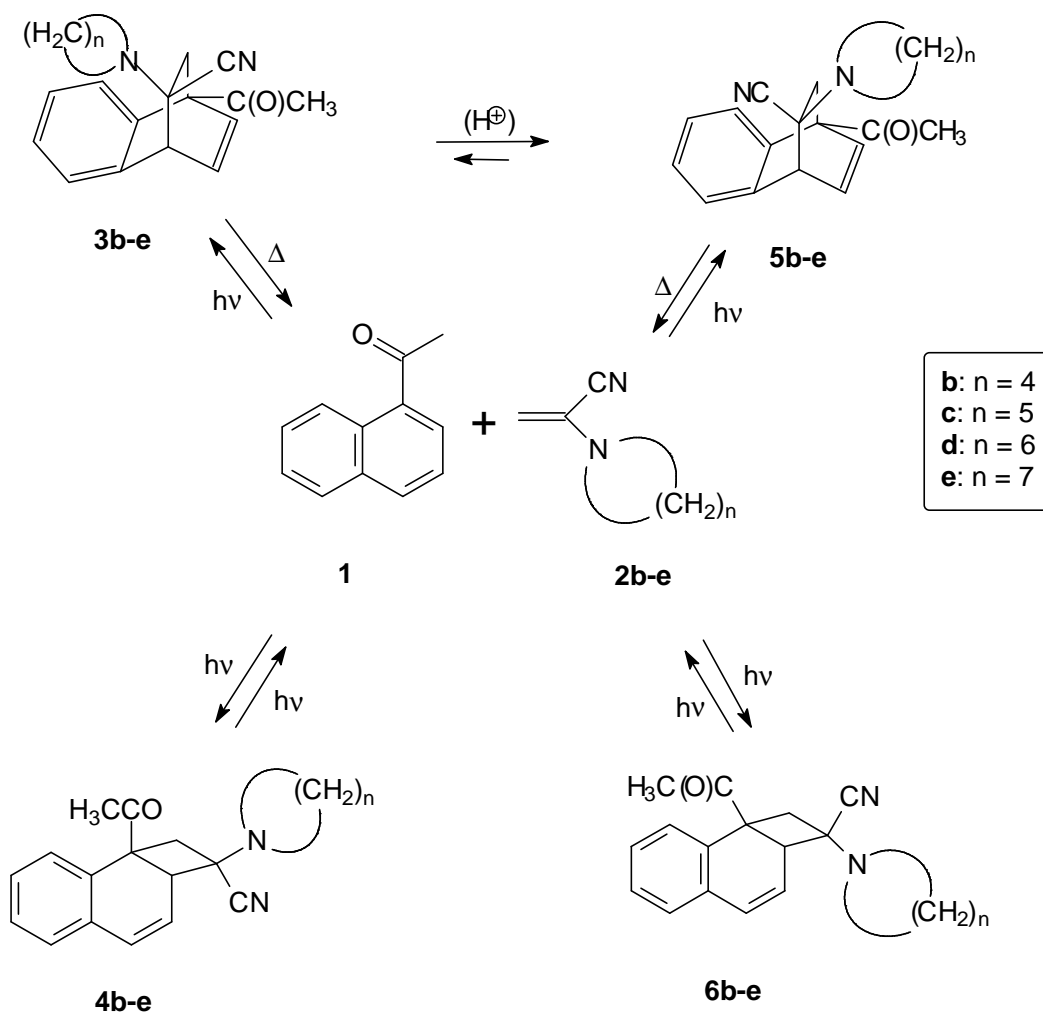


4. Diskussion und Bewertung der Ergebnisse

Aufbauend auf den Beobachtungen von *Memarian* [11], *Pies* [12] und *Erian* [13] wurden in dieser Arbeit die photochemisch induzierten Reaktionen von 1-Acetylnaphthalin (**1**) mit den c,d-substituierten Olefinen 2-(1-Pyrrolidinyl)propennitril (**2b**), 2-(1-Piperidinyl)propennitril (**2c**), 2-(Hexamethylenimino)propennitril (**2d**) und 2-(Heptamethylenimino)propennitril (**2e**) näher untersucht.

