = 1.3, 10.2 Hz, 1H, CH=CH), 5.69 (dd,  $J$  = 1.3, 10.4 Hz, 1H, CH=CH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 16.2 (CHCH<sub>3</sub>), 17.4 (CHCH<sub>3</sub>), 27.4 (CHC<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>O), 33.0 (H<sub>3</sub>CC<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>), 35.7 (CHC<sub>q</sub>), 67.5 (H<sub>3</sub>CC<sub>q</sub>CO), 72.1 (H<sub>2</sub>CC<sub>q</sub>CH=), 133.2 (CHC<sub>q</sub>CH=CH), 133.5 (CH=CHC<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>).

**6.2.2.11 1,1-Diphenylethylen****Photooxygenierungsversuch mit RB (MYCF034a)**

0.50 g (2.77 mmol) 1,1-Diphenylethylen (**17**) wurden mit 10 mg RB in 50 mL CH<sub>3</sub>CN unter Durchleiten eines schwachen Luftstroms belichtet. Nach 45 Stunden fand keine Umsetzung statt.

**MesAcr<sup>+</sup>-sensibilisierte Photooxygenierung**

Nach AAV3 wurden 0.50 g (2.77 mmol) **17** und 4 mg MesAcr<sup>+</sup> in 50 mL CH<sub>3</sub>CN gelöst und photooxygeniert (MYCF034b). Nach Beginn der Belichtung fiel ein weißer Niederschlag aus. Dieser Feststoff wurde mittels NMR als **17a** identifiziert [127]. Daneben konnte **17b** nachgewiesen werden. Bei der MesAcr<sup>+</sup>-Photokatalyse in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden neben **17a** und **17b** auch **17d** und **17f** detektiert (MYCF034c). Die Identifizierung von **17b-17d** erfolgte durch Vergleich mit den NMR-Literaturdaten [127].

## 6.2.3 Photooxygenierung in Mikroemulsionen

### 6.2.3.1 Einstellung der Mikroemulsionen

#### W/Ö-Mikroemulsion nach J.-M. Aubry et al. [43,45]

Ein Gemisch aus 112.20 g  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 9.30 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 14.25 g SDS und 14.25 g 1-BuOH ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : $\text{H}_2\text{O}$ :SDS:1-Butanol = 74.8:6.2:9.5:9.5 im Gew%) wurde im Ultraschallbad geschüttelt, bis eine klare makroskopisch homogene Lösung erhalten wurde (Mikroemulsion **A** und **B**). In Analogie dazu wurde eine Mikroemulsion mit einer anderen Zusammensetzung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : $\text{H}_2\text{O}$ :SDS:1-BuOH = 30.2:39.9:9.9:20.0 im Gew%) hergestellt (Mikroemulsion **E** und **F**). Hierbei wurde ein Gemisch aus 45.3 g  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 59.9 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 14.9 g SDS und 30.0 g 1-BuOH im Ultraschallbad homogenisiert.

#### Ö/W-Mikroemulsion nach E. Oliveros et al. [138]

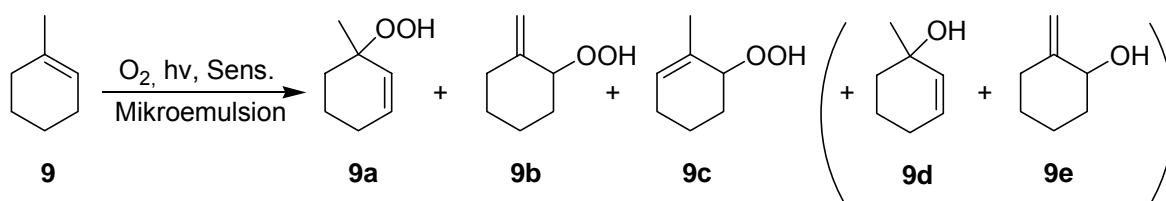
Ein Gemisch aus 5.6 g Cyclohexan, 100.0 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 11.2 g SDS und 22.2 g 1-BuOH (Cyclohexan: $\text{H}_2\text{O}$ :SDS:1-Butanol = 4:72:8:16 im Gew%) wurde im Ultraschallbad geschüttelt, bis eine klare makroskopisch homogene Lösung erhalten wurde (Mikroemulsion **C** und **D**).

### 6.2.3.2 Reinigung der Produkte

Nach dem Reaktionsabschluss wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingengt. Anschließend wurden ca. 300 mL  $\text{H}_2\text{O}$  dazu gegeben, dabei wurde die Lösung trüb. Zu dieser Lösung wurden ca. 20 g  $\text{CaCl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$  gegeben. Die Lösung trennte sich dann in zwei Phasen. Das anionische Tensid SDS wurde zum einen in wässriger Phase gelöst und zum anderen mit  $\text{CaCl}_2$  als weißer Niederschlag fiel aus. Die wässrige Phase wurde dekantiert, die organische Phase mit ca. 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und ca. 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Anschließend wurden ca. 10 g NaCl und 10 g  $\text{MgCl}_2$  zugegeben und diese Lösung über Nacht stehen gelassen. Die wässrige Lösung wurde erneut dekantiert. Dieser Vorgang (mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzen, mehr Salz wie NaCl,  $\text{MgCl}_2$  oder  $\text{CaCl}_2$  zugeben, wässrige Phase dekantieren) wurde mehrmals wiederholt, bis die wässrige und organische Phasen klar wurden. Diese zweiphasige Lösung wurde über Filterpapier gereinigt und in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde getrennt, zweimal mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Entfernen von 1-BuOH waren durch drei Wege realisiert: a) das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt, b) das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck ( $30^\circ\text{C}$ , 20 mbar) entfernt, nachdem das

