



Claudia Stephanie Loher

Synthese von Oxazanorbornenen

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades des
Diplomingenieurs
der Studienrichtung Technische Chemie
am Institut für Chemische Technologie von Materialien
Technische Universität Graz

Dipl.-Chem.Univ. Dr.rer.nat. Univ.-Doz Frank Wiesbrock

Graz, November 2013

I have not failed.

I've just found 10,000 ways that won't work.

(Thomas Alva Edison, 1847-1931)

Für meine Eltern

Danksagung

Die vorliegende Masterarbeit wurde im COMET-Projekt „Synthetic approaches towards highly functional poly-oxazolines“ (Projekt-Nr.: V-1.91) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie und Bundesministeriums für Wirtschaft, Familie und Jugend unter Beteiligung des Instituts für Chemische Technologie von Materialien der TU Graz erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark, Niederösterreich und Oberösterreich gefördert.

Mein besonderer Dank geht an meinen Betreuer Dipl.-Chem.Univ. Dr.rer.nat. Univ.-Doz. Frank Wiesbrock, für seine stets hilfreichen fachlichen Anregung, seine verständlichen Erklärungen, seine kompetente Betreuung, seine verständnisvolle Unterstützung, seine zur Verbesserung fordernde Aufgabenstellung und sein geduldiges Wesen.

Großer Dank gebührt meinen Kollegen DI Martin Fimberger, Dr. Verena Schenk, Dr. Clemens Ebner, Katrin Niegelhell, Maria Ritter und Dr. Andrew Martin Kelly für ihre moralische Unterstützung und das besondere Arbeitsklima. Vor allem Dr. Elisabeth Rossegger möchte ich für zahlreiche fachliche Hilfestellungen im Rahmen dieser Masterarbeit danken.

Weiters möchte ich allen Kollegen am Institut für viele nette Arbeitsstunden und die gute Zusammenarbeit danken.

Ing. Josefine Hobisch möchte ich für die Messung und Auswertung der GPC-Analysen danken. Dipl.-Ing. Dr.techn. Petra Kaschnitz danke ich für die Einweisung und Unterstützung bei der Aufnahmen der NMR-Spektren.

Meinen Eltern danke ich für die jahrelange finanzielle und moralische Unterstützung, ohne welche weder der Beginn des Studiums noch die Beendigung dieser Arbeit möglich gewesen wären.

Meinem Bruder Stefan möchte ich für die moralische Unterstützung in allen Lebenslagen der vergangenen Jahre danken.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	3
3. Theoretischer Hintergrund	4
3.1. Diels-Alder-Reaktionen	4
3.1.1. Mechanismus	4
3.1.2. Stereo- und Regioselektivität	6
3.1.3. Katalyse der Diels-Alder-Reaktion	10
3.1.4. Aza-Diels-Alder-Reaktionen	12
3.2. Mannich-Reaktion	14
3.3. Michael-Addition	15
3.4. Bekannte Oxaazabicyclo[2.2.1]hept-5-ene	16
3.4.1. Synthese von Oxaazabicyclo[2.2.1]hept-5-enen durch Cycloaddition von Cyclopentadien und einem Nitroso-Derivat	16
3.4.2. Synthese von Oxaazabicyclo[2.2.1]hept-5-enen durch Cycloaddition von Furan und einem Iminodienophil	18
3.5. Lebende Polymerisationen	20
3.5.1. Lebende anionische Polymerisationen	21
3.5.2. Lebende kationische Polymerisationen	21
3.5.3. Lebende radikalische Polymerisation	22
3.5.4. Ringöffnende Polymerisationsreaktion (ROMP)	25
3.5.5. Katalysatoren für ROM-Polymerisationen	29
4. Ergebnisse und Diskussion	32
4.1. Vorversuche zur Monomersynthese	32
4.1.1. Cyclopentadien als Dien	32
4.1.1.1. Umsetzung von Cyclopentadien mit <i>o</i> -Nitrosotoluol	32
4.1.1.2. Umsetzung von Cyclopentadien mit <i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -Nitrosourea	34
4.1.2. Isoxazol als Dien	36
4.1.2.1. Umsetzung von Isoxazol mit 3-Pentennitril	36
4.1.2.2. Umsetzung von Isoxazol mit Pent-4-ensäure	37

4.1.2.3.	Umsetzung von Isoxazol mit Undecensäure	39
4.1.2.4.	Umsetzung von Isoxazol mit Methacrylsäure	40
4.2.	Monomersynthese.....	42
4.2.1.	Furanderivate als Dien.....	42
4.2.1.1.	Synthese von <i>N</i> -(1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat.....	42
4.2.1.2.	Synthese von <i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat.....	46
4.2.1.3.	Synthese von <i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-1,4-diphenyl-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat	49
4.2.1.4.	Synthese von <i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-1,4-diphenyl-5,6-isobenzyl-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat.....	51
4.3.	Polymerisationsreaktionen.....	53
4.3.1.	Polymerisation von Methyl-2-(furan-2-yl)-2-(((<i>R</i>)-1-phenylethyl)amino)acetat.....	53
4.3.2.	Polymerisation von Methyl-2-(furan-2-yl)-2-(((<i>S</i>)-1-phenylethyl)amino)acetat	54
4.3.3.	Polymerisation von <i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3carboxylat	55
4.3.4.	Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat.....	57
5.	Zusammenfassung	61
6.	Abstract.....	62
7.	Experimenteller Teil	63
7.1.	Analyse-/Synthesemethoden	63
7.2.	Chemikalien	63
7.3.	Vorversuche zur Monomersynthese	64
7.3.1.	Cyclopentadien als Dien	64
7.3.1.1.	Umsetzung von Cyclopentadien mit <i>o</i> -Nitrosotoluol in Wasser	64
7.3.1.2.	Umsetzung von Cyclopentadien mit <i>o</i> -Nitrosotoluol in Dichlormethan.....	64
7.3.1.3.	Umsetzung von Cyclopentadien mit <i>o</i> -Nitrosotoluol in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor.....	64
7.3.1.4.	Umsetzung von Cyclopentadien mit <i>o</i> -Nitrosotoluol in Dichlormethan mit Aluminiumchlorid als Katalysator.....	65
7.3.1.5.	Umsetzung von Cyclopentadien mit <i>o</i> -Nitrosotoluol in Dichlormethan unter Inertgasatmosphäre	65

7.3.1.6.	Umsetzung von Cyclopentadien mit <i>o</i> -Nitrosotoluol in Tetrahydrofuran unter Inertgasatmosphäre	65
7.3.1.7.	Umsetzung von Cyclopentadien mit <i>o</i> -Nitrosotoluol in Tetrahydrofuran unter Inertgasatmosphäre	66
7.3.1.8.	Umsetzung von Cyclopentadien mit <i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -Nitrosoarea in Wasser.....	66
7.3.1.9.	Umsetzung von Cyclopentadien mit <i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -Nitrosoarea in Dichlormethan ...	66
7.3.1.10.	Umsetzung von Cyclopentadien mit <i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -Nitrosoarea mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan.....	67
7.3.1.11.	Umsetzung von Cyclopentadien mit <i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -Nitrosoarea in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor.....	67
7.3.1.12.	Umsetzung von Cyclopentadien mit <i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -Nitrosoarea mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor.....	67
7.3.2.	Isoxazol als Dien	68
7.3.2.1.	Umsetzung von Isoxazol mit 3-Pentennitril in Dichlormethan	68
7.3.2.2.	Umsetzung von Isoxazol mit 3-Pentennitril mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan.....	68
7.3.2.3.	Umsetzung von Isoxazol mit 3-Pentennitril mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor	68
7.3.2.4.	Umsetzung von Isoxazol mit Pent-4-ensäure in Dichlormethan.....	68
7.3.2.5.	Umsetzung von Isoxazol mit Pent-4-ensäure mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan.....	69
7.3.2.6.	Umsetzung von Isoxazol mit Pent-4-ensäure mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor	69
7.3.2.7.	Umsetzung von Isoxazol mit Undec-10-ensäure in Dichlormethan.....	69
7.3.2.8.	Umsetzung von Isoxazol mit Undec-10-ensäure mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan.....	70
7.3.2.9.	Umsetzung von Isoxazol mit Undec-10-ensäure mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor	70
7.3.2.10.	Umsetzung von Isoxazol mit Methacrylsäure in Dichlormethan	70
7.3.2.11.	Umsetzung von Isoxazol mit Methacrylsäure mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan.....	70
7.3.2.12.	Umsetzung von Isoxazol mit Methacrylsäure in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor.....	71
7.3.2.13.	Umsetzung von Isoxazol mit Methacrylsäure mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor	71
7.4.	Monomersynthese.....	72
7.4.1.	Furanderivate als Dien.....	72
7.4.1.1.	Synthese von <i>N</i> -((<i>R</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat.....	72

7.4.1.2.	Synthese von <i>N</i> -((<i>R</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat.....	73
7.4.1.3.	Synthese von <i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat.....	74
7.4.1.4.	Synthese von <i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1] hept-5-en-3-carboxylat.....	75
7.4.1.5.	Synthese von <i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-1,4-diphenyl-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1] hept-5-en-3-carboxylat	75
7.4.1.6.	Synthese von <i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-1,4-diphenyl-5,6-isobenzyl-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat.....	76
7.5.	Polymerisationsreaktionen.....	77
7.5.1.	Polymerisation von <i>N</i> -((<i>R</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat mit einem Umicore-Katalysator der zweiten Generation	77
7.5.2.	Polymerisation von <i>N</i> -((<i>R</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation.....	77
7.5.3.	Polymerisation von <i>N</i> -((<i>R</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation.....	78
7.5.4.	Polymerisation von <i>N</i> -((<i>R</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation.....	78
7.5.5.	Polymerisation von <i>N</i> -((<i>R</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation.....	78
7.5.6.	Polymerisation von <i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation.....	79
7.5.7.	Polymerisation von <i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1] hept-5-en-3-carboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation 79	
7.5.8.	Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation (1a).....	79
7.5.9.	Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation (1b)	80
7.5.10.	Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation (1c).....	80
7.5.11.	Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation (1d)	80
7.5.12.	Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von <i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (2a)	81
7.5.13.	Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von <i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (2b)	81

7.5.14. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von <i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (2c).....	82
7.5.15. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von <i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (3)	82
7.5.16. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von 2-Methoxypyridin (4a).....	83
7.5.17. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von 2-Methoxypyridin (4b).....	83
7.5.18. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von 2-Methoxypyridin (4c).....	84
7.5.19. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von 2-Methoxypyridin	84
8. Abkürzungen	85
9. Anhang	86
10. Literaturverzeichnis.....	92

1. Einleitung

Das Konzept von polymeren Materialien ist kein alleine der Chemie inhärentes Thema. Viele Materialien der Natur bedienen sich der Systeme langkettiger Moleküle, aufgebaut aus kleineren sich wiederholenden Bausteinen. Beispiele solcher sogenannten Biopolymere sind Kohlenhydrate, Proteine und Nukleinsäuren wie DNA oder RNA.

Diese Biopolymere sind die die universellen Bausteine des Lebens und damit auch Teil unseres Metabolismus, da ihre Monomerbausteine von vielen Organismen nicht selbst produziert werden können. Viele Materialien sind nicht nur überlebensnotwendig, sondern werden von der Menschheit bereits seit Jahrhunderten genutzt. So ist zum Beispiel der wesentliche Bestandteil von Holz, Lignin, ein dreidimensionales Netzwerk aus Phenolpropanolderivaten. Neben Lignin ist Zellulose ein weiteres wichtiges, vielfach genutztes Biopolymer, in diesem Fall ein für den Menschen unverdauliches Kohlenhydrat. Es besteht aus β -1,4-verknüpften Glukosemolekülen. Auch im Bereich der Proteine gibt es Beispiele für vom Menschen genutzte Polymere, Seide, als lineares Polymer aus wenigen Aminosäuren.

Mit all diesen und vielen weiteren Beispielen liefert uns die Natur zahlreiche polymere Materialien unterschiedlichster Eigenschaften, welche die Menschheit auch auf die unterschiedlichsten Arten seit Jahrhunderten nutzt.

Neben den Biopolymeren, deren Erforschung und Modifizierung heutzutage immer weiter in den Vordergrund rückt, haben weitere zahlreiche klassisch chemische Polymere Einzug in unser tägliches Leben gehalten. So erfreuen sich PET- Flaschen weiterhin großer Beliebtheit. Vor allem auf Grund der geringen Dichte der Materialien wurden zunehmend klassische Verpackungsmaterialien, wie zum Beispiel Glas oder Verkleidungen aus Metall, durch synthetische Kunststoffe ersetzt.

Polymere erfüllen zunehmend aber nicht nur diesen „traditionellen“ Verwendungszweck, sondern erobern weitere, auf den ersten Blick unkonventionelle, Anwendungsgebiete wie zum Beispiel in der Elektronik, als Leuchtmittel in Bildschirmen (OLED und LC) oder als Material für flexible Bildschirme. Außerdem dienen sie als Transportmembran in Brennstoffzellen oder Solarzellen. Dafür erforderlich ist die richtige Modifizierung der polymeren Materialien um die geforderten Eigenschaften zu erreichen.

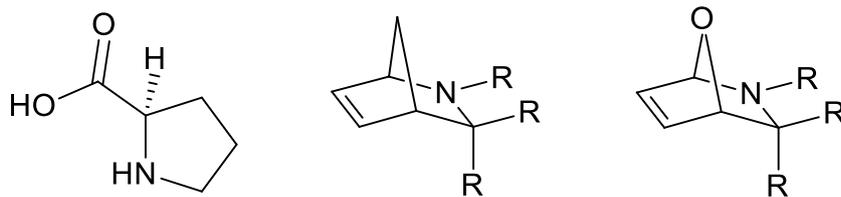
1. Einleitung

Zusätzlich zu rein synthetischen oder rein biologischen makromolekularen Materialien ist auch die Kombination beider zu sogenannten Compoundmaterialien mittlerweile gängiger Gebrauch. Neben dieser Kombination werden synthetisierte Polymere zunehmend aus biologischen Quellen gewonnen und modifiziert, zum Beispiel PLAs [Poly(lactic acid)] oder PHAs [Poly(hydroxyalkanoat)e]. Ein wesentlicher Grund dafür ist, neben der Reduktion der Umweltproblematik von „klassisch“ erdölbasierenden chemisch makromolekularen Substanzen, die Erhöhung der Biokompatibilität durch molekulare Erkennung der Struktur zur Anwendung im medizinischen Bereich.

2. Aufgabenstellung

2. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese von Poly(oxazanorborn)en mit geeigneten Substituionsmustern. Auf Grund der Strukturähnlichkeit der Repetiereinheit mit der Aminosäure Prolin wird mit hoher Wahrscheinlichkeit eine sehr gute molekulare Erkennung erreicht. Diese steigert wie oben beschrieben die Biokompatibilität der Materialien und ermöglicht daher den Einsatz im medizinischen Bereich.



Schema 1: Strukturformel des Prolin (links), eines Azanorbornen-Monomers (mitte), und eines Oxazanorbornen-Monomers (rechts)

Zusätzlich zu den Vorteilen dieser Primärstruktur ergeben sich, analog zu Biomakromolekülen, Auswirkungen auf die Sekundärstruktur: Wiesbrock et al. erhielten durch die ROMP Azanorbornenen Polymere, die ausschließlich *cis*-verknüpft waren und in Lösung eine Helixstruktur aus mehreren ineinander gewundenen Strängen bildeten; diese Beobachtungen konnten auch durch Berechnungen unterstützt werden.¹ Sollte sich diese Sekundärstruktur auch in Poly(oxazanorborn)en finden, würde dies die molekulare Erkennung weiter fördern. Weiters würde das zusätzliche Sauerstoffatom im Backbone der Polymerkette dessen Polarität erhöhen.

Da bereits die Synthese von Oxazanorbornen ein bislang wenig erforschtes Gebiet darstellt, wurde diese Arbeit in zwei Teile strukturiert: Zum einen sollten Oxazanorborne synthetisiert und deren Struktur zweifelsfrei charakterisiert werden, zum anderen sollten diese nach Auswahl eines geeigneten Katalysators mittels ROMP polymerisiert werden.

3. Theoretischer Hintergrund

3. Theoretischer Hintergrund

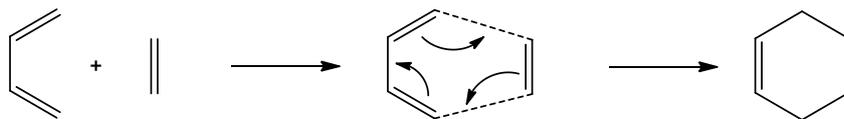
Der Kenntnisstand, der den theoretischen Hintergrund dieser Masterarbeit darstellt, wurde vorwiegend im letzten Jahrhundert erarbeitet und mehrfach mit dem Nobelpreis der Schwedischen Akademie der Wissenschaften ausgezeichnet. In den folgenden Kapiteln werden diese herausragenden Leistungen, die in Bezug zu dieser Arbeit stehen, kurz zusammengefasst.

3.1. Diels-Alder-Reaktionen

Diels-Alder-Reaktionen zählen zu den pericyclischen Reaktionen und gehören zum Standardreaktionsrepertoire in der organischen Synthese. 1950 wurden Kurt Alder und Otto Diels von der Schwedischen Akademie der Wissenschaften „für die Entdeckung und Entwicklung der Dien Synthese“ mit dem Nobelpreis in Chemie geehrt. Sie führten 1927 die erste Diels-Alder-Reaktion mit Cyclopentadien und Isopren durch.² Heute ist die Diels-Alder Reaktion vor allem in vielen Arzneimittelsynthesen ein unverzichtbarer Syntheseschritt.

3.1.1. Mechanismus

In der Diels-Alder-Reaktion^{3,4} reagiert ein Dien mit einem Dienophil konzertiert zu einem Cyclohexenderivat (Schema 2). Der Grund für die Bildung des Produkts ohne Intermediat liegt darin, dass beide Bindungen gleichzeitig (konzertiert) gebildet werden und nicht, wie in vielen anderen Synthesen, auf Grund elektronischer oder sterischer Effekte hintereinander. Aufgrund der Anzahl der beteiligten π -Elektronen wird von einer [4+2]-Cycloaddition gesprochen. Darunter werden jeweils die Elektronenpaare der nicht-hybridisierten p_z -Orbitale der sp^2 -Hybridisierungen sowohl des Diens als auch des Dienophils verstanden.

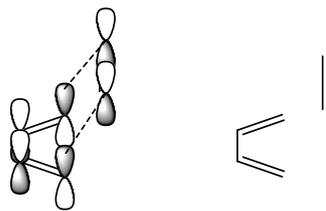


Schema 2: Grundschemata der Diels Alder Reaktion.³

3. Theoretischer Hintergrund

Als Dienophil können nicht nur Alkene, sondern auch Verbindungen mit einer Doppelbindung zu einem Heteroatom oder zwischen Heteroatomen Verwendung finden. Als Beispiele seien Imine, Ketone, Thioketone oder Nitrosoverbindungen genannt.

Die konzertierte Bildung zweier σ -Bindungen durch die Reorganisation der π -Elektronen kann entweder durch die Grenzorbitaltheorie oder nach Woodward und Hoffmann erklärt werden. Die Woodward-Hoffmann-Regeln besagen, dass sich die beiden beteiligten Moleküle einer pericyclischen Additionen in zwei parallelen Ebenen annähern (sogenannte suprafaciale Annäherung), wenn ein aromatischer Übergangszustand nach Definition von Hückel mit $(4n+2)\pi$ -Elektronen auftritt. Umgekehrt erfolgt die Annäherung der Moleküle bei pericyclischen Additionen in zwei zueinander normal stehenden Ebenen (sogenannte antarafaciale Annäherung), wenn ein aromatischer Übergangszustand nach Definition von Möbius mit $(4n)\pi$ -Elektronen auftritt (Schema 3).



Schema 3: Wechselwirkungen der beteiligten Molekülorbitale in der Diels-Alder-Reaktion.³

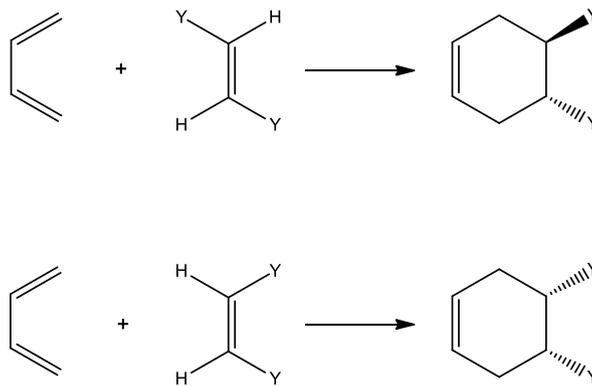
Eine weitere Theorie zur Erklärung der Diels-Alder-Reaktion fokussiert nicht auf die Atomorbitale, sondern vielmehr auf die Molekülorbitale des Diens und Dienophils. Diese von Kenichi Fukui entwickelte FMO-Theorie (Frontier Molecular Orbital Theorie oder Grenzorbitaltheorie) sagt voraus, dass eine Überlappung des HOMOs des Diens und des LUMOs des Dienophils stattfindet, der sogenannten Grenzorbitale.

„Für ihre unabhängig voneinander entwickelten Theorien über den Verlauf chemischer Reaktionen“ wurden Roald Hoffmann und Kenichi Fukui 1981 ebenfalls mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt. Woodward konnte diese Ehre nicht mehr mit Ihnen teilen, da der Nobelpreis nicht postum verliehen wird.

3. Theoretischer Hintergrund

3.1.2. Stereo- und Regioselektivität

Auf Grund der suprafacialen Annäherung stehen bei Reaktionen von (Z)-Alkenen beide Substituenten am Cyclohexenderivat *cis*, bei (E)-Alkenen *trans*; diese Tatsache unterstreicht die Theorie des konzertierten Mechanismus (Schema 4).^{3,4}



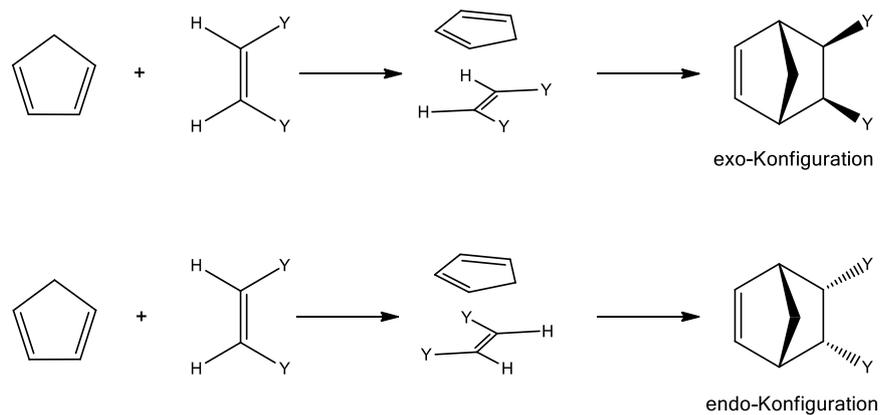
Schema 4: Unterschiede in der Stereochemie bei Diels Alder Reaktionen von (E)- bzw. (Z)-Alkenen.³

Bei einem stufenweisen Mechanismus wäre eine Drehung um die ehemalige Alkenbindung des Dienophils denkbar und würde zu Racematbildung führen. Bei sehr stark elektrophilen oder nucleophilen Substraten kann dies der Fall sein: Dabei folgt der Mechanismus eher dem einer Kombination von Mannich-Reaktion und Michael-Addition.⁵ Die Mechanismen dieser beiden Reaktionen werden in späteren Kapiteln kurz behandelt. Oft ist es schwierig, den Mechanismus mit absoluter Sicherheit festzulegen, wenn das Intermediat nicht isoliert und zum Beispiel mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden kann.

Zusätzlich können sich die Substituenten bei der Annäherung direkt über/unter oder entgegen dem π -System des Diens anordnen, dies führt zu der sogenannten *endo*- oder *exo*-Konfiguration des Produktes (Schema 5). Die *exo*-Konfiguration wird durch Anordnung der sterisch anspruchsvolleren Substituenten entgegen dem π -System des Diens erreicht. Bei elektronenziehenden Gruppen am Dien wird meist die *endo*-Konfiguration bevorzugt; diesen Sachverhalt nennt man Alder-Regel. Meist wird aber eine racemische Mischung der Produkte erhalten, da der Energieunterschied der beiden Derivate mit nur wenigen kJ/mol für eine enantiomerenreine Synthese zu gering ist. Außerdem können sowohl sterische und

3. Theoretischer Hintergrund

elektronische Effekte sowie Lösungsmittelleffekte das *exo*-Produkt als Hauptprodukt bevorzugen bzw. benachteiligen, daher besitzt diese Regel keine allgemeine Gültigkeit. Zu den Lösungsmittelleffekten kommt es vor allem bei polaren Lösungsmitteln durch Stabilisierung des Übergangszustands über Wasserstoffbrücken.



Schema 5: Stereochemische Unterschied zwischen *exo*- und *endo*- Konfiguration:3

Einen weiteren Einfluss auf sowohl die Reaktivität als auch die stereochemischen Verhältnisse haben die Substituenten am Dien und Dienophil. Am Dien haben generell Substituenten am C(1) durch rein sterische Hinderung der Annäherung des Dienophils einen größeren Einfluss auf die Reaktivität als Substituenten am C(2). Zwar steigt beispielsweise die Reaktionsaktivität von Butadien auf 1,3-Pentadien an, dies ist aber auf die elektronenschiebenden Effekte der Methylgruppe zu erklären. Bei dem sterisch wesentlich anspruchsvolleren 5,5-Dimethyl-1,3-Hexadien sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit allerdings um das 200-fache gegenüber Butadien ab. Bei 1,1-disubstituierten Dienen treten bereits am Dien so starke sterische Behinderungen auf, dass zum Beispiel die Reaktionsgeschwindigkeit von 1,3-Pentadien gegenüber 4-Methyl-1,3-Pentadien um das 1000-fache erhöht ist. Substituenten am C(2) haben einen wesentlich geringeren sterischen Einfluss. Bei kleinen Substituenten wie Methylgruppen ist kaum eine Veränderung der Reaktionskinetik festzustellen. Sterisch sehr anspruchsvolle Gruppen wie *tert*-Butyl können die Reaktionsgeschwindigkeit sogar positiv beeinflussen, da sie auf Grund ihres hohen Anspruchs die beiden Doppelbindungen eher in eine *cis*-Konfiguration bringen können und so die

3. Theoretischer Hintergrund

Ausbildung des Übergangszustandes begünstigen. Allerdings kann bei sterisch sehr anspruchsvoll 2,3-disubstituierten Dienen, wie zum Beispiel 2,3-Di-*tert*-butylbutadien, durch sterische Abstoßung ausschließlich die *trans*-Konfiguration gebildet werden.

Neben sterischen haben auch elektronische Effekte einen großen Einfluss auf Reaktivität und stereochemische Verhältnisse. Eine oder mehrere elektronenziehende Gruppen am Dien bzw. eine elektronenschiebende Gruppen am Dienophil beschleunigen die Reaktion: Die Reaktion verläuft besonders schnell, wenn das Dien elektronenarm und das Dienophil elektronenreich ist. Auch hier gilt am Dien, dass elektronenschiebende Gruppen am C(1) einen größeren Effekt haben als am C(2). So ist zwar die Reaktionsgeschwindigkeit von 2-Methylbutadien mit Maleinsäureanhydrid bereits 2,3-mal größer als bei der Reaktion mit unsubstituiertem Butadien, jedoch ist die Reaktion von 1,3-Pentadien mit Maleinsäureanhydrid um das 3,3-fache schneller. Der Effekt elektronenschiebender oder -ziehender Gruppen wird in der Chemie auch als induktiver-Effekt (i-Effekt) bezeichnet.⁶ Dabei unterscheidet man zwischen +i-Effekt und –i-Effekt (Abbildung 1). Beim +i-Effekt werden vom Substituenten Elektronen in Richtung benachbarter Bindungen geschoben und diese dadurch elektronenreicher. Besonders stark ist der +i-Effekt bei Elementen mit einer geringen Elektronegativität, wie zum Beispiel Lithium oder Alkylsubstituenten. Beim –i-Effekt werden den benachbarten Bindungen Elektronen entzogen und diese elektronenärmer. Der –i-Effekt tritt bei Substituenten mit hohen Elektronegativitäten auf wie beispielsweise bei Sauerstoff, Stickstoff oder Halogenen. Wasserstoffatome haben definitionsgemäß einen induktiven Effekt von 0. zeigt eine Auflistung verschiedener Substituenten gereiht nach ihrer Fähigkeit Elektronen zu entziehen (-i-Effekt bis +i-Effekt).

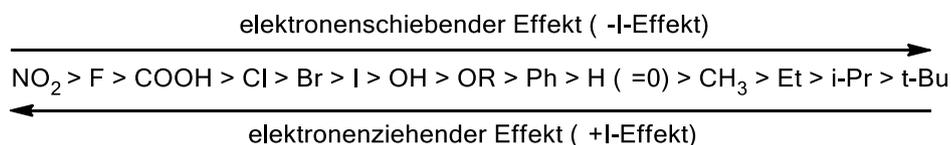
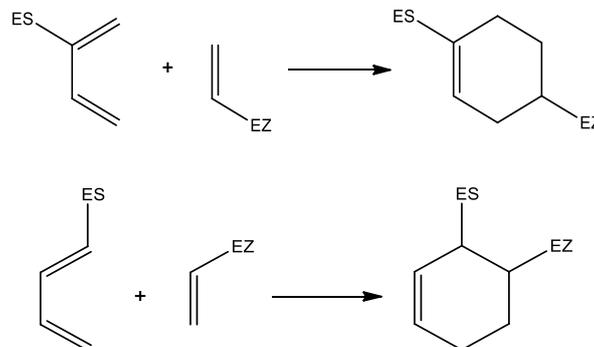


Abbildung 1: Einteilung chemischer Gruppen nach dem induktiven Effekt.