4.1 Verlauf der Reaktionen

Analog zu den Befunden von *Pies* [12] und *Erian* [13] werden bei der Belichtung von **1** in Anwesenheit eines der Olefine **2b-e** in allen vier Fällen als Hauptprodukte in einer Photo-Diels-Alder-Addition die *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-cycloamino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitrile **3b-e**, also mit *endo*-ständigem Donor-substituenten, gebildet. Zusätzlich entstehen als Nebenprodukte die von *Pies* [12] und *Erian* [13] nicht beschriebenen C-9-Epimeren *rel*-(1*R*,4*R*,9*S*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-cycloamino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitrile **5b-e** (Donor-Substituent *exo*) sowie die in einer $[2\pi+2\pi]$ -Addition gebildeten Verbindungen *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-2-cycloaminocyclobuta[a]naphthalin-2-carbonitrile **4b-e** (Donor-Substituent *exo*) und *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-2-cycloaminocyclobuta[a]naphthalin-2-carbonitrile **6b-e** (Donor-Substituent *endo*). Die Produkte **5b-e** wurden jedoch von den genannten Autoren nicht als direkte Photolyseprodukte, sondern in den in Chloroform-d aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren von **3b-e** detektiert, stellen möglicherweise also Artefakte dar. Im Fall der Reaktionen von **1** mit den Olefinen **2b** bzw. **2d** fanden sie aber die beiden Nebenprodukte **4b** bzw. **4d**, nicht jedoch die Verbindungen **4c**, **4e** und **6b-e**. Möglicherweise liegt die Ursache hierfür in den teilweise sehr geringen Mengen, in denen diese Produkte gebildet werden. Da **4b-e** und **6b-e** auch nur am Anfang der Belichtung in etwas größeren Mengen vorliegen, ist auch nur zu diesem Zeitpunkt eine Detektion wahrscheinlich.

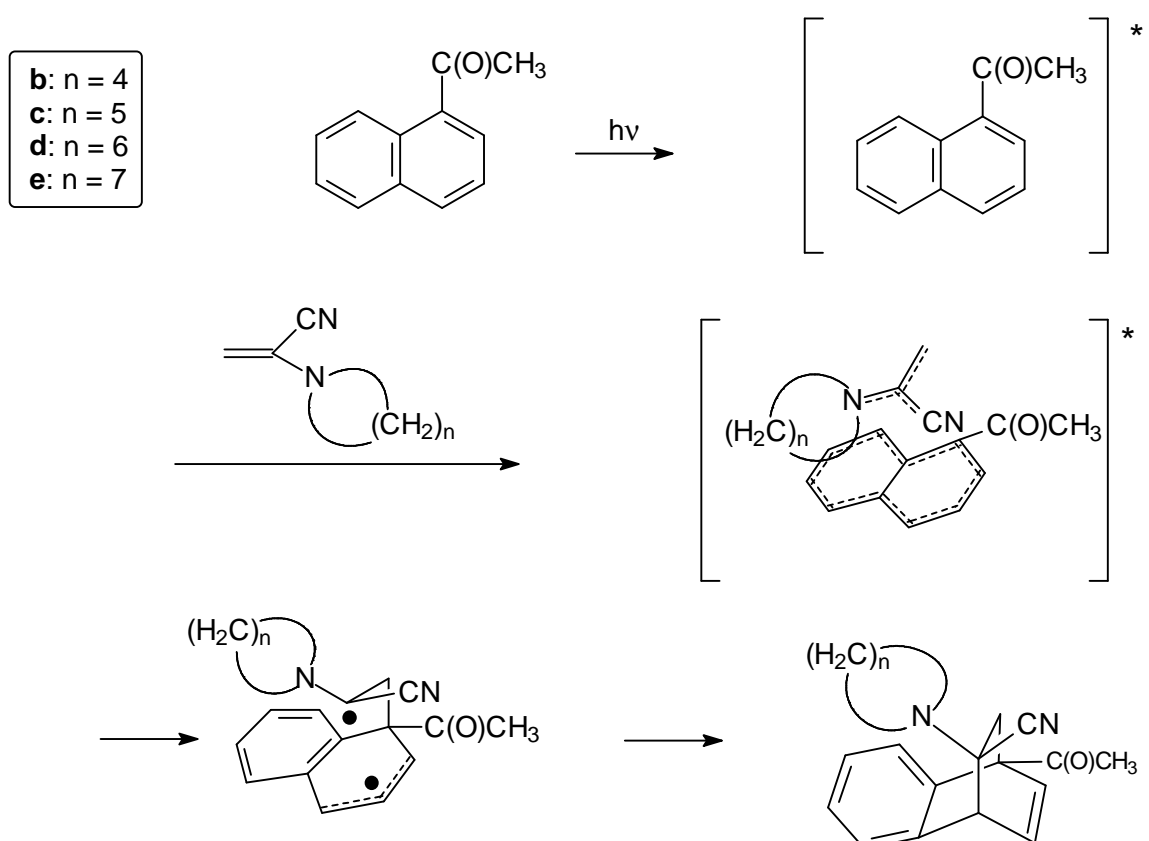


Durch ausführliche Reaktionsverfolgungen in präparativem bzw. analytischem Maßstab (Kap. 3.2.2) konnte gezeigt werden, dass alle vier Typen von Verbindungen unabhängig voneinander entstehen. Die $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddukte **4b-e** und **6b-e** sind aufgrund des Styryl-Chromophors photochemisch instabil und zerfallen mit abnehmender Konzentration von **1** wieder in die Edukte, wenn die Lichtschutzwirkung von **1** nachlässt. Durch die erneute Anregung und Reaktion von **1** reichern sich die Photo-Diels-Alder-Produkte **3b-e** und **5b-e** in der Belichtungslösung an, bis letztendlich nur noch **3b-e** isoliert werden können. Durch die Dauer der Belichtung lässt sich also das Produktspektrum beeinflussen.