Produktgemisch mit einer kurzen Säule über SiO<sub>2</sub> filtriert wurde oder c) das Lösungsmittel wurde bei 60°C unter 20 mbar am Rotationsverdampfer entfernt. Dabei blieben die 1-Methylcylohexen- und Limonenhydroperoxide **9a-c** und **11a-11f** stabil. Durch eine Kontrollreaktion wurde bestätigt, dass das Produktverhältnis unter dieser Bedingung (60°C, 20 mbar) nicht beeinflusst wurde.

### 6.2.3.3 Photooxygenierung von 1-Methylcylohexen (**9**)



#### Photooxygenierung in homogener Lösung (MYC028a)

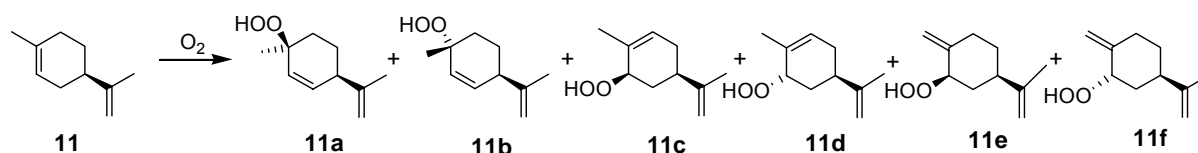
Die Photooxygenierung von 0.50 g (5.20 mmol) **9** nach AAV1 lieferte 0.63 g (4.92 mmol, 83 %) der entsprechenden Hydroperoxide **9a-9c** im Verhältnis von 44:43:13 als Öl.

#### Photooxygenierung in Mikroemulsionen

Nach AAV6 wurden 0.50 g (5.20 mmol) **9** in Mikroemulsion **A** bzw. **B** photooxygeniert. Die in Kapitel 6.2.3.2 beschriebene Aufarbeitung lieferte 0.38 g (2.96 mmol, 57 %) des Gemischs aus Hydroperoxiden **9a**, **9b** und **9c** im Verhältnis von 19:69:12 (Mikroemulsion **A**, CMYME026). In Mikroemulsion **B** wurden 0.30 g (2.34 mmol, 45 %) des Produktgemischs von **9a-9c** im Verhältnis von 27:63:10 erhalten (CMYME027).

In Mikroemulsion **E** wurden **9d** und **9e** in Spuren neben **9a-9c** detektiert (CMYME32).

### 6.2.3.4 Photooxygenierung von (*R*)-(+)-Limonen (**11**)



#### Photooxygenierung in homogener Lösung (MYC302)

Die Photooxygenierung von 1.00 g (7.34 mmol) **11** in CH<sub>3</sub>CN nach AAV1 lieferte 0.89 g (5.29 mmol, 72 %) der entsprechende Hydroperoxide **11a-11f** im Verhältnis von 32:10:7:10:21:19 als Öl (MYC302).

**Photooxygenierung in Mikroemulsionen**

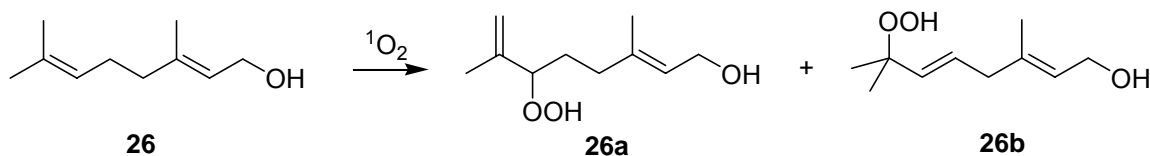
Nach AAV6 wurden 0.50 g (3.67 mmol) **11** in Mikroemulsion **A** bzw. **B** photooxygeniert. Die in Kapitel 6.2.3.2 beschriebene Aufarbeitung lieferte 0.23 g (1.37 mmol, 37 %) des Gemischs aus Hydroperoxiden **11a-11f** im Verhältnis von 16:6:9:14:32:23 (Mikroemulsion **A**, CMYME022). In Mikroemulsion **B** wurden 0.27 g (1.60 mmol, 44 %) des Produktgemischs im Verhältnis von 14:5:5:15:31:30 erhalten (CMYME021).

**6.2.3.5 Photooxygenierung von Tiglinsäure (CMYME031)**

Nach AAV6 wurden 0.50 g (5.00 mmol) Tiglinsäure (**28**) in Mikroemulsion **A** photooxygeniert. Die Produkte konnten nicht identifiziert werden.

**6.2.3.6 Photooxygenierung von  $\alpha$ -Terpinen (CMYME007-010)**

Nach AAV6 wurde 1.00 g (7.3 mmol)  $\alpha$ -Terpinen (**16**) in Mikroemulsion **A-D** nach AAV6 photooxygeniert. In Mikroemulsion **A** und **B** wurden das Endoperoxid **16a** und Diepoxid **16b** im Verhältnis von 62:38 (Mikroemulsion **A**) bzw. 57:43 (Mikroemulsion **B**) erhalten. In Mikroemulsion **C** wurde nur *p*-Cymol (**16c**) nachgewiesen. Die NMR-Daten von **16a-16c** wurden in Kapitel 6.2.2.10 beschrieben. Die in Mikroemulsion **D** gebildeten Verbindungen konnten nicht identifiziert werden.

