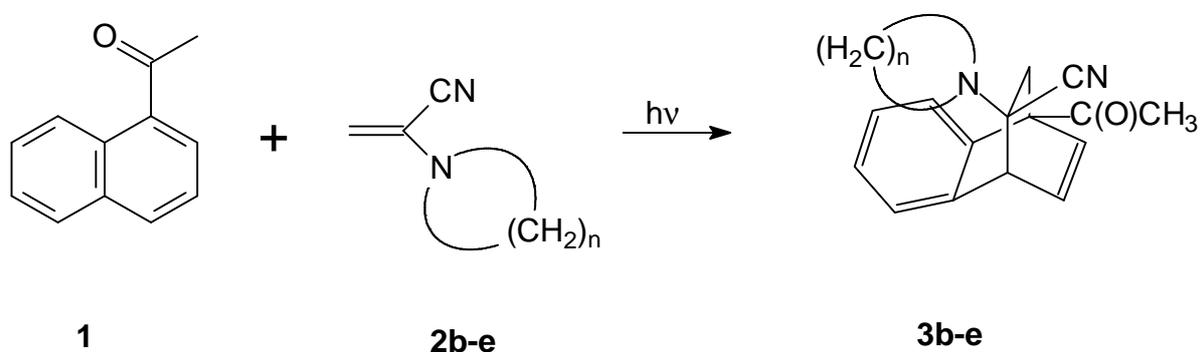


3. Eigene Ergebnisse

3.1 Strukturfestlegung der Verbindungen 3

Löst man 1-Acetylnaphthalin (**1**) und ein α -Cyanenamin **2b-e** in äquimolaren Mengen in Cyclohexan und belichtet die Lösung unter Argonspülung mit Licht der Wellenlängen $\lambda \geq 280$ nm, so lässt sich nach längerer Belichtungsdauer eine Verbindung **3b-e** in Ausbeuten zwischen 26-38% isolieren.

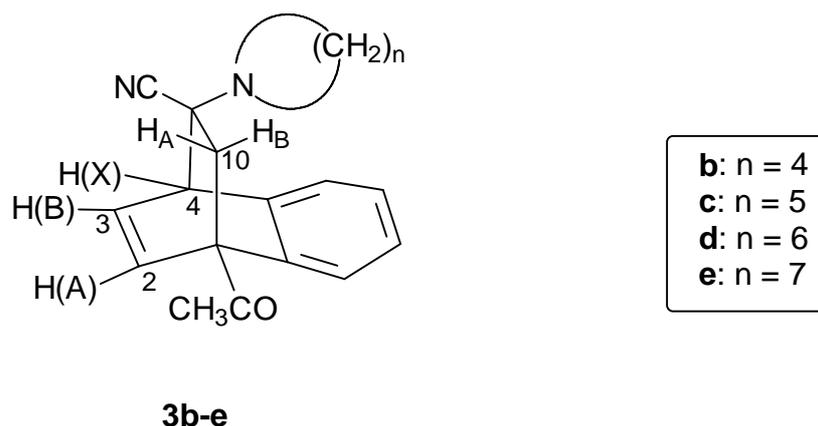


b: n = 4; **c:** n = 5; **d:** n = 6; **e:** n = 7

Durch Vergleich der NMR-Daten mit denen literaturbekannter Verbindungen, durch NOE-Experimente und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse lassen sie sich einwandfrei als Photo-Diels-Alder-Produkte charakterisieren. Die Addition des Olefins erfolgt dabei so, dass der Amindonor in *endo*-Position zum intakten Benzolring steht.

3.1.1 Strukturfestlegung der Verbindungen 3 durch Vergleich von NMR-Daten

In Tabelle 3.1 sind die für die Struktur relevanten chemischen Verschiebungen (in Chloroform-d) und die Kopplungskonstanten einiger Signale und Signalgruppen zusammengefasst. Dazu gehören die Acetyl-Methylgruppe CH₃-CO, das AB-System der geminalen Protonen an C-10 sowie das ABX-System 2-H, 3-H und 4-H.



Tab. 3.1: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **3** in Chloroform-d
(chem. Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz)

Verb. [Lit.]	10-H _A	10-H _B	$^2J_{AB}$	COCH ₃	2- H(A)	3- H(B)	4- H(X)	$^3J_{AB}$	$^4J_{AX}$	$^3J_{BX}$
3a [11]	2.21	1.92	12.60	2.52	6.93	6.74	4.45	7.80	1.10	6.40
3b	2.19	2.03	12.64	2.52	6.89	6.76	4.31	7.79	0.68	6.31
3b [12]	2.20	2.00	12.60	2.51	6.89	6.75	4.30	7.80	-2.30	9.20
3c	2.22	1.91	12.48	2.52	6.91	6.74	4.50	7.73	0.56	6.45
3c [12]	2.22	1.93	12.49	2.52	6.83	6.82	4.51	4.09	-0.02	6.46
3d	2.26	1.92	12.54	2.51	6.89	6.71	4.47	7.73	0.53	6.45
3e	2.19	2.13	12.71	2.51	6.91	6.70	4.50	7.76	0.82	6.43

Zusätzlich sind in Tabelle 3.1 Vergleichswerte für die Verbindungen **3a** von *Memarian* [11] und **3b** und **c** von *Pies* [12] aufgenommen worden. Sie stimmen weitgehend mit den gemessenen Werten überein.

In Tabelle 3.2 sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die gleichen Signale und Signalgruppen der Verbindungen **3** in Benzol-d₆ aufgeführt.

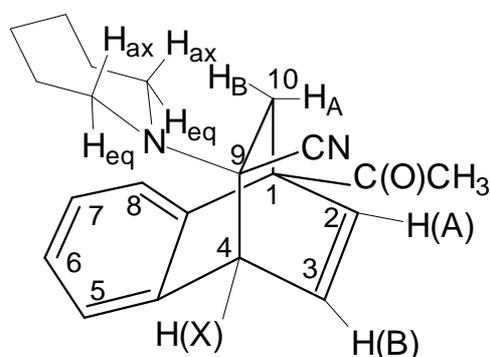
Tab. 3.2: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **3** in Benzol- d_6
(chem. Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz)

Verb. [Lit.]	10- H_A	10- H_B	$ \text{}^2\text{J}_{\text{AB}} $	COCH_3	2- $\text{H}(\text{A})$	3- $\text{H}(\text{B})$	4- $\text{H}(\text{X})$	${}^3\text{J}_{\text{AB}}$	${}^4\text{J}_{\text{AX}}$	${}^3\text{J}_{\text{BX}}$
3b	2.05	2.01	12.64	1.94	6.46	6.40	3.85	7.79	1.14	6.31
3b [12]	Singulett	1.98	-	1.94	6.46	6.38	3.85	7.80	3.30	4.20
3c	2.10	1.89	12.50	1.93	6.48	6.39	4.01	7.74	0.78	6.45
3c [12]	2.10	1.89	12.51	1.99	6.54	6.43	4.07	7.86	1.25	6.48
3d	2.16	1.92	12.53	1.96	6.48	6.39	3.96	7.70	0.02	6.46
3d [13]	2.14	1.89	12.52	1.93	6.45	6.36	3.93	7.76	0.91	6.45
3e	2.10	2.06	12.71	1.93	6.46	6.35	3.98	7.76	1.03	6.44
3e [13]	2.09	2.07	12.68	1.95	6.49	6.36	4.00	7.75	0.97	6.30

Zusätzlich sind wiederum Vergleichswerte von *Pies* [12] und *Erian* [13] aufgenommen. Für Verbindung **3b** wurden sie aus 60 MHz- ^1H -Spektren ermittelt und für **3c** aus 80 MHz- ^1H -Spektren. Auch hier ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung.

3.1.2 Strukturfestlegung der Verbindung **3d** durch NOE-Experimente

Genaueren Aufschluss über die relative Konfiguration an C-9 können NOE-Experimente ergeben. Diese wurden exemplarisch mit Verbindung **3d** durchgeführt. In Tabelle 3.3 sind die untersuchten Signale und die dabei beobachteten Erhöhungen aufgeführt.



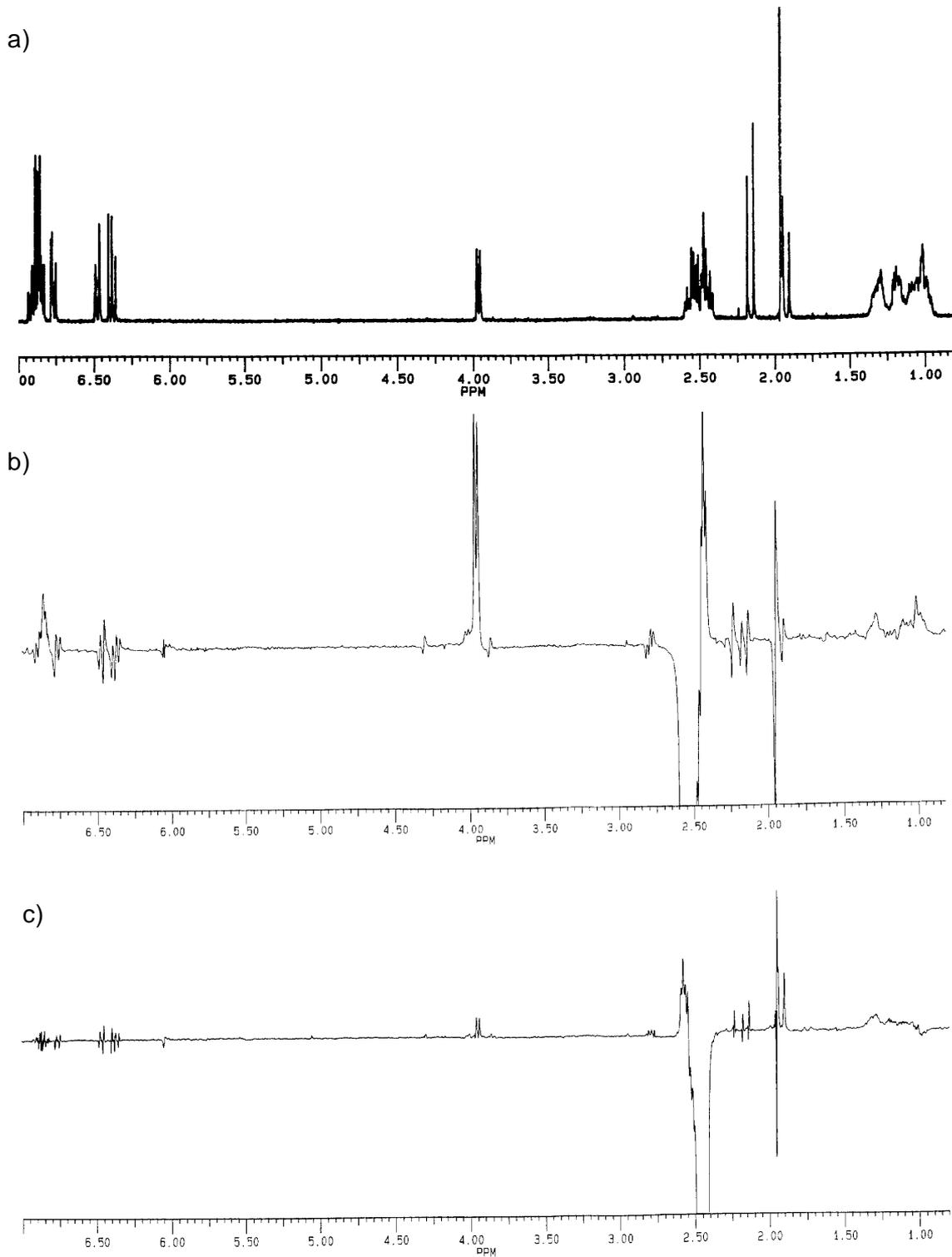
3d

Tab. 3.3: Für **3d** beobachtete Nuclear-Overhauser-Effekte (NOE) einschließlich der trivialen Effekte (triv.)

Untersuchtes Signal bei δ [ppm]	Zuordnung	Intensitätserhöhung bei δ [ppm]	Zuordnung
1.92	10-H _B	2.18	10-H _A (triv.)
		2.45	ax. N(CH) ₂
1.96	COCH ₃	6.47	2-H(A)
		6.77	8-H
2.18	10-H _A	1.92	10-H _B (triv.)
2.45	ax. N(CH) ₂	0.96-1.34	(CH ₂) ₄ (triv.)
		1.92	10-H _B
		2.55	eq. N(CH) ₂ (triv.)
		3.96	4-H(X)
2.55	eq. N(CH) ₂	0.96-1.34	(CH ₂) ₄ (triv.)
		2.45	ax. N(CH) ₂ (triv.)
		3.96	4-H(X)
		6.75-6.85	arom. 5-H, 6-H, 7-H
3.96	4-H(X)	2.55	eq. N(CH) ₂
		6.39	3-H(B)
6.39	3-H(B)	---	---

Wie zu erwarten wird die Signalintensität des H_B-Protons bei einer zusätzlichen Einstrahlung auf die axialen α -Methylenprotonen des 7-Ringes erhöht (Abb. 3.1c). Neben den trivialen Effekten bei den äquatorialen und den übrigen Protonen im Ring findet man einen weiteren bei 4-H(X) des ABX-Systems. Keine Effekte finden sich bei den Signalen der Protonen 2-H(A), 3-H(B) und 10-H_A. Dieses lässt den Schluss zu, dass der Aminring über dem aromatischen System liegt. Weitere Bestätigungen liefern die Effekte, die sich bei der zusätzlichen Einstrahlung auf die äquatorialen Protonen zeigen (Abb. 3.1b). Neben den wiederum trivialen im Ring selbst kommt es zu einer Intensitätserhöhung bei 4-H(X) und den aromatischen Protonen 5-, 6- und 7-H. Diese Intensitätssteigerung bei den aromatischen Protonen ist der eindeutige Hinweis darauf, dass der Aminring über dem aromatischen Rest angeordnet ist.

Abb. 3.1: NOE-Differenzspektrum von **3d**, a): ^1H -Referenzspektrum, b): Einstrahlung auf die äquatorialen $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ -Protonen, c): Einstrahlung auf die axialen $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ -Protonen



3.1.3 Strukturbestimmung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Von den Verbindungen **3b-d** konnten Einkristalle isoliert werden, die für die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen geeignet waren. Die Messungen bestätigten die bisher angenommene Struktur. Bei den Verbindungen **3** handelt es sich, wie die Abb. 3.2-3.4 zeigen, um die Photo-Diels-Alder-Additionsprodukte, bei denen das Olefin so addiert wird, dass der Amindonor-Ring *endo* über dem intakten Benzolring liegt.

Abb. 3.2: Struktur der Verbindung **3b** im Kristall (Bezifferung der Atome entspricht nicht der systematischen Bezifferung)

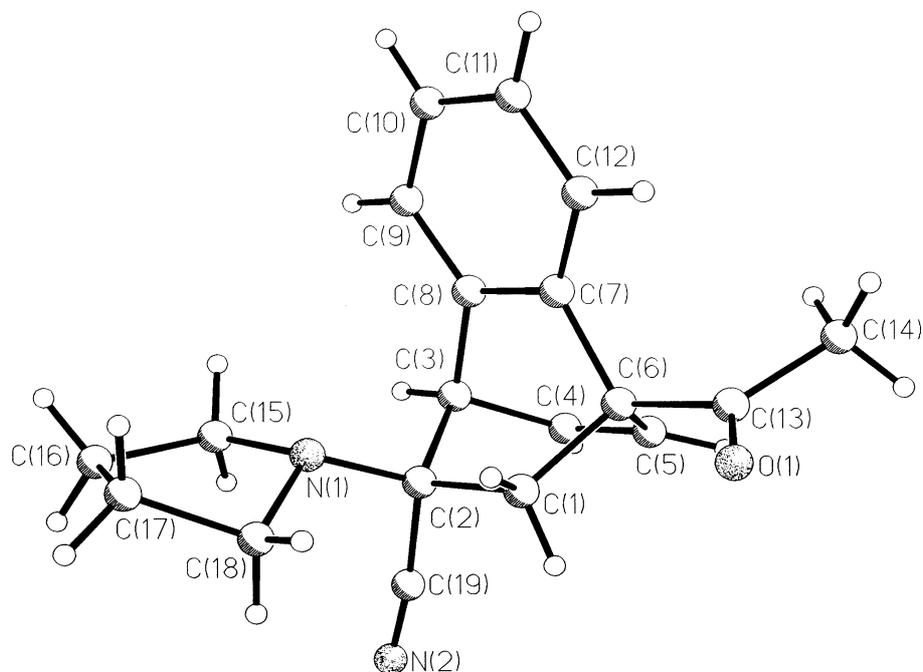


Abb. 3.3: Struktur der Verbindung **3c** im Kristall (Bezifferung der Atome entspricht nicht der systematischen Bezifferung)