3. Theoretischer Hintergrund

Bei unsymmetrisch substituierten Dienen und Dienophilen kommt es zu einer spezifischen Regioselektivität am Cyclohexenring, welche meist zu einer Präferenz für *ortho*- oder *para*-Orientierung führt. Der Grund für die Bevorzugung dieser Orientierungen liegt in der Geometrie der Molekülorbitale: Zur Bindungsbildung kommt es zwischen jenen Atomen des Diens und des Dienophils mit den größten Orbitalkoeffizienten. Dabei erhöhen elektronenschiebende Gruppen die Energie der Orbitale und elektronenziehende Gruppen erniedrigen die Energie der Orbitale. Elektronenziehende Gruppen am Dienophil weisen den größten LUMO-Orbitalkoeffizienten (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) am unsubstituierten, oder mit einer schwächeren elektronenziehenden Gruppe substituierten Ende auf. Elektronenschiebende Gruppen am C(2) des Diens erhöhen den HOMO-Orbitalkoeffizienten (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) am C(1) und führen so zu einer *para*-Substitution am Cyclohexen (Schema 6). Bei der Substitution am C(4) liegt der größte HOMO-Orbitalkoeffizient am C(1) und bildet so bevorzugt das *ortho*-substituierte Cyclohexen (Schema 6). So können sich die Energien des HOMO-Orbitals des Diens und des LUMO-Orbitals des Dienophils einander annähern, dabei den aromatischen Übergangszustand stabilisieren, und zur Bindungsbildung führen.



Schema 6: Regioselektive Diels Alder Reaktion bedingt durch Substituenten.³

Neben der Reaktion eines elektronenreichen Diens mit einem elektronenarmen Dienophil gibt es auch die Möglichkeit der Reaktion eines elektronenarmen Diens mit einem elektronenreichen Dienophil. Hier spricht man von einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf (Abbildung 2).

3. Theoretischer Hintergrund

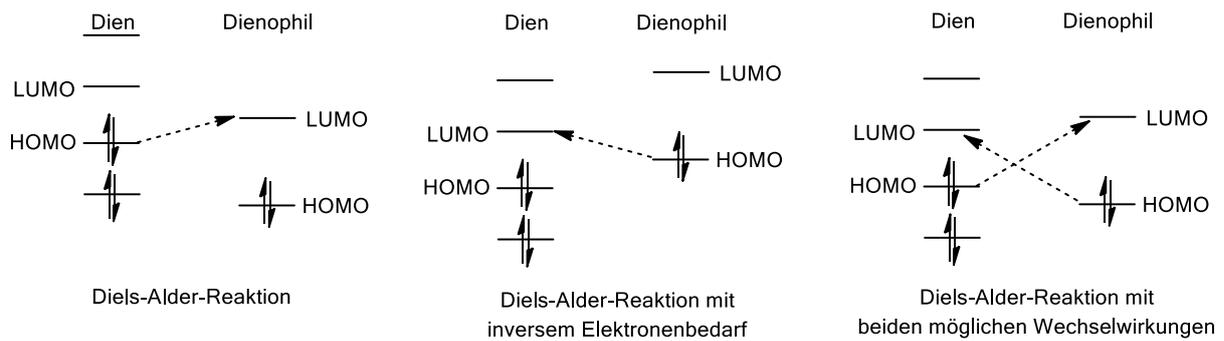
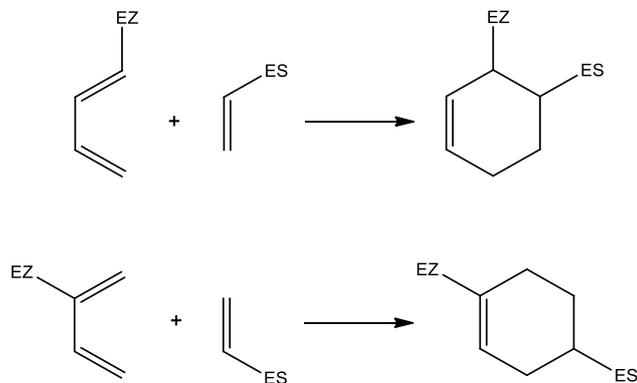


Abbildung 2: Energieschema der beteiligten Molekülorbitale in der Diels Alder Reaktion. 3

Bei diesen Reaktionen reagiert entgegen der oben vorgestellten Orbitale das HOMO des Dienophils mit dem LUMO des Diens, alle weiteren oben angeführten Überlegungen können diesem Sachverhalt angeglichen werden. Somit gilt für die eben besprochene Regioselektivität der in Schema 7 gezeigte Zusammenhang.



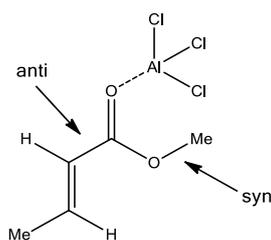
Schema 7: Regioselektive inverse Diels Alder Reaktion bedingt durch Substituenten. 3

3.1.3. Katalyse der Diels-Alder-Reaktion

Zusätzlich zu geeigneter Substitution der Reaktanden können Diels-Alder-Reaktionen durch Lewis-Säuren, wie zum Beispiel AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , TiCl_4 oder deren Derivate, katalysiert werden. Dabei können nicht nur die Reaktionsparameter zu milderem Bedingungen, wie

3. Theoretischer Hintergrund

geringeren Druck oder geringere Temperatur, verschoben werden, sondern auch die Stereo- und Regioselektivität beeinflusst werden. Meist handelt es sich bei solchen Reaktionen um die eines Dienophil mit Carbonylgruppen als elektronenziehenden Substituenten mit einem Dien (Schema 8). Dabei komplexiert die Lewis-Säure den Carbonylsauerstoff und verstärkt so dessen elektronenziehenden Effekt. Durch diese Komplexierung nimmt der Carbonylsauerstoff eine leicht verzerrte trigonal-planare ($130\text{-}140^\circ$) Anordnung an, bei welcher der sterisch anspruchsvollere Substituent *anti* zur Lewis-Säure steht, wie von Corey et al. 1992 mittels Kristallstrukturanalyse gezeigt werden konnte (Schema 8, Abbildung 3). Bei mehreren Carbonylgruppen am Dienophil kann bei ausreichend freien Koordinationsstellen am Metallzentrum der Lewissäure auch Chelatierung erfolgen. Durch chirale Substituenten kann die Chelatierung an der Lewissäure zu einer enantioselektiven Synthese führen. Eine weitere Variante ist der Einsatz von chiralen Liganden am Metallzentrum.



Schema 8: Koordination der Lewissäure am Carbonylsauerstoff des Dienophils.³

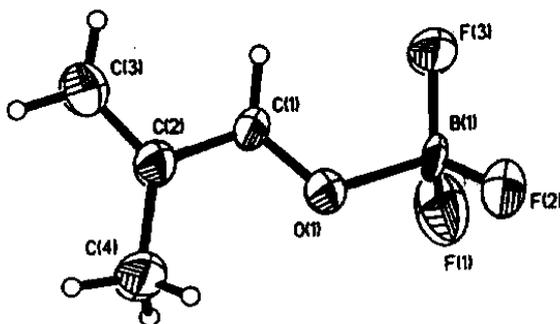


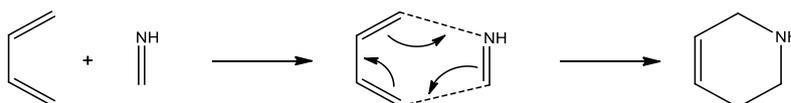
Abbildung 3: ORTEP-Zeichnung des Komplexes von BF_3 an 2-Methylacrylaldehyd.⁷

3. Theoretischer Hintergrund

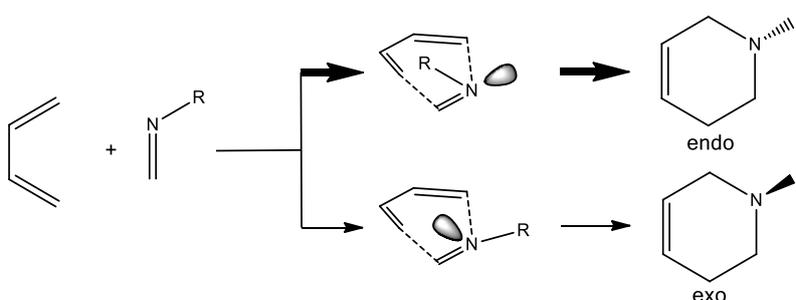
3.1.4. Aza-Diels-Alder-Reaktionen

In Aza-Diels-Alder-Reaktionen⁵ reagiert ein Iminodienophil mit einem Dien zu einem sechsgliedrigen Heterocyclus mit einem Stickstoffatom und einer Doppelbindung mit den regio- und stereospezifischen Charakteristika einer Diels-Alder-Reaktion (Schema 9). Viele Iminodienophile sind hoch reaktiv, leicht hydrolysierbar und müssen daher sehr oft *in situ* hergestellt werden. Durch ihre hohe Reaktivität, meist bedingt durch eine oder mehrere elektronenziehende Gruppen, können sie mit vielen Dienen zur Reaktion gebracht werden. Weniger reaktive Imine reagieren mit elektronenarmen Dienen nur mit Hilfe von Katalysatoren. Dabei ist sowohl eine Aktivierung durch Lewissäuren als auch durch Brönstedsäuren möglich. Auf Grund des hohen Elektronegativitäts-Unterschieds der C=N-Bindung in Iminen treten Aza-Diels-Alder-Reaktionen sehr oft in zwei Schritten über einen Mannich-Michael-Mechanismus auf. Oft wird dieser Effekt durch die Tatsache verstärkt, dass das Imin in Lösung auf Grund von Protonierung, Verwendung eines protischen Lösungsmittels, oder Komplexbildung durch die verwendete Säure als Ammoniumion vorliegt.

Auf Grund der Abstoßung des freien Elektronenpaares am Stickstoffs und des π -Systems des Diens liegen die Substituenten am Stickstoff meist in der *endo*-Konfiguration vor. Bei Ammoniumionen ist dieser Effekt abgeschwächt (Schema 10).



Schema 9: Grundschemata der Aza-Diels-Alder-Reaktion.⁵

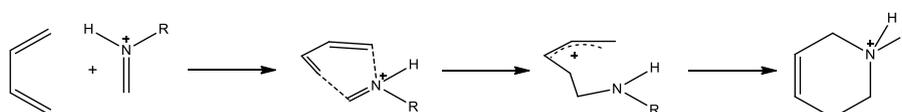


Schema 10: Stereoselektivität der Aza-Diels-Alder-Reaktion.⁵

3. Theoretischer Hintergrund

Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass die neu geformte C-N-Bindung kürzer ist als die neugeformte C-C-Bindung, was darauf schließen lässt, dass zusätzlich zu der Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Diens und LUMO des Dienophils auch Wechselwirkungen zwischen HOMO des Dienophils und LUMO des Diens auftreten und es sich daher um eine Diels-Alder-Reaktion handelt, bei der beide Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen (Abbildung 2). Auch in der Aza-Diels-Alder-Reaktion senken elektronenziehende Substituenten am Dienophil dessen LUMO-Energie und elektronenschiebende Gruppen am Dien erhöhen dessen HOMO-Energie. Sowohl C-alkyl als auch C-aryl substituierte Imine bilden meist zu ca. 80% das *exo*-Produkt. Nur bei verzweigten Substituenten ändert sich dieses Verhältnis bis hin zu einem Überschuss des *endo*-Produkts. Die *exo*-Orientierung wird durch die oben beschriebene Abstoßung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs vom π -System des Diens und der stereochemischen Abstoßung der beiden Substituenten verstärkt.

Bei Lewis-säuren-katalysierten Systemen ändert sich der oben beschriebene Sachverhalt. Die neu gebildete C-N-Bindung wird länger als die neue C-C-Bindung. Dabei koordiniert das Metallzentrum auch oft sehr stark an das Stickstoffatom des Imins, wobei der Katalysator inhibiert oder deaktiviert werden kann und damit auch stöchiometrische Mengen benötigt werden können. Bei Brönsted-säuren-katalysierten Reaktionen wird durch Koordination des Protons an den Stickstoff dem Methylene-Kohlenstoff weitere Elektronendichte entzogen. Dadurch wird dieser zunehmend elektrophil und der Mechanismus ähnelt stärker dem zweistufigen Mannich-Michael-Reaktionsweg (Schema 11). Die Protonierung des Imins hat damit einen ähnlichen Effekt wie elektronenziehende Gruppen am Dien.



Schema 11: Zweistufiger Mannich-Michael-Mechanismus bei Aza-Diels-Alder-Reaktionen.5

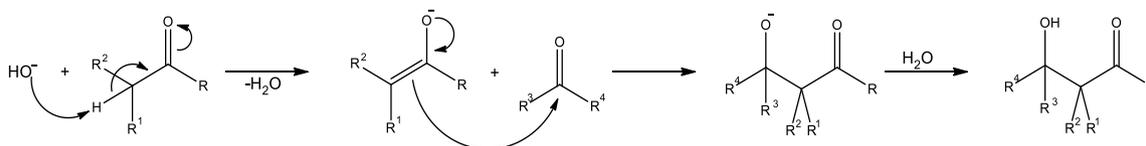
Zusätzlich zu der Stereoisomerie, welche durch den Reaktionsmechanismus bestimmt wird, kann es am Stickstoff zur Inversion des freien Elektronenpaares kommen und damit der *endo*- oder *exo*-ständige Substituent am Stickstoff seine Konfiguration ändern. Aus demselben

3. Theoretischer Hintergrund

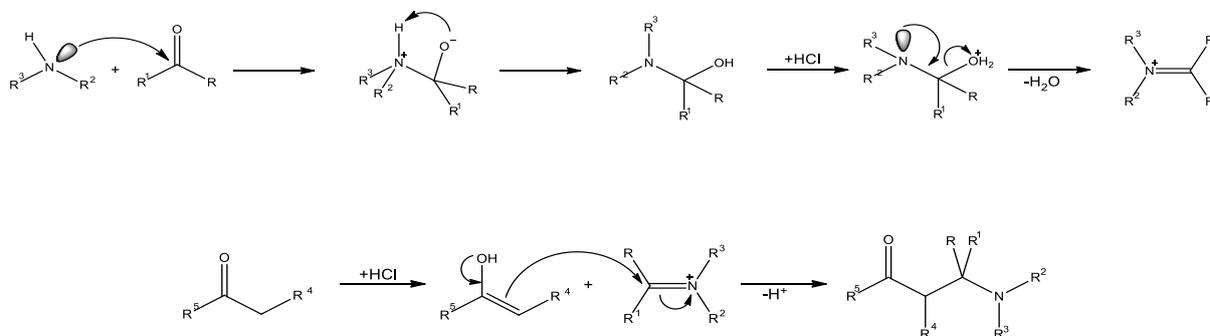
Grund liegen acyclische Imine auch meist in (E)-Konfiguration vor, was aber keine Garantie dafür ist, dass nur das (E)-Isomer an der Reaktion beteiligt ist, da die Rückreaktion ebenso schnell erfolgen kann. Diese Effekte machen es nahezu unmöglich die genaue Konformation des Diels-Alder-Produkts vorherzusagen. Die Konformation der Produkte wird am besten über Röntgen-Einkristall-Diffraktometrie oder NMR-Spektroskopie bestimmt.

3.2. Mannich-Reaktion

Die Mannich-Reaktion⁸ ist eine spezielle Form der Aldol-Reaktion, in der ein Enolat mit einer Carbonylverbindung zu einem sogenannten Aldol reagiert (Schema 12). Das Enolat entsteht durch Zusatz katalytischer Mengen einer Brönsted-Base aus einem Aldehyd oder Keton, welches ein α -Wasserstoffatom besitzt. Das Enolat greift den Carbonylkohlenstoff nukleophil unter Bildung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung an. Bei der Mannich-Reaktion (Schema 13) bildet sich im ersten Schritt aus einem sekundären Amin und einem Aldehyd oder Keton durch nukleophile Addition des freien Basenpaares des Stickstoffs an den Carbonylkohlenstoff und Eliminierung von Wasser ein Immoniumion.



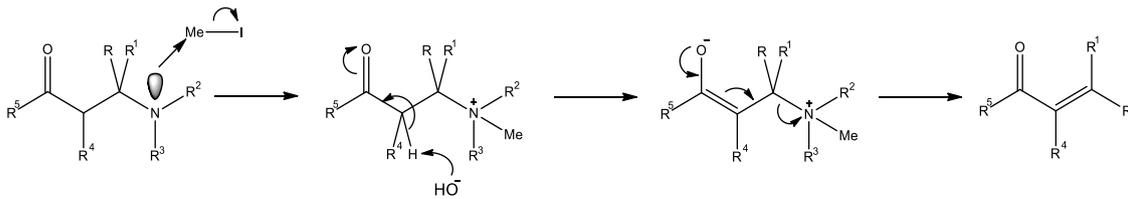
Schema 12: Schema der klassischen Aldol-Reaktion.⁸



Schema 13: Erster Schritt (oben) bzw. zweiter Schritt (unten) der Mannich-Reaktion.⁸

3. Theoretischer Hintergrund

Dieses Immoniumion als elektrophile Verbindung kann nun an das Enol oder Enolat addieren. Auf diese Weise können Derivate von β -Aminosäuren synthetisiert werden. Außerdem ist die Mannich-Reaktion oft ein wichtiger Teilschritt in der Arzneimittelsynthese. Bei Zugabe von zu großen Mengen an Base, wie zum Beispiel Methyljodid, entstehen durch Eliminierung aus den Aldolverbindungen konjugierte, ungesättigte Carbonylverbindungen (Schema 14).



Schema 14: Synthese konjugierter Carbonylverbindungen aus Produkten der Mannich-Reaktion (Nebenreaktion).⁸

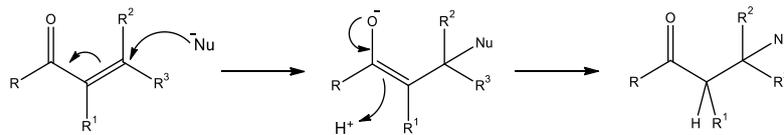
Weitere Möglichkeiten, um das Eliminationsprodukt zu synthetisieren, sind höhere Reaktionstemperaturen oder längere Reaktionszeiten sowie säurekatalysierte Aldolreaktionen, welche fast ausschließlich zu den Eliminationsprodukten führen. Bei der säurekatalysierten Variante entsteht allerdings ein Enol, welches weniger nukleophil ist als ein vergleichbares Enolat. Daher muss in diesem Fall auch die Carbonylverbindung durch das Proton einer Brönstedsäure aktiviert werden.

3.3. Michael-Addition

Der Name Michael-Addition⁹ ist ein Synonym für konjugierte Additionen. Bei dieser Art von Addition wird ein Substrat an die Kohlenstoffdoppelbindung einer α,β -ungesättigten Carbonylverbindung addiert und diese so zur Einfachbindung umgewandelt (Schema 15). Im ersten Schritt wird dabei ein Nukleophil addiert und in einem zweiten Schritt das zweite Kohlenstoffatom protoniert. Natürlich könnte die Addition auch an der Carbonylgruppe stattfinden und so zu einem Alkohol führen, daher muss auf die notwendigen Reaktionsbedingungen geachtet werden. Die Produkte konjugierter Additionen sind meist irreversibel gebildete, thermodynamische Produkte, wohingegen die Produkte der Addition an die Carbonylgruppe reversibel gebildete, kinetische Produkte sind. Daher führen lange

3. Theoretischer Hintergrund

Reaktionszeiten und hohe Temperaturen eher zu den Produkten der konjugierten Addition. Auch bei Verwendung von Estern und Amiden ist die konjugierte Addition gegenüber der Addition an die Carbonylgruppe bevorzugt, da hier die Reaktivität der Carbonylgruppe durch die Nähe der Heteroatome gesenkt wird. Weiters reagieren weiche Nucleophile vor allem über Orbitalwechselwirkungen anstelle von elektrostatischen Wechselwirkungen und daher eher mit dem weicheren β -Kohlenstoff.

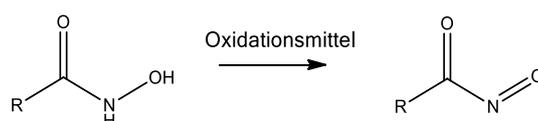


Schema 15: Schema der Michael-Addition.⁹

3.4. Bekannte Oxaazabicyclo[2.2.1]hept-5-ene

3.4.1. Synthese von Oxaazabicyclo[2.2.1]hept-5-enen durch Cycloaddition von Cyclopentadien und einem Nitroso-Derivat

Seit den 1990er Jahren wurden regelmäßig Synthesen oder Anwendungen der 2-Oxa-3-azabicyclo[2.2.1]hept-5-ene publiziert. Die Synthese erfolgt meist über die *in situ*-Oxidation eines Hydroxamsäurederivats zu der entsprechenden Acyl-Nitroso-Verbindung durch Periodat,¹⁰ Wasserstoffperoxid oder Übergangsmetallkatalysatoren^{11,12} vor der Addition an Cyclopentadien (Schema 16).

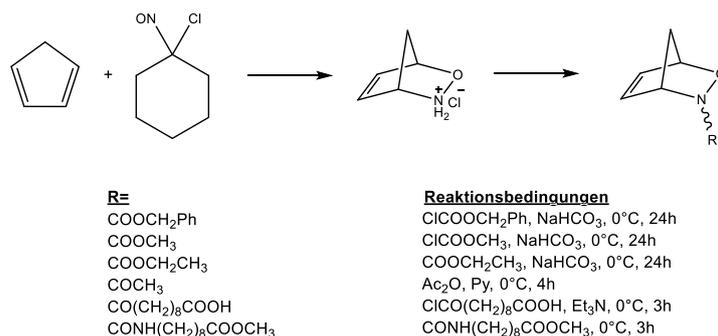


Schema 16: Oxidation von Hydroxamsäuren.

3. Theoretischer Hintergrund

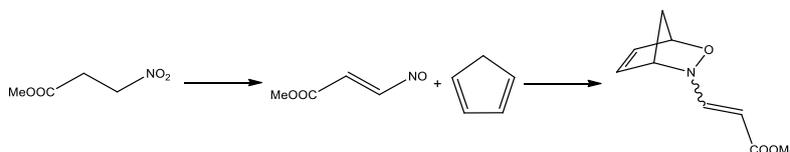
Diese Nitrosoverbindungen sind meist hoch reaktiv und werden daher direkt an das entsprechende Dien, wie zum Beispiel Cyclopentadien, addiert. Neben dieser relativ universellen Synthese gibt es auch einige Beispiele, die ohne diese Aktivierung der Carbonylgruppe zur Cycloaddition mit Cyclopentadien führen. Auf diese Beispiele wird im Folgenden einzeln kurz eingegangen.

1997 synthetisierten Rangathan et al. diverse 2-Aza-3-Oxanorbornene.¹³ Durch eine Cycloaddition von Chloronitrosocyclohexan an Cyclopentadien (Schema 17) wurden 2-Aza-3-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-hydrochloride erhalten. In einer Neutralisationsreaktion in wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung oder basischer Benzol-Lösung konnten verschiedene Oxycarbonyl-chloridverbindungen substituiert werden und so die entsprechenden *N*-Oxycarbonyl-2-aza-3-Oxanorbornene gewonnen werden.



Schema 17: Synthese von diversen 2-Aza-3-oxanorbornenen nach Ragathan et al.¹³

2000 synthetisierten Tishkov et al. eine 2-Aza-3-Oxanorbornene aus einer Nitrosoverbindung mit konjugierter Doppelbindung, welche im Substituten am Stickstoffatom erhalten bleibt (Schema 18).¹⁴



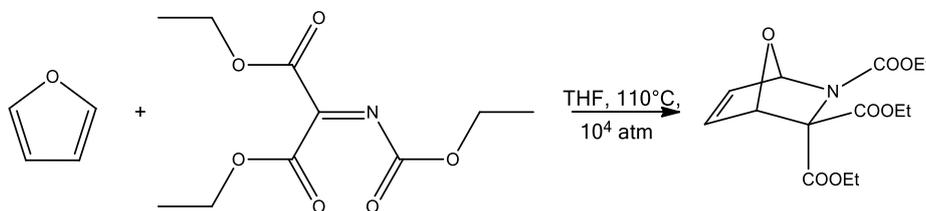
Schema 18: Synthese eines 2-Aza-3-oxanorbornens mit einer Doppelbindung in der Seitenkette nach Tishkov et al.¹⁴

3. Theoretischer Hintergrund

Yang et al. synthetisierten 2007 eine Reihe von 2-Aza-3-oxanorbonenen aus 2-Methyl-6-Nitrosopyridin und Dienen aus natürlichen Quellen, wie zum Beispiel dem Antibiotikum Turimicin oder Ergosterol.¹⁵ Ziel war die Erhaltung der Stereochemie nach weiterer Derivatisierung der Produkte. Dabei erhielten sie bei kurzen Reaktionszeiten von weniger als 1 h enantiomerreinen Produkte mit Umsätzen von ca. 90%.

3.4.2. Synthese von Oxaazabicyclo[2.2.1]hept-5-enen durch Cycloaddition von Furan und einem Iminodienophil

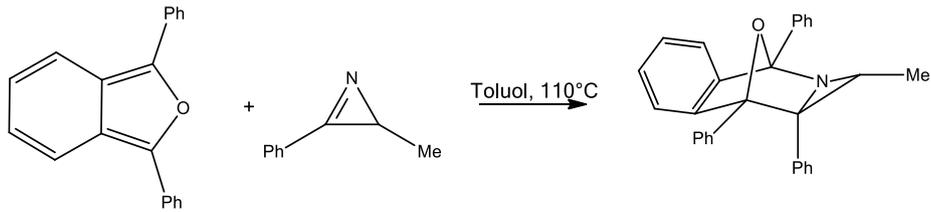
Die erste erfolgreiche Synthese eines 7-Oxa-2-azabicyclo[2.2.1]hept-5-en-derivats wurde 1971 von vor der Brück et. al unter drastischen Reaktionsbedingungen durchgeführt.¹⁶ Die Cycloaddition von Azomethintricarbonsäuretriethylester mit Furan (Schema 19) wurde bei 10^4 atm und $110\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Hochdruckautoklaven durchgeführt und lieferte dabei nach chromatographischer Trennung über eine Kieselgelsäule 72% Ausbeute.



Schema 19: Schema der ersten erfolgreichen Oxazanorbornen-Synthese.¹⁶

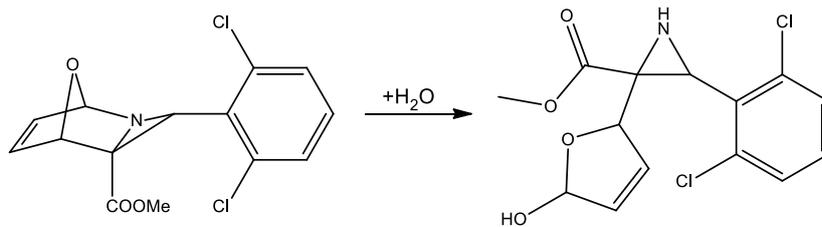
Abgesehen von diesem ersten Beispiel bedienen sich die weiteren publizierten erfolgreichen Synthesen von 7-Oxa-2-azanorbornenen der hohen Reaktivität von Azirinen. Erstes Beispiel für eine solche Cycloaddition ist die Diels-Alder-Reaktion zwischen 1,3-Diphenylisobenzofuran und 3-Methyl-2-phenyl-1-azirin von Nair (Schema 20).¹⁷ Die Reaktion erfolgte für 18 h unter Rückfluss in Toluol und lieferte dabei nach säulenchromatographischer Trennung 73% Ausbeute. Ähnliche Ergebnisse wurde für 2,3-Diphenyl-1-Azirin berichtet.

3. Theoretischer Hintergrund



Schema 20: Diels Alder Reaktion von Diphenylisobenzylfuran mit 2-Phenyl-3-Methylazarin.¹⁷

Bereits damals war die hohe Hydrolyseempfindlichkeit dieser Verbindungen bekannt, wurde damals allerdings falsch als Ringöffnung am Sauerstoff interpretiert. Erst 2001 konnten Gilchrist et. al durch Einkristallstrukturanalyse belegen, dass der Bindungsbruch zwischen der C1-N2-Bindung im Norbornengerüst erfolgt (Schema 21, Abbildung 4).¹⁸



Schema 21: Hydrolyse eines Azarinnorbornens.¹⁸

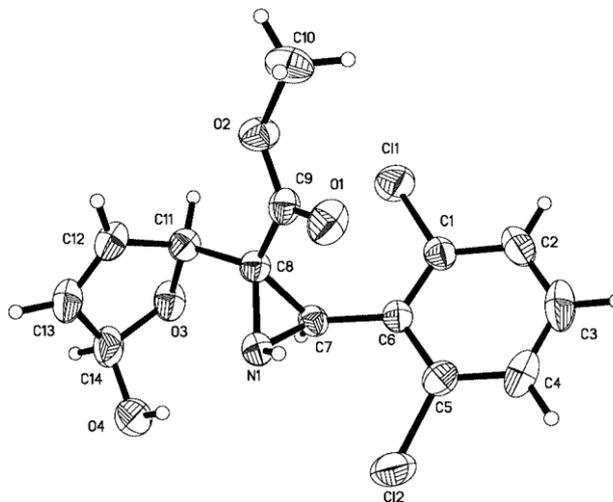
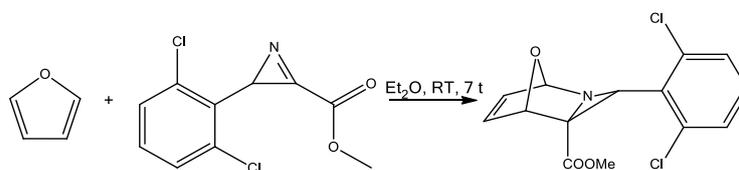


Abbildung 4: ORTEP-Zeichnung der Struktur des hydrolysierten Norbornens.¹⁸

3. Theoretischer Hintergrund

Erst 1998 wurde dieses Konzept der 7-Oxa-2-aza[2.2.1]hept-5-en-Synthese von Gilchrist et. al wieder aufgegriffen.¹⁹ Dabei wurde 2-(2,6-Dichlorphenyl)-2H-Azirincarboxymethylester mit Furan zur Reaktion gebracht (Schema 22). An eben dieser Verbindung konnte auch der bereits oben besprochene Mechanismus der Hydrolyse bzw. Alkoholyse geklärt werden. Weiters konnten Gilchrist et. al in dieser Studie zeigen, dass analoge Verbindungen ohne Arylsubstituent eine höhere Hydrolysestabilität zeigen und nur mit Hilfe einer Lewis- oder Brönstedsäure hydrolysiert werden können.