**6.2.3.7 Photooxygenierung von Geraniol****Photooxygenierung in homogener Lösung (CMY103)**

1.00 g (6.48 mmol) Geraniol (**26**) wurde in CH<sub>3</sub>CN nach AAV1 photooxygeniert. Es wurden 0.65 g (3.49 mmol, 54 %) der entsprechenden Hydroperoxide **26a** und **26b** als Öl erhalten.

**Photooxygenierung in Mikroemulsionen (CMYME028)**

1.00 g (6.5 mmol) **26** wurde in Mikroemulsion **A** nach AAV6 photooxygeniert. Nach der in Kapitel **6.2.3.2** beschriebenen Aufarbeitung konnten 0.33 g (1.77 mmol, 27 %) des öligen Gemischs aus Hydroperoxiden **26a**, **26b** und weiteren nicht identifizierten Produkten erhalten werden.

***(E)-6-Hydroperoxy-3,7-dimethyl-2,7-octadieon-1-ol (26a)***

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.50-1.59 (m, 2H, O<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 1.62 (s, 3H, CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 1.66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 2.02 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 4.12 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 2H, CHCH<sub>2</sub>OH), 4.24 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 1H, CHCOO), 4.95 (m, 2H, CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>COO), 5.53-5.67 (m, 1H, CHCH<sub>2</sub>OH), 9.34 (br s, 1H, OOH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 16.0 (CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 16.3 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>COO), 28.6 (OOCCH<sub>2</sub>), 35.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 59.1 (CHCH<sub>2</sub>O), 88.6 (COO), 113.9 (CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>COO), 123.6 (CHCH<sub>2</sub>OH), 136.0 (CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>CH), 143.8 (C<sub>q</sub>COO).

***(2E,5E)-7-Hydroperoxy-3,7-dimethyl-2,5-octadien-1-ol (26b)***

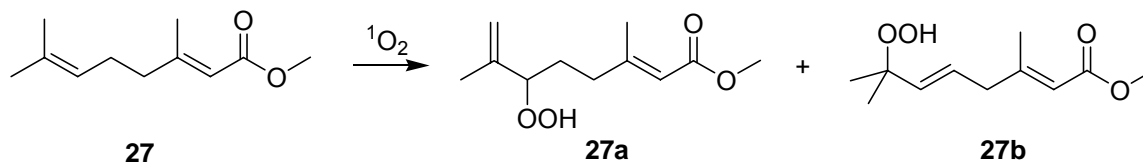
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 1.29 (s, 3H, 2 x CH<sub>3</sub>), 1.62 (s, 3H, CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 2.70 (d,  $J$  = 5.4 Hz, 2H, CHCH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 4.12 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 2H, CHCH<sub>2</sub>OH), 5.53-5.67 (m, 3H, 3 x CH), 8.77 (br s, 1H, OOH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 16.9 (CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 24.1 (2 x CH<sub>3</sub>), 36.3 (CHCH<sub>2</sub>CH), 59.2 (CHCH<sub>2</sub>O), 81.7 (COO), 123.9 (C<sub>q</sub>CHCH<sub>2</sub>), 128.3 (HC=CHCH<sub>2</sub>), 135.6 (C<sub>q</sub>CH=CH), 138.5 (CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>CH).

### 6.2.3.8 Photooxygenierung von Methylgeranat



#### Photooxygenierung in homogener Lösung (CMY100)

1.00 g (5.47 mmol) Methylgeranat (**27**) wurde in CH<sub>3</sub>CN nach AAV1 photooxygeniert. Es wurden 0.68 g (3.17 mmol, 58 %) der entsprechen Hydroperoxide **27a** und **27b** als Öl erhalten.

#### Photooxygenierung in Mikroemulsionen (CMYME029)

Nach AAV6 wurden 0.50 g (2.74 mmol) **27** in Mikroemulsion **A** photooxygeniert. Die in Kapitel **6.2.3.2** beschriebene Aufarbeitung lieferte 0.14 g (0.65 mmol, 21 %) des öligen Gemischs aus Hydroperoxiden **27a**, **27b** und unidentifizierten Produkten.

#### *(E)-Methyl-6-hydroperoxy-3,7-dimethyl-2,7-octadienoat (27a)*

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.50-1.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 1.78 (s, 3H, CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>COO), 2.01-2.08 (m, 2H, OOHCHCH<sub>2</sub>), 3.56 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.19 (t, *J* = 6.8 Hz, 1H, OOHCHCH<sub>2</sub>), 4.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=), 5.47-5.63 (m, 1H, C<sub>q</sub>CHC=O), 9.02 (br s, 1H, OOH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 16.8 (CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 18.6 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>COO), 28.3/28.7 (OOCCH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 50.7 (OCH<sub>3</sub>), 88.1 (COO), 113.4/114.1 (CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>COO), 115.3/115.7 (C<sub>q</sub>CHC=O), 143.2 (C<sub>q</sub>COO), 159.3/160.4 (CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>CH), 167.14 (C=O).

