

6. Experimenteller Teil

6.1 Vorbemerkungen

Schmelzpunkte: Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heizmikroskop, Modell Reichert-Thermovar, bestimmt und sind unkorrigiert.

IR-Spektren: Die IR-Spektren wurden auf einem Spektrometer der Firma Perkin-Elmer, Modell 983, aufgenommen. Feste Substanzen wurden als KBr-Presslinge, Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl-Fenstern vermessen. Intensive Banden sind unterstrichen, schwache Banden in Klammern gesetzt.

Massenspektren: Diese wurden auf den Geräten Varian MAT 311 A und AMD 604 aufgenommen. Die Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, im EI-Modus mit den angegebenen Ionisierungsenergien und Einlasstemperaturen aufgenommen.

¹H-NMR-Spektren: Die Spektren wurden auf einem Bruker WM 300 (300 MHz)-Spektrometer aufgenommen. Als innerer Standard wurde Tetramethylsilan verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die Spinmultiplizitäten der Signale sind folgendermaßen abgekürzt: s für Singulett, d für Dublett, t für Triplet, dd für dupliziertes Dublett und m für Multiplet.

¹³C-NMR-Spektren: Diese Spektren wurden auf einem Spektrometer der Firma Bruker, Modell WM 300 (75 MHz) aufgenommen. Als innerer Standard wurde Tetramethylsilan verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind den breitbandenkoppelten Spektren entnommen und in ppm angegeben.

Elementaranalysen: Diese wurden auf einem Gerät der Firma Carlo-Erba, Modell Elemental Analyser 1106, durchgeführt.

UV-Spektren: Die UV-Spektren wurden auf einem Perkin Elmer-Spektrometer gemessen. Alle ϵ -Werte sind in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ angegeben.

Belichtungsapparaturen:

- a) 500 mL Photoreaktor, Quecksilberdampf-Hochdrucklampe 125 Watt (Philips) in einem wassergekühlten Tauchschaft aus Duranglas ($\lambda \geq 280$ nm); Vor der Belichtung wurden die Reaktionslösungen 30 Minuten mit Argon (Fa. Messer-Griesheim, Reinheit: 99,996 %) durchspült.
- b) Hg-Niederdruckflächenstrahler (75W nutzbare Strahlerleistung) der Firma Gräntzel, Karlsruhe, kombiniert mit einem Suprasilfilter zur Eliminierung der 185 nm-Strahlung. Die Belichtung wurde in einer Quarzzelle durchgeführt, die von außen mit Druckluft gekühlt wurde. Außerdem wurde vor dem Beginn (Dauer 15 Min.) und im Verlauf der Belichtung die Lösung mit Argon (Fa. Messer-Griesheim, Reinheit: 99,996 %) gespült.

Lösungsmittel: Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach Standardmethoden [42].

6.2 Ausgangsverbindungen

6.2.1 Käufliche Ausgangsverbindungen

6.2.1.1 1-Acetylnaphthalin (1)

Herkunft: Aldrich-Chemie; gereinigt durch Kugelrohrdestillation

Sdp.: 75-80 °C / 0.02 mbar

IR (Film): (3080), 3040, (2990), (2910), 1670, 1590, 1570, 1500, (1460), 1430, (1390), 1350, 1275, 1240, 1210, 1190, 1125, (1075), (1020), (1005), 940, (860), (835), 800, 790, 775, 735 cm^{-1} .

EI-MS (70 eV, 137°C): m/e = 170.1 (M^+ , 34.8 %), 155.0 (75.6), 127.0 (100.0), 101.0 (9.0), 77.0 (19.4), 75.0 (13.3), 74.0 (10.5), 63.1 (10.9), 51.0 (10.9), 42.9 (11.1).

300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.70 (s, 3H, COCH₃); 7.30-8.90 (mehrere m, 7H, Aromaten-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.23 (s, 3H, COCH₃); 7.01-7.61(mehrere m, 6H, 2-H \rightarrow 7-H); 9.16-9.19 (m, 1H, 8-H).

UV (Cyclohexan), λ_{\max} [nm] (log ϵ): 211 (4.59), 216 (4.56), 235 (4.23), 245 (4.21), 302 (3.81), 322 (3.60).

6.2.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

6.2.2.1 2-(1-Pyrrolidiny)propennitril (2b)

Dargestellt in Anlehnung an eine Analog-Vorschrift von Temin [43], wies frisch destilliert folgende Eigenschaften auf:

Sdp.: 31°C / 0.53 mbar

300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.87-1.99 (m, 4H, -(CH₂)₂-); 3.07-3.24 (m, 4H, N(CH₂)₂), 4.30 (dd, 2H, H₂C=C<).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.10-1.22 (m, 4H, -(CH₂)₂-); 2.53-2.69 (m, 4H, N(CH₂)₂), 4.05 (dd, 2H, H₂C=C<).

75 MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.20 (-(CH₂)₂-); 48.68 (N(CH₂)₂); 93.79 (C-3); 116.36 (CN); 125.80 (C-2).

UV (Cyclohexan), λ_{\max} [nm] (log ϵ): 267 (3.94).

6.2.2.2 2-(1-Piperidiny)propennitril (2c)

Dargestellt in Anlehnung an eine Vorschrift von Balasubramanian und Selvaraj [44], wies frisch destilliert folgende Eigenschaften auf:

Sdp.: 43°C / 0.02 mbar

300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50-1.69 (m, 6H, -(CH₂)₃-); 2.95-3.03 (m, 4H, N(CH₂)₂), 4.64 (dd, 2H, H₂C=C<).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.05-1.23 (m, 6H, -(CH₂)₃-); 2.42-2.64 (m, 4H, N(CH₂)₂), 4.27 (dd, 2H, H₂C=C<).

75 MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.74 (γ -(CH₂)₂); 24.87 (β -(CH₂)₂); 48.86 (N(CH₂)₂); 99.90 (C-3); 116.30 (CN); 130.47 (C-2).

UV (Cyclohexan), λ_{\max} [nm] (log ϵ): 259 (3.79).

6.2.2.3 2-(Hexamethylenimino)propennitril (2d)

Dargestellt in Anlehnung an eine Analog-Vorschrift von Balasubramanian und Selvaraj [44], wies frisch destilliert folgende Eigenschaften auf:

Sdp.: 52°C / 0.02 mbar

IR (Film): (3120), (3040), 2920, 2845, (2680), 2220, (1665), 1640, 1595, 1565, 1455, 1430, 1390, 1370, 1355, 1340, 1295, 1265, 1235, 1215, 1185, 1110, 1100, 1060, (1040), 1005, 1000, 970, (955), 905, (840), 775 cm⁻¹.

EI-MS (70 eV, 137°C): m/e = 150.2 (M⁺, 100.0 %), 135.2 (55.6), 121.2 (29.7), 110.2 (24.0), 107.1 (54.2), 95.2 (47.4), 81.1 (55.6), 68.1 (64.0), 55.1 (68.1), 41.9 (97.0), 38.9 (35.6).

300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50-1.77 (m, 8H, -(CH₂)₄-); 3.25-3.31 (m, 4H, N(CH₂)₂), 4.30 (dd, 2H, H₂C=C<).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.10-1.27 (m, 8H, -(CH₂)₄-); 2.77-2.81 (m, 4H, N(CH₂)₂), 4.09 (dd, 2H, H₂C=C<).

75 MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.31 (γ -(CH₂)₂); 28.14 (β -(CH₂)₂); 50.14 (N(CH₂)₂); 92.77 (C-3); 116.32 (CN); 127.67 (C-2).

UV (Cyclohexan), λ_{\max} [nm] (log ϵ): 270 (3.78).

C₉H₁₄N₂ (150.2): Ber.: C 71.96 H 9.39 N 18.65
Gef.: C 72.17 H 9.24 N 18.00

6.2.2.4 2-(Heptamethylenimino)propennitril (2e)

Dargestellt in Anlehnung an eine modifizierte Vorschrift von Balasubramanian und Selvaraj [44], wies frisch destilliert folgende Eigenschaften auf:

Sdp.: 43°C / 0.04 mbar

IR (Film): (3130), 2925, 2855, 2230, 1673, 1600, 1564, 1475, 1431, 1363, 1348, 1330, 1306, 1290, 1272, 1247, 1215, 1177, 1141, 1083, 1036, 1014, (944), (911), (877), 775, (736) cm⁻¹.

EI-MS (70 eV, Referenzeinlass): m/e = 165.1 (M⁺+1, 12.5%), 164.3 (M⁺, 100.0), 149.1 (48.6), 135.4 (20.5), 121.1 (41.9), 110.2 (18.0), 107.2 (37.1), 96.2 (72.1), 95.4 (62.1), 81.3 (52.5), 70.2 (15.3), 68.2 (34.8), 55.3 (72.0), 52.2 (15.8), 41.1 (76.0).

300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50-1.75 (m, 10H, -(CH₂)₅-); 3.24-3.35 (m, 4H, N(CH₂)₂), 4.30 (dd, 2H, H₂C=C<).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.07-1.34 (m, 10H, -(CH₂)₅-); 2.71-2.86 (m, 4H, N(CH₂)₂), 4.08 (dd, 2H, H₂C=C<).

75 MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.22 (γ -(CH₂)₂); 26.58 (β -(CH₂)₂); 50.50 (N(CH₂)₂); 92.74 (C-3); 116.49 (CN); 127.12 (C-2).

UV (Cyclohexan), λ_{\max} [nm] (log ϵ): 273 (3.95).

