Thermische und photochemische Charakterisierung der Produkte einer Photo-Diels-Alder-Reaktion

Von der
Fakultät für Naturwissenschaften
der Gerhard-Mercator-Universität – Gesamthochschule Duisburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Claudia Kruse

aus

Ratingen

Duisburg 2001

Berichterstatter:	Prof. Dr. D Döpp
	Prof. Dr. G. Henkel
Tag der mündlichen Prüfung:	20. November 2001

Die experimentellen Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum von Januar 1994 bis Dezember 2000 unter Anleitung von Prof. Dr. D. Döpp im Fachgebiet Organische Chemie der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg durchgeführt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. D. Döpp für die Überlassung der interessanten Themenstellung sowie für die stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft hinsichtlich aller auftretenden Fragen während der Erstellung der vorliegenden Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G. Henkel danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

In der Zentralen Analytik danke ich Herrn J. Gündel-Graber für die Aufnahme der NMR-Spektren, Frau R. Brülls für die Anfertigung der Elementaranalysen und Herrn W. van Hoof für die Erstellung der Massenspektren.

Frau A. Kleinbölting danke ich für die Aufnahme einiger UV-Spektren und ihre damit verbundene Diskussionsbereitschaft sowie Herrn J. Grabowski für seine Hilfe bei technischen Problemen.

Nicht zuletzt sei allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern des Fachgebietes Organische Chemie für das freundliche Arbeitsklima und die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft gedankt.

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1.	**Einleitung und Aufgabenstellung**	1
2.	**Theoretischer Teil**	4
2.1	Radikophilie eines Alkens durch captodative Substitution	4
2.2	Photochemisch induzierte Reaktionen des 1-Acetylnaphthalins **(1)**	6
2.2.1	n,π*-Anregung bei aromatischen Ketonen	6
2.2.2	π,π*- Anregung bei aromatischen Ketonen	8
2.2.3	Spezielle Photoreaktionen des 1-Acetylnaphthalins **(1)**	8
2.2.4	Weitere literaturbekannte Photoreaktionen des 1-Acetylnaphthalins **(1)**	11
2.3	Di-π-methan-Umlagerung	12
2.3.1	Die Umlagerung acyclischer Edukte	13
2.3.2	Die Umlagerung cyclischer Edukte	14
2.3.3	Umlagerungen von Dihydrobenzobarrelenen	16
3.	**Eigene Ergebnisse**	18
3.1	Strukturfestlegung der Verbindungen **3**	18
3.1.1	Strukturfestlegung der Verbindungen **3** durch Vergleich von NMR-Daten	18
3.1.2	Strukturfestlegung der Verbindung **3d** durch NOE-Experimente	20
3.1.3	Strukturbestimmung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	23
3.2	Zeitlicher Verlauf der Reaktionen	26
3.2.1	Zuordnung der übrigen Signale zu Verbindungen **4**, **5** und **6**	27
3.2.1.1	Verbindungen **5**: *Rel*-(1*R*,4*R*,9*S*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-cycloamino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitrile **5b-e**	27
3.2.1.2	Verbindungen **4** und **6**: *Rel*-(2*R*,2a*R*,8b*S*)-8b-Acetyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-2-cycloaminocyclobuta[a]naphthalin-2-carbonitrile **4b-e** und *Rel*-(2*R*,2a*S*,8b*R*)-8b-Acetyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-2-cycloaminocyclobuta[a]naphthalin-2-carbonitrile **6b-e**	30
3.2.2	Zeitlicher Verlauf der Reaktionen	39
3.2.2.1	Durchführung der Reaktionsverfolgungen in analytischem Maßstab	39
3.2.2.2	Durchführung der Reaktionsverfolgungen in präparativem Maßstab	45

3.3	Stabilitäten der Verbindungen **3**	47
3.3.1	Thermische Stabilität der Verbindungen **3**	47
3.3.2	Photochemische Stabilität der Verbindungen **3**	54
3.3.3	Untersuchungen zum angeregten Zustand der Cycloadditionen	59
4.	**Diskussion und Bewertung der Ergebnisse**	62
4.1	Verlauf der Reaktionen	62
4.2	Betrachtungen zum Mechanismus und zu den Selektivitäten der Reaktion	64
4.3	Betrachtungen zur Natur des angeregten Zustands, der für die Reaktion verantwortlich ist	67
4.4	Stabilitäten der Verbindungen **3b-e**	68
4.4.1	Thermische Stabilität der Verbindungen **3b-e**	68
4.4.2	Photochemische Stabilität der Verbindungen **3b-e**	69
5.	**Zusammenfassung**	71
6.	**Experimenteller Teil**	74
6.1	Vorbemerkungen	74
6.2	Ausgangsverbindungen	75
6.2.1	Käufliche Ausgangsverbindungen	75
6.2.1.1	1-Acetylnaphthalin **(1)**	75
6.2.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	76
6.2.2.1	2-(1-Pyrrolidinyl)propennitril **(2b)**	76
6.2.2.2	2-(1-Piperidinyl)propennitril **(2c)**	77
6.2.2.3	2-(Hexamethylenimino)propennitril **(2d)**	77
6.2.2.4	2-(Heptamethylenimino)propennitril **(2e)**	78
6.3	Präparative Synthese der Photo-Diels-Alder-Addukte	79
6.3.0	Allgemeine Arbeitsvorschrift	79
6.3.1	Darstellung von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-pyrrolidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(3b)**	80
6.3.2	Darstellung von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-piperidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(3c)**	81
6.3.3	Darstellung von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hexa-	83

	methylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(3d)**	
6.3.4	Darstellung von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hepta-methylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(3e)**	84
6.4	NMR-Daten der Verbindungen **4**, **5** und **6**	86
6.4.1	NMR-Daten der Verbindungen **5**	86
6.4.1.1	*Rel*-(1*R*,4*R*,9*S*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-pyrrolidinyl-1,4-ethano-naphthalin-9-carbonitril **(5b)**	86
6.4.1.2	*Rel*-(1*R*,4*R*,9*S*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-piperidinyl-1,4-ethano-naphthalin-9-carbonitril **(5c)**	87
6.4.1.3	*Rel*-(1*R*,4*R*,9*S*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hexamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(5d)**	88
6.4.1.4	*Rel*-(1*R*,4*R*,9*S*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-heptamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(5e)**	88
6.4.2	NMR-Daten der Verbindungen **4**	89
6.4.2.1	*Rel*-(2*R*,2a*R*,8b*S*)-8b-Acetyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-2-pyrrolidinyl-cyclobuta[a]naphthalin-2-carbonitril **(4b)**	89
6.4.2.2	*Rel*-(2*R*,2a*R*,8b*S*)-8b-Acetyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-2-piperidinyl-cyclobuta[a]naphthalin-2-carbonitril **(4c)**	90
6.4.2.3	*Rel*-(2*R*,2a*R*,8b*S*)-8b-Acetyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-2-hexamethylen-iminocyclobuta[a]naphthalin-2-carbonitril **(4d)**	90
6.4.2.4	*Rel*-(2*R*,2a*R*,8b*S*)-8b-Acetyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-2-heptamethylen-iminocyclobuta[a]naphthalin-2-carbonitril **(4e)**	91
6.4.3	NMR-Daten der Verbindungen **6**	92
6.4.3.1	*Rel*-(2*R*,2a*S*,8b*R*)-8b-Acetyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-2-pyrrolidinyl-cyclobuta[a]naphthalin-2-carbonitril **(6b)**	92
6.4.3.2	*Rel*-(2*R*,2a*S*,8b*R*)-8b-Acetyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-2-piperidinyl-cyclobuta[a]naphthalin-2-carbonitril **(6c)**	92
6.4.3.3	*Rel*-(2*R*,2a*S*,8b*R*)-8b-Acetyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-2-hexamethylen-iminocyclobuta[a]naphthalin-2-carbonitril **(6d)**	93
6.4.3.4	*Rel*-(2*R*,2a*S*,8b*R*)-8b-Acetyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-2-heptamethylen-iminocyclobuta[a]naphthalin-2-carbonitril **(6e)**	94
6.5	Durchführung der Reaktionsverfolgungen	94
6.5.1	Durchführung in analytischem Maßstab	94
6.5.2	Durchführung in präparativem Maßstab in Benzol	96

6.5.3	Durchführung in präparativem Maßstab unter Zusatz des Triplett-löschers TMDD in Benzol	96
6.6	Durchführung der Thermolysen	97
6.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	97
6.6.1.1	Thermolyse von rel-(1R,4R,9R)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-pyrrolidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(3b)**	97
6.6.1.2	Thermolyse von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-piperidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(3c)**	98
6.6.1.3	Thermolyse von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hexa-methylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(3d)**	99
6.6.1.4	Thermolyse von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hepta-methylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(3e)**	99
6.6.2	Bestimmung der Aktivierungsparameter $\Delta H^{\neq}$ und $\Delta S^{\neq}$	100
6.7	Untersuchung der photochemischen Stabilität der Photo-Diels-Alder-Adukte **3b-e**	103
6.7.1	Allgemeine Vorgehensweise	103
6.7.1.1	Untersuchung der Verbindung *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-pyrrolidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(3b)**	103
6.7.1.2	Untersuchung der Verbindung *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-piperidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(3c)**	105
6.7.1.3	Untersuchung der Verbindung *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hexamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(3d)**	105
6.7.1.4	Untersuchung der Verbindung *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-heptamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(3e)**	107
6.7.2	Präparative Darstellung des Benzodihydrosemibullvalens **7c**: *rel*-(2*R*,3*S*,4*S*,6*S*,7*S*)-4-Acetyl-6-piperidinyl-tetracyclo-[6.4.0.$0^{2.4}$.$0^{3.7}$]-dodeca-8,10,12-trien-6-carbonitril	108
7.	**Literaturverzeichnis**	111
8.	**Anhang**	115
8.1	Strukturparameter der kristallographisch untersuchten Verbindungen	115
8.1.1	Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-	115

1,4-dihydro-9-pyrrolidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(3b)**

8.1.2 Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-piperidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(3c)** 121

8.1.3 Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hexamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **(3d)** 127

8.1.4 Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von *rel*-(2*R*,3*S*,4*S*,6*S*,7*S*)-4-Acetyl-6-piperidinyl-tetracyclo-[6.4.0.$0^{2.4}$.$0^{3.7}$]-dodeca-8,10,12-trien-6-carbonitril **(7c)** 133