#### *(2E,5E)-Methyl-7-hydroperoxy-3,7-dimethyl-2,5-octadienoat (27b)*

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 1.23/1.24 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 1.64/1.68 (s, 3H, CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 2.77 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H, CHCH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 3.56 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.47-5.63 (m, 3H, 3 x CH), 8.50 (br s, 1H, OOH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ (ppm) = 17.6 (CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>), 24.0/24.5 (2 x CH<sub>3</sub>), 43.2 (CHCH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 50.7 (OCH<sub>3</sub>), 81.5/81.6 (COO), 115.7/115.9 (CHC=O), 126.0/126.9 (CH=CHCH<sub>2</sub>), 135.8/137.2 (C<sub>q</sub>CH=CH), 157.8/158.2 (CH<sub>2</sub>C<sub>q</sub>CH), 167.14 (C=O).

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] H. H. Wasserman, R. W. Murray, *Singlet Oxygen*, Academic Press: New York, **1979**.
- [2] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books: Sausalito, California, **1991**.
- [3] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie*, Wiley-VCH: Weinheim, **1998**.
- [4] H. Kautsky, H. de Bruijn, *Naturwissenschaften* **1931**, *19*, 1043.
- [5] W. Adam, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *15*, 190-196.
- [6] C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1685-1757.
- [7] <http://www.rcdc.nd.edu/Compilations/SingOx/table1/t1.htm>.
- [8] M. Prein, W. Adam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 477-494.
- [9] A. G. Griesbeck, T. T. El-Idreesy, W. Adam, O. Krebs, in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, **2004**, 8/1-8/20, CRC Press: Boca Raton.
- [10] A. G. Griesbeck, J. Mattay, *Synthetic Organic Photochemistry*, Marcel Dekker: New York, **2005**.
- [11] G. O. Schenck, H. Eggert, W. Denk, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *584*, 177-198.
- [12] D. A. Singleton, C. Hang, M. J. Szymanski, M. P. Meyer, A. G. Leach, K. T. Kuwata, J. S. Chen, A. Greer, C. S. Foote, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1319-1328.
- [13] A. G. Leach, K. N. Houk, C. S. Foote, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8511-8519.
- [14] M. Stratakis, M. Orfanopoulos, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1595-1615.
- [15] M. Stratakis, M. Orfanopoulos, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4875-4879.
- [16] M. Orfanopoulos, L. M. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1417-1418.
- [17] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds*, Wiley, **2009**.
- [18] G. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401-449.
- [19] M. Julliard, M. Chanon, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 425-506.
- [20] K. Gollnick, *Adv. Photochem.* **1968**, *6*, 1-90.
- [21] M. R. Iesce, F. Cermola, F. Temussi, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 109-139.
- [22] C. S. Foote, *Photochem. Photobiol.* **1991**, *54*, 659.
- [23] E. L. Clennan, *Adv. Phy. Org. Chem.* **2008**, *42*, 225-269.
- [24] K. Holmbert, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 731-742.
- [25] S. Müller, Dissertation, Universität zu Köln, **2003**.
- [26] B. Jakobs, Dissertation, Universität zu Köln, **2001**.
- [27] T. P. Hoar, J. H. Schulman, *Nature*, **1943**, *152*, 102-103.
- [28] J. H. Schulman, W. Stoeckenius, L. M. Prince, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1677-1680.



- [29] <http://www.uni-koeln.de/math-nat-fak/phchem/tiecke/review/revabb6.html#abb6c>.
- [30] B. K. Paul, S. P. Moulik, *J. Disp. Sci. Technol.* **1997**, *18*, 301-367.
- [31] M. Häger, K. Holmberg, A. M. Rocha Gonsalves, A. Serra, *Colloids Surf. A* **2001**, 183-185, 247-257.
- [32] R. Renirie, C. Pierlot, R. Wever, J.-M. Aubry, *J. Mol. Cat. B* **2009**, *56*, 259-264.
- [33] R. A. Mackay, F. R. Longo, B. L. Knier, H. D. Durst, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 861-864.
- [34] M. J. Blandamer, J. Burgess, B. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 659-660.
- [35] C. A. Bunton, F. Buzzaccarini, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5010-5014.
- [36] C. A. Martin, P. M. McCrann, M. D. Ward, G. H. Angelos, D. A. Jaeger, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4392-4396.
- [37] R. Schomäcker, *J. Chem. Res.* **1991**, 92-93.
- [38] F. M. Menger, A. R. Elrington, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9621-9624.
- [39] K. V. Schubert, R. Strey, M. Kahlweit, *J. Colloid Interface. Sci.* **1991**, *141*, 21-29.
- [40] R. Schmäcker, *Nachr. Chem. Technol. Lab.* **1992**, *40*, 1344-1351.
- [41] J. Sjöblom, R. Lindberg, S. E. Friberg, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, *95*, 125-287.
- [42] K. Holmberg, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 187-196.
- [43] J.-M. Aubry, S. Bouttemy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *117*, 5286-5294.
- [44] V. Nardello, S. Bogaert, P. L. Alsters, J.-M. Aubry, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8731-8734.
- [45] V. Nardello, L. Caron, J.-M. Aubry, S. Bouttemy, T. Wirth, R. C. Saha-Möller, W. Adam, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10692-10700.
- [46] C. E. Diaz, F. Leon, F. Martinez, M. C. Daza, *Revista Colombiana de Química* **2008**, *37*, 45-53.
- [47] E. L. Clennan, J. P. Sram, A. Pace, K. Vincer, S. White, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3975-3978.
- [48] A. Pace, E. L. Clennan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11236-11237.
- [49] M. Cho, Diplomarbeit, Universität zu Köln, **2006**.
- [50] H. E. Ensley, R. V. C. Carr, R. S. Martin, T. E. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2836-2838.
- [51] P. J. Barker, A. L. J. Beckwith, Y. Fung, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 97-100.
- [52] H.-S. Dang, A. G. Davies, C.H. Schiesser, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 789-794.
- [53] N. A. Porter, P. J. Zuraw, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1345-1348.

