

**UNTERSUCHUNGEN ZUR STEREOSELEKTION
IN EINER PHOTO-DIELS-ALDER-CYCLOADDITION**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

von
Ludger Zerwes

aus
Hüls

Referent: Prof. Dr. D. Döpp

Korreferent: Prof. Dr. W. Gärtner

Tag der mündlichen Prüfung: 26.01.2005

Die experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit von Januar 1998 bis Dezember 2001 unter Anleitung von Prof. Dr. D. Döpp im Fachgebiet Organische Chemie des Institutes für Synthesechemie der Universität Duisburg-Essen (Standort Duisburg) durchgeführt.

Ich möchte herzlich all denen danken, die durch Ihre Unterstützung die Entstehung dieser Arbeit möglich gemacht haben, allen voran meinen Eltern.

Herrn Prof. Dr. Dietrich Döpp danke ich für die Überlassung des interessanten Themas und seine zahlreichen wertvollen Anregungen hinsichtlich theoretischer und praktischer Fragen, seine Geduld und ständige Bereitschaft zum Dialog.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Gärtner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen danke ich Herrn Prof. Dr. Gerald Henkel.

Weiterhin möchte ich mich bei Frau Renate Brülls für die Anfertigung der Elementaranalysen, bei den Herren Jürgen Gündel-Graber und Manfred Zähres für die Durchführung der NMR-Experimente und bei Herrn Winfried van Hoof für die Aufnahme der Massenspektren bedanken.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Jörg Grabowski, der in allen technischen Fragen mit Rat und Tat zur Seite stand.

Nicht zuletzt sei allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern des Fachgebietes Organische Chemie für die stete Hilfsbereitschaft gedankt.

Inhaltsverzeichnis

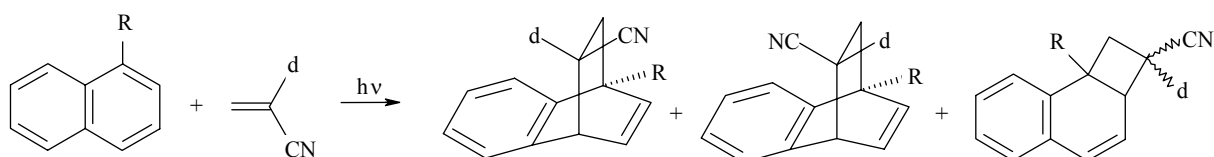
1	Einleitung	1
1.1	Überblick	2
1.1.1	Photocycloadditionen an 1-Acetylnaphthalin (1a)	2
1.1.2	Photocycloadditionen an 1-Naphthoesäuremethylester (1b)	7
1.2	Aufgabenstellung	8
2	Theoretische Grundlagen	10
2.1	Captodative Alkene	10
2.1.1	Radikophilie captodativer Alkene	10
2.1.2	Bedeutung captodativer Alkene für die Darstellung von Carbonylverbindungen	13
2.1.3	Photodimerisierung captodativer Alkene	14
2.2	Photoreaktionen von aromatischen Carbonylverbindungen	16
2.2.1	n, π^* -Anregung	16
2.2.1.1	Norrish-Typ-I-Spaltung (α -Spaltung)	16
2.2.1.2	Norrish-Typ-II-Spaltung (β -Spaltung)	17
2.2.1.3	Photoreduktion	17
2.2.1.4	Paterno-Büchi-Reaktion	18
2.2.2	π, π^* -Anregung	19
2.2.2.1	[2+2]-Photocycloaddition	19
2.2.2.2	[2+2]-Photodimerisierung	19
2.3	Photoreaktionen von aromatischen Carbonsäureestern	20
2.3.1	Photoreduktion (Photo-Birch-Reduktion)	21
2.3.2	Photodimerisierung	21
2.3.3	De Mayo-Reaktion	22
3	Ergebnisse und Diskussion	23
3.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen	23
3.1.1	2-(Dimethylamino)propennitril (2a)	23
3.1.2	2-(Diethylamino)propennitril (2b) und höhere Homologe (2c-e)	24
3.1.3	1-Naphthoesäuremethylester (1b)	24

3.1.4	Vergleich der $^1\text{H-NMR}$, IR- und UV-Daten der Ausgangsverbindungen	25
3.2	Photocycloadditionen an 1-Acetylnaphthalin (1a)	27
3.2.1	Methode A (Belichtung im Reaktor): Ansätze, Ausbeuten, <i>endo/ exo</i> -Verhältnisse	27
3.2.2	Methode B (Belichtung im NMR-Röhrchen): Ansätze, <i>endo/exo</i> -Verhältnisse, grafische Darstellung des Reaktionsverlaufes	28
3.2.3	Theoretisch mögliche Reaktionsverläufe, Identifizierung der Cycloaddukte, Bestimmung der <i>endo/ exo</i> -Verhältnisse	32
3.2.3.1	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Cycloaddukte 3a-e , 4a-e und 5a-e in CDCl_3	34
3.2.3.2	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren der [4+2]-Cycloaddukte 3a-e und 4a-e in C_6D_6	37
3.2.3.3	$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der [4+2]-Cycloaddukte 3a und 3c	38
3.2.3.4	NOE-Spektren der [4+2]-Cycloaddukte 3a und 3c	39
3.2.3.5	Übersicht der $^1\text{H-NMR}$ -Daten	41
3.2.3.6	Röntgenstrukturanalyse des [4+2]-Cycloadduktes 3c	43
3.2.3.7	Thermischer Zerfall des [4+2]-Cycloadduktes 3c in C_6D_6	44
3.3	Photocycloadditionen an 1-Naphthoesäuremethylester (1b)	45
3.3.1	Methode A (Belichtung im Reaktor): Ansätze, Ausbeuten, <i>endo/ exo</i> -Verhältnisse	45
3.3.2	Methode B (Belichtung im NMR-Röhrchen)	46
3.3.3	Identifizierung der Cycloaddukte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Messungen	46
3.3.3.1	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Cycloaddukte 6a-e , 7a-e und 8a-e in CDCl_3	46
3.3.3.2	Übersicht der $^1\text{H-NMR}$ -Daten	50
4	Zusammenfassung	51
5	Experimenteller Teil	52
5.1	Messgeräte und Methoden	52
5.2	Ausgangsverbindungen, Chemikalien und Lösemittel	53
5.3	Darstellung der Ausgangsverbindungen	55
5.3.1	2-(Dimethylamino)propennitril (2a)	55
5.3.2	2-(Diethylamino)propennitril (2b)	56
5.3.3	2-(Dipropylamino)propennitril (2c)	56
5.3.4	2-(Dibutylamino)propennitril (2d)	57
5.3.5	2-(Dipentylamino)propennitril (2e)	58
5.3.6	1-Naphthoesäuremethylester (1b)	58
5.4	Photocycloadditionen an 1-Acetylnaphthalin (1a)	59

5.4.1	Photocycloaddition von 2-(Dimethylamino)propennitril (2a) an 1a	60
5.4.2	Photocycloaddition von 2-(Diethylamino)propennitril (2b) an 1a	64
5.4.3	Photocycloaddition von 2-(Dipropylamino)propennitril (2c) an 1a	67
5.4.4	Photocycloaddition von 2-(Dibutylamino)propennitril (2d) an 1a	71
5.4.5	Photocycloaddition von 2-(Dipentylamino)propennitril (2e) an 1a	74
5.5	Photocycloadditionen an 1-Naphthoesäuremethylester (1b)	77
5.5.1	Photocycloaddition von 2-(Dimethylamino)propennitril (2a) an 1b	78
5.5.2	Photocycloaddition von 2-(Diethylamino)propennitril (2b) an 1b	80
5.5.3	Photocycloaddition von 2-(Dipropylamino)propennitril (2c) an 1b	82
5.5.4	Photocycloaddition von 2-(Dibutylamino)propennitril (2d) an 1b	85
5.5.5	Photocycloaddition von 2-(Dipentylamino)propennitril (2e) an 1b	87
6	Literaturverzeichnis	89
7	Anhang	93

1 Einleitung

Cycloadditionen von captodativ [1,2] substituierten Alkenen (c,d-Alkenen) an kondensierte Aromaten sind seit geraumer Zeit bekannt und wurden schon in vielfältiger Weise variiert. Zahlreiche lichtinduzierte Additionen α -donor-substituierter Propennitrile an 1-Acetylnaphthalin (**1a**) sind bekannt, wobei regio- und stereoselektiv die formalen Diels-Alder-Produkte unter Begünstigung der Donor-*endo*-Anordnung entstehen [3-11]. Neben den 1,4-Addukten konnten in einigen Fällen auch 1,2-Addukte isoliert werden, was darauf schließen lässt, dass $[4\pi+2\pi]$ - und $[2\pi+2\pi]$ -Cycloadditionen nebeneinander ablaufen können [8-11].



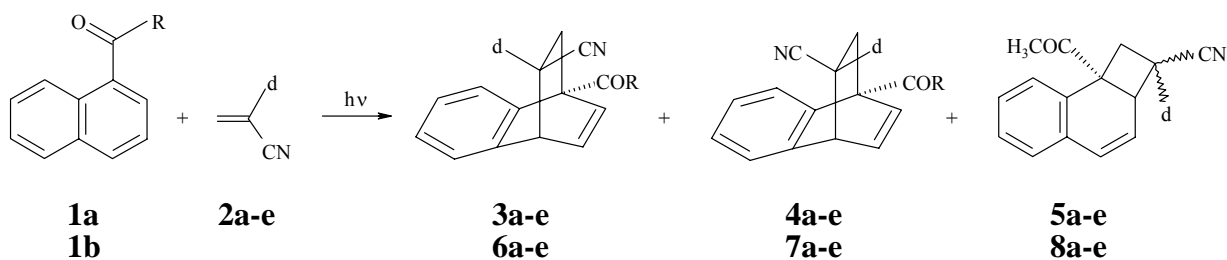
R = COCH₃ (**1a**), COOCH₃ (**1b**)

d = Donor, z.B. Morpholino (**9**), Pyrrolidinyl (**12a**), Piperidinyl (**12b**)

Die thermische Reaktion von 1-Acetylnaphthalin (**1a**) mit einem captodativ substituierten Alken zu einem 1,4-Cycloaddukt ist nach den Woodward-Hoffmann-Regeln [12] zwar grundsätzlich erlaubt, wurde aber bisher nicht beobachtet. Aufgrund der thermischen Instabilität der entstehenden 1,4-Addukte sind diese nur lichtinduziert darzustellen. Es ist von den thermisch induzierten Reaktionen allgemein bekannt, dass Diels-Alder-Cycloadditionen konzertiert ablaufen. Die Produktbilder der beobachteten lichtinduzierten Reaktionen ließen jedoch vermuten, dass das nicht grundsätzlich der Fall sein muss. So können 1,2-Photocycloadditionen zwar analog der thermischen Bindungsbildung nach einem konzertierten Mechanismus ablaufen, bei 1,4-Photocycloadditionen jedoch steht ein konzertierter Mechanismus nicht im Einklang mit der beobachteten bevorzugten Bildung der donor-*endo*-Cycloaddukte. Es wurde vermutet, dass diese Additionen über die Bildung eines Exciplexes und weiter über Biradikale zum Cycloaddukt führen [8-10, 13, 15]. Dieser Sachverhalt konnte jedoch bis jetzt noch nicht abschließend geklärt werden.

Bislang wurden in diesen Untersuchungen, bei denen eine hohe Stereoselektivität im Sinne einer Donor-*endo*-Orientierung im Produkt beobachtet wurde, fast ausschließlich c,d-Alkene mit einem cyclischen Aminosubstituenten als Donor-Gruppe eingesetzt [3-11].

In dieser Arbeit werden photochemische Umsetzungen von 1-Acetylnaphthalin (**1a**) und 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**) mit solchen captodativ substituierten Alkenen behandelt, die einen nicht-cyclischen Dialkylamino-Substituenten als Elektronen-Donor besitzen. Es wird untersucht, ob auch hier 1,2- und 1,4-Cycloadditionen nebeneinander ablaufen und wie weitgehend die *endo*-Orientierung der Donorgruppe in den Produkten ist.



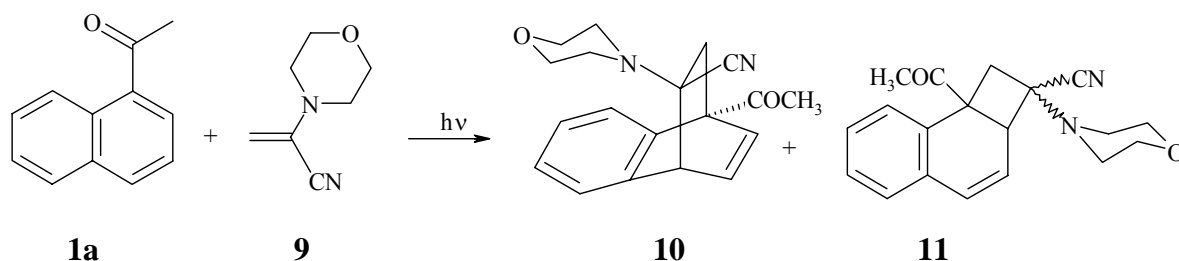
1	R
a	-CH ₃
b	-OCH ₃

2-8	d
a	-N(CH ₃) ₂
b	-N(C ₂ H ₅) ₂
c	-N(C ₃ H ₇) ₂
d	-N(C ₄ H ₉) ₂
e	-N(C ₅ H ₁₁) ₂

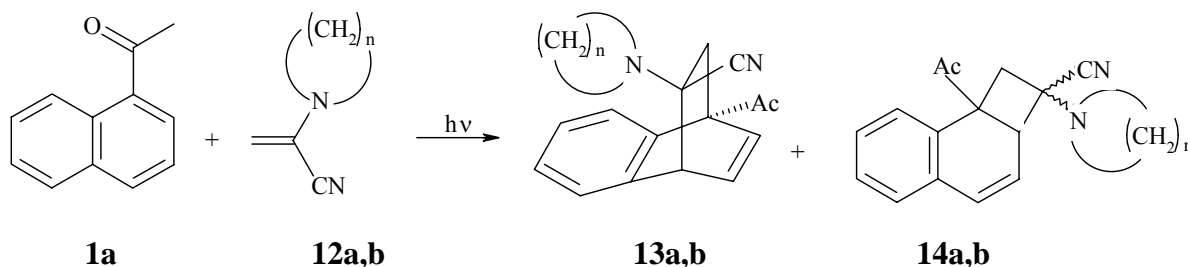
1.1 Überblick

1.1.1 Photocycloadditionen an 1-Acetylnaphthalin (**1a**)

Memarian [8] setzte 1986 1-Acetylnaphthalin (**1a**) mit 2-(Morpholino)propennitril (**9**) um und erhielt das formale 1,4-Photo-Diels-Alder-Addukt **10**, dessen Donor-Substituent *endo* zum benzoiden Ring steht. Als Nebenprodukt beobachtete er in geringen Mengen ein 1,2-Cycloaddukt **11**. Die Konfiguration an C-2 konnte er nicht festlegen, später wurde sie als *exo*-Anordnung identifiziert.

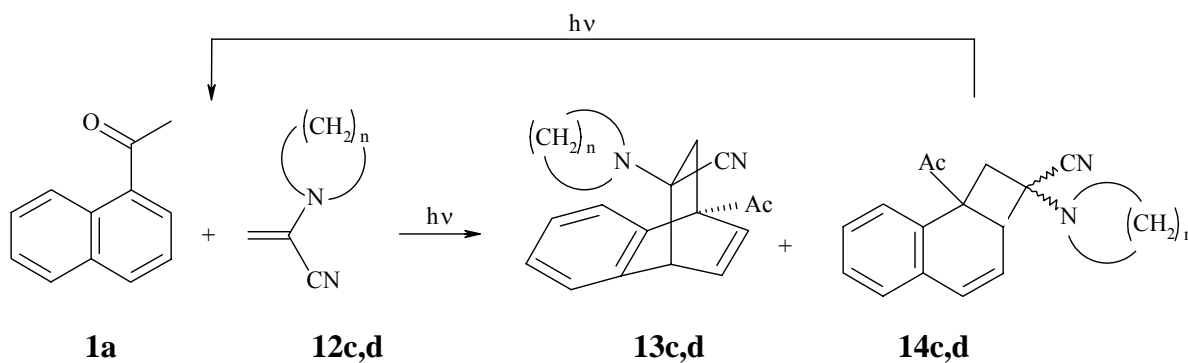


Pies [9a] belichtete 1987 1-Acetylnaphthalin (**1a**) mit 2-(1-Pyrrolidiny)propennitril (**12a**) bzw. 2-(1-Piperidiny)propennitril (**12b**) und erhielt als Hauptprodukte die formalen 1,4-Cycloaddukte **13a,b** unter Bevorzugung der Donor-Komponente in *endo*-Anordnung zum benzoiden System. Das 1,2-Addukt **14a,b** konnte er ebenfalls in geringen Mengen beobachten.



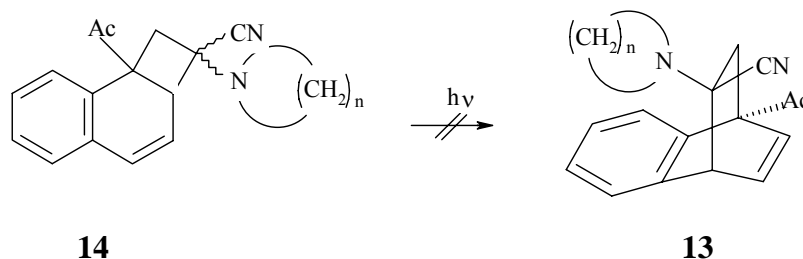
12-14	n
a	4
b	5

Erian [10] setzte 1988 lichtinduziert die in der Donorgruppe höher homologen Propennitrile 2-(Hexamethylenimino)propennitril (**12c**) und 2-(Heptamethylenimino)propennitril (**12d**) mit 1-Acetylnaphthalin (**1a**) um. Er machte die Beobachtung, dass nach kurzzeitiger Belichtung jeweils ein 1,2-Addukt **14c** bzw. **14d** gebildet wurde, welches nach längerer Reaktionszeit wieder verschwand.

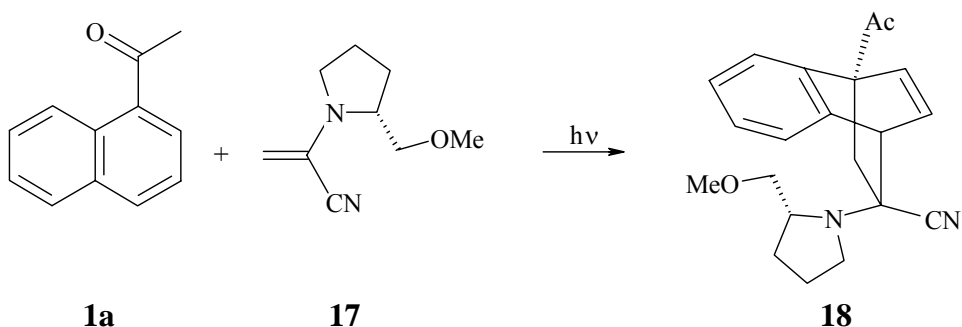
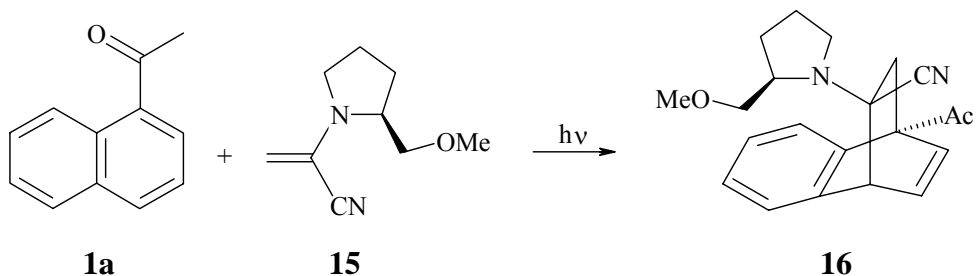


12-14	n
c	6
d	7

Er konnte ebenfalls nur die 1,4-Cycloaddukte **13c,d** mit *endo*-Orientierung des Donor-Teiles zum benzoiden Ring isolieren, die photochemische Umwandlung von 1,2-Cycloaddukt **14** in 1,4-Cycloaddukt **13** gelang nicht.



Pies [9b] beschrieb 1989 die hochgradig regio-, stereo- und diastereoselektiven Reaktionen von 1-Acetylnaphthalin (**1a**) mit (*S*)-2-[2-Methoxymethyl-1-pyrrolidiny]-propennitril (**15**) (*S*-MPAN) bzw. (*R*)-2-[2-Methoxymethyl-1-pyrrolidiny]-propennitril (*R*-MPAN) (**17**). Er konnte jeweils nur eines von zwei möglichen 1,4-Cycloaddukten mit *endo*-ständigem Donor isolieren.

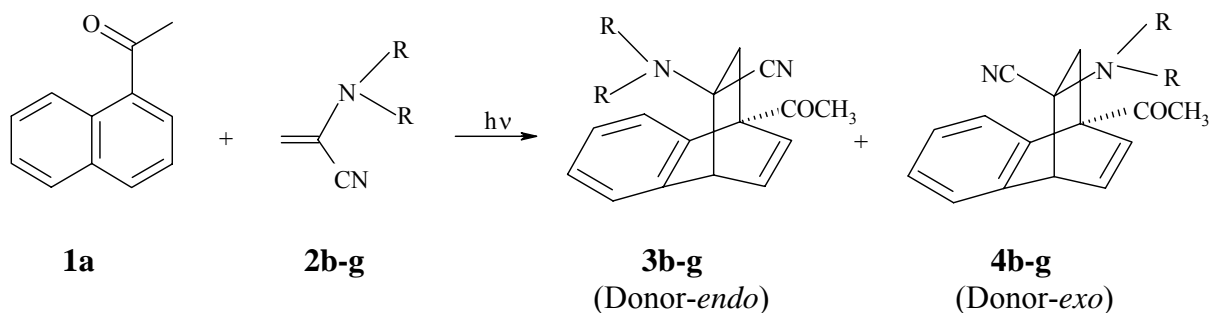


Die Absolutkonfiguration von **16** (und damit auch von **18**) ergab sich aus folgenden Überlegungen und Experimenten:

1. Die Chiralität an C2 des Donor-Auxiliars ist durch dessen Synthese festgelegt.

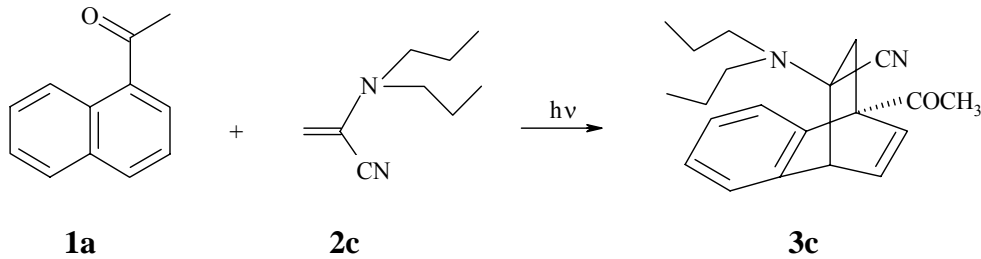
- Die *endo*-Orientierung des Donors in **16** ist durch Vergleich der chemischen Verschiebungen des ABX-Systems der Protonen 2-H, 3-H und 4-H mit den Verschiebungen für die entsprechenden Protonen in solchen 1,4-Addukten bewiesen, deren *endo*-Orientierung des Donors durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert ist [5, 13], zumal auch 1,4-Addukte mit *exo*-Orientierung des Donors (**4**, **7**) für NMR-Vergleichszwecke zur Verfügung stehen [9, 11].
- Die Festlegung der Konfiguration an C1 und C4 von **16** wird durch Hydrolyse von dessen Aminonitrilfunktion zur Oxo-Gruppe und anschließende Hydrierung der C2-C3 Doppelbindung ermöglicht, das resultierende β,γ -ungesättigte tricyclische Keton wird durch Vergleich seines CD-Spektrums mit dem einer Standard-Substanz konfiguratativ zugeordnet [9b]. Das Produkt **18** zeigte eine zu der von **16** entgegengesetzte spezifische Drehung.

Ixkes [13] setzte 1995 erstmals offenkettige Aminosubstituenten als Donor-Teil eines c,d-Alkens ein. Er erhielt ausschließlich 1,4-Cycloaddukte mit variierendem *endo*-Anteil der Donor-Komponente, tendenziell nahm der *endo*-Anteil mit zunehmender Kettenlänge der N-Alkylgruppen ab. Bei keiner der Belichtungen mit 2-(Dialkylamino)propennitrilen beobachtete Ixkes die Bildung von 1,2-Cycloaddukten.

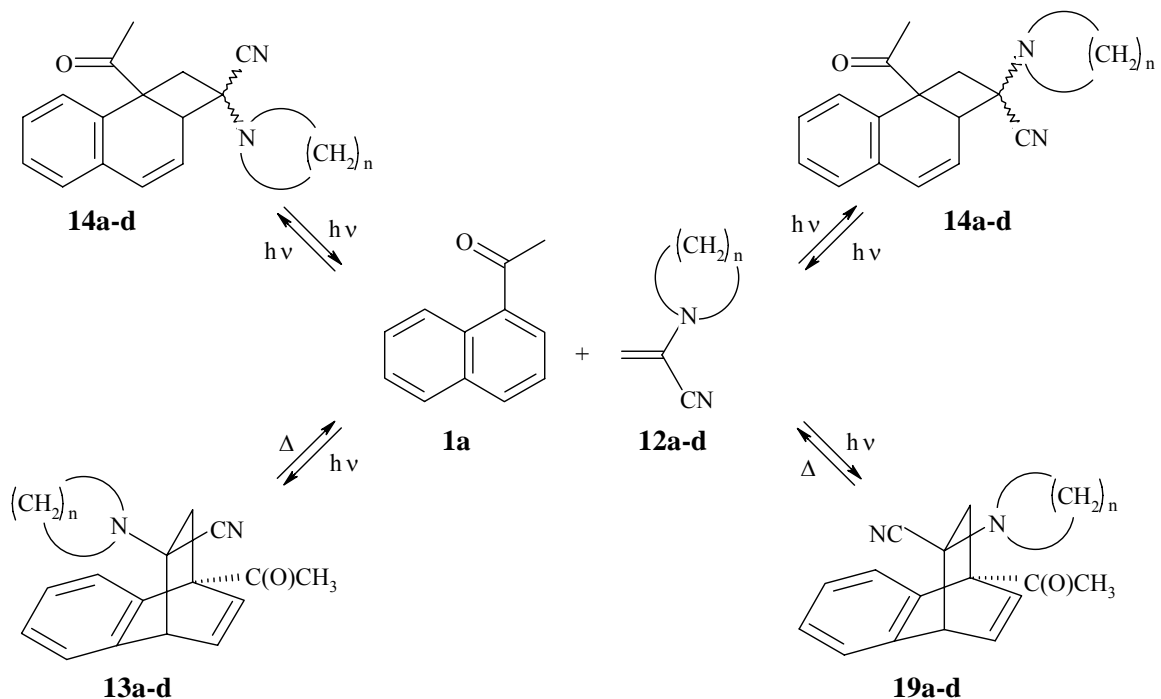


2-4	NR ₂
b	-N(C ₂ H ₅) ₂
c	-N(C ₃ H ₇) ₂
d	-N(C ₄ H ₉) ₂
d	-N(C ₅ H ₁₁) ₂
f	-N(C ₆ H ₁₃) ₂
g	-N(CH ₃)(C ₄ H ₉)

Überraschend war die Bildung von nur einem der zwei möglichen 1,4-Cycloaddukte bei der Belichtung von 1-Acetylnaphthalin (**1a**) mit 2-(Dipropylamino)propennitril (**2c**). Es entstand nur die Verbindung mit *endo*-ständigem Donor **3c**, eine Erklärung für dieses Ergebnis steht noch aus.



Kruse [14] berichtete 2001, dass die photochemisch induzierten Reaktionen von 1-Acetylnaphthalin (**1a**) mit 2-(1-Pyrrolidinyl)propennitril (**12a**), 2-(1-Piperidinyl)propennitril (**12b**), 2-(Hexamethylenimino)propennitril (**12c**) und 2-(Heptamethylenimino)propennitril (**12d**) anfänglich sowohl zu $[2\pi+2\pi]$ - als auch $[4\pi+2\pi]$ -Cycloaddukten führen. Sie konnte zeigen, dass mit zunehmender Reaktionsdauer die instabileren $[2+2]$ -Addukte **14a-d** zu den Edukten **1a** und **12a-d** zersetzt werden und sich in einem erneuten Reaktionszyklus die $[4+2]$ -Addukte **13a-d** und **19a-d** bilden. Am Ende der Reaktion liegen überwiegend $[4+2]$ -Cycloaddukte vor.

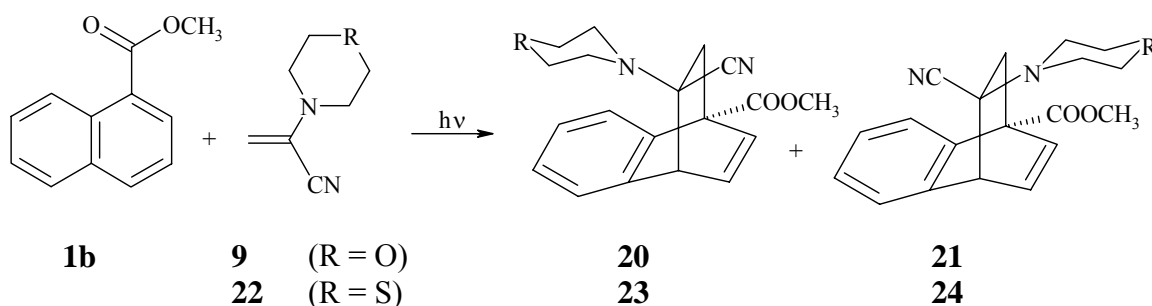


Diese Ergebnisse rücken alle früher berichteten Beobachtungen zum Verlauf dieser Cycloadditionen und dem Wechselspiel zwischen [2+2]- und [4+2]-Photocycloadditionen zurecht.