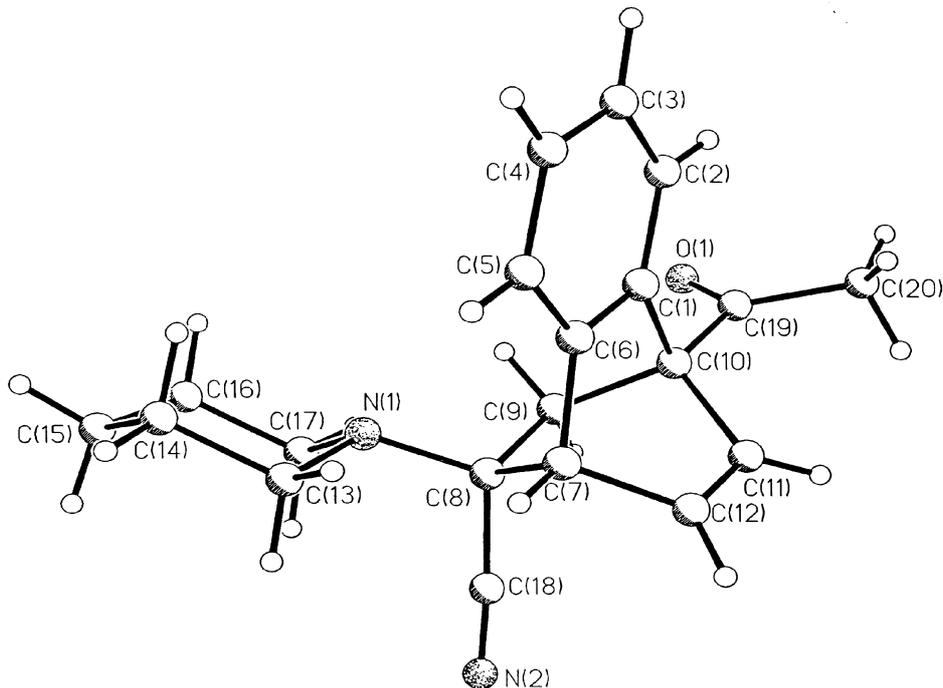
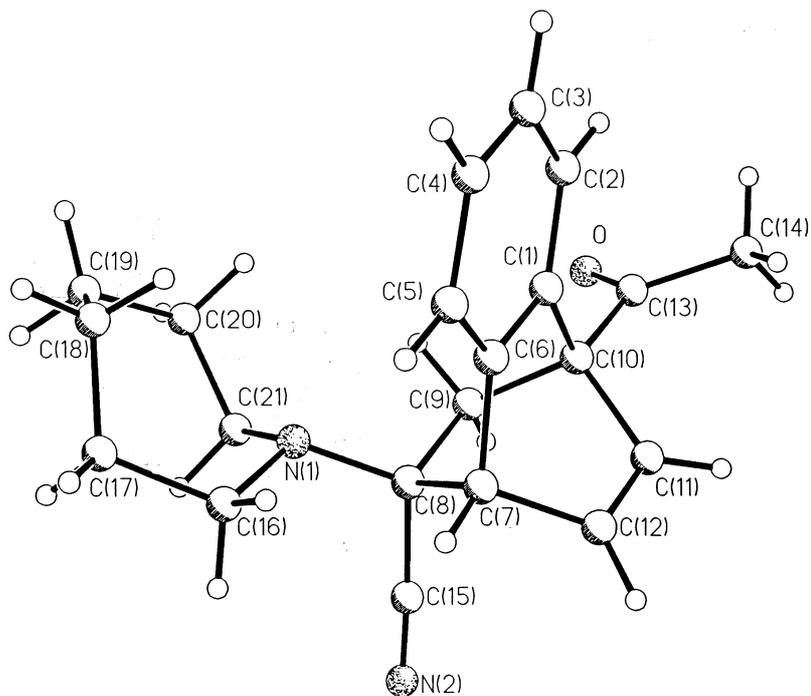


Abb. 3.4: Struktur der Verbindung **3d** im Kristall (Bezifferung der Atome entspricht nicht der systematischen Bezifferung)



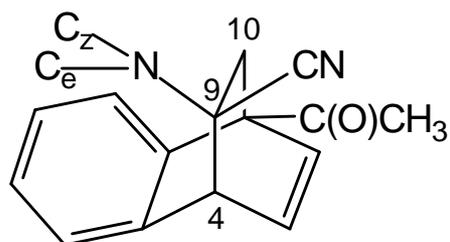
Die Tab. 3.4 enthält eine Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Daten. Ausführliche Informationen lassen sich den Tabellen im Anhang dieser Arbeit entnehmen (Kap. 8.1.1-8.1.3).

Tab. 3.4: Wichtige kristallographische Daten der Verbindungen **3b-d**

	3b	3c	3d
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /c
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	4	4
Gitterkonstante a	9.910(2)	8.869(2)	13.362(4)
b	19.443(3)	10.552(2)	9.718(2)
c	8.557(2)	17.902(4)	13.757(4)
β	112.80(1)	-	99.72(2)
Strukturverfeinerung R	0.0387	0.0362	0.0472
	0.0436	0.0425	0.0665

Hervorzuheben ist, dass **3c** in einer polaren Raumgruppe (P2₁2₁2₁) kristallisiert und eine erfolgreiche Trennung der enantiomeren Kristalle die Möglichkeit eröffnet, durch Feststoffphotolyse ein Enantiomer von **7c** selektiv zu synthetisieren.

In Tab. 3.5 sind die Bindungslängen zusammengefasst, die von entscheidender Bedeutung für die Stabilität der Verbindungen **3b-e** sind. Da sich die Verbindungen nur durch den Donorsubstituenten an C-9 unterscheiden, sollten auch nur die Bindungen zu diesem Kohlenstoff bzw. deren Anordnung ausschlaggebend sein. Als Referenz sind zusätzlich gemittelte Werte von Bindungslängen angegeben, wie sie in Strukturen mit ähnlichen Hybridisierungen und Bindungspartnern gemessen wurden [35]. Für die C4-C9- und die C9-C10-Bindungen sind die gefundenen Abstände etwas größer als die Vergleichswerte. Auch die Bindungen vom C-9 zur Nitrilgruppe sind geringfügig länger als in der Literatur [35] angegeben. Die Bindungen zum Aminring sind für **3b** und **3d** mit ca. 1.460 Å etwas kürzer als die Vergleichswerte, für **3c** ist sie mit 1.474 Å etwas länger.



Tab. 3.5: Stabilitätsrelevante Bindungslängen um C-9 (in Å, Messtemperatur: 150 K)

	3b	3c	3d	Lit.-Werte* [35]
C_{sp}-N_{sp} (CN)	1.147(2)	1.147(2)	1.141(2)	1.136
C_{sp3}-C_{sp} (C-CN)	1.502(2)	1.503(2)	1.504(2)	1.470
C_{sp3}-C_{sp3} (C4-C9)	1.580(2)	1.577(2)	1.577(2)	1.556 (1.530)
C_{sp3}-N_{sp3}	1.458(1)	1.474(2)	1.460(2)	1.469
N_{sp3}-C_{sp3z}	1.472(2)	1.479(2)	1.477(2)	1.475/3
N_{sp3}-C_{sp3e}	1.484(2)	1.472(2)	1.468(2)	1.475/3
C_{sp3}-C_{sp3} (C9-C10)	1.561(2)	1.565(2)	1.563(2)	1.538 (1.530)

* Messtemperaturen sind hier nicht angegeben.

3.2 Zeitlicher Verlauf der Reaktionen

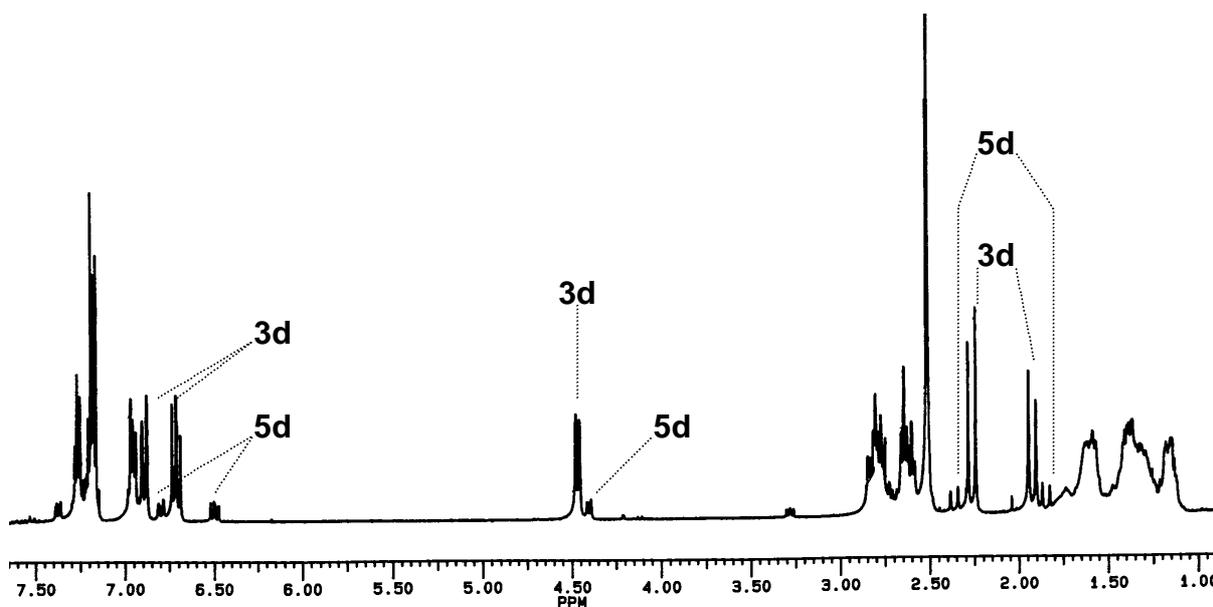
Um die am Anfang beschriebenen Beobachtungen von *Erian* [13] näher untersuchen zu können, muss im Folgenden erst einmal auf die NMR-Signale der weiteren Verbindungen eingegangen werden, die im Verlauf der Untersuchungen zusätzlich aufgetreten sind.

3.2.1 Zuordnung der übrigen Signale zu Verbindungen 4, 5 und 6

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

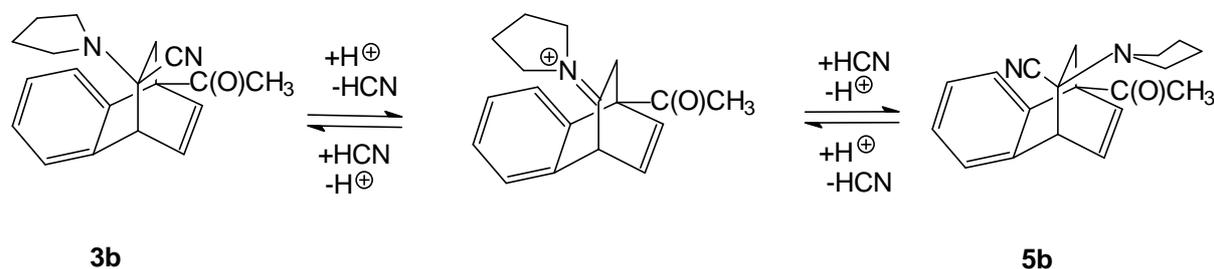
Lässt man die Verbindungen **3b**, **d** und **e** über längere Zeit in Chloroform-d stehen und vermisst sie dann erneut, findet man einen weiteren Satz NMR-Signale im Spektrum vor. Dieser unterscheidet sich in der Lage, nicht aber im Habitus der Signale von denen der Verbindungen **3**. In Abb. 3.5 ist als Beispiel ein solches Mischungsspektrum der Verbindungen **3d** und **5d** wiedergegeben.

Abb. 3.5: ^1H -NMR-Mischungsspektrum der Verbindungen **3d** und seines Umlagerungsproduktes **5d** in Chloroform-d



Das gleiche Phänomen wurde schon 1987 von *Pies* [12] für Verbindung **3b** beschrieben. Er konnte nachweisen, dass Säurespuren im Chloroform eine Epimerisierung an C-9 induzieren. Als Ergebnis erhielt er das Photo-Diels-Alder-Addukt **5b**, in dem der Amin-Donor relativ zum intakten Benzolring *exo*-orientiert angeordnet ist. Er schlug dafür den in Abb. 3.6 wiedergegebenen Mechanismus vor. Die Protonen bewirken dabei den Zerfall zum Iminiumion. Das so planarisierte Kohlenstoffatom kann dann wiederum rasch von beiden Seiten durch die Cyanidionen angegriffen werden, wobei **5b** die thermodynamisch stabilere Verbindung darstellt.

Abb. 3.6: Protoneninduzierte Epimerisierung an C-9 der Verbindung **3b** nach Pies [12]



Für Verbindung **3c** konnte genau wie in seiner Arbeit eine Epimerisierung nicht nachgewiesen werden. Trotzdem können NMR-Daten für **5c** angegeben werden, da die Verbindungen **5**, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, im Verlauf der Belichtungsreaktion gebildet werden. In Tab. 3.6 sind die wichtigsten NMR-Daten in Chloroform-d als Lösungsmittel zusammengefasst.

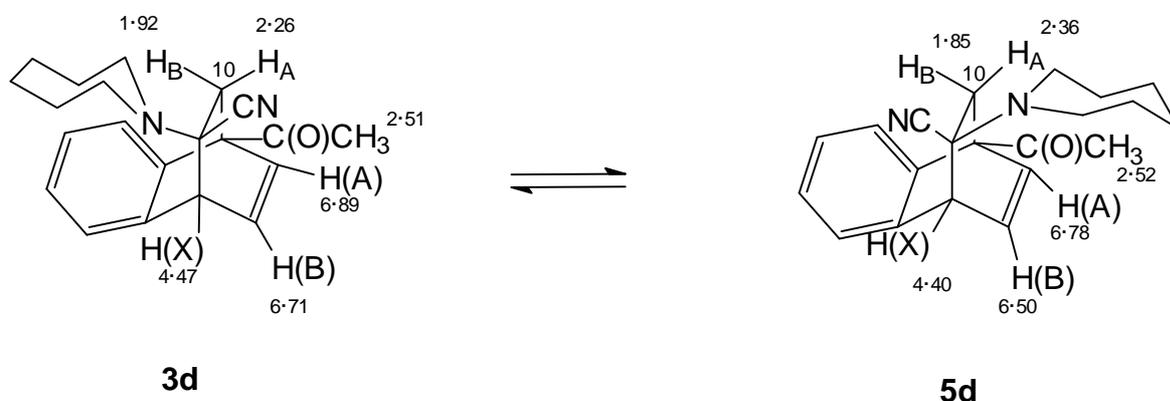
Tab. 3.6: ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **5** in Chloroform-d
(chem. Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz)

Verb.	10-H _A	10-H _B	$ ^2J_{AB} $	COCH ₃	2- H(A)	3- H(B)	4- H(X)	$^3J_{AB}$	$^4J_{AX}$	$^3J_{BX}$
5b	2.31	1.95	12.69	2.52	6.83	6.56	4.29	7.84	0.68	6.03
5c	2.34	1.85	12.50	2.51	6.81	6.51	4.43	7.93	1.31	6.10
5d	2.36	1.85	12.44	2.52	6.78	6.50	4.40	7.85	0.67	5.98
5e	2.33	1.94	12.64	2.52	6.81	6.51	4.41	7.83	1.24	6.01

Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen **5** lassen sich gut von denen der Verbindungen **3** unterscheiden. In Tabelle 3.7 sind die NMR-Daten der beiden Verbindungen gegenübergestellt.