- [54] T. Nishio, P. Mathies, K. Job, B. Frei, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 943-951.
- [55] M. Rössle, T. Werner, W. Frey, J. Christoffers, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 5031-5038.
- [56] S. T. Staben, X. Linghu, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12658-12659.
- [57] R. Dumont, H. Pfander, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1283-1290.
- [58] K. Mori, T. Sugai, Y. Maeda, T. Okazaki, T. Noguchi, H. Nato, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5307-5311.
- [59] Y. Ito, H. Yokoya, K. Kyono, S. Yamamura, Y. Yamada, T. Matsuura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 898-900.
- [60] C. H. Gagnieu, A. V. Grouiller, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, 1009-1011.
- [61] P. R. Auburn, P. B. Mackenzie, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2033-2046.
- [62] W. Adam, A. Griesbeck, *Synthesis* **1986**, 1050-1052.
- [63] A. L. J. Beckwith, G. Moad, *Aust. J. Chem.* **1977**, 30, 2733-2799.
- [64] H. Marschall, J. Penninger, P. Weyerstahl, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 49-67.
- [65] A. A. Frimer, T. Farkash, M. Sprecher, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 989-995.
- [66] M. Fujita, S. Fukuzumi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1915-1921.
- [67] M. Fujita, A. Scindo, A. Ishida, T. Majima, S. Takamuku, S. Fukuzumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 743-749.
- [68] M. Fujita, A. Ishida, S. Takamuku, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8566-8574.
- [69] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, T. Suenobu, K. Kato, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8459-8467.
- [70] K. Suga, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 4339-4346.
- [71] K. Suga, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 3860-3867.
- [72] K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3647-3650.
- [73] K. Suga, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 10168-10175.
- [74] K. Ohkubo, K. Suga, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2006**, 2018-2020.
- [75] S. Fukuzumi, H. Totani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1600-1601.
- [76] H. Totani, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15999-16006.
- [77] K. Ohkubo, T. Nanjo, S. Fukuzumi, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4265-4268.
- [78] A. C. Benniston, A. Harriman, P. Li, J. P. Rostron, H. J. van Ramesdonk, M. M. Groeneveld, H. Zhang, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16054-16064.
- [79] M. Patz, H. Mayr, J. Maruta, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1225-1227.
- [80] J. Santamaria, R. Ouchabane, *Tetrahedron* **1986**, 42, 5559-5566.