Schema 22: Schema des zur Aufklärung des Hydrolysemechanismus synthetisierten Norbornens.¹⁹

2005 publizierten Alves et. al die Synthese eines 2pyridinyl-substituierten Azirins, welches allerdings weder mit Furan noch 2,5-Dimethylfuran unter verschiedensten Bedingungen reagierte.²⁰ Einzig die Reaktion mit 1,3-Diphenylisobenzofuran lieferte das entsprechende Cycloaddukt. Bisher wurde noch keine erfolgreiche Polymerisation eines Oxaazanorbornens publiziert.

3.5. Lebende Polymerisationen

Lebende Polymerisationsreaktion erfüllen folgende Charakteristika:^{21,22,23}

- Die Zahl der aktiven Zentren ist über den gesamten Reaktionsverlauf hinweg konstant, sodass die mittlere Kettenlänge durch das Initiator-Monomer-Verhältnis steuerbar ist.
- Das Wachstum erfolgt für alle Ketten unter den gleichen Bedingungen, dadurch haben alle eine ähnliche Länge.
- Es gibt keine Abbruchreaktionen oder Übertragungsreaktionen, dadurch bleiben die Kettenenden bis zum gewollten Abbruch reaktiv.

3. Theoretischer Hintergrund

Sind all diese Bedingungen erfüllt, dann gleicht die Molekulargewichtsverteilung der Polymere einer engen Poisson-Verteilung im Vergleich zur sehr breiten Schulz-Flory-Verteilung. Dadurch weisen die entstehenden Polymere einen engen PDI nahe bei 1 auf. Weiters ist auf diese Weise die Synthese von gut definierten Blockcopolymeren möglich, nämlich durch Zugabe eines zweiten Monomers nach vollständiger Umsetzung des ersten. Im Folgenden werden jene Polymerisationen besprochen, die diese Charakteristika erfüllen.

3.5.1. Lebende anionische Polymerisationen

Bei der anionischen Polymerisation²¹ wirkt eine Base als Initiator, welche nicht zwingend dissoziiert sein muss, durch Elektronenübertragung auf das Monomer (Schema 23). Das Kettenwachstum erfolgt durch Einschub einer Monomereinheit zwischen die Base bzw. die anionische Kette und dem kationischen Gegenion. Am besten geeignet als Monomere sind Vinyl-Derivate mit elektronenziehenden Substituenten. Je elektronegativer die Gruppe ist, desto schwächere Basen können die Polymerisation initiieren. Zu den Vertretern von anionisch hergestellten Polymeren zählen Poly(methylcyanoacrylat), ein Klebstoff, Poly(ethylenoxid), ein Verdickungsmittel, oder Poly(1,4-*cis*-isopren), ein Elastomer. Bei der anionischen Polymerisation kommt es nur selten zu Abbruchreaktionen weshalb sie als das älteste Beispiel für eine lebende Polymerisation gilt. Bei der wichtigsten Abbruchreaktion handelt es sich um Protonenübertragung entweder von einer freien Monomereinheit oder in protischen Lösungsmitteln vom Lösungsmittel auf die Kette.



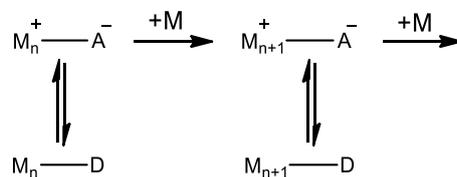
Schema 23: Mechanismus (Initiierung) der anionischen Polymerisation.²¹

3.5.2. Lebende kationische Polymerisationen

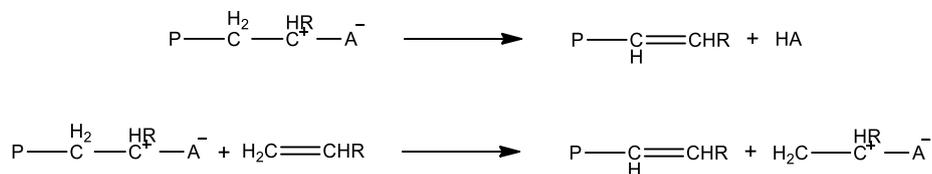
Der lebende Charakter einer kationischen Polymerisation²³ (Schema 24) ist schwieriger zu erreichen als bei der oben besprochenen anionischen Polymerisation, da es hier sehr häufig

3. Theoretischer Hintergrund

zur Abbruchreaktion durch spontane Zersetzung des Carbeniumions oder durch eine Kettenübertragungsreaktion kommt (Schema 25). Es kann aber auch vorkommen, dass diese Übertragungsreaktion reversibel ist und sich so eine sogenannte schlafende Spezies bildet, welche im Gleichgewicht mit der aktiven Spezies steht. (Entscheidend für die Reversibilität der Übertragungsreaktion ist die Nukleophilie des Anions.) Im Gegensatz zur anionischen Polymerisation, bei der die Carbanionen frei in Lösung vorliegen und keine Kettenübertragung stattfindet, wird die lebende kationische Polymerisation auch quasi-lebende Polymerisation genannt.



Schema 24: Mechanismus (Initiierung) der kationischen Polymerisation.²³



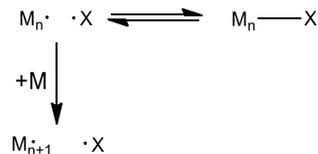
Schema 25: Abbruchreaktionen bei der kationischen Polymerisation.²³

3.5.3. Lebende radikalische Polymerisation

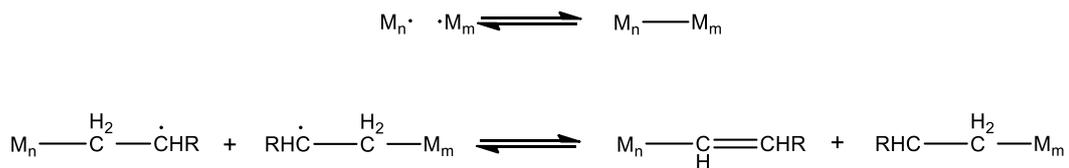
Bei der radikalischen Polymerisation²³ wird ein Initiator Molekül meist thermisch oder durch elektromagnetische Strahlung in zwei aktive Radikale zerlegt. Diese starten dann durch Addition an ein Monomer das Kettenwachstum (Schem 26). Durch die hohe Reaktivität von Radikalen sind Abbruchreaktionen besonders begünstigt (Schema 27). Auch bei der lebenden radikalischen bzw. kontrolliert-radikalischen Polymerisation steht daher eine reaktive Spezies mit einer schlafenden Spezies durch eine Übertragungsreaktion im Gleichgewicht. Die

3. Theoretischer Hintergrund

schlafende Spezies sollte im Überschuss vorliegen, um eine möglichst niedrige Konzentration an reaktiver Spezies in der Reaktionslösung vorliegen zu haben und so die Abbruchreaktion zu unterdrücken. Die schlafende Spezies entsteht durch Kombination der reaktiven Kette mit einem sogenannten Iniferter-Reagenz (Initiator-transfer-agent-terminator). Durch die hohe Reaktivität der Radikale kann die Abbruchreaktion jedoch nicht gänzlich unterdrückt werden.



Schema 26: Mechanismus (Initiierung) der radikalischen Polymerisation.²³



Schema 27: Abbruchreaktionen bei der radikalischen Polymerisation.²³

Grundsätzlich werden drei Arten der kontrolliert-radikalischen Polymerisation unterschieden:

- ATRP (atom-transfer radical polymerisation), metallkatalysierte radikalische Polymerisation
- NMRP (nitroxide-mediated radical polymerisation), nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation
- RAFT-Prozess (reversible addition-fragmentation chain transfer)

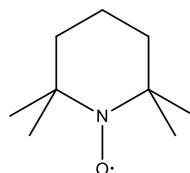
3. Theoretischer Hintergrund

ATRP:

Die Initiierung erfolgt bei der metallkatalysierten Polymerisation über ein Alkylhalogenid, welches nach homolytischer Spaltung in ein Halogenradikal und ein Alkylradikal zerfällt. Das Halogenradikal lagert sich oxidativ an einen Metallkomplex an, meist einen Übergangsmetallkomplex, und das Alkylradikal startet die Polymerisation. Der Vorgang der oxidativen Addition des Halogenradikals ist reversibel, sodass sich dieses wieder an das reaktive Kettenende der Polymerkette anlagern kann und so eine schlafende Spezies bildet.

NMRP:

Bei der NMRP ist der Initiationsschritt der reversible homolytische Zerfall einer Alkoxyaminverbindung, bei der wiederum das freiwerdende Alkylradikal die radikalische Polymerisation startet. Die Anlagerung des Nitroxidradikals erzeugt die schlafende Spezies. Der Vorteil von Nitroxidradikalen ist ihre persistente Eigenschaft, das heißt, dass es nur mit einem Alkylradikal, aber nicht mit sich selbst rekombinieren kann. Das am häufigsten verwendete Nitroxidradikal ist TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyradikal; Schema 28). Besonders zu beachten ist die Reaktionstemperatur, da die aktive Spezies bei bereits Temperaturen über 80 °C im Überschuss vorliegt und so die Abbruchreaktion begünstigt.



Schema 28: Strukturformel des TEMPO-Radikals.

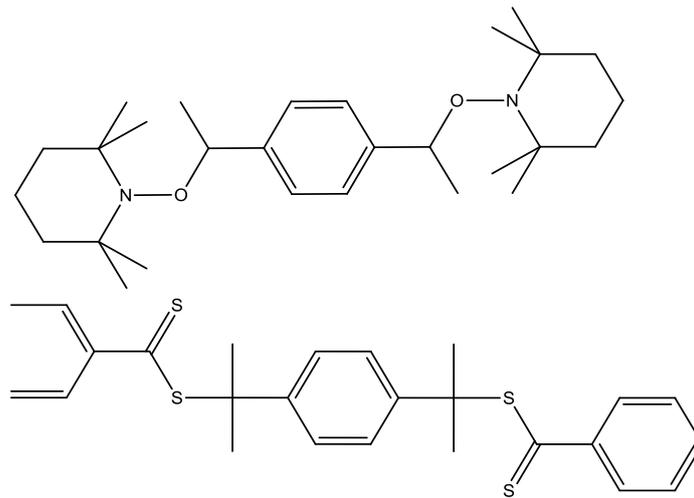
RAFT-Prozess:

Die Initiierung im RAFT-Prozess unterscheidet sich nicht von jener der herkömmlichen radikalischen Polymerisation. Die schlafende Spezies entsteht in diesem Fall über die reversible Addition von Dithiobenzoaten. Dabei wird ein Alkylradikal gebildet, das wiederum

3. Theoretischer Hintergrund

eine Polymerkette starten kann. Somit stehen theoretisch zwei Polymerketten mit einem Dithiobenzoat im Gleichgewicht.

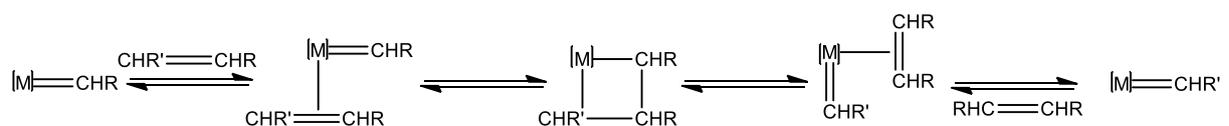
Insbesondere im RAFT-Prozess und bei der NMRP können durch Einsatz von bifunktionellen Kettenübertragungsreagenzien ABA Blockcopolymer hergestellt werden (Schema 29).



Schema 29: Bifunktionelle radikalische Übertragungsreagenzien.²³

3.5.4. Ringöffnende Polymerisationsreaktion (ROMP)

Die ROMP^{24,25} basiert auf dem Mechanismus der Metathesereaktion von Olefinen. Der Begriff Metathese stammt aus dem Griechischen und bedeutet Versetzung, Umstellung oder Platzwechsel. Dieser Begriff bezieht sich somit auf die Tatsache, dass es bei der Reaktion zum „Platzwechsel“ zweier Seitenketten an zwei Olefinmolekülen über einen viergliedrigen Metallacyclobutankomplex kommt (Schema 30).



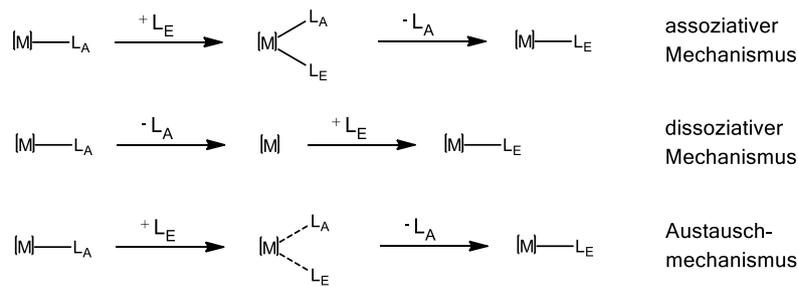
Schema 30: Mechanismus der Metathesereaktion.²⁵

3. Theoretischer Hintergrund

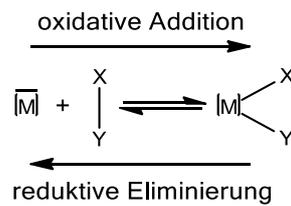
Seit der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts ist die Metathese-Reaktion ein wichtiger Bestandteil in der chemischen Industrie für die Isomerisierung von Alkenen, wie zum Beispiel der Philips-Triolefin-Prozess, bei dem Propen zu Ethen und 2-Buten umgewandelt wird. Zu Beginn wurde die Metathese-Reaktion meist mit einem heterogenen Katalysatorsystem basierend auf Übergangsmetallen wie Wolfram und Molybdän als Metallzentren katalysiert. 2005 wurden R.H. Grubbs, R.R. Schrock und Y. Chauvin für „ihre Beiträge zur Entwicklung der Metathese als nützliche Methode in der organischen Synthese“ mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Die Aufklärung des Mechanismus der Metathese-Reaktion geht vor allem auf Arbeiten von Y. Chauvin zurück, der den sogenannten Carben-Mechanismus vorschlug.

Übergangsmetallkomplexe sind am stabilsten mit einer 18-Elektronenkonfiguration. Dieser Zustand ist im Allgemeinen jener, in dem der Katalysator vor seiner Aktivierung vorliegt und auch gelagert wird. Für die Katalyse benötigt es aber meist einen sogenannten koordinativ ungesättigten Komplex mit nur 16 oder 14 Valenzelektronen. Um diesen Zustand zu erreichen steht einem Katalysezyklus meist eine Aktivierung des Katalysators durch Abspaltung eines seiner Liganden vor, unter Erhaltung der Oxidationszahl am Metallzentrum. Das Bindungselektronenpaar verbleibt dabei am Liganden, welcher daher als Lewis-Base angesehen werden kann, und erzeugt so den benötigten elektronenarmen Komplex. Diese Abspaltung generiert zudem auch die freie Koordinationsstelle für die Koordination des ersten Eduktes, die in einem gesättigten Komplex belegt wäre. Bei der Ligandenabspaltung sind prinzipiell drei Mechanismen denkbar (Schema 31): Im assoziativen Mechanismus erfolgt eine Liganden- (oder auch Edukt-)Anlagerung vor der Abspaltung des Liganden. Im dissoziativen Mechanismus wird zuerst ein Ligand vom Metallzentrum abgespalten, bevor eine Anlagerung stattfindet. Beim Austauschmechanismus erfolgen Anlagerung und Abspaltung parallel zueinander, das heißt, die Bindung des einen Liganden wird geschwächt, während die Bindung zum neuen Liganden gebildet wird. Ein Intermediat ist bislang nicht nachgewiesen worden. Bei der Anlagerung eines Substrats an einen niedrigvalenten Metallkomplex kann es zu einer Spaltung der Bindung im Substrat unter Bildung zweier σ -Bindungen zum Metallzentrum kommen. Dabei erhöht sich neben der Koordinationszahl auch die Oxidationszahl des Metallzentrums um je zwei Einheiten, daher bezeichnet man diesen Schritt auch als oxidative Addition, ihre Gegenreaktion wird als reduktive Eliminierung bezeichnet (Schema 32).

3. Theoretischer Hintergrund



Schema 31: Mechanismen zum Ligandenaustausch.²⁶



Schema 32: Mechanismus der oxidativen Addition bzw. reduktiven Eliminierung.²⁵

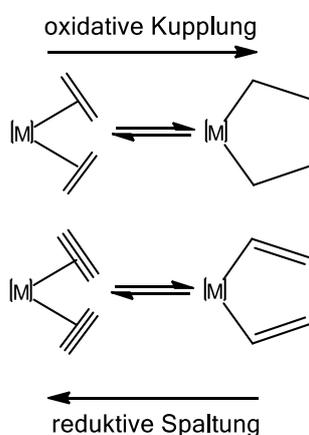
Meist sind oxidative Addition und reduktive Eliminierung die beiden wesentlichen Teilschritte eines Katalysezyklus. Voraussetzung für die oxidative Addition ist ein freies Elektronenpaar am Metallzentrum. Am häufigsten treten diese beiden Reaktionen bei quadratisch planaren d^8 - und d^{10} -Übergangsmetallen auf, welche dabei ihre Koordinationsgeometrie zu einem oktaedrischen Komplex ändern. Handelt es sich um eine oxidative Addition einer Doppelbindung oder Dreifachbindung entsteht nach denselben Überlegungen ein Metallacyclopropan bzw. -propen (Schema 33).



Schema 33: Oxidative Addition/reduktive Eliminierung eines Alkens bzw. Alkins.²⁵

3. Theoretischer Hintergrund

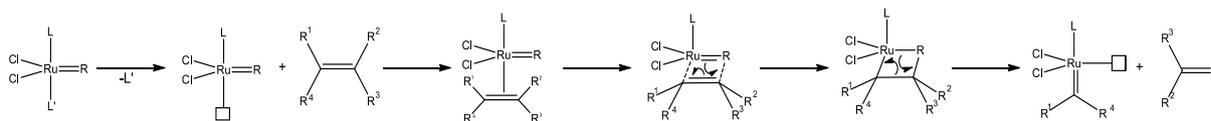
Neben der oben beschriebenen oxidativen Addition und reduktiven Eliminierung kann es bei Anlagerung zweier Alken- oder Alkin-Substrate zur oxidativen Kupplung und reduktiven Spaltung kommen. Dabei kommt es zur Ausbildung eines Metallazyklus (Schema 34), durch Bildung von σ -Bindungen zwischen den Alkenen bzw. Alkinen und dem Metallzentrum und C-C-Bindung untereinander, welche man Cycloadditionen nennt. Im Grunde handelt es sich bei der Metathesereaktion ebenfalls um eine Cycloaddition, die in einem Carbenolefinkomplex über eine [2+2]-Cycloaddition zu einem Metallacyclobutan führt. Die Gegenreaktion heißt Cycloreversion.



Schema 34: Mechanismus oxidative Kupplung bzw. reduktive Spaltung. ²⁵

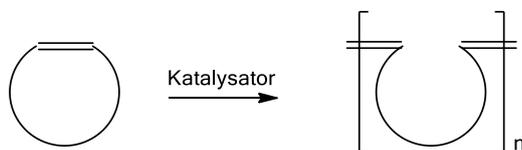
Mit den nun behandelten metallorganischen Grundlagen kann der Mechanismus der Olefinmetathese vollständig erklärt werden. Bei den Grubbs-Katalysatoren, welche auf dem d^8 -Metall Ruthenium basieren, haben sowohl quantenchemische Rechnungen als auch kinetische Untersuchungen gezeigt, dass die Aktivierung des Katalysators durch Umwandlung eines 16- zu einen 14-Elektronenkomplex erfolgt (durch einen dissoziativen Mechanismus; Schema 35). Nach Anlagerung des Substrats an die frei gewordene Koordinationsstelle, welche sich in *cis*-Koordination zum Carben befinden muss, erhöht sich die Oxidationsstufe am Metallzentrum um zwei Einheiten von Ru^{II} auf Ru^{IV} . Im nächsten Schritt, der reduktiven Spaltung, entsteht wieder ein Ru^{II} -Komplex. Die Metathese-Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion, welche zum Beispiel durch Entfernung der Produkte auf die Seite der Produkte verschoben werden kann.

3. Theoretischer Hintergrund



Schema 35: Mechanismus der Metathesereaktion bei Ru-Katalyse.²⁵

Bei der Metathese von zyklischen Alkenen kommt es zur Ausbildung langkettiger linearer Polyalkene, also zur Polymerisation (Schema 36). Diese Reaktion bezeichnet man als ringöffnende Metathese-Polymerisation oder kurz ROMP. Triebkraft für die Reaktion ist hier die Ringspannung und ist daher besonders bei kleinen und bicyklischen Systemen, zum Beispiel Cyclopropen oder Norbornen, sehr effektiv und verläuft meist vollständig. ROMP-Reaktionen werden prinzipiell als lebend betrachtet, da in den meisten Fällen Kettenabbruch- und Kettenübertragungsreaktionen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Dies ermöglicht zu dem die Synthese von gut definierten Blockcopolymeren oder Polymeren mit funktionellen, zum Beispiel lumineszierenden, Endgruppen.

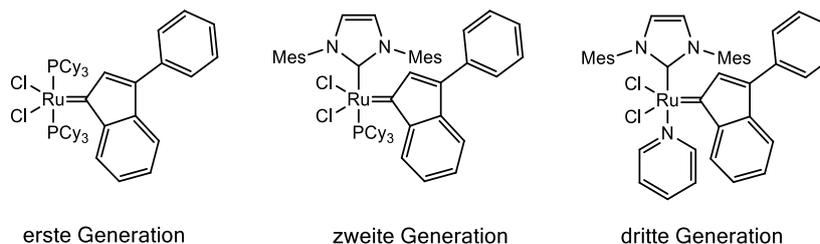


Schema 36: Mechanismus der ROMP.²⁵

3.5.5. Katalysatoren für ROM-Polymerisationen

Am gebräuchlichsten für Metathese-Reaktionen sind die Grubbs-Katalysatoren erster, zweiter oder dritter Generation (Schema 37), welche unterschiedliche Vorzüge in der Metathese-Reaktion aufweisen. Zu ihren wichtigsten Vorteilen zählt die hohe Toleranz gegenüber funktioneller Gruppen. In diesem Abschnitt soll vor allem auf die Unterschiede in der Ring-öffnenden-Metathese Polymerisation eingegangen werden. Eine Beschreibung der Möglichkeiten in der ROMP in Hinblick auf die Monomere haben Slugovc et al. mit ihrem 2010 erschienenem Review „The ROMP Toolbox upgraded“ zusammengestellt.²⁶

3. Theoretischer Hintergrund



Schema 37: Grubbs-Katalysatoren.

Wie in Schema 37 gezeigt, unterscheiden sich die Generationen der Grubbs-Katalysatoren durch die *trans*-stehenden Liganden außerhalb der quadratischen Ebene am Metallzentrum. Für alle oben abgebildeten Generationen existieren analoge Verbindungen, bei denen der Carbenylligand durch einen Benzylidenliganden anstelle eines Indenylidenliganden dargestellt wird. Die Indenylidenkomplexe weisen zwar eine geringere Reaktivität, aber eine höhere thermische Stabilität auf.²⁷ Aus diesem Grund sind meist auch diese kommerziell erhältlich.

Die geringere Reaktivität kann durch drei Ursachen begründet werden: (i) Durch den höheren sterischen Anspruch der Indenylidengruppe können Substrate schwerer an das aktive Metallzentrum koordinieren. (ii) Die besseren elektronenschiebenden Effekte sättigen das Metallzentrum besser ab und verringern so dessen Elektronenaffinität. (iii) Durch die bessere Delokalisierung der Elektronen verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Metallacyclobutan-Bildung. Durch diesen schnelleren Initiationsschritt ist auch die Konzentration der aktiven Zentren im Falle der Benzylidenkomplexe höher und damit steigt gleichzeitig die Deaktivierung durch Bildung von bimolekularen Katalysatorkomplexen. Nur bei den beiden Derivaten der dritten Generation konnte bei sehr geringen Katalysatorkonzentrationen eine umgekehrte Aktivität festgestellt werden. Eine weitere Möglichkeit, die Reaktivität des Katalysators zu steigern, ist die Substitution des Tricyclohexylphosphin PCy₃ durch Triphenylphosphin PPh₃, wodurch der Initiationsschritt beschleunigt wird.²⁷

3. Theoretischer Hintergrund

Bei Katalysatoren der zweiten Generation wurde einer der beiden Phosphanliganden durch einfache Substitution durch einen sogenannten NHC-Liganden (*N*-heterocyclisches Carben) ersetzt, welcher die thermische Stabilität weiter erhöht.^{28,29} In Schema 37 ist die gesättigte Variante dargestellt. Nolan et al. konnten auch ein ungesättigtes Derivat synthetisieren, welches allerdings eine schlechtere Aktivität auf Grund schwierigerer Abstraktion des Phosphinliganden aufweist.

Weiters konnten Nolan et al. zeigen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei Katalysatoren der ersten Generation die Bildung des Metallacyclobutanrings ist, bei der zweiten Generation die Abstraktion des Phosphinliganden.^{28,29} In der dritten Katalysatorgeneration wurde der verbleibende Phosphinligand durch einen Pyridinliganden ersetzt, welcher den Initiationsschritt weiter erleichtert.

4. Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend werden die einzelnen Ergebnisse dieser Arbeit erörtert. Abbildungen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Edukte und deren Interpretation befinden sich im Anhang.

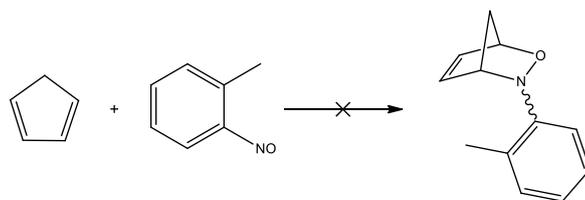
4.1. Vorversuche zur Monomersynthese

Vor der Polymersynthese war zunächst die Auswahl und daraus folgend die Synthese geeigneter Monomere zu behandeln. Im ersten Kapitel werden die Ansätze zur Monomersynthese vorgestellt. Zur Synthese der Oxazabicyclo[2.2.1]hept-5-ene wird im Allgemeinen ein fünfgliedriges Cyclo Dien benötigt.

4.1.1. Cyclopentadien als Dien

Die erste Wahl des oben erwähnten ringförmigen Diens fiel auf Cyclopentadien. Dessen Reaktivität gegenüber zwei unterschiedlichen Nitrosoderivaten sollte untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Synthesen werden in den nächsten zwei Kapiteln genauer beleuchtet. In der Literatur sind bereits Beispiele für Diels-Alder-Reaktionen von Nitrosoverbindungen mit unterschiedlichen Dienen beschrieben. Viele davon erfordern allerdings die *in situ* Synthese der sehr reaktiven *N*-Acylnitrosoverbindungen meist durch Oxidation aus den korrespondierenden Hydroxamsäuren.^{10,11,12} In dieser Arbeit sollten die sehr instabilen Nitrosoderivate durch stabilere ersetzt werden.

4.1.1.1. Umsetzung von Cyclopentadien mit *o*-Nitrosotoluol



Schema 38: Umsetzung von Cyclopentadien mit *o*-Nitrosotoluol.

4. Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Ansatz wurde die Reaktivität zwischen *o*-Nitrosotoluol und Cyclopentadien untersucht (Schema 38). Trotz der vielseitigen Einsetzbarkeit von Cyclopentadien in Diels-Alder-Reaktionen und den in Tabelle 1 zusammengefassten Reaktionsbedingungen waren alle Versuche einer Synthese erfolglos. Die Reaktionsführung entsprach einer Lösung und Durchmischung der einzelnen Reaktanden im Lösungsmittel. In allen Fällen wurde frisch destilliertes Cyclopentadien verwendet, da bei längerer Lagerung eine Dimerisierung zum Dicyclopentadien erfolgt. Bei den mit Inertgas kommentierten Reaktionen wurde das Reaktionsgefäß vorab entgast und ausgeheizt, um die Kontaminierung mit Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Bei allen Reaktionen wurde über die Reaktionszeit hinweg eine Farbumschlag von grün auf braun beobachtet.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von Cyclopentadien mit *o*-Nitrosotoluol.

Lösungsmittel	Reaktionstemperatur	Lewisäure	Anmerkung
Wasser	25 °C (RT)	keine	
DCM	25 °C (RT)	keine	
DCM	100 °C (MW)	keine	
DCM	25 °C (RT)	AlCl ₃	
DCM	25 °C (RT)	keine	N ₂ -Atmosphäre
THF	25 °C (RT)	keine	N ₂ -Atmosphäre
THF	100 °C (MW)	keine	N ₂ -Atmosphäre

Wie durch ¹H-NMR-Spektroskopie der Ansätze belegt werden konnte (Abbildung 5), lagen in allen Fällen zu verschiedenen Zeiten (bis zu einer Woche Reaktionszeit) stets vollständig die Reaktionsedukte vor. Zu erkennen war dies einerseits an der Abwesenheit der typischen Verschiebungen der Alkenprotonen eines Norbornenmoleküls, andererseits die Übereinstimmung sämtlicher Verschiebungen mit einer der beiden Ausgangssubstanzen bzw. dem Diels-Alder-Produkt zweier Cyclopentadienmoleküle, Dicyclopentadien. Der oben beschriebene Farbumschlag liegt an einer langsamen Oxidation Nitrosobindung.

Ursache für die ausbleibende Reaktion dürfte die vergleichsweise elektronenreiche Nitroxidbindung und damit verbundenem das energetisch zu hoch liegende LUMO-Orbital des

4. Ergebnisse und Diskussion

Moleküls sein. Diese verursacht die geringe Reaktivität der Nitrosobindung gegenüber dem Cyclopentadienmolekül.