C₁₀H₁₆N₂ (164.3): Ber.: C 73.13 H 9.82 N 17.05

Gef.: C 72.90 H 9.96 N 16.94

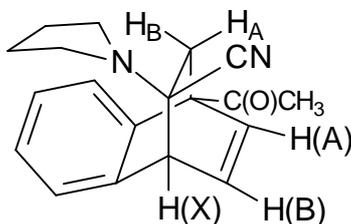
6.3 Präparative Gewinnung der Photo-Diels-Alder-Addukte

6.3.0 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Je 170 mL 0,1 M Lösungen an 1-Acetylnaphthalin (**1**) und c,d-Olefin **2b-e** in c-Hexan wurden in Apparatur a) erst 30 Minuten mit Argon gespült, anschließend belichtet. Die Lösungen färbten sich dabei gelb bis orange-braun. Teilweise fiel ein heller Niederschlag aus. Nach der Belichtung wurde das Lösungsmittel entfernt. Zurück blieb ein dunkles Öl, das in n-Hexan aufgenommen wurde. Durch kräftiges Rühren im Eisbad wurde das Cycloprodukt zur Fällung gebracht. Nicht umgesetzte Edukte blieben in Lösung. Das Rohprodukt wurde abgenutscht, mit kaltem n-Hexan gewaschen und getrocknet. Das Filtrat wurde eingeeengt. Der Rückstand wurde NMR-spektroskopisch vermessen. Es handelte sich jeweils um die Edukte im Verhältnis 1:1, so dass sich der jeweilige Umsatz berechnen ließ.

Das Rohprodukt wurde zur Reinigung in Ethylacetat gelöst, filtriert und anschließend durch Zugabe von n-Hexan bei tiefen Temperaturen wieder ausgefällt.

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**)



Belichtungsdauer: 9h

Umsatz: 44%

Rohprodukt: 1.868g (6.39 mmol; 37% d. Theor.; 85% bez. auf den Umsatz)

Ausbeute: 1.304g (4.60 mmol; 26% d. Theor.; 59% bez. auf den Umsatz)

Schmp.: 108°C (unter Zersetzung)

IR (KBr): (3071), 2973, (2880), 2828, 2798, (2314, 2212), 1712, (1614), 1471, (1454, 1429), 1356, 1347, (1298), 1254, (1227, 1197, 1168, 1149, 1088, 1057, 1022, 981, 949, 879, 823), 767, 731, 682, (665, 605, 570, 517, 451, 424) cm^{-1} .

EI-MS (70 eV, 95° C): $m/e = 265.1$ ($M^+ - \text{HCN}$, 9.7%), 222.1 ($M^+ - \text{HCN} - \text{COCH}_3$, 5.2), 197.2 (6.3), 169.9 (1, 39.7), 155.1 (1- CH_3 , 67.2), 128.2 (C_{10}H_8 , 11.0), 127.2 (1- COCH_3 , 68.5), 126.1 (11.0), 122.2 (**2a**, 100.0), 121.1 (30.3), 95.3 (**2a**-HCN, 12.7), 94.2 (25.8), 93.2 (7.6), 77.4 (9.2), 75.4 (5.2), 67.3 (7.5), 63.2 (10.0), 55.3 (6.7), 54.2 (5.7), 53.1 (5.2), 51.3 (5.3), 43.2 (15.4), 42.2 (19.1), 41.2 (10.4).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (292.4): Ber.: C 78.05 H 6.90 N 9.58

Gef.: C 78.02 H 6.88 N 9.54

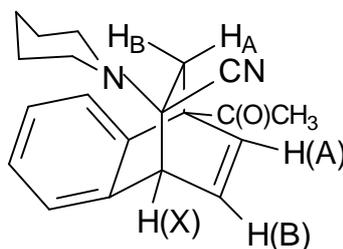
UV (Acetonitril), λ_{max} [nm] (log ϵ): 256 (2.34), 262 (2.39), 270 (2.26).

300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.62-1.75$ (m, 4H, -(CH₂)₂-); AB ($\delta_A = 2.19$, $\delta_B = 2.03$, $|J_{AB}| = 12.64$ Hz, 10-H); 2.52 (s, 3H, COCH₃); 2.59-2.85 (m, 4H, N(CH₂)₂), ABX ($\delta_A = 6.89$, $\delta_B = 6.76$, $\delta_X = 4.31$, $|J_{AB}| = 7.79$ Hz, $|J_{AX}| = 0.68$ Hz, $|J_{BX}| = 6.31$ Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.92-7.00 (m, 1H, 8-H); 7.15-7.32 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.12-1.35$ (m, 4H, -(CH₂)₂-); AB ($\delta_A = 2.05$, $\delta_B = 2.01$, $|J_{AB}| = 12.64$ Hz, 10-H); 1.94 (s, 3H, COCH₃); 2.30-2.61 (m, 4H, N(CH₂)₂), ABX ($\delta_A = 6.46$, $\delta_B = 6.40$, $\delta_X = 3.85$, $|J_{AB}| = 7.79$ Hz, $|J_{AX}| = 1.14$ Hz, $|J_{BX}| = 6.31$ Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.73-6.79 (m, 1H, 8-H); 6.79-6.94 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

75 MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 23.37$ (-(CH₂)₂-); 28.86 (COCH₃); 42.05 (C-10); 48.52 (C-4); 48.93 (N(CH₂)₂); 59.16 (C-1); 66.56 (C-9); 120.08 (CN); 120.76 (C-5); 125.50 (C-6); 126.21 (C-7); 126.45 (C-8); 134.54 (C-2); 136.44 (C-3); 137.77 (C-4a); 141.94 (C-8a); 207.66 (CO).

6.3.2 Darstellung von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-piperidiny-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3c)



Belichtungsdauer: 8h

Umsatz: 42%

Rohprodukt: 1.738g (5.67 mmol; 33% d. Theor.; 79% bez. auf den Umsatz)

Ausbeute: 1.330g (4.34 mmol; 26% d. Theor.; 60% bez. auf den Umsatz)

Schmp.: 143-144°C (unter Zersetzung)

IR (KBr): (3065), (2995), 2973, 2957, 2941, 2922, 2863, 2811, (2757), (2216), 1700, (1617), 1469, 1451, 1442, (1419), 1367, 1351, (1314), 1285, 1251, 1222, (1196), 1166, (1154), 1122, 1112, 1091, 1071, (1057), 1029, 995, 948, (923), (898), (835), (815), 792, 766, 733, 700, 684, (663), (608), 574, (546), (518), (421), (377) cm^{-1} .

EI-MS (70 eV, 125° C): $m/e = 279.4$ ($M^+ - \text{HCN}$, 7.9%), 263.4 ($M^+ - \text{COCH}_3$, 3.6), 236.5 ($M^+ - \text{HCN} - \text{COCH}_3$, 4.2), 170.3 (**1**, 22.4), 155.3 (**1**- CH_3 , 42.8), 137.3 (9.5), 136.3 (**2b**, 100.0), 135.5 (14.1), 128.4 (6.4), 127.5 (**1**- COCH_3 , 40.3), 121.4 (9.6), 109.3 (12.5), 108.3 (7.0), 95.5 (10.7), 81.2 (3.4), 80.3 (8.6), 77.3 (4.9), 69.5 (13.9), 68.4 (22.2), 67.4 (5.2), 63.3 (4.2), 55.4 (11.8), 54.4 (9.1), 53.3 (5.3), 43.2 (10.5), 42.3 (12.7), 41.4 (12.6).

C₂₀H₂₂N₂O (306.4): Ber.: C 78.40 H 7.24 N 9.14

Gef.: C 78.44 H 7.21 N 9.09

UV (Acetonitril), λ_{max} [nm] (log ϵ): 256 (2.30), 262 (2.36), 270 (2.20).

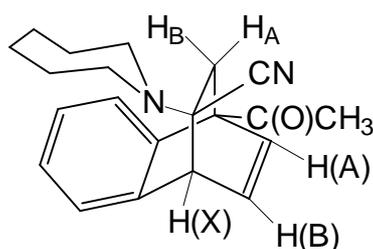
300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.30$ -1.54 (m, 6H, $-(\text{CH}_2)_3$ -); AB ($\delta_A = 2.22$, $\delta_B = 1.91$, $|J_{AB}| = 12.48$ Hz, 10-H); 2.52 (s, 3H, COCH_3); 2.39-2.74 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), ABX ($\delta_A = 6.91$, $\delta_B = 6.74$, $\delta_X = 4.50$, $|J_{AB}| = 7.73$ Hz, $|J_{AX}| = 0.56$ Hz, $|J_{BX}| = 6.45$ Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.94-6.98 (m, 1H, 8-H); 7.15-7.26 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.99$ -1.23 (m, 6H, $-(\text{CH}_2)_3$ -); AB ($\delta_A = 2.10$, $\delta_B = 1.89$, $|J_{AB}| = 12.50$ Hz, 10-H); 1.93 (s, 3H, COCH_3); 2.17-2.58 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), ABX ($\delta_A = 6.48$, $\delta_B = 6.39$, $\delta_X = 4.01$, $|J_{AB}| = 7.74$ Hz, $|J_{AX}| = 0.78$ Hz, $|J_{BX}| = 6.45$ Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.71-6.77 (m, 1H, 8-H); 6.77-6.94 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

75 MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 24.16$, 25.69 ($-(\text{CH}_2)_3$ -); 28.89 (COCH_3); 43.20 (C-10); 45.80 (C-4); 49.38 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 59.19 (C-1); 66.81 (C-9); 119.41

(CN); 120.77 (C-5); 125.61 (C-6); 126.17 (C-7); 126.44 (C-8); 134.52 (C-2); 137.02 (C-3); 137.14 (C-4a); 142.06 (C-8a); 207.80 (CO).