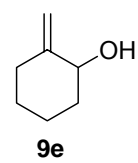
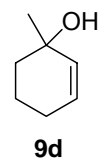
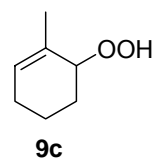
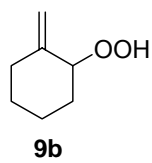
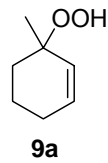
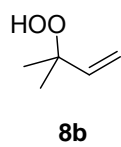
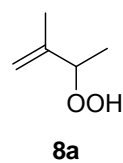
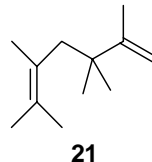
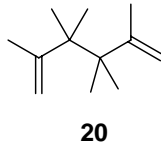
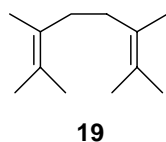
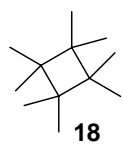
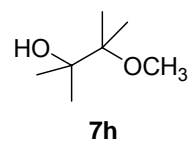
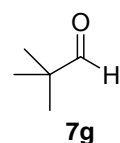
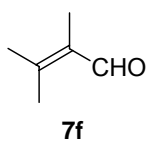
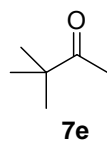
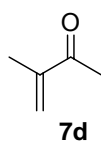
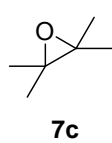
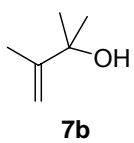
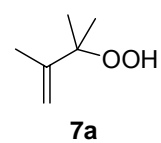
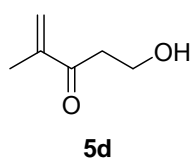
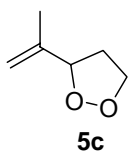
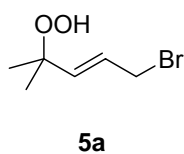
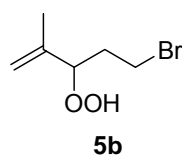
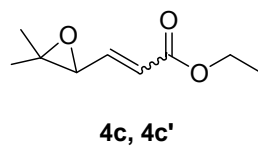
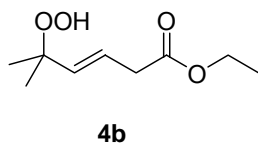
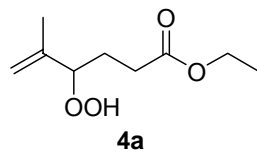
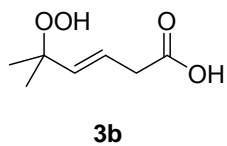
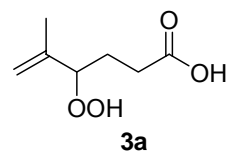
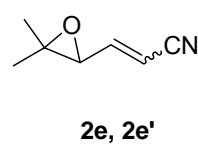
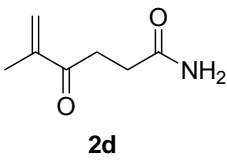
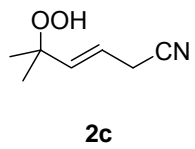
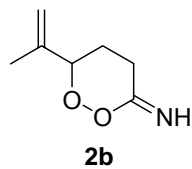
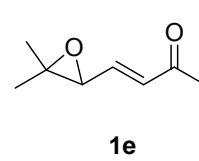
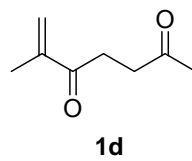
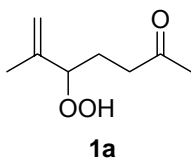
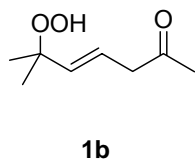
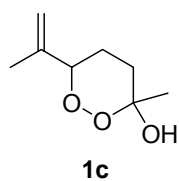
- [81] T. Shono, A. Ikeda, J. Hayashi, S. Hakozaiki, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4261-4264.
- [82] M. Sakamoto, X. Cai, M. Hara, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9709.
- [83] Y. Araki, D. C. Dobrowolski, T. E. Goynes, D. C. Hanson, Z. Q. Jiang, K. J. Lee, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4570-4575.
- [84] G. O. Schenck, K. Gollnick, K. Buchwald, S. Schroeter, G. Ohloff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *674*, 93-117.
- [85] J. Santamaria, P. Gabillet, L. Bokobza, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2139-2142.
- [86] J. Santamaria, R. Jroundi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4291-4294.
- [87] G. Lamaty, R. Maleg, C. Selve, A. Sivade, J. Wylde, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1975**, 1119-1124.
- [88] L. Claisen, E. Tietze, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 275-280.
- [89] T. Shono, A. Ikeda, J. Hayashi, S. Hakozaiki, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4261-4264.
- [90] D. R. Arnold, X. Du, H. J. P. de Lijser, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 522-530.
- [91] M. Kojima, A. Ishida, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2211-2220.
- [92] W. Bilas, W. Höbold, W. Pritzkow, B. Willecke, *J. Prakt. Chem.* **1982**, *324*, 682-686.
- [93] D. R. Paulson, R. Ullman, R. B. Sloane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 186-187.
- [94] J. E. Lyons, J. O. Turner, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2881-2884.
- [95] W. Y. Lee, *Hwahak Konghak* **1975**, *13*, 317-324.
- [96] J. Eriksen, S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6083-6088.
- [97] F. D. Lewis, R. J. de Voe, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1069-1077.
- [98] P. J. Kropp, E. J. Reardon, Z. L. F. Gaibel, K. F. Williard, J. H. Hattaway, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7058-7067.
- [99] K. Onodera, G.-I. Furusawa, M. Kojima, M. Tsuchiya, S. Aihara, R. Akaba, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2215-2220.
- [100] S. L. Mattes, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1454-1456.
- [101] H. Arzoumanian, A. Blanc, U. Hartig, J. Metzger, *Tetrahedron* **1974**, *12*, 1011-1014.
- [102] K. Kaneda, K. Jitsukawa, T. Itoh, S. Teranishi, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3004-3009.
- [103] K. Blau, U. Müller, W. Pritzkow, W. Schmidt-Renner, Z. Sedshaw, *J. Prakt. Chem.* **1980**, *322*, 915-932.
- [104] I. Tabushi, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6456-6458.
- [105] A. Maldotti, A. Molinari, L. Andreotti, M. Fogagnolo, R. Amadelli, *Chem. Commun.* **1998**, 507-508.
- [106] P. G. Gassman, K. J. Bottorff, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *45*, 5449-5452.