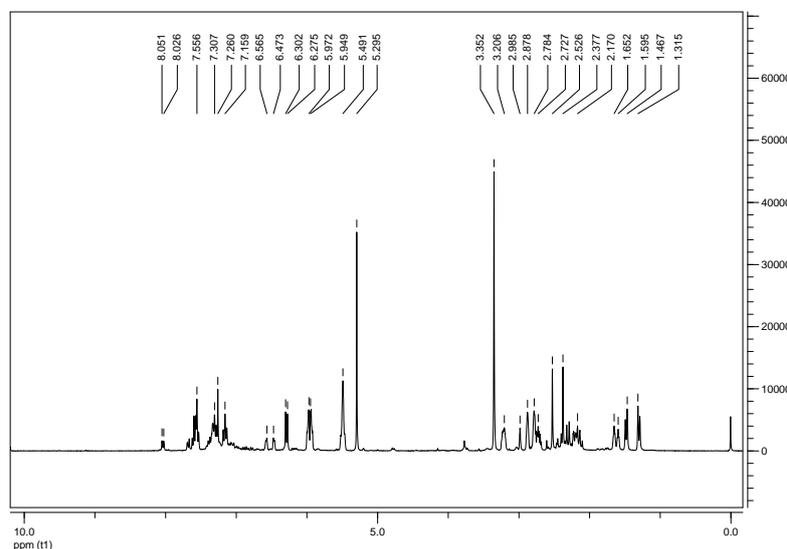
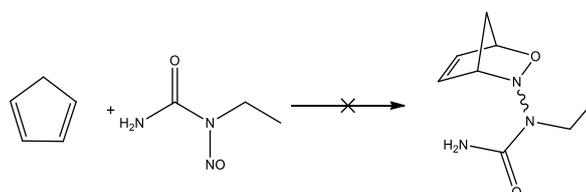


Abbildung 5: $^1\text{H-NMR}$ -Reaktionsgemisch für die Umsetzung von Cyclopentadien mit *o*-Nitrosotoluol. δ (ppm) = 8,04 (m, abreagiertes Toluol), 7,56 (2 H, m, *o*-CH-(Tolyl), *m*-CH-(Tolyl)), 7,30 (m, abreagiertes Toluol), 7,16 (1 H, t, *p*-CH-(Tolyl)), 6,52 (4 H, dt, =CH-CH=CH- (Cyclopentadien)), 6,29 (1 H, d, *m*-CH-(Tolyl)), 5,96 (2 H, m, -CH=CH-CH₂- (Dicyclopentadien)), 5,49 (2 H, m, -CH=CH-CH₂- (Dicyclopentadien)), 5,30 (Dichlormethan), 3,35 (3 H, s, CH₃-(Toluol)), 3,20 (1 H, m, CH-(Dicyclopentadien)), 2,98 (2 H, t, -CH₂- (Cyclopentadien)), 2,88 (1 H, s, CH- (Dicyclopentadien)), 2,78 (1 H, s, -CH₂- (Dicyclopentadien)), 2,73 (1 H, m, -CH₂- (Dicyclopentadien)), 2,53 (Verunreinigung), 2,18 (1 H, m, CH- (Dicyclopentadien)), 1,6-1,65 (1 H, m, CH- (Dicyclopentadien)), 1,32-1,47 (2 H, dd, -CH₂- (Dicyclopentadien)).

4.1.1.2. Umsetzung von Cyclopentadien mit *N*-Ethyl-*N*-Nitrosourea



Schema 39: Umsetzung von Cyclopentadien mit *N*-Ethyl-*N*-Nitrosourea.

Zur Senkung der Energie des LUMO-Orbitals bedient man sich des negativen induktiven Effekts ($-i$ -Effekt), der von elektronegativen Heteroatomen wie zum Beispiel Stickstoff oder Sauerstoff induziert wird. Daher fiel die Wahl eines weiteren Reaktionspartners für Cyclopentadien auf

4. Ergebnisse und Diskussion

das Harnstoffderivat *N*-Ethyl-*N*-Nitrosourea (Schema 39). Wie im Fall des ersten Syntheseversuchs wurden auch hier alle Komponenten gelöst und mittels Magnetrührer für die komplette Reaktionszeit durchmischt. Leider konnte auch hier trotz mehrerer in Tabelle 2 zusammengefassten Reaktionsbedingungen keine Reaktion beobachtet werden. Es wurde keine Änderung der Farbe der blassgelben Lösung festgestellt.

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von Cyclopentadien mit *N*-Ethyl-*N*-Nitrosourea.

Lösungsmittel	Reaktionstemperatur	Lewisäure
Wasser	25 °C (RT)	Keine
DCM	25 °C (RT)	Keine
DCM	25 °C (RT)	AlCl ₃
DCM	100 °C (MW)	Keine
DCM	100 °C (MW)	AlCl ₃

Wie bereits in den vorherigen Reaktionsansätzen lagen stets vollständig die Reaktionsprodukte vor. Erneut wurde dies durch ¹H-NMR-Spektroskopie bei unterschiedlicher Reaktionsdauer der Ansätze belegt (Abbildung 6). Zu erkennen war dies an der Abwesenheit der typischen Verschiebungen der Alkenprotonen eines Norbornenmoleküls sowie der Übereinstimmung sämtlicher Verschiebungen mit einer der beiden Ausgangssubstanzen bzw. dem Diels-Alder-Produkt zweier Cyclopentadienmoleküle, dem Dicyclopentadien. Die Aktivierung der Nitrosobindung durch ein Harnstoffderivat dürfte hier für eine Annäherung der Grenzorbitale nicht ausgereicht haben.

Da die Synthese eines Oxaazanorbornens über eine Cycloaddition von Cyclopentadien mit einer Nitrosoverbindung erfolglos verlief, wurde ein neuer Ansatz für eine erfolgreiche Synthese verfolgt. Dabei sollte eine einfache Alkenbindung an Isoxazol addiert werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

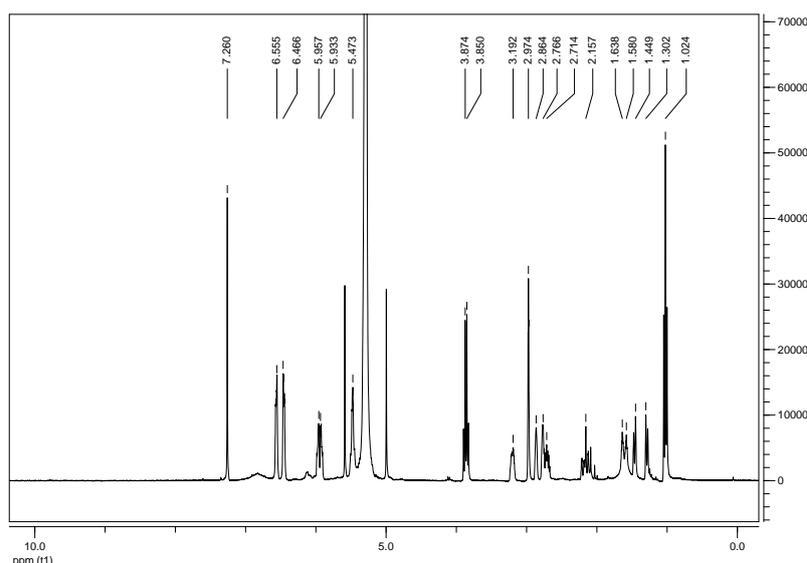
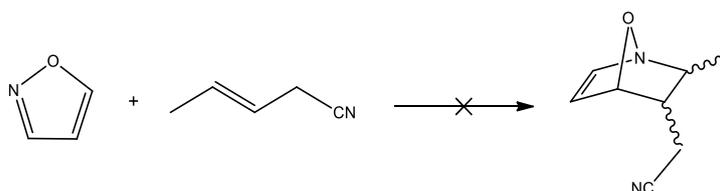


Abbildung 6: $^1\text{H-NMR}$ des Reaktionsgemisches für die Umsetzung von Cyclopentadien mit *N*-Ethyl-*N*-Nitrosourea. δ (ppm) = 6,51 (4 H, dt, =CH-CH=CH- (Cyclopentadien)), 5,96 (2 H, m, -CH=CH-CH₂- (Dicyclopentadien)), 5,47 (2 H, m, -CH=CH-CH₂- (Dicyclopentadien)), 5,30 (Dichlormethan), 3,86 (2 H, q, CH₂- (Ethyl)), 3,19 (1 H, m, CH- (Dicyclopentadien)), 2,97 (2 H, t, -CH₂- (Cyclopentadien)), 2,86 (1 H, s, CH- (Dicyclopentadien)), 2,77 (1 H, s, -CH₂- (Dicyclopentadien)), 2,71 (1 H, m, -CH₂- (Dicyclopentadien)), 2,16 (1 H, m, CH- (Dicyclopentadien)), 1,58-1,64 (1 H, m, CH- (Dicyclopentadien)), 1,30-1,45 (2 H, dd, -CH₂- (Dicyclopentadien)), 1,02 (3 H, t, CH₃- (Ethyl)).

4.1.2. Isoxazol als Dien

Isoxazol wurde mit vier verschiedenen Dienen umgesetzt.

4.1.2.1. Umsetzung von Isoxazol mit 3-Pentennitril



Schema 40: Umsetzung von Isoxazol mit 3-Pentennitril.

Als erster Reaktionspartner wurde 3-Pentennitril gewählt (Schema 40). Leider war auch in diesem Fall bei verschiedenen Reaktionsbedingungen (Tabelle 3) keine erfolgreiche Synthese zu erzielen. In allen Ansätzen wurde zuerst das Isoxazol in Dichlormethan vorgelegt und anschließend das Dienophil zugegeben. Bei den mit Aluminiumchlorid aktivierten Reaktionen

4. Ergebnisse und Diskussion

wurde die Lewisäure stets zum Schluss zugegeben. Auch hier lieferte die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie die Bestätigung durch Interpretation der Signale (Abbildung 7), welche eindeutig den Edukten zugeordnet werden können.

Table 3 Reaktionsbedingungen für die Synthese von 3-Cyanomethyl-2-methyl-1-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en.

Lösungsmittel	Reaktionstemperatur	Lewisäure
DCM	25 °C (RT)	keine
DCM	25 °C (RT)	AlCl_3
DCM	100 °C (MW)	AlCl_3

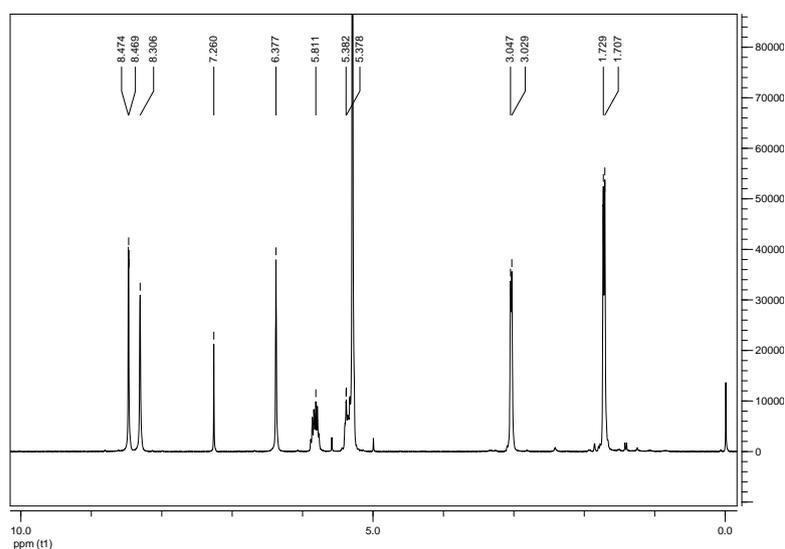
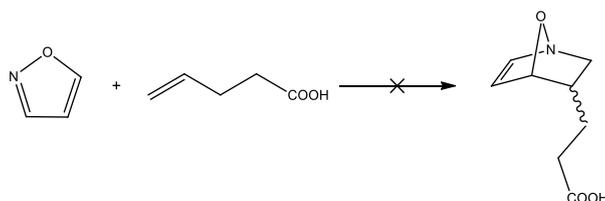


Abbildung 7: $^1\text{H-NMR}$ des Reaktionsgemisches für die Umsetzung von Isoxazol mit 3-Pentennitril. δ (ppm) = 8,47 (1 H, d, O-CH= (Isoxazol)), 8,30 (1 H, d, N=CH- (Isoxazol)), 6,37 (1 H, t, -CH= (Isoxazol)), 5,81 (1 H, m, =CH-CH₂ (Pentennitril)), 5,38 (1H, m, CH₃-CH= (Pentennitril)), 3,04 (2 H, m, -CH₂- (Pentennitril)), 1,71 (3 H, q CH₃- (Pentennitril)).

4.1.2.2. Umsetzung von Isoxazol mit Pent-4-ensäure



Schema 41: Umsetzung von Isoxazol mit Pentensäure.

4. Ergebnisse und Diskussion

Neben 3-Pentennitril wurde auch Pent-4-ensäure auf ihre Reaktivität mit Isoxazol hin untersucht (Schema 41). Wie in den vorangegangenen Ansätzen wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen getestet (Tabelle 4), um die Cycloaddition zu erreichen. Wie bei den Versuchen mit Pentennitril wurde auch das Isoxazol vor der Pent-4-ensäure gelöst. Es konnte abermals keine erfolgreiche Synthese durchgeführt werden, wie die Interpretation der ^1H -NMR-Spektren zeigt (Abbildung 8).

Tabelle 4: Reaktionsbedingungen für die Synthese von 3-Propylsäure-1-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en.

Lösungsmittel	Reaktionstemperatur	Lewisäure
DCM	25 °C (RT)	Keine
DCM	25 °C (RT)	AlCl_3
DCM	100 °C (MW)	AlCl_3

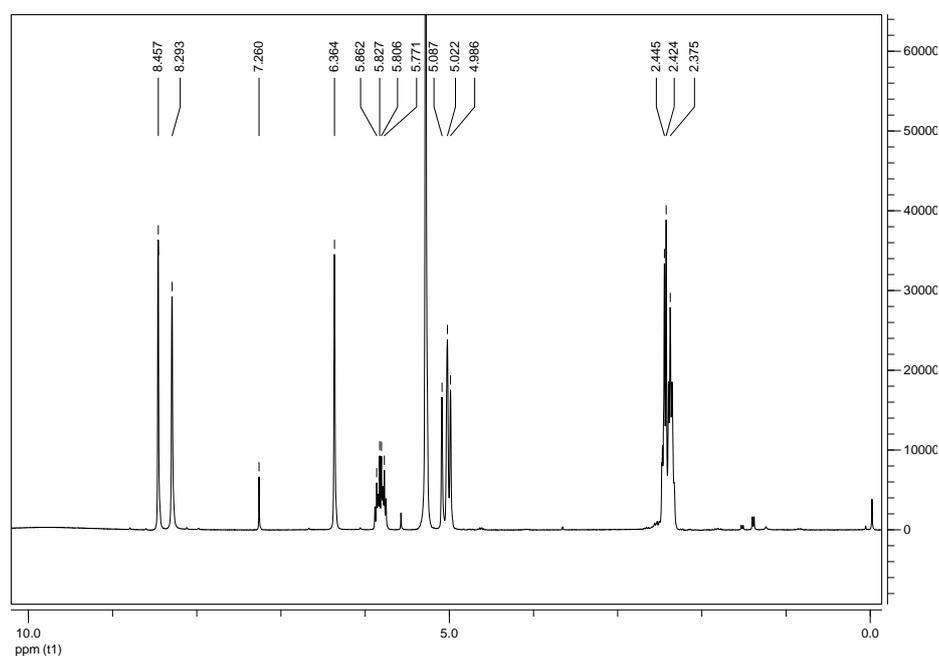
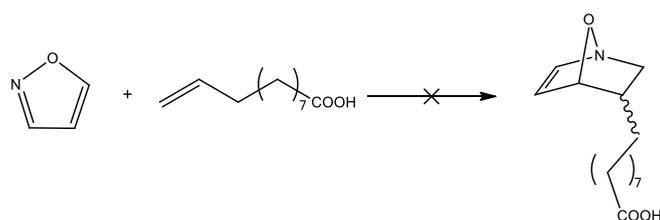


Abbildung 8: ^1H -NMR des Reaktionsgemisches für die Umsetzung von Isoxazol mit Pent-4-ensäure (chemische Verschiebungen δ (ppm) = 8,47 (1H, d, O-CH=(Isoxazol)), 8,30 (1H, d, N-CH=(Isoxazol)), 6,37 (1H, t, -CH=(Isoxazol)), 5,77-5,86 (1H, m, =CH-(Pentensäure)), 4,97-5,09 (1H, dd, CH_2 =(Pentensäure)), 2,42 (4H, m, - CH_2 -(Pentensäure))).

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1.2.3. Umsetzung von Isoxazol mit Undecensäure



Schema 42: Umsetzung von Isoxazol mit Undecensäure.

Im dritten Ansatz einer Cycloaddition mit Isoxazol wurde Undec-10-ensäure gewählt (Schema 42). Isoxazol wurde in Dichlormethan vorgelegt. Anschließend wurde Undec-10-ensäure gelöst bzw. die Lewisäure Aluminiumchlorid zugegeben. Erneut wurde die Reaktion mit verschiedenen Reaktionsbedingungen (Tabelle 5) durchgeführt. Auch diese Ansätze führten zu keiner Synthese des gewünschten Produkts (Abbildung 9).

Tabelle 5: Reaktionsbedingungen für die Synthese von 3-Nonylsäure-1-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en.

Lösungsmittel	Reaktionstemperatur	Lewisäure
DCM	25 °C (RT)	keine
DCM	25 °C (RT)	AlCl ₃
DCM	100 °C (MW)	AlCl ₃

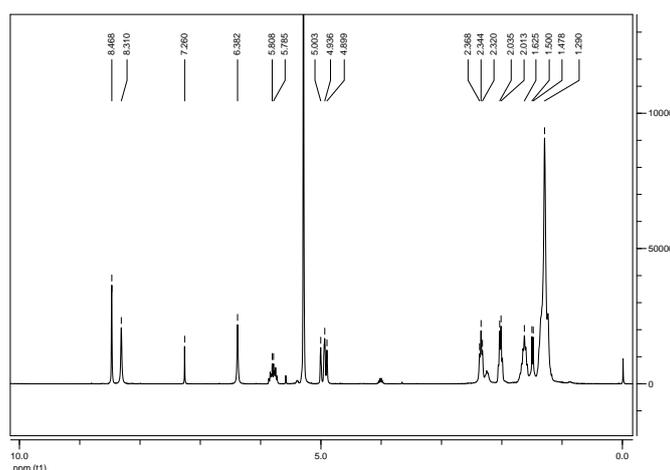
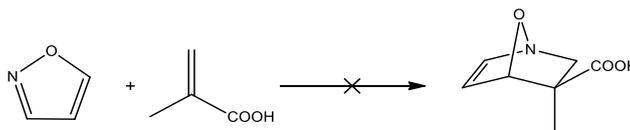


Abbildung 9: ¹H-NMR des Reaktionsgemisches für die Umsetzung von Isoxazol mit Undecensäure. δ (ppm) = 8,47 (1 H, d, O-CH= (Isoxazol)), 8,31 (1 H, d, N=CH- (Isoxazol)), 6,38 (1 H, t, -CH= (Isoxazol)), 5,79 (1 H, m, =CH- (Undecensäure)), 4,90-5,00 (1 H, dd, CH₂= (Undecensäure)), 2,34 (2 H, t, CH₂-COOH (Undecensäure)), 2,02 (2 H, q, =CH-CH₂- (Undecensäure)), 1,63 (2 H, m, CH₂-CH₂-COOH (Undecensäure)), 1,29 (10 H, m, -CH₂- (Undecensäure)).

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1.2.4. Umsetzung von Isoxazol mit Methacrylsäure



Schema 43: Umsetzung von Isoxazol mit Methacrylsäure.

Als letzter Versuch einer Cycloaddition von Isoxazol mit einem Alken fiel die Wahl auf Methacrylsäure (Schema 43). Begonnen wurde mit dem Lösen des Isoxazols, darauf folgte die Zugabe der Methacrylsäure und gegebenenfalls von Aluminiumchlorid. Die Reaktionsbedingungen (Tabelle 6) wurden variiert. Wie die chemischen Verschiebungen in der ¹H-NMR-Spektroskopie belegen, waren auch diese Ansätze erfolglos (Abbildung 10).

Tabelle 6: Reaktionsbedingungen für die Synthese von 3-Methyl-3-methylsäure-1-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en.

Lösungsmittel	Reaktionstemperatur	Lewisäure
DCM	25 °C (RT)	keine
DCM	25 °C (RT)	AlCl ₃
DCM	100 °C (MW)	keine
DCM	100 °C (MW)	AlCl ₃

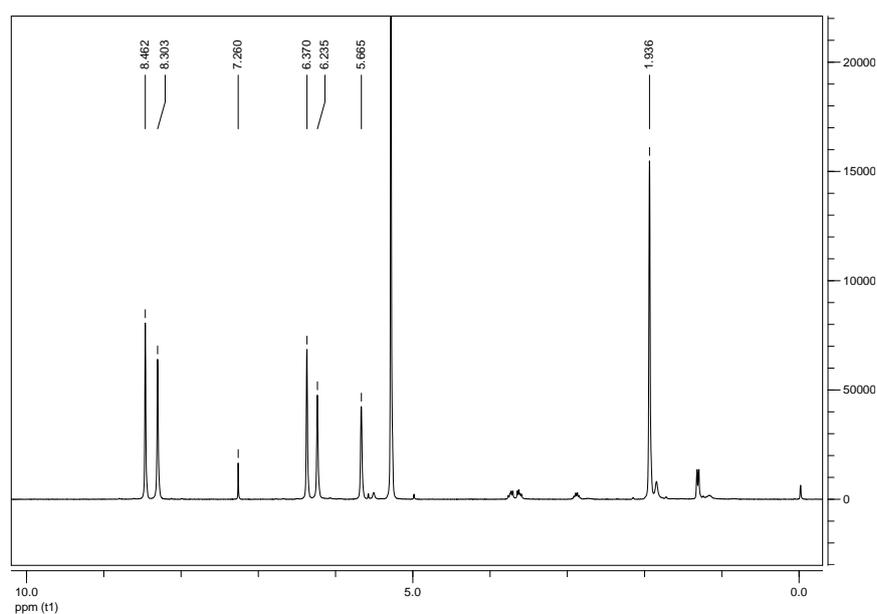


Abbildung 10: ¹H-NMR des Reaktionsgemisches für die Umsetzung von Isoxazol mit Methacrylsäure. δ (ppm) = 8,47 (1 H, d, O-CH= (Isoxazol)), 8,31 (1 H, d, N=CH- (Isoxazol)), 6,38 (1 H, t, -CH= (Isoxazol)), 6,24 (1 H, s, CH₂= (Methacrylsäure)), 5,67 (1 H, t, CH₂= (Methacrylsäure)), 1,94 (3 H, s, CH₃- (Methacrylsäure)).

4. Ergebnisse und Diskussion

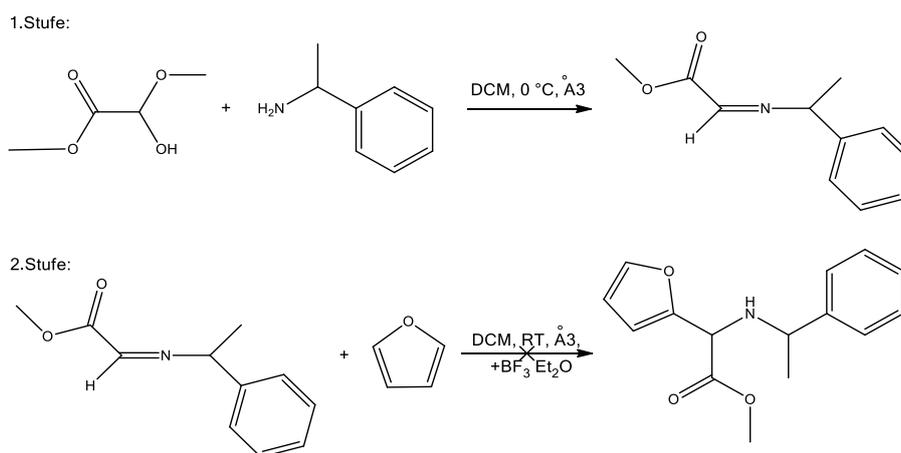
Im Zuge der Recherche zu möglichen Gründen der bisher beschriebenen Misserfolge fiel die Aufmerksamkeit auf eine Publikation von Branko S. Jursic und Zoran Zdravkovski.³⁰ In der Publikation von 1994 wurden die Diels-Alder-Reaktionen von Oxazol bzw. Isoxazol über die semiempirische PM3-Methode verglichen. Dabei wurde immer von einem konzertierten Mechanismus ausgegangen. Alle Ergebnisse wurden mit Ethen, Maleonitril und Maleinsäureanhydrid als Reaktionspartner berechnet. Bereits der Vergleich der HOMO-Energien zwischen Oxazol und Isoxazol zeigt einen Unterschied von fast 30 kJ/mol. damit verbunden ist auch der Anstieg des Energieunterschieds zum LUMO des Diens, welcher laut FMO-Theorie für die Reaktivität entscheidend ist. Die ebenfalls berechneten Aktivierungsenergien der sechs Reaktionen, sowohl ihrer exo- als auch endo-Produkte, untermauern die geringere Aktivität von Isoxazol gegenüber Oxazol in Diels-Alder-Reaktionen.

4.2. Monomersynthese

4.2.1. Furanderivate als Dien

In der Literatur sind auch einige erfolgreiche Beispiele einer Aza-Diels-Alder-Reaktion mit Furanderivaten beschrieben. Vor allem Isobenzofuran ist ein häufig verwendeter Reaktionspartner, der sich durch die gute Stabilisierung des Produkts durch den entstehenden Aromaten auszeichnet.

4.2.1.1. Synthese von *N*-(1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat



Schema 44: Synthese von *N*-(1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat.

Aufgrund der bisher erfolglosen Ansätze einer Oxaazanorbornen-Synthese wurde zu einem am Institut bereits bekannten Syntheseweg gegriffen.³¹ Dabei erfolgte zuerst die *in situ* Synthese der reaktiven Iminverbindung Methyl-2-((1-Phenylethyl)imino)acetat aus Methylglyoxylaldehyd und einem der beiden Enantiomere des Methylbenzylamins unter Intergasbedingungen in trockenem Dichlormethan. Zur weiteren Aktivierung der Cycloaddition dient Bortrifluorid Diethylether als Katalysator zur Senkung der

4. Ergebnisse und Diskussion

Aktivierungsenergie. In den verschiedenen Ansätzen (Tabelle 7) zeigte sich, dass die zuvor vorgeschlagene Reaktionstemperatur von -60 °C bis 0 °C während der Diels-Alder-Reaktion ohne weiteres auf Raumtemperatur erhöht werden kann, ohne den Umsatz der Reaktion dabei zu verringern.

Tabelle 8: Reaktionsbedingungen für die Synthese von *N*-(1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat.

Amin	Reaktionstemperatur
(R)-Methylbenzylamin	-60 °C (EtOH/N ₂)
(R)-Methylbenzylamin	25 °C (RT)
(S)-Methylbenzylamin	25 °C (RT)

Die Erhöhung der Temperatur bringt nicht nur Vorteile für Handhabung der Reaktion, sondern auch apparative Vorteile, ohne Auswirkung auf die Ausbeute. Während bei sehr niedrigen Temperaturen die Reaktionslösung auf Grund der hohen Viskosität des Lösungsmittels nur mit Hilfe eines KPG-Rührers ausreichend durchmischt werden kann, reicht bei höheren Temperaturen bereits der Einsatz eines Rührknochens aus.

Entgegen der früheren Synthese konnte nur im Falle der ersten Synthese eine Abtrennung eines Enantiomers durch Säulenchromatographie erreicht werden. In den anderen Fällen wurden unter den gleichen Bedingungen lediglich racemische Mischungen gewonnen.

Die Charakterisierung des gewonnenen Produkts erfolgte durch Aufnahme sowohl ein- als auch zweidimensionaler NMR-Spektren (Abbildungen 11-14). Bei dieser Charakterisierung wurde festgestellt, dass es sich bei dieser Reaktion um den bereits bekannten zweistufigen Mannich-Michael-Ringschluss handelt. Da dieser jedoch leider unvollständig abläuft wird als Produkt ein Additionsprodukt der Carbonylgruppe am Furanmolekül erhalten. Damit entsteht Methyl-2-(furan-2-yl)-2-((1-phenylethyl)amino)acetat, welches hier zum ersten Mal in der Literatur beschrieben wird.