1.1.2 Photocycloadditionen an 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**)

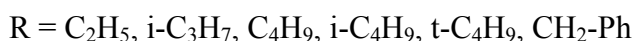
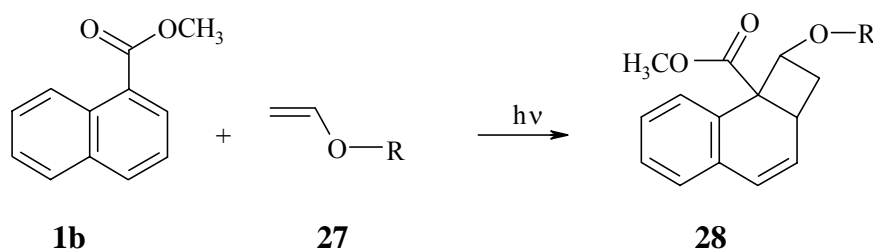
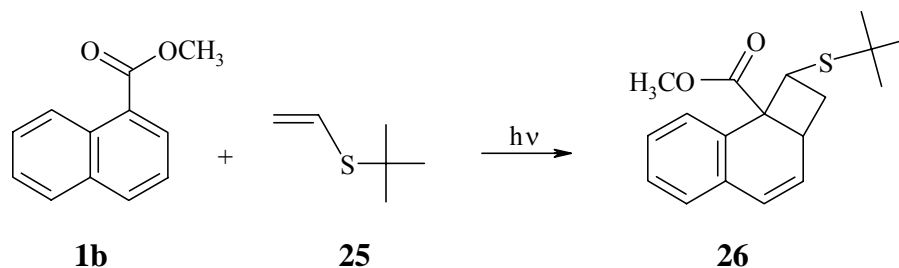
Photocycloadditionen von captodativ substituierten Alkenen bzw. Alkenen generell an Naphthoesäureester haben in der Vergangenheit wesentlich weniger Beachtung gefunden als solche an 1-Acylnaphthaline (wie **1a**).

So berichtete *Mühlbacher* [15] 1991 über die lichtinduzierte Umsetzung von 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**) mit 2-Morpholinopropennitril (**9**), 2-Thiomorpholinopropennitril (**22**) und anderen aminosubstituierten Propennitrilen. Sie beobachtete aber nur die Entstehung von 1,4-Cycloaddukten, wobei die *endo*-Anordnung (**20**, **23**) der Amino-Substituenten zum benzoiden Ring im Vergleich zur *exo*-Anordnung (**21**, **24**) mit 88–95 % deutlich bevorzugt war. Immerhin wurden stets beide Diastereomeren gefunden.



Lanfermann [16] beschrieb 1995 die Photoaddition von *tert*-Butylvinylsulfid (**25**) und verschiedenen Enothern (**27**) an 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**). Er erhielt ausschließlich 1,2-Cycloaddukte in Kopf-Kopf-Orientierung wie **26** und **28**.

Dieses Ergebnis unterscheidet sich von den vorher berichteten [2+2]-Photocycloadditionen von α -Aminopropennitrilen an **1a** insoweit, als letztere stets Kopf-Schwanz-Addukte liefern. Hier liegt ein Fall von Umkehr der Additionsrichtung, basierend auf dem angebotenen Alkentypp, vor.



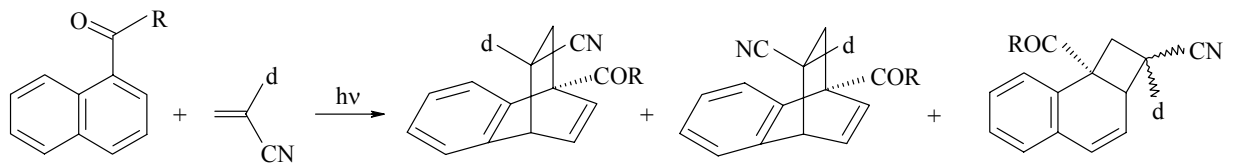
1.2 Aufgabenstellung

Eine Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die photochemische Umsetzung von 1-Acetylnaphthalin (**1a**) mit c,d-Alkenen, die nicht-cyclische Aminosubstituenten als Donor-Komponente aufweisen, erneut aufzugreifen.

Es war zu überprüfen, ob die Bildung nur eines 1,4-Cycloadduktes bei der Umsetzung von 1-Acetylnaphthalin (**1a**) mit 2-(Dipropylamino)propennitril (**2c**) wie *Ixkes* [13] 1995 beschrieben hatte, einen Artefakt darstellt oder durch Variation der Reaktionsparameter gesteuert werden kann.

Dazu sollten die Alkene 2-(Diethylamino)propennitril (**2b**), 2-(Dipropylamino)propennitril (**2c**), 2-(Dibutylamino)propennitril (**2d**) und 2-(Dipentylamino)propennitril (**2e**), die jeweils einen nicht-cyclischen Aminosubstituenten enthalten, hergestellt werden. Das neue Alken 2-(Dimethylamino)propennitril (**2a**) sollte synthetisiert und mit in die Untersuchung einbezogen werden, wobei besonderes Augenmerk auf die Produktverteilung und das Stereoisomenverhältnis gerichtet werden sollte.

Weiterhin sollte geklärt werden, ob allgemein eine zielgerichtete Gewinnung eines einzigen Stereoisomeren durch Variation von Belichtungsdauer, Konzentration der Edukte oder stöchiometrisches Verhältnis der Edukte möglich ist.



1a (R = CH₃)
1b (R = OCH₃)

2a-e

3a-e
6a-e

4a-e
7a-e

5a-e
8a-e

2-8	d
a	
b	
c	
d	
e	

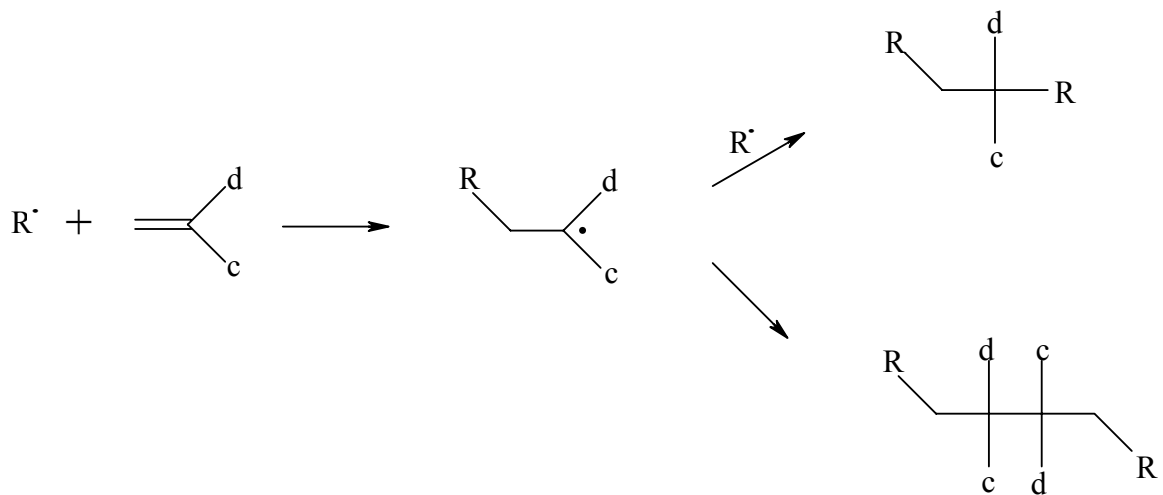
Die Untersuchung der bekanntermaßen in der Regel problemlos verlaufenden Photoadditionen von c,d-Alkenen an 1-Acetylnaphthalin (**1a**) sollte auf den schwerer anzuregenden 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**) ausgedehnt werden. Auch hier galt die Aufmerksamkeit dem Stereoisomerenverhältnis der Cycloaddukte als auch einer möglichen Steuerung des Produktbildes.

2 Theoretische Grundlagen

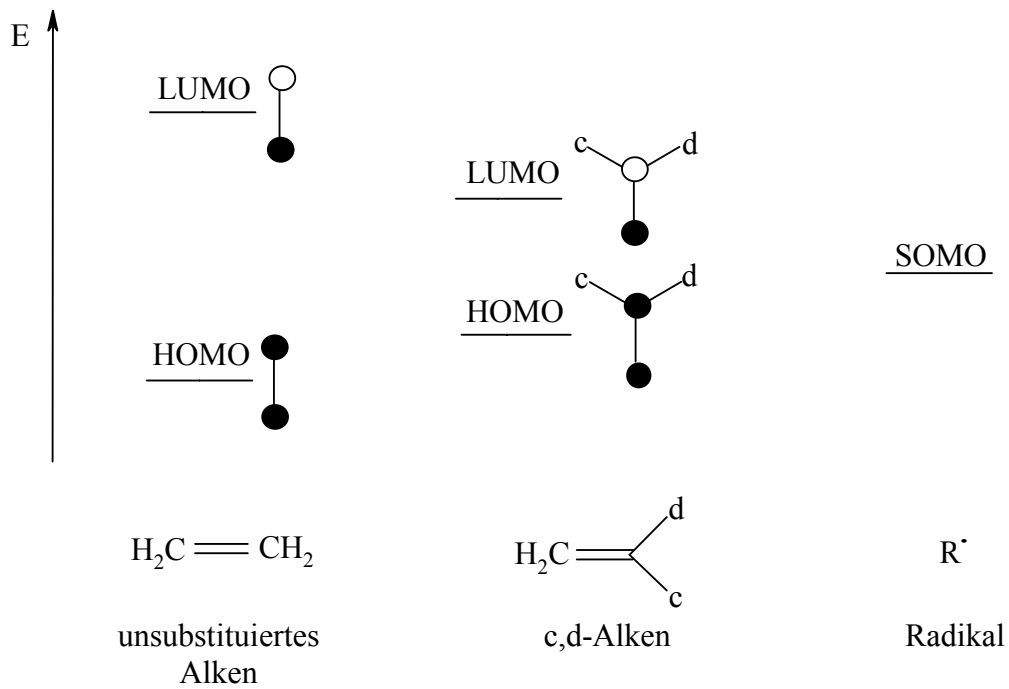
2.1 Captodative Alkene

2.1.1 Radikophilie captodativer Alkene

Die Besonderheit der captodativen Alkene liegt in der Substitution des α -C-Atoms mit einer elektronenspendenden Gruppe wie $-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$ oder $-\text{SR}$ und einer elektronenziehenden Gruppe wie $-\text{CN}$, $-\text{COOR}$ oder $-\text{COR}$. Aufgrund dieser Anordnung unterscheiden sie sich deutlich von unsubstituierten Alkenen, wirken im Gegensatz zu diesen als Radikalinhibitoren und polymerisieren nicht [1,2]. *Viehe* [1,2] hat dafür den Begriff Radikophilie geprägt.

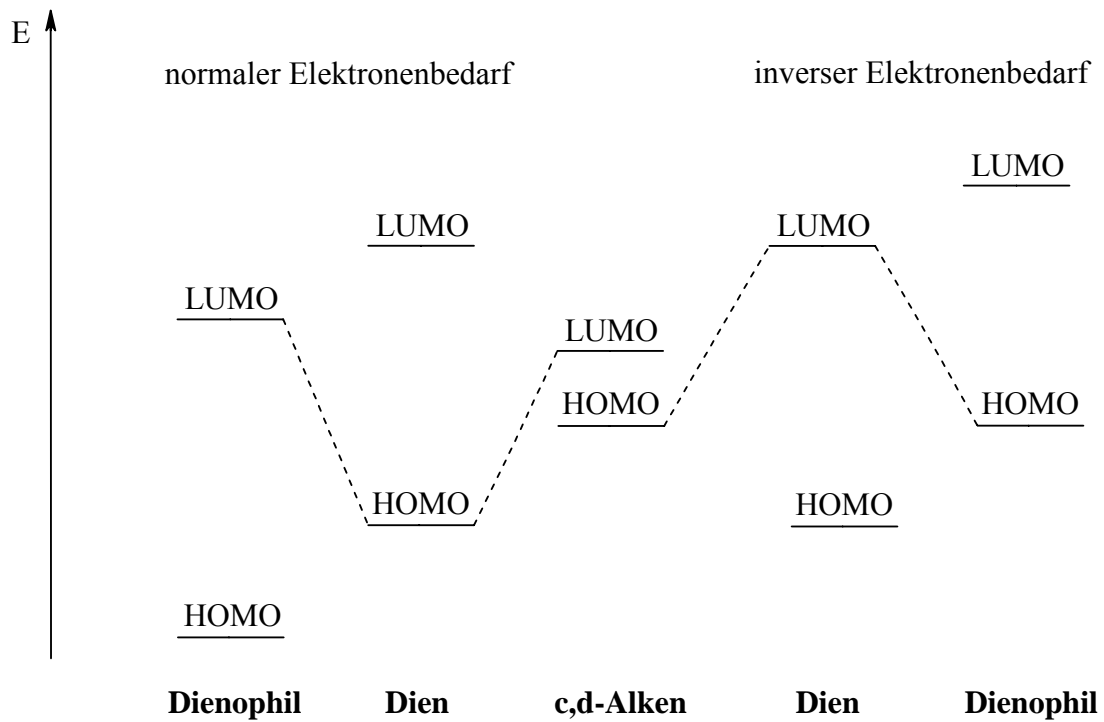


Dieses Verhalten beruht auf der Tatsache, dass bei c,d-Alkenen die Grenzorbitalabstände von HOMO und LUMO im Vergleich zu einem unsubstituierten Alken näher beieinander und nahe beim Niveau eines Radikal-SOMO liegen. So können sowohl nucleophile als auch elektrophile Radikale addiert werden. Weiterhin ist der geringe Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO für die hohe Reaktivität dieser Verbindungen verantwortlich [17].

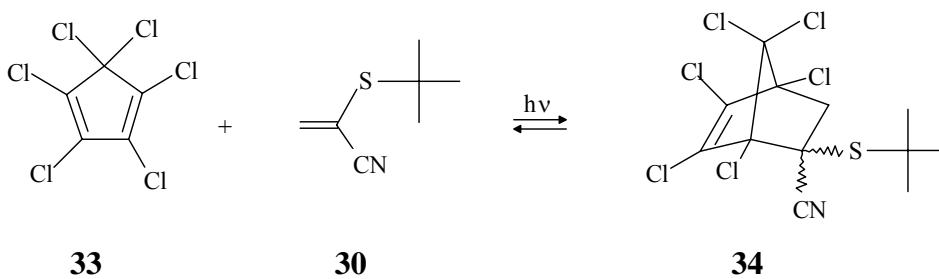
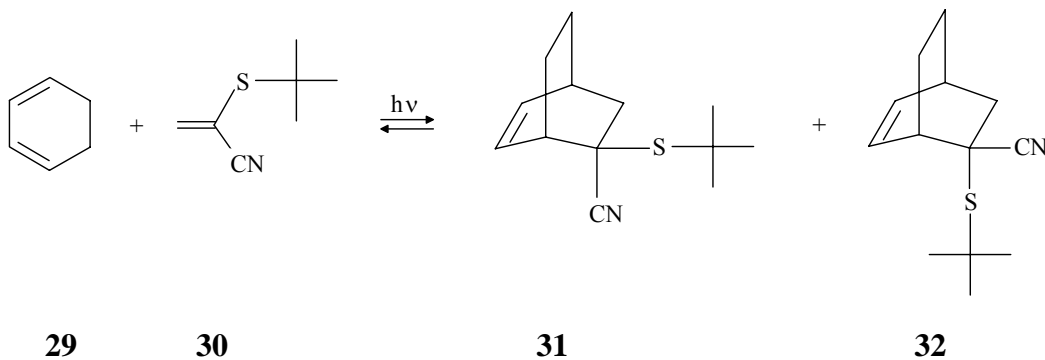


Diels-Alder Reaktionen mit normalem Elektronenbedarf laufen besonders gut ab, wenn der dienophile Reaktionspartner elektronenziehend substituiert ist, denn dann ist der Energieunterschied zwischen dem HOMO des Diens und dem LUMO des Dienophils gering. Dagegen werden Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf durch elektronenschiebende Substituenten im Dienophil begünstigt, weil dann die Energieniveaus von Dien-LUMO und Dienophil-HOMO nahe beieinander liegen [18].

Die captodativ substituierten Alkene erfüllen mit einem elektronenziehenden und einem elektronenschiebenden Substituenten durch die relativ hohe HOMO- und relativ niedrige LUMO-Energie beide Anforderungen und erklären die hohe Reaktivität bei Diels-Alder-Reaktionen mit normalem und inversen Elektronenbedarf [18]. Sie sind trotz ihrer Sonderstellung eher als elektronenreich anzusehen [1,2].

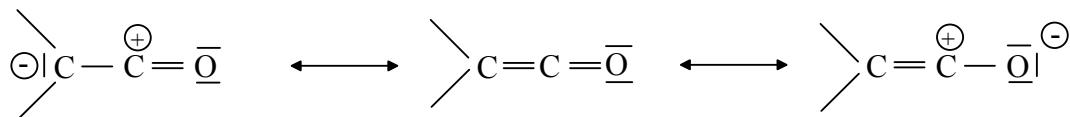


Beispielweise addiert sich 2-(tert-Butylthio)propennitril (**30**) sowohl an 1,3-Cyclohexadien (**29**) mit normalem Elektronenbedarf als auch an Hexachloro-1,3-cyclopentadien (**33**) mit inversem Elektronenbedarf [19].

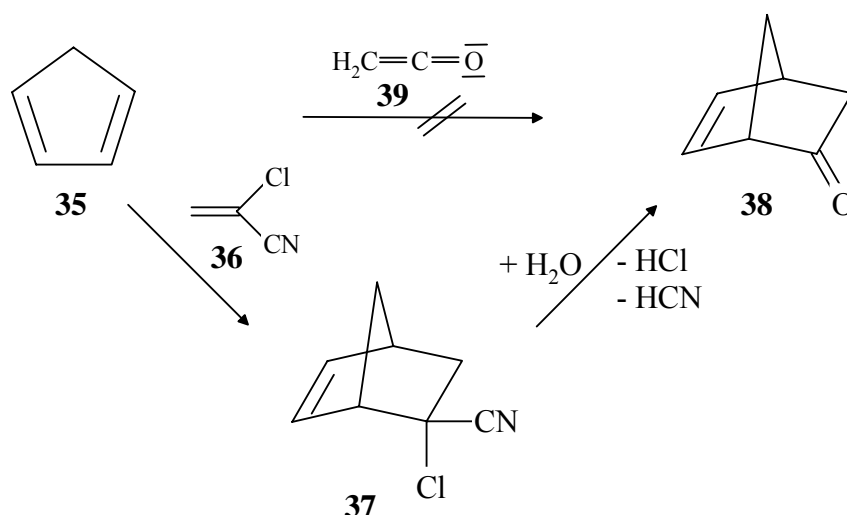


2.1.2 Bedeutung captodativer Alkene für die Darstellung von Carbonylverbindungen

Ketene gehören zur Gruppe der Heterokumulene und können als innere Anhydride der Carbonsäuren aufgefasst werden. Das kumulierte π -Elektronensystem ist in der Regel in Richtung der terminalen Atome polarisiert [20].

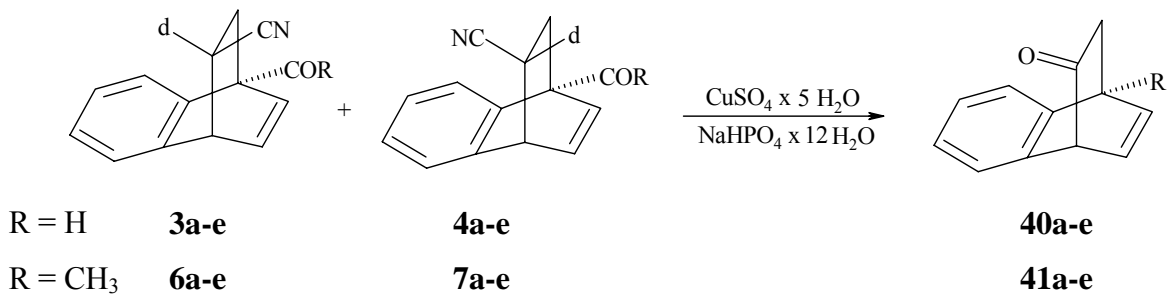


Ketene sind wenig stabil und sehr reaktiv, sie lassen sich jedoch durch sterisch anspruchsvolle Substituenten stabilisieren. Sie besitzen sowohl in der Technik als auch im Labor große Bedeutung als Synthesebausteine [21-26a]. Viele Verbindungen, die über die direkte Synthese mit Ketenen nicht zugänglich sind, können mittels geeigneter Alkene als Ketenäquivalente dargestellt werden. Das für die Naturstoffsynthese so wichtige Norbornenon (**38**) und viele seiner Derivate sind beispielsweise nicht durch die Umsetzung von Cyclopentadien (**35**) mit Keten (**39**) zugänglich, sondern nur über den Umweg unter Einsatz eines Ketenäquivalentes. In der Literatur sind zahlreiche Synthesen mit dem Ketenäquivalent 2-Chlorpropennitril (**36**), einem im Prinzip (Cl ist nur ein schwacher Donor) captodativ substituierten Alken, beschrieben [27-34]



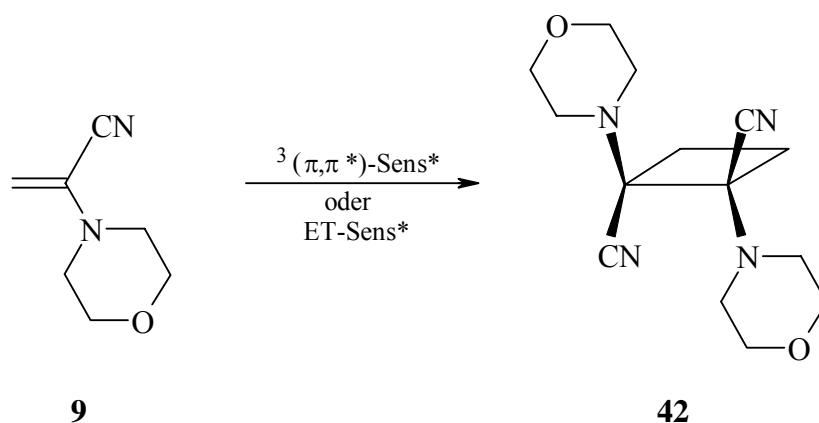
Die in dieser Arbeit beschriebenen, auf lichtinduziertem Wege dargestellten 1,4-Cycloaddukte lassen sich ohne Schwierigkeiten quantitativ zu Dicarbonylverbindungen hydrolysieren, so

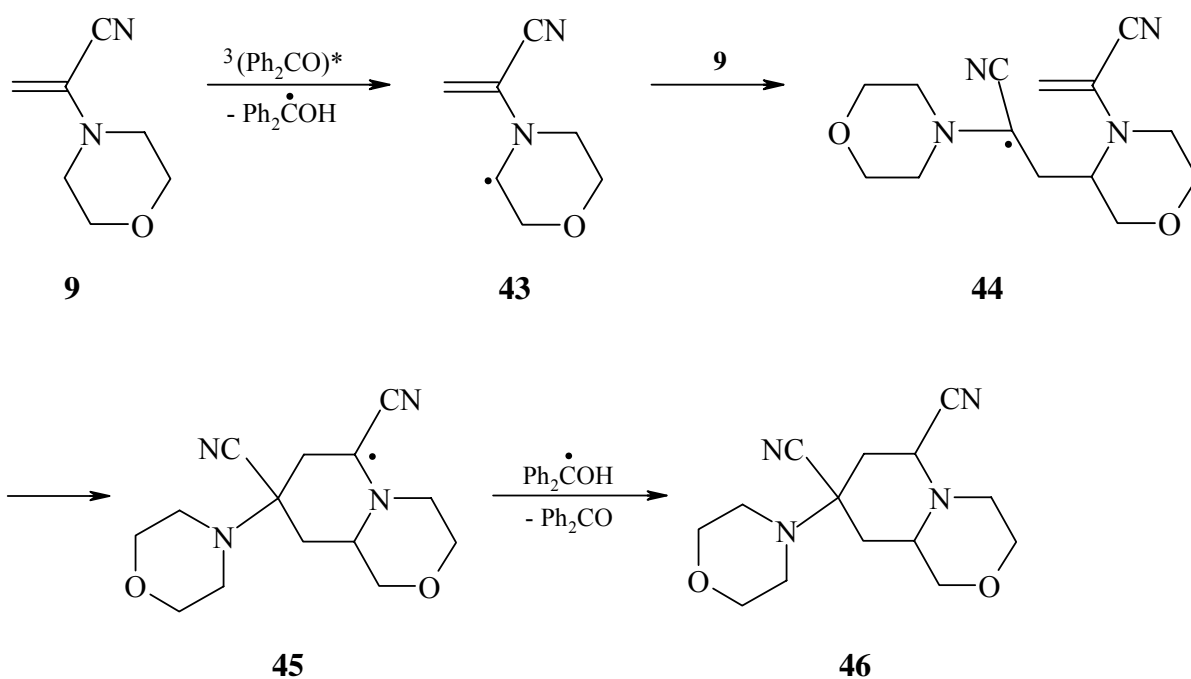
dass die in den Photoadditionen eingesetzten c,d-Alkene als Ketenäquivalente angesehen werden können [35-37].



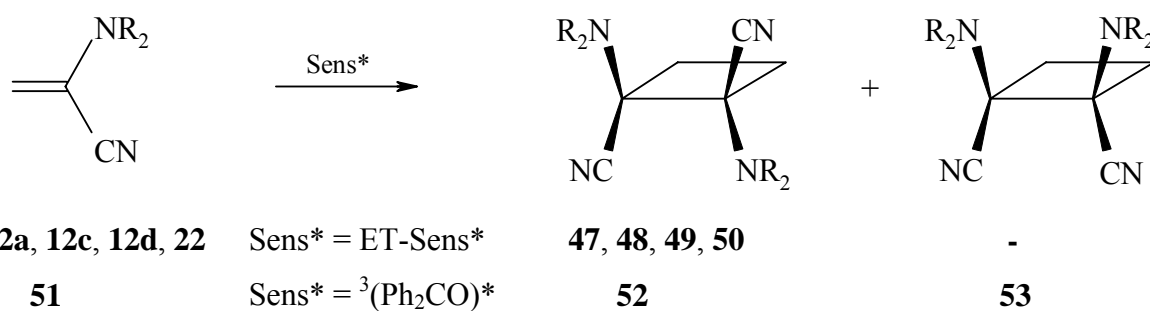
2.1.3 Photodimerisierung captodativer Alkene

Captodativ substituierte Alkene dimerisieren lichtinduziert in Gegenwart eines geeigneten Sensibilisators, wobei sowohl typische π, π^* -Triplett-Sensibilisatoren wie Thioxanthon oder 9-Fluorenon-2-acetonaphthon als auch Elektronen-Transfer-Sensibilisatoren wie 9,10-Dicyanoanthracen die Bildung anderer Dimere induzieren als n, π^* -Triplett-Sensibilisatoren wie Benzophenon. So dimerisiert 2-Morpholinopropennitril (**9**) unter π, π^* - oder Elektronen-Transfer-Anregung zu einem Kopf-Kopf [2+2]-*trans*-Cycloaddukt **42**, während eine $^3(n, \pi^*)$ -Anregung unter Wasserstoffabstraktion an 3-CH₂ des Morpholinogerüsts zu einem ringverknüpften Produkt **46** führt [38].





Elektronen-Transfer-sensibilisiert bilden auch 2-(Dimethylamino)propennitril (**2a**), 2-(Hexamethylenimino)propennitril (**12c**), 2-(Heptamethylenimino)propennitril (**12d**) und 2-Thiomorpholinopropennitril (**22**) Kopf-Kopf [2+2]-*trans*-Dimere (**47**, **48**, **49**, **50**) [39], die Stammverbindung 2-Aminopropennitril (**51**) dimerisiert $^3(n, \pi^*)$ -angeregt zu einem Gemisch aus *trans*- (**52**) und *cis*-1,2-Diaminocyclobutan-1,2-dicarbonitril (**53**) [40].



	2a	12c	9	22	51
NR ₂	N(CH ₃) ₂				NH ₂

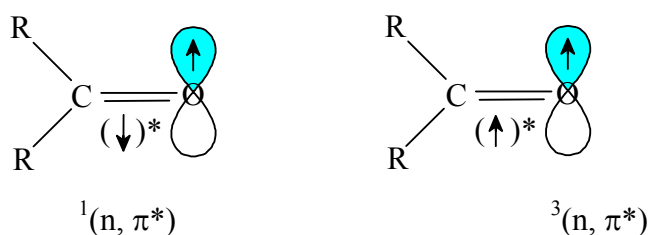
2.2 Photoreaktionen von aromatischen Carbonylverbindungen

Lichtinduzierte Reaktionen verlaufen allgemein über die Anregung eines Elektrons aus dem Grundzustand in einen energetisch höher liegenden, angeregten Zustand. Grundsätzlich sind bei Carbonylverbindungen n, π^* und bei C=C-Doppelbindungen π, π^* -Anregungen möglich. Eine aromatische Carbonylverbindung wie 1-Acetylnaphthalin **1a** kann also sowohl durch einen n, π^* - als auch einen π, π^* Übergang angeregt werden. Die photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften sollen in den folgenden Abschnitten genauer betrachtet werden.

2.2.1 n, π^* Anregung

Bei der n, π^* -Anregung wird ein Elektron des einsamen Elektronenpaares des Sauerstoffs in ein leeres π^* -Orbital der Carbonylverbindung angehoben. Für solche Übergänge liegen die absorbierten Energien bei 4 eV [41]. Typische Merkmale n, π^* -angeregter Carbonyle sind α - oder β -Spaltung, Wasserstoffabstraktion und Oxetanbildung.

Den n, π^* -Zustand eines Ketons kann man anschaulich nach DePuy/Chapman [42a] beschreiben, weil diese Darstellung sowohl den Elektronenmangel im $n(2p_x)$ -Orbital als auch die Spinmultiplizität verdeutlicht. Weiterhin ist der partielle Doppelbindungscharakter ersichtlich.