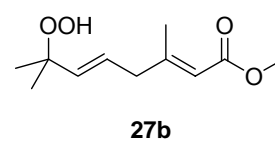
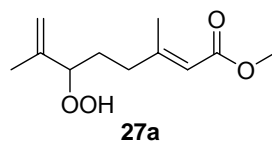
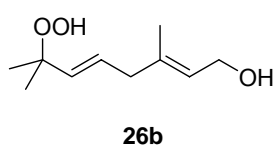
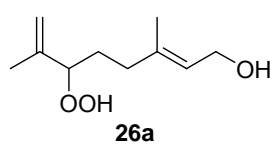
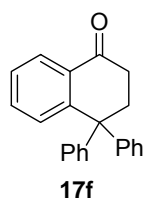
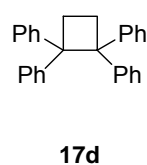
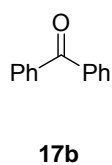
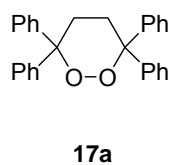
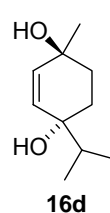
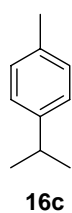
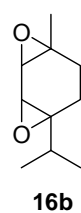
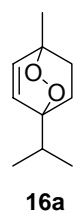
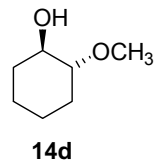
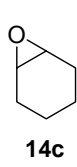
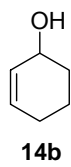
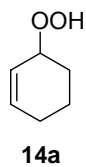
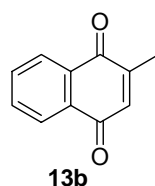
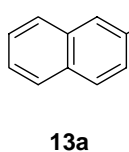
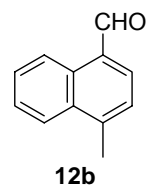
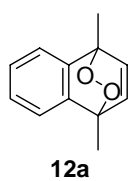
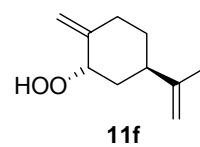
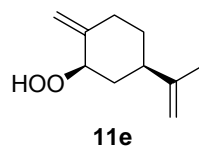
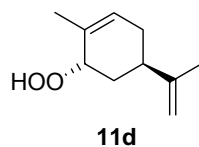
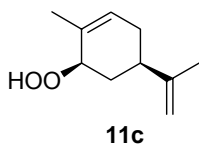
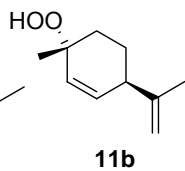
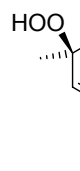
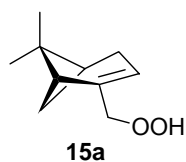
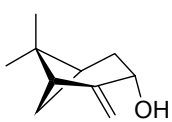
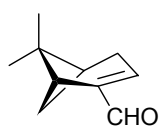
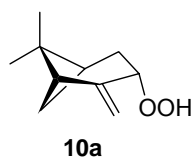
- [107] W. F. Brill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 621-627.
- [108] F. Chiron, J. C. Chalchat, R. P. Garry, J. F. Pilichowski, J. Lacoste, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *111*, 75-86.
- [109] D. Masilamani, E. H. Manahan, J. Vitrone, M. M. Rogic, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4918-4931.
- [110] D. Arnold, X. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7666-7667.
- [111] D. Zhou, M. Sheik, H. D. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2385-2388.
- [112] M. Stratakis, M. Stavroulakis, N. Sofikiti, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 16-20.
- [113] C.-H. Tung, J.-Q. Cuan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11874-11879.
- [114] H. R. Li, L. Z. Wu, C. H. Tung, *Chem. Commun.* **2000**, 1085-1086.
- [115] H.-R. Li, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7437-7442.
- [116] J. Shailaja, J. Sivaguru, R. Robbins, V. Ramamurthy, R. B. Sunoj, J. Chandrasekhar, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6927-6943.
- [117] S. Alp, S. Erten, C. Karapire, B. Köz, A. O. Doroschenko, S. Icli, *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *135*, 103-110.
- [118] L. Chen, L. A. Lucia, E. R. Gaillard, D. G. Whitten, H. Icil, S. Icli, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9095-9098.
- [119] M.-J. Climent, M. A. Miranda, H. D. Roth, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1563-1567.
- [120] S. L. Mattes, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7356-7361.
- [121] K. Gollnick, A. Schnatterer, G. Utschick, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6049-6056.
- [122] K. Gollnick, G. Wellnhofer, *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, *74*, 137-145.
- [123] M. Kojima, A. Ishida, S. Takamuku, *Chem. Lett.* **1993**, 979-982.
- [124] M. Kojima, A. Ishida, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2211-2220.
- [125] L. E. Manring, J. Eriksen, C. J. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7356-7361.
- [126] A. Fusi, R. Ugo, F. Fox, A. Pasini, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 417-430.
- [127] A. Schnatterer, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1986**.
- [128] T. S. Cantrell, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 4238-4245.
- [129] M. Fujita, S. Fukuzumi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1915-1921.
- [130] F. D. Lewis, R. J. De Voe, D. B. MacBlane, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1392-1397.
- [131] J. J. McCullough, R. C. Miller, W.-S. Wu, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 2909-2915.
- [132] F. Blatter, H. Frei, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1812-1820.
- [133] Y. Che, W. Ma, H. Ji, J. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2942-2948.
- [134] W. P. Todd, J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3601-3602.

