

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 : <i>Rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>S</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-cycloamino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitrile 5b-e	27
3.2.1.2	Verbindungen 4 und 6 : <i>Rel</i> -(2 <i>R</i> ,2 <i>aR</i> ,8 <i>bS</i>)-8 <i>b</i> -Acetyl-1,2,2 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -tetrahydro-2-cycloaminocyclobuta[<i>a</i>]naphthalin-2-carbonitrile 4b-e und <i>Rel</i> -(2 <i>R</i> ,2 <i>aS</i> ,8 <i>bR</i>)-8 <i>b</i> -Acetyl-1,2,2 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -tetrahydro-2-cycloaminocyclobuta[<i>a</i>]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-Pyrrolidiny)propennitril (2b)	76
6.2.2.2	2-(1-Piperidiny)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 <i>rel</i>-(1<i>R</i>,4<i>R</i>,9<i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-pyrrolidiny-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3b)	80
6.3.2	Darstellung von <i>rel</i>-(1<i>R</i>,4<i>R</i>,9<i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-piperidiny-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3c)	81
6.3.3	Darstellung von <i>rel</i>-(1<i>R</i>,4<i>R</i>,9<i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hexa-	83

	methylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3d)	
6.3.4	Darstellung von <i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-heptamethylenimino-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	<i>Rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>S</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-pyrrolidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (5b)	86
6.4.1.2	<i>Rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>S</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-piperidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (5c)	87
6.4.1.3	<i>Rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>S</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hexamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (5d)	88
6.4.1.4	<i>Rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>S</i>)-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	<i>Rel</i> -(2 <i>R</i> ,2 <i>aR</i> ,8 <i>bS</i>)-8b-Acetyl-1,2,2 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -tetrahydro-2-pyrrolidinyl-cyclobuta[<i>a</i>]naphthalin-2-carbonitril (4b)	89
6.4.2.2	<i>Rel</i> -(2 <i>R</i> ,2 <i>aR</i> ,8 <i>bS</i>)-8b-Acetyl-1,2,2 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -tetrahydro-2-piperidinyl-cyclobuta[<i>a</i>]naphthalin-2-carbonitril (4c)	90
6.4.2.3	<i>Rel</i> -(2 <i>R</i> ,2 <i>aR</i> ,8 <i>bS</i>)-8b-Acetyl-1,2,2 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -tetrahydro-2-hexamethyleniminocyclobuta[<i>a</i>]naphthalin-2-carbonitril (4d)	90
6.4.2.4	<i>Rel</i> -(2 <i>R</i> ,2 <i>aR</i> ,8 <i>bS</i>)-8b-Acetyl-1,2,2 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -tetrahydro-2-heptamethyleniminocyclobuta[<i>a</i>]naphthalin-2-carbonitril (4e)	91
6.4.3	NMR-Daten der Verbindungen 6	92
6.4.3.1	<i>Rel</i> -(2 <i>R</i> ,2 <i>aS</i> ,8 <i>bR</i>)-8b-Acetyl-1,2,2 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -tetrahydro-2-pyrrolidinyl-cyclobuta[<i>a</i>]naphthalin-2-carbonitril (6b)	92
6.4.3.2	<i>Rel</i> -(2 <i>R</i> ,2 <i>aS</i> ,8 <i>bR</i>)-8b-Acetyl-1,2,2 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -tetrahydro-2-piperidinyl-cyclobuta[<i>a</i>]naphthalin-2-carbonitril (6c)	92
6.4.3.3	<i>Rel</i> -(2 <i>R</i> ,2 <i>aS</i> ,8 <i>bR</i>)-8b-Acetyl-1,2,2 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -tetrahydro-2-hexamethyleniminocyclobuta[<i>a</i>]naphthalin-2-carbonitril (6d)	93
6.4.3.4	<i>Rel</i> -(2 <i>R</i> ,2 <i>aS</i> ,8 <i>bR</i>)-8b-Acetyl-1,2,2 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -tetrahydro-2-heptamethyleniminocyclobuta[<i>a</i>]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 Triplettlöschers TMDD in Benzol	96
6.6	Durchführung der Thermolysen	97
6.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	97
6.6.1.1	Thermolyse von <i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-pyrrolidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3b)	97
6.6.1.2	Thermolyse von <i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-piperidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3c)	98
6.6.1.3	Thermolyse von <i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hexamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3d)	99
6.6.1.4	Thermolyse von <i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-heptamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3e)	99
6.6.2	Bestimmung der Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger	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 <i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-pyrrolidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3b)	103
6.7.1.2	Untersuchung der Verbindung <i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-piperidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3c)	105
6.7.1.3	Untersuchung der Verbindung <i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hexamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3d)	105
6.7.1.4	Untersuchung der Verbindung <i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-heptamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3e)	107
6.7.2	Präparative Darstellung des Benzodihydrosemibullvalens 7c : <i>rel</i> -(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>S</i> ,6 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-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 <i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>R</i>)-1-Acetyl-	115

	1,4-dihydro-9-pyrrolidiny-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3b)	
8.1.2	Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von <i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-piperidiny-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3c)	121
8.1.3	Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von <i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hexamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3d)	127
8.1.4	Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von <i>rel</i> -(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>S</i> ,6 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-4-Acetyl-6-piperidiny-tetracyclo-[6.4.0.0 ^{2.4} .0 ^{3.7}]-dodeca-8,10,12-trien-6-carbonitril (7c)	133