Tab. 3.7: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **3** und **5** in Chloroform-d
(chem. Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz)

Verb.	10- H_A	10- H_B	$ ^2\text{J}_{\text{AB}} $	COCH_3	2- H(A)	3- H(B)	4- H(X)	$^3\text{J}_{\text{AB}}$	$^4\text{J}_{\text{AX}}$	$^3\text{J}_{\text{BX}}$
3b	2.19	2.03	12.64	2.52	6.89	6.76	4.31	7.79	0.68	6.31
5b	2.31	1.95	12.69	2.52	6.83	6.56	4.29	7.84	0.68	6.03
3c	2.22	1.91	12.48	2.52	6.91	6.74	4.50	7.73	0.56	6.45
5c	2.34	1.85	12.50	2.51	6.81	6.51	4.43	7.93	1.31	6.10
3d	2.26	1.92	12.54	2.51	6.89	6.71	4.47	7.73	0.53	6.45
5d	2.36	1.85	12.44	2.52	6.78	6.50	4.40	7.85	0.67	5.98
3e	2.19	2.13	12.71	2.51	6.91	6.70	4.50	7.76	0.82	6.43
5e	2.33	1.94	12.64	2.52	6.81	6.51	4.41	7.83	1.24	6.01



Am deutlichsten ist der Einfluss auf das AB-System an C-10. 10- H_A wird schwächer, 10- H_B aufgrund seiner Lage über dem Anisotropiebereich des Benzolrings grundsätzlich stärker abgeschirmt (Aufspaltung in das AB-System). Durch den Wechsel der Substituenten an C-9 wird der Effekt noch einmal verstärkt. Die sterische Beeinflussung durch den ausgedehnten Aminring entfällt. Die Abschirmung des Protons H_B durch den Aminring ist bei **5** nicht mehr beeinträchtigt. Von allen vier Verbindungen ist der Effekt bei **3e** und **5e** am stärksten. Das ABX-System an C-2, C-3 und C-4 wird durch den Wechsel generell stärker abgeschirmt. Die Ursache hierfür

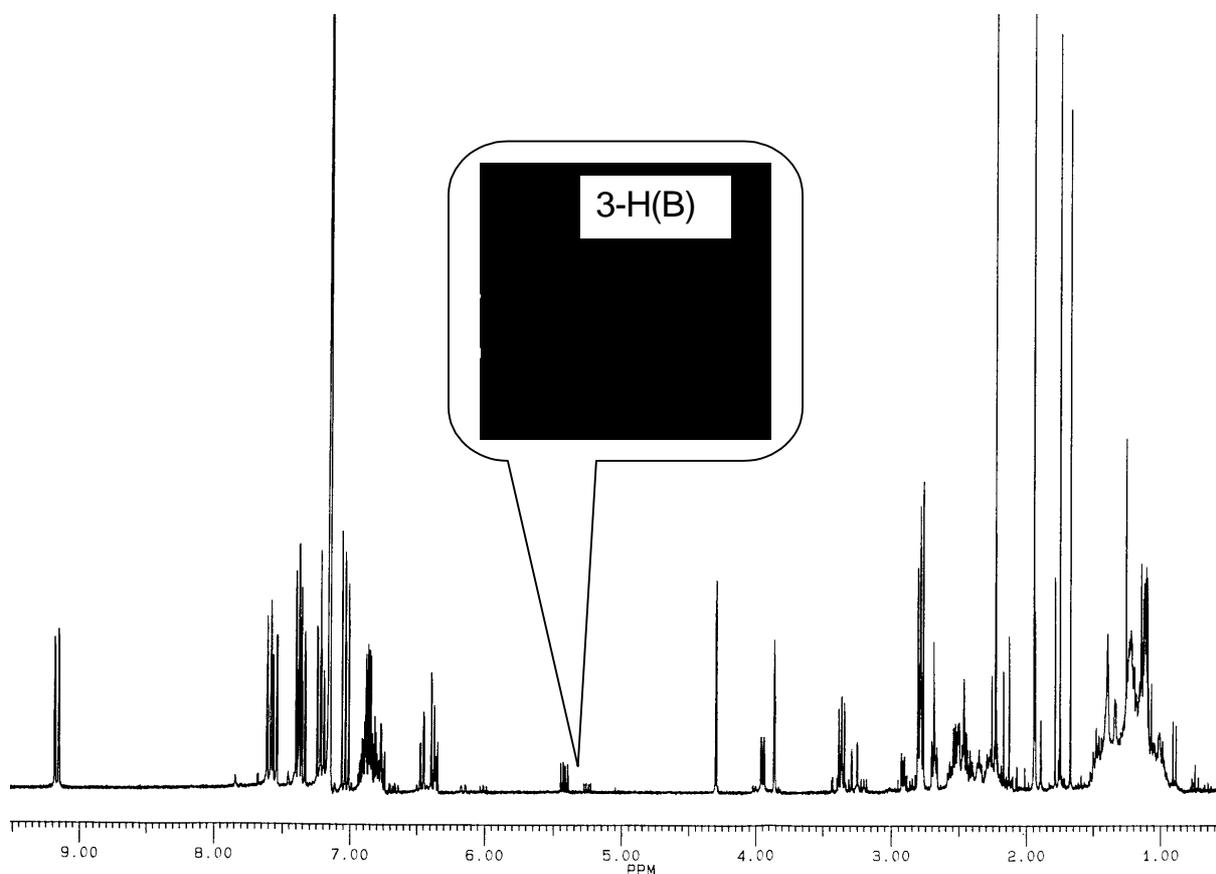
ist sicher in der Anisotropie der CN-Dreifachbindung zu suchen. Protonen in cis-Stellung zu einer Nitrilgruppe werden schwächer abgeschirmt, d.h. sie werden zu tiefem Feld verschoben. Dieser Einfluss entfällt, wenn die Nitrilgruppe wie in den Verbindungen **5** über dem benzoiden Ring steht. Am größten ist der Effekt bei 3-H(B) mit einer durchschnittlichen Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ von 0.2 ppm, weil dieses Proton der Nitrilgruppe am nächsten steht.

3.2.1.2 Verbindungen 4 und 6:

***Rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-2-cycloaminocyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitrile (4) und *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-2-cycloaminocyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitrile (6)**

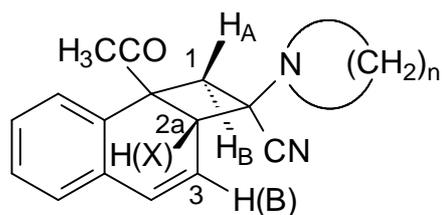
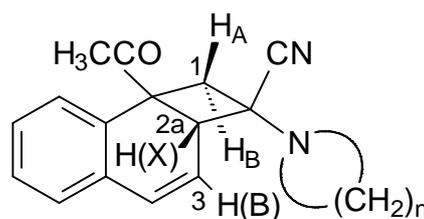
Bei kürzeren Belichtungszeiten sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale von weiteren Verbindungen erkennbar. In Abb. 3.7 ist ein solches Spektrum wiedergegeben. Es handelt sich dabei um eine Umsetzung von 1-Acetylnaphthalin (**1**) mit 2-(Hexamethylenimino)propennitril (**2d**), aufgenommen in Benzol- d_6 .

Abb. 3.7: 300 MHz- ^1H -NMR-Spektrum einer Reaktionsmischung von **1** und **2d** nach einer Belichtungsdauer von 125 Minuten in Benzol- d_6



Durch Vergleich mit in der Literatur bekannten NMR-Daten [11, 12, 13, 36] lassen sich die neuen Signale den Verbindungen **4** und **6** zuordnen, die durch eine $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloaddition der Olefine **2b-e** an C-1 und C-2 des 1-Acetylnaphthalins (**1**) entstanden sind. Die Addition erfolgte dabei in der Form, dass sich die Kopf-Schwanz-Addukte gebildet haben. In allen Fällen ist das Diastereomer **4** das Hauptprodukt, bei dem der Aminring *exo* zum ursprünglichen Naphthalinring addiert wurde.

Am auffälligsten sind die Signale im Bereich von 5-6 ppm, je nach Lösungsmittel. Ihr Habitus und ihre isolierten Lagen lassen ihre Anwesenheiten deutlich erkennen. Sie können dem H(B)-Proton an C-3 zugeordnet werden.

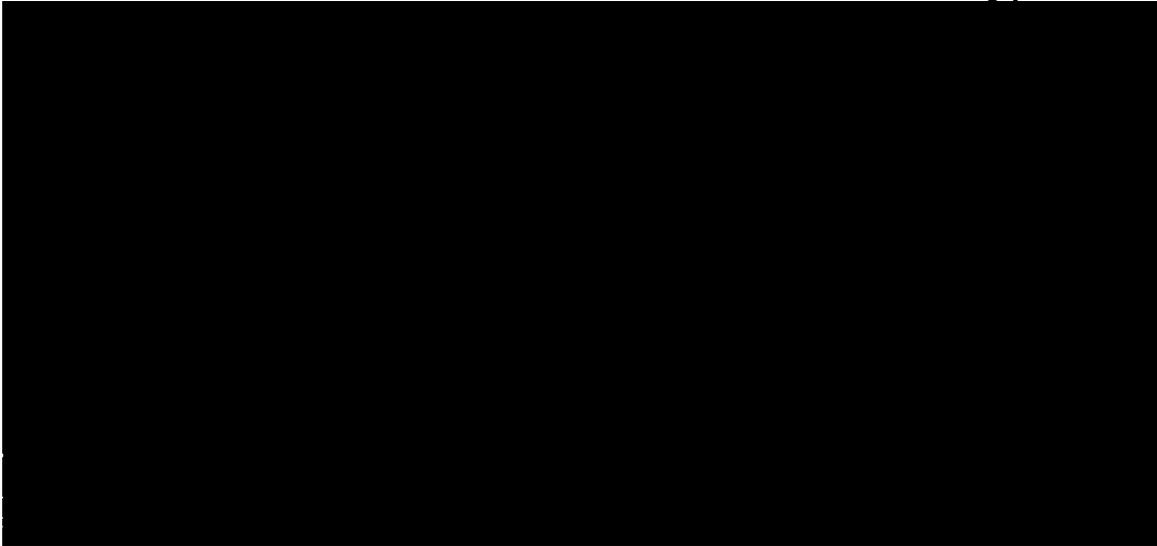
**4b-e****6b-e**

b: n=4
c: n=5
d: n=6
e: n=7

Die Signale der anderen Protonen sind nicht immer einwandfrei zu erkennen und auszuwerten. Das führt dazu, dass in den Tab. 3.8-3.11 nicht alle chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten angegeben werden konnten. Je nach Lösungsmittel kann es zu Überlagerungen mit Signalen anderer Verbindungen kommen. Das 3-H(X)-Proton ist z.B. mit seiner Lage bei ca. 3 ppm kaum in den Mischungsspektren zu finden, weil es sich mit den α -Methylenprotonen entweder des entsprechenden Olefins oder der Photo-Diels-Alder-Addukte überlagert. Ähnliches gilt für das B-Proton des AB-Systems an C-1. Im Fall der Verbindungen **4c** und **6c** führen die nur sehr geringen Konzentrationen zu Schwierigkeiten. Die folgenden zwei Punkte tragen deshalb ganz erheblich zur Zuordnung der Signale bei:

- In einem Fall gelang es, **4d** und **6d** in einer geringen Menge als Gemisch zu isolieren und NMR-spektroskopisch zu vermessen. Das Spektrum ist in Abb. 3.8 wiedergegeben. Hauptkomponente in dieser Mischung ist Verbindung **6d**, die sonst im Verlauf der Belichtungen in den geringsten Mengen gebildet wurde. Dadurch, dass alle störenden Signale der Edukte und der Photo-Diels-Alder-Addukte entfallen und **6d** im Überschuss vorliegt, können hier die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten einwandfrei ermittelt und als Vergleich für die anderen Verbindungen herangezogen werden.

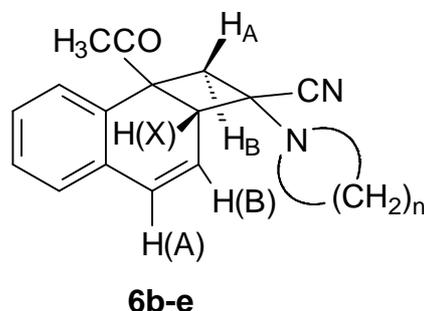
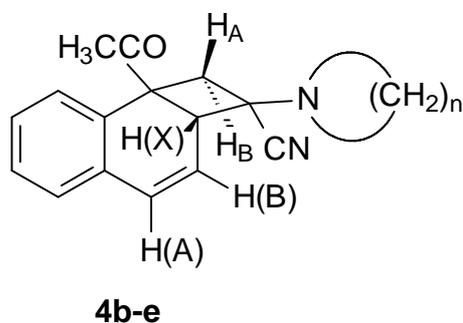
Abb. 3.8: 300 MHz- ^1H -NMR-Spektrum der abgetrennten Mischung aus **4d** und **6d** in Chloroform-d



- *Erian* [13] war es gelungen, von seiner Verbindung **4d** Kristalle zu züchten, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, so dass die Molekülstruktur für die Verbindungsklasse **4** zweifelsfrei geklärt ist und sich eindeutig von den Verbindungen **6** unterscheiden lassen.

In den folgenden Tabellen sind die für die Struktur relevanten ermittelbaren chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zusammengefasst. Dazu gehören die Acetyl-Methylgruppe $\text{CH}_3\text{-CO}$, das ABX-System bestehend aus 4-H, 3-H und 2a-H sowie das geminale AB-System an C-1, das teilweise auch noch mit dem X-Proton koppelt.

Tab. 3.8: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **4**, **9a** und **10a** in Chloroform-d
(chem. Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz)



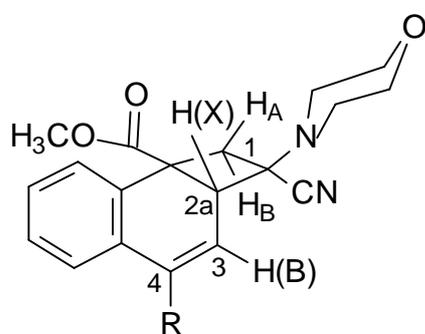
b: n=4
c: n=5
d: n=6
e: n=7

Verb. [Lit.]	1-H _A	1-H _B	$ ^2J_{AB} $	$^4J_{AX}$	$^4J_{BX}$	4- H(A)	3- H(B)	2a- H(X)	$^3J_{AB}$	$^4J_{AX}$	$^3J_{BX}$	CH ₃
4a [11]	3.30	2.67	12.1	0.58	0.86	6.73	5.76	3.24	9.7	0.7	5.7	2.01
9a [36]	3.17	2.88	12.1	1.3	0.7	6.67	5.76	3.57	9.8	2.9	5.5	(3.71)
10a [36]	3.19	2.90	12	0.9	0.6	-	6.65	3.65	-	-	6.3	(3.88/ 3.69)
4b [12]	3.33	2.69	14.45	0.8	0.8	6.71	5.82	3.32	9.79	0.0	5.69	2.01
4b	3.33	2.69	12.68	-	-	6.69	5.80	?	9.76	-	5.63	2.00
4c	3.26	2.67	12.13	-	-	6.70	5.78	3.22	9.70	-	5.72	1.99
4d [13]	3.25	2.69	12.04	0.68	0.82	6.70	5.82	3.21	9.76	0.1	5.68	2.01
4d	3.26	2.68	12.52	-	-	6.69	5.81	3.20	9.79	-	5.70	2.00
4e	?	?	?	-	-	6.69	5.81	?	9.77	-	5.65	2.00

? = überlagert

In der Tabelle sind zum Vergleich NMR-Daten der Verbindungen **4a** von *Memarian* [11], **4b** von *Pies* [12], **4d** von *Erian* [13] sowie **9a** und **10a** von *Kugelberg* [36] aufgenommen. Mit Ausnahme von **9a** und **10a**, deren Spektren auf einem 500 MHz-Gerät gemessen wurden, wurden alle Werte aus 300 MHz- ^1H -Spektren ermittelt. Bei

9a handelt es sich um das Photoadditionsprodukt, das *Kugelberg* [36] unter anderem bei der Addition von 2-(1-Morpholino)propennitril (**2a**) an 1-Methylnaphthoat (**12**) erhalten hatte. **10a** ist bei der Belichtung von 2-(1-Morpholino)propennitril (**2a**) und Dimethylnaphthalin-1,4-dicarboxylat (**13**) entstanden. Trotz des Austausches der Acetylgruppe gegen eine Methylestergruppe an C-1 stimmen die Daten für das ABX-System an C-1/C-2a weitgehend überein. Das ABX-System 2a-H/3-H/4-H in **10a** wird durch den Austausch des A-Protons gegen eine Methylestergruppe aufgehoben. Das B-Proton wird zu tieferem Feld verschoben und die Kopplungskonstante zum X-Proton wird größer, so dass hier die Vergleichbarkeit mit den anderen Verbindungen nicht mehr so ganz gegeben ist.



9a, 10a

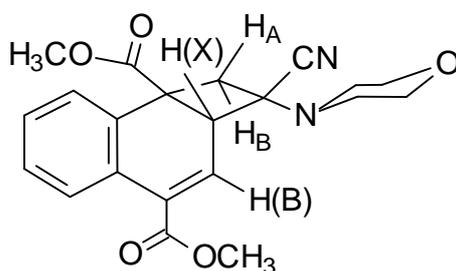
9a: R=H_A
10a: R=COOCH₃

In der folgenden Tabelle sind die NMR-Daten der gleichen Protonen der Verbindungen **4b-e** in Benzol-d₆ zusammengefasst. Zusätzlich sind die entsprechenden Werte für **4b** aufgenommen, die *Pies* [12] für diese Verbindung aus einem 80 MHz-Spektrum bestimmt hat.

Tab. 3.9: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **4** in Benzol- d_6
(chem. Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz)

Verb. [Lit.]	1- H_A	1- H_B	$ \text{}^2\text{J}_{AB} $	${}^4\text{J}_{AX}$	${}^4\text{J}_{BX}$	4- H(A)	3- H(B)	2a- H(X)	${}^3\text{J}_{AB}$	${}^4\text{J}_{AX}$	${}^3\text{J}_{BX}$	CH_3
4b [12]	3.35	2.49	12.11	1.05	0.80	6.38	5.47	2.97	9.78	-1,75	7.94	k.A.
4b	3.36	2.50	12.10	0.96	-	6.39	5.47	2.98	9.75	2.44	5.55	1.68
4c	3.28	2.47	12.04	0.57	-	6.38	5.36	2.86	9.70	-	5.80	1.66
4d	3.26	2.48	12.03	0.75	-	6.38	5.43	2.92	9.74	-	5.60	1.67
4e	3.33	2.46	12.19	0.75	-	6.38	5.47	2.98	9.80	2.09	5.54	1.68

In den folgenden zwei Tabellen sind die NMR-Daten der Signalgruppen der Verbindungen **6b-e** (analog zu **4**) angegeben. Wie oben schon erwähnt, wird diese Verbindungsklasse nur in ganz geringen Mengen gebildet, so dass ein Teil der Werte fehlt. Nur für **6d** konnten alle Daten angegeben werden. In der Literatur sind für diese Molekülgruppe wenig Vergleichswerte zu finden. Lediglich *Kugelberg* [36] konnte nach der Belichtung von Dimethylnaphthalin-1,4-dicarboxylat (**13**) und 2-(1-Morpholino)propennitril (**2a**) im Überschuss eine äquivalente Verbindung **14a** isolieren und in Chloroform-d vermessen.