4. Ergebnisse und Diskussion

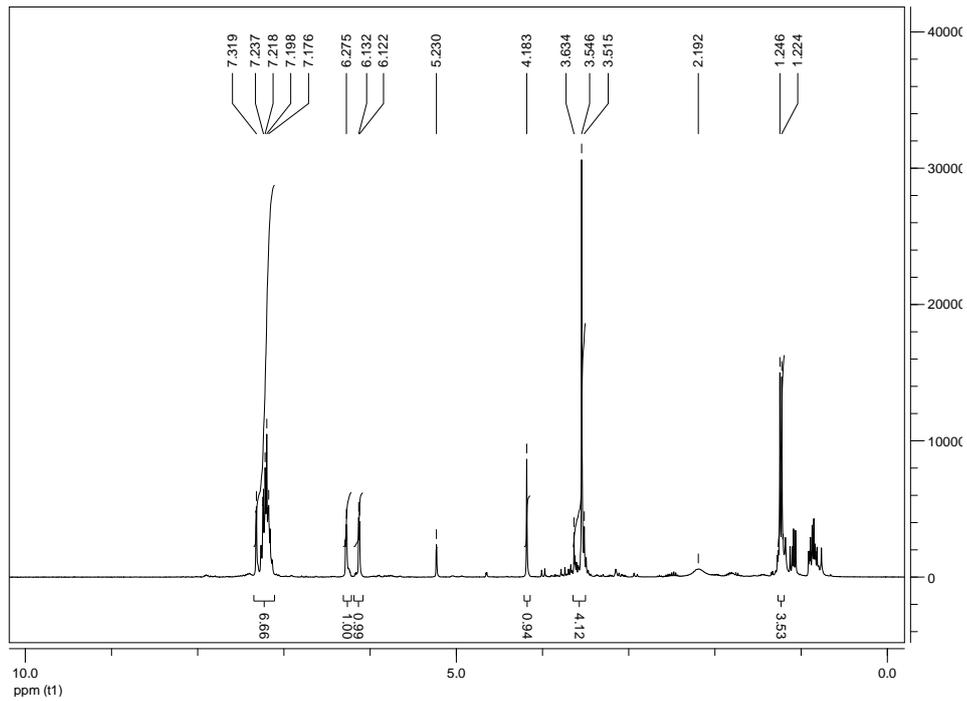


Abbildung 11: ^1H -NMR-Spektrum von Methyl-2-(furan-2-yl)-2-((1-phenylethyl)amino)acetat. δ (ppm) = 7,32 (1 H, s, O-CH-N), 7,17-7,24 (5 H, m, aromatische CH), 6,28 (1 H, q, -CH=), 6,13 (1 H, d, -CH=), 4,18 (1 H, s, CH-), 3,50-3,65 (1 H, s, N-CH-CH₃), 3,55 (3 H, s, CH₃-O), 1,23 (3 H, d, CH₃-CH).

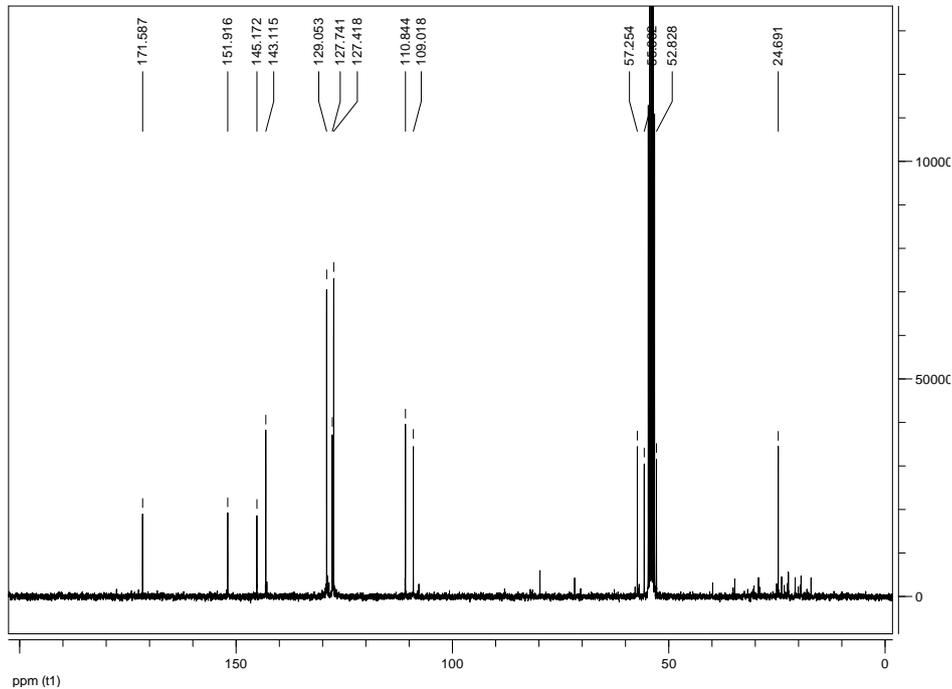


Abbildung 12: ^{13}C -NMR-Spektrum von Methyl-2-(furan-2-yl)-2-((1-phenylethyl)amino)acetat. δ (ppm) = 171,6 (O=C-O), 151,9 (C=N), 145,2 (aromatisches C), 143,1 (O-CH-N), 129,1 (aromatisches C), 127,7 (aromatisches C), 127,4 (aromatisches C), 110,9 (-CH=), 109,0 (-CH=), 57,3 (CH-), 55,7 (CH₃-O), 52,4 (N-CH-CH₃), 24,7 (CH₃-CH).

4. Ergebnisse und Diskussion

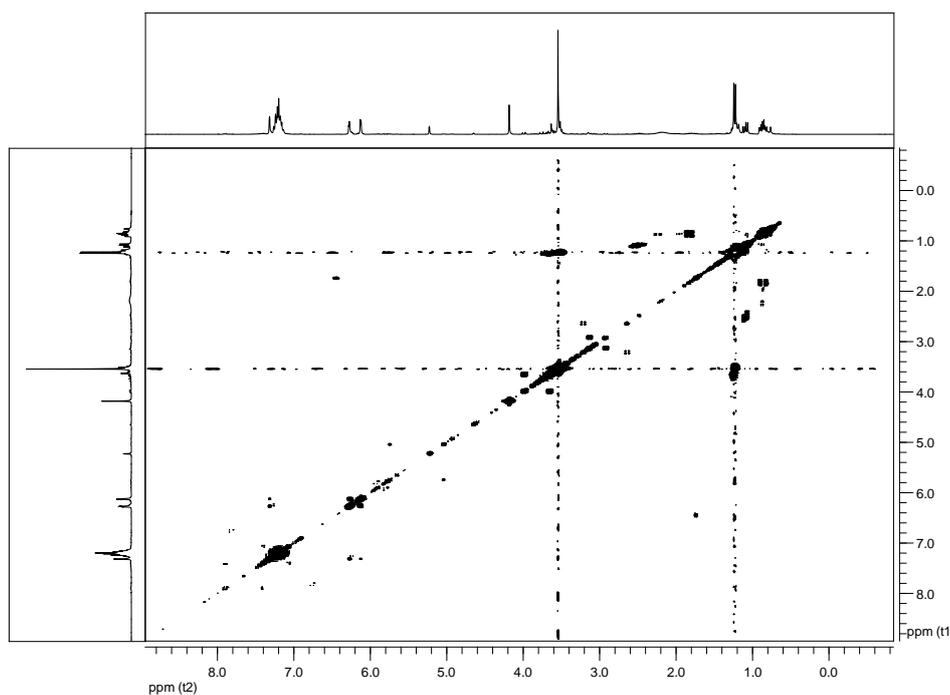


Abbildung 13: COSY-Spektrum von Methyl-2-(furan-2-yl)-2-((1-phenylethyl)amino)acetat. δ (ppm horizontaler Shift/ppm vertikaler Shift) = 7,32/6,28, 7,32/6,13, 7,17-7,24, 6,28/6,13, 3,50-3,65/3,55.

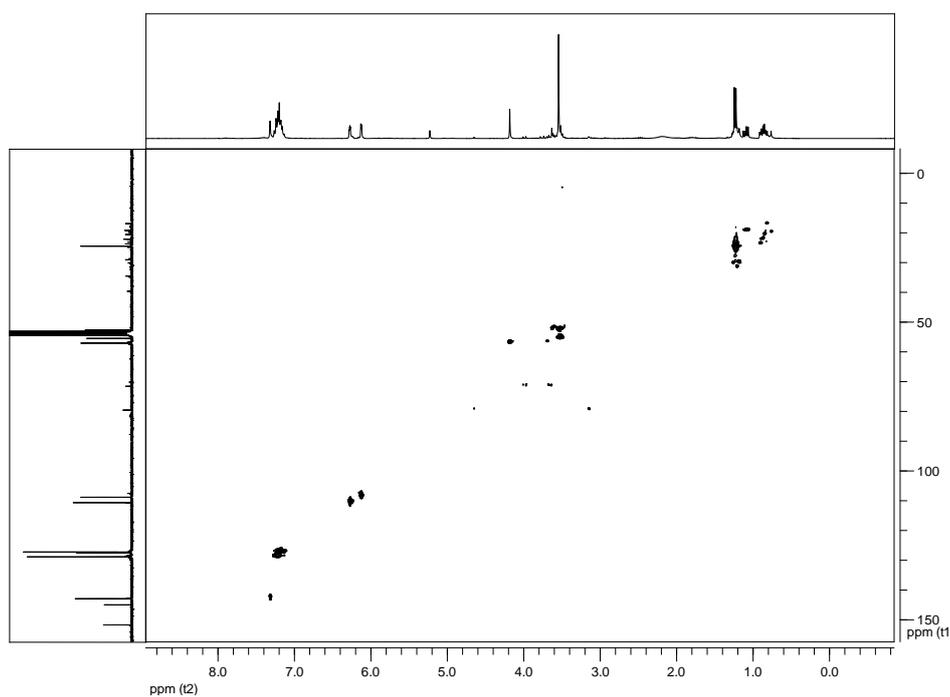
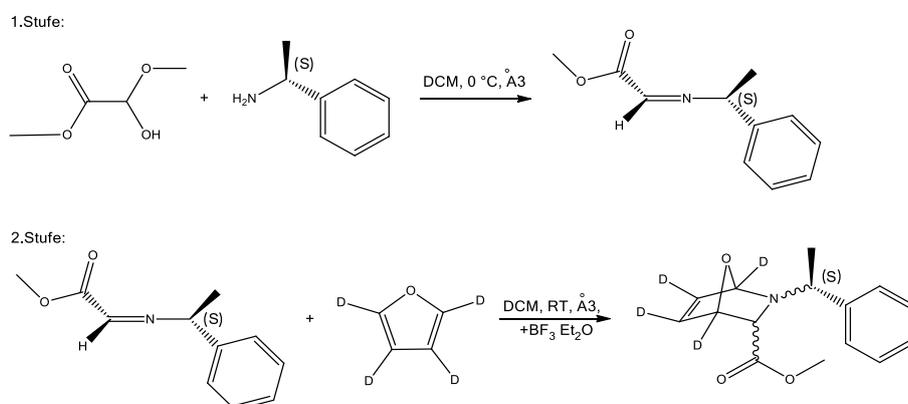


Abbildung 14: HSQC-Spektrum von Methyl-2-(furan-2-yl)-2-((1-phenylethyl)amino)acetat. δ (ppm horizontaler Shift/ppm vertikaler Shift) = 7,32/143,1, 7,17-7,24/129,1&127,4&127,4, 6,28/110,9, 6,13/109,0, 4,18/57,3, 3,50-3,65/52,4, 3,55/55,7, 1,23/24,7.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.2.1.2. Synthese von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat



Schema 45: Synthese von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat.

Zum besseren Verständnis des Reaktionsmechanismus der oben beschriebenen Reaktion wurde in einem weiteren Versuch der Reaktionspartner Furan durch sein deuteriertes Derivat Furan- d_4 ersetzt (Schema 45). Die Reaktionsbedingungen wurden nicht verändert. Wie zuvor beschrieben, wurde das Imin Methyl-2-((1-Phenylethyl)imino)acetat *in situ* unter Schutzgas in trockenem und entgastem Dichlormethan bei 0 °C hergestellt. Die mit Bortrifluorid katalysierte Addition wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde die Reaktion mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gestoppt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Die Charakterisierung erfolgte über ein- bzw. zweidimensionale NMR-Spektroskopie (Abbildungen 15-19).

Als Produkt konnte in diesem Fall das entsprechende Norbornenmolekül identifiziert werden. Als mögliche Erklärung dieses Umstandes dient der kinetische Isotopen-Effekt.³² Dieser Effekt wird besonders bei Wasserstoff und seinen Isotopen beobachtet. Grund dafür ist die Verdoppelung bzw. Verdreifachung der Masse durch ein bzw. zwei zusätzliche Neutronen im Atomkern. Dieser prozentuell hohe Massenunterschied bedingt eine höhere Vibrationsenergie der Bindung und damit eine größere Aktivierungsenergie des Bindungsbruches. Durch diese Erhöhung wird der Ringschluss gegenüber dem undeuterten Derivat bevorzugt und das bislang unbekannte Norbornenderivat gewonnen.

4. Ergebnisse und Diskussion

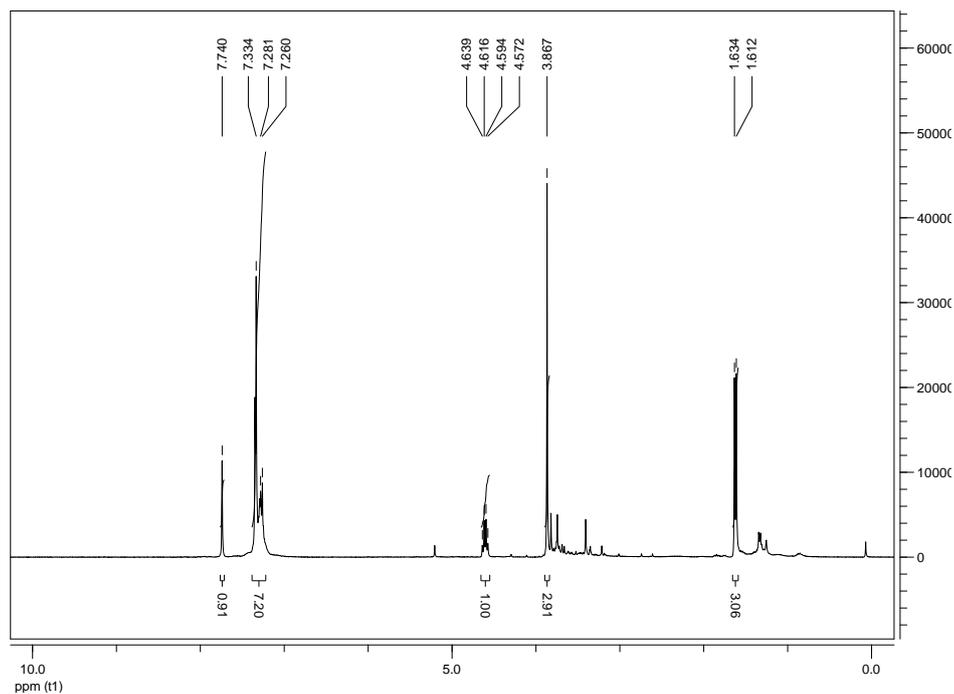


Abbildung 15: ^1H -NMR-Spektrum von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat. δ (ppm) = 7,74 (1 H, s, CO-CH-N), 7,25-7,35 (5 H+LM, m, aromatische CH), 4,60 (1 H, q, CH_3 -CH-N), 3,87 (3 H, s, O- CH_3), 1,62 (3 H, d, CH_3 -CH).

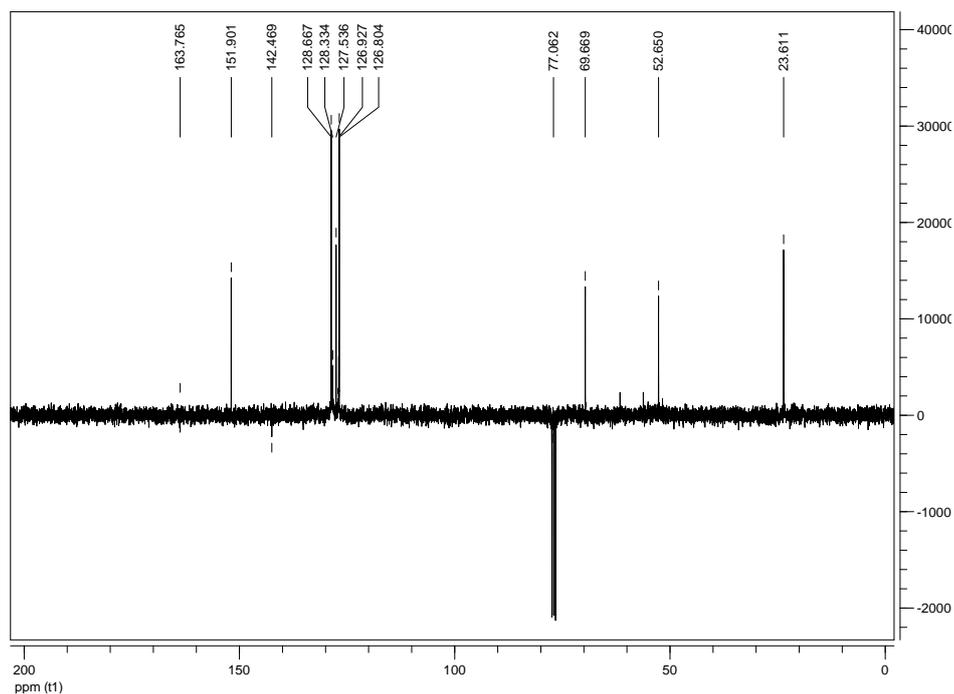


Abbildung 16: ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat. δ (ppm) = 163,8 (O=C-O), 151,9 (CO-CH-N), 142,5 (aromatisches C), 128,7 (aromatisches C), 128,3 (-CD=), 127,5 (aromatisches C), 126,9 (-CD=), 126,8 (aromatisches C), 69,7 (N-CH- CH_3), 52,7 (CH_3 -O), 23,6 (CH_3 -CH).

4. Ergebnisse und Diskussion

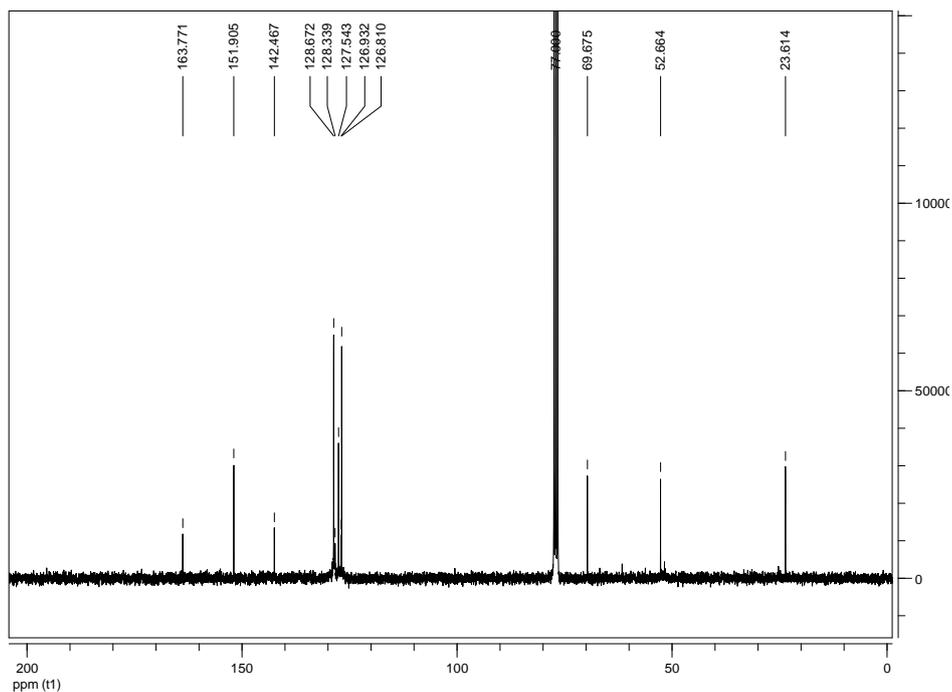


Abbildung 17: ^{13}C -NMR-Spektrum von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat. δ (ppm) = 163,8 (O=C-O), 151,9 (CO-CH-N), 142,5 (aromatisches C), 128,7 (aromatisches C), 128,3 (-CD=), 127,5 (aromatisches C), 126,9 (-CD=), 126,8 (aromatisches C), 69,7 (N-CH-CH₃), 52,7 (CH₃-O), 23,6 (CH₃-CH).

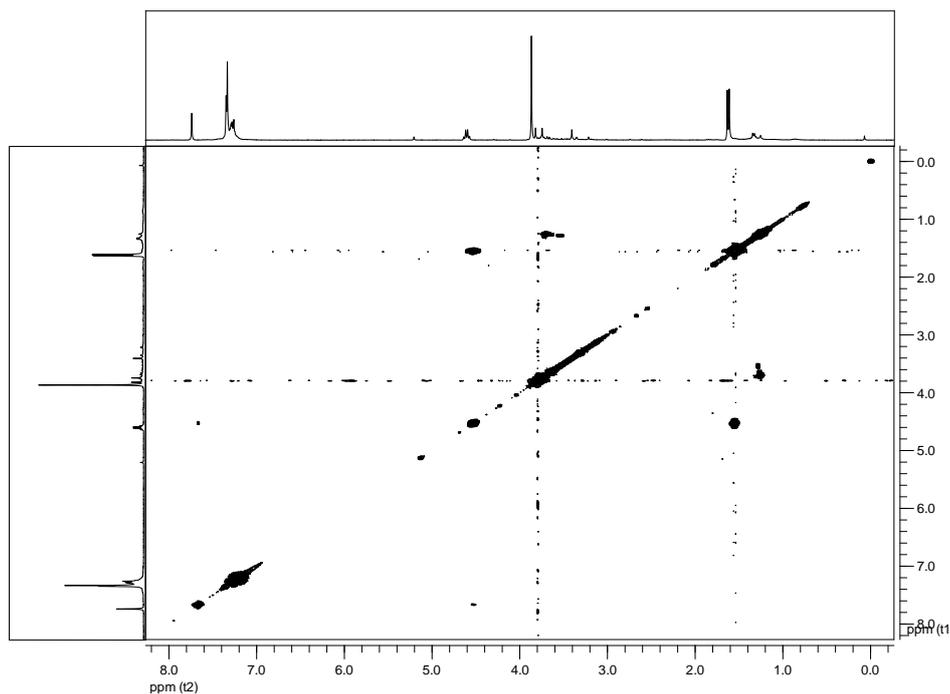


Abbildung 18: COSY-NMR-Spektrum von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat. δ (ppm horizontaler Shift/ppm vertikaler Shift) = 7,25-7,35/7,25-7,35, 4,60/1,62.

4. Ergebnisse und Diskussion

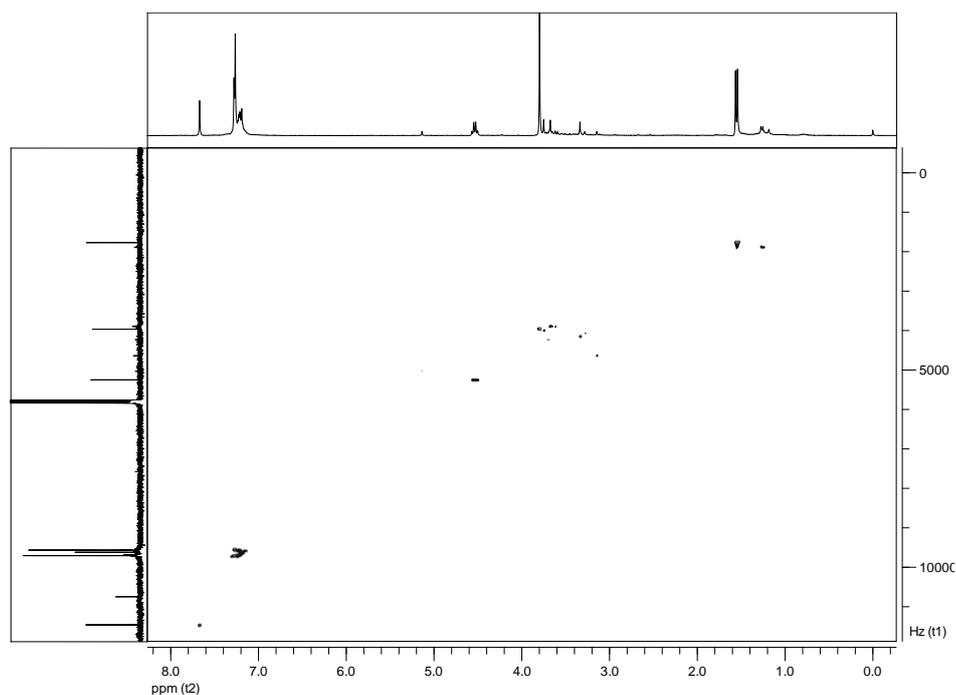
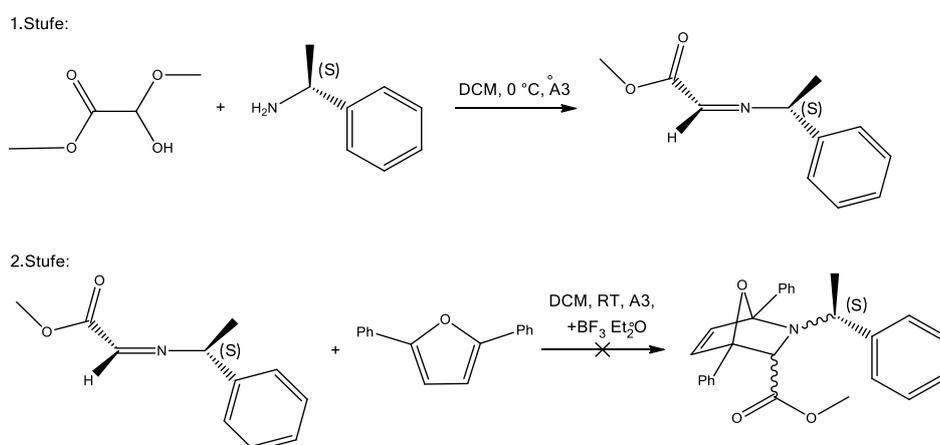


Abbildung 19: HSQC-NMR-Spektrum von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat. δ (ppm horizontaler Shift/ppm vertikaler Shift) = 7,74/151,9, 7,25-7,35/128,7&127,5&126,8, 4,60/69,7, 3,87/52,7, 1,62/23,6.

4.2.1.3. Synthese von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4-diphenyl-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat



Schema 46: Synthese von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4-diphenyl-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat.

4. Ergebnisse und Diskussion

Nach der Aufklärung des Synthesewegs von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat und der erfolgreichen Synthese von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat wurde 2,5-Diphenylfuran auf seine Reaktivität gegenüber Methyl-2-((1-Phenylethyl)imino)acetat untersucht. Im Zuge der Recherchen zu dieser Arbeit wurde nur eine erfolgreiche Diels-Alder-Reaktion von 2,5-Diphenylfuran gefunden. Die Synthese wurde 1974 von McInnes et al. publiziert mit dem Hinweis auf eine Öffnung des Bicyklus am Brückenkopfsauerstoff zu einem aromatischen System.³³ In dieser Arbeit wurde wie in den zwei vorangegangenen Reaktionen mit der *in situ*-Reaktion des Hemiacetal mit dem Amin unter Inertgasbedingungen in trockenem Dichlormethan bei 0 °C begonnen. Das zur Katalyse verwendete Bortrifluorid wurde vorgelegt und schließlich das Furan zugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und darauf mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gestoppt. Die Produkte wurden über Kieselgel getrennt und gereinigt. Bei Charakterisierung der Produkte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (Abbildungen 20-21) zeigte sich, dass keine Reaktion des Imins mit dem Furan erreicht werden konnte. Die beiden Produkte wurden als Methyl-2-((1-phenylethyl)imino)acetat bzw. sein hydrolysiertes Pendant Methyl-2-((1-phenylethyl)amino)acetat identifiziert.

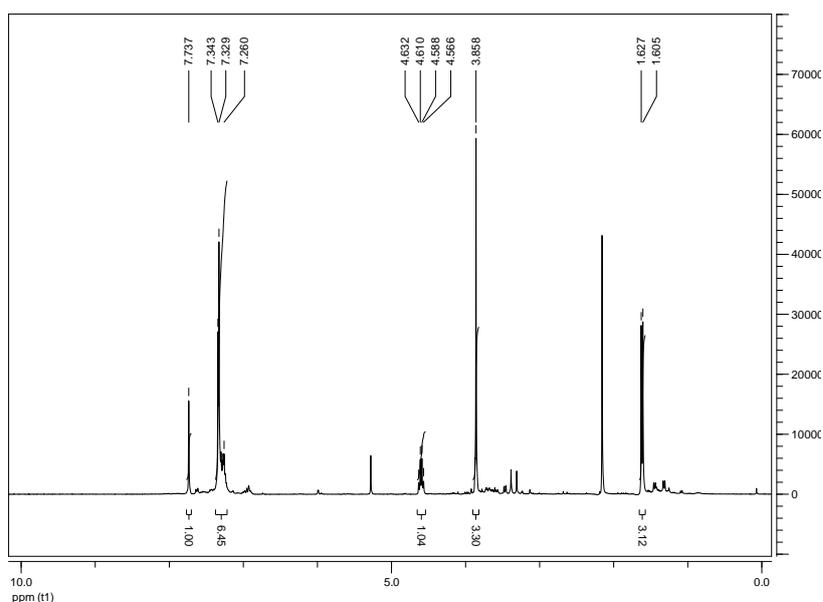


Abbildung 20: ¹H-NMR-Spektrum von Methyl-2-((1-phenylethyl)imino)acetat. δ (ppm) = 7,74 (1 H, s, CO-CH=N), 7,25-7,35 (5 H+LM, m, aromatische CH), 4,60 (1 H, q, CH₃-CH-N), 3,86 (3 H, s, CH₃-O), 1,62 (3 H, d, CH₃-CH).