- [135] [http://www.refiningonline.com/EngelhardKB/crep/TCR4\\_35.htm](http://www.refiningonline.com/EngelhardKB/crep/TCR4_35.htm).
- [136] X. Li, V. Ramamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10666-10667.
- [137] Y.-Z. Chen, L.-Z. Wu, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4676-4681.
- [138] E. Oliveros, P. Pheulpin, A. M. Braun, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1713-1723.
- [139] L. A. Martínez, C. G. Martínez, B. B. Klopotek, J. Lang, A. Neuner, A. M. Braun, E. Oliveros, *J. Photochem. Photobiol. B* **2000**, *58*, 94-107.
- [140] M. C. Hovey, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4196-4202.
- [141] J.-M. Aubry, W. Adam, P. L. Alsters, C. Borde, S. Queste, J. M. V. Nardello, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10753-10761.
- [142] V. Nardello, L. Caron, C. Borde, J.-M. Aubry, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14914-14915.
- [143] O. Sadlek, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1995**.
- [144] J.-L. Moreau, R. Couffignal, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 139-144.
- [145] F. Zaragoza, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4963-4964.
- [146] F. J. H. M. Jansen, J. Lugtenburg, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 829-836.
- [147] D. M. Cermak, D. F. Wiemer, K. Lewis, R. J. Hohl, *Bioorg. Med. Chem.* **2000**, *8*, 2729-2737.
- [148] M. Utaka, M. Nakatani, A. Takeda, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2163-2167.
- [149] J. Steinwascher, Dissertation, Universität zu Köln, **2000**.
- [150] P. Kraft, K. Popaj, *Eur. J. Org.* **2004**, 4995-5002.
- [151] R. A. V. Baranovsky, B. J. M. Jansen, T. M. Meulemans, A. de Groot, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 5623-5634.
- [152] K. Usami, M. Isobe, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12061-12090.
- [153] P. Gosselin, C. Bourdy, S. Mille, A. Perrotin, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9556-9565.
- [154] F. Freeman, C. Angeletakis, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5766-5774.
- [155] R. W. Murray, W. Kong, S. N. Rajadhyaksha, *J. Org. Chem.* **1992**, *58*, 315-321.
- [156] M. Maumy, P. Capdevielle, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 7455-7462.
- [157] W. Adam, M. Braun, A. Griesbeck, V. Lucchini, E. Staab, B. Will, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 203-212.
- [158] J. Courtneidge, L. John, M. Bush, L.-S. Loh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 1539-1548.
- [159] L. Alcaraz, A. Cridland, E. Kinchin, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4051-4054.
- [160] S. Hansson, A. Heumann, T. Rein, B. Aekermark, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 975-984.
- [161] T. T. El-Idreesy, Dissertation, Universität zu Köln, **2005**.

- [162] W. B. Motherwell, M. J. Bingham, J. Pothier, Y. Six, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3231-3241.
- [163] F. Kiuchi, Y. Itano, N. Uchiyama, G. Honda, A. Tsubouchi, J. Nakajima-Shimada, T. Aoki, *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 509-512.
- [164] H. H. Wasserman, K. B. Wiberg, D. L. Larsen, J. Paar, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 105-109.
- [165] L. K. Sydnes, I. C. Burkow, S. H. Hansen, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5703-5706.
- [166] Y. A. Ibrahim, N. A. Al-Awadi, K. Kual, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5425-5430.
- [167] N. Lebrasseur, G.-J. Fan, M. Oxoby, M. A. Looney, S. Quideau, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1551-1562.
- [168] H.-S. Dang, A. G. Davies, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 2011-2020.
- [169] B. J. Lüssen, H.-J. Gais, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4041-4052.
- [170] T. K. M. Shing, Y.-Y. Yeung, P. L. Su, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3149-3151.
- [171] G. Dubois, A. Murphy, D. P. Stack, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2469-2472.
- [172] H. Booth, J. M. Dixon, K. A. Khedhair, S. A. Readshaw, *Tetrahedron* **1990**, *40*, 1625-1652.
- [173] M. Suzuki, H. Ohtake, Y. Kameya, N. Hamanaka, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5292-5302.
- [174] R. M. Cortes, Z. Ho, L. Zuh, *J. Org. Chem.* **1996**, *81*, 1184-1186.
- [175] A. A. Ahmed, *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 989-991.

# Übersicht







## Erklärung

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 unten angegebenen Teilpublikationen - 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 Prof. Dr. Axel G. Griesbeck betreut worden.

Bereits erfolgte Teilpublikationen dieser Arbeit:

"9-Mesityl-10-acridinium is an Efficient Typ II and ET-Photooxygenation Catalyst" Axel G. Griesbeck, Miyeon Cho, *Org. Lett.* **2007**, 9, 611-613.

"Singlet Oxygen Addition to Homoallylic Substrates in Solvent and Microemulsions: Novel Secondary Reactions" Axel G. Griesbeck, Miyeon Cho, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 121-123.

-----  
Miyeon Cho



## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name	Miyeon Cho
Staatsangehörigkeit	koreanisch
Geburtsdatum und -ort	02. 12. 1968; Seoul, Südkorea
Familienstand	ledig

### **Schulbildung**

März 1975 - Februar 1981	Soongin Grundschule in Seoul
März 1981 - Februar 1984	Changmoon Mittelschule in Seoul
März 1984 - Februar 1987	Youngdong Oberschule in Seoul
Februar 1987	Abschlusszeugnis (entsprechend der deutschen „Allgemeine Hochschulreife“)

### **Studienverlauf in Korea**

März 1987 - Februar 1991	Bachelorstudium im Fach „Chemie-Erziehungswissenschaft“, Seoul National Universität
Februar 1991	Abschluss des Studiums mit Bachelor of Science
März 1997 - Februar 2000	Studium an der Konkuk Musikhochschule in Seoul

### **Berufliche Tätigkeiten**

August 1993 - März 1996	Lehrerin an der Namseoul Mittelschule in Seoul
-------------------------	--

### **März 2000 Einreise in Deutschland**

März 2000 - Oktober 2001	Deutschkurs an der VHS Köln und der Universität zu Köln, Abschluss mit DSH
--------------------------	--

### **Studienverlauf in Deutschland**

Oktober 2001 - Juni 2005	Studium im Fach „Chemie“, Universität zu Köln
Juni 2005	Mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
August 2005 - Januar 2006	Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie, Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. A. G. Griesbeck
März 2006	Abschluss des Studiums mit dem Diplom
April 2006 - November 2009	Dissertation am Institut für Organische Chemie, Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. A. G. Griesbeck

Köln, September 2009