6.3.3 Darstellung von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hexamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3d)



Belichtungsdauer: 20h

Umsatz: 45%

Rohprodukt: 2.289g (7.14 mmol; 42% d. Theor.; 93% bez. auf den Umsatz)

Schmp.: 88-90°C (unter Zersetzung)

Ausbeute: 1.648g (5.14 mmol; 30% d. Theor.; 67% bez. auf den Umsatz)

Schmp.: 91-92°C (unter Zersetzung)

IR (KBr): (3062, 3030, 2991), 2927, 2857, 2821, (2213), 1710, 1469, 1452, (1433, 1390), 1360, (1348, 1326, 1316, 1304, 1291), 1259, 1250, 1223, (1193, 1184), 1166, (1139, 1120, 1096, 1084, 1059), 1025, (1005, 990, 956, 940, 885, 835, 818, 795), 768, (751), 734, 691, (663, 606, 572, 548, 519, 448) cm^{-1} .

EI-MS (70 eV, 92°C): m/e = 293.2 (M^+ -HCN, 1.6%), 277.2 (M^+ -COCH₃, 0.4), 250.2 (M^+ -HCN-COCH₃, 0.9), 225.2 (0.5), 212.2 (0.9), 196.1 (0.5), 183.1 (0.4), 170.1 (62.0), 155.0 (99.7), 150.1 (47.0), 135.1 (22.5), 127.0 (100.0), 121.1 (11.0), 110.0 (10.6), 107.0 (19.2), 101.0 (9.5), 95.1 (18.4), 81.0 (18.5), 77.0 (77.0), 68.0 (23.6), 63.0 (10.4), 55.0 (24.6), 42.8 (16.0), 41.9 (29.8).

C₂₁H₂₄N₂O (320.4): Ber.: C 78.71 H 7.55 N 8.74

Gef.: C 78.51 H 7.56 N 8.62

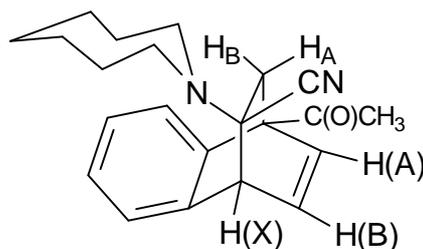
UV (Acetonitril), λ_{\max} [nm] (log ϵ): 255 (2.46), 262 (2.48), 270 (2.36).

300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.12-1.73 (m, 8H, -(CH₂)₄-); AB (δ_A = 2.26, δ_B = 1.92, $|J_{AB}|$ = 12.54 Hz, 10-H); 2.51 (s, 3H, COCH₃); 2.58-2.84 (m, 4H, N(CH₂)₂), ABX (δ_A = 6.89, δ_B = 6.71, δ_X = 4.47, $|J_{AB}|$ = 7.73 Hz, $|J_{AX}|$ = 0.53 Hz, $|J_{BX}|$ = 6.45 Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.93-6.99 (m, 1H, 8-H); 7.14-7.39 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.96-1.34 (m, 8H, -(CH₂)₄-); AB (δ_A = 2.16, δ_B = 1.92, $|J_{AB}|$ = 12.53 Hz, 10-H); 1.96 (s, 3H, COCH₃); 2.41-2.60 (m, 4H, N(CH₂)₂), ABX (δ_A = 6.48, δ_B = 6.39, δ_X = 3.96, $|J_{AB}|$ = 7.70 Hz, $|J_{AX}|$ = 0.02 Hz, $|J_{BX}|$ = 6.46 Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.75-6.78 (m, 1H, 8-H); 6.83-6.93 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

75 MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.20, 26.61, 27.20, 28.03 (-(CH₂)₄-); 28.76 (COCH₃); 43.40 (C-10); 47.37 (C-4); 50.10 (N(CH₂)₂); 59.10 (C-1); 67.60 (C-9); 120.51 (CN); 120.66 (C-5); 124.21 (C-6); 125.68 (C-7); 125.83 (C-8); 134.24 (C-2); 136.94 (C-3); 137.90 (C-4a); 142.04 (C-8a); 207.64 (CO).

6.3.4 Darstellung von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-heptamethylen-imino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**3e**)



Belichtungsdauer: 18h

Umsatz: 45%

Rohprodukt: 2.494g (8.00 mmol; 47% d. Theor.; 98% bez. auf den Umsatz)

Ausbeute: 2.163g (6.47 mmol; 38% d. Theor.; 85% bez. auf den Umsatz)

Schmp.: 103°C (unter Zersetzung)

IR (KBr): (3067, 3039, 2996, 2976), 2923, 2894, 2855, (2808, 2760, 2314, 2212), 1716, (1620), 1471, (1454, 1443, 1391, 1356, 1344, 1297), 1253, (1229, 1217, 1196, 1166, 1135, 1115, 1103, 1087, 1058, 1031, 1018, 1007, 981, 946, 897, 871, 831, 816, 770), 754, 728, 683, (606, 572, 518, 441) cm⁻¹.

EI-MS (70 eV, 95° C): m/e = 307.4 (M⁺-HCN, 0.2%), 279.1 (M⁺-HCN-CO, 0.2), 264.3 (M⁺-HCN-COCH₃, 0.2), 239.3 (0.1), 219.1 (0.1), 210.2 (0.1), 196.2 (0.1), 194.1 (M⁺-HCN-N(CH₂)₇, 0.1), 170.1 (**1**, 59.4), 164.3 (**2d**, 30.6), 155.1 (**1**-CH₃, 100.0), 149.2 (13.6), 135.2 (6.1), 128.2 (C₁₀H₈, 11.4), 127.2 (**1**-COCH₃, 90.6), 121.1 (12.3), 107.1 (10.9), 101.1 (5.8), 95.3 (16.8), 81.2 (12.2), 77.3 (9.4), 68.4 (8.2), 63.4 (9.6), 55.3 (18.2), 54.4 (9.0), 53.1 (7.3), 51.4 (5.1), 43.2 (7.6), 42.2 (14.3), 41.2 (19.2), 39.3 (8.8).

C₂₂H₂₆N₂O (334.5): Ber.: C 79.01 H 7.84 N 8.37

Gef.: C 78.92 H 7.88 N 8.32

UV (Acetonitril), λ_{max} [nm] (log ε): 255 (2.40), 262 (2.40), 270 (2.25).

300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.86-1.58 (m, 10H, -(CH₂)₅-); AB (δ_A= 2.19, δ_B= 2.13, |J_{AB}|= 12.71 Hz, 10-H); 2.51 (s, 3H, COCH₃); 2.54-2.79 (m, 4H, N(CH₂)₂), ABX (δ_A= 6.91, δ_B= 6.70, δ_X= 4.50, |J_{AB}|= 7.76 Hz, |J_{AX}|= 0.82 Hz, |J_{BX}|= 6.43 Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.93-7.00 (m, 1H, 8-H); 7.14-7.34 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.99-1.23 (m, 10H, -(CH₂)₅-); AB (δ_A= 2.10, δ_B= 2.06, |J_{AB}|= 12.71 Hz, 10-H); 1.93 (s, 3H, COCH₃); 2.17-2.58 (m, 4H, N(CH₂)₂), ABX (δ_A=6.46, δ_B= 6.35, δ_X= 3.98, |J_{AB}|= 7.76 Hz, |J_{AX}|=

1.03 Hz, $|J_{BX}| = 6.44$ Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.72-6.78 (m, 1H, 8-H); 6.82-6.95 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

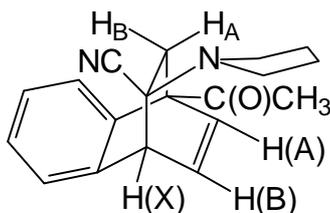
75 MHz- ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 25.27, 25.69, 27.81$ ($-(\text{CH}_2)_5-$); 28.83 (COCH_3); 42.33 (C-10); 46.95 (C-4); 50.03 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 58.96 (C-1); 68.15 (C-9); 121.12 (CN); 120.79 (C-5); 125.67 (C-6); 125.94 (C-7); 126.46 (C-8); 133.95 (C-2); 137.31 (C-3); 137.53 (C-4a); 141.41 (C-8a); 207.73 (CO).

6.4 NMR-Daten der Verbindungen 4, 5 und 6

Die folgenden NMR-Daten wurden durch Vergleich der chemischen Verschiebungen und der Erscheinungsbilder bekannter analoger Verbindungen aus Spektren von Mischungen bestimmt. Verbindung **6d** konnte einmalig in geringen Mengen angereichert und vermessen werden, so dass dieses Spektrum als Vergleichsspektrum herangezogen wurde. In einigen Fällen konnten aufgrund von Überlagerungen mit Signalen anderer Verbindungen bzw. sehr geringem Konzentrationsanteil in den Mischungen nicht alle Verschiebungswerte bzw. Kopplungskonstanten ermittelt werden.