4. Ergebnisse und Diskussion

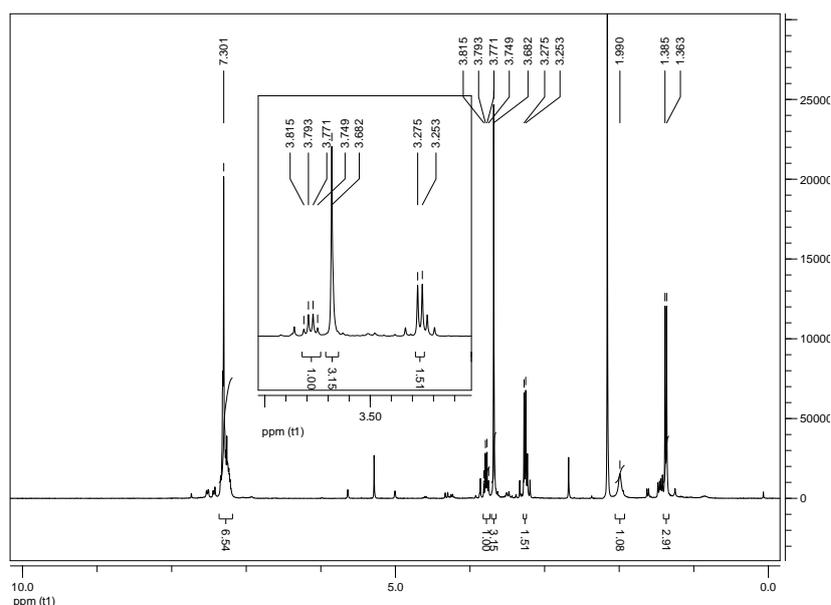
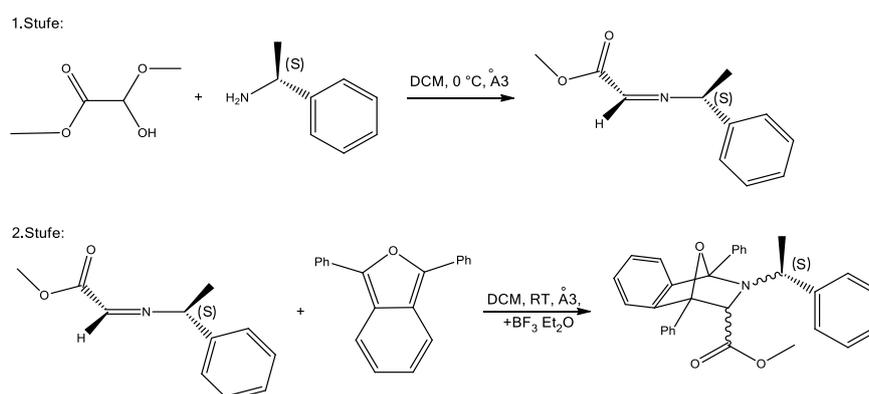


Abbildung 21: ^1H -NMR-Spektrum von Methyl-2-((1-phenylethyl)amino)acetat. δ (ppm) = 7,20-7,40 (5 H+LM, m, aromatische CH), 3,78 (1 H, q, $\text{CH}_3\text{-CH-N}$), 3,68 (3 H, s, $\text{CH}_3\text{-O}$), 3,26 (1 H, d, CO-CH-N), 1,99 (1 H, s, NH), 1,37 (3 H, d, $\text{CH}_3\text{-CH}$).

4.2.1.4. Synthese von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4-diphenyl-5,6-isobenyl-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat



Schema 47: Synthese von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4-diphenyl-5,6-isobenyl-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat.

Neben der Synthese von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4-diphenyl-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat wurde ein weiteres Furanderivat untersucht, Diphenylisobenzofuran

4. Ergebnisse und Diskussion

(Schema 47). Dieses Edukt wird in zahlreichen publizierten Imino-Diels-Alder Norbornensynthesen als Reaktionspartner angeführt. In diesem Fall stand die Untersuchung der Reaktivität des Imins im Vordergrund, da auf Grund der Isobenzylgruppe die Verwendung dieses Norbornenderivats als Monomer in einer ringöffnenden Polymerisationsreaktion ausscheidet.

In trockenem, entgastem Dichlormethan unter Intergasstrom wurde das Imin *in situ* synthetisiert. Die Lewisäure Bortriflourid wurde vorgelegt, um die Imino-Diels-Alder-Reaktion mit Diphenylisobenzofuran zu katalysieren. Nach Zugabe aller Reaktanden wurde das Gemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde die Reaktion mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gestoppt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Die NMR-Charakterisierung des Produkts (Abbildung 22) zeigt die erfolgreiche Synthese des gewünschten Norbornenderivats.

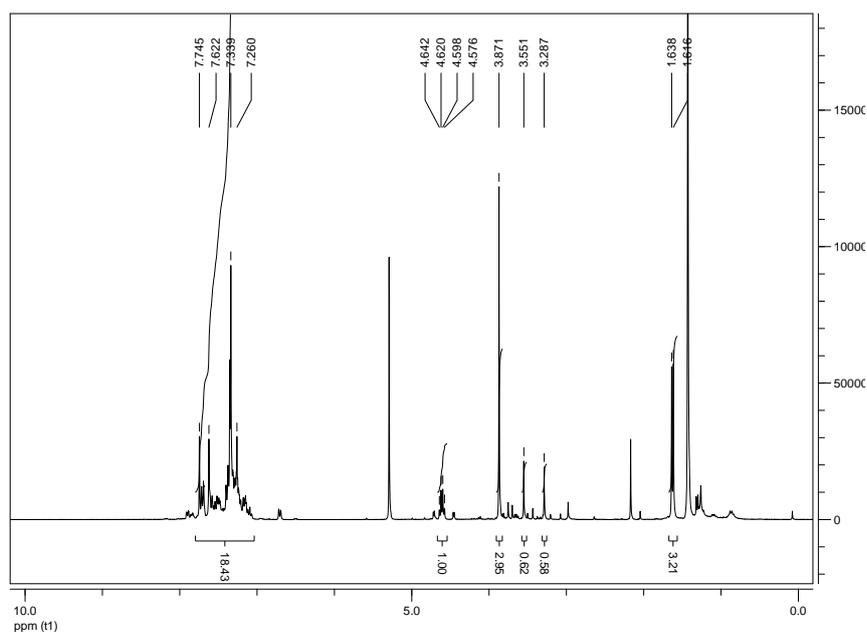
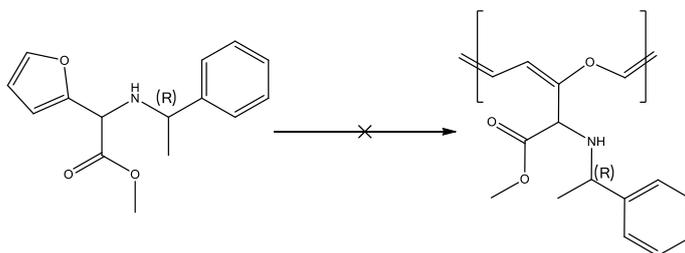


Abbildung 22: ^1H -NMR-Spektrum von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4-diphenyl-5,6-isobenzyl-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat. δ (ppm) = 7,0-7,8 (15 H+LM, m, aromatische CH), 4,61 (1 H, q, $\text{CH}_3\text{-CH-N}$), 3,87 (3 H, s, $\text{CH}_3\text{-O}$), 3,55/3,29 (1 H, d, CO-CH-N), 1,63 (3 H, d, $\text{CH}_3\text{-CH}$).

4.3. Polymerisationsreaktionen

Durch die in der Aufgabenstellung enthaltene Forderung nach Synthese eines neuartigen Poly(norbornen)s sind Polymerisationsreaktionen ein wesentlicher Bestandteil dieser Masterarbeit. In folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse dieser Reaktionen beleuchtet und interpretiert.

4.3.1. Polymerisation von Methyl-2-(furan-2-yl)-2-(((R)-1-phenylethyl)amino)-acetat



Schema 48: Polymerisationsreaktion von Methyl-2-(furan-2-yl)-2-(((R)-1-phenylethyl)amino)acetat.

Zuerst wurde Methyl-2-(furan-2-yl)-2-(((R)-1-phenylethyl)amino)acetat auf seine Polymerisierbarkeit untersucht (Schem 48). Trotz des unvollendeten Ringschlusses zum Norbornen liegt im isolierten Produkt eine für die ROMP zugängliche notwendige Doppelbindung vor. Im ersten Schritt wurde der Umicore-Katalysator zweiter Generation verwendet, um zum gewünschten Polymer zu gelangen. Es zeigte sich jedoch, dass dieser auf Grund zu starker elektronischer Wechselwirkungen das Monomer zerstört und zu keiner erfolgreichen Polymerisation führt. Daher wurde in den darauffolgenden Versuchen der Umicore-Katalysator dritter Generation verwendet. Sämtliche Reaktionsbedingungen dieser Polymerisationsversuche sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Trotz unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und Reaktionszeiten bis zu einer Woche konnte mit Methyl-2-(furan-2-yl)-2-(((R)-1-phenylethyl)amino)acetat keine Polymerisationsreaktion beobachtet werden. Bei der Charakterisierung des Reaktionsgemisches über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Abbildung 23) konnten in allen Fällen, mit der oben bereits besprochenen Ausnahme der Reaktion mit dem Umicore M2-Katalysator, lediglich die Monomere charakterisiert werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 9: Reaktionsbedingungen für die Polymerisation von Methyl-2-(furan-2-yl)-2-(((R)-1-phenylethyl)amino)acetat.

Lösungsmittel	Reaktionstemperatur	Katalysator	Anmerkung
DCM	25 °C (RT)	Umicore M2	N ₂ -Atmosphäre
CHCl ₃	25 °C (RT)	Umicore M31	N ₂ -Atmosphäre
CHCl ₃	61 °C	Umicore M31	N ₂ -Atmosphäre
Toluol	111 °C	Umicore M31	N ₂ -Atmosphäre
Toluol	200 °C (MW)	Umicore M31	N ₂ -Atmosphäre

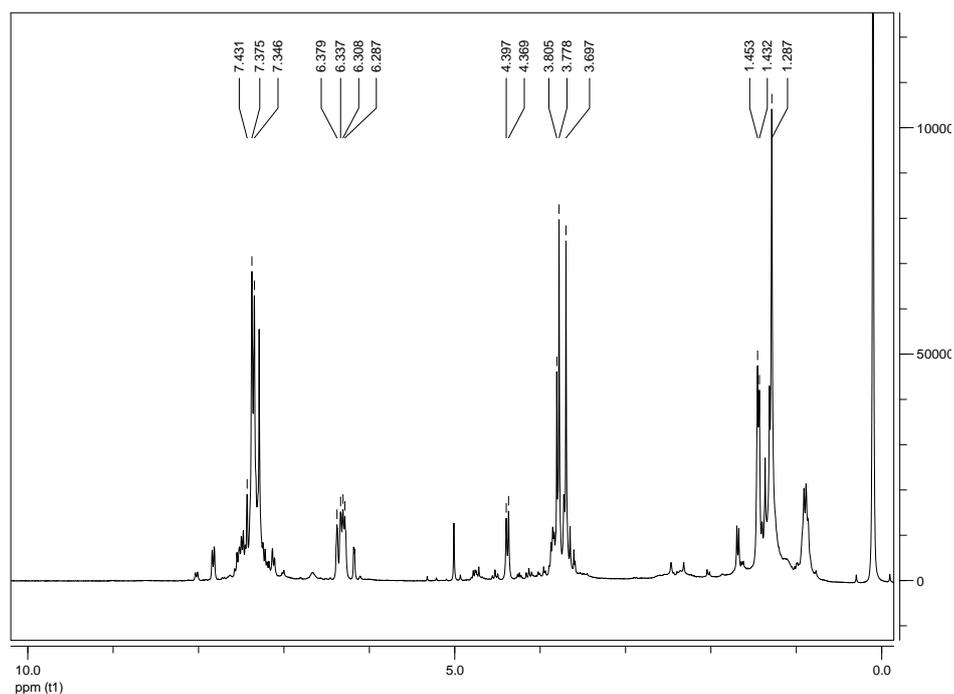
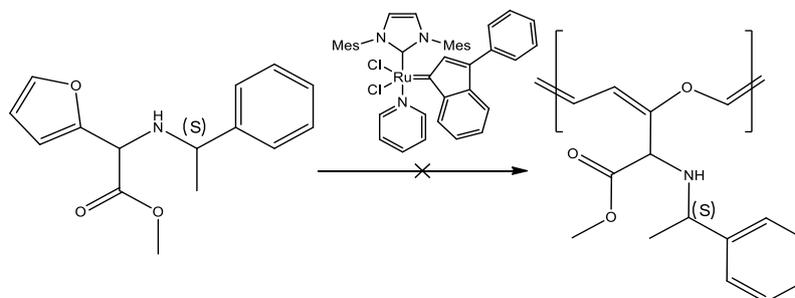


Abbildung 23: ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur Polymerisation von Methyl-2-(furan-2-yl)-2-(((R)-1-phenylethyl)amino)acetat.

4.3.2. Polymerisation von Methyl-2-(furan-2-yl)-2-(((S)-1-phenylethyl)amino)-acetat



Schema 49: Polymerisationsreaktion von Methyl-2-(furan-2-yl)-2-(((S)-1-phenylethyl)amino)acetat.

4. Ergebnisse und Diskussion

Zeitgleich zu den oben beschriebenen Reaktionen wurde eine Reaktion mit dem S-Enantiomer des Monomers durchgeführt (Schema 49) in der Annahme, das zweite Enantiomer könnte sterisch begünstigt und so leichter polymerisierbar sein. Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre und bei Raumtemperatur in Chloroform durchgeführt. Wiederum konnte nach einer Woche keine Reaktion beobachtet werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 24) des Reaktionsgemisches zeigt sich keine Peakverbreiterung durch Polymerisation.

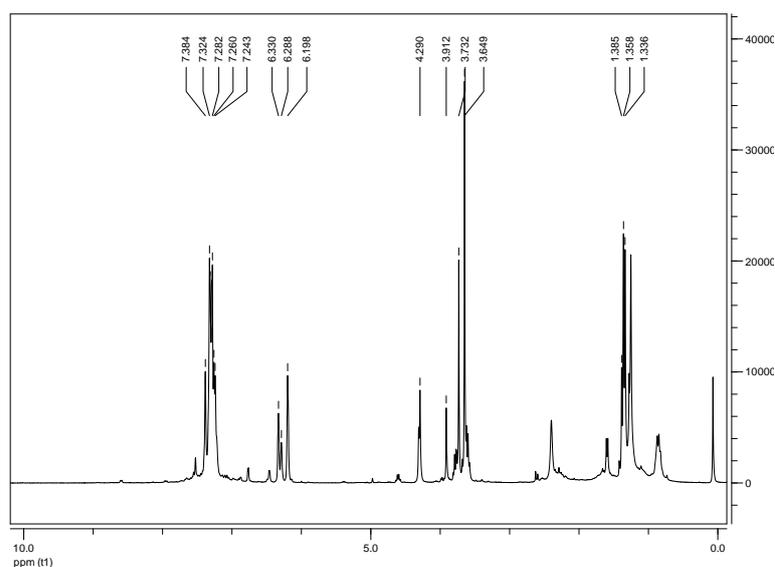
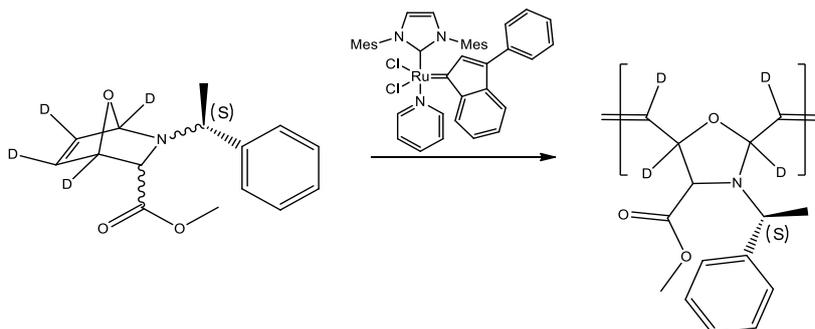


Abbildung 24: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches zur Polymerisation von Methyl-2-(furan-2-yl)-2-((S)-1-phenylethyl)amino)acetat.

4.3.3. Polymerisation von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3carboxylat

Die Polymerisation des *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-3carboxylat wurde mit dem Umicore Katalysator der dritten Generation (Schema 48) in Chloroform bei Raumtemperatur durchgeführt. Zum wiederholten Male wurde keine Reaktion beobachtet. Ebenso wie in den Fällen zuvor ist die scheinbare Verbreiterung auf eine simple Überlagerung der Signale zurückzuführen.

4. Ergebnisse und Diskussion



Schema 50: Polymerisation von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat.

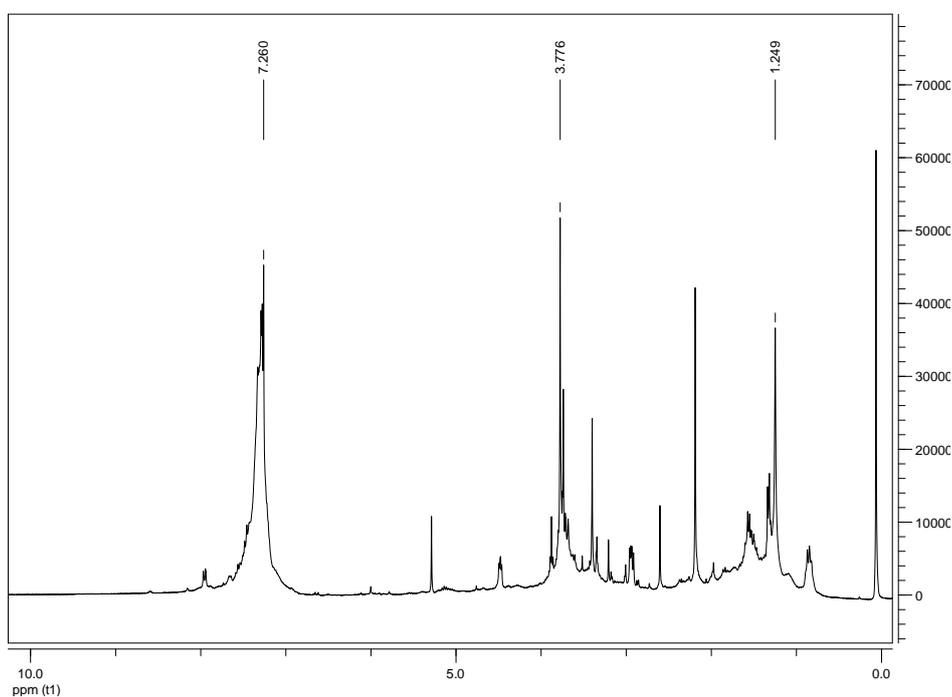


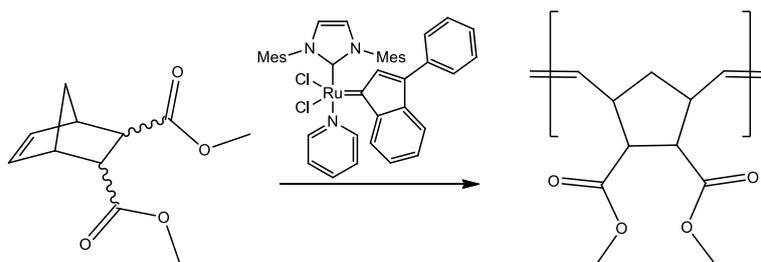
Abbildung 25: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur Polymerisation von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat.

Es existieren zwei mögliche Begründungen für den Sachverhalt dieser nicht erfolgreichen Polymerisation. Die erste Erklärung ist die oben schon besprochene Chelatierung am Katalysatorzentrum durch das Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom des Bicyklus. Als zweite Erklärung dient ein Sachverhalt, der bereits 1982 von Calderon et al. beobachtet wurde.³⁴ Die Autoren zeigten, dass die Polymerisation des *endo*-Enantiomers von 5-Norbornenyl-2,3-dicarboxylanhydrid nicht durchgeführt werden kann. Selbst bei einer Copolymerisation mit

4. Ergebnisse und Diskussion

dem *exo*-Enantiomer wird nur ein kleiner Teil der Monomere in das entstehende Polymer eingebaut. Die Erklärung für diese Beobachtung lieferten erst 1995 Grubbs et al.³⁵ Sie zeigten, dass auch andere Norbornenderivate mit *endo*-ständigen Carbonylgruppen schwerer zu polymerisieren sind. Sie begründeten dies mit der Chelatierung des Metallzentrums durch die Alkengruppe des Norbornens und dem Sauerstoff der *endo*-ständigen Carbonylgruppe. Diese Chelatierung verlangsamt zwar die Polymerisation, inhibiert sie aber nicht vollständig. Kiesling et al. nutzten 1996 eine enzymatische enantioselektive Hydrolyse ihres Norbornens, um die beiden Enantiomere zu trennen.³⁶

4.3.4. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat



Schema 51: Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat.

Zur Untersuchung eines möglichen Grundes für die nicht erfolgreich durchführbare Polymerisation der beiden Enantiomere des Methyl-2-(furan-2-yl)-2-((1-phenylethyl)amino)-acetat wurden verschiedene Polymerisationen mit Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat und dem Umicore-Katalysator M31 in Chloroform durchgeführt. Im Speziellen wurde die Inhibierung der Polymerisation bzw. die Inhibierung durch die strukturell ähnliche Substanz 2-Methoxypyridin untersucht. Die Reaktionspartner und Bedingungen sind in Tabelle 10: Übersicht zu den Polymerisationsreaktionen von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylatzusammengefasst. Um gleiche Bedingungen zu schaffen, wurde jede Reaktion nach genau 24 h abgebrochen. Nach Ausfällen der entstandenen Polymere in eisgekühltem Methanol wurden diese mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (Abbildungen 26-27) und Gel-

4. Ergebnisse und Diskussion

Permeations-Chromatographie (GPC) charakterisiert. In allen Fällen konnten die Comonomere quantitativ aus der Reaktionslösung rückgewonnen werden.

Tabelle 10: Übersicht zu den Polymerisationsreaktionen von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat.

Ansatz	Comonomer	Verhältnis (Monomer:Katalysator:Comonomer)
1a	ohne	201 : 1 : 0
1b	ohne	195 : 1 : 0
1c	ohne	202 : 1 : 0
1d	ohne	202 : 1 : 0
2a	<i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3carboxylat	193 : 1 : 24
2b	<i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3carboxylat	207 : 1 : 26
2c	<i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3carboxylat	202 : 1 : 25
3	<i>N</i> -((<i>S</i>)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3carboxylat	200 : 1 : 99
4a	2-Methoxypyridin	197 : 1 : 25
4b	2-Methoxypyridin	206 : 1 : 25
4c	2-Methoxypyridin	202 : 1 : 25
5	2-Methoxypyridin	208 : 1 : 103

Bei der Interpretation der GPC Ergebnisse (Tabelle 11) ließ sich keinerlei Trend zur Inhibierung der Polymerisationsreaktion erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass die Comonomere keine höhere Affinität zum Metallzentrum des Katalysators aufzeigen als das polymerisierbare Monomer Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-carboxylat.

4. Ergebnisse und Diskussion

Table 12: GPC-Ergebnisse zu den Polymerisationsreaktionen von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat.

Ansatz	PDI	M _n [kDa]
1a	1.21	56,7
1b	2.94	791,9
1c	1.18	112,0
1d	1.17	156,5
2a	1.11	44,8
2b	1.20	90,2
2c	1.19	66,7
3	1.20	112,4
4a	1.11	86,7
4b	1.15	47,6
4c	1.18	48,3
5	1.11	49,1

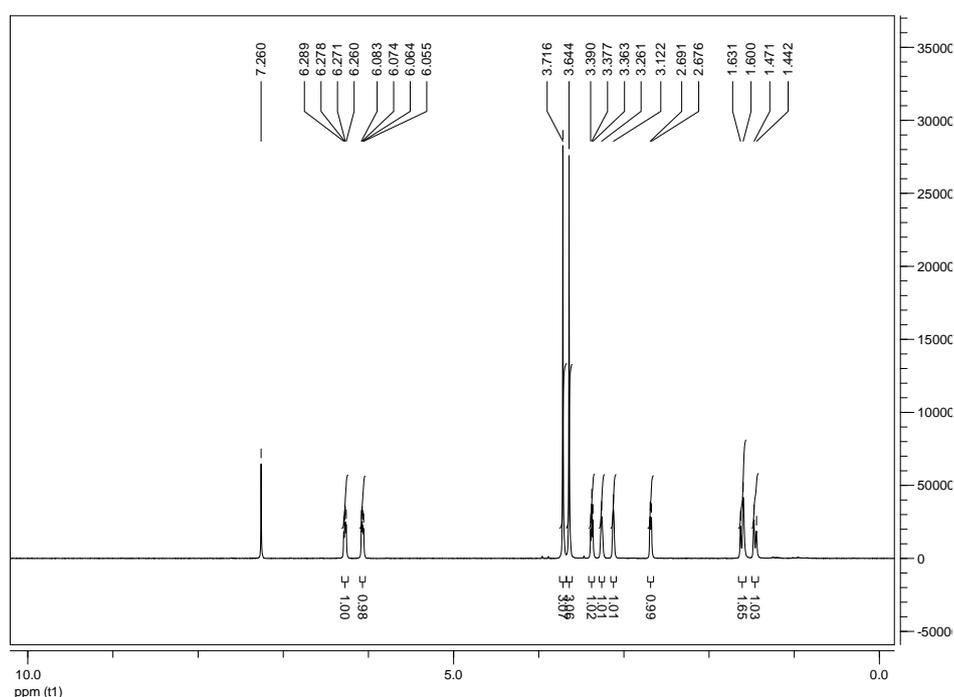


Abbildung 26: ¹H-NMR-Spektrum von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat. δ (ppm) = 6,27 (1 H, dd, CH=CH-C), 6,07 (1 H, dd, CH=CH-C), 3,72 (3 H, s, CH₃-O), 3,64 (3 H, s, CH₃-O), 3,38 (1 H, t, CH-CH₂), 3,26 (1 H, s, CH-CH₂), 3,12 (1 H, s, CH-C), 2,68 (1 H, d, CH-C), 1,62 (1 H, d, CH-CH₂-CH), 1,46 (1 H, d, CH-CH₂-CH).

4. Ergebnisse und Diskussion

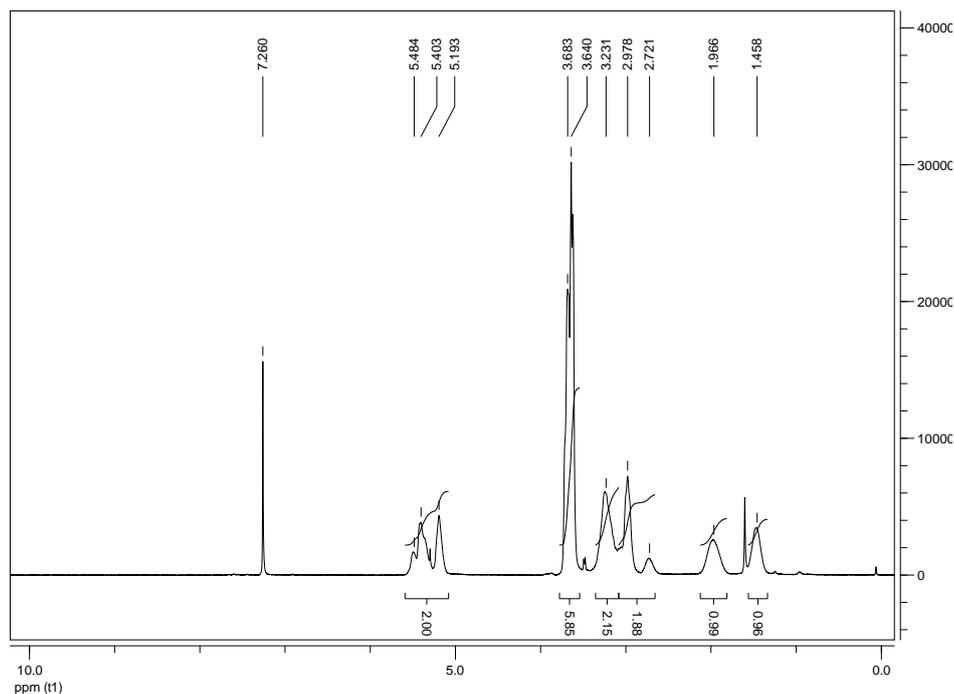


Abbildung 27: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat). δ (ppm) = 6,27 (1 H, dd, CH=CH-C), 6,07 (1 H, dd, CH=CH-C), 3,72 (3 H, s, $\text{CH}_3\text{-O}$), 3,64 (3 H, s, $\text{CH}_3\text{-O}$), 3,38 (1 H, t, CH- CH_2), 3,26 (1 H, s, CH- CH_2), 3,12 (1 H, s, CH-C), 2,68 (1 H, d, CH-C), 1,62 (1 H, d, CH- $\text{CH}_2\text{-CH}$), 1,46 (1 H, d, CH- $\text{CH}_2\text{-CH}$).

5. Zusammenfassung

In dieser Masterarbeit wurden drei verschiedene Strategien zur Synthese von Oxazanorbornen-Monomeren untersucht, nämlich (i) die Reaktion von Cyclopentadien mit zwei unterschiedlichen Nitrosoverbindungen, (ii) die Reaktion zwischen Isoxazol und verschiedenen Alkenen und (iii) die Diels-Alder-Reaktion zwischen verschiedenen Furanderivaten (nicht-deutertes bzw. vollständig deutertes Furan und Diphenylisobenzofuran) und den beiden Enantiomeren des Methyl-2-((1-Phenylethyl)imino)acetats. Die Ansätze der ersten beiden Varianten blieben ergebnislos. Bei den Reaktionen der Furanderivate konnten zwei Norbornenmoleküle synthetisiert werden, sowie der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus geklärt werden.

Das isolierte Norbornenmolekül *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4-diphenyl-5,6-isobenzyl-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat ist auf Grund seines aromatischen Systems an Stelle der Doppelbindung in Position 5,6 des Norbornens für die ROMP ungeeignet. Das zweite synthetisierte Norbornenmolekül, *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat, verfügt über diese gewünschte Doppelbindung.

Neben *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat verfügt auch das durch Reaktion von Furan und Methyl-2-((1-Phenylethyl)imino)acetat gewonnene Methyl-2-(furan-2-yl)-2-((1-phenylethyl)amino)acetat über eine für die Polymerisation notwendige zugängliche Doppelbindung. Keines dieser Monomere konnte jedoch mittels ROM polymerisiert werden. Um eine zu starke koordinative Bindung der Heteroatome als Chelatliganden zum Metallzentrum des Katalysators auszuschließen, wurde die Auswirkung von Methyl-2-(furan-2-yl)-2-((1-phenylethyl)amino)acetat auf Polymerisationen von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat untersucht. Zusätzlich wurde auch untersucht, ob ein kleineres strukturell ähnliches Molekül, 2-Methoxy-pyridin, ebenfalls diese Polymerisation beeinflussen kann. In beiden Fällen konnte aber keine signifikante Abweichung zu der Kontrollpolymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat beobachtet werden.