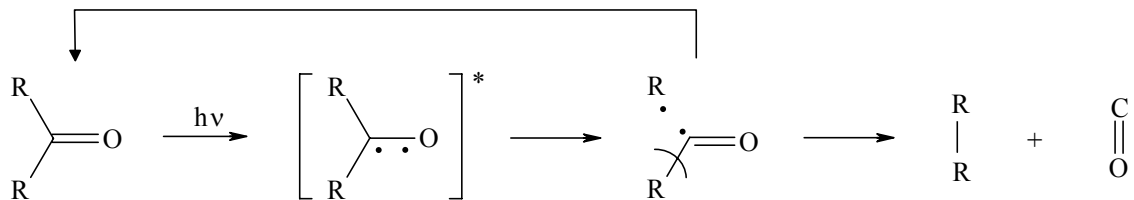


Folgende Reaktionstypen sind im Falle der n, π^* -Anregung zu beobachten:

2.2.1.1 Norrish-Typ-I-Spaltung (α -Spaltung)

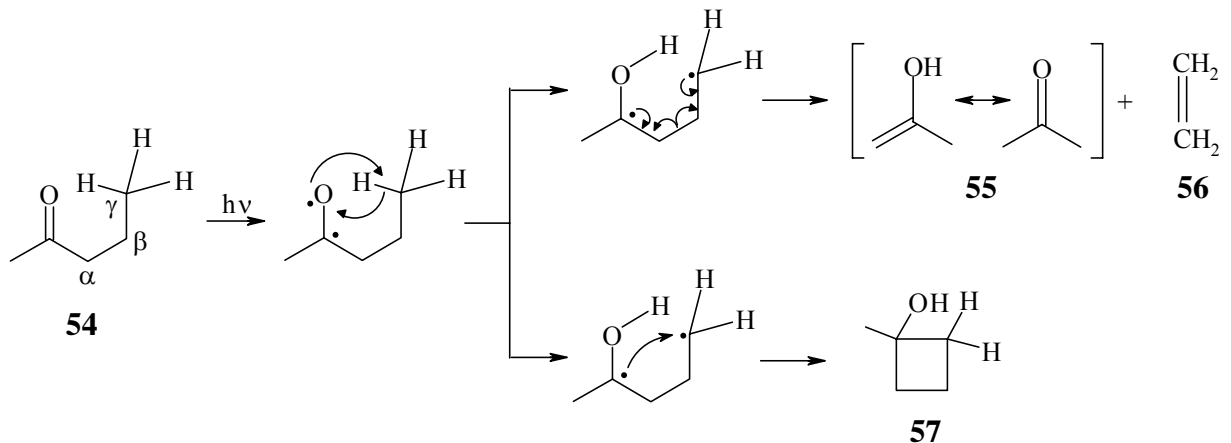
Im Fall der α -Spaltung erfolgt der Bindungsbruch des angeregten Ketons zwischen dem Carbonyl- und dem α -Kohlenstoff. Es entsteht ein Radikalpaar, welches abhängig vom Rest verschiedene Möglichkeiten der Weiterreaktion besitzt. So kann das Acyl-Radikal C=O

abspalten, das daraus resultierende Alkyl-Radikal kombiniert mit dem zuerst gebildeten [43-45]. In kondensierter Phase ist aber auch die Rekombination von Acyl- und Alkylnradikal möglich [46].



2.2.1.2 Norrish-Typ-II-Spaltung (β -Spaltung)

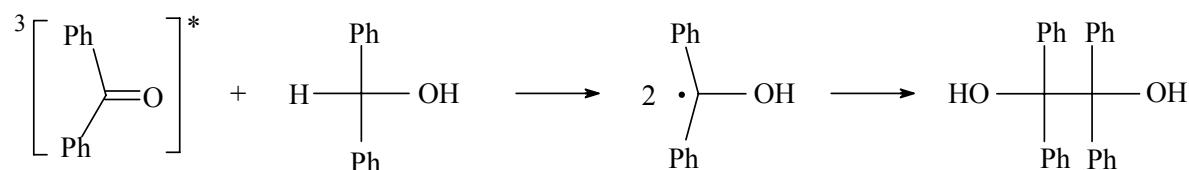
Die β -Spaltung erfolgt zwischen den zur Carbonylgruppe α - und β -ständigen Kohlenstoffatomen. Unter intramolekularer Wasserstoffwanderung aus der γ -Position an den Sauerstoff der angeregten Carbonyl-Gruppe entstehen ein Enol und ein Alken. Die photochemische Reaktion von 2-Pentanon (**54**) führt z.B. zu Aceton (**55**) und Ethen (**56**) [26b, 43b, 44b, 47]. Im Singulett-Zustand können die 1,4-Biradikale auch zu Hydroxycyclobutanolen (**57**) reagieren (Yang-Reaktion) [48].



2.2.1.3 Photoreduktion

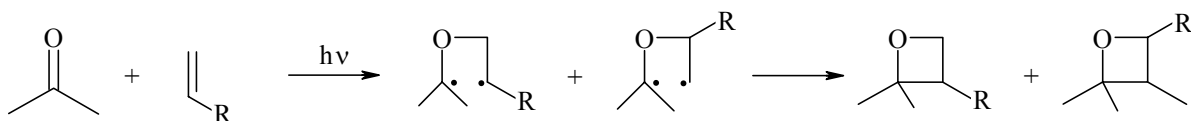
n, π^* -angeregte Carbonyl-Verbindungen lassen sich durch primäre und sekundäre Alkohole reduzieren [48], wobei Phenylketone leichter zu reduzieren sind als Naphthylketone [49]. Setzt man einen Alkohol ein, der das gleiche Radikal bildet wie die zu reduzierende

Carbonylverbindung, erhält man übersichtliche Reaktionsabläufe [48]. Triplett-Benzophenon wird beispielsweise durch Benzhydrol zu Benzpinakol reduziert.

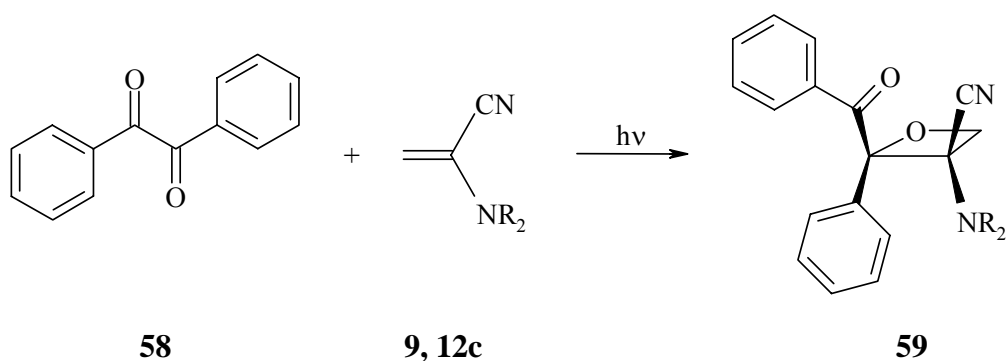


2.2.1.4 Paterno-Büchi-Reaktion

In Gegenwart von Alkenen gehen n, π^* -angeregte Carbonyl-Verbindungen unter geeigneten Reaktionsbedingungen eine [2+2]-Cycloaddition ein und bilden Oxetane. Allgemein erzielt man mit elektronenreichen Alkenen hohe Regioselektivität, mit elektronenarmen Alkenen hohe Stereoselektivität der Produkte [50-52]. Die Reaktion mit elektronenreichen Alkenen verläuft häufig über einen diradikalischen Zwischenschritt [53-57].



Mit captodativ substituierten Alkenen wurden solche Oxetanierungen unter hoher Regio- und Stereoselektivität an 1,2-Diketone wie Benzil beobachtet [58, 59].



NR_2 = Morpholino (**9**), Hexamethylenimino (**12c**)

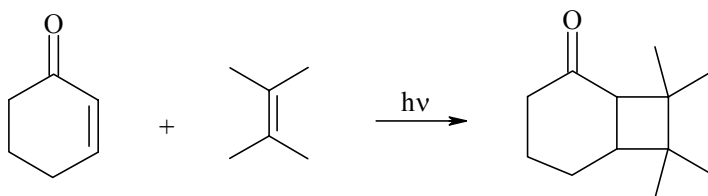
2.2.2 π,π^* -Anregung

Bei der π,π^* -Anregung wird ein π -Elektron einer C=C-Doppelbindung in ein nichtbindendes π^* -Orbital angehoben. Bei nicht konjugierten Doppelbindungen beträgt die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand etwa 7 eV, gehören die Doppelbindungen zu einer konjugierten Kette, liegen die Grenzorbitale energetisch näher zusammen und der absorbierte Energiebetrag wird geringer [41].

Im Gegensatz zu den n,π^* -angeregten Ketonen zeigen π,π^* -angeregte Ketone keine Reaktionen wie Spaltung, Wasserstoffabstraktion oder Paterno-Büchi-Reaktion. Aufgrund des tief liegenden Energieniveaus gehen π,π^* -angeregte, ungesättigte Ketone jedoch leicht Cycloadditionen und Dimerisierungen ein.

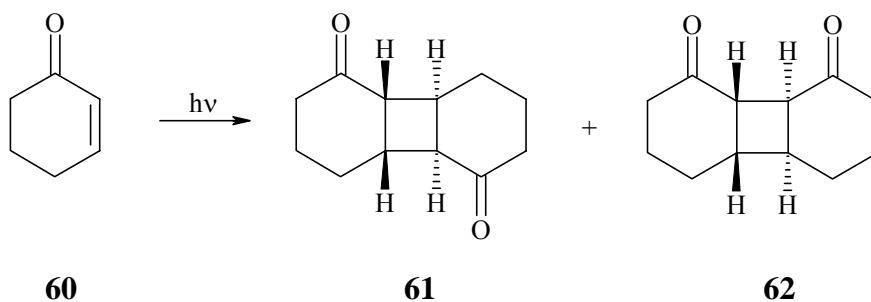
2.2.2.1 [2+2]-Photocycloaddition

In Anwesenheit von Alkenen bilden angeregte cyclische Enone durch eine [2+2]- Addition Cyclobutane. Diese Reaktionen verlaufen mit elektronenreichen Alkenen in der Regel regioselektiv und bei geeigneter Substitution unter Verlust der Konfiguration des Alkens [60-62].

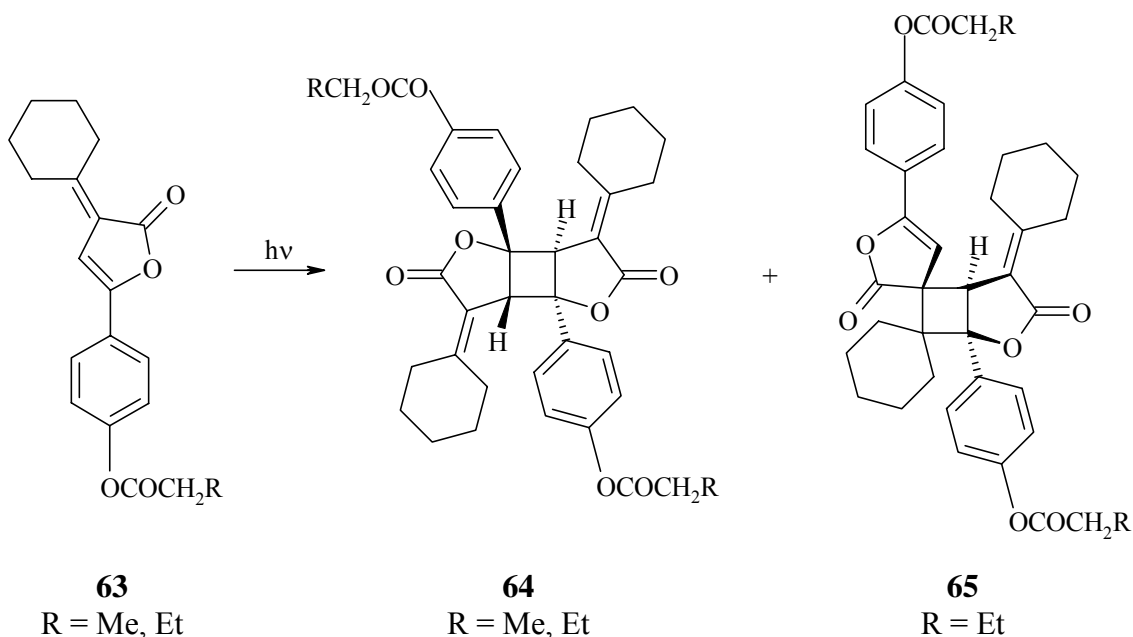


2.2.2.2 [2+2]-Photodimerisierung

Die Dimerisierung von π,π^* -angeregtem Cyclohexen-2-on (**60**) verläuft wahrscheinlich über einen excimeren Zustand, der aus einem angeregtem Molekül und einem Molekül im Grundzustand gebildet wird. Es entsteht ein Dimer mit Kopf-Kopf-Orientierung (**61**) und ein Dimer mit Kopf-Schwanz-Orientierung (**62**) [63].



Etwas komplexer verläuft die Dimerisierung des Lactons **63**. Abhängig vom Rest R laufen zwei unterschiedliche Reaktionen ab. Mit R = Methyl bildet sich unter Einbeziehung der Ring- π -Elektronen zweier Lactonringe das Dimer **64**. Ersetzt man den Methylrest durch einen etwas größeren Ethylrest, so bildet sich zusätzlich über eine *exocyclische* En-Doppelbindung eines Lactons und der Ring-Doppelbindung eines zweiten Lactons ein zweites Dimer **65**. Begründet wird dieser Sachverhalt durch den größeren sterischen Anspruch des Ethylrestes, der im Kristallgitter zu einer anderen Packung führt [64].

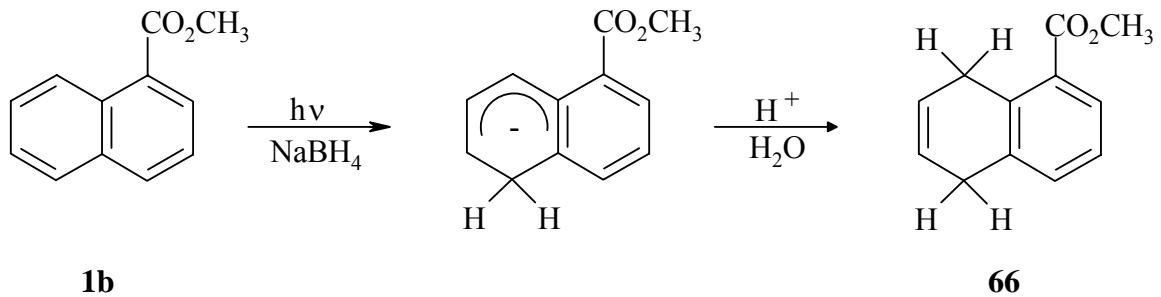


2.3 Photoreaktionen von aromatischen Carbonsäureestern

Die Photoreaktionen von 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**) ähneln denen der Naphthaldehyde und Naphthylketone einerseits und denen der Naphthalinderivate andererseits [65].

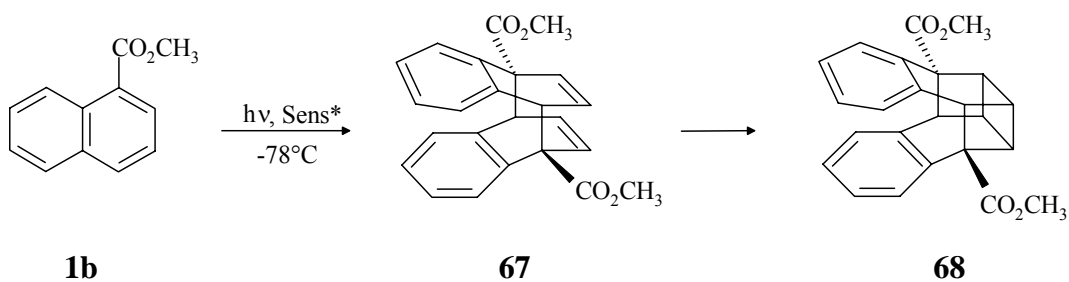
2.3.1 Photoreduktion (Photo-Birch-Reduktion)

In Gegenwart von Natriumborhydrid wird 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**) zum 6,8-Dihydronaphthalinsäuremethylester (**66**) reduziert. Die Reaktion verläuft über eine Hydridübertragung auf den angeregten Ester und anschließende Addition eines Protons [66].

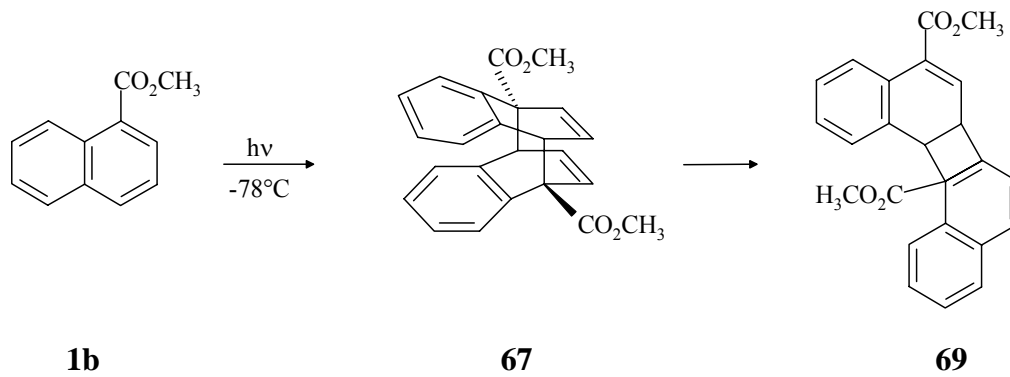


2.3.2 Photodimerisierung

1-Naphthoesäuremethylester (**1b**) dimerisiert bei -78°C zu einem Kopf-Schwanz-Isomer **67**, welches in Gegenwart eines Sensibilisators in einer intramolekularen [2+2]-Cycloaddition eine Käfigstruktur **68** bildet [67].

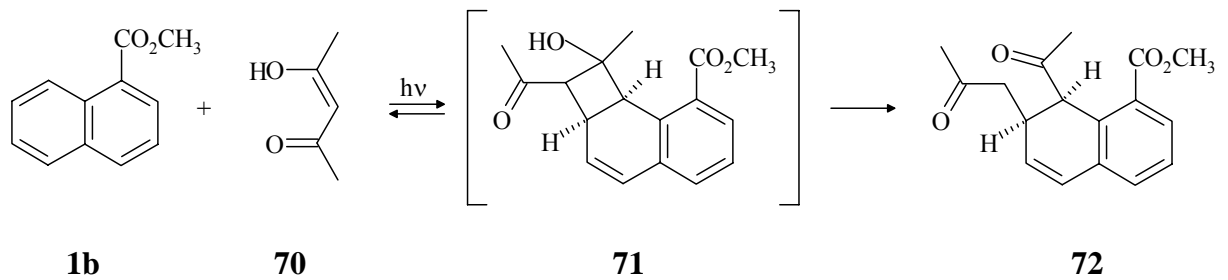


Ist kein Sensibilisator zugegen, lagert sich das Kopf-Schwanz-Isomer **67** zu einem unsymmetrischen Dimer **69** um [67].



2.3.3 De Mayo-Reaktion

Eine ungewöhnliche Reaktion stellt die lichtinduzierte Addition von Acetylaceton (**70**) an 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**) dar. Im Gegensatz zu allen anderen bekannten Photocycloadditionen an Naphthylester, -aldehyde und -ketone erfolgt die Addition nicht am substituierten, sondern am unsubstituierten Ring. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über angeregtes Acetylaceton und 1-Naphthoesäuremethylester im Grundzustand und bildet als Zwischenprodukt das [2+2]-Cycloaddukt **71** [68].

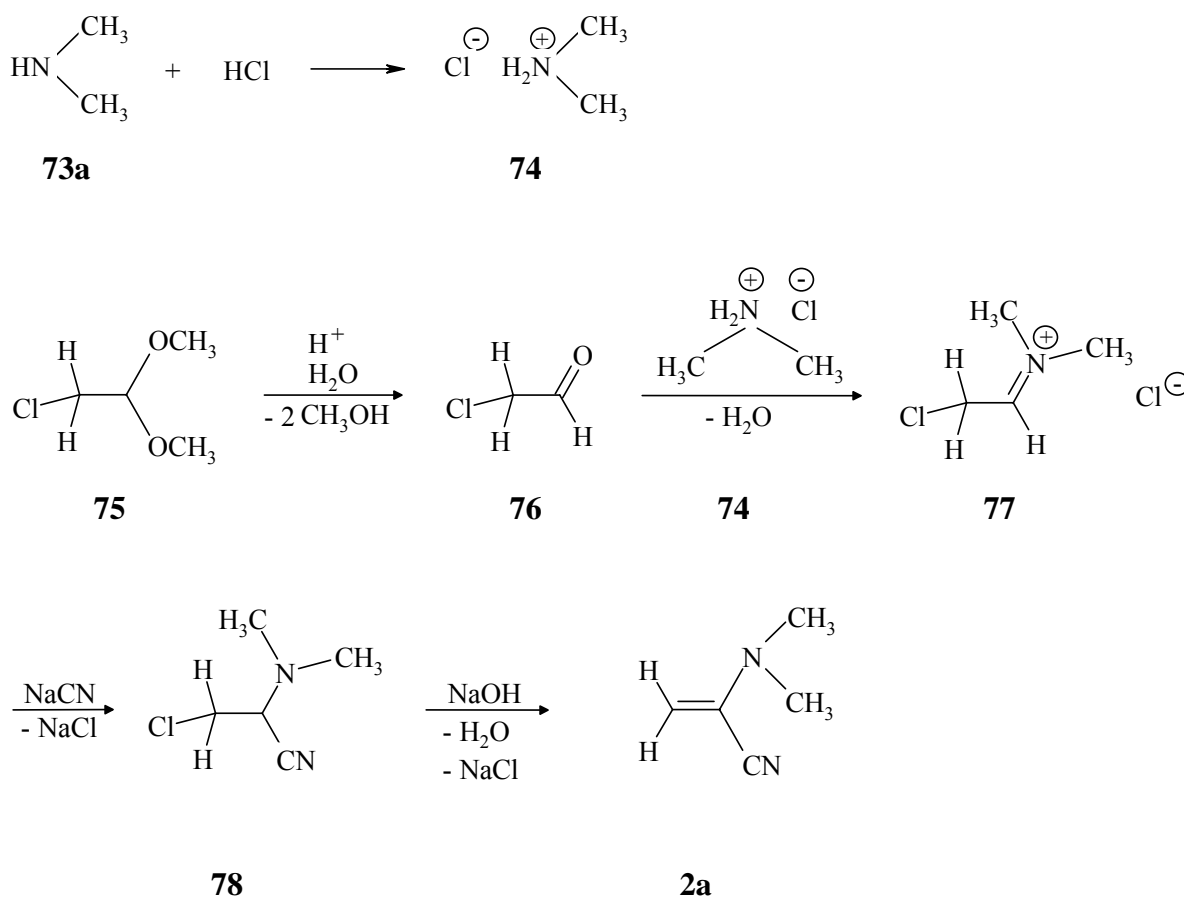


3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

3.1.1 2-(Dimethylamino)propennitril (**2a**)

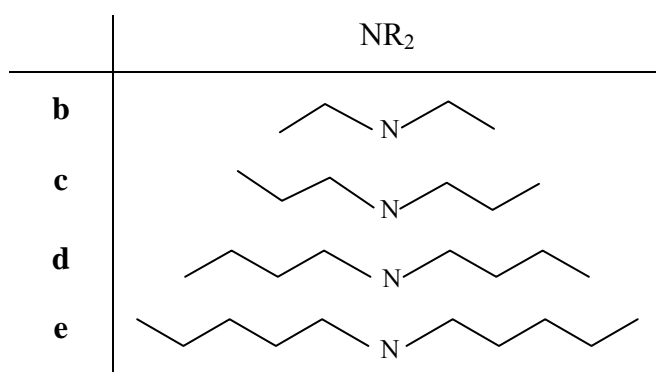
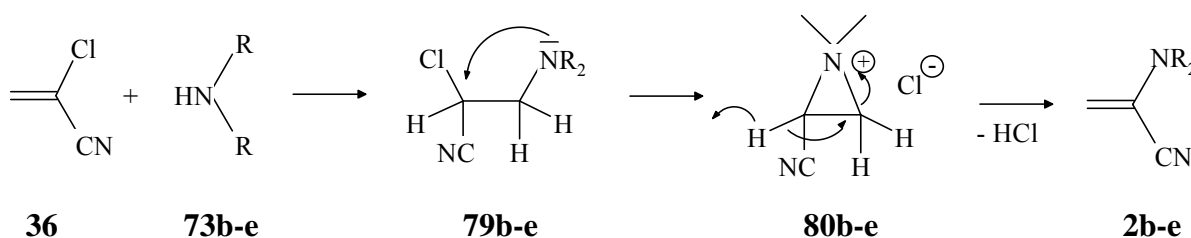
Die Darstellung von 2-(Dimethylamino)-acrylonitril (**2a**) erfolgte analog einer Literaturvorschrift von *Temin* [69] durch Umsetzung von Chloracetaldehyddimethylacetal (**75**) mit einer 60 %igen wässrigen Dimethylamin-Lösung in Gegenwart von Salzsäure. Das Amin (**73a**) wird als Hydrochlorid (**74**) eingesetzt und reagiert mit dem durch Hydrolyse des Acetals freigesetzten Chloracetaldehyd (**76**), anschließend wird die Nitril-Gruppe durch Zugabe von Natriumcyanid eingeführt und das β -Chlor- α -aminonitril (**78**) zu **2a** dehydrohalogeniert.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt das AB-System der Methylen-Protonen bei 4.62 und 4.37 ppm und ein Singulett der Alkylgruppen bei 2.80 ppm. Im IR-Spektrum ist die CN-Bande bei 2231 cm^{-1} charakteristisch, im Massenspektrum der Molekülionen-Peak (M^+) $m/z = 96$. Die Absorptionsmaxima von **2a** im UV-Spektrum liegen bei 260 nm und 205 nm.

3.1.2 2-(Diethylamino)propennitril (**2b**) und höhere Homologe (**2c-e**)

Die Darstellung der c,d-Alkene **2b-e** gelang in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *Balasubramanian* [70] durch eine Michael-analoge Addition des jeweiligen Dialkylamins **79b-e** an 2-Chlorpropennitril (**36**). Für die C3-C2-Verschiebung des Aminosubstituenten wurde eine cyclische Zwischenstufe postuliert.



Die IR-Spektren weisen sämtlich die charakteristische CN-Bande bei 2230 cm⁻¹ auf, in den ¹H-NMR-Spektren erlauben die AB-Systeme der Methylen-Protonen bei etwa 4.40 und 4.20 ppm die Identifizierung. Die Absorptionsmaxima der c,d-Alkene im UV-Spektrum liegen bei 255-265 nm und 205 nm.

3.1.3 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**)

1-Naphthoesäuremethylester (**1b**) wird durch Veresterung von 1-Naphthoesäure (**81**) mit Methanol nach Standardmethoden [71] dargestellt.

Tabelle 3-2 ^1H NMR-Daten (300 MHz) der c,d-Alkene **2a-e** in C_6D_6

c,d-Alken	N-Alkylprotonen δ [ppm]					AB-System [ppm]		
	(α -CH ₂)	(β -CH ₂)	(γ -CH ₂)	(δ -CH ₂)	(-CH ₃)	δ_A	δ_B	J_{AB} [Hz]
2a	-	-	-	-	2.07	4.33	3.83	1.8
2b	2.66	-	-	-	0.66	4.37	3.91	1.7
2c	2.66	1.17	-	-	0.61	4.35	3.89	1.7
2d	2.74	1.07	0.99	-	0.75	4.38	3.95	1.8
2e	2.77	1.24	1.13	1.02	0.81	4.39	3.97	1.7

Tabelle 3-3 zeigt die charakteristischen Banden in den IR-Spektren (an Filmen gemessen) und UV-Spektren (in Cyclohexan) der Alkene **2a-e**.

Tabelle 3-3 IR- und UV- Daten der Alkene **2a-e**

c,d-Alken	IR [cm^{-1}]		UV
	$\text{C} \equiv \text{N}$	$\text{C}=\text{C}$	λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
2a	2231	1586	260 (3.15), 205 (1.65)
2b	2230	1582	265 (3.33), 205 (1.17)
2c	2231	1602	270 (2.91), 205 (1.06)
2d	2230	1601	275 (3.01), 210 (1.29)
2e	2231	1601	275 (2.92), 215 (1.53)

Der Vergleich der UV-Spektren (Abbildung 3-1) der Alkene **2a-e** und der Acylnaphthaline **1a**, **1b** zeigt, dass bei der Bestrahlung eines Reaktionsgemisches des Ketons **1a** bzw. des Esters **1b** und eines c,d-Alkens **2a-e** mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (intensive Emission bei 313 nm und 366 nm) durch Duranglas ($\lambda \geq 280$ nm) fast ausschließlich 1-Acetylnaphthalin (**1a**) und 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**) angeregt werden. Die c,d-Alkene **2a-e** dagegen absorbieren bei diesen Wellenlängen kaum. Damit ist eine selektive Anregung der Acylnaphthaline gewährleistet und eine Bildung von (2+2)-Dimeren der c,d-Alkene durch direkte Anregung unwahrscheinlich.