6.4.1 NMR-Daten der Verbindungen 5

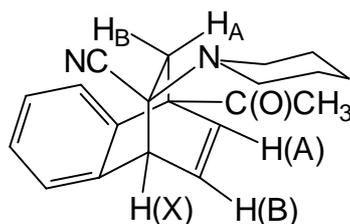
6.4.1.1 *Rel*-(1*R*,4*R*,9*S*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-pyrrolidiny-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**5b**)



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.81-1.90$ (m, 4H, $-(\text{CH}_2)_2-$); AB ($\delta_A = 2.31$, $\delta_B = 1.95$, $|J_{AB}| = 12.69$ Hz, 10-H); 2.52 (s, 3H, COCH₃); ABX ($\delta_A = 6.83$, $\delta_B = 6.56$, $\delta_x = 4.29$, $|J_{AB}| = 7.84$ Hz, $|J_{AX}| = 0.68$ Hz, $|J_{BX}| = 6.03$ Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.92-7.00 (m, 1H, 8-H); 7.15-7.32 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.42-1.46$ (m, 4H, $-(\text{CH}_2)_2-$); AB ($\delta_A = 2.29$, $\delta_B = 1.79$, $|J_{AB}| = 12.54$ Hz, 10-H); 1.94 (s, 3H, COCH₃); ABX ($\delta_A = 6.52$, $\delta_B = 6.11$, $\delta_x = 3.96$, $|J_{AB}| = 7.82$ Hz, $|J_{AX}| = \text{---}$ Hz, $|J_{BX}| = 6.02$ Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.73-6.79 (m, 1H, 8-H); 6.79-6.94 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

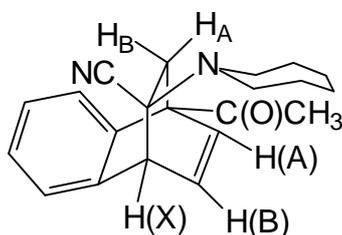
6.4.1.2 *Rel*-(1*R*,4*R*,9*S*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-piperidiny-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (5c)



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.57-1.66$ (m, 6H, $-(\text{CH}_2)_3-$); AB ($\delta_A = 2.34$, $\delta_B = 1.85$, $|J_{AB}| = 12.50$ Hz, 10-H); 2.51 (s, 3H, COCH₃); ABX ($\delta_A = 6.81$, $\delta_B = 6.51$, $\delta_x = 4.43$, $|J_{AB}| = 7.93$ Hz, $|J_{AX}| = 1.31$ Hz, $|J_{BX}| = 6.10$ Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.94-6.98 (m, 1H, 8-H); 7.14-7.27 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): $\delta =$ AB ($\delta_A = 2.33$, $\delta_B = 1.67$, $|J_{AB}| = 12.67$ Hz, 10-H); 1.93 (s, 3H, COCH₃); ABX ($\delta_A = 6.54$, $\delta_B = 6.01$, $\delta_x = 4.05$, $|J_{AB}| = 7.75$ Hz, $|J_{AX}| = \text{---}$ Hz, $|J_{BX}| = 5.89$ Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.73-6.79 (m, 1H, 8-H); 6.83-6.93 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

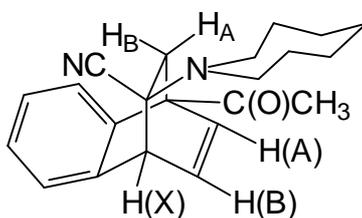
6.4.1.3 *Rel*-(1*R*,4*R*,9*S*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hexamethylenimino-1,4-ethano-naphthalin-9-carbonitril (5d)



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = AB (δ_A = 2.36, δ_B = 1.85, $|J_{AB}|$ = 12.44 Hz, 10-H); 2.52 (s, 3H, COCH₃); ABX (δ_A = 6.78, δ_B = 6.50, δ_X = 4.40, $|J_{AB}|$ = 7.85 Hz, $|J_{AX}|$ = 0.67 Hz, $|J_{BX}|$ = 5.98 Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.93-6.99 (m, 1H, 8-H); 7.14-7.39 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = AB (δ_A = übl., δ_B = 1.74, $|J_{AB}|$ = 12.46 Hz, 10-H); 1.94 (s, 3H, COCH₃); ABX (δ_A = ??? (überl.), δ_B = 6.01, δ_X = 4.01, $|J_{AB}|$ = 7.85 Hz, $|J_{AX}|$ = --- Hz, $|J_{BX}|$ = 6.02 Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.73-6.79 (m, 1H, 8-H); 6.83-6.93 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

6.4.1.4 *Rel*-(1*R*,4*R*,9*S*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-heptamethylenimino-1,4-ethano-naphthalin-9-carbonitril (5e)

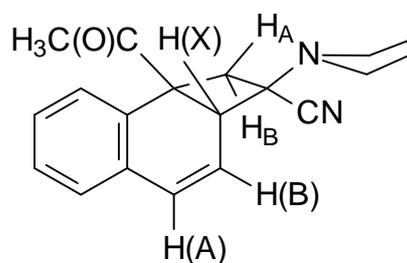


300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = AB (δ_A = 2.33, δ_B = 1.94, $|J_{AB}|$ = 12.64 Hz, 10-H); 2.52 (s, 3H, COCH₃); ABX (δ_A = 6.81, δ_B = 6.51, δ_X = 4.41, $|J_{AB}|$ = 7.83 Hz, $|J_{AX}|$ = 1.24 Hz, $|J_{BX}|$ = 6.01 Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.93-7.00 (m, 1H, 8-H); 7.14-7.34 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): $\delta =$ AB ($\delta_A = 2.35$, $\delta_B = 1.82$, $|J_{AB}| = 12.65$ Hz, 10-H); 1.94 (s, 3H, COCH₃); ABX ($\delta_A = 6.52$, $\delta_B = 6.04$, $\delta_X = 4.03$, $|J_{AB}| = 7.80$ Hz, $|J_{AX}| = \dots$ Hz, $|J_{BX}| = 5.98$ Hz, 2-H, 3-H, 4-H); 6.72-6.78 (m, 1H, 8-H); 6.82-6.95 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

6.4.2 NMR-Daten der Nebenprodukte 4

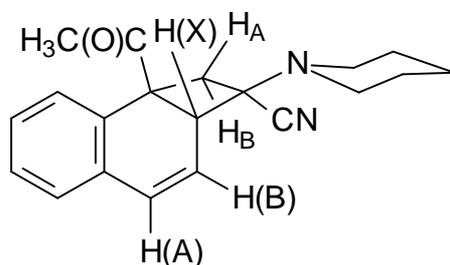
6.4.2.1 *ReI*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-2-pyrrolidinylcyclobuta-[*a*]naphthalin-2-carbonitril (4*b*)



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta =$ 2.00 (s, 3H, COCH₃); AB ($\delta_A = 3.33$, $\delta_B = 2.69$, $|J_{AB}| = 12.68$ Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX ($\delta_A = 6.69$, $\delta_B = 5.80$, $\delta_X = \dots$ (überlagert), $|J_{AB}| = 9.76$ Hz, $|J_{BX}| = 5.63$ Hz, 4-H, 3-H, 2*a*-H); 6.92 (m, 1H, 5-H); 7.02-7.24 (m, 3H, 6-H, 7-H, 8-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): $\delta =$ 1.68 (s, 3H, COCH₃); AB ($\delta_A = 3.36$, $\delta_B = 2.50$, $|J_{AB}| = 12.10$ Hz, $|J_{AX}| = 0.96$ Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX ($\delta_A = 6.39$, $\delta_B = 5.47$, $\delta_X = 2.98$, $|J_{AB}| = 9.75$ Hz, $|J_{AX}| = 2.44$ Hz, $|J_{BX}| = 5.55$ Hz, 4-H, 3-H, 2*a*-H); 6.73-6.91 (m, 4H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H).

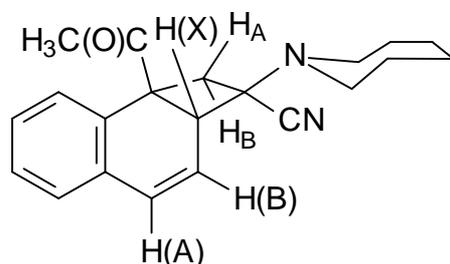
6.4.2.2 *Rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-2-piperidinylcyclobuta[a]-naphthalin-2-carbonitril (4c)



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.99 (s, 3H, COCH₃); AB (δ_A = 3.26, δ_B = 2.67, $|J_{AB}|$ = 12.13 Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX (δ_A = 6.70, δ_B = 5.78, δ_X = 3.22, $|J_{AB}|$ = 9.70 Hz, $|J_{BX}|$ = 5.72 Hz, 4-H, 3-H, 2*a*-H); 6.94 (m, 1H, 5-H); 7.04-7.24 (m, 3H, 6-H, 7-H, 8-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.66 (s, 3H, COCH₃); AB (δ_A = 3.28, δ_B = 2.47, $|J_{AB}|$ = 12.04 Hz, $|J_{AX}|$ = 0.57 Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX (δ_A = 6.38, δ_B = 5.36, δ_X = 2.86, $|J_{AB}|$ = 9.70 Hz, $|J_{BX}|$ = 5.80 Hz, 4-H, 3-H, 2*a*-H); 6.62-6.92 (m, 4H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H).

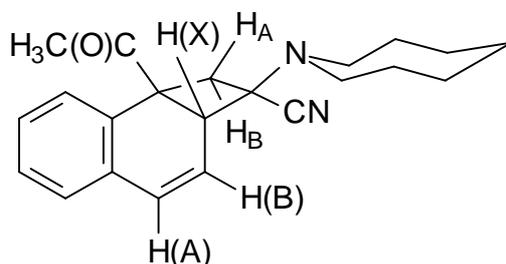
6.4.2.3 *Rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-2-hexamethylenimino-cyclobuta[a]naphthalin-2-carbonitril (4d)



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.00 (s, 3H, COCH₃); AB (δ_A = 3.26, δ_B = 2.68, $|J_{AB}|$ = 12.52 Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX (δ_A = 6.69, δ_B = 5.81, δ_X = 3.20, $|J_{AB}|$ = 9.79 Hz, $|J_{BX}|$ = 5.70 Hz, 4-H, 3-H, 2*a*-H); 6.93 (m, 1H, 5-H); 7.05-7.23 (m, 3H, 6-H, 7-H, 8-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.40-1.50$ (m, 8H, -(CH₂)₄-); 1.67 (s, 3H, COCH₃); 2.11-AB ($\delta_A = 3.26$, $\delta_B = 2.48$, $|J_{AB}| = 12.03$ Hz, $|J_{AX}| = 0.75$ Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX ($\delta_A = 6.38$, $\delta_B = 5.43$, $\delta_X = 2.92$, $|J_{AB}| = 9.74$ Hz, $|J_{BX}| = 5.60$ Hz, 4-H, 3-H, 2a-H); 6.76-6.95 (m, 4H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H).