14a

Auch hier stimmen die Werte für das ABX-System 1-H/2a-H relativ gut überein, trotz des Austausches der Acetylgruppe gegen eine Methylestergruppe. Vergleichswerte für das Lösungsmittel Benzol- d_6 sind nicht verfügbar.

Tab. 3.10: ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **6** und **11a** in Chloroform-d
(chem. Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz)

Verb. [Lit.]	1-H _A	1-H _B	$ ^2J_{AB} $	$^4J_{AX}$	4J_B x	4- H(A)	3- H(B)	2a- H(X)	$^3J_{AB}$	$^4J_{AX}$	$^3J_{BX}$	CH ₃
14a [36]	3.30	2.69	12.2	3.0	0.6	-	6.58	4.05	-	-	4.8	3.83/ 3.89
6b	3.42	?	12.82	-	-	6.56	5.76	?	9.76	1.36	4.76	2.13
6c	?	?	?	-	-	6.58	5.74	?	10.03	1.94	4.30	2.17
6d	3.42	2.41	12.16	-	-	6.58	5.73	3.64	9.79	-	4.89	2.13
6e	?	?	?	-	-	6.58	5.78	?	10.33	1.09	4.93	2.10

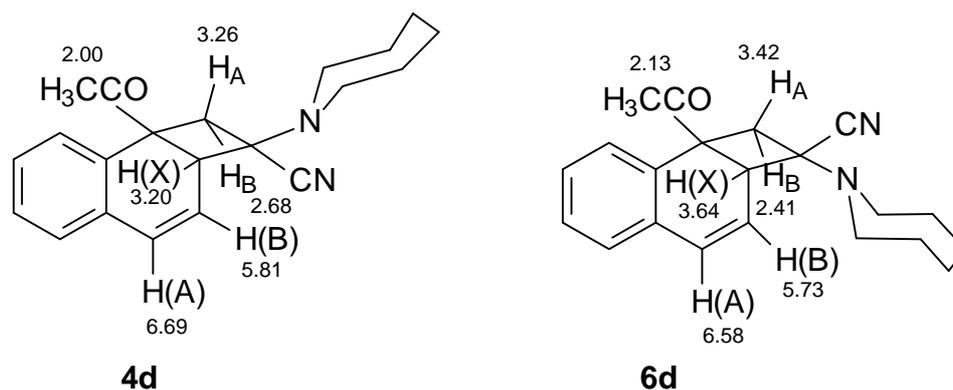
? = überlagert oder nicht bestimmbar

Tab. 3.11: ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **6** in Benzol-d₆
(chem. Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz)

Verb.	1-H _A	1-H _B	$ ^2J_{AB} $	$^4J_{AX}$	4- H(A)	3- H(B)	2a- H(X)	$^3J_{AB}$	$^4J_{AX}$	$^3J_{BX}$	CH ₃
6b	3.57	?	12.31	2.05	6.16	5.30	?	9.92	1.60	4.87	1.69
6c	?	?	?	?	6.20	5.35	?	9.50	0.76	?	1.83
6d	3.41	2.14	12.22	2.54	6.17	5.27	3.25	9.98	0.64	4.76	1.79
6e	3.46	2.11	12.33	2.26	6.15	5.28	?	9.71	1.13	5.10	1.76

? = überlagert oder nicht bestimmbar

Analog zu **3** und **5** lassen sich **4** und **6** im NMR auch gut unterscheiden. Anhand der Werte von **4d** und **6d** soll noch einmal auf die Zuordnung und den Einfluss der Substituentenanordnung an C-2 explizit eingegangen werden. In Tab. 3.12 sind die Daten noch einmal zusammengefasst.



Tab. 3.12: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **4d** und **6d** in Chloroform-d (chem. Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz)

Verb.	1- H_A	1- H_B	$ \text{}^2\text{J}_{\text{AB}} $	${}^4\text{J}_{\text{AX}}$	4- H(A)	3- H(B)	2a- H(X)	${}^3\text{J}_{\text{AB}}$	${}^4\text{J}_{\text{AX}}$	${}^3\text{J}_{\text{BX}}$	CH_3
4d	3.26	2.68	12.52	-	6.69	5.81	3.20	9.79	-	5.70	2.00
6d	3.42	2.41	12.16	-	6.58	5.73	3.64	9.79	-	4.89	2.13
$\Delta\delta$	0.16	0.27			0.11	0.08	0.44				0.13

Das B-Proton an C-1 ist im Vergleich zu H_A in beiden Verbindungen aufgrund seiner Lage über dem Anisotropiebereich des Benzolrings zu hohem Feld verschoben. Während in **4d** die quasi-*cis*-ständige Nitrilgruppe diesem Effekt mit ihrem Tieffeldshift entgegenwirkt, addieren sich in **6d** beide Phänomene. Das führt dazu, dass das AB-System in **4d** 0.58 ppm, in **6d** jedoch 1.01 ppm auseinander liegt. Am ausgeprägtesten macht sich der Substituentenwechsel jedoch beim X-Proton an C-2a bemerkbar. Hier bewirkt er von **4d** zu **6d** einen Tieffeldshift von 0.44 ppm. Der Einfluss auf das AB-System an C-4/C-3 ist dagegen relativ gering.

3.2.2 Zeitlicher Verlauf der Reaktionen

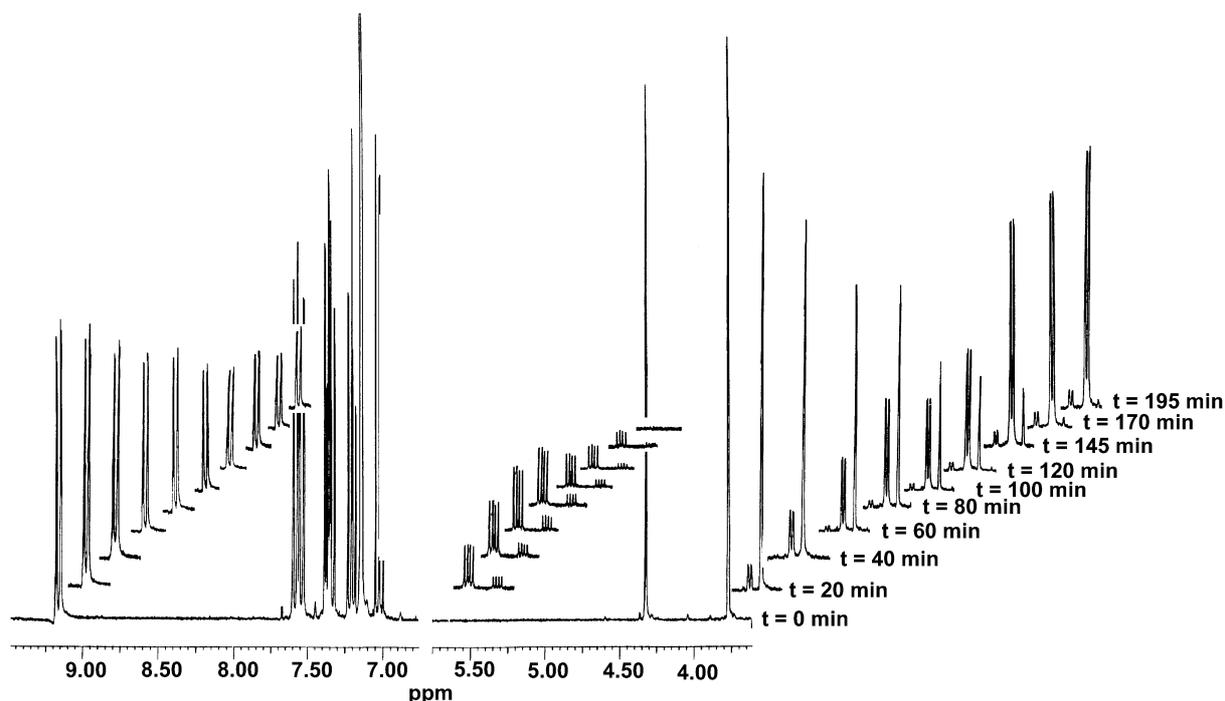
Es stellte sich nun die Frage, warum die Nebenprodukte bei längeren Belichtungszeiten nicht isoliert werden konnten. Dazu wurden die Photoreaktionen NMR-spektroskopisch verfolgt.

3.2.2.1 Durchführung der Reaktionsverfolgungen in analytischem Maßstab

Es wurden zehn Proben mit äquimolaren Mengen an **1** und einem Olefin **2b-e** in Benzol-d₆ angesetzt. Diese wurden in NMR-Röhrchen gefüllt, entgast, anschließend gut verschlossen und dann belichtet. In regelmäßigen Abständen wurde eine Probe abgenommen und vermessen. Anhand ausgewählter Integrale (siehe Tab. 6.1, S.95) wurden dann die relativen prozentualen Konzentrationen der enthaltenen Verbindungen bestimmt.

In Abb. 3.9 sind, beispielhaft für die Reaktion von **1** und **2b**, die relevanten Signale aus den gemessenen Spektren hintereinander gelegt worden. Es lässt sich deutlich die Abnahme des 1-Acetylnaphthalins (**1**) und des Olefins **2b**, die Zunahme der Produkte **3b** und **5b** und die zwischenzeitliche Bildung der Produkte **4b** und **6b** erkennen.

Abb. 3.9: Spektren zur Bestimmung des Reaktionsverlaufs der Verbindungen **1** und **2b**



Auch graphisch lassen sich diese Zusammenhänge darstellen. Dazu werden in einem Diagramm die relativen prozentualen Konzentrationen der Verbindungen gegen die Belichtungsdauer aufgetragen. Die resultierenden Graphiken sind in den Abb. 3.10-3.13 zusammengefasst. In allen vier Fällen findet keine vollständige Umsetzung statt, sondern strebt bestimmten Grenzkonzentrationen entgegen. Begründen lässt sich dieses durch die wärme- und lösungsmittelbedingten Instabilitäten der eingesetzten Olefine **2**, die zur vorzeitigen Zersetzung führen, so dass dem angeregten Aromaten **1** mit fortschreitender Belichtung die Reaktionspartner fehlen. Im Fall der Addition von 2-(1-Piperidiny)propennitril (**2c**) waren in Benzol- d_6 die Signale der Produkte nicht ausreichend getrennt. Die Bestimmung der Konzentrationen erfolgte somit für die Photo-Diels-Alder-Addukte **3c** und **5c** sowie für die Produkte **4c** und **6c** zusammen.

Abb. 3.10: Reaktionsverfolgung der Belichtung von 1-Acetylnaphthalin (**1**) und 2-(1-Pyrrolidinyl)propennitril (**2b**) in Benzol-d₆, (hier: n = 4)

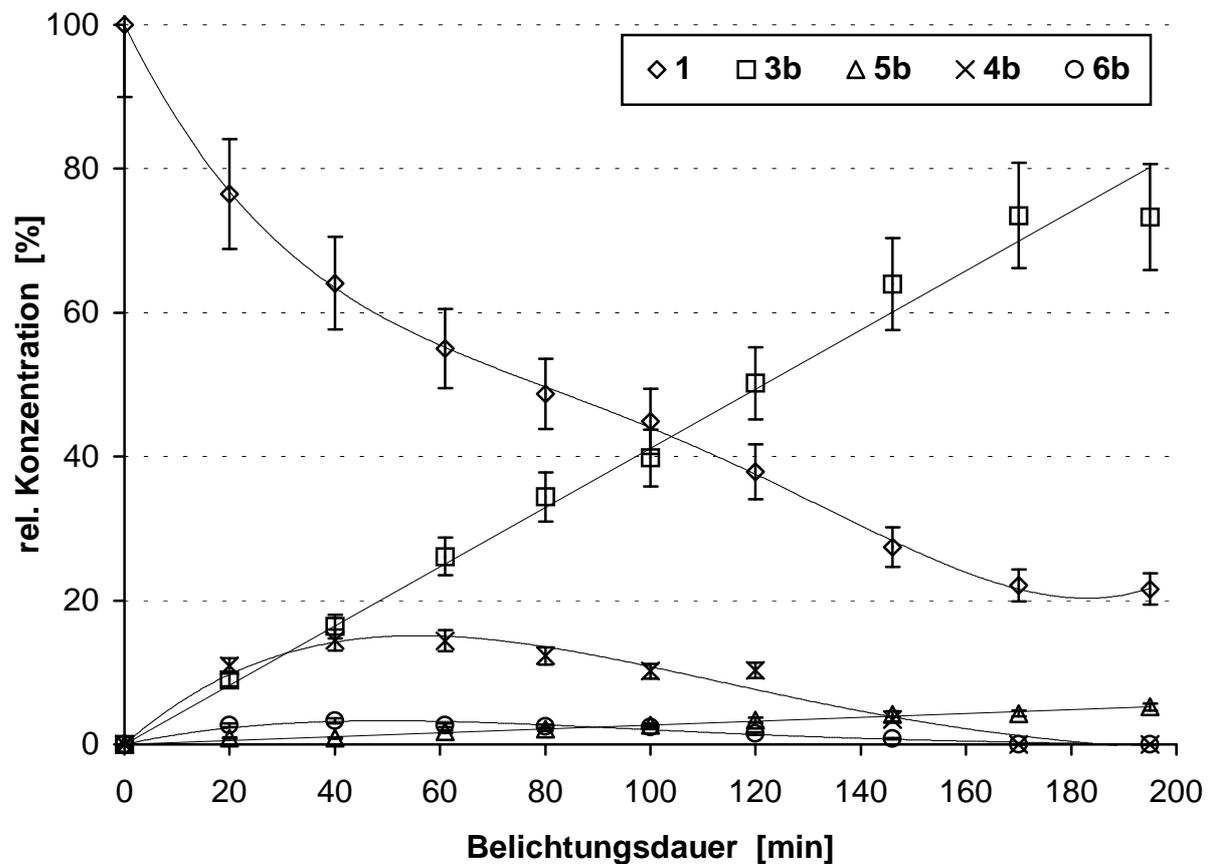
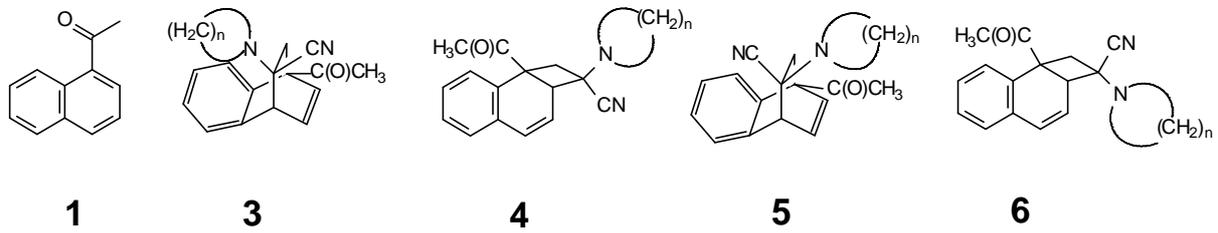


Abb. 3.11: Reaktionsverfolgung der Belichtung von 1-Acetylnaphthalin (**1**) und 2-(1-Piperidinyl)propennitril (**2c**) in Benzol-d₆, (hier: n = 5)