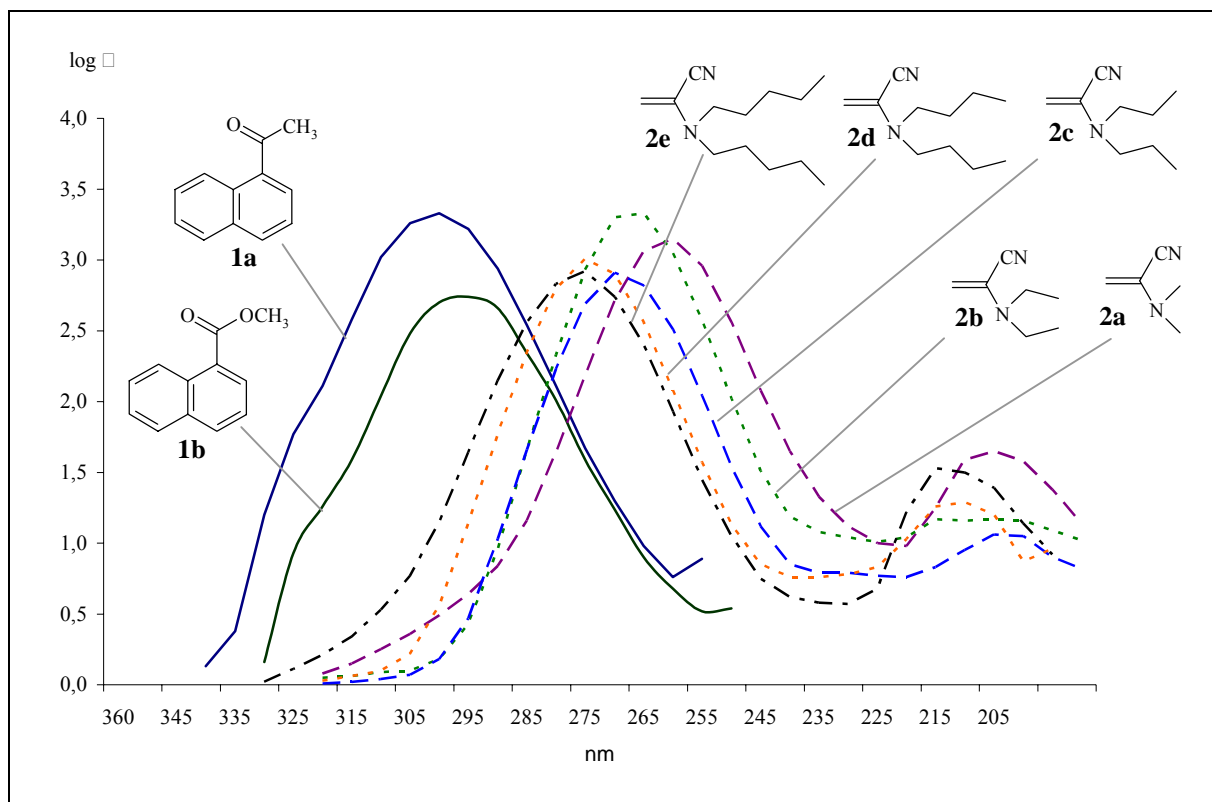


Abbildung 3-1 UV-Spektren der Acylnaphthaline **1a**, **1b** und der c,d-Alkene **2a-e** im Vergleich

3.2 Photocycloadditionen an 1-Acetylnaphthalin (**1a**)

3.2.1 Methode A (Belichtung im Reaktor): Ansätze, Ausbeuten, *endo/exo*-Verhältnisse

Die Photocycloadditionen wurden in äquimolaren Lösungen aus Alken **2a-e** und 1-Acetylnaphthalin (**1a**) in 100 mL Cyclohexan durchgeführt. Unter ständiger Argonspülung wurden die Ansätze mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe 12 bis 23 Stunden belichtet. Die Umsetzung wurde mittels 300 MHz ^1H -NMR-Messungen verfolgt. Wenn nach zwei aufeinander folgenden Messungen keine Änderung der Signalintensität bzw. der Integralverhältnisse beobachtet werden konnte, wurde die Belichtung abgebrochen. Ausgefallenes Cycloaddukt (nur bei den Umsetzungen mit **2a** und **2c**) wurde abfiltriert, das verbleibende Reaktionsgemisch schonend eingengt und die Mutterlauge im Tiefkühlschrank möglichst zur Kristallisation gebracht.

Bei keiner der Belichtungen nach Methode A wurde ein Hinweis auf die Entstehung von 1,2-Cycloaddukten beobachtet.

In Tabelle 3-4 sind die Ansatzgrößen, Belichtungszeiten, Umsätze (bezogen auf **1a**) und Ausbeuten der Photocycloadditionen von **2a-e** an **1a** nach Methode A zusammengefasst. Die Differenz zwischen der gesamten Ausbeute und der Summe aus direkter Fällung und

nachträglich kristallisiertem Produkt gibt die Menge an gelöstem Cycloaddukt an, die noch im Mutterlaugenrückstand nachgewiesen werden konnte.

Tabelle 3-4 Ansatzgrößen, Belichtungszeiten, Umsätze (bezogen auf **1a**) und Ausbeuten der Photoaddition von **2a-e** an **1a** nach Methode A

Ansatz		Ausbeute Cycloaddukt [mg] (%) <i>endo/exo</i>					
Alken [mg] (mmol)	Keton 1a [mg] (mmol)	Dauer [h]	Umsatz [%]	Gesamt	Direkte Fällung	Nachträgl. Kristallis.	über alle Fraktionen
2a : 520 (5.41)	872 (5.12)	12	71	499 (55)	89 (9)	34 (4)	4:1
2b : 648 (5.22)	868 (5.10)	14	81	380 (31)	-	-	1:1.7
2c : 762 (5.01)	867 (5.09)	17	82	848 (63)	808 (60)	40	1.6:1
2d : 929 (5.15)	884 (5.19)	20	85	331 (22)	-	5 (>1)	1:1.6
2e : 1184 (5.68)	863 (5.07)	23	79	818 (54)	-	-	1:1.6

Die Isolierung eines einzelnen *endo*- oder *exo*-Konformeren gelang ausschließlich durch direkte Fällung während der Photolyse, die anschließende teilweise Kristallisation aus der Mutterlauge lieferte stets Mischkristalle beider Konformationen. Die versuchte nachträgliche Trennung der Cycloaddukte aus der Mutterlauge *via* Dünnschichtchromatographie führte zu den Hydrolyseprodukten **40a-e** (vgl. S. 14). Wie in Abschnitt 2.1.2 erwähnt, erhält man diese Diketone auch durch gezielte Hydrolyse mit Kupfersulfat und Natriumhydrogenphosphat. Die Umkristallisation der Mischkristalle führte zu einer Verlagerung des Produktverhältnisses in Richtung der thermodynamisch stabileren Donor-*exo*-Anordnung.

3.2.2 Methode B (Belichtung im NMR-Röhrchen): Ansätze, *endo/exo*-Verhältnisse, grafische Darstellung des Reaktionsverlaufes

Die Lösungen äquimolarer Mengen der Reaktanden in perdeutertem Benzen (ca. 1 mL) wurden in NMR-Röhrchen vor den Belichtungen in flüssigem Stickstoff je drei mal eingefroren, evakuiert und nach dem Auftauen mit Argon begast. Die so vorbereiteten Proben wurden über 8 Stunden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe belichtet und die Umsätze stundenweise mittels 300 MHz ¹H-NMR-Messungen ermittelt.

Bei allen Belichtungen, die nach dieser Methode durchgeführt wurden, konnte neben den 1,4-Cycloaddukten **3a-e** und **4a-e** auch die Bildung der 1,2-Cycloaddukte **5a-e** beobachtet werden. Die Bildung von nur einem [4+2]-Cycloaddukt wie sie *Ixkes* [13] bei der Umsetzung

von **1a** mit **3a** nach Methode A beschrieben hatte, stellt also einen durch Ausfällung des photochemisch stabileren *endo*-Konformeren verursachten Artefakt dar.

Tabelle 3-5 Ansatzgrößen, Belichtungszeiten, Umsätze (bezogen auf **1a**) und relative Konzentration der Cycloaddukte nach 8 Stunden Belichtungszeit der Photoaddition von **2a-e** an **1a** nach Methode B

	Ansatz				Umsatz [%]	Relativer Anteil am Gemisch [%]			
	Alken 2a-e [mg] (μmol)	Keton 1a [mg] (μmol)	Benzen [mL]	Dauer [h]		3a-e	4a-e	5a-e	1a
a	11.42 (118.7)	20.44 (120.1)	1.4	8	50	38	4	8	50
b	14.62 (114.8)	23.75 (139.5)	1.0	8	46	32	8	5	54
c	15.53 (102.0)	21.99 (129.2)	1.3	8	54	46	8	0	46
d	20.91 (159.8)	24.48 (143.8)	1.1	8	57	48	6	3	43
e	22.59 (108.4)	21.47 (126.1)	1.3	8	57	46	7	2	45

Der Verlauf der Photocycloadditionen von **2a-e** an **1a** ist in Abbildung 3-2 grafisch wiedergegeben. Man erkennt deutlich, dass zu Beginn einer jeden Reaktion neben den 1,4-*endo*-Addukten **3a-e** die 1,2-Addukte **5a-e** entstehen. Während die relative Konzentration von **3a-e** kontinuierlich zunimmt, sinkt die von **5a-e** zugunsten der von (*exo*-) **4a-e**, welches sich merklich erst nach ca. drei Stunden Reaktionszeit bildet. Nach acht Stunden Reaktionszeit ist nahezu das gesamte 1,2-Addukt wieder zerfallen, und es liegt überwiegend (*endo*-) **3a-e** vor.

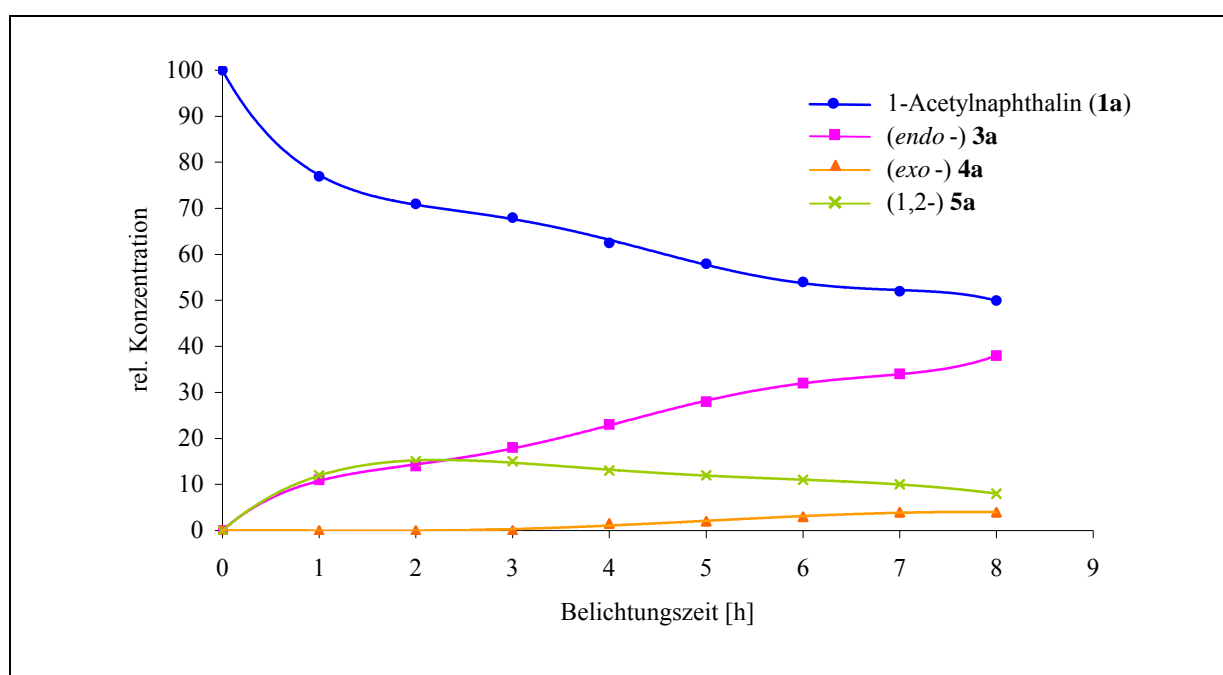
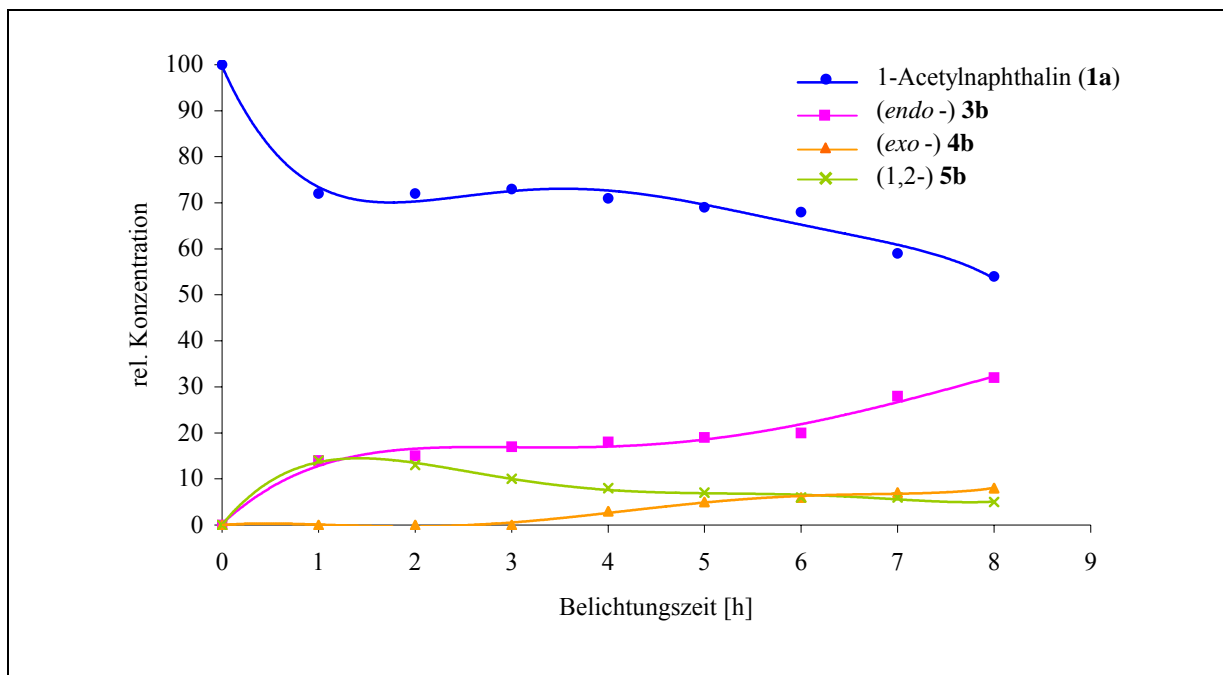
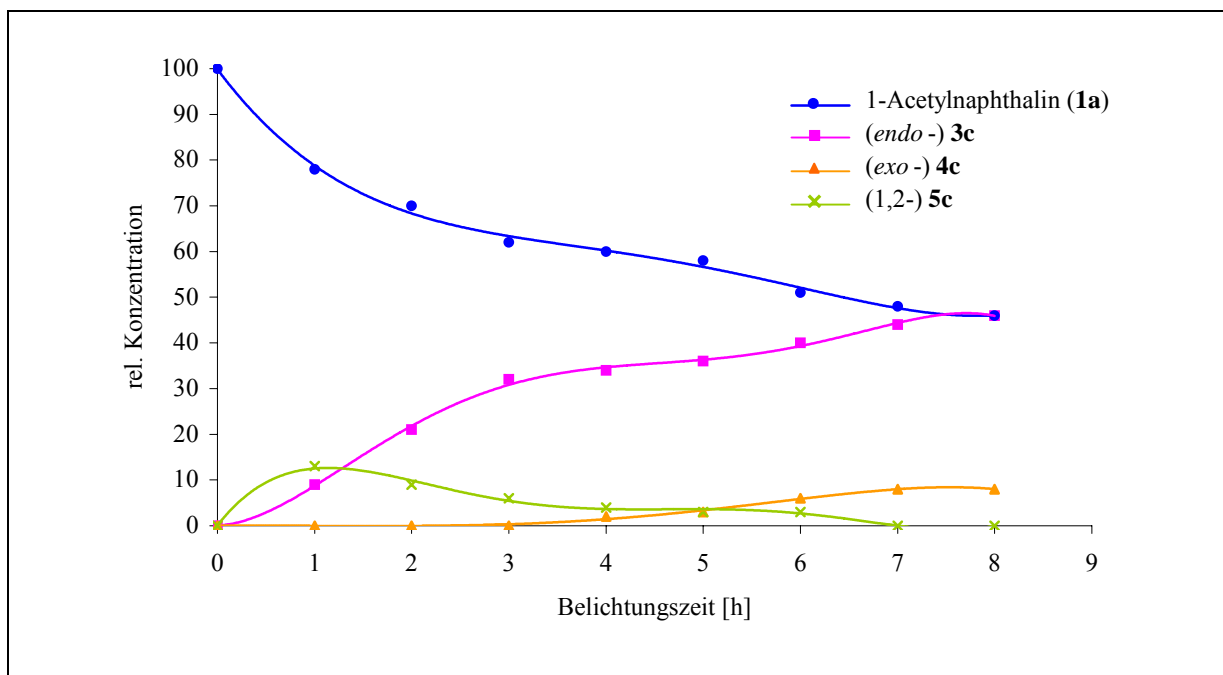


Abbildung 3-2 Verlauf der Photocycloaddition von **2a** an **1a**

Ähnliche Verläufe beobachtet man für die Reaktionen von angeregtem **1a** mit **2b-e** (Abbildungen 3-3 – 3-6)

**Abbildung 3-3** Verlauf der Photocycloaddition von **2b** an **1a****Abbildung 3-4** Verlauf der Photocycloaddition von **2c** an **1a**

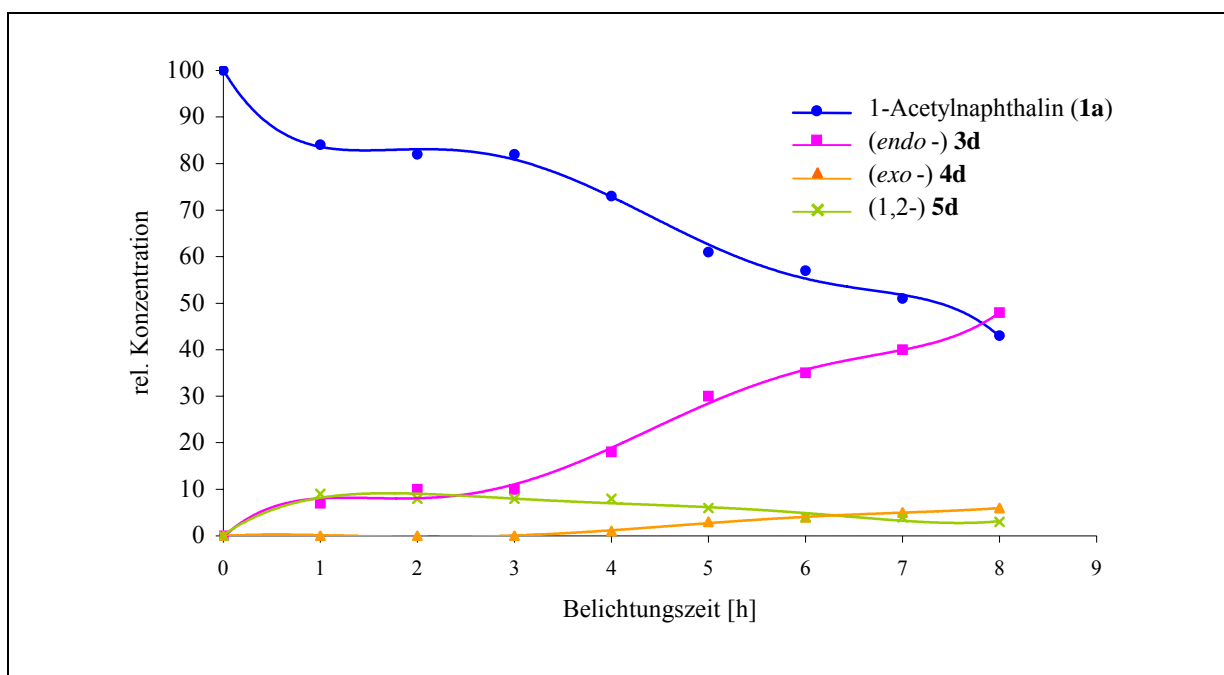


Abbildung 3-5 Verlauf der Photocycloaddition von **2d** an **1a**

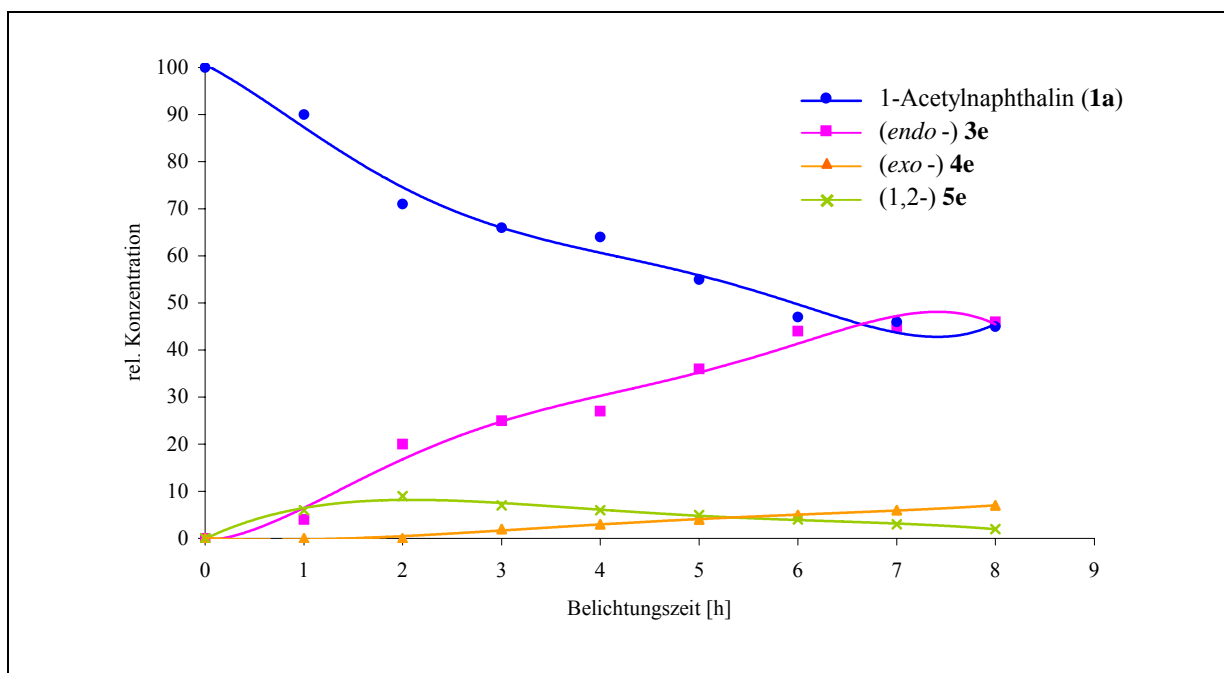


Abbildung 3-6 Verlauf der Photocycloaddition von **2e** an **1a**

Die – teilweise nur angedeuteten – Plateaus der Kurven für den Abbau von **1a** und den Aufbau von (*endo*)-**3a-e** sind wohl reell, da nach anfänglich rascher Umsetzung von **1a** zu **3a-e** und (1,2)-**5a-e** der Abbau von **5a-e** zu **1a** und **2a-e** mit weiterem Verbrauch von **1a** konkurriert, bis der Abbau von **5a-e** an Bedeutung für die Bildung von **3a-e** verliert.

3.2.3 Theoretisch mögliche Reaktionsverläufe, Identifizierung der Cycloaddukte, Bestimmung der *endo*/*exo*-Verhältnisse

Die Ausgangsverbindungen 1-Acetylnaphthalin (**1a**) und 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**) können wie die 2-(Dialkylamino)propennitrile **2a-e** als planare Moleküle angesehen werden und haben enantiotope Seiten.

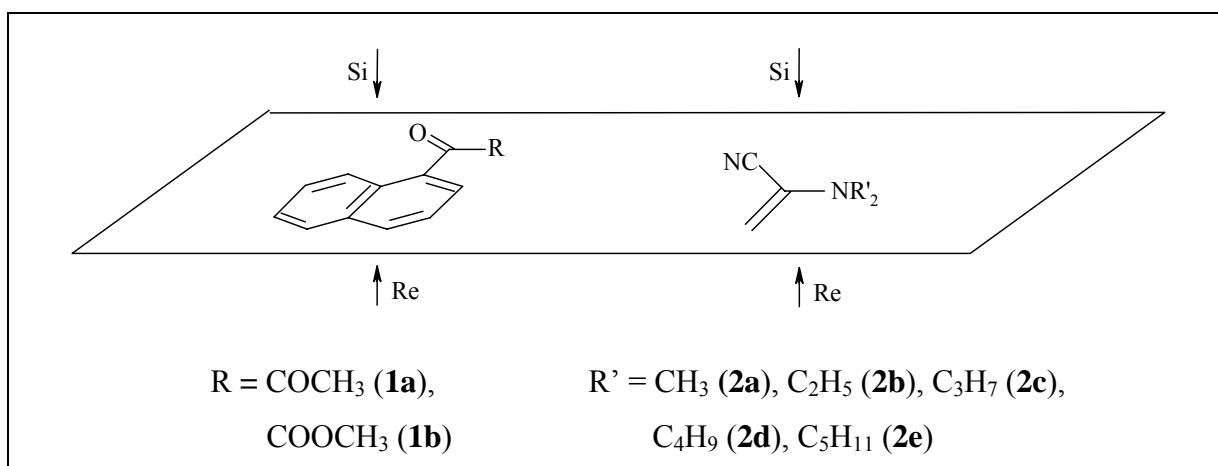


Abbildung 3-7 Enantiotope Seiten der planaren Moleküle **1a**, **1b** und **2a-e**

Für die Addition eines Alkens **2a-e** an **1a** bzw. **1b** bestehen also vier verschiedene Möglichkeiten der Anlagerung: Re/Re, Re/Si, Si/Re oder Si/Si. Daraus resultieren acht theoretisch denkbare Produkte, jeweils vier mit *endo*-ständigem Donor-Teil NR_2 und vier mit *exo*-ständigem Donor-Teil.

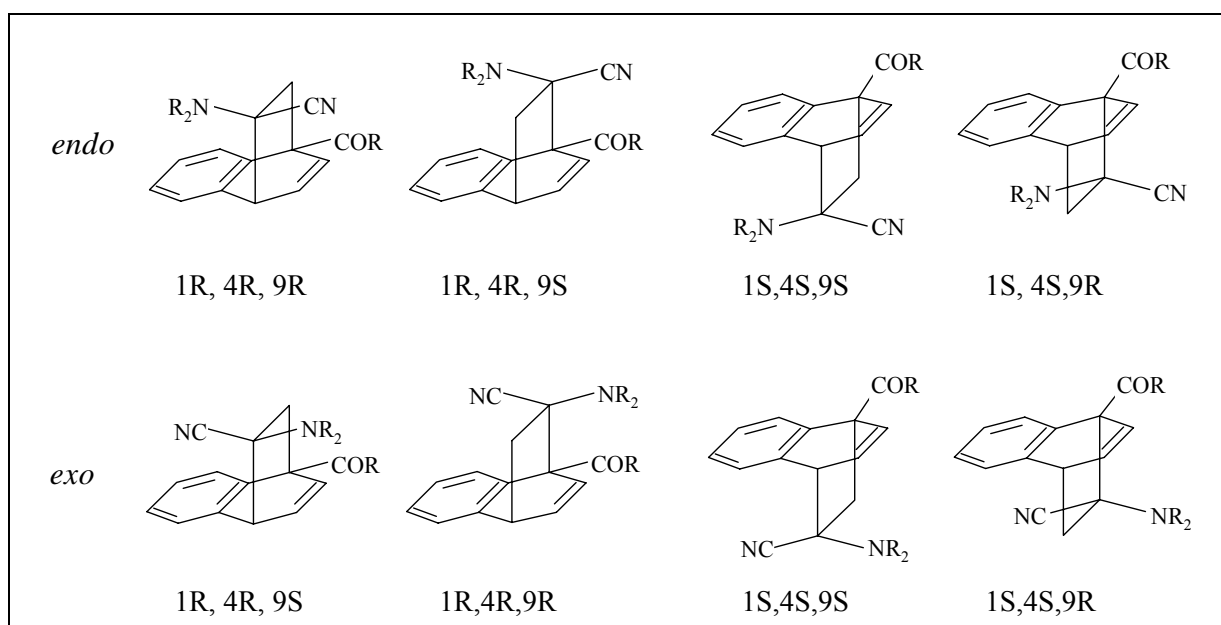


Abbildung 3-8 Mögliche *endo*- und *exo*-Konfigurationen der gebildeten Cycloaddukte

Man kann davon ausgehen, dass die lichtinduzierte Reaktion über den ersten angeregten Triplettzustand von **1a** bzw. **1b** abläuft, denn frühere Löschexperimente hatten gezeigt, dass eine analoge Reaktion wie von **1a** mit **9** in Gegenwart eines Triplett-Löschers wie z.B. TMDD (3,3,4,4-Tetramethyldiazetindioxid) vollkommen unterdrückt werden kann [8, 15]. Die Triplettenergien von **1a** und **1b** liegen mit 242-246 kJ/mol (**1a**)[68] und 239 kJ/mol (**1b**) [72] auf einem ähnlichen Niveau, so dass ein analoger Reaktionsmechanismus der beiden Naphthalinderivate vorausgesetzt werden kann. Die beobachtete Produktbildung sowohl der hier beschriebenen als auch früherer lichtinduzierter Reaktionen von **1a** mit c,d-Alkenen [4-11, 13-16] spricht für eine π,π^* -Konfiguration des angeregten Zustandes, bei der die Anregungsenergie über das Naphthalingerüst verteilt und nicht in der Carbonylgruppe lokalisiert ist, wie es bei einer n,π^* -Anregung der Fall wäre. Ein diradikalischer Zwischenschritt während der Addition wird durch diese gleichmäßige Verteilung der Anregungsenergie und zusätzlich durch die captodative Substitution des Alkens stabilisiert. Die weniger gut stabilisierten Biradikale sollten zu den Ausgangsverbindungen zerfallen, während sich die stabileren Biradikale in denjenigen Konfigurationen, welche die Geometrie des später gebildeten Cycloadduktes vorwegnehmen, durch zusätzliche, attraktive elektrostatische Wechselwirkung auszeichnen.