Unterschiede zeigten die beiden Methoden hauptsächlich im Umsatz. Bei gleicher Belichtungsdauer verlief die Reaktion im analytischen Maßstab schneller als im präparativen Ansatz, so dass die maximalen Konzentrationen von **4b-e** und **6b-e** schon nach kürzeren Belichtungszeiten erreicht wurden. Bei den prozentualen Ausbeuten liegen nur geringe Abweichungen vor.

4.2 Betrachtungen zum Mechanismus und zu den Selektivitäten der Reaktion

Die Photo-Diels-Alder-Addition ist nach den Regeln von Woodward und Hoffmann [37] spinverboten. Während unter thermischen Bedingungen die Addition konzertiert verläuft, wird für die photochemische Variante ein nichtkonzertierter, also stufenweiser Verlauf angenommen. Dieser sieht so aus, dass im ersten Schritt eine Komponente photochemisch angeregt wird. Günstig ist, wenn dadurch der niedrigste angeregte Triplettzustand von π,π^* -Konfiguration erreicht werden kann. Mit einem adäquaten Reaktionspartner kann ein Exciplex gebildet werden. Im weiteren Verlauf bildet sich dann durch die Knüpfung der ersten Bindung ein Biradikal, das entweder zum Produkt abreagieren oder bei ungünstigen Bedingungen wieder in die Edukte zerfallen kann.



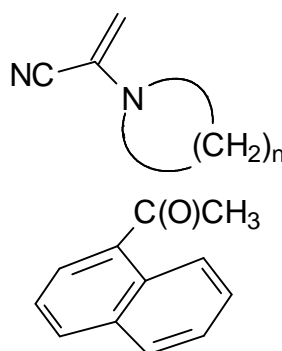
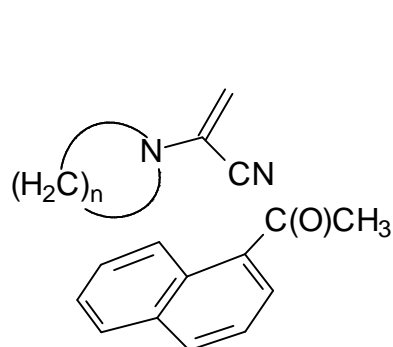
Eine Selektion bezüglich der Produkte ist in Analogie zu den Arbeiten von Scharf und Mitarbeitern [38] an zwei Stellen möglich, wobei die erste (a) entropie- und die zweite (b) enthalpiebestimmt ist:

a) Selektion im Bereich der Annäherung und der Exciplexbildung.

Beide Reaktanden, sowohl die c,d-Olefine **2b-e** als auch das Keton **1**, haben enantiotope Seiten. In Abb. 4.1 sind die möglichen Orientierungen für die Annäherung wiedergegeben.

Abb. 4.1: Mögliche Orientierungen für die Annäherung der Reaktanden 1-Acetylnaphthalin (**1**) und der c,d-Olefine **2b-e**

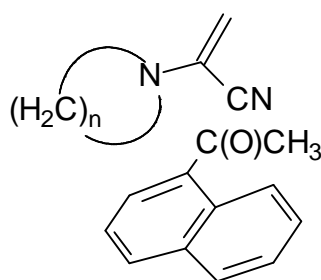
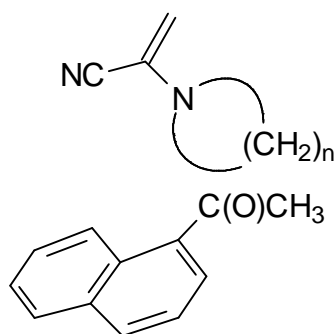
heterofacial:



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

Olefin 2b-e	Re	Si	} endo-Orientierung des Donors
1-Acetylnaphthalin (1)	Si	Re	

homofacial:



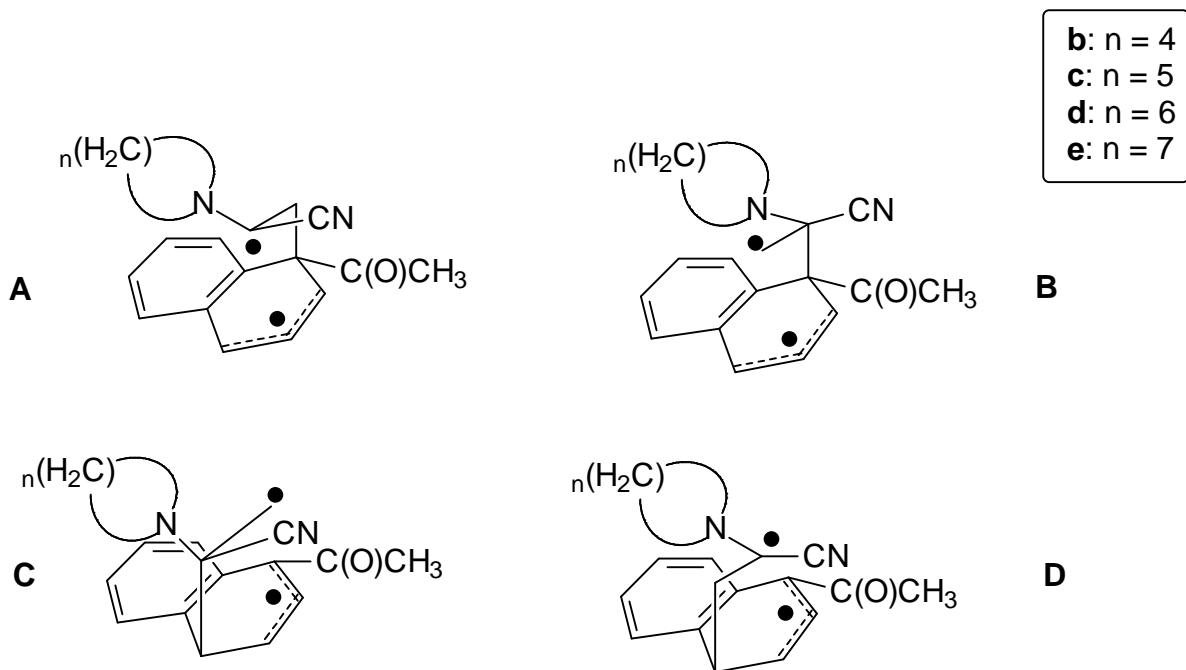
Olefin 2b-e	Si	Re	} exo-Orientierung des Donors
1-Acetylnaphthalin (1)	Si	Re	

Von den abgebildeten Möglichkeiten ist der heterofaciale Modus bevorzugt, also die Kombinationen von Olefin (Re) / Keton (Si) bzw. Olefin (Si) / Keton (Re), die zum Donor-*endo*-Produkt führen. Die heterofaciale Orientierung ist somit wahrscheinlich die bevorzugte Orientierung im Exciplex.

b) Selektion auf der Ebene des Biradikals.

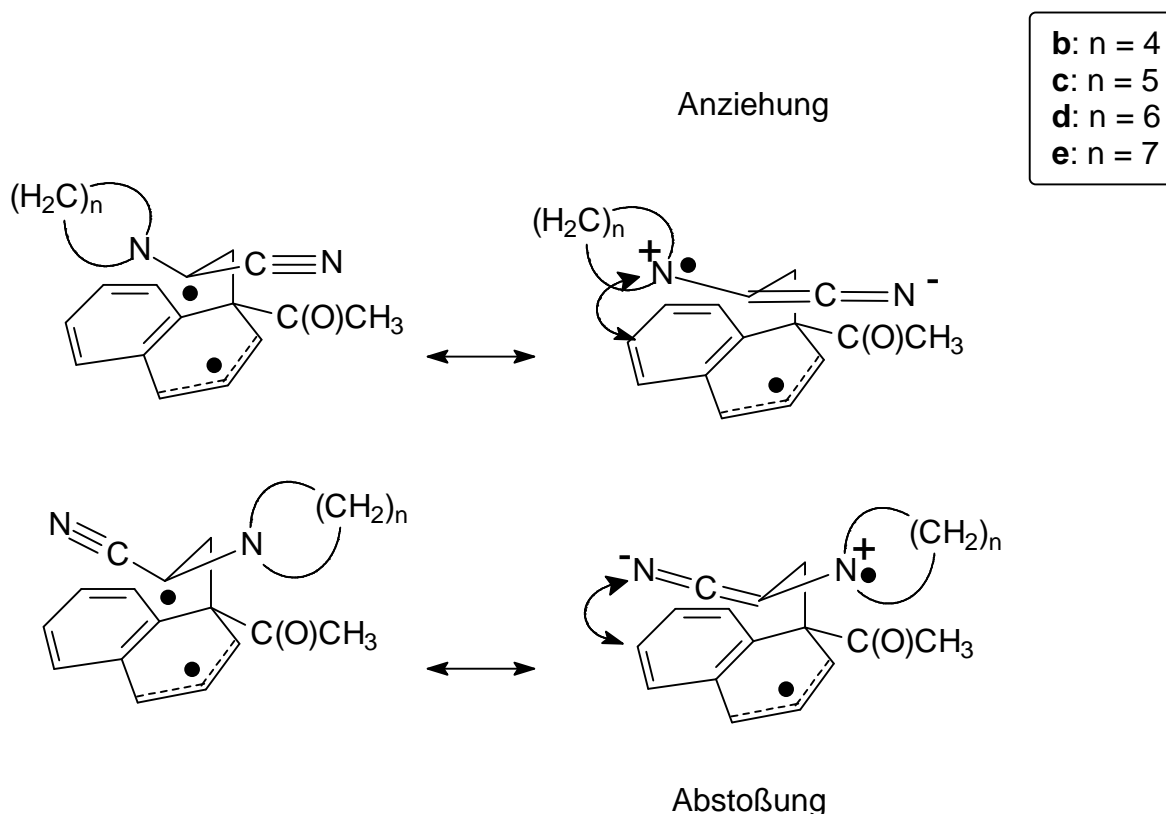
Die Selektion findet hier auf die Weise statt, dass nur die günstigste Konformation des thermodynamisch günstigsten Biradikals zur Produktbildung führt und alle anderen Biradikale eher wieder in die Edukte zerfallen. In Abb. 4.2 sind die möglichen Biradikale wiedergegeben.