6.4.2.4 *Rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-2-heptamethylenimino-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (4e)

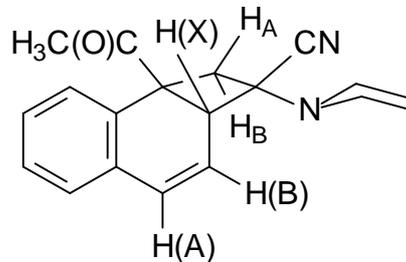


300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.00$ (s, 3H, COCH₃); AB ($\delta_A = ?$ Hz, $\delta_B = ?$ Hz, $|J_{AB}| = ?$ Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX ($\delta_A = 6.69$, $\delta_B = 5.81$, $\delta_X = ?$ Hz, $|J_{AB}| = 9.77$ Hz, $|J_{AX}| = ?$ Hz, $|J_{BX}| = 5.65$ Hz, 4-H, 3-H, 2a-H); 6.91 (m, 1H, 5-H); 7.04-7.28 (m, 3H, 6-H, 7-H, 8-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.68$ (s, 3H, COCH₃); AB ($\delta_A = 3.33$, $\delta_B = 2.46$, $|J_{AB}| = 12.19$ Hz, $|J_{AX}| = 0.75$ Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX ($\delta_A = 6.38$, $\delta_B = 5.47$, $\delta_X = 2.98$, $|J_{AB}| = 9.80$ Hz, $|J_{AX}| = 2.09$ Hz, $|J_{BX}| = 5.54$ Hz, 4-H, 3-H, 2a-H); 6.72-6.92 (m, 4H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H).

6.4.3 NMR-Daten der Nebenprodukte 6

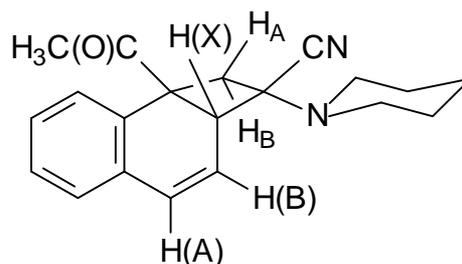
6.4.3.1 *Rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-2-pyrrolidinylcyclobuta-[a]naphthalin-2-carbonitril (6*b*)



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.13$ (s, 3H, COCH₃); AB ($\delta_A = 3.42$, $\delta_B = ???$ (überlagert), $|J_{AB}| = 12.82$ Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX ($\delta_A = 6.56$, $\delta_B = 5.76$, $\delta_X = ???$ (nicht bestimmbar), $|J_{AB}| = 9.76$ Hz, $|J_{AX}| = 1.36$ Hz, $|J_{BX}| = 4.76$ Hz, 4-H, 3-H, 2*a*-H); 6.87 (m, 1H, 5-H); 7.02-7.24 (m, 3H, 6-H, 7-H, 8-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.69$ (s, 3H, COCH₃); AB ($\delta_A = 3.57$, $\delta_B = ???$ (überlagert), $|J_{AB}| = 12.31$ Hz, $|J_{AX}| = 2.05$ Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX ($\delta_A = 6.16$, $\delta_B = 5.30$, $\delta_X = ???$ (nicht erkennbar), $|J_{AB}| = 9.92$ Hz, $|J_{AX}| = 1.60$ Hz, $|J_{BX}| = 4.87$ Hz, 4-H, 3-H, 2*a*-H); 6.61-6.82 (m, 4H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H).

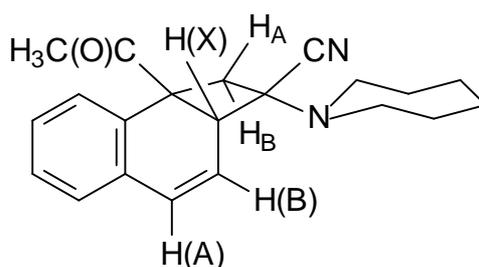
6.4.3.2 *Rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-2-piperidinylcyclobuta-[a]naphthalin-2-carbonitril (6*c*)



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.17$ (s, 3H, COCH₃); AB ($\delta_A = ?$, $\delta_B = ?$, $|J_{AB}| = ?$ Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX ($\delta_A = 6.58$, $\delta_B = 5.74$, $\delta_X = ?$, $|J_{AB}| = 10.03$ Hz, $|J_{AX}| = 1.94$ Hz, $|J_{BX}| = 4.30$ Hz, 4-H, 3-H, 2a-H); 6.89 (m, 1H, 5-H); 7.04-7.24 (m, 3H, 6-H, 7-H, 8-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.83$ (s, 3H, COCH₃); AB ($\delta_A = ?$, $\delta_B = ?$, $|J_{AB}| = ?$ Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX ($\delta_A = 6.20$, $\delta_B = 5.35$, $\delta_X = ?$, $|J_{AB}| = 9.50$ Hz, $|J_{AX}| = 0.76$ Hz, $|J_{BX}| = ?$ Hz, 4-H, 3-H, 2a-H); 6.62-6.92 (m, 4H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H).

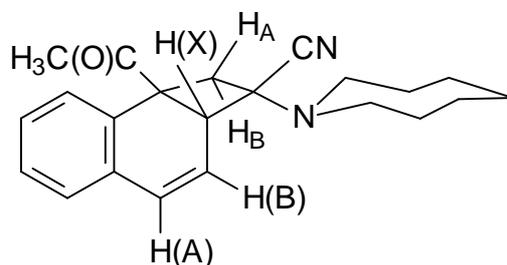
6.4.3.3 *Rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-2-hexamethylenimino-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (6*d*)



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.35$ -1.64 (m, 8H, -(CH₂)₄-); 2.13 (s, 3H, COCH₃); 2.42-2.64 (m, 4H, N(CH₂)₂), AB ($\delta_A = 3.42$, $\delta_B = 2.41$, $|J_{AB}| = 12.16$ Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX ($\delta_A = 6.58$, $\delta_B = 5.73$, $\delta_X = 3.64$, $|J_{AB}| = 9.79$ Hz, $|J_{BX}| = 4.89$ Hz, 4-H, 3-H, 2a-H); 6.79 (m, 1H, 5-H); 7.05-7.23 (m, 3H, 6-H, 7-H, 8-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.79$ (s, 3H, COCH₃); AB ($\delta_A = 3.41$, $\delta_B = 2.14$, $|J_{AB}| = 12.22$ Hz, $|J_{AX}| = 2.54$ Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX ($\delta_A = 6.17$, $\delta_B = 5.27$, $\delta_X = 3.25$, $|J_{AB}| = 9.98$ Hz, $|J_{AX}| = 0.64$ Hz, $|J_{BX}| = 4.76$ Hz, 4-H, 3-H, 2a-H); 6.76-6.95 (m, 4H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H).

6.4.3.4 *Rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-2-heptamethylenimino-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**6e**)



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.10$ (s, 3H, COCH₃); AB ($\delta_A = ?$??, $\delta_B = ?$??, $|^2J_{AB}| = ?$?? Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX ($\delta_A = 6.58$, $\delta_B = 5.78$, $\delta_X = ?$??, $^3J_{AB} = 0.33$ Hz, $^4J_{AX} = 1.09$ Hz, $^3J_{BX} = 4.93$ Hz, 4-H, 3-H, 2*a*-H); 6.80 (m, 1H, 5-H); 7.04-7.28 (m, 3H, 6-H, 7-H, 8-H).

300 MHz-¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.76$ (s, 3H, COCH₃); AB ($\delta_A = 3.46$, $\delta_B = 2.11$, $|^2J_{AB}| = 12.33$ Hz, $^4J_{AX} = 2.26$ Hz, 1-exo-H, 1-endo-H); ABX ($\delta_A = 6.15$, $\delta_B = 5.28$, $\delta_X = ?$??, $^3J_{AB} = 9.71$ Hz, $^4J_{AX} = 1.13$ Hz, $^3J_{BX} = 5.10$ Hz, 4-H, 3-H, 2*a*-H); 6.72-6.92 (m, 4H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H).

6.5 Durchführung der Reaktionsverfolgungen

6.5.1 Durchführung in analytischem Maßstab

Es wurden Lösungen mit je 0,1 mol Olefin **2** und 1-Acetylnaphthalin (**1**) angesetzt. Dazu wurden die Edukte in 6 ml Benzol-*d*₆ gelöst, 30 Minuten mit Argon gespült und in einer Argonatmosphäre auf 10 NMR-Röhrchen verteilt. Die Röhrchen wurden gut verschlossen und bis auf eins (Blindprobe) von außen auf dem Tauchschaft der Apparatur a) befestigt und extern mit Wasser gekühlt. Die Lösungen befanden sich dabei in Höhe der emittierten Strahlung. Während der Belichtung wurde dann in regelmäßigen Abständen eine Probe abgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen. Die Blindprobe wurde ebenfalls vermessen und sichergestellt, dass die

Ursprungslösungen wirklich nur die Edukte im Verhältnis 1:1 enthielten. Zur Auswertung wurden die Integrale isoliert liegender Protonen gewählt:

- aromatisches Proton des 1-Acetylnaphthalins (**1**)
- X-Protonen der ABX-Systeme der Photo-Diels-Alder-Produkte **3** bzw. **5**
- B-Protonen der ABX-Systeme der 1,2-Additionsprodukte **4** bzw. **6**.

In Tab. 6.1 sind die chemischen Verschiebungen der verwendeten Signale aufgelistet.