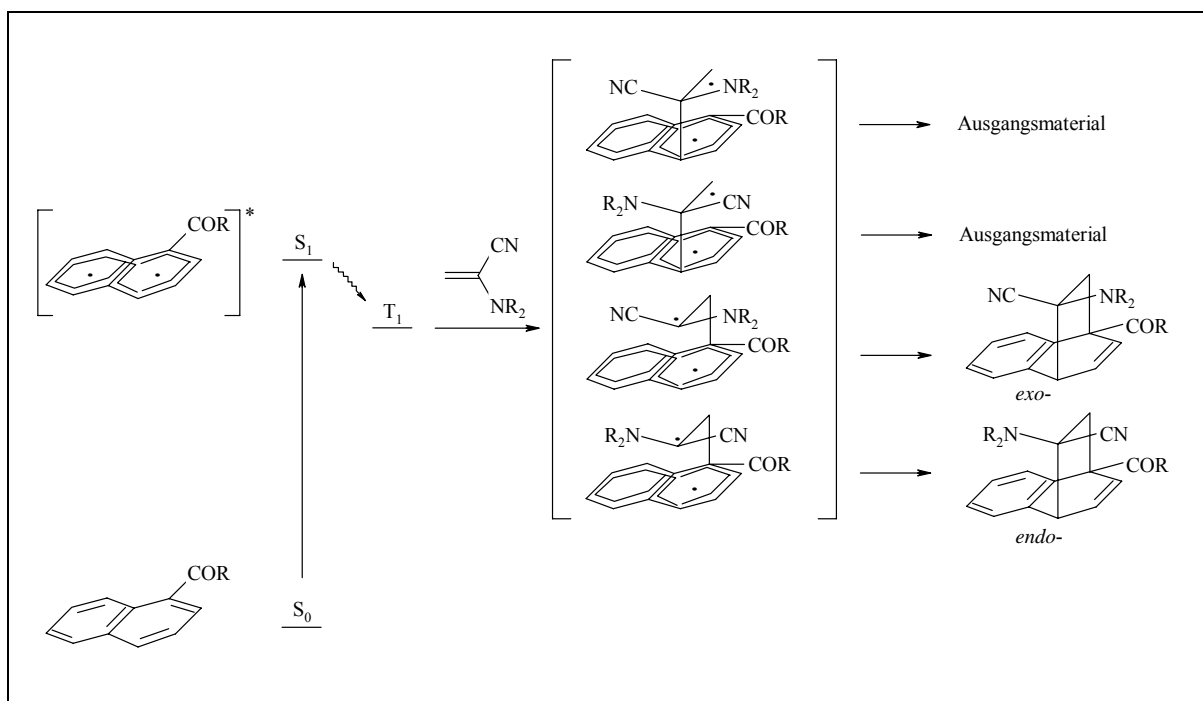


Abbildung 3-9 Möglicher Reaktionsverlauf der Cycloaddition von **2a-e** an **1a** und **1b**

Das vorübergehende Auftreten von 1,2-Cycloaddukten während der Belichtung könnte durch eine Reaktion des angeregten **1a** aus dem S_1 -Zustand hervorgerufen werden, noch bevor

durch ISC der T_1 -Zustand erreicht wird. Diese photochemisch instabilen [2+2]-Addukte zerfallen wieder zu den Ausgangsmaterialien, wo sie einem erneuten Reaktionszyklus zur Verfügung stehen.

3.2.3.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Cycloaddukte **3a-e**, **4a-e** und **5a-e** in CDCl_3

Innerhalb der Reihen **a-e** unterscheiden sich alle Cycloaddukte **3**, **4** und **5** in der Kettenlänge der N-Alkylgruppen. Aus diesem Grund sind sich die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren innerhalb der Reihen recht ähnlich.

Bei den [4+2]-Photocycloaddukten werden Diastereomeregemische aus Donor-*endo*- (also Produkte **3a-e**) und Donor-*exo*-Verbindungen (also Produkte **4a-e**) erhalten. Da deren ^1H -chemische Verschiebungen leicht voneinander abweichen, erscheinen in den 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Gemische stets doppelte Signalsätze für jedes Glied der Alkyl-Kette, für die AB- und ABX-Systeme und auch für die Acetyl- CH_3 -Gruppen. Die Zuordnung der Signale stützte sich zunächst auf bereits bekannte [4+2]-Cycloaddukte, deren relative [8, 9b] bzw. absolute [13, 14] Konfiguration durch Röntgenstrukturanalysen eindeutig festgelegt wurde. Die in Abbildung 3-10 dargestellte Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Cycloaddukte **3c** und **4c** ist exemplarisch und kann mit kleinen Abweichungen auf alle Cycloaddukte **3a-e** und **4a-e** übertragen werden. Die relative Konfiguration von **3c** konnte später durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert werden (s. Kapitel 3.2.3.6).

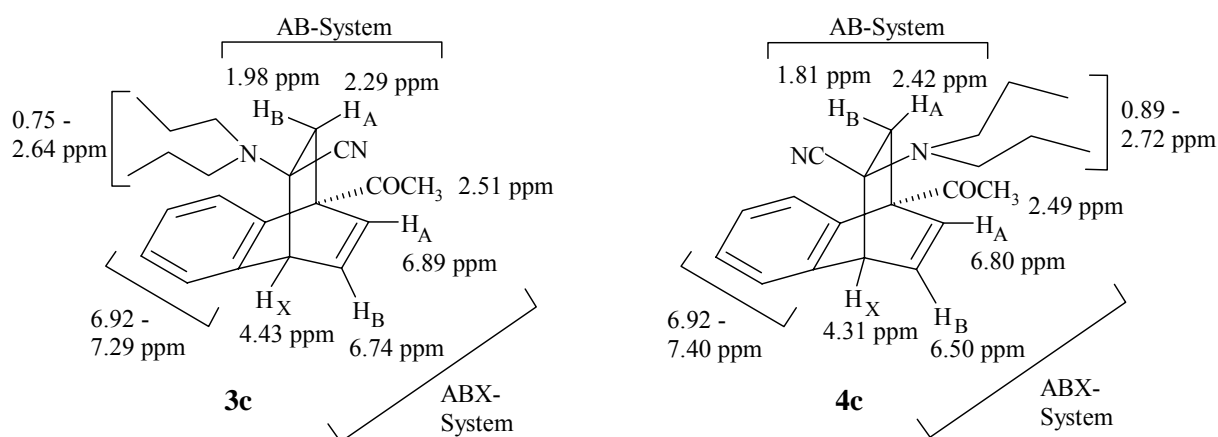


Abbildung 3-10 Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale (in CDCl_3) der Cycloaddukte **3c** und **4c**

Stellvertretend für alle [4+2]-Cycloaddukte ist in Abbildung 3-11 das 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in *d*-Chloroform des Diastereomeregemisches der Cycloaddukte **3c/4c** abgebildet.

Bei 0.75-0.95 ppm erscheinen die Signale der endständigen CH₃-Gruppe des Alkyl-Gerüsts, beginnend bei 0.75 ppm mit dem Signal des *endo*-Cycloadduktes **3c**, darauf folgend bei 0.9 ppm, teilweise überlagert, die Signale des *exo*-Cycloadduktes **4c** sowie des c,d-Alkens **2c**. Die Signale ab 1.32 ppm bis 1.65 ppm gehören zu den CH₂-Gruppen des Alkyl-Donors, hier ebenfalls beginnend mit denen von **3c** und etwas tieffeldverschoben und teilweise überlagert die des *exo*-Adduktes **4c** und des Ausgangs-Alkens **2c**. Von 1.81-2.42 ppm erscheinen die AB-Systeme der *endo*- und *exo*-Cycloaddukte (Zuordnung s. Abbildung 3-10), von 2.49-2.71 ppm die N-ständigen Alkylgruppen der Cycloaddukte und bei 3.07 ppm die N-ständigen Alkylgruppen des Alkens **2c**. Bei 2.49 und 2.51 sieht man je ein Signal der Acetylgruppe von **3c** und **4c**, bei 2.69 ppm die Acetylgruppe des Ketons **1a**. Um 4.23-4.47 ppm liegt der Bereich des Spektrums, der für die Bewertung des *endo/exo*-Verhältnisses der Cycloaddukte ausschlaggebend ist, dieser Bereich wurde zur besseren Deutung bei jedem aufgenommenen Spektrum vergrößert und gespreizt (Abbildung 3-13). Von 6.50-6.89 ppm erscheinen die Signale der AB-Teile der ABX-Systeme der *endo*- und *exo*-Cycloaddukte), von 6.92-8.76 ppm die aromatischen Protonen von **1a**, **3c** und **4c**.

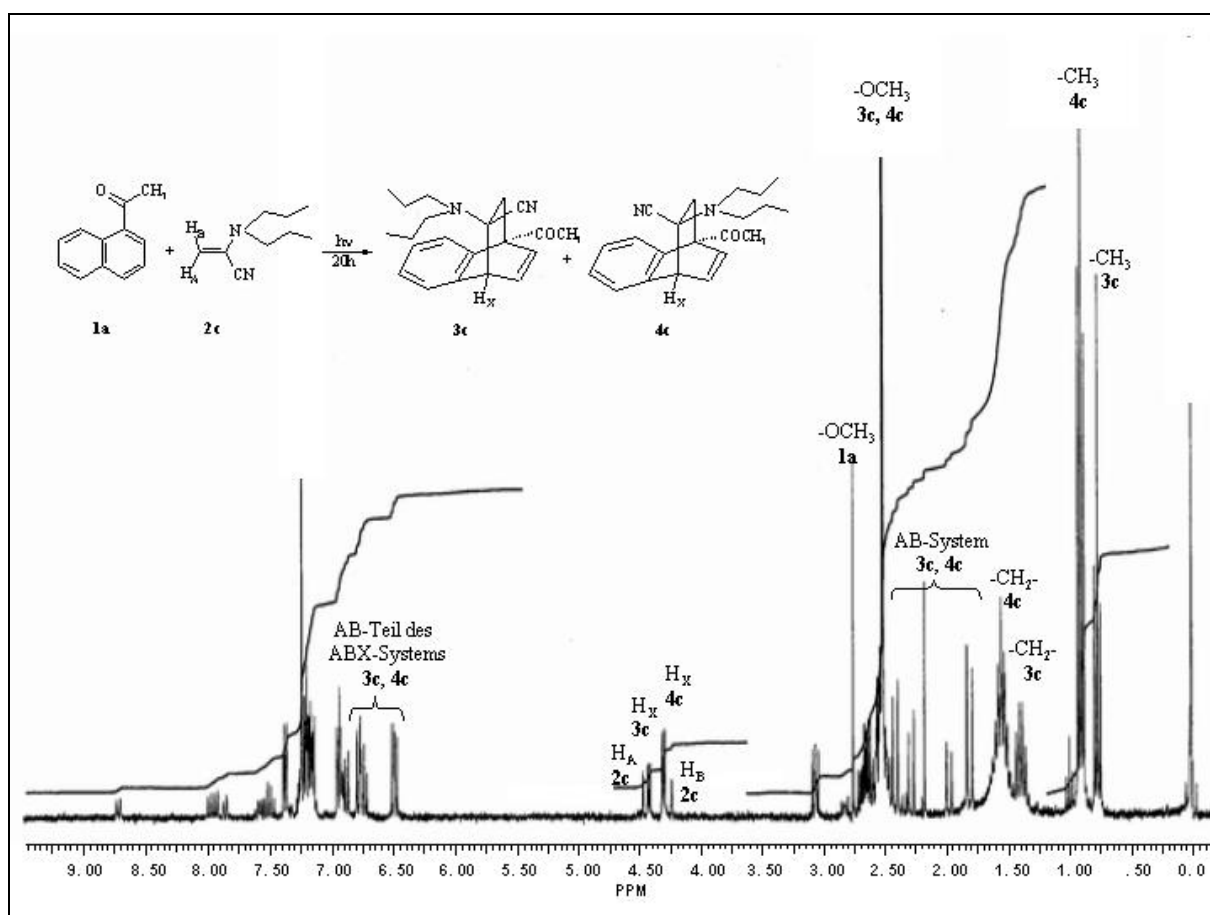


Abbildung 3-11 ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ des Reaktionsgemisches **1a**, **2c**, **3c**, **4c** nach einer Belichtungsdauer von 20 h nach Methode A

Die 1,2-Cycloaddukte **5a-e**, die nur bei der Umsetzung nach Methode B beobachtet werden konnten, wurden anhand der Signale des B-Teils des ABX-Systems charakterisiert, alle anderen Signale wurden von denen der 1,4-Cycloaddukte **3a-e** und **4a-e** überlagert. Es ist keine Unterscheidung hinsichtlich *endo*- oder *exo*-Anordnung des Amino-Donors möglich.

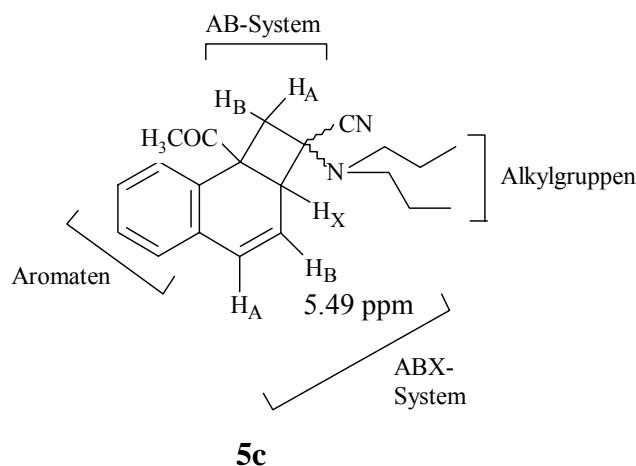


Abbildung 3-12 Zuordnung der ^1H -NMR-Signale (in CDCl_3) des Cycloadduktes **5c**

Die chemischen Verschiebungen eines vergleichbaren 1,2-Cycloadduktes mit einem Morpholino-Substituenten (**11**) als Elektronendonator liegen für das AB-System bei 2.67 (δ_B) und 3.30 (δ_A) ppm, das ABX-System erzeugt Signale bei 6.73 (δ_A), 5.76 (δ_B) und 3.24 (δ_X) ppm [8].

Bestimmung des *endo/exo*-Verhältnisses der [4+2]-Cycloaddukte **3a-e** und **4a-e**

Das *endo/exo*-Verhältnis wurde anhand der Integrale der X-Teile der ABX-Systeme der Cycloaddukte im Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von 4-5 ppm ermittelt. In der vergrößerten und gespreizten Darstellung (Abbildung 3-13) erkennt man deutlich die Aufspaltung der Signale des AB-Systems des eingesetzten c,d-Alkens **2c** bei 4.47 ppm (H_A) und 4.23 ppm (H_B) und die doppelte Aufspaltung im X-Teil des ABX-Systems des jeweiligen Cycloadduktes (*endo*: 4.43 ppm, *exo*: 4.31 ppm). Aus der Höhe der Integrale ergab sich direkt das Verhältnis der *endo*- zur *exo*-Konfiguration, in dem hier gezeigten Spektrum beträgt es 1:1.58 (*endo:exo*).

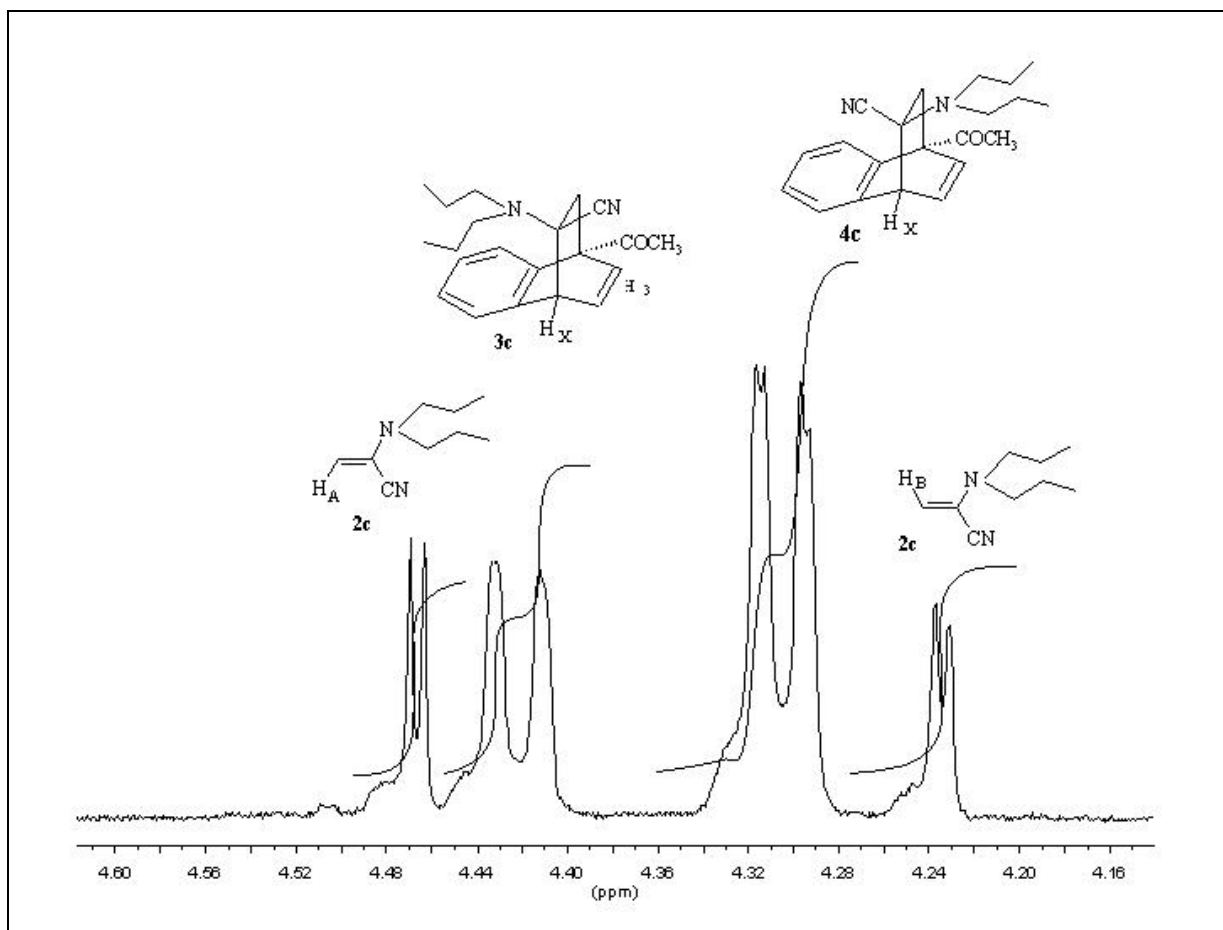


Abbildung 3-13 Vergrößerung des Bereiches von 4.2-4.6 ppm des 300 MHz ^1H -NMR-Spektrums in CDCl_3 des Reaktionsgemisches **1a**, **2c**, **3c**, **4c** nach einer Belichtungsdauer von 20 h nach Methode A

Auf einen besonderen Aspekt sei an dieser Stelle hingewiesen: bei der Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren in *d*-Chloroform war aufgefallen, dass sich das isolierte, kristalline *endo*-Cycloaddukt **3c** – wahrscheinlich durch Säurespuren im Lösemittel – teilweise zum *exo*-Cycloaddukt **4c** umgelagert und teilweise zu den Ausgangsmaterialien **1a** und **2c** zersetzt hatte. Um eine solche Komplikation und damit eine artifizielle Verschiebung des *endo/exo*-Verhältnisses zu erkennen, wurden später alle Spektren immer parallel in *d*₆-Benzen als Lösemittel aufgenommen.

3.2.3.2 ^1H -NMR-Spektren der [4+2]-Cycloaddukte **3a-e** und **4a-e** in C_6D_6

Die ^1H -NMR-Spektren in *d*₆-Benzen der Cycloaddukte werden separat behandelt, da sich bei der Identifizierung des Cycloadduktes **3c** ein bemerkenswerter Sachverhalt ergab. Bei der Messung des thermischen Zerfalls des Cycloadduktes **3c** in *d*₆-Benzen (s. Kap. 3.2.3.7) wurde

festgestellt, dass im Gegensatz zu den Messungen in *d*-Chloroform die Signale des X-Teiles des ABX-Systems der Donor-*endo*-Konfiguration weniger tieffeldverschoben waren als die der Donor-*exo*-Konfiguration, d.h. die Lage der Signale war in *d*₆-Benzen vertauscht. Aufgrund der im Kapitel 3.2.3.6 beschriebenen Röntgenstrukturanalyse war die relative Konfiguration des kristallinen **3c** bekannt, es besteht also kein Zweifel über die Zuordnung der Signale.

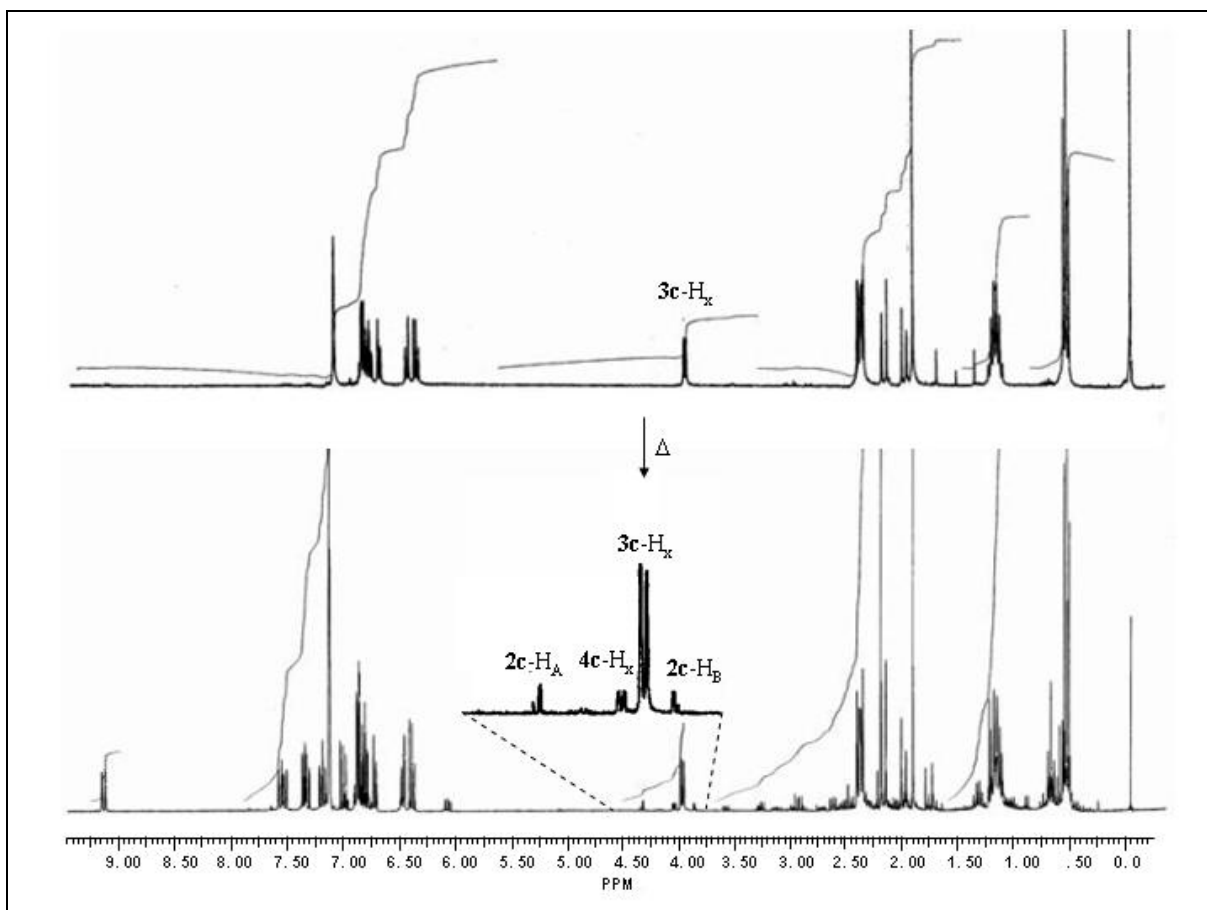
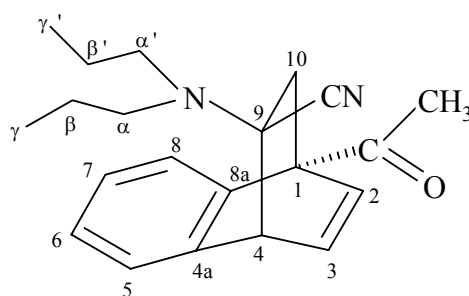


Abbildung 3-14 Thermisch induzierte Umlagerung von (*endo*)- **3c** zu (*exo*)- **4c** und Zerfall zu den Ausgangsmaterialien **1a** und **2c** in *d*₆-Benzen (vgl. Kap. 3.2.3.7)

3.2.3.3 ¹³C-NMR-Spektren der [4+2]-Cycloaddukte **3a** und **3c**

Die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums war nur bei den isolierten Cycloaddukten (*endo*)-**3a** und (*endo*)-**3c** sinnvoll, da es sich bei den anderen Cycloaddukten um Gemische aus *endo*- und *exo*-Anordnung handelte, die nicht getrennt werden konnten. Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Berücksichtigung bekannter Verbindungen [8-15] und einschlägiger Literatur [73, 74]

**3c****Tabelle 3-6** Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale (75 MHz) des Cycloadduktes **3c** in C_6D_6 , δ in ppm

C-1	C-2	C-3	C-4	C-4a	C-5	C-6	C-7	C-8	C-8°
66.51	137.25	134.60	47.53	138.25	126.27	120.86	124.35	125.87	142.79
C=O	COCH ₃	CN	α -C	α' -C	β -C	β' -C	γ -C	γ' -C	
206.16	28.26	121.87	53.43	52.07	21.90	20.44	11.62	11.17	

3.2.3.4 NOE-Spektren der [4+2]-Cycloaddukte **3a** und **3c**

Bevor die Röntgenstrukturanalyse von **3c** bekannt war, wiesen schon NOE-Experimente auf die Donor-*endo*-Anordnung des Amino-Substituenten hin. Neben den trivialen Effekten auf benachbarte H-Atome wurden folgende strukturtypische Effekte beobachtet:

- Die Einstrahlung auf H_A des AB-Systems erzeugt einen Effekt bei H_A und H_B des ABX-Systems aber keinen Effekt bei den aromatischen H-Atomen
- Die Einstrahlung auf H_B des AB-Systems erzeugt einen schwachen Effekt bei den aromatischen H, aber keinen bei H_A und H_B des ABX-Systems
- Die Einstrahlung auf die N-ständige CH_2 -Gruppe erzeugt einen starken Effekt bei H_X und den aromatischen H und einen leicht negativen Effekt bei H_B aus ABX.

Besonders der negative Effekt bei H_B des ABX-Systems bei Einstrahlung auf die N-ständige CH_2 -Gruppe gibt einen Hinweis auf die *endo*-Anordnung. Dieser Effekt tritt nämlich dann auf, wenn $\text{N}-\text{CH}_2$, H_X und H_B quasi auf einer Linie liegen [75], und das ist wiederum nur in der *endo*-Anordnung gegeben. Die Lage von H_A des AB-Systems auf der dem aromatischen System abgewandten Seite ergibt sich ebenfalls aus den oben genannten nicht-trivialen Effekten.

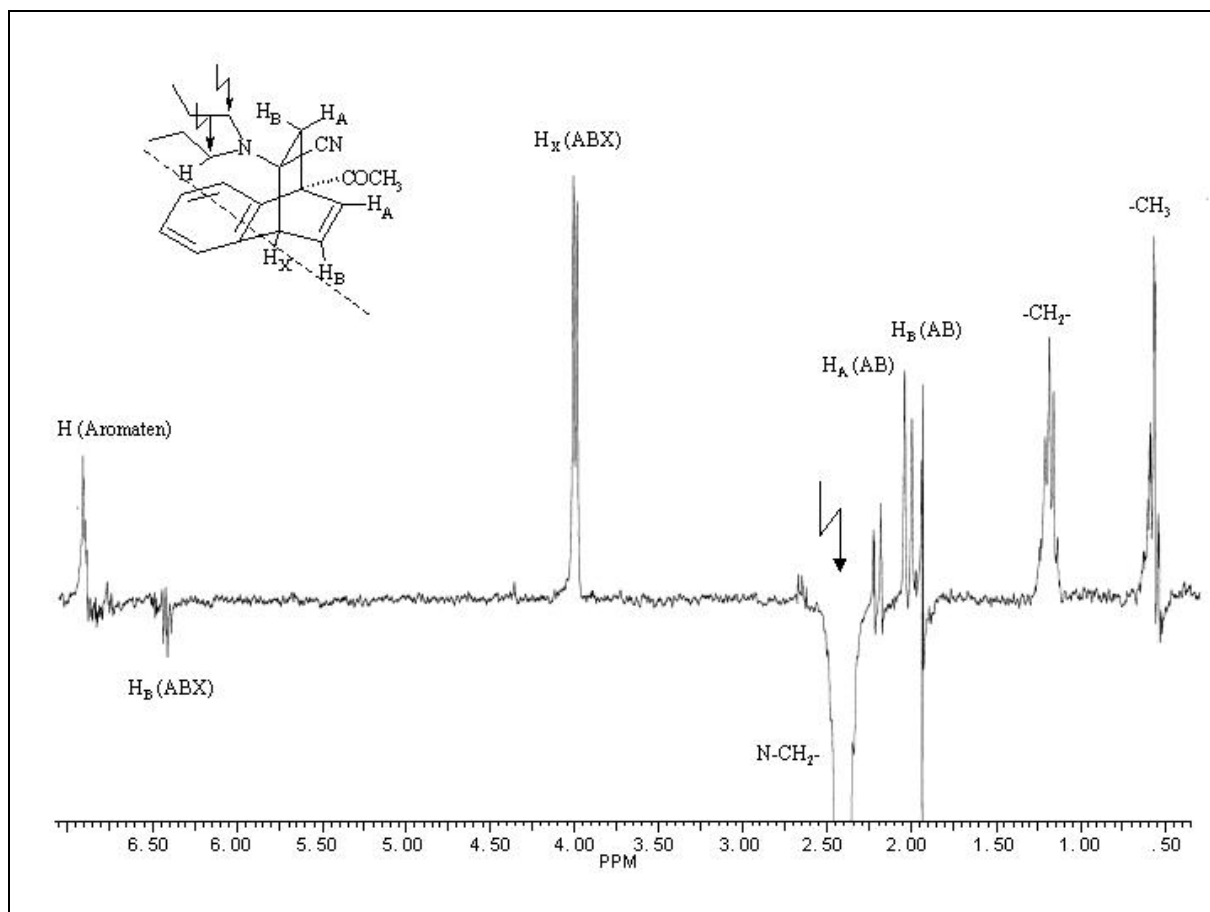


Abbildung 3-15 NOE-Differenzspektrum von **3c** bei Einstrahlung auf die N-ständige CH_2 -Gruppe. Der negative Effekt auf H_B des ABX-Systems deutet darauf hin, dass H_B , H_X und N-CH_2 auf einer gedachten Linie liegen

Tabelle 3-7 NOE's der Verbindung **3c** (*= trivialer Effekt)

Einstrahlung	Starker Effekt	Schwacher Effekt	Negativer Effekt
$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2^*$, $-\text{CH}_2\text{-N}^*$	Aromaten-H	
$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_3^*$, $-\text{CH}_2\text{-N}^*$	Aromaten-H	
$-\text{CH}_2\text{-N-}$	$-\text{CH}_3^*$, $-\text{CH}_2^-*$ Aromaten-H H_X	H_A , H_B (AB)	H_A , H_B (ABX)
H_A (AB)	H_B (AB)*	$-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}_2\text{-N-}$ H_A , H_B (ABX)	
H_B (AB)	H_A (AB)*	$-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}_2\text{-N-}$ Aromaten-H	

3.2.3.5 Übersicht der $^1\text{H-NMR}$ -Daten

Die charakteristischen $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Cycloaddukte **3a-e** und **4a-e** in *d*-Chloroform und der Cycloaddukte **3a-e**, **4a-e** und **5a-e** in d_6 -Benzen sind in den Tabellen 3-8 und 3-9 zusammengefasst.