Abb. 4.2: Denkbare Biradikale



Von den in Frage kommenden Radikalen würden nur **A** und **C** zu Donor-*endo*-Produkten führen, während **B** und **D** andere Regioisomere bilden. Die folgende Abschätzung ist gerechtfertigt: von den beiden möglichen Biradikalen **A** und **C** ist das erstere aufgrund des c,d-Substitutionsmusters das stabilere. Es ist in der Lage, ein Elektron an einem Ende durch eine Delokalisation und das zweite am anderen Ende über das c,d-substituierte Kohlenstoffatom zu stabilisieren.

Gleichzeitig bewirkt die c,d-Substitution eine Vororientierung der Substituenten im Biradikal, die die bevorzugte Bildung der Donor-*endo*-orientierten Produkte **3b-e** erklärt. Aufgrund der elektronenschiebenden Wirkung der Donorgruppe ist diese partiell positiv polarisiert, während die elektronenziehende Nitrilgruppe partiell negativ polarisiert ist. Diese Partialladungen bewirken, dass Konformationen bevorzugt werden, in denen die positivierte Donorgruppe durch das π -System des verbleibenden benzoiden Restes eine Anziehung erfährt. Die Nitrilgruppe wird dagegen abgestoßen, so dass die gebildeten Vorstufen instabil sind und eher wieder in die Edukte zerfallen.



4.3 Betrachtungen zur Natur des angeregten Zustand, der für die Reaktion verantwortlich ist

Die in dieser Arbeit verwendeten Systeme erwiesen sich im Verlauf der Triplettlöschexperimente nicht als stabil genug, um sie als Grundlage für eindeutige Aussagen über den angeregten Zustand zu benutzen. Die Ergebnisse der Löschung in präparativem Stil (Kap. 3.3.3) deuten aber darauf hin, dass die Photo-Diels-Alder-

Addition zumindest teilweise über den Triplett- $[\pi,\pi^*]$ -zustand des 1-Acetylnaphthalins (**1**) erfolgt. Diese Beobachtungen decken sich mit denen, die *Döpp, Memarian* und Mitarbeiter [39] 1990 machten. Ihnen gelang es, die Photoaddition von 2-(1-Morpholino)propennitril (**2a**) an 1-Acetylnaphthalin (**1**) in Anwesenheit des Triplettlöschers TMDD zu unterdrücken. Sie sagen ein Biradikal (zuerst im Triplettzustand) als Zwischenstufe voraus, das aber weder spektroskopisch nachgewiesen noch durch den Radikalfänger Methylviologen abgefangen werden konnte.

4.4 Stabilitäten der Verbindungen 3b-e

4.4.1 Thermische Stabilität der Verbindungen 3b-e

Schon bei der Bestimmung der Schmelzpunkte zeigte sich, dass die Verbindungen **3b-e** thermisch instabil sind. Bei langsamen Aufheizen unter dem Schmelzpunktmikroskop trat mehr oder weniger schnell die Zersetzung ein. Auch in Lösung, z.B. bei der Umkristallisation oder in Proben für die NMR-Spektroskopie, konnte nach einiger Zeit immer wieder der Zerfall beobachtet werden. Nur **3c** erwies sich in Lösung als stabiler. Da sich die Verbindungen lediglich durch die Donorkomponente an C-9 unterscheiden, kann auch nur hier die Ursache für die unterschiedliche Stabilität zu suchen sein. Deshalb wurden für alle vier Verbindungen die Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie für die thermische Rückspaltung in die Edukte **1** und **2b-e** bestimmt (Kap. 3.3.1). In Tab. 4.1 sind die Werte noch einmal wiedergegeben.