6. Abstract

In this thesis, three different strategies for the synthesis of oxazanorbornene monomers were investigated, namely (i) the reaction of cyclopentadiene with two different nitroso compounds, (ii) the reaction between isoxazole and various alkenes, and (iii) the Diels-Alder reaction between furan (non-deuterated or fully deuterated furan, respectively, as well as diphenylisobenzofuran) and the two enantiomers of methyl-2-((1-phenylethyl)imino)acetate. The approaches of the first two variants remained inconclusive. In the reactions of furan derivatives, two norbornenes were synthesized, and the probable reaction mechanism could be identified.

The recovered norbornene *N*-((*S*)-1-phenylmethyl)-1,4-diphenyl-5,6-isobenzyl-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-3-carboxylate was unsuitable for the ROMP of norbornenes because of its aromatic system in place of the double bond in position 5,6. The second synthesized norbornene, *N*-((*S*)-1-phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-3-carboxylate, on the other hand, bears the desired double bond.

In addition to *N*-((*S*)-1-phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-3-carboxylate, also methyl-2-(furan-2-yl)-2-((1-phenylethyl)amino)acetate (from the reaction of furan and methyl-2-((1-phenylethyl)imino)acetate) bears the double bond required for the ROM polymerization. However, none of these monomers could be polymerized by means of ROM. In order to exclude a too strong coordinative bond of the heteroatoms as chelating ligands towards the metal center of the catalyst, the effect of methyl-2-(furan-2-yl)-2-((1-phenylethyl)amino)acetate on the polymerization of dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate was examined. In addition, it was also investigated whether a smaller structurally similar molecule, 2-methoxypyridin, influenced that polymerization. In both cases, however, no significant deviation from the control polymerization of dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate could be observed.

7. Experimenteller Teil

7.1. Analyse-/Synthesemethoden

$^1\text{H-NMR}$ Spektren wurden mit Hilfe eines Bruker Avance III 300 MHz Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden in deuteriertem Chloroform oder deuteriertem Dichlormethan gelöst. Als Bezugspunkt diente das jeweilige Lösemittel-Restsignal. Die Referenzierung der Verunreinigungen erfolgte nach Gottlieb et al.³⁷ Das Molekulargewicht der Polymere wurde anhand der Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Die Polymere wurden dazu in reinem CHCl_3 gelöst und analysiert. Die Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Merck Hitachi L-6000A pump (Trennsäule von Polymer Standard Service, 8 x 300 mm STV linear XL 5 μm , differentielles Refraktometer Waters 410, als Detektor, Polystyrol-Standards zur Kalibration) durchgeführt. Mikrowellenunterstützte Polymerisationen wurden in einer Mikrowelle von Biotage durchgeführt.

7.2. Chemikalien

Cyclopentadien wurde kommerziell als Dimer bei Sigma-Aldrich erworben und destillativ zum Monomer getrennt (Badtemperatur: 185 °C; Kopftemperatur: 41 °C). 2,5-Diphenylfuran wurde bei ABCR kommerziell erworben. Methylglyoxylathemiacetal wurde bei OMV erworben und destillativ gereinigt (Badtemperatur: 100 °C; Kopftemperatur: 40 °C). Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat wurde von C. Slugovc zur Verfügung gestellt. Die Katalysatoren zur Polymerisation wurden kommerziell bei Umicore erstanden. Alle weiteren Chemikalien wurden bei Sigma-Aldrich erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

7.3. Vorversuche zur Monomersynthese

7.3.1. Cyclopentadien als Dien

7.3.1.1. Umsetzung von Cyclopentadien mit *o*-Nitrosotoluol in Wasser

In einem 10 mL-Vial wurden 126 mg frisch destilliertes Cyclopentadien (1,91 mmol/2,2 eq) in 5 mL destilliertem Wasser suspendiert. Anschließend wurden 103 mg *o*-Nitrosotoluol (0,85 mmol/1 eq) zugegeben. Da *o*-Nitrosotoluol wasserunlöslich ist, wurde 1 mL Dichlormethan zugegeben, um eine gute Suspensionsreaktion zu ermöglichen. Der grüne Reaktionsansatz wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nun braune Ansatz wurde dreimal mit je einem Milliliter Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über eine kurze Kieselgelsäule gereinigt und am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.1.2. Umsetzung von Cyclopentadien mit *o*-Nitrosotoluol in Dichlormethan

In einem 10 mL-Vial wurden 136 mg frisch destilliertes Cyclopentadien (2,06 mmol/2,4 eq) in 5 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 102 mg *o*-Nitrosotoluol (0,84 mmol/1 eq) zugegeben. Der grüne Reaktionsansatz wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nun braune Ansatz wurde über eine kurze Kieselgelsäule gereinigt und getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.1.3. Umsetzung von Cyclopentadien mit *o*-Nitrosotoluol in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor

In einem 5 mL-Mikrowellenvial wurden 110 mg frisch destilliertes Cyclopentadien (1,66 mmol/1,8 eq) in 3 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 111 mg *o*-Nitrosotoluol (0,92 mmol/1 eq) zugeben. Der grüne Reaktionsansatz wurde für eine Stunde

7. Experimenteller Teil

bei 100 °C in der Mikrowelle gerührt. Der nun braune Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.1.4. Umsetzung von Cyclopentadien mit *o*-Nitrosotoluol in Dichlormethan mit Aluminiumchlorid als Katalysator

In einem 10 mL-Vial wurden 128 mg frisch destilliertes Cyclopentadien (1,66 mmol/1,8 eq) in 3 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 102 mg *o*-Nitrosotoluol (0,92 mmol/1 eq) und eine Spatelspitze Aluminiumchlorid (ca. 0,5 g/3,7 mmol/4 eq) zugegeben. Der grüne Reaktionsansatz wurde für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nun braune Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.1.5. Umsetzung von Cyclopentadien mit *o*-Nitrosotoluol in Dichlormethan unter Inertgasatmosphäre

In einem 10 mL Schlenkkolben wurden nach Ausheizen und unter Stickstofffluss 120 mg frisch destilliertes Cyclopentadien (1,81 mmol/1,8 eq) in 3 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 120 mg *o*-Nitrosotoluol (0,99 mmol/1 eq) zugegeben. Der grüne Reaktionsansatz wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nun braune Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.1.6. Umsetzung von Cyclopentadien mit *o*-Nitrosotoluol in Tetrahydrofuran unter Inertgasatmosphäre

In einem 10 mL-Schlenkkolben wurden nach Ausheizen und unter Argonfluss 120 mg frisch destilliertes Cyclopentadien (1,81 mmol/1 eq) in 2 mL Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wurden 729 mg *o*-Nitrosotoluol (6,02 mmol/3,3 eq) zugegeben. Der grüne Reaktionsansatz wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nun braune Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.1.7. Umsetzung von Cyclopentadien mit *o*-Nitrosotoluol in Tetrahydrofuran unter Inertgasatmosphäre

In einem 2 mL-Mikrowellenvial wurden nach Ausheizen in einem Schlenkkolben unter Argonfluss 120 mg frisch destilliertes Cyclopentadien (1,81 mmol/1 eq) in 1,5 mL Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wurden 739 mg *o*-Nitrosotoluol (6,10 mmol/3,4 eq) zugegeben. Der grüne Reaktionsansatz wurde 2 h bei 100 °C in der Mikrowelle gerührt. Der nun braune Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut ¹H-NMR-Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.1.8. Umsetzung von Cyclopentadien mit *N*-Ethyl-*N*-Nitrosoarea in Wasser

In einem 10 mL-Vial wurden 123 mg frisch destilliertes Cyclopentadien (1,86 mmol/2,0 eq) in 5 mL destilliertem Wasser suspendiert. Anschließend wurden 110 mg *N*-Ethyl-*N*-Nitrosoarea (0,94 mmol/1 eq) zugegeben. Der gelbliche Reaktionsansatz wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde dreimal mit je einem Milliliter Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut ¹H-NMR-Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.1.9. Umsetzung von Cyclopentadien mit *N*-Ethyl-*N*-Nitrosoarea in Dichlormethan

In einem 10 mL-Vial wurden 120 mg frisch destilliertes Cyclopentadien (1,82 mmol/2,1 eq) in 5 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 100 mg *N*-Ethyl-*N*-Nitrosoarea (0,85 mmol/1 eq) zugegeben. Der gelbliche Reaktionsansatz wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut ¹H-NMR-Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.1.10. Umsetzung von Cyclopentadien mit *N*-Ethyl-*N*-Nitrosourea mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan

In einem 10 mL-Vial wurden 120 mg frisch destilliertes Cyclopentadien (1,82 mmol/2,1 eq) in 5 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 100 mg *N*-Ethyl-*N*-Nitrosourea (0,85 mmol/1 eq) und eine Spatelspitze Aluminiumchlorid (ca. 0,5 g/3,7 mmol/4,4 eq) zugeben. Der gelbliche Reaktionsansatz wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut ¹H-NMR-Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.1.11. Umsetzung von Cyclopentadien mit *N*-Ethyl-*N*-Nitrosourea in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor

In einem 2 mL-Mikrowellenvial wurden 131 mg frisch destilliertes Cyclopentadien (1,98 mmol/2,2 eq) in 2 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 104 mg *N*-Ethyl-*N*-Nitrosourea (0,89 mmol/1 eq) zugegeben. Der gelbliche Reaktionsansatz wurde für 2 h bei 100 °C in der Mikrowelle gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut ¹H-NMR-Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.1.12. Umsetzung von Cyclopentadien mit *N*-Ethyl-*N*-Nitrosourea mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor

In einem 2 mL-Mikrowellenvial wurden 120 mg frisch destilliertes Cyclopentadien (1,82 mmol/2,1 eq) in 5 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 100 mg *N*-Ethyl-*N*-Nitrosourea (0,85 mmol/1 eq) und eine Spatelspitze Aluminiumchlorid (ca. 0,5 g/3,7 mmol/4,4 eq) zugeben. Der gelbliche Reaktionsansatz wurde für 2 h bei 100 °C in der Mikrowelle gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut ¹H-NMR-Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.2. Isoxazol als Dien

7.3.2.1. Umsetzung von Isoxazol mit 3-Pentennitril in Dichlormethan

In einem 10 mL-Vial wurden 112 mg Isoxazol (1,62 mmol/1 eq) in 2 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 143 mg 3-Pentennitril (1,76 mmol/1,1 eq) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.2.2. Umsetzung von Isoxazol mit 3-Pentennitril mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan

In einem 10 mL-Vial wurden 101 mg Isoxazol (1,46 mmol/1 eq) in 2 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 127 mg 3-Pentennitril (1,57 mmol/1,1 eq) und eine Spatelspitze Aluminiumchlorid (ca. 0,5 g/3,7 mmol/2,3 eq) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.2.3. Umsetzung von Isoxazol mit 3-Pentennitril mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor

In einem 10 mL-Vial wurden 535 mg Isoxazol (7,75 mmol/1,1 eq) in 1,5 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 587 mg 3-Pentennitril (7,24 mmol/1 eq) und eine Spatelspitze Aluminiumchlorid (ca. 0,5 g/3,7 mmol/0,5 eq) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 8 h bei 100 °C im Mikrowellenreaktor gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.2.4. Umsetzung von Isoxazol mit Pent-4-ensäure in Dichlormethan

In einem 10 mL-Vial wurden 106 mg Isoxazol (1,53 mmol/1 eq) in 2 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 152 mg Pent-4-ensäure (1,87 mmol/1,2 eq) zugegeben. Der

7. Experimenteller Teil

Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.2.5. Umsetzung von Isoxazol mit Pent-4-ensäure mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan

In einem 10 mL-Vial wurden 115 mg Isoxazol (1,67 mmol/1 eq) in 2 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 152 mg Pent-4-ensäure (1,87 mmol/1,1 eq) und eine Spatelspitze Aluminiumchlorid (ca. 0,5 g/3,7 mmol/2,3 eq) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.2.6. Umsetzung von Isoxazol mit Pent-4-ensäure mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor

In einem 2 mL-Mikrowellenvial wurden 516 mg Isoxazol (7,47 mmol/1,0 eq) in 1,5 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 748 mg Pent-4-ensäure (7,47 mmol/1 eq) und eine Spatelspitze Aluminiumchlorid (ca. 0,5 g/3,7 mmol/0,5 eq) zugeben. Der Reaktionsansatz wurde für 8 h bei 100 °C in der Mikrowelle gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.2.7. Umsetzung von Isoxazol mit Undec-10-ensäure in Dichlormethan

In einem 10 mL-Vial wurden 104 mg Isoxazol (1,51 mmol/1 eq) in 2 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 278 mg Undec-10-ensäure (1,51 mmol/1,0 eq) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.2.8. Umsetzung von Isoxazol mit Undec-10-ensäure mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan

In einem 10 mL-Vial wurden 110 mg Isoxazol (1,59 mmol/1,0 eq) in 2 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 285 mg Undec-10-ensäure (1,55 mmol/1 eq) und eine Spatelspitze Aluminiumchlorid (ca. 0,5 g/3,7 mmol/2,4 eq) zugeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.2.9. Umsetzung von Isoxazol mit Undec-10-ensäure mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor

In einem 2 mL-Mikrowellenvial wurden 508 mg Isoxazol (7,36 mmol/1 eq) in 1,5 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 285 mg Undec-10-ensäure (7,56 mmol/1,0 eq) und eine Spatelspitze Aluminiumchlorid (ca. 0,5 g/3,7 mmol/0,5 eq) zugeben. Der Reaktionsansatz wurde für 8 h bei 100 °C in der Mikrowelle gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.2.10. Umsetzung von Isoxazol mit Methacrylsäure in Dichlormethan

In einem 10 mL-Vial wurden 113 mg Isoxazol (1,64 mmol/1,1 eq) in 2 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 125 mg Methacrylsäure (1,45 mmol/1,0 eq) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.2.11. Umsetzung von Isoxazol mit Methacrylsäure mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan

In einem 10 mL-Vial wurden 110 mg Isoxazol (1,59 mmol/1 eq) in 2 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 135 mg Methacrylsäure (1,57 mmol/1,0 eq) und eine Spatelspitze Aluminiumchlorid (ca. 0,5 g/3,7 mmol/2,4 eq) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde über

7. Experimenteller Teil

Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.2.12. Umsetzung von Isoxazol mit Methacrylsäure in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor

In einem 2 mL-Mikrowellenvial wurden 124 mg Isoxazol (1,64 mmol/1,1 eq) in 1,5 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 151 mg Methacrylsäure (1,45 mmol/1,0 eq) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 12 h bei 100 °C im Mikrowellenreaktor gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.3.2.13. Umsetzung von Isoxazol mit Methacrylsäure mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan im Mikrowellenreaktor

In einem 2 mL-Mikrowellenvial wurden 516 mg Isoxazol (7,47 mmol/1,0 eq) in 1,5 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 642 mg Methacrylsäure (7,46 mmol/1 eq) und eine Spatelspitze Aluminiumchlorid (ca. 0,5 g/3,7 mmol/0,5 eq) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 8 h bei 100 °C im Mikrowellenreaktor gerührt. Der Ansatz wurde am Rotavapor getrocknet. Der Ansatz lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Reaktion.

7.4. Monomersynthese

7.4.1. Furanderivate als Dien

7.4.1.1. Synthese von *N*-((*R*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-3-carboxylat

1.Stufe: Ein 500 mL-Dreihalskolben mit KPG-Rührer wurde unter Stickstoffstrom ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wurden 3,43 g frisch destilliertes Methylglyoxylathemiacetal (28,56 mmol/1,04 eq) in 100 mL trockenem Dichlormethan mit 25 g Molekularsieb (Å3) gelöst. Die Reaktionslösung wurde mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Sobald die Temperatur erreicht wurde, wurden 3,5 mL (*R*)-Methylbenzylamin (3,33 g/27,50 mmol/1 eq) langsam mit einer Spritze zugetropft. Die Reaktion wurde für zwei Stunden bei 0 °C gerührt. 2.Stufe: Nach Zugabe weiterer 50 mL trockenen Dichlormethans wurde die Reaktionslösung mit Hilfe eines Ethanol/N₂-Bades auf -60 °C abgekühlt. Nach Erreichen der Temperatur wurden 3,5 mL Bortrifluorid Diethylether (4,03 g/28,36 mmol/1,03 eq) langsam mit einer Spritze zugetropft. Nach weiteren 10 min wurden 2,5 mL frisch destilliertes Furan (2,34 g/34,38 mmol/1,25 eq) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 7 h bei -60 °C gerührt. Danach wurde die Reaktion mit eisgekühlter gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gequenched, dabei verfärbte sich die Reaktion tief rot. Die Lösung wurde vom Molekularsieb abdenkantiert und die organische Phase zwei weitere Male mit gesättigter NaHCO₃-Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor verdampft. Rohausbeute: 5,8 g (22,63 mmol/83% Ausbeute)

Das Rohprodukt wurde mit einem Laufmittel aus Cyclohexan/Ethylacetat 20:1 über 100 g Kieselgel chromatographisch getrennt. Es wurden dabei zwei Fraktionen gewonnen.

Ausbeute Fraktion 1: 0,35 g (enantiomerenrein)

Ausbeute Fraktion 2: 0,32 g (racemisch)

Gesamtausbeute: 9,5%

7.4.1.2. Synthese von *N*-((*R*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-3-carboxylat

1.Stufe: Ein 500 mL-Dreihalskolben mit Rührfisch wurde ausgeheizt. Nach Abkühlen wurden unter Stickstoffstrom 6,69 g frisch destilliertes Methylglyoxylathemiacetal (55,07 mmol/1,01 eq) in 100 mL trockenem Dichlormethan mit 25 g Molekularsieb (Å3) gelöst. Die Reaktionslösung wurde mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Sobald die Temperatur erreicht wurde, wurden 7 mL (*R*)-Methylbenzylamin (6,66 g/55,00 mmol/1 eq) langsam mit einer Spritze zugetropft. Die Reaktion wurde für zwei Stunden bei 0 °C gerührt. 2.Stufe: Nach Zugabe weiterer 50 mL trockenem Dichlormethan wurden 7 mL Bortrifluorid Diethylether (8,05 g/56,72 mmol/1,03 eq) langsam mit einer Spritze zugetropft. Nach weiteren 10 min wurden 7 mL frisch destilliertes Furan (6,55 g/96,25 mmol/1,75 eq) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht, verfärbte sich dabei langsam tief rot, und wurde über Nacht gerührt. Danach wurde die Reaktion mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gequenched. Die Lösung wurde vom Molekularsieb, das sich über Nacht zermahlen hatte, über Zeolith abfiltriert und die organische Phase zwei weitere Male mit gesättigter NaHCO₃-Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor verdampft. Rohausbeute: 10,8 g (42,14 mmol/76,6% Ausbeute).

Das Rohprodukt wurde mit einem Laufmittel aus Cyclohexan/Ethylacetat 20:1 über 100 g Kieselgel chromatographisch getrennt. Es wurden dabei zwei Fraktionen gewonnen.

Ausbeute Fraktion 1: 1,1 g

Ausbeute Fraktion 2: 0,7 g

Gesamtausbeute: 12,8%

7.4.1.3. Synthese von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-3-carboxylat

1.Stufe: Ein 500 mL-Dreihalskolben mit Rührfisch wurde ausgeheizt. Nach Abkühlen wurden unter Stickstoffstrom 7,3 g frisch destilliertes Methylglyoxylathemiacetal (60,78 mmol/1,03 eq) in 150 mL trockenem Dichlormethan mit 30 g Molekularsieb (Å3) gelöst. Die Reaktionslösung wurde mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Sobald die Temperatur erreicht wurde, wurden 7,5 mL (*S*)-Methylbenzylamin (7,14 g/58,92 mmol/1 eq) langsam mit einer Spritze zugetropft. Die Reaktion wurde für zwei Stunden bei 0 °C gerührt. 2.Stufe: Nach diesen zwei Stunden wurden 7 mL Bortrifluorid Diethylether (8,05 g/56,72 mmol/1,03 eq) langsam mit einer Spritze zugetropft. Nach weiteren 10 min wurden 5 mL frisch destilliertes Furan (4,68 g/86,75 mmol/1,17 eq) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht, verfärbte sich dabei langsam tief rot, und wurde über Nacht gerührt. Danach wurde die Reaktion mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gequenched. Die Lösung wurde vom Molekularsieb abdekantiert und die organische Phase zwei weitere Male mit gesättigter NaHCO₃-Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor verdampft. Rohausbeute: 11,2 g (43,70 mmol/79,5% Ausbeute)

Das Rohprodukt wurde mit einem Laufmittel aus Cyclohexan/Ethylacetat 50:1 über 100 g Kieselgel chromatographisch getrennt. Es wurden dabei drei Fraktionen gewonnen.

Ausbeute Fraktion 1: 0,75 g

Ausbeute Fraktion 2: 0,33 g

Ausbeute Fraktion 3: 0,35 g

Gesamtausbeute: 12,8%

7.4.1.4. **Synthese von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1] hept-5-en-3-carboxylat**

1.Stufe: Ein 250 mL-Dreihalskolben mit Rührfisch wurde ausgeheizt. Nach Abkühlen wurden unter Stickstoffstrom 0,8 g frisch destilliertes Methylglyoxylathemiacetal (6,66 mmol/1,06 eq) in 30 mL trockenem und mit Stickstoff entgastem Dichlormethan mit 7 g Molekularsieb (\AA^3) gelöst. Die Reaktionslösung wurde mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Sobald die Temperatur erreicht wurde, wurden 0,8 mL (*S*)-Methylbenzylamin (0,76 g/6,28 mmol/1 eq) langsam mit einer Spritze zugetropft. Die Reaktion wurde für zwei Stunden bei 0 °C gerührt. 2.Stufe: Nach diesen zwei Stunden wurden 0,8 mL Bortrifluorid Diethylether (0,92 g/6,48 mmol/1,03 eq) langsam mit einer Spritze zugetropft. Nach weiteren 10 min wurden 0,5 mL Furan- d_4 (0,5 g/6,87 mmol/1,09 eq) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht, verfärbte sich dabei langsam tief rot, und wurde über Nacht gerührt. Danach wurde die Reaktion mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gequenched. Die Lösung wurde vom Molekularsieb abdekantiert und die organische Phase zwei weitere Male mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor verdampft. Rohausbeute: 2,0 g.

Das Rohprodukt wurde mit einem Laufmittel aus Cyclohexan/Ethylacetat 10:1 über 20 g Kieselgel chromatographisch getrennt. Ausbeute: 110 mg (0,42 mmol/ 6,7%).

7.4.1.5. **Synthese von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4-diphenyl-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1] hept-5-en-3-carboxylat**

1.Stufe: Ein 250 mL-Dreihalskolben mit Rührfisch wurde ausgeheizt. Nach Abkühlen wurden unter Stickstoffstrom 0,6 g frisch destilliertes Methylglyoxylathemiacetal (5,00 mmol/1,06 eq) in 30 mL trockenem und mit Stickstoff entgastem Dichlormethan mit 7 g Molekularsieb (\AA^3) gelöst. Die Reaktionslösung wurde mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Sobald die Temperatur erreicht wurde, wurden 0,6 mL (*S*)-Methylbenzylamin (0,57 g/4,71 mmol/1 eq) langsam mit einer Spritze zugetropft. Die Reaktion wurde für zwei Stunden bei 0 °C gerührt. 2.Stufe: Nach diesen zwei Stunden wurden 0,6 mL Bortrifluorid Diethylether (0,69 g/4,86 mmol/1,03 eq)

7. Experimenteller Teil

langsam mit einer Spritze zugetropft. Nach weiteren 10 min wurden 1 g 2,5-Diphenylfuran (4,54 mmol/0,96 eq) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht, verfärbte sich dabei langsam tief rot, und wurde über Nacht gerührt. Danach wurde die Reaktion mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gequenched. Die Lösung wurde vom Molekularsieb abdekantiert und die organische Phase zwei weitere Male mit gesättigter NaHCO₃-Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor verdampft. Rohausbeute: 2,0 g

Das Rohprodukt wurde mit einem Laufmittel aus Cyclohexan/Ethylacetat 10:1 über 20 g Kieselgel chromatographisch getrennt.

Ausbeute Fraktion 1: 215 mg

Ausbeute Fraktion 2: 187 mg

7.4.1.6. **Synthese von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4-diphenyl-5,6-isobenzyl-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat**

1.Stufe: Ein 250 mL-Dreihalskolben mit Rührfisch wurde ausgeheizt. Nach Abkühlen wurden unter Stickstoffstrom 0,54 g frisch destilliertes Methylglyoxylathemiacetal (4,50 mmol/1,14 eq) in 30 mL trockenem und mit Stickstoff entgastem Dichlormethan mit 8 g Molekularsieb (Å3) gelöst. Die Reaktionslösung wurde mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Sobald die Temperatur erreicht wurde, wurden 0,5 mL (*S*)-Methylbenzylamin (0,48 g/3,92 mmol/1 eq) langsam mit einer Spritze zugetropft. Die Reaktion wurde für zwei Stunden bei 0 °C gerührt. 2.Stufe: Nach diesen zwei Stunden wurden 0,5 mL Bortrifluorid Diethylether (0,58 g/4,05 mmol/1,03 eq) langsam mit einer Spritze zugetropft. Nach weiteren 10 min wurde 1 g Diphenylisobenzofuran (3,70 mmol/0,94 eq) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Danach wurde die Reaktion mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gequenched. Die Lösung wurde vom Molekularsieb abdekantiert und die organische Phase zwei weitere Male mit gesättigter NaHCO₃-Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor verdampft. Ausbeute: 2,0 g.

7. Experimenteller Teil

Das Rohprodukt wurde mit einem Laufmittel aus Cyclohexan/Ethylacetat 20:1 über 20 g Kieselgel chromatographisch getrennt. Ausbeute: 150 mg (0,32 mmol/8,8%).

7.5. Polymerisationsreaktionen

7.5.1. Polymerisation von *N*-((*R*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-3-carboxylat mit einem Umicore-Katalysator der zweiten Generation

In einem 100 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom 50 mg *N*-((*R*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (0,19 mmol/32 eq) in 5 mL Dichlormethan gelöst und 13,2 mg Umicore M2-Katalysator (6,01 μ mol/1 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde über Dünnschichtchromatographie mit Cyclohexan/Essigester im Verhältnis 5:1 als Laufmittel verfolgt.

7.5.2. Polymerisation von *N*-((*R*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-3-carboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation

In einem 100 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom 230 mg *N*-((*R*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (0,89 mmol/98 eq) in 5 mL Chloroform gelöst und 6,8 mg Umicore M31-Katalysator (9,09 μ mol/1 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde über Dünnschichtchromatographie mit Cyclohexan/Essigester im Verhältnis 5:1 als Laufmittel verfolgt.

7.5.3. Polymerisation von *N*-((*R*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-3-carboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation

In einem 100 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom 120 mg *N*-((*R*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (0,46 mmol/25 eq) in 5 mL Chloroform gelöst und 13,8 mg Umicore M31-Katalysator (18,46 μ mol/1 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde auf Rückfluss gebracht und gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde über Dünnschichtchromatographie mit Cyclohexan/Essigester im Verhältnis 5:1 als Laufmittel verfolgt.

7.5.4. Polymerisation von *N*-((*R*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-3-carboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation

In einem 100 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom 150 mg *N*-((*R*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (0,58 mmol/33 eq) in 5 mL Toluol gelöst und 13,2 mg Umicore M31-Katalysator (17,66 μ mol/1 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde auf Rückfluss gebracht und gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde über Dünnschichtchromatographie mit Cyclohexan/Essigester im Verhältnis 5:1 als Laufmittel verfolgt.

7.5.5. Polymerisation von *N*-((*R*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-3-carboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation

In einem 2mL-Mikrowellenvial wurden unter Stickstoffstrom 50 mg *N*-((*R*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (0,19 mmol/25 eq) in 2 mL Toluol gelöst und 5,82 mg Umicore M31-Katalysator (7,78 μ mol/1 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde für 72 h bei 200 °C in der Mikrowelle gerührt. Das Produkt wurde am Rotavapor getrocknet und mit NMR-Spektroskopie charakterisiert.

7.5.6. Polymerisation von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-3-carboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation

In einem 100 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom 50 mg *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (0,19 mmol/25 eq) in 5 mL Chloroform gelöst und 5,7 mg Umicore M31-Katalysator (7,62 $\mu\text{mol}/1$ eq) zugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde über Dünnschichtchromatographie mit Cyclohexan/Essigester im Verhältnis 5:1 als Laufmittel verfolgt.

7.5.7. Polymerisation von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1] hept-5-en-3-carboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation

In einem 100 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom 50 mg *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-1,4,5,6-tetradeutero-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (0,19 mmol/25 eq) in 5 mL Chloroform gelöst und 5,7 mg Umicore M31-Katalysator (7,62 $\mu\text{mol}/1$ eq) zugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde über Dünnschichtchromatographie mit Cyclohexan/Essigester im Verhältnis 5:1 als Laufmittel verfolgt.

7.5.8. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation (1a)

In einem 20 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom in 5 mL Chloroform 5,8 mg Umicore M31-Katalysator (7,76 $\mu\text{mol}/1$ eq) gelöst. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Anschließend wurden 327,1 mg Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (1,56 mmol/201 eq) zugegeben und die Reaktion für weitere 24 h gerührt. Das entstandene Polymer wurde in eisgekühltem Methanol ausgefällt, abfiltriert und über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC charakterisiert.

7.5.9. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation (1b)

In einem 10 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom in 3 mL Chloroform 5,9 mg Umicore M31-Katalysator (7,89 $\mu\text{mol}/1 \text{ eq}$) gelöst. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Anschließend wurden 323,8 mg Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (1,54 mmol/195 eq) zugegeben und die Reaktion für weitere 24 h gerührt. Das entstandene Polymer wurde in eisgekühltem Methanol ausgefällt, abfiltriert und über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC charakterisiert.

7.5.10. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation (1c)

In einem 20 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom in 3 mL Chloroform 5,7 mg Umicore M31-Katalysator (7,62 $\mu\text{mol}/1 \text{ eq}$) gelöst. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Anschließend wurden 324,2 mg Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (1,54 mmol/202 eq) zugegeben und die Reaktion für weitere 24 h gerührt. Das entstandene Polymer wurde in eisgekühltem Methanol ausgefällt, abfiltriert und über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC charakterisiert.