Tabelle 3-8 Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Cycloaddukte **3a-e** und **4a-e** in *d*-Chloroform

	Alkylgruppen			AB-System			ABX-System					
	CH ₃	-(CH ₂)-	CH ₂ N	δ_A	δ_B	J _{AB}	δ_A	δ_B	δ_X	J _{AB}	J _{AX}	J _{BX}
<i>(endo-)</i> 3a	2.26	-	-	2.23	1.96	12.6	6.90	6.67	4.40	7.6	0	6.5
<i>(exo-)</i> 4a	2.29	-	-	2.39	1.90	13.4	6.73	6.58	4.33	6.4	0	5.9
<i>(endo-)</i> 3b	0.97	-	2.79	2.28	1.96	12.5	6.90	6.75	4.44	7.1	0	6.4
<i>(exo-)</i> 4b	1.13	-	2.79	2.41	1.82	12.5	6.81	6.54	4.35	7.3	0.6	6.0
<i>(endo-)</i> 3c	0.75	1.32-1.42	2.56	2.29	1.98	12.6	6.89	6.74	4.43	7.8	0	6.5
<i>(exo-)</i> 4c	0.89	1.47-1.62	2.56	2.42	1.81	12.5	6.80	6.50	4.31	7.8	0.6	6.0
<i>(endo-)</i> 3d	0.90	1.24-1.53	2.60	2.28	1.97	12.6	6.88	6.75	4.42	7.0	0	6.4
<i>(exo-)</i> 4d	0.90	1.24-1.53	2.60	2.41	1.80	12.5	6.79	6.54	4.32	7.3	0	6.0
<i>(endo-)</i> 3e	0.88	1.09-1.57	2.55	2.27	1.98	12.6	6.88	6.75	4.41	6.9	0	6.4
<i>(exo-)</i> 4e	0.88	1.09-1.57	2.55	2.40	1.80	12.5	6.79	6.50	4.31	7.1	0	5.9

Tabelle 3-9 Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Cycloaddukte **3a-e**, **4a-e** und **5a-e** in d_6 -Benzen, n.e. = nicht erkennbar

	Alkylgruppen			AB-System			ABX-System					
	CH ₃	-(CH ₂)-	CH ₂ N	δ_A	δ_B	J_{AB}	δ_A	δ_B	δ_X	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}
<i>(endo-)</i> 3a	2.05	-	-	1.93	1.87	12.5	6.48	6.39	3.87	7.7	0	6.6
<i>(exo-)</i> 4a	2.09	-	-	2.02	1.82	12.1	6.50	6.36	3.96	7.8	0	6.4
(1,2-) 5a	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	5.37	n.e.	n.e.	n.e.	5.8
<i>(endo-)</i> 3b	0.74	-	2.44	2.16	1.98	12.6	6.49	6.39	3.97	7.4	0	6.4
<i>(exo-)</i> 4b	0.88	-	2.45	2.20	1.94	12.3	6.47	6.42	4.01	7.0	0	6.2
(1,2-) 5b	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	5.42	n.e.	n.e.	n.e.	5.7
<i>(endo-)</i> 3c	0.56	1.16-1.23	2.40	2.20	2.02	12.6	6.50	6.40	3.99	7.7	0	6.3
<i>(exo-)</i> 4c	0.72	1.34-1.40	2.41	2.25	1.99	12.3	6.48	6.43	4.08	7.8	0	6.2
(1,2-) 5c	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	5.42	n.e.	n.e.	n.e.	5.7
<i>(endo-)</i> 3d	0.79	0.94-1.29	2.51	2.21	1.99	12.1	6.49	6.45	4.06	7.8	0	6.2
<i>(exo-)</i> 4d	0.79	0.94-1.29	2.51	2.26	1.93	12.6	6.52	6.42	4.14	7.7	0	6.3
(1,2-) 5d	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	5.49	n.e.	n.e.	n.e.	5.8
<i>(endo-)</i> 3e	0.84	0.95-1.34	2.53	2.20	2.09	12.5	6.49	6.44	4.08	7.8	0	6.2
<i>(exo-)</i> 4e	0.84	0.95-1.34	2.53	2.26	1.95	12.5	6.52	6.42	4.16	7.8	0	6.2
(1,2-) 5e	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	5.57	n.e.	n.e.	n.e.	5.64

3.2.3.6 Röntgenstrukturanalyse des [4+2]-Cycloadduktes **3c**

Aus der Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **3c** geht eindeutig die *endo*-Anordnung des elektronenspendenden Dipropylamino-Substituenten über dem benzoiden System hervor, womit frühere Annahmen, beruhend auf Cycloadditionen an c,d-Alkene mit cyclischen Aminosubstituenten, bestätigt werden. Die Bindungswinkel der verbrückenden Atome C7 und C10 sind erwartungsgemäß mit 108.8 (C6-C7-C8) bzw. 107.8° (C9-C10-C1) kleiner als im benzoiden System (119.1-121.2°) und weisen auf die an dieser Stelle nahezu tetraedrische Verzerrung des Naphthalingerüsts hin. Daraus resultieren die größeren C-C-Bindungsabstände von 1.504 (C6-C7), 1.508 (C7-C8), 1.521 (C9-C10) und 1.528 Å (C1-C10) im Bicyclohexadienteil im Vergleich zu 1.381-1.398 Å im benzoiden Ring. Die sterisch besonders belasteten Bindungen sind gegenüber normalen C-C-Einfachbindungen ebenfalls verlängert: 1.577 (C7-C12), 1.555 (C10-C11) und 1.559 Å (C11-C12).

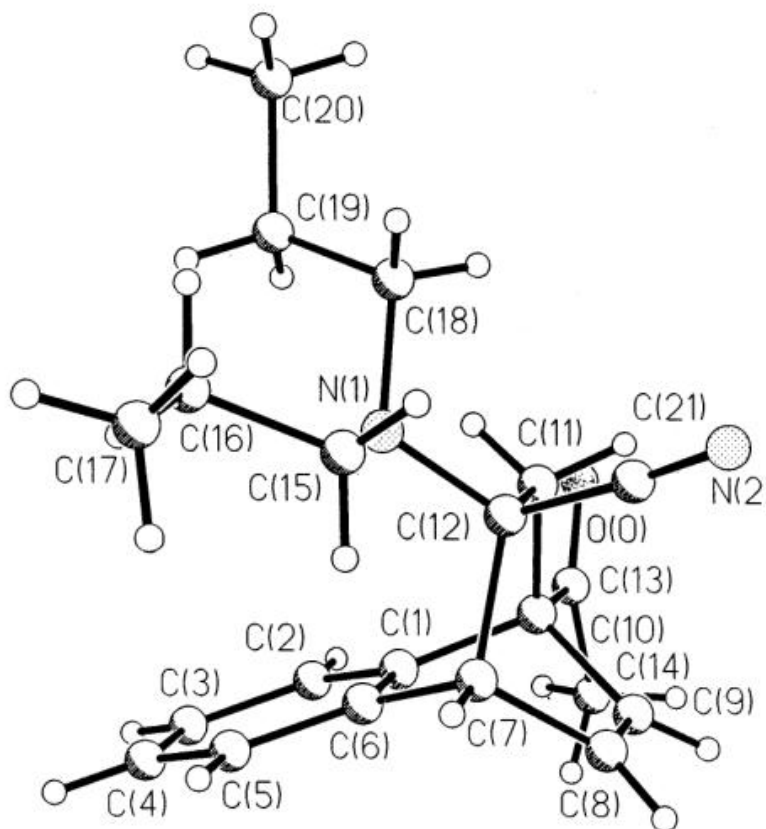


Abbildung 3-16 Struktur der Verbindung **3c** im Kristall. Die Bezifferung der Atome entspricht nicht der systematischen Bezifferung nach IUPAC.

3.2.3.7 Thermischer Zerfall des [4+2]-Cycloadduktes **3c** in C_6D_6

Die thermisch induzierte Umlagerung des [2+4]-Photocycloadduktes (*endo*)-**3c** zum diastereomeren (*exo*)-**4c**, bzw. der Zerfall zu den Edukten **1a** und **2c** in d_6 -Benzen wurde in einem Wasserbad bei 60 °C über einen Zeitraum von 60 Minuten 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt.

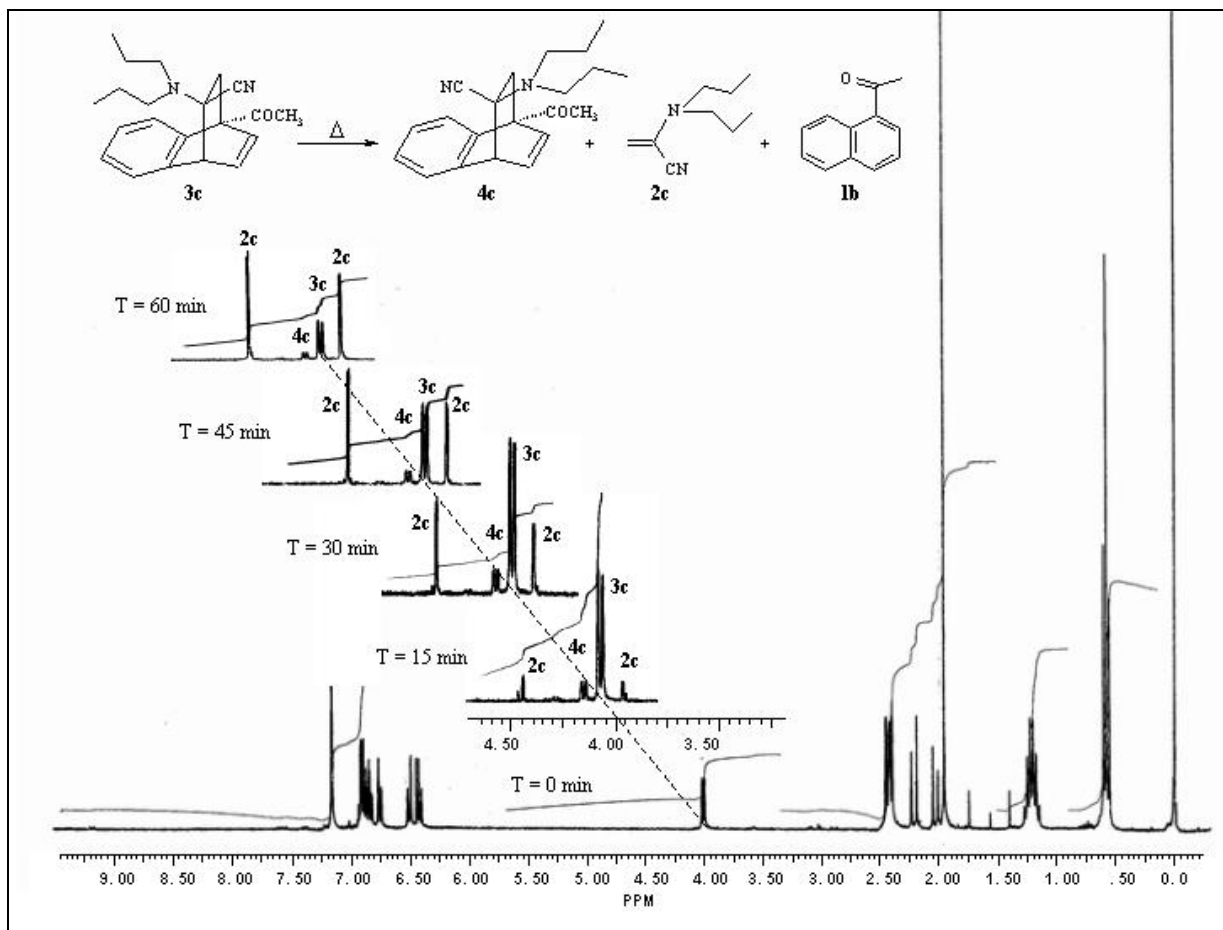
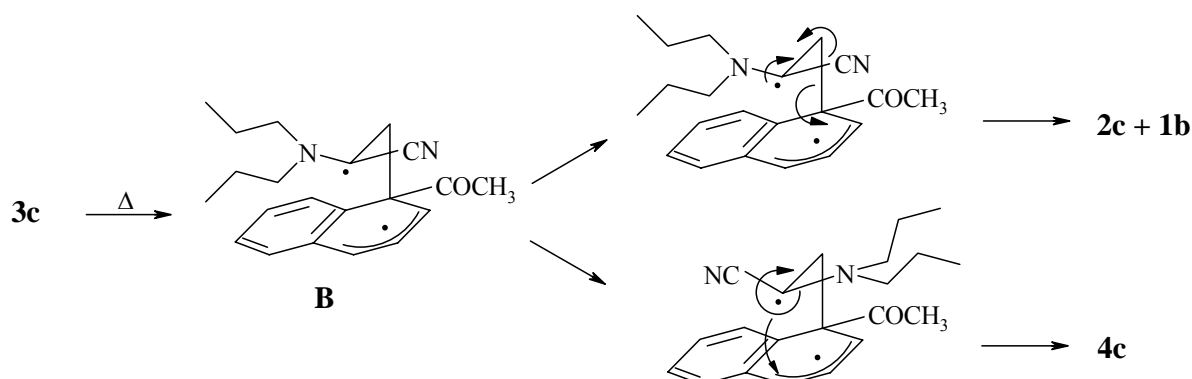


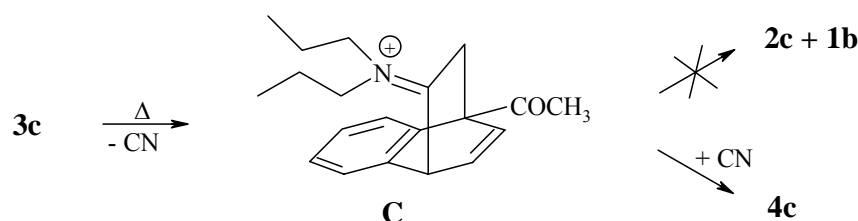
Abbildung 3-17 1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der thermisch induzierten Umlagerung von (*endo*)-**3c** zu (*exo*)-**4c** und des Zerfalls in die Edukte **2c** und **1b** in C_6D_6

Deutlich erkennt man die Umlagerung von (*endo*)-**3c** in das thermisch stabilere (*exo*)-**4c** und den Zerfall beider Diastereomeren in die Edukte **2c** und **1a**. Im Gegensatz zu der photochemischen Bildung von (*endo*)-**3c**, die vermutlich unter Bildung eines Exciplexes verläuft, beinhaltet die thermische Umlagerung eine Zwischenstufe. Diese Zwischenstufe kann eigentlich nur aus dem Biradikal **B** bestehen, welches die beobachteten Umlagerungs- und Zerfallprodukte erklärt. Dieses Biradikal **B** hat zwei Möglichkeiten der weiteren Reaktion: zum einen kann unter Drehung der c,d-Substituenten um die C-C-Achse und

erneuter Bindungsbildung (*exo*)-**4c** entstehen, zum anderen führt der Bruch der Brückenbindung zu den Ausgangsmaterialien **2c** und **1b**.



Die a priori denkbare Alternative **C**, welche unter Abspaltung der Nitril-Gruppe entsteht, ist in *d*₆-Benzen wohl nicht begünstigt, und frühere Versuche, die CN-Gruppen auszutauschen, verliefen ohne Erfolg. Außerdem führt von Zwischenstufe **C** kein direkter Weg zu den beiden Edukten **2c** und **1b**.



3.3 Photocycloadditionen an 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**)

3.3.1 Methode A (Belichtung im Reaktor): Ansätze, Ausbeuten, *endo/exo*-Verhältnisse

Auch diese Photocycloadditionen wurden in äquimolaren Lösungen aus Alken **2a-e** und 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**) in 100 mL Cyclohexan durchgeführt. Unter ständiger Argonspülung wurden die Ansätze mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe 17-20 Stunden belichtet. Die Umsetzung wurde mittels 300 MHz ¹H-NMR-Messungen verfolgt. Da die Umsätze bei den Additionen mit **1b** wesentlich geringer waren als mit **1a**, und sich die Ausgangsmaterialien nach ca. 24 Stunden Belichtungszeit zersetzten, wurden die Reaktionen abgebrochen, wenn die Signale der Ausgangsmaterialien abnahmen, ohne dass die weitere Bildung von Cycloaddukt beobachtet werden konnte.

Bei keiner der Reaktionen von **1b** mit **2a-e** fiel ein Photolyseprodukt während oder nach der Belichtung aus, im Gegensatz zu den präparativen Belichtungen mit **1a** wurde jedoch neben den 1,4-*endo*- und 1,4-*exo*-Cycloaddukten auch 1,2-Cycloaddukt gebildet. Die Belichtungsrückstände waren orange-braune, ölige Gemische und bestanden überwiegend aus den Ausgangsmaterialien **1b** und **2a-e** sowie wenig (*endo*)-**6a-e**, (*exo*)-**7a-e** und (1,2)-**8a-e**.

In Tabelle 3-10 sind die Ansatzgrößen, Belichtungszeiten, Umsätze (bezogen auf **1b**) und Ausbeuten der Photocycloadditionen von **2a-e** an **1b** nach Methode A zusammengefasst.

Tabelle 3-10 Ansatzgrößen, Belichtungszeiten, Umsätze (bezogen auf **1b**) und Ausbeuten der Photocycloadditionen von **2a-e** an **1b** nach Methode A

	Ansatz [mg] (mmol)		Dauer [h]	Umsatz [%]	Ausbeute Cycloaddukt [mg] (%)			
	Alken 2a-e	Ester 1b			Gesamt	(<i>endo</i>)- 6a-e	(<i>exo</i>)- 7a-e	(1,2)- 8a-e
a	518 (5.38)	950 (5.10)	18	12	118 (67)	24 (20)	77 (65)	17 (14)
b	53 (5.26)	947 (5.09)	17	10	114 (71)	29 (25)	68 (60)	17 (15)
c	75 (5.09)	961 (5.16)	20	15	177 (68)	52 (29)	89 (76)	36 (20)
d	928 (5.15)	973 (5.22)	20	10	112 (59)	34 (30)	51 (46)	27 (24)
e	1063 (5.10)	954 (5.12)	20	9	122 (67)	36 (30)	65 (53)	21 (17)

3.3.2 Methode B (Belichtung im NMR-Röhrchen)

Die Cycloadditionen nach Methode A im präparativen Maßstab zeigten, dass die Umsätze der Cycloadditionen von **2a-e** an **1b** deutlich geringer sind als die an **1a**. Dem entsprechend fallen auch die Umsätze bei den Belichtungen nach Methode B geringer aus, wodurch die Belichtungsverfolgung mittels ¹H-NMR-Spektrometrie wenig aussagekräftig ist. Die Integrale der Signale der ABX-Systeme blieben während der gesamten Belichtungszeit nahezu konstant, so dass die grafische Darstellung des Verlaufes der Reaktionen nicht möglich ist.

3.3.3 Identifizierung der Cycloaddukte mittels ¹H-NMR-Messungen

3.3.3.1 ¹H-NMR-Spektren der Cycloaddukte **6a-e**, **7a-e** und **8a-e** in CDCl₃

Die Unterscheidung der diastereomeren [4+2]-Cycloaddukte **6a-e** und **7a-e** erfolgt wiederum anhand der Signale der AB- und ABX-Systeme. Zwar erscheinen auch hier in den ¹H-NMR-Spektren doppelte Signalsätze z.B für die am Stickstoff gebundenen Alkylketten, jedoch

überlagern sie sich und sind nicht immer eindeutig zuzuordnen. Die Signale der X-Teile der ABX-Systeme der Cycloaddukte **6a-e** und **7a-e** sind dagegen deutlich zu erkennen und können analog zu den Cycloaddukkten **3a-e** und **4a-e** zugeordnet werden. Generell sind die ABX-Systeme der *endo*-Cycloaddukte (**6c**: $\delta_A = 6.97$, $\delta_B = 6.68$, $\delta_X = 4.52$ ppm) etwas tiefelfeldverschoben im Verhältnis zu denen der *exo*-Cycloaddukte (**7c**: $\delta_A = 6.88$, $\delta_B = 6.64$, $\delta_X = 4.40$ ppm); die AB-Systeme der *exo*-Konfigurationen sind innerhalb der Reihen **a-e** weiter aufgespalten als die der *endo*-Konfigurationen, die geminalen Kopplungskonstanten $|^2J|$ liegen mit 12.5 Hz auf gleichem Niveau. Die [2+2]-Cycloaddukte **8a-e** wurden anhand der B-Teile des ABX-Systems (**8c**: 4.88 ppm) identifiziert. Stellvertretend für alle Cycloaddukte der Belichtungen mit **1b** ist in Abbildung 3-18 die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Cycloaddukte **6c** und **7c** wiedergegeben, die mit kleinen Abweichungen auf die Cycloaddukte **6a-e** und **7a-e** übertragen werden können.

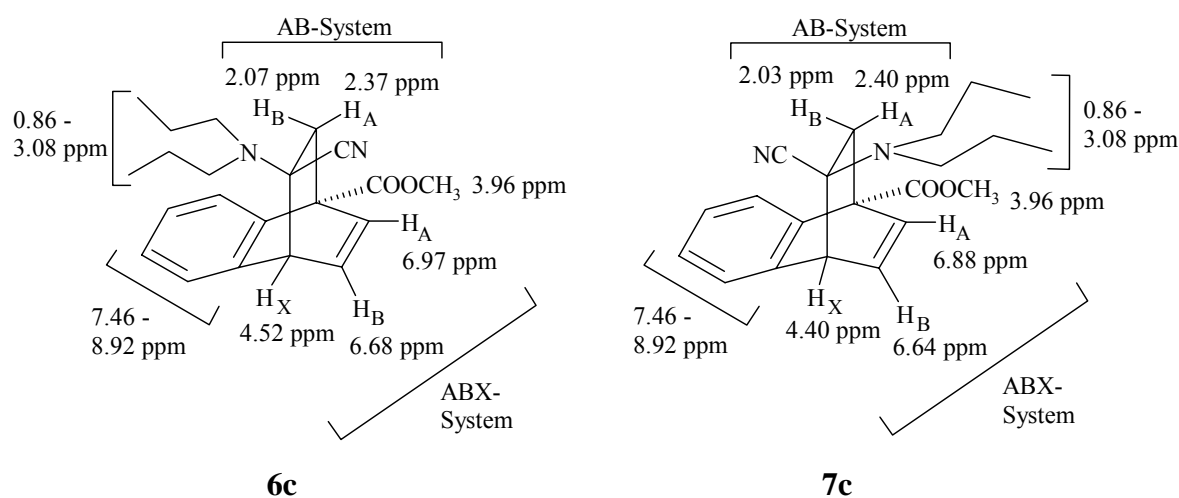


Abbildung 3-18 Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale in CDCl_3 der Cycloaddukte **6c** und **7c**

Die nächste Abbildung zeigt das 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in *d*-Chloroform) einer Umsetzung von **1b** mit **2c** nach einer Belichtungszeit von 24 Stunden. Die CH₃- und CH₂-Gruppen der N-Alkylgruppen liegen bei 0.90 ppm, 1.50 ppm und 3.10 ppm. Bei 4.0 ppm liegt das Signal der COOCH₃-Gruppe von **1b**, direkt daneben bei 3.96 ppm liegen die OCH₃-Signale der Cycloaddukte. Der für die Bewertung der Produktverteilung interessante Bereich liegt zwischen 4.0 und 5.0 ppm und wird vergrößert und gespreizt dargestellt. Die aromatischen Protonen erscheinen von 7.4-8.9 ppm.

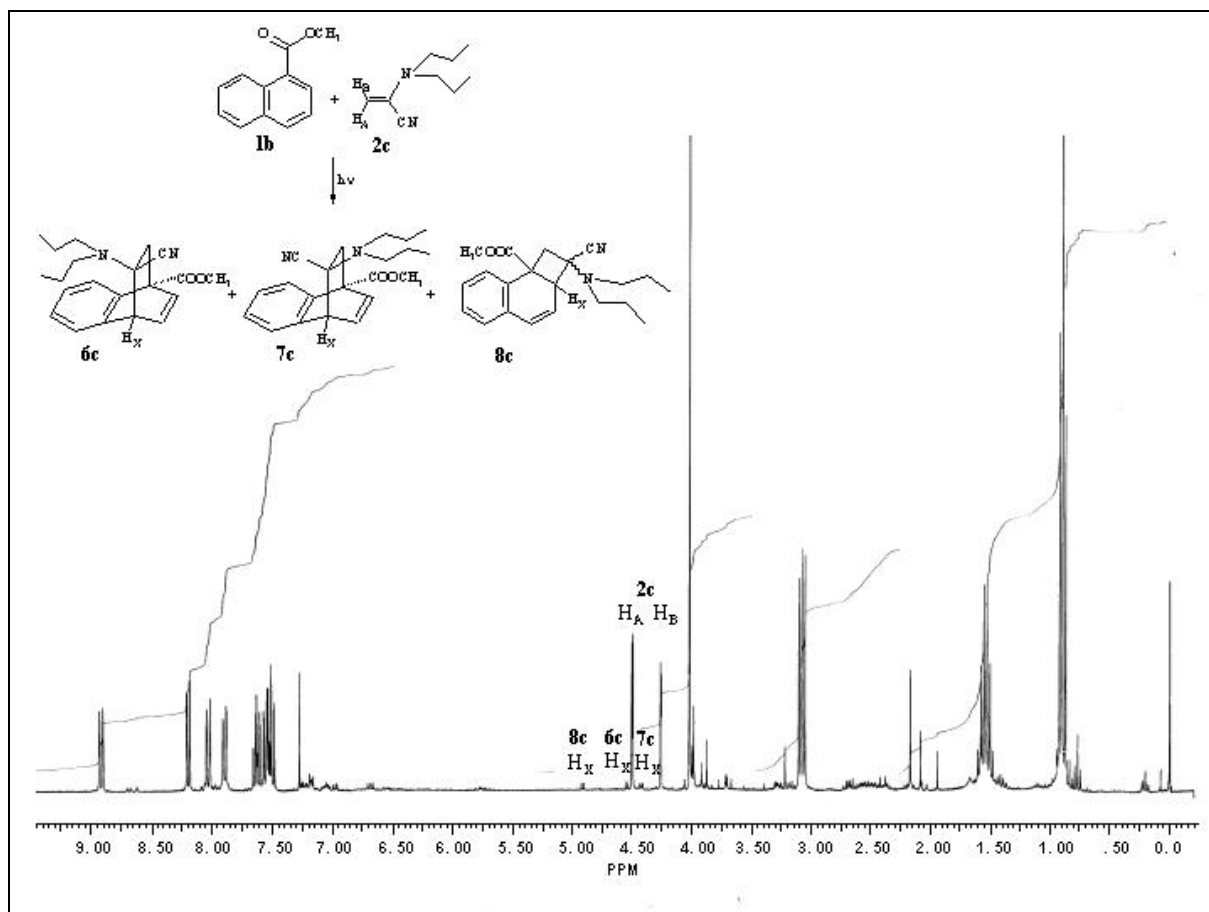


Abbildung 3-19 ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 des Reaktionsgemisches **1b**, **2c**, **6c**, **7c**, **8c** nach einer Belichtungsdauer von 24 h nach Methode A

Bestimmung des *endo/exo*-Verhältnisses

Der prozentuale Anteil an (*endo*)-**6a-e**, (*exo*)-**7a-e** und (1,2)-**8a-e** wurde anhand der Integrale der X-Teile der ABX-Systeme im Bereich des Spektrums von 4-5 ppm ermittelt. Aus der vergrößerten und gespreizten Darstellung wird ersichtlich, dass der Umsatz bei dieser Reaktion deutlich geringer ist als bei einer vergleichbaren Reaktion mit **1a**. Der Anteil an Cycloaddukt ist im Vergleich zum Ausgangsprodukt **2c** sehr gering. Trotzdem gelingt die Zuordnung der Signale zum jeweiligen Cycloaddukt. Das Verhältnis der Cycloaddukte zueinander ergibt sich aus der relativen Höhe der Integrale.

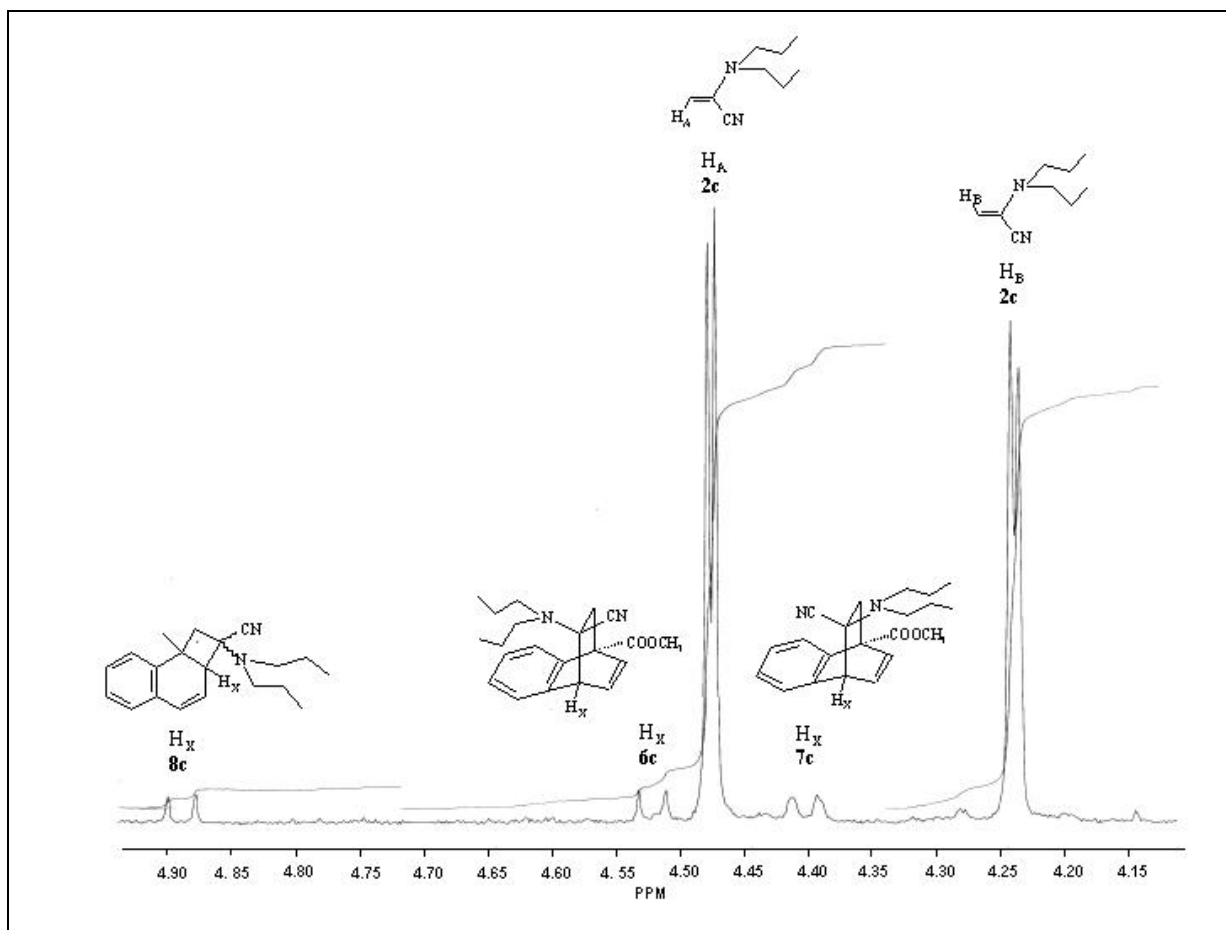


Abbildung 3-20 Vergrößerung des Bereiches von 4.10-4.95 ppm des 300 MHz ¹H-NMR-Spektrums in CDCl₃ des Reaktionsgemisches **1b**, **2c**, **6c**, **7c**, **8c** nach einer Belichtungsdauer von 24 h nach Methode A

3.3.3.2 Übersicht der $^1\text{H-NMR}$ -Daten

Die charakteristischen $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Cycloaddukte **6a-e**, **7a-e** und **8a-e** in *d*-Chloroform sind in Tabelle 3-11 zusammengefasst.