Tab. 6.1: Chemische Verschiebungen δ der Signale, die für die Auswertung herangezogen wurden (chemische Verschiebungen in ppm)

| | b | c | d | e |
|------------------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 9.15 | 9.15 | 9.15 | 9.15 |
| 3 | 3.85 | 4.00 | 3.95 | 3.97 |
| 4 | 5.45 | 5.35 | 5.40 | 5.45 |
| 5 | 3.95 | 4.00 | 4.05 | 4.03 |
| 6 | 5.30 | 5.35 | 5.25 | 5.27 |
| Bel.-dauer [min] | 195 | 270 | 270 | 200 |

Für die Berechnung der relativen Konzentrationen wurden die Integralhöhen der oben angegebenen Signale bestimmt und addiert. Weil aus jedem angeregten Molekül 1-Acetylnaphthalin (**1**) ein Molekül Additionsprodukt entsteht, entspricht die Summe der eingesetzten Konzentration an 1-Acetylnaphthalin (**1**). Eine anders geartete, photochemisch induzierte Nebenreaktion war nicht zu erwarten und wurde auch nicht beobachtet. Anteilig ließen sich dann die relativen Konzentrationen in Prozent berechnen. Die Einheit Prozent wurde gewählt, um Stoffmengenunterschiede zu eliminieren, die durch Volumendifferenzen der einzelnen Proben untereinander bedingt waren.

6.5.2 Durchführung der Belichtung in präparativem Maßstab in Benzol

In Apparatur a) wurden 0.939g (5.5 mmol) 1-Acetylnaphthalin (**1**) und 0.826g (5.5 mmol) 2-(Hexamethylenimino)propennitril (**2d**) in 110 mL Benzol gelöst, 30 min mit Argon gespült und anschließend belichtet. In regelmäßigen Abständen wurden dann 2.5 mL der Lösung entnommen, im Rotationsverdampfer eingengt, der verbleibende Rückstand in Benzol-d₆ aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen. Die Auswertung erfolgte wie oben (siehe Kap. 6.5.1).

Zur Auswertung wurden die Integrale folgender isoliert liegender Protonen gewählt:

- das aromatische Proton des 1-Acetylnaphthalins (**1**) bei 9.15 ppm,
- die X-Protonen der ABX-Systeme der Photo-Diels-Alder-Produkte **3d** bzw. **5d** bei 3.95 bzw. 4.05 ppm und
- die B-Protonen der ABX-Systeme der 1,2-Additionsprodukte **4d** bzw. **6d** bei 5.40 bzw. 5.25 ppm.

Die relativen Konzentrationen wurden dann in einem Diagramm gegen die Belichtungsdauer aufgetragen (s. Abb. 3.14, Seite 46).

6.5.3 Durchführung der Belichtung in präparativem Maßstab unter Zusatz des Triplettlöschers TMDD in Benzol

Für die Untersuchung zum angeregten Zustand der Cycloadditionen wurde die in Kap. 6.5.2 beschriebene Belichtung wiederholt. Zusätzlich zu den Edukten wurden 0.082g (0.57 mmol) TMDD als Triplettlöcher zugegeben. Die Auswertung erfolgte genauso wie in Kap. 6.5.2 angegeben.

6.6 Durchführung der Thermolysen

6.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Für jede Temperatur werden jeweils acht 0,1 molare Lösungen der Verbindungen **3** in Benzol-d₆ a 0,6 mL angesetzt und in NMR-Röhrchen abgefüllt. Eine Probe bildet den Startpunkt mit $t = 0$ sec, die anderen Röhrchen werden in einem Thermostaten auf die jeweilige Messtemperatur erwärmt. In regelmäßigen Abständen wird eine Probe wieder entnommen und in Eiswasser abgeschreckt. Durch NMR-Spektroskopie wird die Zusammensetzung der Lösung bestimmt. Anhand der Integrale freiliegender Signale bzw. Signalgruppen (s.u.) werden die Konzentrationen bestimmt. In einem Diagramm wird dann $\ln [c]$ gegen t in sec aufgetragen. Mit den Wertepaaren wird eine lineare Regressionsrechnung durchgeführt. Aus der mit minus eins multiplizierten Steigung der Regressionsgeraden lässt sich unmittelbar die Geschwindigkeitskonstante für die betreffende Temperatur ablesen.

6.6.1.1 Thermolyse von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-pyrrolidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**3b**)

Für die Verbindung **3b** werden Messreihen bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 45 und 65° C durchgeführt. Zur Auswertung werden die Signale des X-Protons des ABX-Systems der Verbindung **3b** bei 3,85 ppm sowie des A-Protons des AB-Systems des Olefins **2b** bei 4,32 ppm herangezogen. In Tab. 6.2 sind die Ergebnisse der linearen Regression zusammengefasst.

Tab. 6.2: Ergebnisse der linearen Regressionsrechnung für Verbindung **3b**

| T / K // t / °C | a · 10 ⁻⁵ | b | R |
|-----------------|----------------------|-------------|-------|
| 318 // 45 | -1.1223±0.0167 | 4.599±0.009 | 0.999 |
| 323 // 50 | -2.2372±0.0297 | 4.592±0.012 | 0.999 |
| 328 // 55 | -3.9621±0.0700 | 4.554±0.027 | 0.998 |
| 333 // 60 | -7.5095±0.0579 | 4.565±0.022 | 0.999 |
| 338 // 65 | -13.6169±0.3833 | 4.564±0.029 | 0.998 |

6.6.1.2 Thermolyse von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-piperidiny-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**3c**)

Für Verbindung **3c** werden die Messreihen zwischen 50 und 70° C durchgeführt. Bei 45° C war der Umsatz im beobachteten Zeitraum so gering, dass die Auswertung der Spektren mit einem zu großen Fehler behaftet gewesen wäre. Zur Auswertung werden die Signale des X-Protons des ABX-Systems der Verbindung **3c** bei 4,01 ppm sowie die Protonen des AB-Systems des Olefins **2c** bei 4,47 bzw. 4,04 ppm herangezogen. In Tab. 6.3 sind die Ergebnisse der linearen Regression zusammengefasst.

Tab. 6.3: Ergebnisse der linearen Regressionsrechnung für Verbindung **3c**

| T / K // t / °C | a · 10 ⁻⁵ | b | R |
|-----------------|----------------------|-------------|-------|
| 323 // 50 | -0.2550±0.0095 | 4.613±0.004 | 0.998 |
| 328 // 55 | -0.4865±0.0031 | 4.607±0.001 | 1.000 |
| 333 // 60 | -0.9117±0.0063 | 4.606±0.002 | 1.000 |
| 338 // 65 | -1.7841±0.0148 | 4.600±0.006 | 1.000 |
| 343 // 70 | -3.4557±0.0118 | 4.597±0.005 | 1.000 |

6.6.1.3 Thermolyse von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hexamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**3d**)

Analog zu **3b** werden auch hier fünf Messreihen im Temperaturbereich von 45 bis 65° C durchgeführt. Ausgewertet werden die Reihen über die Signale der α -Methylen-Protonen der Piperidinyllringe bei 2,50 ppm für Verb. **3d** und 2,78 ppm für das Olefin **2d**. In Tab. 6.4 sind die Ergebnisse der linearen Regression zusammengefasst.

Tab. 6.4: Ergebnisse der linearen Regressionsrechnung für Verbindung **3d**

| T / K // t / ° C | a · 10 ⁻⁵ | b | R |
|------------------|----------------------|-------------|-------|
| 318 // 45 | -8.9503±0.0875 | 4.612±0.005 | 1.000 |
| 323 // 50 | -13.8404±0.1247 | 4.599±0.006 | 1.000 |
| 328 // 55 | -25.2799±0.3683 | 4.601±0.014 | 0.999 |
| 333 // 60 | -41.2220±0.5883 | 4.609±0.015 | 0.999 |
| 338 // 65 | -80.4492±1.2568 | 4.602±0.016 | 0.999 |

6.6.1.4 Thermolyse von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-heptamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**3e**)

Es werden wiederum fünf Messreihen im Temperaturintervall 45 bis 65° C durchgeführt. Die Auswertung erfolgt diesmal über die Signale der Methylgruppen. Für **3e** liegt diese bei 1,93 ppm und für das 1-Acetylnaphthalin (**1**) bei 2,23 ppm. In Tab. 6.5 sind die Ergebnisse der linearen Regression zusammengefasst.

Tab. 6.5: Ergebnisse der linearen Regressionsrechnung für Verbindung **3e**

| T / K // t / °C | a · 10⁻⁵ | b | R |
|------------------------|----------------------------|-------------|----------|
| 318 // 45 | -4.9637±0.0500 | 4.604±0.003 | 1.000 |
| 323 // 50 | -9.2098±0.1500 | 4.619±0.009 | 0.999 |
| 328 // 55 | -16.5572±0.2500 | 4.604±0.015 | 0.999 |
| 333 // 60 | -30.1865±0.4333 | 4.607±0.011 | 0.999 |
| 338 // 65 | -57.1733±1.6000 | 4.552±0.060 | 0.998 |

6.6.2 Bestimmung der Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger

Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger lassen sich mit Hilfe der Gleichung von Eyring bestimmen (siehe Kap. 3.3.1, S. 52).

Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger lässt sich nach Gl. 6.1 und der Fehler $\Delta\Delta H^\ddagger$ nach Gl. 6.2 berechnen.

$$\Delta H^\ddagger = - a \cdot R \quad \text{Gl. 6.1}$$

R = allgem. Gaskonstante

a = Steigung der Geraden $\ln(k/T) = a \cdot 1/T + b$

$$\Delta\Delta H^\ddagger = \Delta a \cdot R \quad \text{Gl. 6.2}$$

Δa = Fehler in der Steigung der Geraden $\ln(k/T) = a \cdot 1/T + b$

Für die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger und deren Fehler $\Delta\Delta S^\ddagger$ gilt dann nach den Gl. 6.3 und 6.4:

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot (b - \ln(k/h)) \quad \text{Gl. 6.3}$$

k = Boltzmannkonstante

h = Planck'sche Konstante

b = Achsenabschnitt der Geraden $\ln(k/T) = a \cdot 1/T + b$

$$\Delta\Delta S^\ddagger = R \cdot \Delta b$$

Gl. 6.4

Δb = Fehler im Achsenabschnitt der Geraden $\ln(k/T) = a \cdot 1/T + b$

In den folgenden Tabellen sind die für die Bestimmung der Aktivierungsparameter benötigten Daten zusammengefasst.