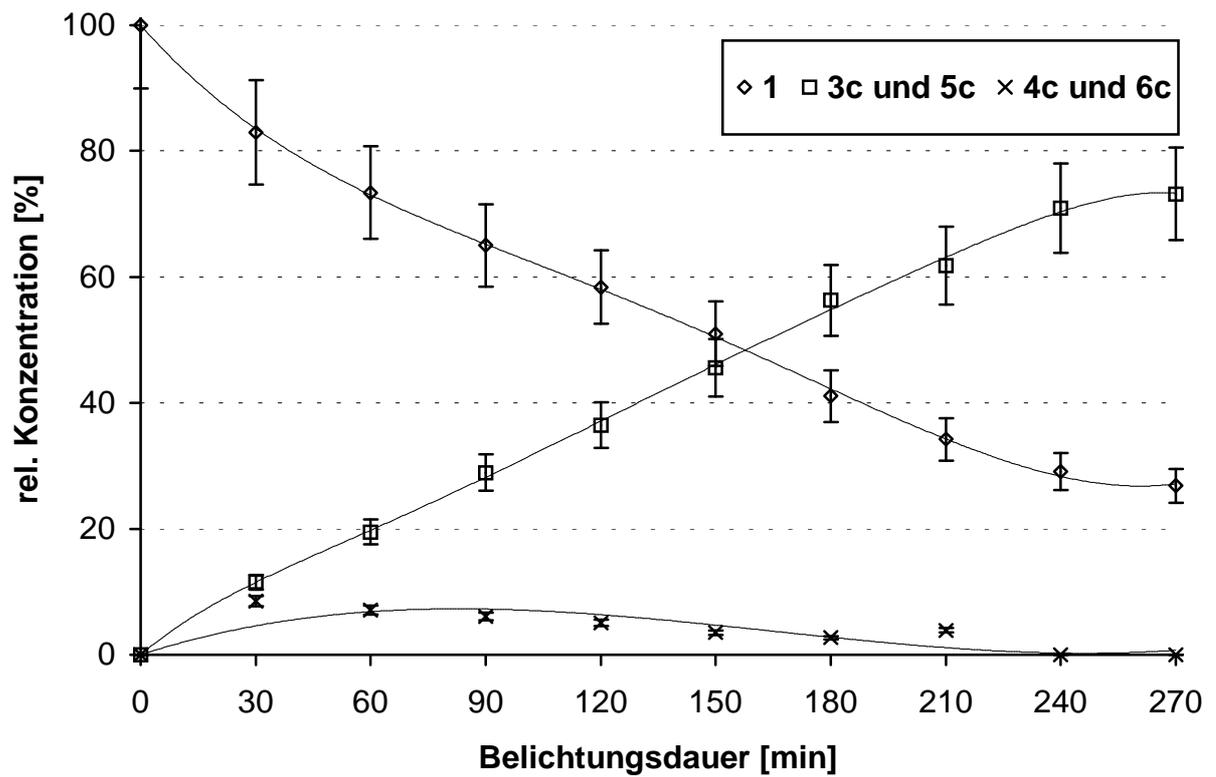
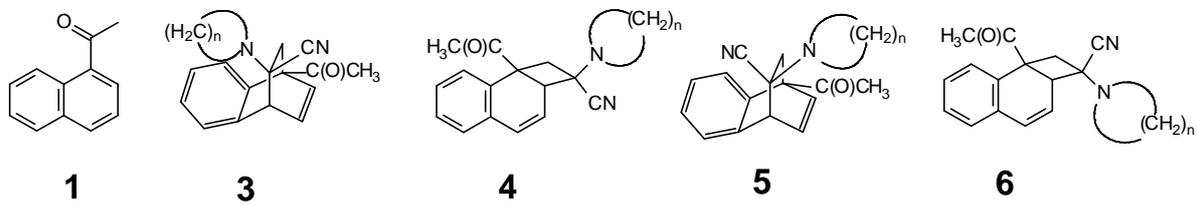


Abb. 3.12: Reaktionsverfolgung der Belichtung von 1-Acetylnaphthalin (**1**) und 2-(Hexamethylenimino)propennitril (**2d**) in Benzol-d₆, (hier: n = 6)

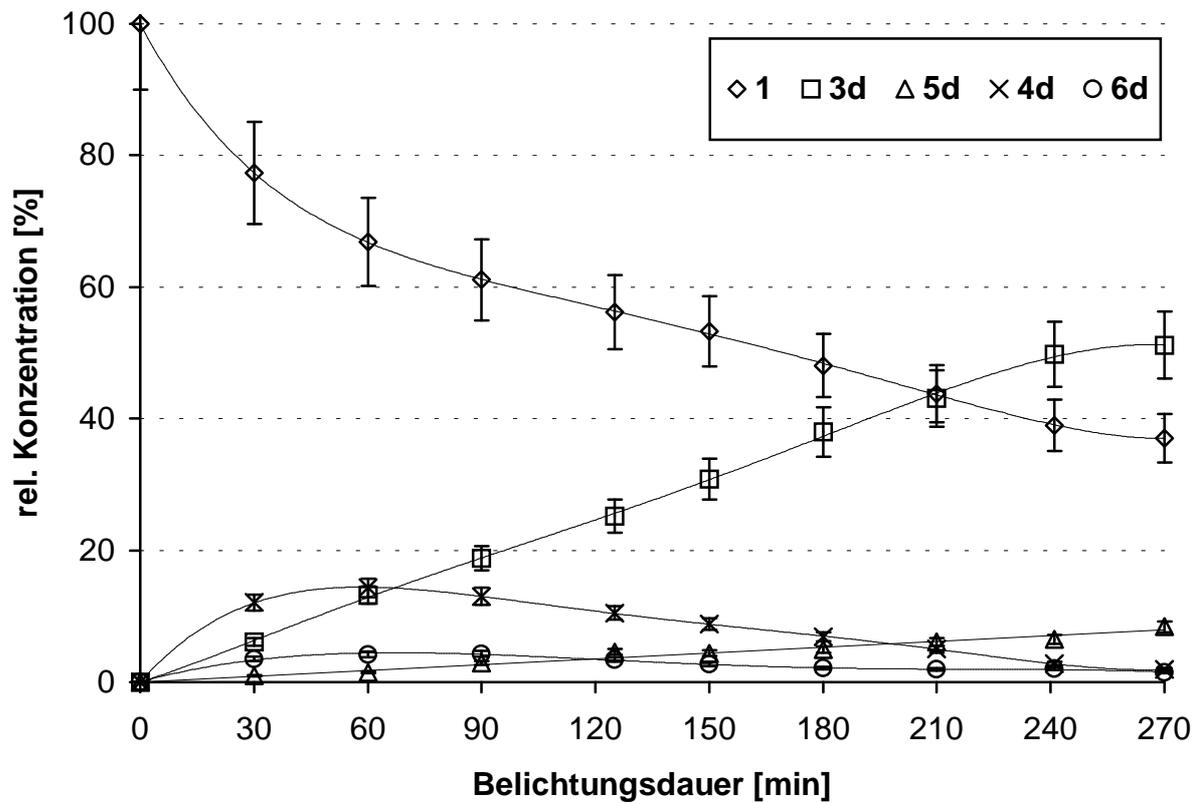
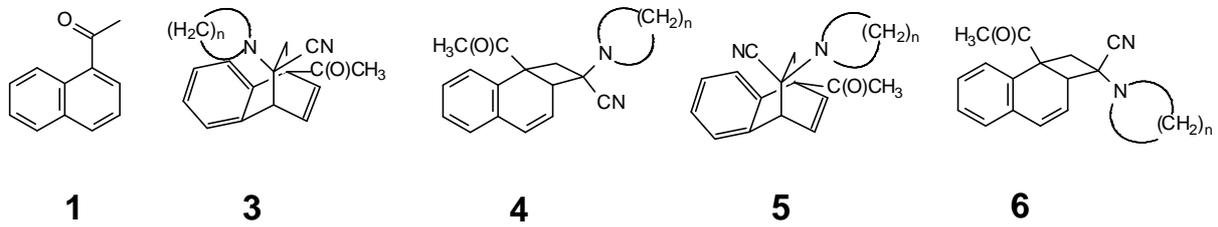
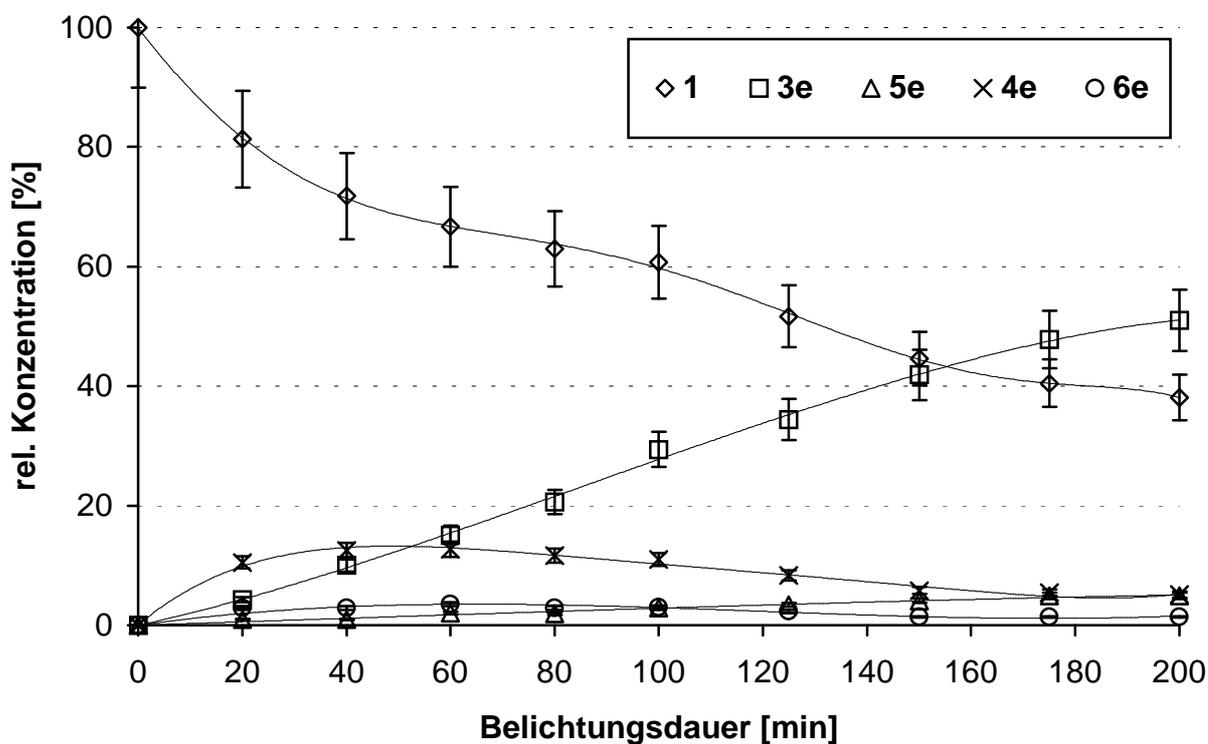
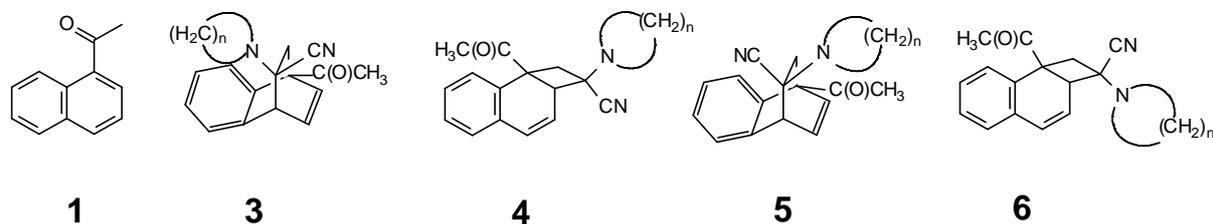


Abb. 3.13: Reaktionsverfolgung der Belichtung von 1-Acetylnaphthalin (**1**) und 2-(Heptamethylenimino)propennitril (**2e**) in Benzol-d₆, (hier: n = 7)



Bei allen Reaktionen laufen die $[2\pi+2\pi]$ - und die $[4\pi+2\pi]$ -Additionen nebeneinander ab. Während sich die Photo-Diels-Alder-Addukte **3b-e** und **5b-e** im Verlauf der Belichtung immer mehr anreichern, nehmen die Konzentrationen der Produkte **4b-e** und **6b-e** wieder ab. Die Graphen, die den Konzentrationsverlauf für diese letzteren Verbindungen in den obigen Abbildungen widerspiegeln, besitzen also Maxima. In der folgenden Tabelle sind diese Maxima zusammengefasst.

Tab. 3.13: Maxima der Verbindungen **4b-e** und **6b-e**

	4		6		4 + 6	
	c / %	t / min	c / %	t / min	c / %	t / min
b	15.0	50	3.3	40	17.7	45
c	-	-	-	-	8.5	30
d	14.5	60	4.5	68	18.8	62
e	13.0	50	3.5	65	16.2	60

Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Verbindungen **c** wurden für die Verbindungen **b**, **d** und **e** die Werte für **4** und **6** addiert, graphisch die Maxima ermittelt und in Tab. 3.13 aufgenommen. So lässt sich erkennen, dass die Maximalwerte um ca. 8-10% größer sind als für **4c** und **6c** und auch erst nach einer längeren Belichtungsdauer erreicht werden.

Auffällig ist außerdem, dass nur bei der Addition von 2-(1-Piperidiny)propennitril (**2c**) im Anfangsstadium der Belichtung die Photo-Diels-Alder-Reaktion vorrangig verläuft. In allen anderen Fällen sind die anfänglichen Konzentrationen der Verbindungen **4**, wenn auch bei 2-(1-Pyrrolidiny)propennitril (**2b**) nur in geringerem Maß, höher als die der Addukte **3**. Mit fortschreitender Belichtungsdauer nimmt die Bildung der Verbindungen **4** jedoch wieder ab bis schließlich nach Erreichen der Maxima der Abbau überwiegt.

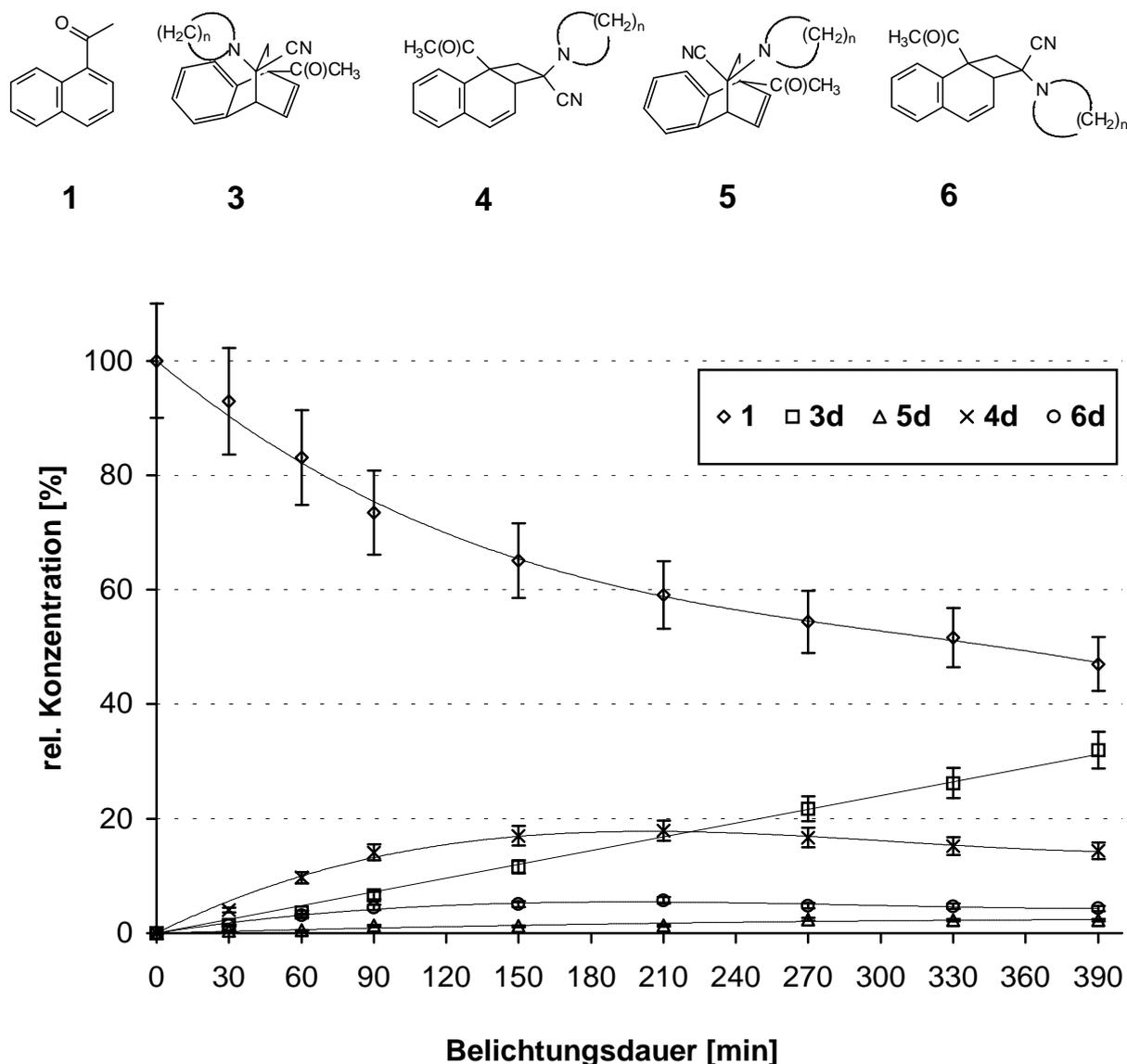
Für die in geringeren Mengen gebildeten entsprechenden Diastereomere **5b-e** und **6b-e** gelten analoge Verhältnisse.

3.2.2.2 Durchführung der Reaktionsverfolgungen in präparativem Maßstab

Äquimolare Mengen an **1** und **2d** wurden in Apparatur a) in Benzol als Lösungsmittel belichtet. In regelmäßigen Abständen wurden dann von der Belichtungslösung Proben entnommen und so schnell wie möglich ohne thermische Belastung im Vakuum bis zur Massekonstanz eingengt. Der Rückstand wurde in Benzol-d₆

aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen. Die so ermittelten relativen Konzentrationen wurden in einem Diagramm gegen die Belichtungsdauer aufgetragen (Abb. 3.14).