Tab. 4.1: 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

Nach Heublein [40] ist die Aktivierungsenthalpie ein Maß für den energetischen Aufwand, der notwendig ist, um die für die Reaktion notwendige Bindungs- und Elektronenumgruppierung im aktivierten Komplex zu erreichen. Eine positive Aktivierungsenthalpie ($\Delta H^\ddagger > 0$) bedeutet dabei, dass es sich um einen endothermen Vorgang handelt (Bindungen müssen gedehnt werden), für den Energie zugeführt werden muss. Den experimentellen Ergebnissen und Beobachtungen entsprechend muss für **3d** die geringste Energie für die nötigen Umgruppierungen aufgewendet werden, d.h. die Anordnungen im Molekül kommen denen im Übergangszustand bereits näher als bei den anderen Verbindungen. Genau entgegengesetzt verhält es sich für **3c**. Für diese Verbindung ist die Aktivierungsenthalpie am größten. Die Verbindungen **3e** und **3b** liegen dazwischen.

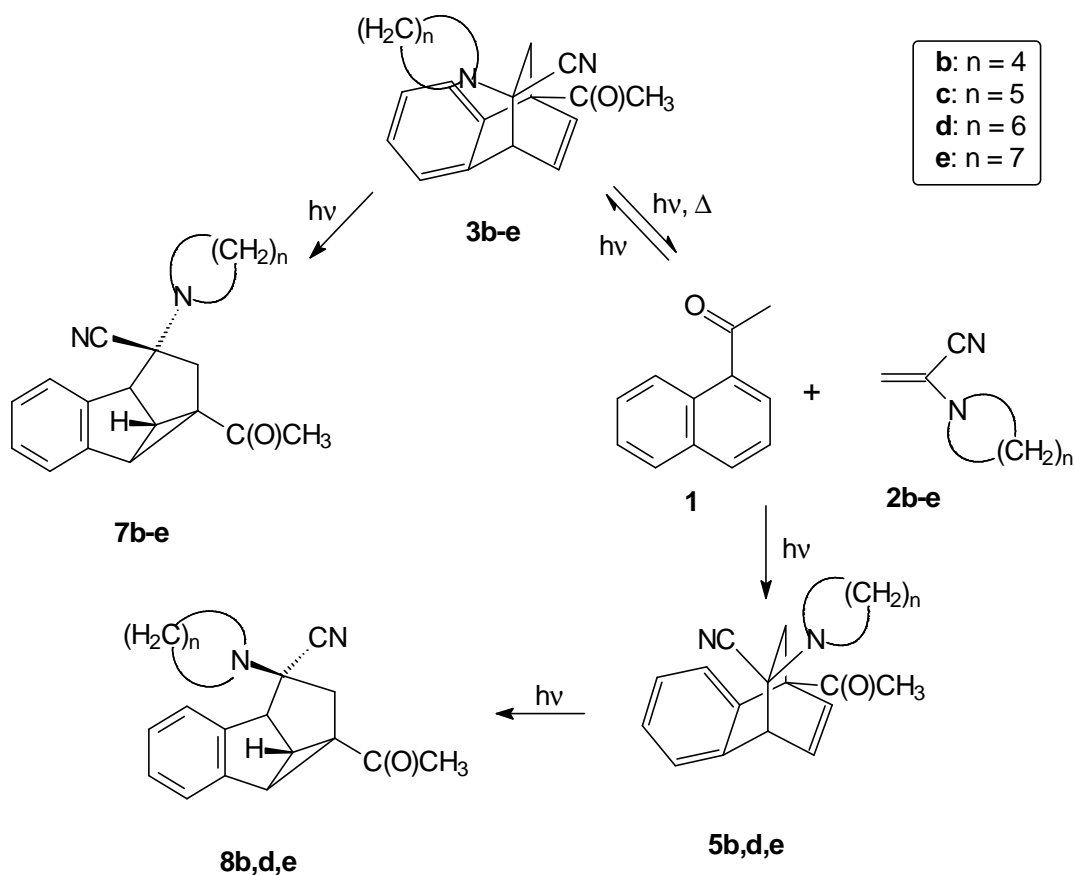
Die Aktivierungsentropien liegen für die vier Verbindungen **3b-e** um Null. Für **3d** ist ΔS^\ddagger negativ, für **3c** positiv und für **3b** und **e** liegen die Werte dazwischen. Nach Näser [41] nimmt der Ordnungszustand mit steigender Entropie ab, d.h. umgekehrt, je größer der Ordnungszustand, desto geringer ist seine Entropie. Hohe Ordnungszustände findet man in den Fällen, in denen Reaktionen über cyclische Übergangszustände ablaufen, z.B. für pericyclische Reaktionen. Diese besitzen meist eine kleine negative Aktivierungsentropie, wie sie auch für Verbindung **3d** gefunden wurde. Es deutet sich also an, dass die thermisch induzierte Retro-Diels-Alder-Reaktion bevorzugt über einen cyclischen Übergangszustand verläuft, der für **3d** am ehesten erreicht wird, während bei den anderen Verbindungen **3b**, **c** und **e** noch weitere Faktoren wie z.B. Lösungsmittelleffekte oder sterische Beeinflussung mit wachsender Ringgröße eine Rolle zu spielen scheinen. Da die Aktivierungsentropien aber auch aus dem Achsenabschnitt ermittelt wurden und die Fehlerbreite

daher nicht mit der Größe des Wertes zusammenhängt, sind sie mit einem relativ großen Fehler behaftet und nur eingeschränkt zu bewerten.