Tab. 6.6 : Bestimmung der Aktivierungsparameter für **3b**

| T / K | $k / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $\ln (K/T)$ | $T^{-1} / 10^{-3}$ |
|------------|------------------------------|-------------|--------------------|
| 318 | 0.112±0.002 | -17.16 | 3.14 |
| 323 | 0.223±0.003 | -16.49 | 3.10 |
| 328 | 0.396±0.007 | -15.93 | 3.05 |
| 333 | 0.751±0.006 | -15.31 | 3.00 |
| 338 | 1.362±0.038 | -14.73 | 2.96 |

Tab. 6.7: Bestimmung der Aktivierungsparameter für **3c**

| T / K | $k / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $\ln (K/T)$ | $T^{-1} / 10^{-3}$ |
|------------|------------------------------|-------------|--------------------|
| 323 | 0.026±0.001 | -18.66 | 3.10 |
| 328 | 0.049±0.000 | -18.03 | 3.05 |
| 333 | 0.091±0.001 | -17.41 | 3.00 |
| 338 | 0.178±0.001 | -16.76 | 2.96 |
| 343 | 0.346±0.001 | -16.11 | 2.92 |

Tab. 6.8: Bestimmung der Aktivierungsparameter für **3d**

| T / K | k / 10 ⁻⁴ s ⁻¹ | ln (K/T) | T ⁻¹ / 10 ⁻³ |
|-------|--------------------------------------|----------|------------------------------------|
| 319 | 0.895±0.009 | -15.09 | 3.13 |
| 323 | 1.384±0.012 | -14.66 | 3.10 |
| 328 | 2.528±0.037 | -14.08 | 3.05 |
| 333 | 4.122±0.059 | -13.60 | 3.00 |
| 339 | 8.045±0.126 | -12.95 | 2.95 |

Tab. 6.9: Bestimmung der Aktivierungsparameter für **3e**

| T / K | k / 10 ⁻⁴ s ⁻¹ | ln (K/T) | T ⁻¹ / 10 ⁻³ |
|-------|--------------------------------------|----------|------------------------------------|
| 318 | 0.496±0.005 | -15.67 | 3.14 |
| 323 | 0.921±0.015 | -15.07 | 3.10 |
| 328 | 1.656±0.025 | -14.50 | 3.05 |
| 333 | 3.019±0.043 | -13.91 | 3.00 |
| 338 | 5.717±0.160 | -13.29 | 2.96 |

In Tab. 6.10 sind die Werte der linearen Regressionsrechnung zusammengefasst.

Tab. 6.10: Ergebnisse der linearen Regressionsrechnung

| | a / K | b | R |
|-----------|------------------|------------|--------|
| 3b | -14093.70±234.54 | 24.95±0.70 | -1.000 |
| 3c | -11755.42±255.77 | 21.75±0.78 | -0.999 |
| 3d | -12725.08±211.10 | 24.33±0.64 | -1.000 |
| 3e | -13005.58±166.29 | 23.75±0.51 | -1.000 |

6.7 Untersuchung der photochemischen Stabilität der Photo-Diels-Alder-Adukte **3b-e**

6.7.1 Allgemeine Vorgehensweise

Jeweils 0,1 mmol der Verbindungen **3b-e** wurden in 50 mL Acetonitril gelöst, 30 Minuten mit Argon gespült und anschließend in Apparatur b) belichtet. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC verfolgt. Nachdem keine Veränderungen mehr festgestellt werden konnte, wurde die Lösung eingeeengt. Der Rückstand, ein dunkelbraunes Öl, wurde in Chloroform- d_3 aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen.

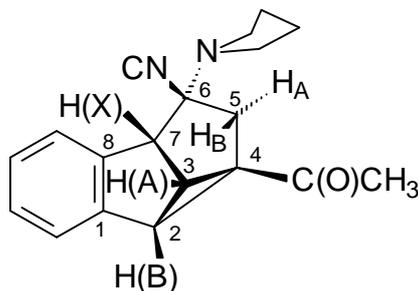
6.7.1.1 Untersuchung der Verbindung *rel*-(1R,4R,9R)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-pyrrolidinyl-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**3b**)

29,38 mg (0,1 mmol) **3b** wurden in 50 mL Acetonitril gelöst und 150 Minuten belichtet. Das aufgenommene 300 MHz- ^1H -Spektrum zeigt Signale für folgende Verbindungen (relativer Anteil in % in Klammern):

| | |
|-----------|---------|
| 1 | (8.9%) |
| 3b | (7.9%) |
| 5b | (6.2%) |
| 2b | (3.1%) |
| 7b | (58.4%) |
| 8b | (15.6%) |

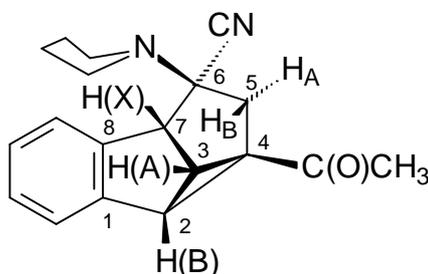
Die Isolierung und Reinigung der Umlagerungsprodukte gelang nicht. Im Folgenden sind die NMR-Daten für die Verbindungen **7b** und **8b** angegeben, die durch Vergleich mit denen der Verbindung **7c** sowie denen in der Literatur bekannten Werten bestimmt wurden.

***rel*-(2*R*,3*S*,4*S*,6*S*,7*S*)-4-Acetyl-6-pyrrolidinyl-tetracyclo-[6.4.0.0^{2.4}.0^{3.7}]-dodeca-8,10,12-trien-6-carbonitril (7b)**



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = ABX (δ_A = 2.83, δ_B = 1.34, $|^2J_{AB}|$ = 13.62 Hz, $^4J_{AX}$ = 2.09 Hz, $^4J_{BX}$ = 0.00 Hz, 5-H_A, 5-H_B); 1.73-1.90 (m, 4H, -(CH₂)₂-); 2.22 (s, 3H, COCH₃); 2.52-2.88 (m, 4H, N(CH₂)₂); ABX (δ_A = 3.48, δ_B = 3.34, δ_X = 3.91, $^3J_{AB}$ = 6.71 Hz, $^3J_{AX}$ = 4.88 Hz, $^4J_{BX}$ = 0.00 Hz, 3-H, 2-H, 7-H); 7.02-7.33 (m, 4H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H).

***rel*-(2*R*,3*S*,4*S*,6*R*,7*S*)-4-Acetyl-6-pyrrolidinyl-tetracyclo-[6.4.0.0^{2.4}.0^{3.7}]-dodeca-8,10,12-trien-6-carbonitril (8b)**



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = ABX (δ_A = 2.93, δ_B = 1.40, $|^2J_{AB}|$ = 14.42 Hz, $^4J_{AX}$ = 2.62 Hz, $^4J_{BX}$ = 0.00 Hz, 5-H_A, 5-H_B); 1.73-1.90 (m, 4H, -(CH₂)₂-); 2.13 (s, 3H, COCH₃); 2.52-2.88 (m, 4H, N(CH₂)₂); ABX (δ_A = {3.48}, δ_B = {3.34}, δ_X = 3.84, $^3J_{AB}$ = xxx Hz, $^3J_{AX}$ = xxx Hz, $^4J_{BX}$ = 0.00 Hz, 3-H, 2-H, 7-H); 7.02-7.33 (m, 4H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H).

Die chemischen Verschiebungen in den geschweiften Klammern überlagern sich mit denen des *cis*-Diastereomeren **7b**. Anhand der Integralhöhen konnten an den Stellen die Signale lokalisiert, aber keine Kopplungskonstanten berechnet werden.

6.7.1.2 Untersuchung der Verbindung *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-piperidiny-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**3c**)

30,81 mg (0,1 mmol) **3c** wurden in 50 mL Acetonitril gelöst und 620 Minuten belichtet. Das aufgenommene 300 MHz-¹H-Spektrum zeigt Signale für folgende Verbindungen (relativer Anteil in % in Klammern):

| | |
|-----------|---------|
| 1 | (10.4%) |
| 7c | (89.6%) |

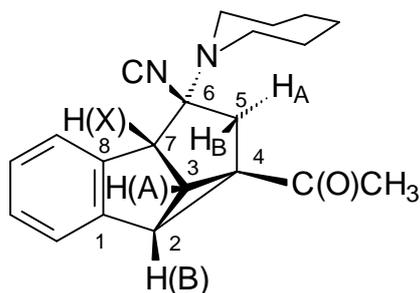
6.7.1.3 Untersuchung der Verbindung *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-hexamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**3d**)

32,39 mg (0,1 mmol) **3d** wurden in 50 mL Acetonitril gelöst und 150 Minuten belichtet. Das aufgenommene 300 MHz-¹H-Spektrum zeigt Signale für folgende Verbindungen (relativer Anteil in % in Klammern):

| | |
|-----------|---------|
| 1 | (22.6%) |
| 3d | (4.8%) |
| 5d | (4.1%) |
| 2d | (14.8%) |
| 7d | (39.0%) |
| 8d | (14.8%) |

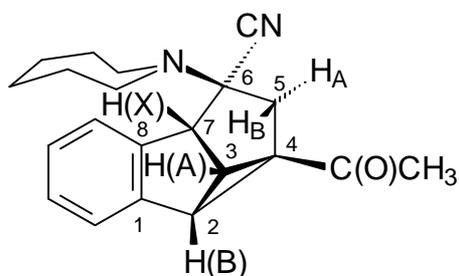
Die Isolierung und Reinigung der Umlagerungsprodukte gelang nicht.