Abb. 3.14: Belichtung von 1-Acetylnaphthalin (**1**) und 2-(Hexamethylenimino)propennitril (**2d**) in Benzol, (hier: $n = 6$)



Vergleicht man den Verlauf dieser Reaktion mit der im analytischen Maßstab durchgeführten Belichtung, so ergeben sich für die Konzentrationen die gleichen Tendenzen. Die durch die $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition erhaltenen Produkte **4d** und **6d** durchlaufen eine maximale relative Konzentration und werden danach wieder abgebaut. Die Photo-Diels-Alder-Addition verläuft unter konstanter Zunahme der

Addukte **3d** und **5d**. Im Vergleich zu der im analytischen Ansatz durchgeführten Belichtung verläuft sie jedoch langsamer und die Maximalkonzentrationen werden erst zu einem späteren Zeitpunkt erreicht. Für **4d** liegt der relative Anteil mit 18% auch etwas höher als in der analytischen Durchführung. In Tab. 3.14 sind die Maxima für die Verbindungen **4d** und **6d** für beide Durchführungen gegenübergestellt.

Tab. 3.14: Relative prozentuale Konzentrationsmaxima von **4d** und **6d**

	4d		6d	
	c / %	t / min	c / %	t / min
präp.	18.0	205	5.5	195
anal.	14.5	60	4.5	68

3.3 Stabilitäten der Verbindungen 3

3.3.1 Thermische Stabilität der Verbindungen 3

Im Folgenden soll auf die Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Verbindungen **3** näher eingegangen werden. Schon während der Analyse mittels NMR-Spektroskopie war aufgefallen, dass die Substanzen leicht wieder in die Edukte zerfallen. Dieser Umstand konnte genutzt werden, um die Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie für den thermischen Zerfall zu bestimmen.

Für jede Verbindung wurden die Untersuchungen bei fünf verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Praktisch wurden dazu von jeder Verbindung **3** acht 0.1 molare Lösungen in Benzol-d₆ angesetzt. Pro Messreihe wurden dann in einem Thermostaten sieben Proben auf eine konstante Temperatur erhitzt. Die achte Probe bildete den Startpunkt für t=0 sec. In gleichmäßigen Abständen wurde jeweils eine wieder entnommen, in Eiswasser abgeschreckt und NMR-spektroskopisch vermessen. Anhand der Integrale wurde die Zusammensetzung der Lösungen bestimmt. In einem Diagramm wurde dann der natürliche dekadische Logarithmus

der noch vorhandenen Konzentrationen an **3** $\ln [c]$ gegen die Temperierungsdauer t [sec] aufgetragen. In allen Fällen lagen die Messpunkte auf Geraden, für die die Regressionsrechnungen Korrelationskoeffizienten zwischen 0.998 und 1.000 ergaben. In den Abb. 3.15-3.18 sind die entsprechenden Diagramme für die vier Verbindungen **3b-e** wiedergegeben. Für eine Reaktion 1. Ordnung ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante k_{zerf} aus der Steigung dieser Geraden nach der Gleichung 3.1:

$$\ln(c_t) = -k_{\text{zerf}} \cdot t$$

Gl. 3.1

c_t = Konzentration des Eduktes zur Zeit t

k_{zerf} = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei der untersuchten Temperatur T

Abb. 3.15: Thermolyse von **3b** in Benzol- d_6 bei fünf verschiedenen Temperaturen

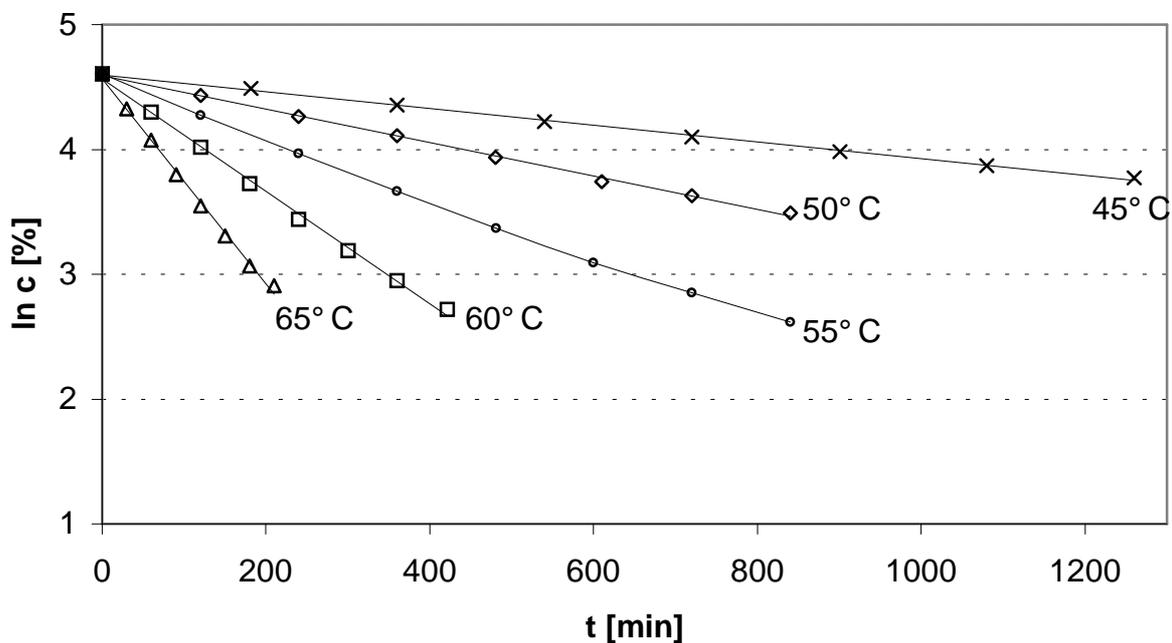


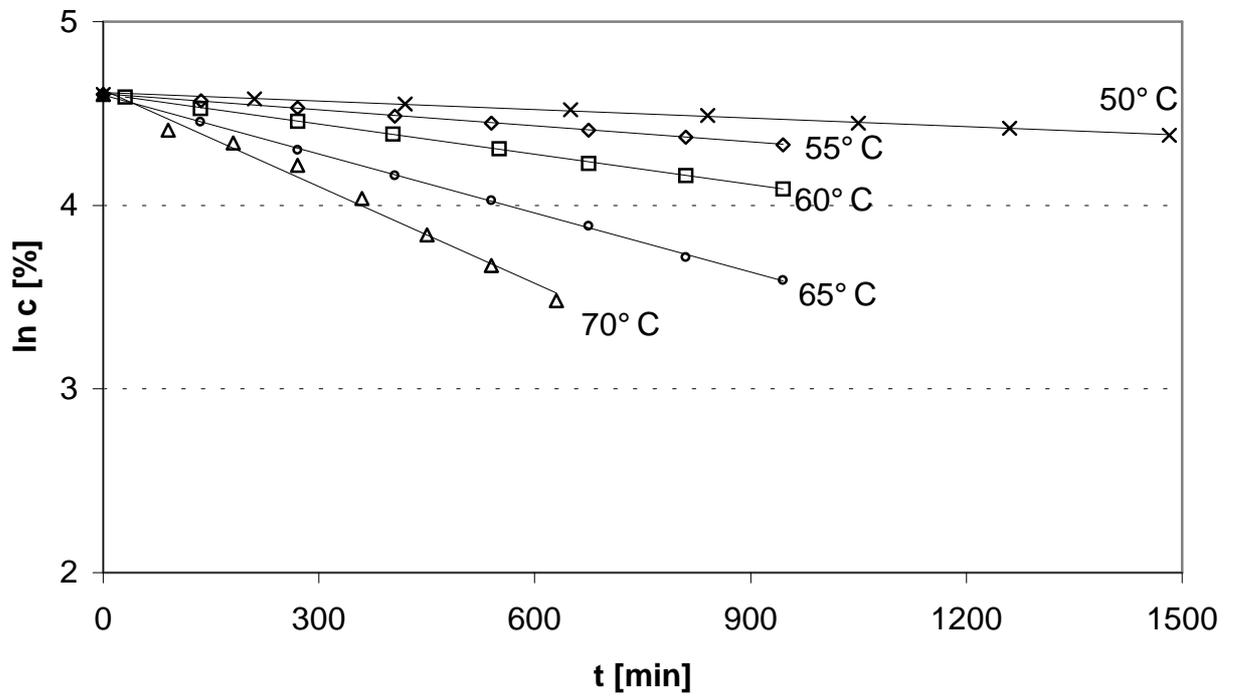
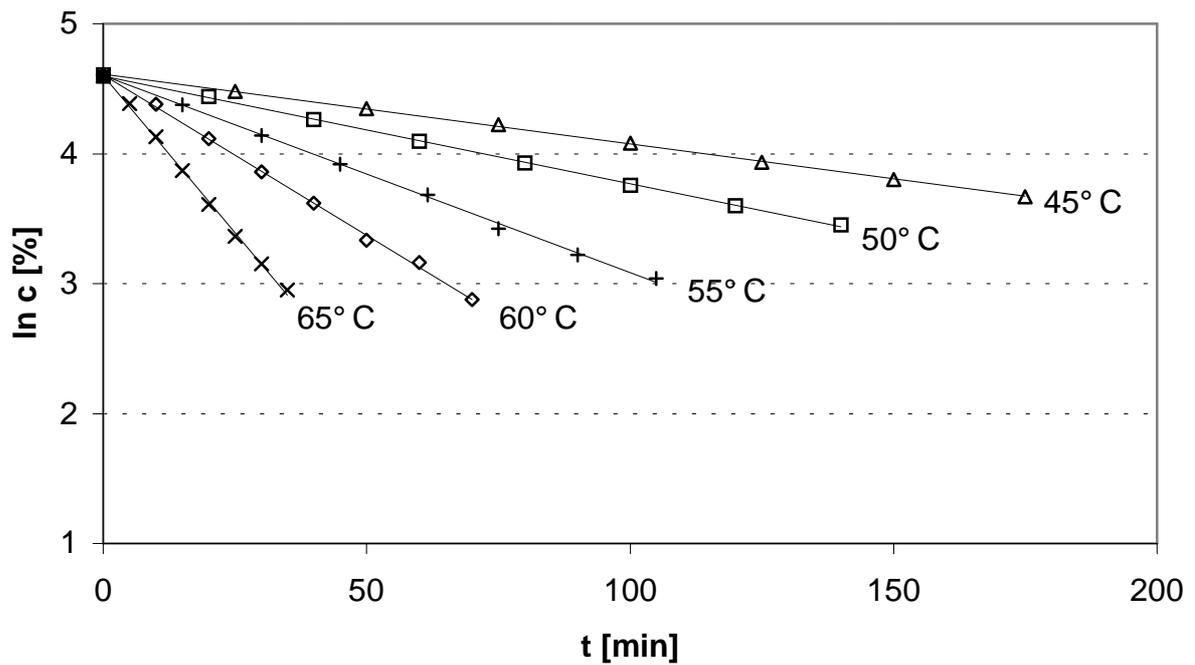
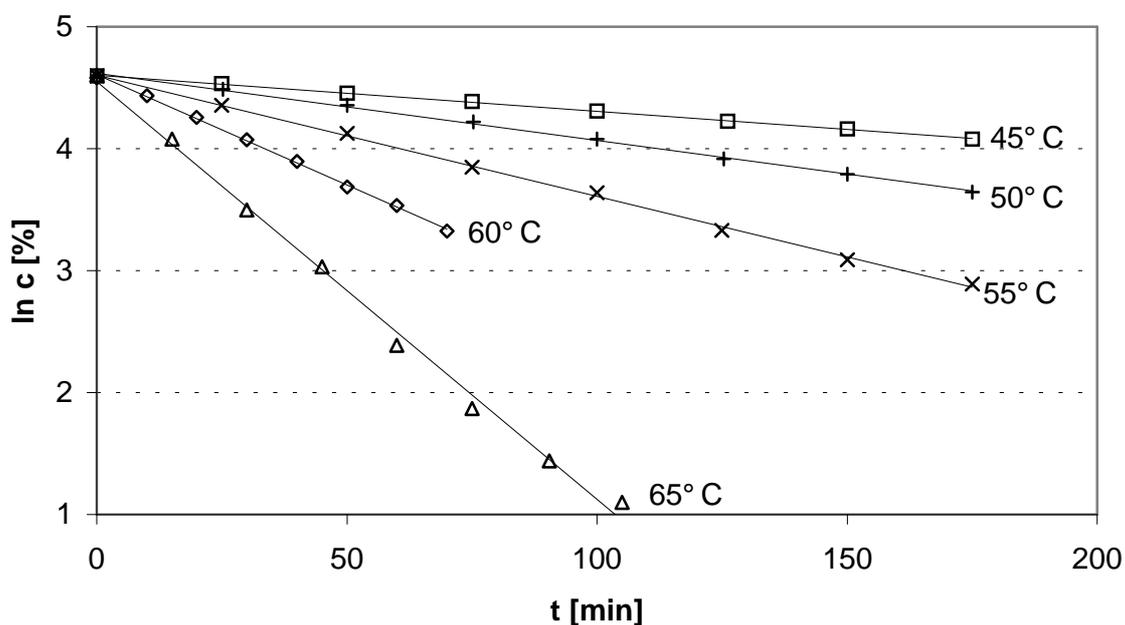
Abb. 3.16: Thermolyse von **3c** in Benzol-d₆ bei fünf verschiedenen Temperaturen**Abb. 3.17:** Thermolyse von **3d** in Benzol-d₆ bei fünf verschiedenen Temperaturen

Abb. 3.18: Thermolyse von **3e** in Benzol-d₆ bei fünf verschiedenen Temperaturen

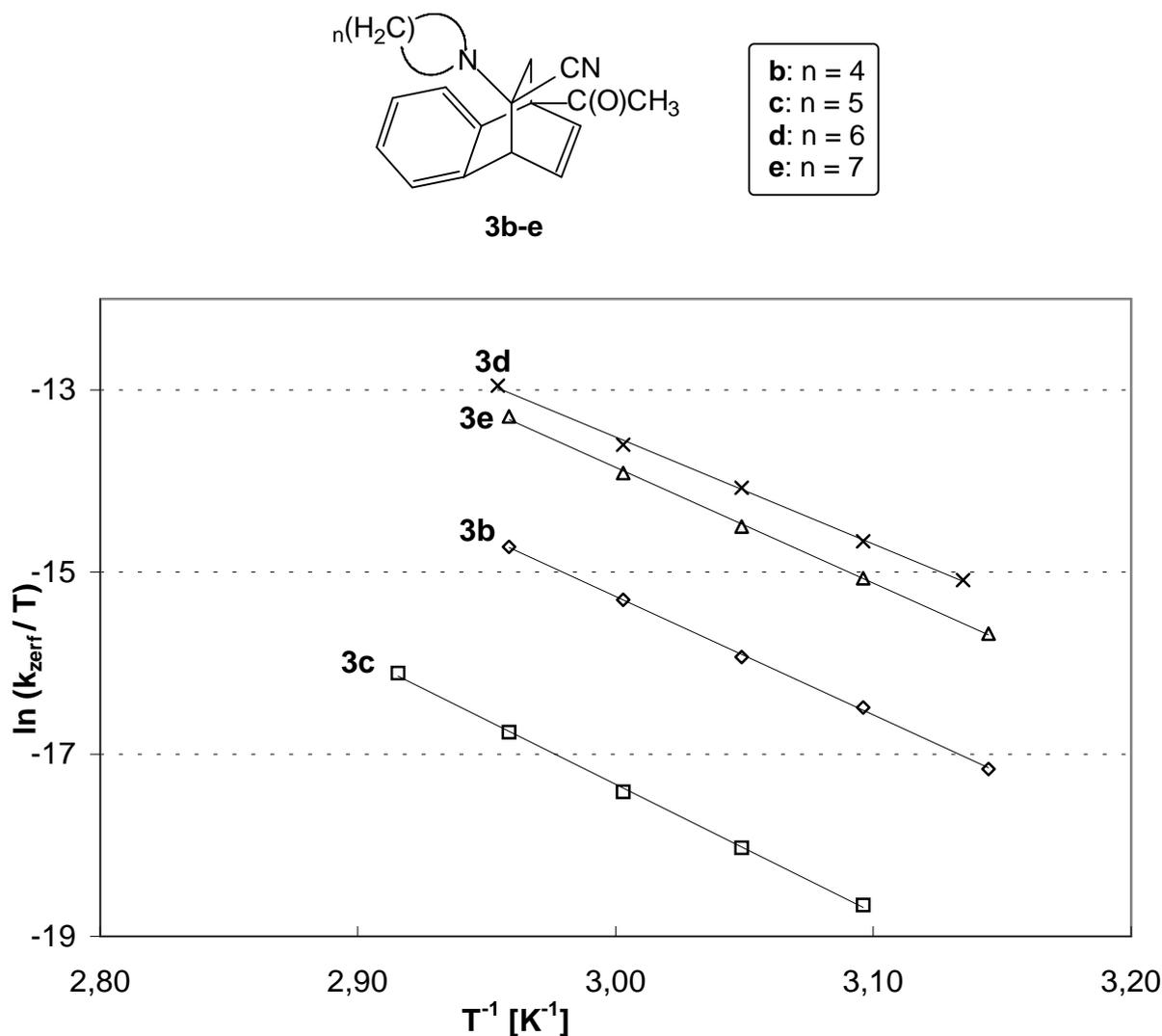
In Tab. 3.15 sind die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zusammengefasst.