4.4.2 Photochemische Stabilität der Verbindungen 3b-e

Schon bei der Darstellung von **3b-e** hatte sich durch die Anreicherung in der Lösung die verglichen mit **4b-e** größere photochemische Stabilität gegenüber Licht von Wellenlängen $\lambda \geq 280$ nm zeigt. Gestützt wurde diese Beobachtung durch separate Tests, in denen **3b-e** in Lösung mit Licht der gleichen Wellenlänge belichtet und nur eine Rückspaltung in die Edukte beobachtet wurde. Der verbleibende Chromophor reicht für eine weitere Anregung bei dieser Wellenlänge nicht aus.

Anders verhält es sich beim Übergang zu einer kürzeren Einstrahl-Wellenlänge. Bestrahlt man nämlich Lösungen von **3b-e** mit monochromatischem Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm, erfolgt eine Anregung, die eine Gerüstumlagerung in Form einer Di- π -methan-Umlagerung bewirkt. Diese findet bei allen vier Verbindungen statt und ist somit unabhängig von den Substituenten.



Die c,d-Substitution hat hier keinen Einfluss auf den Ablauf der Reaktion. Von entscheidendem Einfluss auf den Verlauf der Umlagerungen ist aber auch hier die thermische Stabilität der Verbindungen **3b-e**. Nur **3c** ist in Lösung stabil genug, so dass nur die Umlagerung beobachtet wird. Bei den drei anderen Verbindungen **3b**, **d** und **e** kommt es photochemisch oder thermisch bedingt zur Retrosplattung in die Edukte **1** und **2b**, **d** und **e** mit nachfolgend erneuter Anregung von **1** und Cycloaddition zu **3b**, **d** und **e** und **5b**, **d** und **e**. Die Verbindungen **5b**, **d** und **e** können dann auch photochemisch angeregt werden und in die Semibullvalenderivate **8b**, **d** und **e** umgelagert werden. Die Folge ist eine breite Substanzpalette im Belichtungsrückstand, die sich nicht auftrennen lässt. Die Semibullvalenderivate **7** und **8** sind dann aber photochemisch stabil gegenüber einer erneuten Belichtung, sonst könnte bei der Bildung von **7c** der Umsatz nicht vollständig erfolgen.

5. Zusammenfassung

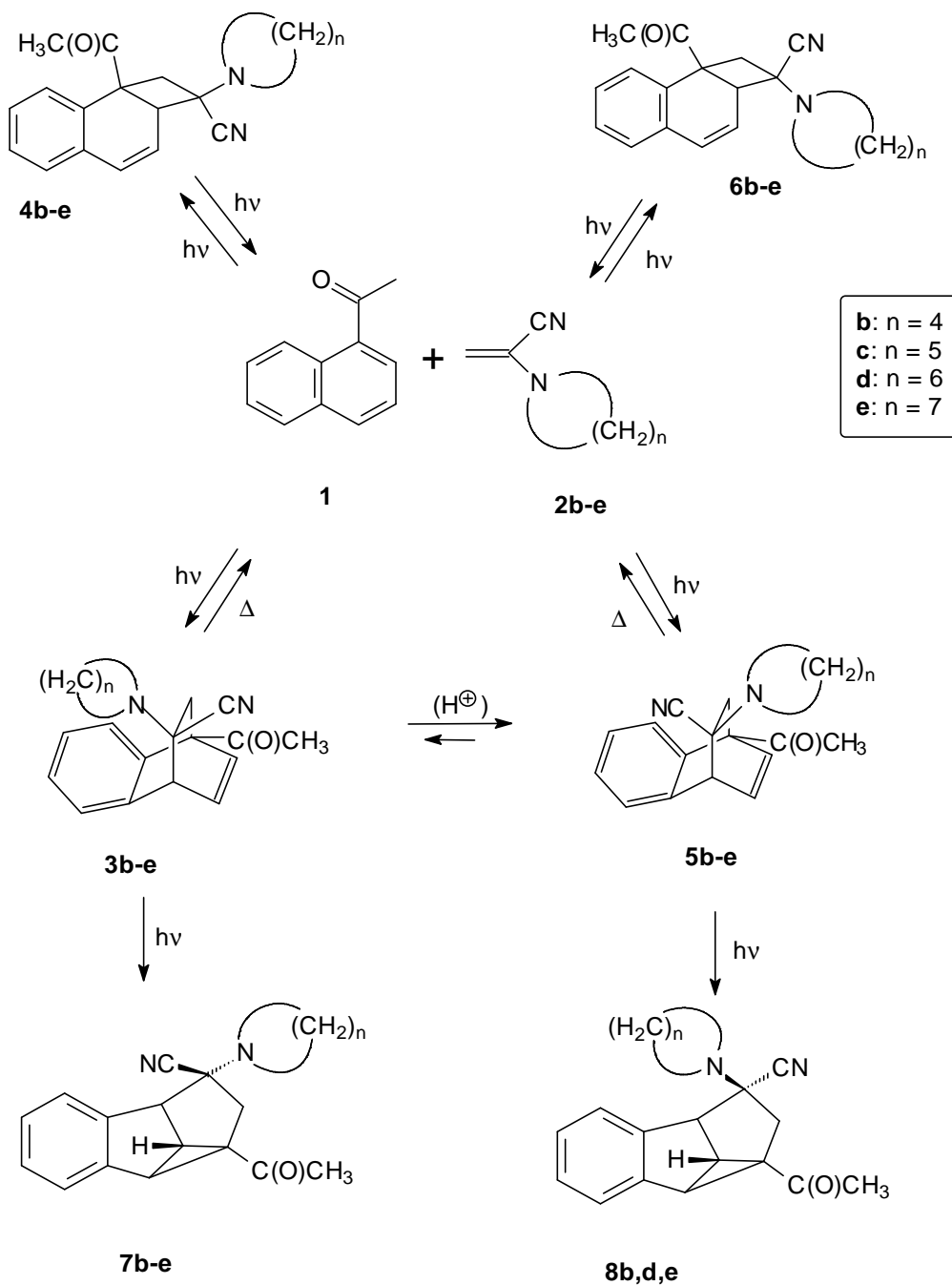
In dieser Arbeit wurden die photochemisch induzierten Reaktionen von 1-Acetylnaphthalin (**1**) mit den c,d-substituierten Olefinen 2-(1-Pyrrolidinyl)propennitril (**2b**), 2-(1-Piperidinyl)propennitril (**2c**), 2-(Hexamethylenimino)propennitril (**2d**) und 2-(Heptamethylenimino)propennitril (**2e**) näher untersucht. Der Schwerpunkt wurde dabei auf die für diese Systeme eher ungewöhnliche Photo-Diels-Alder-Addition der Olefine **2** an **1** gelegt.