***rel*-(2*R*,3*S*,4*S*,6*S*,7*S*)-4-Acetyl-6-hexamethylenimino-tetracyclo-[6.4.0.0^{2.4}.0^{3.7}]-
dodeca-8,10,12-trien-6-carbonitril (7d)**



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = ABX (δ_A = 2.95, δ_B = 1.29, $|^2J_{AB}|$ = 13.45 Hz, $^4J_{AX}$ = 2.19 Hz, $^4J_{BX}$ = 0.00 Hz, 5-H_A,5-H_B); 1.45-1.83 (m, 8H, -(CH₂)₄-); 2.19 (s, 3H, COCH₃); 2.64-2.86 (m, 4H, N(CH₂)₂); ABX (δ_A = 3.44, δ_B = 3.31, δ_X = 4.03, $^3J_{AB}$ = 6.70 Hz, $^3J_{AX}$ = 4.98 Hz, $^4J_{BX}$ = 0.00 Hz, 3-H, 2-H, 7-H); 7.11-7.36 (m, 4H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H).

***rel*-(2*R*,3*S*,4*S*,6*R*,7*S*)-4-Acetyl-6-hexamethylenimino-tetracyclo-[6.4.0.0^{2.4}.0^{3.7}]-
dodeca-8,10,12-trien-6-carbonitril (8d)**



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = ABX (δ_A = 2.98, δ_B = 1.32, $|^2J_{AB}|$ = 14.61 Hz, $^4J_{AX}$ = 2.92 Hz, $^4J_{BX}$ = 0.00 Hz, 5-H_A, 5-H_B); 1.45-1.83 (m, 8H, -(CH₂)₄-); 2.10 (s, 3H, COCH₃); 2.64-2.86 (m, 4H, N(CH₂)₂); ABX (δ_A = xxx, δ_B = xxx, δ_X = 3.96, $^3J_{AB}$ = xxx Hz, $^3J_{AX}$ = 4.48 Hz, $^4J_{BX}$ = 0.00 Hz, 3-H, 2-H, 7-H); 7.11-7.36 (m, 4H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H).

Durch Überlagerung von Signalen konnten einige chemische Verschiebungen nicht bestimmt werden.

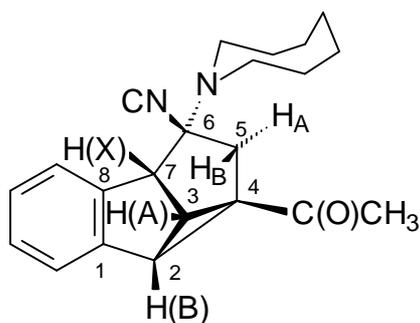
6.7.1.4 Untersuchung der Verbindung *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-heptamethylenimino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**3e**)

34,70 mg (0,1 mmol) **3e** wurden in 50 mL Acetonitril gelöst und 240 Minuten belichtet. Das aufgenommene 300 MHz-¹H-Spektrum zeigt Signale für folgende Verbindungen (relativer Anteil in % in Klammern):

| | |
|-----------|---------|
| 1 | (25.4%) |
| 3e | (2.2%) |
| 5e | (1.7%) |
| 2e | (12.2%) |
| 7e | (40.0%) |
| 8e | (18.5%) |

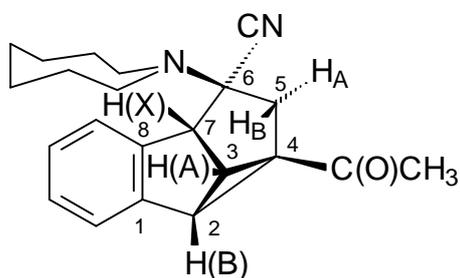
Die Isolierung und Reinigung der Umlagerungsprodukte gelang nicht.

rel-(2*R*,3*S*,4*S*,6*S*,7*S*)-4-Acetyl-6-heptamethylenimino-tetracyclo-[6.4.0.0^{2.4}.0^{3.7}]-dodeca-8,10,12-trien-6-carbonitril (**7e**)



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = ABX ($\delta_A = 2.92$, $\delta_B = 1.38$, $|^2J_{AB}| = 13.52$ Hz, $^4J_{AX} = 2.07$ Hz, $^4J_{BX} = 0.00$ Hz, 5-H_A, 5-H_B); 1.34-1.90 (m, 10H, -(CH₂)₅-); 2.20 (s, 3H, COCH₃); 2.65-2.86 (m, 4H, N(CH₂)₂); ABX ($\delta_A = 3.44$, $\delta_B = 3.32$, $\delta_X = 4.07$, $^3J_{AB} = 6.71$ Hz, $^3J_{AX} = 4.95$ Hz, $^4J_{BX} = 0.00$ Hz, 3-H, 2-H, 7-H); 7.13-7.42 (m, 4H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H).

***rel*-(2*R*,3*S*,4*S*,6*R*,7*S*)-4-Acetyl-6-heptamethylenimino-tetracyclo-[6.4.0.0^{2.4}.0^{3.7}]-dodeca-8,10,12-trien-6-carbonitril (8e)**



300 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = ABX (δ_A = 3.04, δ_B = 1.28, $|^2J_{AB}|$ = 14.83 Hz, $^4J_{AX}$ = 2.93 Hz, $^4J_{BX}$ = 0.00 Hz, 5-H_A, 5-H_B); 1.34-1.90 (m, 10H, -(CH₂)₅-); 2.08 (s, 3H, COCH₃); 2.65-2.86 (m, 4H, N(CH₂)₂); ABX (δ_A = 3.42, δ_B = 3.29, δ_X = 3.97, $^3J_{AB}$ = 7.82 Hz, $^3J_{AX}$ = 4.94 Hz, $^4J_{BX}$ = 0.00 Hz, 3-H, 2-H, 7-H); 7.13-7.42 (m, 4H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H).

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

Es wurden 0,307g (1 mmol) der Verbindung **3c** in 50 mL Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde 30 Minuten mit Argon gespült, anschließend belichtet. Nach 375 Minuten konnte im DC keine Veränderung mehr festgestellt werden. Die gelbe Lösung wurde eingengt. Übrig blieb eine braune Flüssigkeit. Diese wurde mit wenig Ethylacetat versetzt, dann die gleiche Menge n-Hexan zugegeben. Durch starkes Rühren fiel ein flockiger, heller Niederschlag in einer braunen Lösung aus. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit n-Hexan gewaschen und getrocknet.

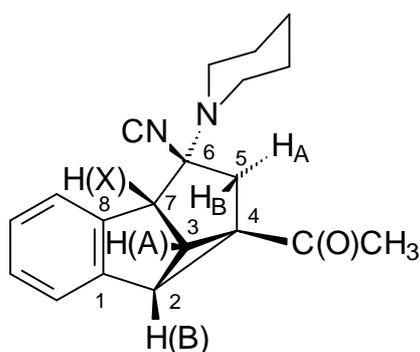
Ausbeute: m = 0.171g (0.559 mmol, 55.9 %)

Schmelzp.: 142-146 °C

Ein 300 MHz-¹H-NMR-Spektrum, aufgenommen in CDCl₃, weist den Niederschlag als ein Gemisch der Verbindungen **3c** und Umlagerungsprodukt im Verhältnis 1:14,7

aus. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ethylacetat konnte **3c** aus der Mischung entfernt werden.

***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**)**



IR (KBr): (3443, 3050, 3030), 2973, 2950, 2921, (2864), 2825, (2755, 2216, 1922, 1732), 1679, (1477, 1465, 1451, 1432, 1417), 1361, 1311, 1272, 1259, 1229, (1212), 1192, 1168, 1117, (1071, 1057, 1041, 1027), 1016, 980, (932, 900, 886, 863, 850, 801, 783), 770, 739, (697, 683, 630, 600, 552, 518, 464, 451) cm^{-1} .

EI-MS (70 eV, 165°C): $m/e = 306.0$ (M^+ , 100.0%), 278.9 ($M^+ - \text{HCN}$, 34.9), 263.0 ($M^+ - \text{COCH}_3$, 63.4), 235.9 ($M^+ - \text{HCN}$ und COCH_3 , 69.8), 179.0 (28.0), 167.0 (7.9), 152.9 (33.8), 136.0 (94.6), 117.0 (19.4), 114.8 (17.5), 84.0 (49.7), 68.0 (21.4), 55.0 (17.9), 42.8 (41.7).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (306.4): Ber.: C 78.40 H 7.24 N 9.14
Gef.: C 78.38 H 7.21 N 9.07

UV (Acetonitril), λ_{max} [nm] (log ϵ): 278 (2.92), 270 (2.98)

300 MHz-¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = \text{ABX}$ ($\delta_{\text{A}} = 2.91$, $\delta_{\text{B}} = 1.24$, $|^2J_{\text{AB}}| = 13.49$ Hz, $^4J_{\text{AX}} = 2.07$ Hz, $^4J_{\text{BX}} = 0.00$ Hz, 5-H); 1.37-1.57 (m, 6H, $-(\text{CH}_2)_3-$); 2.20 (s, 3H, COCH_3); 2.35-2.70 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); ABX ($\delta_{\text{A}} = 3.46$, $\delta_{\text{B}} = 3.33$, $\delta_{\text{X}} = 4.05$,

$^3J_{AB} = 6.69$ Hz, $^3J_{AX} = 4.98$ Hz, $^4J_{BX} = 0.00$ Hz, 3-H, 2-H, 7-H); 7.01-7.36 (m, 4H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H).

75 MHz- ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 23.78, 25.36$ ($-(\text{CH}_2)_3-$); 26.48 (COCH_3); 32.71 (C-5); 43.85 (C-3); 46.39 (C-4); 46.47 (C-2); 50.46 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 54.63 (C-7); 80.83 (C-6); 119.92 (CN); 124.48, 126.33, 126.49, 128.07 (arom. C: C-9, C-10, C-11, C-12); 140.65, 140.95 (C-1, C-8); 203.14 (CO).