Tab. 3.15: Geschwindigkeitskonstanten für den thermischen Zerfall von **3**

Temperatur °C / K	$k_{\text{zerf}} / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$			
	3b	3c	3d	3e
45 / 318	0.112±0.002	-	0.895±0.009	0.496±0.005
50 / 323	0.223±0.003	0.026±0.001	1.384±0.012	0.921±0.015
55 / 328	0.396±0.007	0.049±0.000	2.528±0.037	1.656±0.025
60 / 333	0.751±0.006	0.091±0.001	4.122±0.059	3.019±0.043
65 / 338	1.362±0.038	0.178±0.001	8.045±0.126	5.717±0.160
70 / 343	-	0.346±0.001	-	-

Trägt man diese Konstanten in einem weiteren Diagramm in Form von $\ln(k_{\text{zerf}} / T)$ gegen $1/T$ auf, so erhält man wiederum Geraden, wie in Abb. 3.19 wiedergegeben.

Abb. 3.19: Auftragung $\ln(k_{\text{zerf}} / T)$ gegen $1/T$ zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpie und -entropie für den thermischen Zerfall von **3b-e** in Benzol- d_6



Durch lineare Regression lassen sich die Steigung a und der Achsenabschnitt b der Geradengleichung Gl. 3.2 bestimmen, mit deren Hilfe sich nach der Gleichung von Eyring (Gl. 3.3) die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger (Gl. 3.4) und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger (Gl. 3.5) berechnen lassen.

$$\ln(k_{\text{zerf}} / T) = a \cdot 1/T + b$$

Gl. 3.2

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot [\ln(k_{\text{zerf}} / T) - \ln(k/h) + \Delta H^\ddagger / R \cdot 1/T] \quad \text{Gl. 3.3}$$

ΔH^\ddagger = Aktivierungsenthalpie

ΔS^\ddagger = Aktivierungsentropie

R = allgem. Gaskonstante

k = Boltzmannkonstante

h = Planck'sche Konstante

T = Temperatur / Kelvin

$$\Delta H^\ddagger = - a \cdot R \quad \text{Gl. 3.4}$$

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot (b - \ln(k/h)) \quad \text{Gl. 3.5}$$

In Tab. 3.16 sind die so ermittelten Aktivierungsparameter für die thermische Rückspaltung der Verbindungen **3b-e** in die Edukte **1** und **2b-e** zusammengefasst.

Tab. 3.16: Aktivierungsparameter für die thermische Rückspaltung von **3b-e** in Benzol-d₆

	3b	3c	3d	3e
$\Delta H^\ddagger / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	108.1±1.4	117.2±2.0	97.7±2.1	105.8±1.8
$\Delta S^\ddagger / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	-0.09±4.22	9.89±5.86	-16.74±6.48	4.70±5.35

Graphisch werden die thermischen Stabilitäten am anschaulichsten durch ein Diagramm dargestellt, in dem die Halbwertszeiten $t_{1/2}$ gegen die Thermolysetemperatur aufgetragen sind. Da es sich beim Zerfall um eine Reaktion erster Ordnung handelt, sind die Halbwertszeiten unabhängig von der Konzentration und umgekehrt proportional zur Geschwindigkeitskonstanten k_{zerf} (Gl. 3.6):

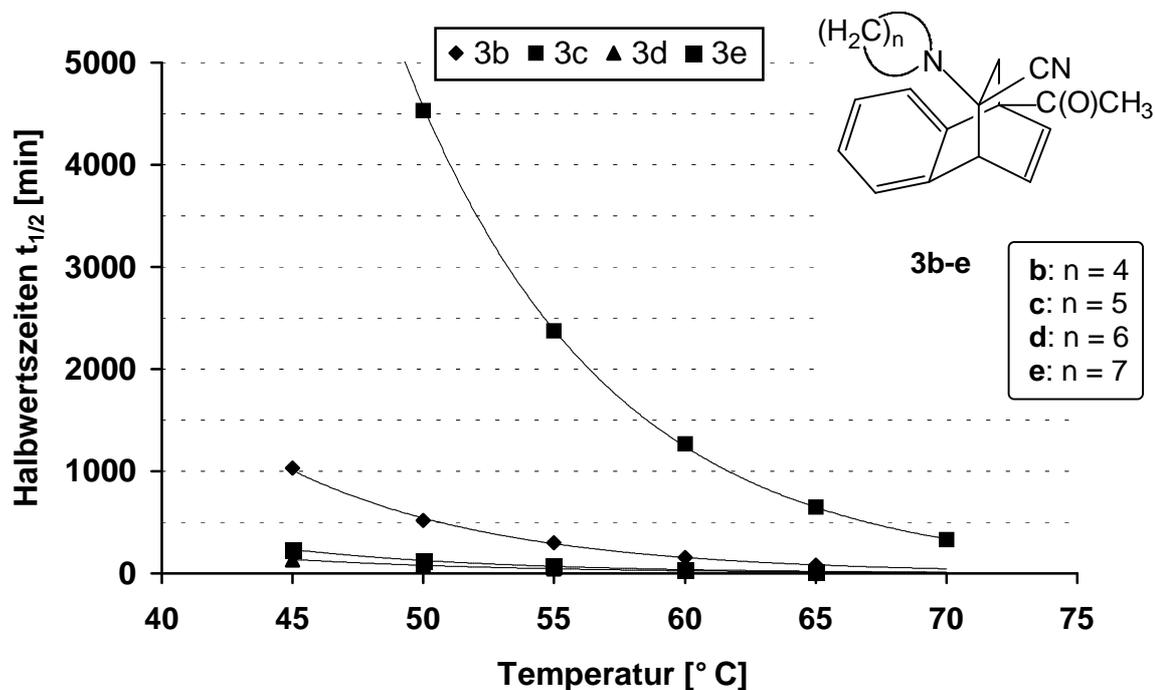
$$t_{1/2} = \ln 2 / k_{\text{zerf}} \quad \text{Gl. 3.6}$$

In Tab 3.17 sind für **3b-e** die so berechneten Halbwertszeiten $t_{1/2}$ zusammengefasst. Zur besseren Anschaulichkeit sind die Werte in Minuten und nicht in Sekunden angegeben.

Tab 3.17: Halbwertszeiten für die thermische Rückspaltung von **3b-e** in **1** und **2b-e** in Benzol- d_6

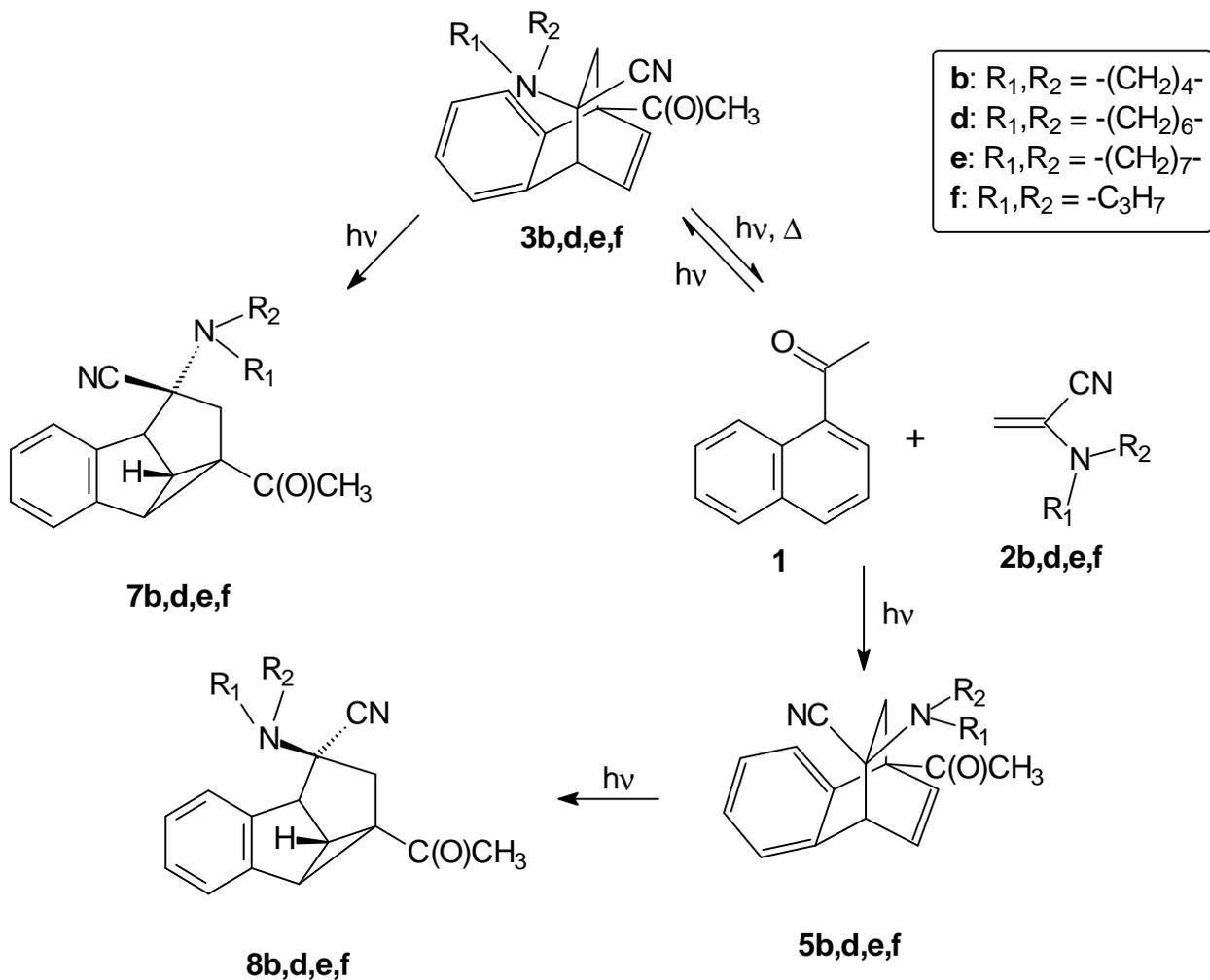
Temperatur ° C / K	Halbwertszeiten $t_{1/2}$ [min]			
	3b	3c	3d	3e
45 / 318	1029	-	129	233
50 / 323	516	4531	83	125
55 / 328	302	2375	46	70
60 / 333	154	1267	28	38
65 / 338	84	648	14	20
70 / 343	-	334	-	-

Abb. 4.3: Halbwertszeiten für die thermische Rückspaltung von **3b-e** in **1** und **2b-e** in Benzol- d_6 aufgetragen gegen die Thermolysetemperaturen

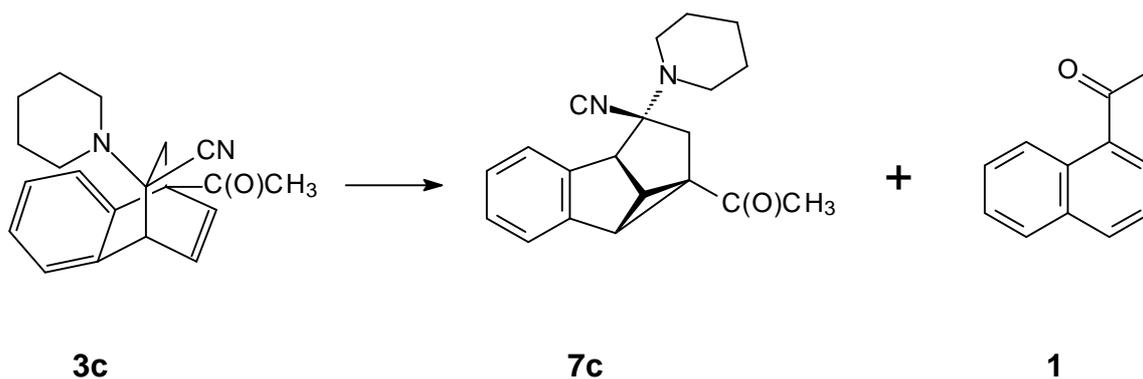


3.3.2 Photochemische Stabilität der Verbindungen 3

Löst man die Produkte **3b-e** in Acetonitril und bestrahlt diese in einer Argon-atmosphäre mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm, so lassen sich im NMR-Spektrum des eingeeengten Belichtungsansatzes im Fall **3b**, **d** und **e** Signale für zwei neue Verbindungen erkennen. Neben den neu auftretenden Signalen finden sich auch welche für die Retro-Diels-Alder-Spaltprodukte **1** und **2b**, **d** und **e** sowie die Diastereomere **5b**, **d** und **e**. Diese Vielfalt an Produkten entspricht dem Ergebnis, das Ixkes [24] bei seiner Belichtung von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-9-dipropylamino-1,4-dihydro-1,4-ethano-naphthalin-9-carbonitril **3f**, einem Analogon zu **3b-e** mit acyclischem Amindonor, erhalten hatte. Er ordnete die neuen Signale den Produkten zu, die durch eine Di- π -methan-Umlagerung entstanden waren und eine Semibullvalen-analoge Struktur aufweisen.

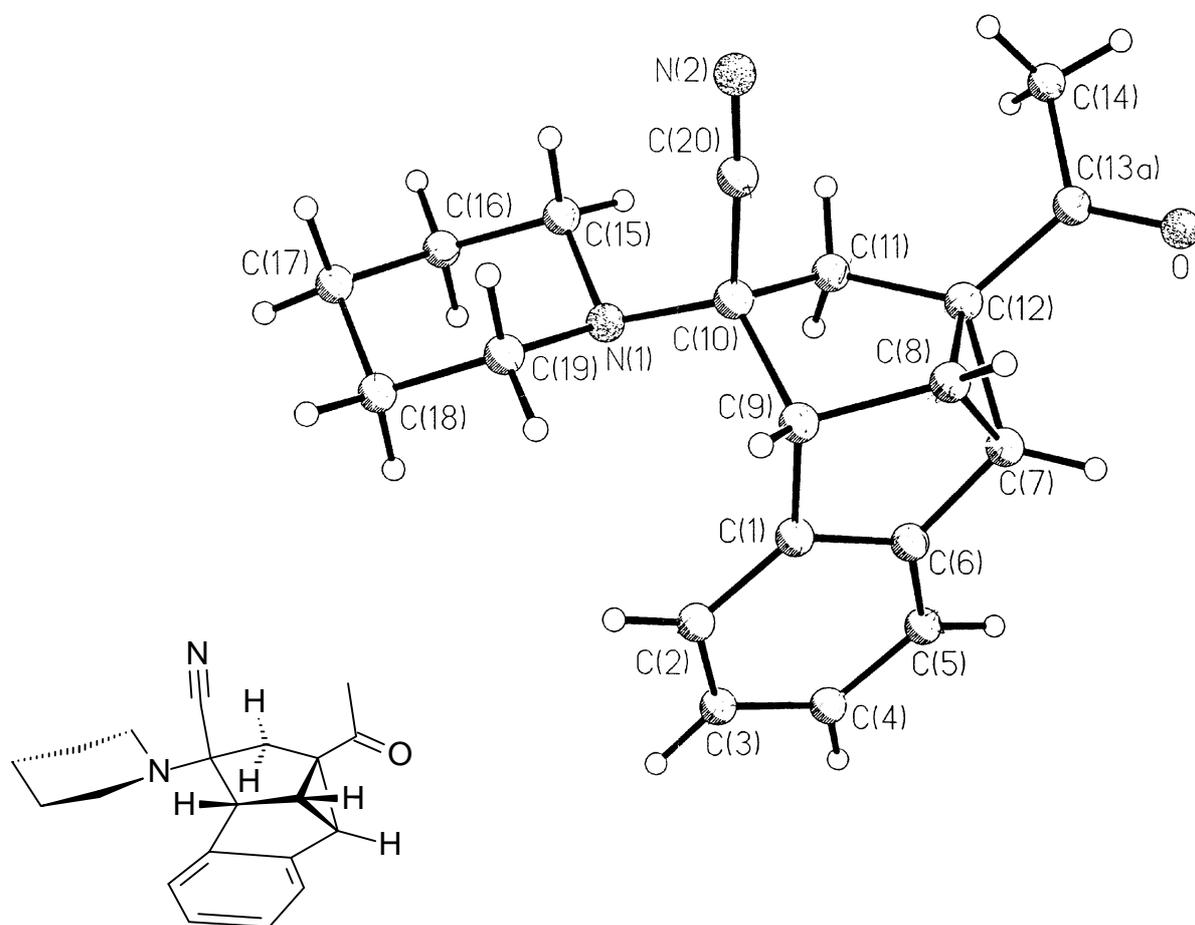


Für Verbindung **3c** wird ein unterschiedliches Produktbild beobachtet. Genau wie bei *Memarians* [11] Belichtung von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1Acetyl-9-morpholino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **3a** werden nach einer Belichtungsdauer von 620 Minuten im aufgearbeiteten Ansatz Signale für nur eine neue Verbindung neben **1** und Zersetzungsprodukte von **2c** detektiert. Dieser weitaus einfachere Verlauf ermöglichte es, das Produkt **7c** zu isolieren und zu charakterisieren.