7.5.11. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation (1d)

In einem 20 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom in 3 mL Chloroform 5,7 mg Umicore M31-Katalysator (7,62 $\mu\text{mol}/1 \text{ eq}$) gelöst. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Anschließend wurden 324,3 mg Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (1,54 mmol/202 eq) zugegeben und die Reaktion für weitere 24 h gerührt. Das entstandene Polymer wurde in eisgekühltem Methanol ausgefällt, abfiltriert und über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC charakterisiert.

7.5.12. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (2a)

In einem 50 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom 50 mg *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (0,19 mmol/24 eq) in 5 mL Chloroform gelöst und 6,0 mg Umicore M31-Katalysator (8,02 μ mol/1 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Anschließend wurden 325,2 mg Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (1,55 mmol/193 eq) zugegeben und die Reaktion für weitere 24 h gerührt. Das entstandene Polymer wurde in eisgekühltem Methanol ausgefällt, abfiltriert und über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC charakterisiert. Die Lösung wurde am Rotavapor verdampft und ebenfalls über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.

7.5.13. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (2b)

In einem 10 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom 50 mg *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (0,19 mmol/26 eq) in 3 mL Chloroform gelöst und 5,6 mg Umicore M31-Katalysator (8,02 μ mol/1 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Anschließend wurden 325,4 mg Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (1,55 mmol/207 eq) zugegeben und die Reaktion für weitere 24 h gerührt. Das entstandene Polymer wurde in eisgekühltem Methanol ausgefällt, abfiltriert und über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC charakterisiert. Die Lösung wurde am Rotavapor verdampft und ebenfalls über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.

7.5.14. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (2c)

In einem 10 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom 50 mg *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (0,19 mmol/25 eq) in 3 mL Chloroform gelöst und 25,7 mg Umicore M31-Katalysator (7,62 μ mol/1 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Anschließend wurden 324,2 mg Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (1,54 mmol/202 eq) zugegeben und die Reaktion für weitere 24 h gerührt. Das entstandene Polymer wurde in eisgekühltem Methanol ausgefällt, abfiltriert und über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC charakterisiert. Die Lösung wurde am Rotavapor verdampft und ebenfalls über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.

7.5.15. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (3)

In einem 10 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom 100 mg *N*-((*S*)-1-Phenylmethyl)-2-aza-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carboxylat (0,38 mmol/99 eq) in 3 mL Chloroform gelöst und 2,9 mg Umicore M31-Katalysator (3,88 μ mol/1 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Anschließend wurden 163 mg Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (0,78 mmol/200 eq) zugegeben und die Reaktion für weitere 24 h gerührt. Das entstandene Polymer wurde in eisgekühltem Methanol ausgefällt, abfiltriert und über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC charakterisiert. Die Lösung wurde am Rotavapor verdampft und ebenfalls über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.

7.5.16. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von 2-Methoxypyridin (4a)

In einem 20 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom 10 μ L 2-Methoxypyridin (10,38 mg/0,10 mmol/25 eq) in 3 mL Chloroform gelöst und 2,9 mg Umicore M31-Katalysator (3,88 μ mol/1 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Anschließend wurden 161 mg Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (0,77 mmol/197 eq) zugegeben und die Reaktion für weitere 24 h gerührt. Das entstandene Polymer wurde in eisgekühltem Methanol ausgefällt, abfiltriert und über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC charakterisiert. Die Lösung wurde am Rotavapor verdampft und ebenfalls über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.

7.5.17. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von 2-Methoxypyridin (4b)

In einem 20 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom 10 μ L 2-Methoxypyridin (10,38 mg/0,10 mmol/25 eq) in 3 mL Chloroform gelöst und 2,8 mg Umicore M31-Katalysator (3,74 μ mol/1 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Anschließend wurden 161 mg Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (0,77 mmol/206 eq) zugegeben und die Reaktion für weitere 24 h gerührt. Das entstandene Polymer wurde in eisgekühltem Methanol ausgefällt, abfiltriert und über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC charakterisiert. Die Lösung wurde am Rotavapor verdampft und ebenfalls über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.

7.5.18. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von 2-Methoxypyridin (4c)

In einem 10 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom 21 μL 2-Methoxypyridin (21,80 mg/0,20 mmol/25 eq) in 3 mL Chloroform gelöst und 5,7 mg Umicore M31-Katalysator (7,62 μmol /1 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Anschließend wurden 161 mg Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (1,54 mmol/202 eq) zugegeben und die Reaktion für weitere 24 h gerührt. Das entstandene Polymer wurde in eisgekühltem Methanol ausgefällt, abfiltriert und über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC charakterisiert. Die Lösung wurde am Rotavapor verdampft und ebenfalls über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.

7.5.19. Polymerisation von Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat mit einem Umicore-Katalysator der dritten Generation in Anwesenheit von 2-Methoxypyridin

In einem 50 mL-Schlenkkolben wurden unter Stickstoffstrom 40,6 μL 2-Methoxypyridin (42,14 mg/0,38 mmol/103 eq) in 3 mL Chloroform gelöst und 2,8 mg Umicore M31-Katalysator (3,74 μmol /1 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Anschließend wurden 164 mg Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat (0,78 mmol/208 eq) zugegeben und die Reaktion für weitere 24 h gerührt. Das entstandene Polymer wurde in eisgekühltem Methanol ausgefällt, abfiltriert und über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC charakterisiert. Die Lösung wurde am Rotavapor verdampft und ebenfalls über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.

8. Abkürzungen

FMO	Frontier Molecular Orbital Theory; Grenzorbitaltheorie
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital; höchstes besetztes Molekülorbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital; niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
ES	Elektronenschiebende Gruppe
EZ	Elektronenziehende Gruppe
L _E	eintretender Ligand
L _A	austretender Ligand
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerisation; Ringöffnende Polymerisationsreaktion
NHC	<i>N</i> -heterocyclic-carben; <i>N</i> -Heterocyclisches Carben
PDI	Polydispersity index; Polydispersitätsindex
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerisation; Metallkatalysierte radikalische Polymerisation
NMRP	Nitroxid Mediated Radical Polymerisation; Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation
RAFT	Reversibel Addition Fragmentation Chain Transfer
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyradikal
DCM	Dichlormethan
THF	Tetrahydrofuran
PM3	Parameterized Modell number 3
KPG	Kerngezogenes Präzisionsglas Gerät
GPC	Gel-Permutations-Chromatographie
M _n	Zahlenmittel
MW	Microwave, Mikrowelle
RT	Raumtemperatur

9. Anhang

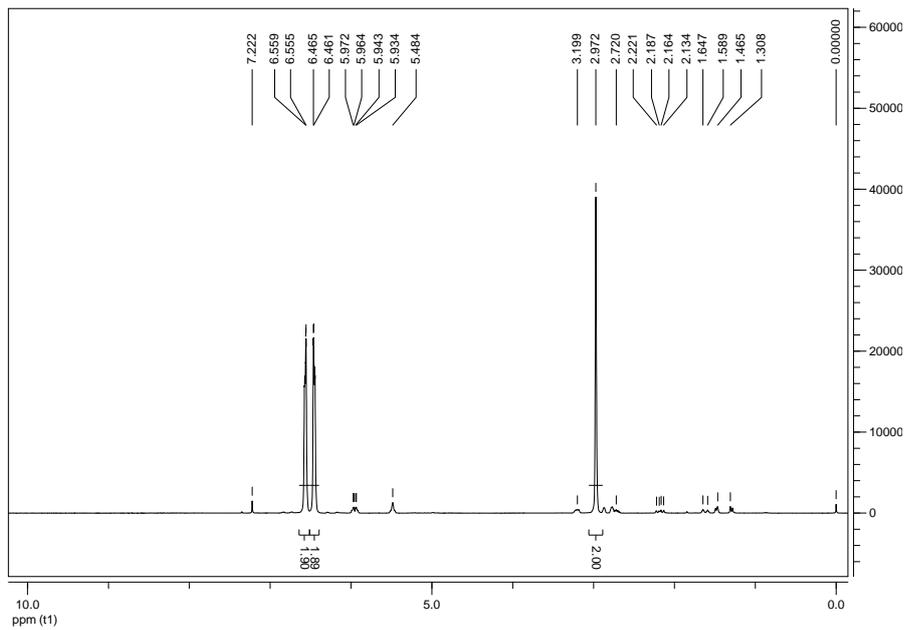


Abbildung 28: ^1H -NMR-Spektrum des Cyclopentadien. δ (ppm) = 6,52 (4 H, dd, =CH-CH=CH- (Cyclopentadien)), 5,96 (2 H, m, -CH=CH-CH₂- (Dicyclopentadien)), 5,48 (2 H, m, -CH=CH-CH₂- (Dicyclopentadien)), 3,20 (1 H, m, CH- (Dicyclopentadien)), 2,97 (2 H, t, -CH₂- (Cyclopentadien)), 2,88 (1 H, s, CH- (Dicyclopentadien)), 2,78 (1 H, s, -CH₂- (Dicyclopentadien)), 2,72 (1 H, m, -CH₂- (Dicyclopentadien)), 2,17 (1 H, m, CH- (Dicyclopentadien)), 1,6-1,65 (1 H, m, CH- (Dicyclopentadien)), 1,32-1,47 (2 H, dd, -CH₂- (Dicyclopentadien)).

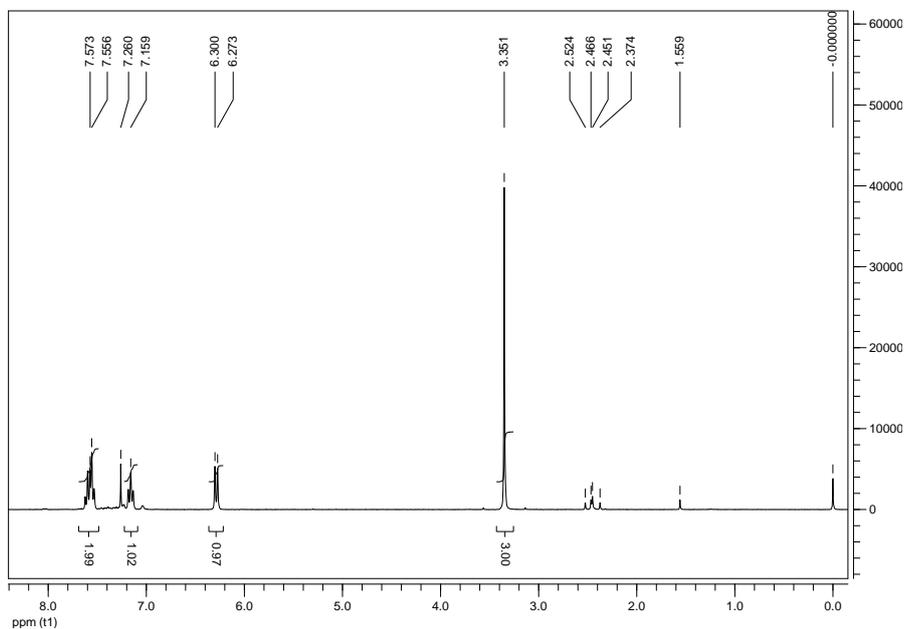


Abbildung 29: ^1H -NMR-Spektrum des *o*-Nitrosotoluol. δ (ppm) = 7,57 (2 H, m, *o*-CH- (Tolyl), *m*-CH- (Tolyl)), 7,16 (1 H, t, *p*-CH- (Tolyl)), 6,29 (1 H, d, *m*-CH- (Tolyl)), 3,35 (3 H, s, CH₃- (Toluol)), 2,53 (Verunreinigung).

9. Anhang

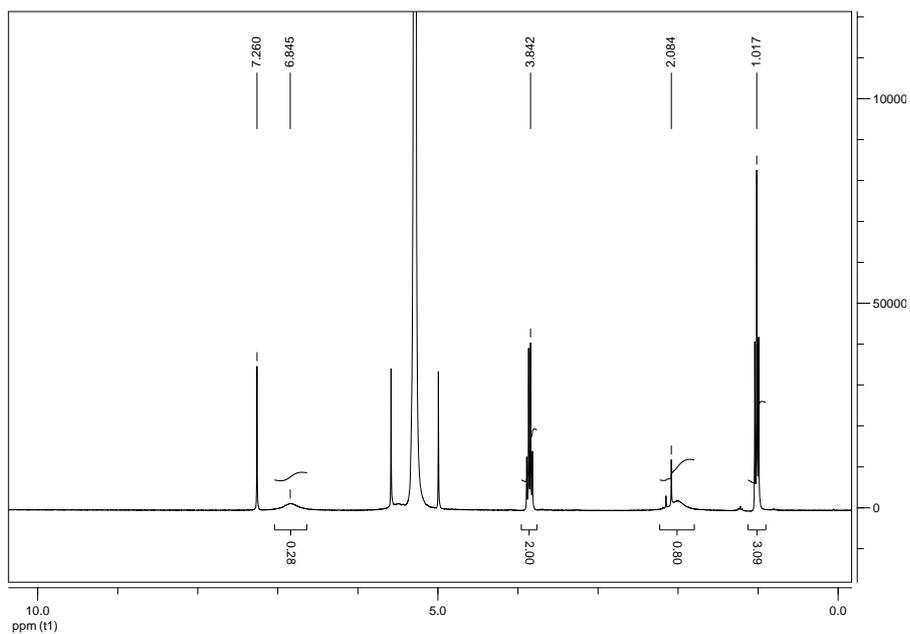


Abbildung 30: ^1H -NMR-Spektrum des *N*-Ethyl-*N*-Nitrosourea. δ (ppm) = 6,85/2,08 (NH_2), 5,30 (2 H, s, Dichlormethan), 3,84 (2 H, q, $-\text{CH}_2-$), 1,02 (3 H, t, CH_3-).

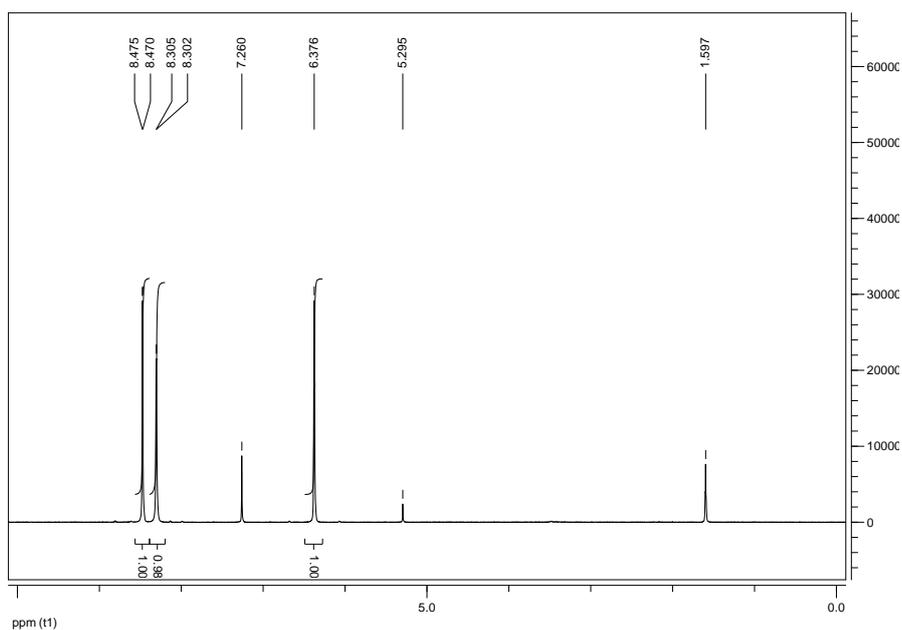


Abbildung 31: ^1H -NMR-Spektrum des Isoxazol. δ (ppm) = 8,47 (1 H, d, O-CH=), 8,30 (1 H, d, N=CH-), 6,38 (1 H, t, -CH=), 5,30 (Dichlormethan).

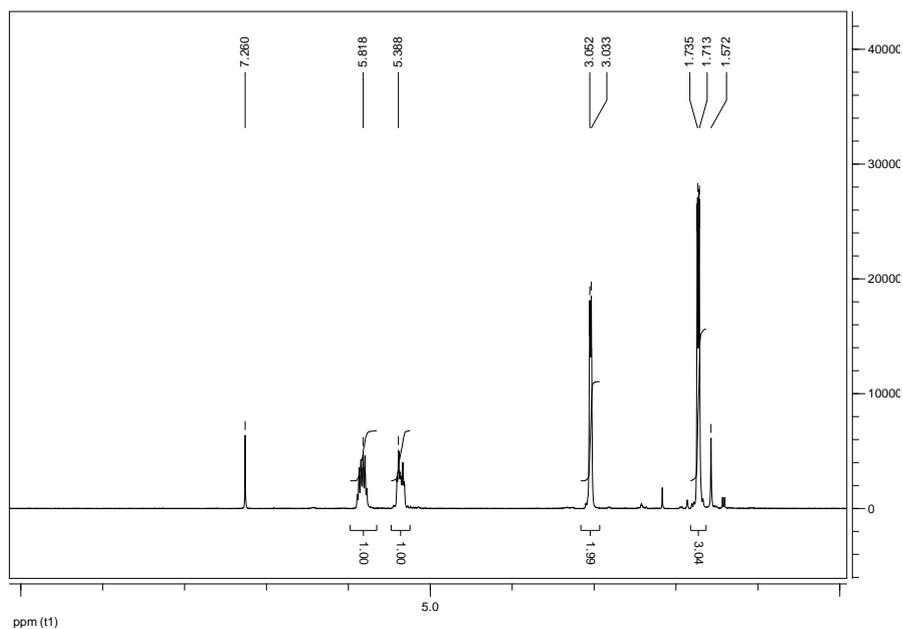


Abbildung 32: ^1H -NMR-Spektrum des 3-Pentennitril. δ (ppm) = 5,82 (1 H, m, =CH-CH₂), 5,39 (1 H, m, CH₃-CH=), 3,04 (2 H, m, -CH₂-), 1,71 (3 H, q CH₃-).

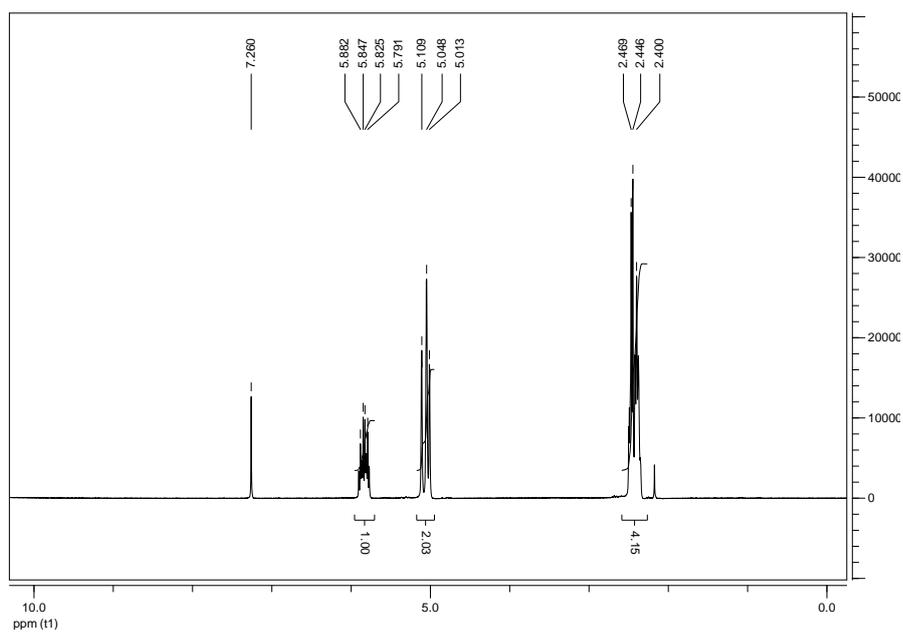


Abbildung 33: ^1H -NMR-Spektrum der Pent-4-ensäure. δ (ppm) = 5,79-5,88 (1 H, m, =CH-), 5,01-5,10 (1 H, dd, CH₂=), 2,42 (4 H, m, -CH₂-).

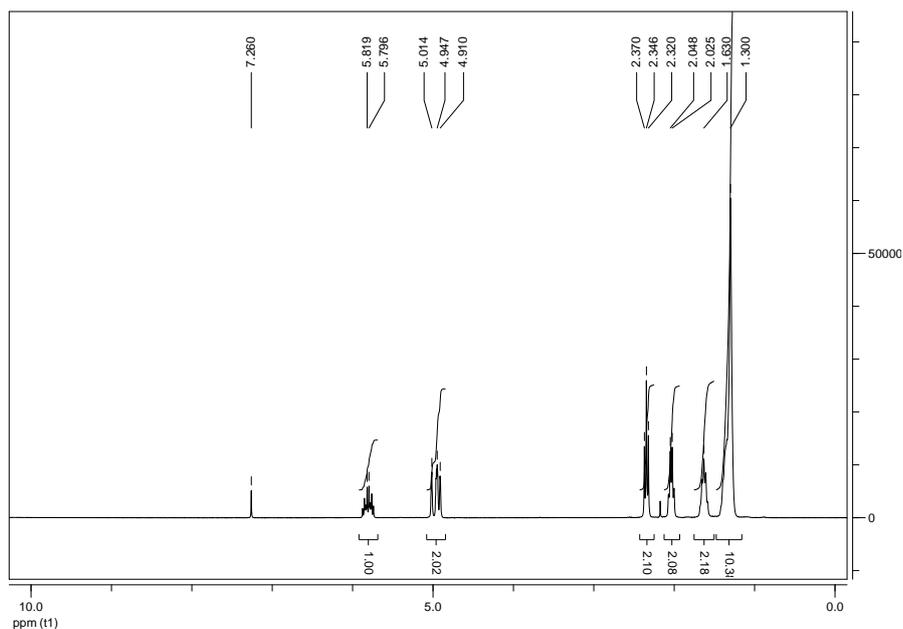


Abbildung 34: ^1H -NMR-Spektrum der Undec-10-ensäure. δ (ppm) = 5,79 (1 H, m, =CH-), 4,90-5,00 (1 H, dd, $\text{CH}_2=$), 2,34 (2 H, t, $\text{CH}_2\text{-COOH}$), 2,02 (2 H, q, =CH- CH_2 -), 1,63 (2 H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$), 1,29 (10 H, m, $-\text{CH}_2-$).

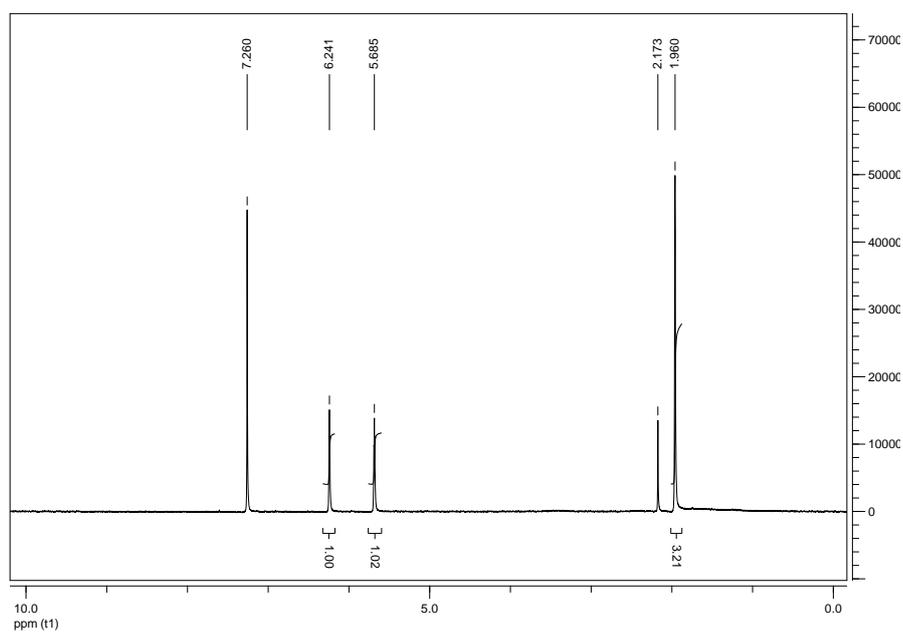


Abbildung 35: ^1H -NMR-Spektrum der Methacrylsäure. δ (ppm) = 6,24 (1 H, s, $\text{CH}_2=$), 5,69 (1 H, t, $\text{CH}_2=$), 1,94 (3 H, s, CH_3-).

10.Literaturverzeichnis

¹ E. Rossegger; L. Olah; R. Fischer; P. Kaschnitz; O. Varga; M. Kallay; G. Scheipl; F. Stelzer; F. Wiesbrock: *Polymer Chemistry* 3, **2012**, 2760-2767.

² "Kurt Alder, Nobel Lecture: Diene Synthesis and Related Reaction Types". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 6 Nov 2013. <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1950/alder-lecture.html>

³ F. A. Carey; R. J. Sundberg: *Advanced Organic Chemistry – Part A: Structure and Mechanism*, Springer, Berlin, 5th Edition, **2007**.

⁴ F. A. Carey; R. J. Sundberg: *Advanced Organic Chemistry – Part B: Reactions and Synthesis*, Springer, Berlin, 5th Edition, **2007**.

⁵ G. R. Heintzelman; I. R. Meigh; Y. R. Mahajan; S. M. Weinreb: *Organic Reactions* 65, Hoboken, **2005**.

⁶ K. P. C. Vollhart; N. E. Shore: *Organische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 5. Auflage, **2011**.

⁷ E. J. Corey; T.-P. Loh; S. Sarshar; M. Azimioara: *Tetrahedron Letters* 33, **1992**, 6945-6948.

⁸ J. Clayden; N. Greeves; S. Warren; P. Wothers: *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**, 712-714.

⁹ J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers: *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**, 227-240.

¹⁰ J.-C. M. R. Monbaliu; A. Cukalovic; J. Marchand-Brynaert; C. V. Stevens: *Tetrahedron Letters* 51, **2010**, 5830-5833.

¹¹ S. Iwasa; A. Fakhruddin; Y. Tsukamoto; M. Kameyama; H. Nishiyama: *Tetrahedron Letters* 43, **2002**, 6159-6161.

¹² S. Iwasa; K. Tajima; S. Tsushima; H. Nishiyama: *Tetrahedron Letters* 42, **2001**, 5897-5899.

¹³ S. Ranganathan; G. K. Shaji: *Tetrahedron* 53, **1997**, 3347-336.

¹⁴ A. A. Tishkov; I. M. Lyapkalo; S. L. Ioffe; Y. A. Strelenko; V. A. Tartakovsky: *Organic Letters* 2, **2000**, 1323-1324.

¹⁵ F. Li; B. Yang; M. J. Miller; J. Zajicek; B. C. Noll; U. Moellmann; H.-M. Dahse; P. A. Miller: *Organic Letters* 9, **2007**, 2923-2926.

¹⁶ D. Vor der Brueck; R. Buehler; H. Plieninger: *Tetrahedron* 28, **1972**, 791-795.

¹⁷ V. Nair: *Journal of Organic Chemistry* 37, **1972**, 2508-2510.

¹⁸ M. J. Alves; N. G. Azoia; J. F. Bickley; A. G. Fortes; T. L. Gilchrist; R. Mendonca: *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 22, **2001**, 2969-2976.

¹⁹ M. J. Alves; T. L. Gilchrist: *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions: Organic and Bio-Organic Chemistry* 2, **1998**, 299-303.

²⁰ M. J. Alves; A. G. Fortes; A. Lemos; C. Martins: *Synthesis* 4, **2005**, 555-558.

²¹ B. Tieke: *Makromolekulare Chemie – Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, **2010**, 107-112.

10. Literaturverzeichnis

- ²² M. D. Lechner; K. Gehrke; E. H. Nordmeier: Makromolekulare Chemie, Birkhäuser, Basel, 4. Auflage, **2010**, 76-83.
- ²³ B. Tieke: Makromolekulare Chemie – Eine Einführung, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, **2010**, 169-177.
- ²⁴ D. Steinborn: Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2. Auflage, **2010**, 110-120.
- ²⁵ D. Steinborn: Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse, Vieweg + Teubner, 2. Auflage, Wiesbaden, **2010**, 25-34.
- ²⁶ A. Leitgeb; J. Wappel; C. Slugovc: *Polymer* **51**, **2010**, 2927-2946.
- ²⁷ S. Monsaert; R. Drozdak; V. Dragutan; I. Dragutan; F. Verpoort: *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2008**, 432-440.
- ²⁸ H. Clavier; S. P. Nolan: *Chemistry - A European Journal* **13**, **2007**, 8029-8036.
- ²⁹ F. Boeda; H. Clavier; S. P. Nolan: *Chemical Communications*, **2008**, 2726-2740.
- ³⁰ B. S. Jursic; Z. Zdravkovski: *Glasnik na Hemicarite i Tehnologite na Makedonija* **13**, **1994**, 55-59.
- ³¹ R. Schitter: Synthese und Metathese-Polymerisation chiraler Bicyclo[2.2.1]hept-5-en Derivate, Dissertation an der TU Graz, **1994**.
- ³² A. C. Francis; R. J. Sundberg: Advanced Organic Chemistry – Part A: Structure and Mechanism, Springer, Berlin, 5th Edition, **2007**, 332-335.
- ³³ A. W. McCulloch; A. G. McInnes: *Canadian Journal of Chemistry* **52**, **1974**, 143-150.
- ³⁴ K. F. Castner; N. Calderon: *Journal of Molecular Catalysis* **15**, **1982**, 47-59.
- ³⁵ S. Kanaoka; R. H. Grubbs: *Macromolecules* **28**, **1995**, 4707-4713.
- ³⁶ C. M. Schueller; D. D. Manning; L. L. Kiessling: *Tetrahedron Letters* **37**, **1996**, 8853-8856.
- ³⁷ H. E. Gottlieb; V. Kotlyar; A. Nudelman: *Journal of Organic Chemistry* **62**, **1997**, 7512-7515.

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
date

.....
(signature)