Tabelle 3-11 Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Cycloaddukte **6a-e**, **7a-e** und **8a-e** in *d*-Chloroform

Cyclo- addukt	Alkylgruppen			AB-System			ABX-System					
	CH ₃	-(CH ₂)-	CH ₂ N	δ_A	δ_B	J_{AB}	δ_A	δ_B	δ_X	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}
<i>(endo)</i> - 6a	2.82	-	-	2.36	2.08	12.5	6.95	6.69	4.54	n.e.	0	6.2
<i>(exo)</i> - 7a	2.82	-	-	2.42	2.06	12.5	6.90	6.65	4.39	n.e.	0	6.4
(1,2)- 8a	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	4.89	n.e.	n.e.	n.e.	6.3
<i>(endo)</i> - 6b	1.13	-	3.16	2.37	2.07	12.5	6.95	6.70	4.55	n.e.	0	6.2
<i>(exo)</i> - 7b	1.13	-	3.16	2.41	2.05	12.5	6.90	6.65	4.40	n.e.	0	6.1
(1,2)- 8b	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	4.90	n.e.	n.e.	n.e.	6.4
<i>(endo)</i> - 6c	0.90	1.53	3.06	2.37	2.07	12.5	6.97	6.68	4.52	n.e.	0	6.3
<i>(exo)</i> - 7c	0.90	1.53	3.06	2.40	2.03	12.5	6.88	6.64	4.40	n.e.	0	6.1
(1,2)- 8c	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	4.88	n.e.	n.e.	n.e.	6.3
<i>(endo)</i> - 6d	0.92	1.24-1.53	3.08	2.36	2.06	12.5	6.96	6.68	4.52	n.e.	0	6.4
<i>(exo)</i> - 7d	0.92	1.24-1.53	3.08	2.42	2.03	12.5	6.94	6.65	4.40	n.e.	0	5.9
(1,2)- 8d	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	4.89	n.e.	n.e.	n.e.	6.4
<i>(endo)</i> - 6e	0.88	1.20-1.55	3.07	2.36	2.06	12.5	6.97	6.66	4.52	n.e.	0	6.3
<i>(exo)</i> - 7e	0.88	1.20-1.55	3.07	2.40	2.03	12.5	6.94	6.64	4.40	n.e.	0	5.7
(1,2)- 8e	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	4.88	n.e.	n.e.	n.e.	6.3

4 Zusammenfassung

Die Photocycloadditionen des captodativ substituierten Alkens 2-(Dimethylamino)propennitril und der höher homologen Alkene 2-(Diethylamino)propennitril 2-(Dipropylamino)propennitril, 2-(Dibutylamino)propennitril und 2-(Dipentylamino)propennitril an 1-Acetylnaphthalin in *d*₆-Benzen als Lösemittel mit duranglasgefiltertem Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe verlaufen zunächst unter schneller Bildung von [2+2]-Cycloaddukten an die C1-C2-Doppelbindung des Acylnaphthalins. Diese lichtempfindlichen Cyclobutan-Derivate unterliegen einer photochemischen Rückspaltung in die Edukte. Parallel zur [2+2]-Cycloaddition findet eine langsamere [4+2]-Cycloaddition der Doppelbindung des Alkens an die C-Atome 1 und 4 des Acylnaphthalins statt. Die [4+2]-Addukte dieser Photo-Diels-Alder-Reaktion sind photochemisch stabiler als die [2+2]-Addukte, so dass sich mit zunehmender Reaktionsdauer das Produktbild zugunsten der [4+2]-Addukte verschiebt. Es bildet sich bei allen beobachteten Photocycloadditionen ein Gemisch aus zwei diastereomeren [4+2]-Addukten, jeweils eins mit zum benzoiden System *endo*-ständigem und eins mit *exo*-ständigem Donor-Substituenten. Die relative Konfiguration der Donor-Substituenten in den Cycloaddukten ist durch NOE-Experimente und Röntgenstrukturanalysen gesichert. Die zielgerichtete Präparation eines einzigen [4+2]-Stereoisomeren gelingt nur über eine direkte Fällung während der Belichtung.

Das reine, isolierte *endo*-[4+2]-Addukt aus 2-(Dipropylamino)propennitril und 1-Acetylnaphthalin lagert sich thermisch induziert im geringen Ausmaß zum thermisch stabileren *exo*-[4+2]-Addukt um, bevor es in die Ausgangsverbindungen zerfällt. Die zwischenzeitliche Bildung des *exo*-[4+2]-Adduktes spricht für das intermediäre Auftreten eines Biradikals, welches die Option hat, unter Drehung der Bindung zu den c,d-Substituenten zu recyclisieren und dabei das jeweilige C9-Epimere zu bilden, oder zu den Edukten zu zerfallen.

Mit 1-Naphthoesäuremethylester verlaufen unter sonst gleichen Bedingungen die gleichen Reaktionen, wenn auch wesentlich weniger effizient. Auch hier bilden sich neben den lichtempfindlichen [2+2]-Cycloaddukten, welche wieder zu den Ausgangsverbindungen zerfallen, diastereomere *endo*- und *exo*-[4+2]-Photocycloaddukte.

Auffällig ist in allen Fällen die gegenüber den Photocycloadditionen von α -Cyanenaminen mit cyclischer Aminogruppe als Elektronendonator an substituierte Naphthalinderivate verminderte Stereoselektivität, was auf die geringeren Donor-Eigenschaften der nichtcyclischen Aminogruppen zurückzuführen ist.

5 Experimenteller Teil

5.1 Messgeräte und Methoden

Kernresonanzspektroskopie

^1H -NMR-Spektren: Bruker WM 300 (300 MHz) im jeweils angegebenen Lösemittel. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben, die Kopplungskonstanten J in Hz. Als innerer Standard wurde Tetramethylsilan verwendet.

^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WM 300 (75 MHz) im jeweils angegebenen Lösemittel. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und auf Tetramethylsilan als inneren Standard referenziert.

IR-Spektroskopie

Perkin Elmer Spektrophotometer 983, Messungen als KBr-Pressling (Feststoffe) oder als Film (Flüssigkeiten) zwischen NaCl-Fenstern. Starke Banden sind fett hervorgehoben.

UV-Spektroskopie

Perkin Elmer 554 und Perkin-Elmer Spektrophotometer Lambda 40, die Angabe der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] erfolgt als $\log \epsilon$.

Massenspektrometrie

Varian MAT 311 A (Flüssigkeiten), Varian AMD 604 (Feststoffe), EI-Modus mit Angabe der Ionisierungsenergie [eV] und der Temperatur des Einlasssystems [$^{\circ}\text{C}$]. Die Intensitäten sind auf den Basispeak bezogen.

Elementaranalysen

Carlo Erba Elemental Analyzer Model 1106.

Schmelzpunktbestimmung

Kofler Heizmikroskop Thermovar, die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Belichtungsapparaturen

Methode A: Die präparativen Belichtungen wurden in einem 100 mL Photoreaktor in einem wassergekühlten Duranglastauchschaft unter ständiger Argonspülung durchgeführt.

Methode B: Anstelle des nach Methode A verwendeten Photoreaktors wurden NMR-Röhrchen (5 mm Durchmesser) direkt am wassergekühlten Duranglastauchschaft befestigt.

5.2 Ausgangsverbindungen, Chemikalien und Lösemittel

Chloracetaldehyddimethylacetal (65): Fluka, > 98 % (GC), Sdp.: 130 °C, $n_D^{20} = 1.4150$.

1-Acetylnaphthalin (1a): Aldrich, 98 %, destilliert, Sdp.: 85 °C/ 0.07 mbar, ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.69 (s, COCH₃), 7.40-7.97 (m, 6 H, Aromaten H), 8.76 (d, 1 H, Aromaten H).

2-Chlorpropennitril (36): MERCK-Schuchardt, 98 %, destilliert, Sdp.: 87 °C, $n_D^{20} = 1.4289$, ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.13-6.37 (d, 2 H).

Cyclohexan: J. T. Baker, > 99 %, ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.44 (s, 6 H).

Deuteriochloroform: Aldrich, 98 %, mit 0.03 % TMS versetzt.

Dibutylamin (73d): MERCK-Schuchardt, 98 %, destilliert, Sdp.: 155 °C, $n_D^{20} = 1.4163$, ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.91 (t, 6 H, 2 x CH₃), 1.1-1.8 (m, 8 H, 4 x CH₂), 2.63 (t, 4 H, N(CH₂)₂).

Diethylamin (73b): Technisch, destilliert, Sdp.: 55-56 °C, $n_D^{20} = 1.3838$, ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.1 (t, 6 H, 2 x CH₃), 2.66 (q, 4 H, N(CH₂)₂).

Diethylether: Aldrich, > 99 %, destilliert, Sdp.: 34 °C, $n_D^{20} = 1.3528$.

Dimethylamin (73a): MERCK-Schuchardt, 60 %ige Lösung in Wasser, ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.4 (s, 6 H, 2 x CH₃).

Dipentylamin (73e): Aldrich, 97 %, destilliert, Sdp.: 202-203 °C, $n_D^{20} = 1.4256$, ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.93 (t, 6 H, 2 x CH₃), 1.2-1.8 (m, 12 H, 6 x CH₂), 2.55 (t, 4 H, N(CH₂)₂).

Dipropylamin (73c): MERCK-Schuchardt, 99 %, destilliert, Sdp.: 201 °C, $n_D^{20} = 1.4030$, ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.95 (t, 6 H, 2 x CH₃), 1.2-1.9 (m, 4 H, 2 x CH₂), 2.63 (t, 4 H, N(CH₂)₂).

Ethylacetat: Technisch, destilliert, Sdp.: 77 °C.

Kaliumcyanid: MERCK-Schuchardt, 97 %.

Methanol: Aldrich, > 99 %, destilliert, Sdp.: 65 °C, $n_D^{20} = 1.3291$.

1-Naphthoesäure (81): Aldrich, 96 %.

Natriumhydroxid: Riedel-de-Häen, > 98.5 %.

Pentan: Technisch, destilliert, Sdp.: 36 °C.

Salzsäure: J. T. Baker, rauchend, 36-38 %.

Schwefelsäure: MERCK-Schuchardt, reinst, 95-98 %.

Toluol: Riedel-de-Häen, > 99.7 %, destilliert, Sdp.: 109-110 °C.

Triethylamin: MERCK-Schuchardt, > 99 %, $n_D^{20} = 1.3986$.

Die Trocknung der verwendeten Lösemittel erfolgte nach Standardmethoden [71].

5.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

5.3.1 2-(Dimethylamino)propennitril (2a)

In Abwandlung zur Literaturvorschrift [69] wurden 0.13 mol (16.2 g, 14.8 mL) Chloracetaldehyddimethylacetal (**75**) mit 20 mL 0.75 M HCl-Lösung versetzt und unter Rückfluss bis zur homogenen Mischung erhitzt. Zu der siedenden Lösung tropfte man langsam eine Mischung aus 25 mL H₂O und 13.7 mL konzentrierter HCl-Lösung, welche unter Eiskühlung mit 0.15 mol (14.1 mL 60 %ige wässrige Lösung) Dimethylamin (**73a**) versetzt wurde. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf 5-10 °C abgekühlt und dann langsam mit 25 mL 0.15 M (7.4 g) Natriumcyanid-Lösung versetzt, so dass die Temperatur im Kolben nicht über 10 °C stieg. Nach zwei Stunden Rühren bei 5-10 °C tropfte man eine Lösung aus 6 g Natriumhydroxid in 25 mL H₂O zu und rührte weitere 1.5 Stunden. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösemittel abgezogen und das so erhaltene Rohprodukt durch Destillation gereinigt.

Ausbeute: 9.73 g (0.10 mol, 77 %)

Siedepunkt: 38 °C/ 0.028 mbar

Molmasse: 96.13 g/mol

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955, 2334, 2231 (CN), **1586**, 1483, 1451, 1358, 1251, 1192, 1143, 1065, **1017**, 807.

UV (Cyclohexan): λ_{\max} [nm] (log ϵ) = 260 (4.15), 205 (2.65).

EI-MS (70 eV, 120 °C): m/z (%) = 96 (100) [M⁺], 95 (38), 93 (32), 81 (44), 75 (57), 68 (17), 67 (74), 56 (64), 54 (49), 52 (16), 44 (18), 43 (41), 42 (46).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.80 (s, 6 H, 2 x CH₃), AB (δ_A = 4.62, δ_B = 4.37, J_{AB} = 1.8 Hz, =CH₂).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 2.07 (s, 6H, 2 x CH₃), AB (δ_A = 4.33, δ_B = 3.83, J_{AB} = 1.8 Hz, =CH₂).

5.3.2 2-(Diethylamino)propennitril (2b)

In Anlehnung an die Literaturvorschrift [70] wurden 0.1 mol (7.31 g, 10.4 mL) Diethylamin (**73b**) innerhalb von 15 Minuten zu einer Lösung aus 0.1 mol (8.75 g, 8.0 mL) 2-Chlorpropennitril (**36**) in 15 mL trockenem, destilliertem Toluol getropft, wobei die Temperatur unter 10 °C gehalten wurde. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurden 0.15 mol (15.18 g, 22.3 mL) Triethylamin zugegeben und der Ansatz 10 Stunden unter Rückfluss gekocht. Der vollständige Umsatz wurde durch ¹H-NMR kontrolliert.

Das gebildete Triethylammonium-hydrochlorid wurde abfiltriert, das Lösemittel abgezogen und das verbleibende hellgelbe Öl im Hochvakuum destilliert. Man erhielt das Produkt als wasserklare Flüssigkeit.

Ausbeute: 8.75 g (0.07 mol, 70 %)

Siedepunkt: 46-48 °C/ 0.03 mbar

Molmasse: 124.18 g/mol

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **2978**, 2568, 2230 (CN), **1582**, 1379, 1279, 1207, 1043.

UV (Cyclohexan): λ_{\max} [nm] (log ϵ) = 265 (4.33), 205 (2.17).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.10 (t, 6 H, 2 x CH₃), 3.18 (q, 4H, 2 x CH₂), AB ($\delta_A = 4.52$, $\delta_B = 4.31$, $J_{AB} = 1.8$ Hz, =CH₂).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.66 (t, 6 H, 2 x CH₃), 2.66 (q, 4H, 2 x CH₂), AB ($\delta_A = 4.37$, $\delta_B = 3.91$, $J_{AB} = 1.7$ Hz, =CH₂).

5.3.3 2-(Dipropylamino)propennitril (2c)

Entsprechend der unter 5.3.2 beschriebenen Vorschrift wurden 0.1 mol (10.12 g, 13.7 mL) Dipropylamin (**73c**) mit 0.1 mol (8.75 g, 8.0 mL) 2-Chlorpropennitril (**36**) umgesetzt.

Ausbeute: 0.058 mol (8.80 g, 58 %)

Siedepunkt: 54-56 °C/ 0.03 mbar

Molmasse: 152.23 g/mol

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = **2966**, 2877, 2334, 2231 (CN), 1602, 1465, 1380, 1249, 1198, 1105.

UV (Cyclohexan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 270 (3.91), 205 (2.06).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.90 (t, 6 H, 2 x CH_3), 1.54 (m, 4 H, 2 x CH_2), 3.07 (q, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), AB ($\delta_{\text{A}} = 4.47$, $\delta_{\text{B}} = 4.25$, $J_{\text{AB}} = 1.75$ Hz, $=\text{CH}_2$).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.61 (t, 6 H, 2 x CH_3), 1.17 (m, 4 H, 2 x CH_2), 2.66 (q, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), AB ($\delta_{\text{A}} = 4.35$, $\delta_{\text{B}} = 3.89$, $J_{\text{AB}} = 1.72$ Hz, $=\text{CH}_2$).

5.3.4 2-(Dibutylamino)propennitril (**2d**)

Analog der Darstellung von 2-(Diethylamino)propennitril (**2b**) wurden 0.1 mol (12.92 g, 17.1 mL) Dibutylamin (**73d**) mit 0.1 mol (8.75 g, 8.0 mL) 2-Chlorpropennitril (**36**) umgesetzt.

Ausbeute: 0.051 mol (9.23 g, 51 %)

Siedepunkt: 86 °C/ 0.03 mbar

Molmasse: 180.28 g/mol

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = **2959**, **2933**, **2874**, 2230 (CN), 1601, **1580**, 1459, 1430, 1373, 1294, 1228, 1187, 1113, 1060, 946, 782.

UV (Cyclohexan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 270 (4.01), 205 (2.29).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.93 (t, 6 H, 2 x CH_3), 1.25-1.37 (m, 6 H, 2 x CH_3), 1.44-1.54 (m, 4 H, 2 x CH_2), 3.10 (q, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), AB ($\delta_{\text{A}} = 4.47$, $\delta_{\text{B}} = 4.25$, $J_{\text{AB}} = 1.79$ Hz, $=\text{CH}_2$).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.75 (t, 6 H, 2 x CH_3), 0.97-1.00 (m, 4 H, 2 x CH_2), 1.01-1.14 (m, 4 H, 2 x CH_2), 2.74 (q, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), AB ($\delta_{\text{A}} = 4.38$, $\delta_{\text{B}} = 3.95$, $J_{\text{AB}} = 1.77$ Hz, $=\text{CH}_2$).

5.3.5 2-(Dipentylamino)propennitril (2e)

Analog wie unter 5.3.2 beschrieben reagierten 0.1 mol (15.73 g, 20.29 mL) Dipentylamin (**73e**) mit 0.1 mol (8.75 g, 8.0 mL) 2-Chlorpropennitril (**36**).

Ausbeute: 0.049 mol (10.2 g, 49 %)

Siedepunkt: 110 °C/ 0.03 mbar

Molmasse: 208.33 g/mol

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2957, 2930, 2861, 2231 (CN), 1646, 1601, 1578, 1465, 1430, 1377, 1277, 1241, 1214, 1178, 1106, 1058, 984, 775, 731.

UV (Cyclohexan): λ_{\max} [nm] (log ϵ) = 270 (3.92), 205 (2.63).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6 H, 2 x CH₃), 1.00-1.37 (m, 8 H, 4 x CH₂), 1.43-1.53 (m, 4 H, 2 x CH₂), 3.06 (q, 4 H, N(CH₂)₂), AB (δ_A = 4.45, δ_B = 4.22, J_{AB} = 1.7 Hz, =CH₂).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.81 (t, 6 H, 2 x CH₃), 0.97-1.06 (m, 4 H, 2 x CH₂), 1.10-1.19 (m, 4 H, 2 x CH₂), 1.21-1.29 (m, 4 H, 2 x CH₂), 2.77 (q, 4 H, N(CH₂)₂), AB (δ_A = 4.10, δ_B = 3.68, J_{AB} = 1.7 Hz, =CH₂).

5.3.6 1-Naphthoesäuremethylester (1b)

Entsprechend der Literaturvorschrift [71] wurden 0.25 mol (43.05 g) 1-Naphthoesäure (**81**) mit 5 mol (160.2 g, 203 mL) Methanol und 0.1 mol (5.3 mL) konzentrierter Schwefelsäure versetzt und fünf Stunden unter Rückfluss gekocht. Der überschüssige Alkohol wurde über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert, der Rückstand in 250 mL Eiswasser gegeben. Nach dem Abtrennen der organischen Schicht wurde die wässrige Phase drei mal mit je 50 mL Diethylether ausgewaschen. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit konzentrierter Natriumcarbonat-Lösung entsäuert, mit destilliertem Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Die verbleibende Lösung wurde im Hochvakuum destilliert. Man erhielt das Produkt als klare Flüssigkeit.

Ausbeute: 41.2 g (0.22 mol, 88.5 %)

Siedepunkt: 92 °C/ 0.03 mbar (Lit^[16]: 100 °C/ 0.04 mbar)

Molmasse: 186.21 g/mol

UV (Cyclohexan): λ_{\max} [nm] (log ϵ) = 300 (2.70).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.98 (s, 3 H, COOCH₃), 7.45-7.63 (m, 3 H, Ar-H), 7.85 (d, 1H, Ar-H), 7.98 (d, 1H, Ar-H), 8.16 (d, 1H, Ar-H), 8.92 (d, 1H, Ar-H).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 3.58 (s, 3 H, COOCH₃), 7.02-7.07 (m, 1H, Ar-H), 7.09-7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.39 (d, 1H, Ar-H), 7.57 (d, 1H, Ar-H), 7.63 (d, 1H, Ar-H), 8.11 (d, 1H, Ar-H), 9.31 (d, 1H, Ar-H).

5.4 Photocycloadditionen an 1-Acetylnaphthalin (1a)

Belichtungen im Reaktor (Methode A)

Eine äquimolare Lösung aus 5 mmol 1-Acetylnaphthalin (**1a**) und 5 mmol des jeweiligen Alkens (**2a-e**) in 100 mL Cyclohexan wurde im Belichtungsgefäß 30 Minuten mit Argon gespült. Anschließend belichtete man diese Lösung ca. 12-24 Stunden unter Rühren bei ständiger Argonspülung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (125 W) durch einen wassergekühlten Tauchschaft aus Duranglas ($\lambda \geq 280$ nm). Die Umsetzung wurde ¹H-NMR-spektroskopisch kontrolliert. Nach beendeter Reaktion wurde eventuell ausgefälltes Cycloaddukt abfiltriert, der Rückstand eingeeengt und das verbleibende ölige Gemisch im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Sowohl während der Belichtung ausgefallenes als auch nachträglich im Tiefkühlschrank kristallisiertes Cycloaddukt wurde aus Ethylacetat/ n-Pentan (3:1) umkristallisiert.

Die Charakterisierung erfolgte über 300 MHz ¹H-NMR-Spektroskopie. Die Integralverhältnisse der X-Teile in den ABX-Systemen der Cycloaddukte ließen unmittelbar auf den *endo*- bzw. *exo*-Anteil schließen.

Belichtungen im NMR-Röhrchen (Methode B)

Eine Lösung aus ca. 0.1 mmol 1-Acetylnaphthalin (**1a**) und 0.1 mmol des jeweiligen Alkens (**2a-e**) in 1 mL *d*₆-Benzen wurde in einem NMR-Röhrchen je 3 mal in flüssigem Stickstoff eingefroren, langsam aufgetaut und mit Argon begast. Das so unter Schutzgas stehende Röhrchen wurde fest verschlossen und an der Wand des Tauchschaftes der oben

beschriebenen Belichtungsapparatur befestigt. Die Belichtung wurde ebenfalls mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (125 W) durchgeführt. Die Charakterisierung erfolgte wie bei Methode A über 300 MHz ^1H -NMR-Spektroskopie. Aufgrund der Belichtung in deuteriertem Lösemittel konnte die Charakterisierung unmittelbar im Reaktionsgefäß erfolgen; damit wurde eine ungewollte Verschiebung des Produktbildes durch thermische oder lösemittelbedingte Effekte ausgeschlossen. Die Integralverhältnisse der X-Teile in den ABX-Systemen der Cycloaddukte lassen auch hier unmittelbar auf den *endo*- bzw. *exo*-Anteil schließen.

5.4.1 Photocycloaddition von 2-(Dimethylamino)propennitril (**2a**) an **1a**

Belichtung im Reaktor (Methode A)

Bei der Belichtung fiel ein Teil des Cycloadduktes aus. Das ausgefällte Produkt wurde abfiltriert, die verbleibende Mutterlauge eingeeengt und der Rückstand im Tiefkühlschrank auskristallisiert. Fällung und Kristalle wurden aus n-Pentan/Ethylacetat umkristallisiert und die *endo/exo*-Verhältnisse von jeder einzelnen Komponente bestimmt.

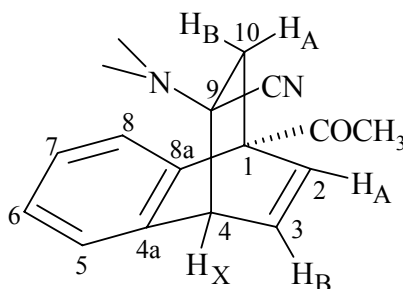
Ansatz:	520 mg (5.41 mmol) 2-(Dimethylamino)propennitril (2a) 872 mg (5.12 mmol) 1-Acetylnaphthalin (1a)
Belichtungsdauer:	12 Stunden
Umsatz:	71 % (bezogen auf 1a)
Ausbeute:	499 mg (55 %), bestehend aus 154 mg Cycloaddukten 3a , 4a und 345 mg Mutterlauge
Zusammensetzung:	
Fällung:	89 mg reines <i>endo</i> -Addukt 3a (9% bezogen auf den Umsatz), Schmelzpunkt 116 °C
Mutterlauge:	34 mg Kristalle aus der Mutterlauge, reines <i>endo</i> -Produkt 3a (4% bezogen auf den Umsatz), Schmelzpunkt 121 °C 31 mg Cycloaddukt, nur <i>exo</i> -Produkt 4a (4% bezogen auf den Umsatz) 255 mg 1-Acetylnaphthalin (1a) 6 mg 2-(Dimethylamino)propennitril (2a)
Ausbeute über alle	
Fraktionen:	154 mg (16 %, bezogen auf umgesetztes 1a)
<i>endo/exo</i>-Verhältnis	
über alle Fraktionen:	3a : 4a = 4.0 : 1

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2995, 2967, 2984, 2884, 2840, **2793**, 2226 (CN), **1710** (CO), **1470**, **1456**, **1443**, 1421, 1412, **1360**, **1350**, **1254**, 1240, 1228, 1208, 1161, 1097, 1064, **1057**, **1025**, 1004, 947, 937, 923, 823, 771, 737, 692.

EI-MS (70 eV, 105 °C): m/e (%) = 266 (2) [M⁺], 239 (21), 196 (21), 171 (12), 170 (42), 155 (100), 153 (15), 152 (11), 141 (15), 128 (18), 127 (59), 96 (80), 69 (22), 56 (35), 43 (21).

C₁₇H₁₈N₂O	Berechnet:	C	76.66	H	6.81	N	10.52
	Gefunden:	C	76.62	H	6.77	N	10.50

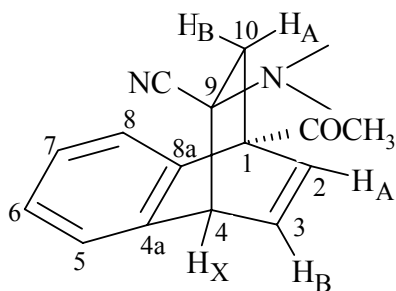
rel-(1R,4R,9R)-1-Acetyl-9-dimethylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3a), endo-Isomer



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.26 (s, 6 H, 2 x CH₃), 2.51 (s, 3 H, COCH₃), AB ($\delta_A = 2.23$, $\delta_B = 1.96$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.6$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.90$, 2-H, $\delta_B = 6.76$, 3-H, $\delta_X = 4.40$, 4-H, $J_{AB} = 7.6$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.5$ Hz), 6.92-8.61 (mm, 4 Ar-H).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 2.05 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1.92 (s, 3 H, COCH₃), AB ($\delta_A = 1.93$, $\delta_B = 1.87$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.5$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.48$, 2-H, $\delta_B = 6.39$, 3-H, $\delta_X = 3.87$, 4-H, $J_{AB} = 7.7$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.6$ Hz), 6.74-9.14 (mm, 4 Ar-H).

***rel*-(1*R*,4*R*,9*S*)-1-Acetyl-9-dimethylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (4a), *exo*-Isomer**



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.29 (s, 6 H, 2 x CH₃), 2.50 (s, 3 H, COCH₃), AB ($\delta_A = 2.39$, $\delta_B = 1.90$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 13.4$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.73$, 2-H, $\delta_B = 6.58$, 3-H, $\delta_X = 4.33$, 4-H, $J_{AB} = 6.4$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 5.9$ Hz), 6.92-8.61 (mm, 4 Ar-H).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 2.09 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1.94 (s, 3 H, COCH₃), AB ($\delta_A = 2.02$, $\delta_B = 1.82$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.1$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.50$, 2-H, $\delta_B = 6.36$, 3-H, $\delta_X = 3.96$, 4-H, $J_{AB} = 7.8$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.4$ Hz), 6.74-9.14 (mm, 4 Ar-H).

Belichtung im NMR-Röhrchen (Methode B)

Während der Belichtung fiel kein Photolyseprodukt aus. Neben den oben ausführlich beschriebenen 1,4-Cycloaddukten (*endo*)-**3a** und (*exo*)-**4a** wurde auch die Bildung des 1,2-Cycloadduktes **5a** beobachtet.

