

## Inhaltsverzeichnis

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

---

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

---

	methylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril ( <b>3d</b> )	
<b>6.3.4</b>	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 ( <b>3e</b> )	84
<b>6.4</b>	NMR-Daten der Verbindungen <b>4</b> , <b>5</b> und <b>6</b>	86
<b>6.4.1</b>	NMR-Daten der Verbindungen <b>5</b>	86
<b>6.4.1.1</b>	<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 ( <b>5b</b> )	86
<b>6.4.1.2</b>	<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 ( <b>5c</b> )	87
<b>6.4.1.3</b>	<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 ( <b>5d</b> )	88
<b>6.4.1.4</b>	<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 ( <b>5e</b> )	88
<b>6.4.2</b>	NMR-Daten der Verbindungen <b>4</b>	89
<b>6.4.2.1</b>	<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 ( <b>4b</b> )	89
<b>6.4.2.2</b>	<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 ( <b>4c</b> )	90
<b>6.4.2.3</b>	<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 ( <b>4d</b> )	90
<b>6.4.2.4</b>	<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 ( <b>4e</b> )	91
<b>6.4.3</b>	NMR-Daten der Verbindungen <b>6</b>	92
<b>6.4.3.1</b>	<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 ( <b>6b</b> )	92
<b>6.4.3.2</b>	<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 ( <b>6c</b> )	92
<b>6.4.3.3</b>	<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 ( <b>6d</b> )	93
<b>6.4.3.4</b>	<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 ( <b>6e</b> )	94
<b>6.5</b>	Durchführung der Reaktionsverfolgungen	94
<b>6.5.1</b>	Durchführung in analytischem Maßstab	94
<b>6.5.2</b>	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 ( <b>3b</b> )	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 ( <b>3c</b> )	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 ( <b>3d</b> )	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 ( <b>3e</b> )	99
6.6.2	Bestimmung der Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$	100
6.7	Untersuchung der photochemischen Stabilität der Photo-Diels-Alder-Adukte <b>3b-e</b>	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 ( <b>3b</b> )	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 ( <b>3c</b> )	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 ( <b>3d</b> )	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 ( <b>3e</b> )	107
6.7.2	Präparative Darstellung des Benzodihydrosemibullvalens <b>7c</b> : <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 <sup>2.4</sup> .0 <sup>3.7</sup> ]-dodeca-8,10,12-trien-6-carbonitril	108
7.	<b>Literaturverzeichnis</b>	111
8.	<b>Anhang</b>	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-pyrrolidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril <b>(3b)</b>	
<b>8.1.2</b>	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-piperidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril <b>(3c)</b>	121
<b>8.1.3</b>	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 <b>(3d)</b>	127
<b>8.1.4</b>	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-piperidinyl-tetracyclo-[6.4.0.0 <sup>2.4</sup> .0 <sup>3.7</sup> ]-dodeca-8,10,12-trien-6-carbonitril <b>(7c)</b>	133