Reaktionsverfolgungen mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigten, dass zu Beginn die Olefine **2b-e** sowohl in einer $[2\pi+2\pi]$ - als auch in einer $[4\pi+2\pi]$ -Reaktion an 1-Acetylnaphthalin (**1**) addiert werden. Mit fortschreitender Belichtungsdauer werden die bei der verwendeten Wellenlänge instabilen $[2\pi+2\pi]$ -Produkte **4b-e** und **6b-e** aber wieder zu den Edukten **1** und **2b-e** abgebaut. Diese können dann erneut in den Reaktionszyklus eintreten, so dass sich die $[4\pi+2\pi]$ -Produkte mit **3b-e** als Hauptprodukt und **5b-e** letztendlich anreichern.

Die Struktur der Verbindungen **3b-e** konnte zweifelsfrei durch Vergleich von NMR-Daten [11-13], Durchführung von NOE-Experimenten und Einkristall-Röntgen-

strukturanalysen bestimmt werden (Kap. 3.1). Die Olefine **2b-e** addieren sich an das 1-Acetylnaphthalin (**1**) so, dass der Cycloaminodonor *endo* über dem Benzylrest liegt.

Anhand der aus der Literatur [11-13, 36] bekannten Daten konnten die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Verbindungen **4b-e**, **5b-e** und **6b-e** zugeordnet werden. Hilfreich war bei den Produkten **4b-e** die Existenz der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **4d**. Für **6b-e** wurde die Zuordnung durch die einmalig geglückte Anreicherung der Verbindung **6d** während einer Kristallisation erleichtert.



Die Verbindungen **3b-e** wurden dann auf (a) ihre thermische und (b) ihre photochemische Stabilität hin untersucht:

- a) Mit Hilfe der Gleichung nach Eyring wurden die Aktivierungsentropien (im Bereich von -16.74 bis $9.89 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) und die Aktivierungsenthalpien (im Bereich von 97.7 bis $117.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) für die thermische Rückspaltung der vier Verbindungen **3b-e** in die Edukte untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass **3c** das stabilste und **3d** das instabilste Photo-Diels-Alder-Addukt ist.

- b) Gegenüber Licht der Wellenlänge 254 nm sind die Verbindungen **3b-e** in Lösung instabil. In einer Di- π -methan-Umlagerung bilden sich aus ihnen die Dihydrosemibullvalenanalogen Verbindungen **7b-e**. Bei **3b, d** und **e** findet man aufgrund ihrer thermischen Instabilitäten neben den Edukten **1** und **2b, d** und **e** auch die C-9-Epimere **5b, d** und **e** sowie die aus ihnen gebildeten Dihydrosemibullvalenanalogen Verbindungen **8b, d** und **e**.