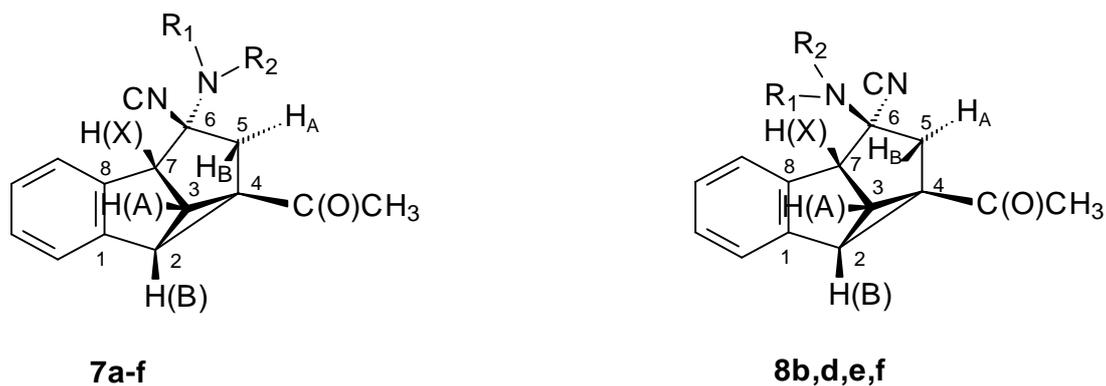


Es konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, so dass die Struktur zweifelsfrei geklärt werden konnte (Abb. 3.21). Es handelt sich tatsächlich um ein Semibullvalenderivat, ein Benzodihydrosemibullvalen, in dem die captodativen Substituenten an C-6 wiederzufinden sind. Der cyclische Amindonor steht in *endo*-Position zum Benzylrest. Die Verbindung selbst kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten. Die Gitterkonstanten betragen $a = 16.764(3) \text{ \AA}$, $b = 9.432(1) \text{ \AA}$, $c = 10.497(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 103.25(1)^\circ$. Weitere Einzelheiten sind in den Tab. 8.1.4.1-8.1.4.5 im Anhang angegeben.

Abb. 3.21: Molekülstruktur von **7c** im Kristall (Bezifferung der Atome entspricht nicht der systematischen Bezifferung)



Durch Vergleich der NMR-Daten dieser Verbindung und der von *Memarian* [11] und *Ixkes* [24] angegebenen Werte mit den in den Fällen **3b**, **d** und **e** neu auftretenden Signalen konnten diese den jeweiligen Umlagerungsprodukten zugeordnet werden. Die strukturelevanten Daten der Acetylgruppe und der beiden ABX-Systeme sind in Tab. 3.18 zusammengefasst.



a: $R_1, R_2 = -(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$

c: $R_1, R_2 = -(CH_2)_5-$

e: $R_1, R_2 = -(CH_2)_7-$

b: $R_1, R_2 = -(CH_2)_4-$

d: $R_1, R_2 = -(CH_2)_6-$

f: $R_1, R_2 = C_3H_7$

Tab. 3.18: 300 MHz-¹H-NMR-Daten der Acetylgruppe und der ABX-Systeme der Verbindungen **7a-f**, **8b** und **8d-f**

Verb. [Lit.]	5-H _A	5-H _B	7-H(X)	² J _{AB}	⁴ J _{AX}	CH ₃	3- H(A)	2- H(B)	³ J _{AB}	³ J _{AX}
7b	2.83*	1.34	3.91	13.62	2.09	2.22	3.48*	3.34*	6.71	4.88
7c	2.91	1.24	4.05	13.49	2.07	2.20	3.46	3.33	6.69	4.98
7d	2.95	1.29*	4.03	13.45	2.19	2.19	3.44	3.31*	6.70	4.98
7e	2.92	1.38*	4.07	13.52	2.07	2.20	3.44*	3.32*	6.71	4.95
7f [24]	2.88	1.29	4.05	13.33	1.74	2.19	3.38	3.28	6.35	4.86
7a [11]	2.92	1.26	4.03	13.40	2.10	2.19	3.50	3.34	6.70	4.60
8b	2.93	1.40	3.84*	14.42	2.62	2.13	3.48*	3.34*	-	-
8d	2.98	1.32*	3.96	14.61	2.92	2.10	-	-	-	4.48
8e	3.04	1.28*	3.97	14.83	2.93	2.08	3.42*	3.29*	7.82	4.94
8f [24]	2.93	1.35	3.87	14.60	2.97	2.08	3.42	3.32	6.85	4.39

Die mit * gekennzeichneten Werte stammen von teilweise überlagerten Signalen. Ein Minus (-) bedeutet, dass die Werte wegen Signalüberlagerung nicht ermittelt werden konnten.

Der Austausch der Substituenten an C-6 von **7** nach **8** bewirkt für das 5-H_A und für 5-H_B (Ausnahme: 8-Ring) einen Tieffeldshift, für 7-H(X) und für die Methylprotonen der Acetylgruppe einen Hochfeldshift. Für die AB-Protonen des zweiten ABX-Systems (3-H / 2-H) werden die Veränderungen uneinheitlicher. Sie liegen räumlich weiter entfernt von C-6. Folglich ist der Einfluss des Substituentenaustausches geringer, was dazu führt, dass die Signale im Spektrum dichter beieinander liegen bzw. sich überlagern und dadurch schwieriger auszuwerten sind.

Die relativen Ausbeuten in Prozent für die photochemisch induzierten Umlagerungen der Verbindungen **3b**, **d** und **e** sind in Tab. 3.19 zusammengefasst.

Tab. 3.19: Relative Ausbeuten der einzelnen Komponenten im Photolysegemisch der Verbindungen **3b**, **d** und **e** in Prozent

	3b [%]	3d [%]	3e [%]
1	8.9	22.6	25.4
3	7.9	4.8	2.2
5	6.2	4.1	1.7
2	3.1	14.8	12.2
7	58.4	39.0	40.0
8	15.6	14.8	18.5

Auffallend ist für die beiden Verbindungen **3b** und **3d**, die einheitlich 150 Minuten belichtet worden sind, die prozentuale Produktverteilung. Der Umsatz für die Verbindung **3b** ist geringfügig niedriger als für **3d**. Es entsteht aber eine bedeutend größere Menge an entsprechendem Dihydrosemibullvalen **7b** und eine bedeutend kleinere Menge an 1-Acetylnaphthalin (**1**) und Olefin **2b**. Dieses weist auf eine größere Stabilität der Verbindung **3b** hin. Die Umlagerung verläuft viel effektiver als bei **3d**. Hier tritt die konkurrierende Retro-Diels-Alder-Reaktion, d.h. die Spaltung von **3d** in **1** und **2d**, viel stärker in den Vordergrund als bei Verbindung **3b**.

Die Anteile der jeweiligen Diastereomeren **5b** und **d** bzw. seinem entsprechenden Dihydrosemibullvalen **8b** und **d** sind für beide Verbindungen ungefähr gleich, was auf einen analogen Reaktionsablauf hindeutet.

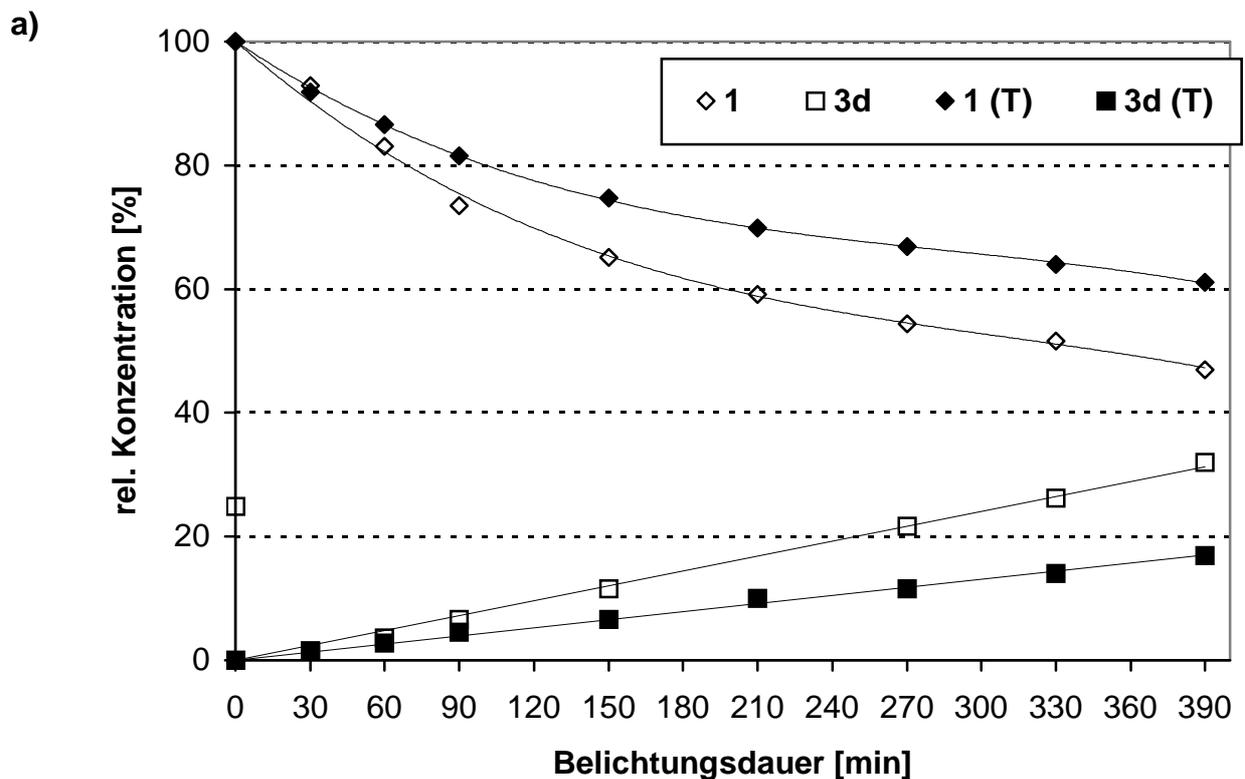
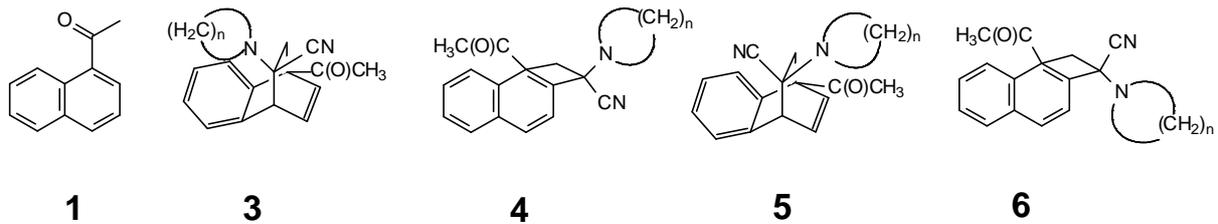
3.3.3 Untersuchungen zum angeregten Zustand der Cycloadditionen

Memarian [11] hat im Rahmen seiner Untersuchungen Experimente zur Bestimmung des reagierenden angeregten Zustandes des 1-Acetylnaphthalins (**1**) durchgeführt. Er konnte nachweisen, dass bei der Belichtung von **1** und 2-(1-Morpholino)propennitril (**2a**) in Anwesenheit des Triplettlöschers 3,3,4,4-Tetramethyl-3,4-dihydrodiazetindioxid (TMDD) die Bildung des Photo-Diels-Alder-Addukt **3a** unterdrückt wird. Es lag also nahe, äquivalente Untersuchungen mit den hier verwendeten Systemen durchzuführen. Dazu wurden analog zu *Memarian* [11] Lösungen von 1-Acetylnaphthalin (**1**) und 2-(Hexamethylenimino)propennitril (**2d**) im Mol.-Verhältnis 1:2 in Benzol angesetzt, unterschiedliche Konzentrationen an TMDD zugegeben und in einer Karussellapparatur zwei Stunden belichtet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Chloroform-d aufgenommen, NMR-spektroskopisch vermessen und die relativen prozentualen Ausbeuten der einzelnen Komponenten bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten aber keinen einheitlichen Trend, so dass eine konkrete Aussage über den Anregungszustand des 1-Acetylnaphthalins (**1**) nicht gemacht werden konnte. Auch die Variation des Olefins **2**, des Lösungsmittels bzw. der Übergang von der Karussellapparatur auf die Belichtung direkt in NMR-Röhrchen waren nicht erfolgreich. Als letzte Möglichkeit wurde dann eine Reaktionsverfolgung in präparativen Maßstab genauso wie in Kap. 3.2.2.2 beschrieben, nur unter Zugabe von TMDD durchgeführt. Die zugesetzte Menge reicht bei einer Lebensdauer von $2 \cdot 10^{-6}$ s für das Triplett T_1 von **1** aus, das angeregte Triplett fast vollständig zu löschen [39]. In Abb. 3.22 sind die ermittelten relativen Konzentrationen denen gegenübergestellt, die ohne Zugabe von TMDD erhalten wurden. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Ergebnisse auf zwei Diagramme aufgeteilt. Die ausgefüllten Symbole stehen dabei für die Verbindungen, die bei der Belichtung in Anwesenheit des Löschers ermittelt wurden.

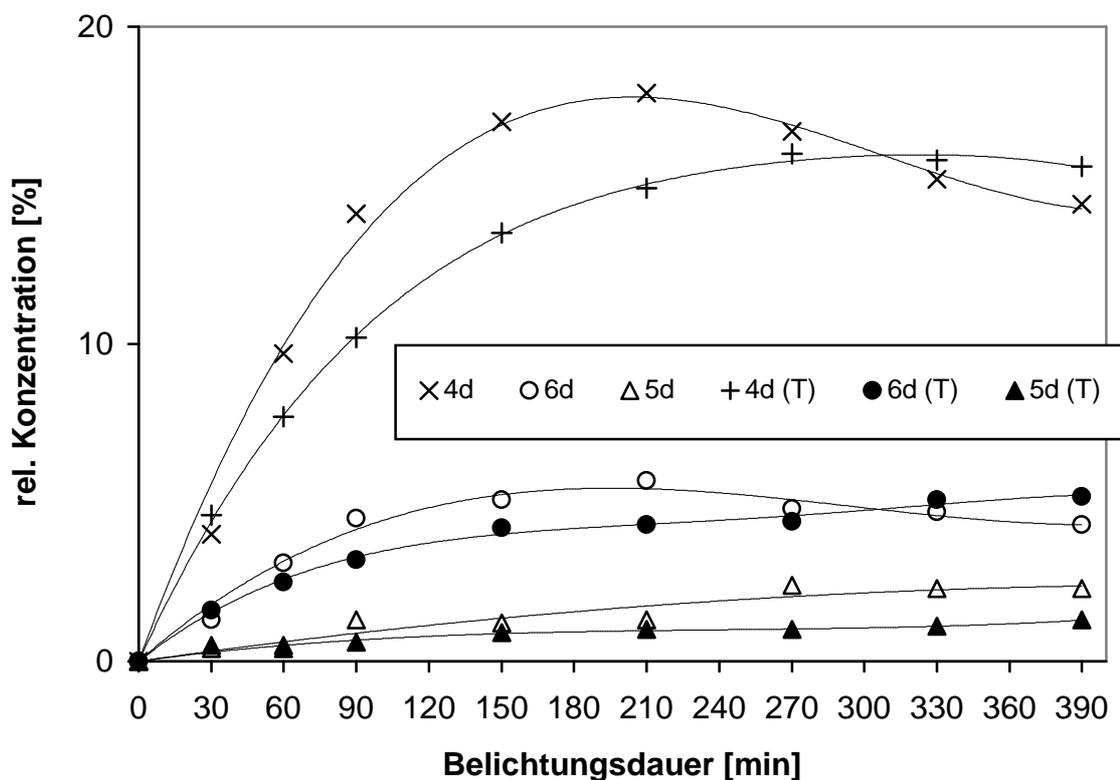
Abb. 3.22: Belichtung von 1-Acetylnaphthalin (**1**) und 2-(Hexamethylenimino)-propennitril (**2d**) in An- (gefüllte Symbole) bzw. Abwesenheit (nicht gefüllte Symbole) von TMDD (hier: $n = 6$):

a) Vergleich der relativen Konzentrationen von **1** und **3d**

b) Vergleich der relativen Konzentrationen von **4d**, **5d** und **6d**



b)



Wie man in Abb. 3.22 a) sieht, nimmt der Umsatz an **1** in Anwesenheit des Löschers ab. Nach der gleichen Belichtungszeit ist die Konzentration an **1** im Fall der Anwesenheit des TMDD höher als ohne Zugabe des Löschers. Die erhöhte Konzentration an **1** bewirkt, dass die photochemisch labile Verbindung **4d** abgeschirmt wird. Das Konzentrationsmaximum tritt erst nach längerer Belichtungsdauer auf. Insgesamt wird **4d** auch nur in etwas geringerem Ausmaß gebildet. Für **6d** lassen sich keine konkreten Aussagen treffen. Bei der Belichtung mit TMDD zeigt der Graph kein Maximum. Nach einer Anfangsphase von ca. 150 Minuten scheint die Konzentration stetig zuzunehmen. Es kann aber auch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass die maximale Konzentration gegen Ende der Belichtung noch nicht erreicht wurde. Bei den Photo-Diels-Alder-Addukten **3d** und **5d** ist die Tendenz eindeutig. Beide Verbindungen werden in deutlichem Ausmaß (ca. die Hälfte) in geringerer Konzentration gebildet.