Ansatz: 11.42 mg (118.7 μ mol) 2-(Dimethylamino)propennitril (**2a**)

20.44 mg (120.1 μ mol) 1-Acetylnaphthalin (**1a**)

1.326 g (1.4 mL) *d*₆-Benzen

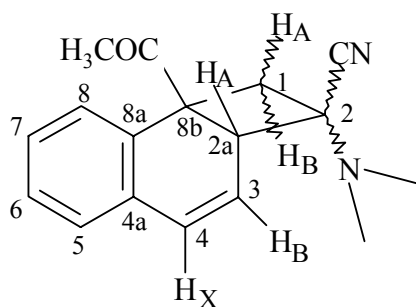
Belichtungsdauer: 8 Stunden

Umsatz: 50 % (bezogen auf **1a**)

Tabelle 5-1 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von **1a** an **2a**

Belichtungsdauer [h]	Relative Konzentration im Reaktionsgemisch [%]			
	Edukt 1a	(<i>endo</i>)- 3a	(<i>exo</i>)- 4a	(1,2)- 5a
0	100	0	0	0
1	77	11	0	12
2	71	14	0	15
3	68	18	0	15
4	62,5	23	1,5	13
5	58	28	2	12
6	54	32	3	11
7	52	34	4	10
8	50	38	4	8

rel-(2*RS*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-2-dimethylamino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydrocyclobuta[*a*]-naphthalin-2-carbonitril (**5a**)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = Von dem vermuteten ABX-System (A=2*a*-H, B=3-H, X=4-H) waren dem Mischungsspektrum nur die Größen δ_{B} = 5.37 und J_{BX} = 5.8 Hz zu entnehmen.

5.4.2 Photocycloaddition von 2-(Diethylamino)propennitril (**2b**) an **1a**

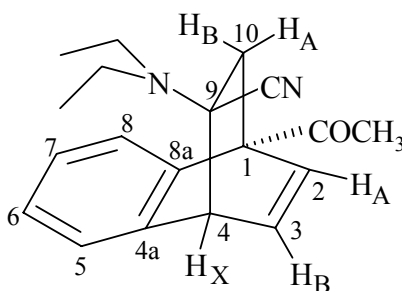
Belichtung im Reaktor (Methode A)

Bei der Belichtung fiel kein Cycloaddukt aus. Im Tiefkühlschrank bildeten sich Kristalle, die aus n-Pentan/Ethylacetat umkristallisiert wurden.

Ansatz:	648 mg (5.22 mmol) 2-(Diethylamino)propennitril (2b) 868 mg (5.10 mmol) 1-Acetylnaphthalin (1a)
Belichtungsdauer:	14 Stunden
Umsatz:	81 % (bezogen auf 1a)
Ausbeute:	831 mg gelb-braunes Öl
Zusammensetzung:	
Kristalle:	156 mg Cycloaddukt aus der Mutterlauge (13 % bezogen auf den Umsatz, <i>endo/exo</i> = 1 : 1.6), Schmelzpunkt 88 °C
Mutterlauge:	224 mg Cycloaddukt (18 % bezogen auf den Umsatz, <i>endo/exo</i> : 1 : 1.7) 169 mg 1-Acetylnaphthalin (1a) 62 mg 2-(Diethylamino)propennitril (2b)
Ausbeute über alle	
Fraktionen:	380 mg (31 %, bezogen auf umgesetztes 1a)
<i>endo/exo</i>-Verhältnis	
über alle Fraktionen:	3b : 4b = 1 : 1.7

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **2975**, **2928**, 2851, 2214 (CN), **1711** (CO), **1677**, 1472, 1450, 1380, 1357, 1279, **1242**, 1196, 1129, 804, **777**, 760, 731.

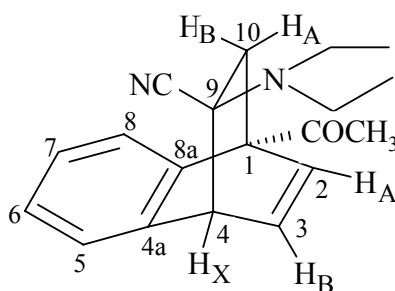
rel-(**1R,4R,9R**)-1-Acetyl-9-diethylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**3b**), *endo*-Isomer



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.97 (t, 6 H, 2 x CH₃, ³J = 7.17 Hz), 2.50 (s, 3 H, COCH₃), AB ($\delta_A = 2.28$, $\delta_B = 1.96$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.5$ Hz), 2.79 (q, 4H, N(CH₂)₂, ³J = 7.1), ABX ($\delta_A = 6.90$, 2-H, $\delta_B = 6.75$, 3-H, $\delta_X = 4.44$, 4-H, $J_{AB} = 7.1$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.4$ Hz), 6.92-7.30 (mm, 4 Ar-H).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.74 (t, 6 H, 2 x CH₃, ³J = 7.2 Hz), 1.95 (s, 3 H, COCH₃), AB ($\delta_A = 2.16$, $\delta_B = 1.98$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.6$ Hz), 2.42-2.47 (m, 4H, N(CH₂)₂), ABX ($\delta_A = 6.49$, 2-H, $\delta_B = 6.39$, 3-H, $\delta_X = 3.97$, 4-H, $J_{AB} = 7.4$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.4$ Hz), 6.73-9.19 (mm, 4 Ar-H).

***rel*-(1*R*,4*R*,9*S*)-1-Acetyl-9-diethylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (4b), *exo*-Isomer**



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.13 (t, 6 H, 2 x CH₃, ³J = 7.2 Hz), 2.50 (s, 3 H, COCH₃), AB ($\delta_A = 2.41$, $\delta_B = 1.82$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.5$ Hz), 2.79 (q, 4H, N(CH₂)₂, ³J = 7.1), ABX ($\delta_A = 6.81$, 2-H, $\delta_B = 6.54$, 3-H, $\delta_X = 4.35$, 4-H, $J_{AB} = 7.3$ Hz, $J_{AX} = 0.6$ Hz, $J_{BX} = 6.0$ Hz), 6.92-7.30 (mm, 4 Ar-H).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.88 (t, 6 H, 2 x CH₃, ³J = 7.15 Hz), 1.94 (s, 3 H, COCH₃), AB ($\delta_A = 2.20$, $\delta_B = 1.94$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.3$ Hz), 2.42-2.47 (m, 4H, N(CH₂)₂), ABX ($\delta_A = 6.47$, 2-H, $\delta_B = 6.42$, 3-H, $\delta_X = 4.01$, 4-H, $J_{AB} = 7.0$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.2$ Hz), 6.73-9.19 (mm, 4 Ar-H).

Belichtung im NMR-Röhrchen (Methode B)

Während der Belichtung fiel kein Photolyseprodukt aus. Neben den oben beschriebenen 1,4-Cycloaddukten (*endo*)-**3b** und (*exo*)-**4b** wurde auch die Bildung des 1,2-Cycloadduktes **5b** beobachtet.

Ansatz: 14.62 mg (114.8 μmol) 2-(Diethylamino)propennitril (**2b**)

23.75 mg (139.5 μmol) 1-Acetylnaphthalin (**1a**)

0.95214 g (1.00 mL) d_6 -Benzen

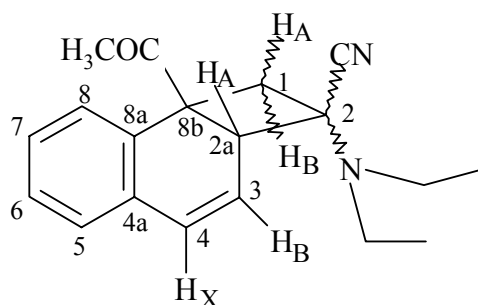
Belichtungsdauer: 8 Stunden

Umsatz: 46 % (bezogen auf **1a**)

Tabelle 5-2 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von **1a** an **2b**

Belichtungsdauer [h]	Relative Konzentration im Reaktionsgemisch [%]			
	Edukt 1a	(<i>endo</i>)- 3b	(<i>exo</i>)- 4b	(1,2)- 5b
0	100	0	0	0
1	72	14	0	14
2	72	15	0	13
3	73	17	0	10
4	71	18	3	8
5	69	19	5	7
6	68	20	6	6
7	59	28	7	6
8	54	32	8	5

rel-(2*RS*,2*aS*,8*bR*)-**8b**-Acetyl-2-diethylamino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydrocyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**5b**)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = Von dem vermuteten ABX-System (A=2*a*-H, B=3-H, X=4-H) waren dem Mischungsspektrum nur die Größen $\delta_B = 5.42$ und $J_{\text{BX}} = 5.7$ Hz zu entnehmen.

5.4.3 Photocycloaddition von 2-(Dipropylamino)propennitril (**2c**) an **1a**

Belichtung im Reaktor (Methode A)

Der während der Belichtung angefallene Niederschlag wurde wie das im Tiefkühlschrank auskristallisierte Produkt aus n-Pentan/Ethylacetat umkristallisiert.

Ansatz: 762 mg (5.01 mmol) 2-(Dipropylamino)propennitril (**2c**)

867 mg (5.09 mmol) 1-Acetylnaphthalin (**1a**)

Belichtungsdauer: 17 Stunden

Umsatz: 82 % (bezogen auf **1a**)

Ausbeute: 808 mg direkte Fällung und 430 mg Mutterlauge

Zusammensetzung:

Fällung: 808 mg Cycloaddukt (60 % bezogen auf umgesetztes **1a**, *endo/exo* = 1.8 : 1), Schmelzpunkt: 103-106 °C

Mutterlauge: 40 mg Cycloaddukt (3 % bezogen auf umgesetztes **1a**, nur *exo*-Produkt **4c**)

143 mg 1-Acetylnaphthalin (**1a**)

107 mg 2-(Dipropylamino)propennitril (**2c**)

Ausbeute über alle

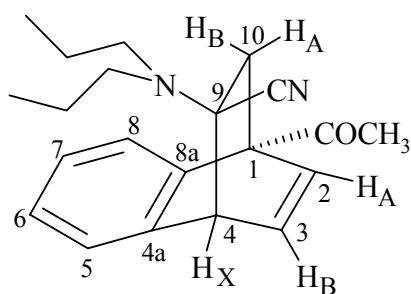
Fraktionen: 848 mg (63 %, bezogen auf umgesetztes **1a**)

endo/exo-Verhältnis

über alle Fraktionen: **3c** : **4c** = 1.58 : 1

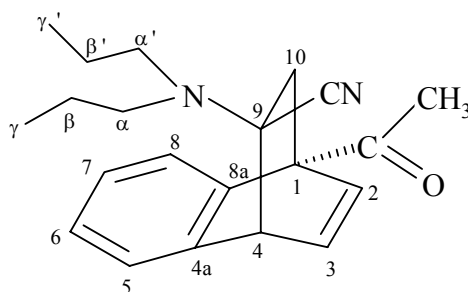
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **2962, 2973, 2876**, 2212 (CN), **1706** (CO), **1471, 1452**, 1433, 1360, 1348, **1252**, 1227, 1191, 1177, 1089, 1070, 1029, 1005, 946, 821, **764, 732**, 701, 680.

rel-(*1R,4R,9R*)-1-Acetyl-9-dipropylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**3c**), *endo*-Isomer



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.75 (t, 6 H, 2 x CH_3 , $^3J = 7.4$ Hz), 1.32-1.42 (q, 4H, 2 x CH_2 , $J = 7.5$ Hz), 2.51 (s, 3 H, COCH_3), 2.49-2.64 (m, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), AB ($\delta_A = 2.29$, $\delta_B = 1.98$, 10- H_2 , $|J_{AB}| = 12.6$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.89$, 2-H, $\delta_B = 6.74$, 3-H, $\delta_X = 4.43$, 4-H, $J_{AB} = 7.8$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.5$ Hz), 6.92-7.29 (mm, 4 Ar-H).

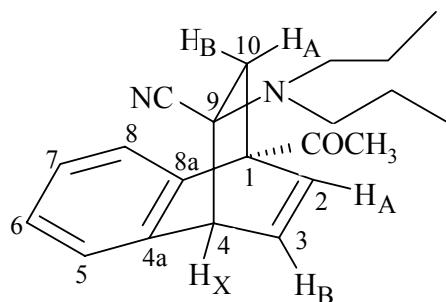
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.56 (t, 6 H, 2 x CH_3 , $^3J = 7.4$ Hz), 1.16-1.23 (q, 4H, 2 x CH_2 , $J = 7.5$ Hz), 1.95 (s, 3 H, COCH_3), 2.38-2.43 (m, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), AB ($\delta_A = 2.20$, $\delta_B = 2.02$, 10- H_2 , $|J_{AB}| = 12.6$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.50$, 2-H, $\delta_B = 6.40$, 3-H, $\delta_X = 3.99$, 4-H, $J_{AB} = 7.7$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.3$ Hz), 6.73-9.20 (mm, 4 Ar-H).



$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 11.17 (γ' -C), 11.62 (γ -C), 20.44 (β' -C), 21.90 (β -C), 28.26 (COCH_3), 43.99 (C-10), 47.53 (C-4), 52.07 (α' -C), 53.43 (α -C), 59.30 (C-9), 66.51 (C-1), 120.86 (C-6), 121.87 (CN), 124.35 (C-7), 125.87 (C-8), 126.27 (C-5), 134.60 (C-3), 137.25 (C-2), 138.25 (C-4a), 142.79 (C-8a), 206.16 (C=O).

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: Die Daten wurden mit einem Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer mit rotierender Anode, Graphit-Monochromator und Szintillationszähler gesammelt, $\lambda = 0.71073$ Å (Mo- k_α). Die Struktur wurde mit direkten Methoden unter Verwendung von SHELXL-97 gelöst und gegen F^2 mit SHELXL-97 verfeinert. Empirische Absorptionskorrekturen wurden angebracht. Alle Nicht-H-Atome wurden mittels anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Die Positionen der H-Atome wurden über eine idealisierte Geometrie ermittelt und mittels isotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Details finden sich im Anhang S. 93-99.

***rel*-(1*R*,4*R*,9*S*)-1-Acetyl-9-dipropylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**4c**), *exo*-Isomer**



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 6 H, 2 x CH₃, ³J = 7.3 Hz), 1.47-1.62 (m, 4 H, 2 x CH₂), 2.49 (s, 3 H, COCH₃), 2.59-2.71 (m, 4 H, N(CH₂)₂), AB (δ_A = 2.42, δ_B = 1.81, 10-H₂, |J_{AB}| = 12.5 Hz), ABX (δ_A = 6.80, 2-H, δ_B = 6.50, 3-H, δ_X = 4.31, 4-H, J_{AB} = 7.8 Hz, J_{AX} = 0.6 Hz, J_{BX} = 6.0 Hz), 6.92-7.40 (mm, 4 Ar-H).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.72 (t, 6 H, 2 x CH₃, ³J = 7.6 Hz), 1.34-1.40 (q, 4H, 2 x CH₂, J = 7.5 Hz), 1.94 (s, 3 H, COCH₃), 2.38-2.43 (m, 4 H, N(CH₂)₂), AB (δ_A = 2.25, δ_B = 1.99, 10-H₂, |J_{AB}| = 12.3 Hz), ABX (δ_A = 6.48, 2-H, δ_B = 6.43, 3-H, δ_X = 4.08, 4-H, J_{AB} = 7.8 Hz, J_{AX} = 0 Hz, J_{BX} = 6.2 Hz), 6.73-9.20 (mm, 4 Ar-H).

Belichtung im NMR-Röhrchen (Methode B)

Während der Belichtung fiel kein Photolyseprodukt aus. Neben den oben beschriebenen 1,4-Cycloaddukten (*endo*)-**3c** und (*exo*)-**4c** wurde auch die Bildung des 1,2-Cycloadduktes **5c** beobachtet.

Ansatz: 15.53 mg (102.0 μmol) 2-(Dipropylamino)propennitril (**2c**)

21.99 mg (129.2 μmol) 1-Acetylnaphthalin (**1a**)

1.18 g (1.25 mL) *d*₆-Benzen

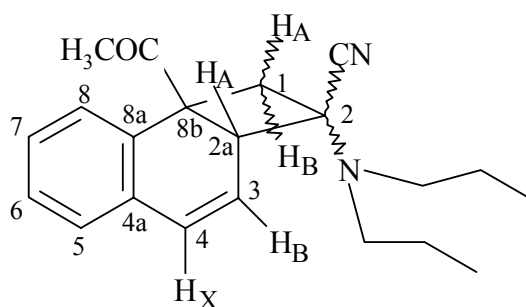
Belichtungsdauer: 8 Stunden

Umsatz: 54 % (bezogen auf **1a**)

Tabelle 5-3 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von **1a** an **2c**

Belichtungsdauer [h]	Relative Konzentration im Reaktionsgemisch [%]			
	Edukt 1a	(<i>endo</i>)- 3c	(<i>exo</i>)- 4c	(1,2)- 5c
0	100	0	0	0
1	78	9	0	13
2	70	21	0	9
3	62	32	0	6
4	60	34	2	4
5	58	36	3	3
6	51	40	6	3
7	48	44	8	0
8	46	46	8	0

rel-(2*RS*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-2-dipropylamino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydrocyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**5c**)



¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = Von dem vermuteten ABX-System (A=2*a*-H, B=3-H, X=4-H) waren dem Mischungsspektrum nur die Größen δ_B = 5.49 und J_{BX} = 5.8 Hz zu entnehmen.

5.4.4 Photocycloaddition von 2-(Dibutylamino)propennitril (**2d**) an **1a**

Belichtung im Reaktor (Methode A)

Bei dieser Belichtung erfolgte keine Fällung, aus dem Rückstand konnten einige Kristalle isoliert werden.

Ansatz: 929 mg (5.15 mmol) 2-(Dibutylamino)propennitril (**2d**)

884 mg (5.19 mmol) 1-Acetylnaphthalin (**1a**)

Belichtungsdauer: 20 Stunden

Umsatz: 85 % (bezogen auf **1a**)

Ausbeute: 875 mg Eindampfrückstand

Zusammensetzung:

Kristalle: 5 mg Cycloaddukt (> 1 % bezogen auf umgesetztes **1a**,
endo/exo: = 1.7 : 1), Schmelzpunkt 84 °C

Mutterlauge: 326 mg Cycloaddukt (22 % bezogen auf umgesetztes **1a**,
endo/exo = 1 : 1.6)

132 mg 1-Acetylnaphthalin (**1a**)

119 mg 2-(Dibutylamino)propennitril (**2d**)

Ausbeute über alle

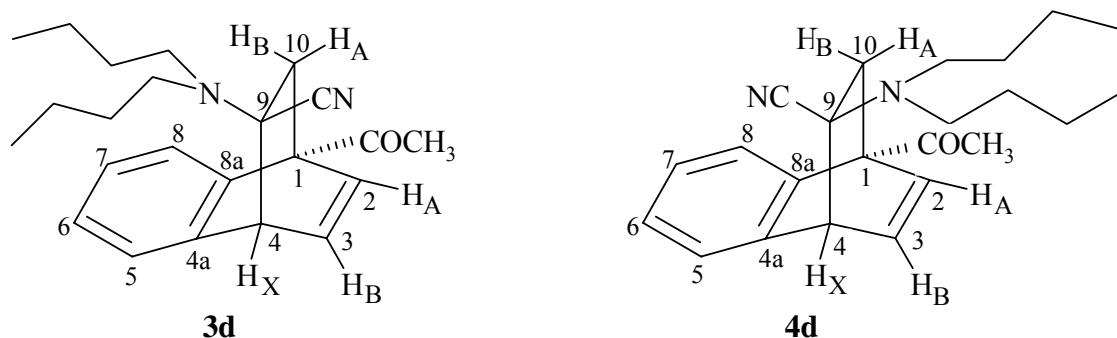
Fraktionen: 331 mg (22 %, bezogen auf umgesetztes **1a**)

endo/exo-Verhältnis

über alle Fraktionen: **3d** : **4d** = 1 : 1.6

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **2958, 2932, 2871**, 2214 (CN), **1712** (CO), **1684**, 1468, 1358, 1278, 1243, 1184, 1099, 804, 777.

***rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-9-dibutylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (3d)**, *endo*-Isomer und ***rel*-(1*R*,4*R*,9*S*)-1-Acetyl-9-dibutylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (4d)**, *exo*-Isomer



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) für beide Isomere: δ [ppm] = 0.84-0.97 (mm, 6 H, 2 x CH_3), 1.24-1.53 (mm, 8 H, 4 x CH_2), 2.50 (s, 3 H, COCH_3), 2.52-2.69 (mm, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 6.92-7.41 (mm, 4 Ar-H).

endo-Isomer (**3d**): δ [ppm] = AB ($\delta_A = 2.28$, $\delta_B = 1.97$, 10- H_2 , $|J_{AB}| = 12.6$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.88$, 2-H, $\delta_B = 6.75$, 3-H, $\delta_X = 4.42$, 4-H, $J_{AB} = 7.0$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.4$ Hz),

exo-Isomer (**4d**): δ [ppm] = AB ($\delta_A = 2.41$, $\delta_B = 1.80$, 10- H_2 , $|J_{AB}| = 12.5$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.79$, 2-H, $\delta_B = 6.51$, 3-H, $\delta_X = 4.32$, 4-H, $J_{AB} = 7.3$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.0$ Hz),

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) für beide Isomere: δ [ppm] = 0.72-0.87 (mm, 6 H, 2 x CH_3), 0.94-1.11 (mm, 4H, 2 x CH_2), 1.14-1.29 (mm, 4H, 2 x CH_2), 1.95 (s, 3 H, COCH_3), 2.49-2.54 (mm, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 6.75-9.20 (mm, 4 Ar-H).

endo-Isomer (**3d**): δ [ppm] = AB ($\delta_A = 2.21$, $\delta_B = 1.99$, 10- H_2 , $|J_{AB}| = 12.1$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.49$, 2-H, $\delta_B = 6.45$, 3-H, $\delta_X = 4.06$, 4-H, $J_{AB} = 7.8$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.2$ Hz),

exo-Isomer (**4d**): δ [ppm] = AB ($\delta_A = 2.26$, $\delta_B = 1.93$, 10- H_2 , $|J_{AB}| = 12.6$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.52$, 2-H, $\delta_B = 6.42$, 3-H, $\delta_X = 4.14$, 4-H, $J_{AB} = 7.7$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.3$ Hz),

Belichtung im NMR-Röhrchen (Methode B)

Während der Belichtung fiel kein Photolyseprodukt aus. Neben den oben beschriebenen 1,4-Cycloaddukten (*endo*)-**3d** und (*exo*)-**4d** wurde auch die Bildung des 1,2-Cycloadduktes **5d** beobachtet.

Ansatz: 20.91 mg (159.8 μmol) 2-(Dibutylamino)propennitril (**2d**)
 24.48 mg (143.8 μmol) 1-Acetylnaphthalin (**1a**)
 1.04 g (1.09 mL) d_6 -Benzen

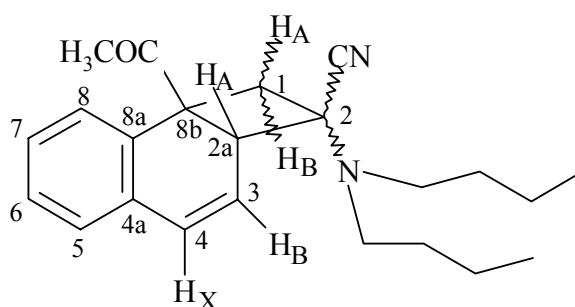
Belichtungsdauer: 8 Stunden

Umsatz: 57 % (bezogen auf **1a**)

Tabelle 5-4 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von **1a** an **2d**

Belichtungsdauer [h]	Relative Konzentration im Reaktionsgemisch [%]			
	Edukt 1a	(<i>endo</i>)- 3d	(<i>exo</i>)- 4d	(1,2)- 5d
0	100	0	0	0
1	84	7	0	9
2	82	10	0	8
3	82	10	0	8
4	73	18	1	8
5	61	30	3	6
6	57	35	4	4
7	51	40	5	4
8	43	48	6	3

rel-(2*RS*,2*aS*,8*bR*)-8b-Acetyl-2-dibutylamino-1,2,2a,8b-tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-carbonitril (**5d**)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = Von dem vermuteten ABX-System (A=2a-H, B=3-H, X=4-H) waren dem Mischungsspektrum nur die Größen $\delta_B = 5.55$ und $J_{\text{BX}} = 5.7$ Hz zu entnehmen.

5.4.5 Photocycloaddition von 2-(Dipentylamino)propennitril (**2e**) an **1a**

Belichtung im Reaktor (Methode A)

Bei diesem Ansatz fiel weder bei der Belichtung noch bei der Aufbewahrung im Tiefkühlschrank kristallines Produkt aus.

Ansatz: 1184 mg (5.68 mmol) 2-(Dipentylamino)propennitril (**2e**)
863 mg (5.07 mmol) 1-Acetylnaphthalin (**1a**)

Belichtungsdauer: 23 Stunden

Umsatz: 79 % (bezogen auf **1a**)

Ausbeute: 1172 mg rotbraunes Öl

Zusammensetzung: 818 mg Cycloaddukt (54 % bezogen auf den Umsatz,
endo/exo: 1 : 1.6)

182 mg 1-Acetylnaphthalin (**1a**)

150 mg 2-(Dipentylamino)propennitril (**2e**)

Ausbeute über alle

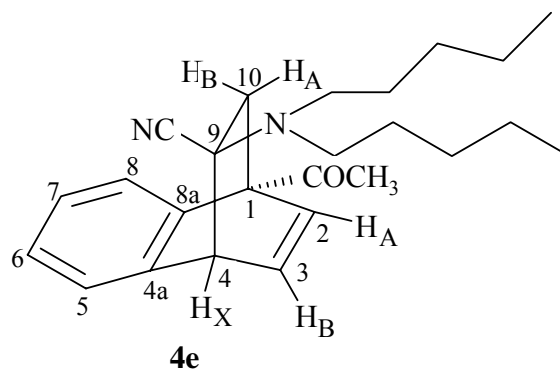
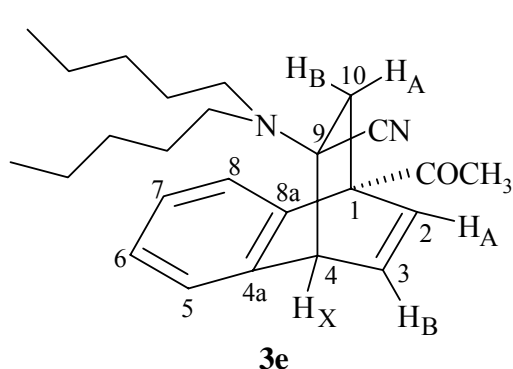
Fraktionen: 818 mg (54 %, bezogen auf umgesetztes **1a**)

endo/exo-Verhältnis

über alle Fraktionen: **3e** : **4e** = 1 : 1.6

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2957, 2930, 2861, 1711, 1688, 1465, 1357, 1277, 1241, 1104, 803, 776, 739.

rel-(**1R,4R,9R**)-1-Acetyl-9-dipentylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**3e**), *endo*-Isomer und *rel*-(**1R,4R,9S**)-1-Acetyl-9-dipentylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**4e**), *exo*-Isomer



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) für beide Isomere: δ [ppm] = 0.83-0.94 (mm, 6 H, 2 x CH₃), 1.09-1.57 (mm, 12 H, 6 x CH₂), 2.50 (s, 3 H, COCH₃), 2.49-2.59 (mm, 4 H, N(CH₂)₂), 6.92-7.40 (mm, 4 Ar-H).

endo-Isomer: δ [ppm] = AB ($\delta_A = 2.27$, $\delta_B = 1.98$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.6$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.88$, 2-H, $\delta_B = 6.75$, 3-H, $\delta_X = 4.41$, 4-H, $J_{AB} = 6.9$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.4$ Hz).

exo-Isomer: δ [ppm] = AB ($\delta_A = 2.40$, $\delta_B = 1.80$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.5$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.79$, 2-H, $\delta_B = 6.50$, 3-H, $\delta_X = 4.31$, 4-H, $J_{AB} = 7.1$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.0$ Hz).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆) für beide Isomere: δ [ppm] = 0.76-0.92 (mm, 6 H, 2 x CH₃), 0.95-1.05 (mm, 4H, 2 x CH₂), 1.07-1.20 (mm, 4H, 2 x CH₂), 1.22-1.34 (mm, 4H, 2 x CH₂), 1.96 (s, 3 H, COCH₃), 2.50-2.56 (m, 4 H, N(CH₂)₂), 6.75-9.20 (mm, 4 Ar-H).

endo-Isomer: δ [ppm] = AB ($\delta_A = 2.20$, $\delta_B = 2.09$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.5$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.49$, 2-H, $\delta_B = 6.44$, 3-H, $\delta_X = 4,08$, 4-H, $J_{AB} = 7.8$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.2$ Hz).

exo-Isomer: δ [ppm] = AB ($\delta_A = 2.26$, $\delta_B = 1.95$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.6$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.52$, 2-H, $\delta_B = 6.42$, 3-H, $\delta_X = 4,16$, 4-H, $J_{AB} = 7.8$ Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.2$ Hz).

Belichtung im NMR-Röhrchen (Methode B)

Während der Belichtung fiel kein Photolyseprodukt aus. Neben den oben beschriebenen 1,4-Cycloaddukten (*endo*)-**3e** und (*exo*)-**4e** wurde auch die Bildung des 1,2-Cycloadduktes **5e** beobachtet.

Ansatz: 22.59 mg (108.4 μ mol) 2-(Dipentylamino)propennitril (**2e**)

21.47 mg (126.1 μ mol) 1-Acetylnaphthalin (**1a**)

1.27 g (1,33 mL) *d*₆-Benzen

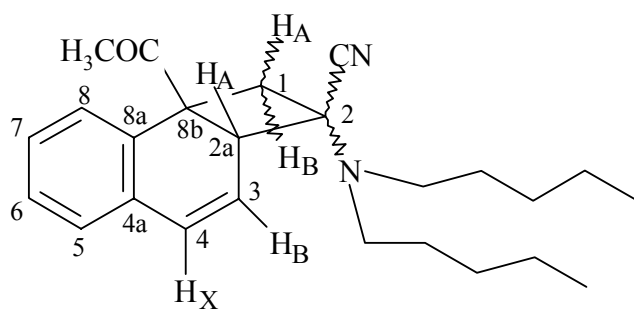
Belichtungsdauer: 8 Stunden

Umsatz: 57 % (bezogen auf **1a**)

Tabelle 5-5 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von **1a** an **2e**

Belichtungsdauer [h]	Relative Konzentration im Reaktionsgemisch [%]			
	Edukt 1a	(<i>endo</i>)- 3e	(<i>exo</i>)- 4e	(1,2)- 5e
0	100	0	0	0
1	90	4	0	6
2	71	20	0	9
3	66	25	2	7
4	64	27	3	6
5	55	36	4	5
6	47	44	5	4
7	46	45	6	3
8	45	46	7	2

rel-(2*RS*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-2-dipentylamino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydrocyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**5e**)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = Von dem vermuteten ABX-System (A=2*a*-H, B=3-H, X=4-H) waren dem Mischungsspektrum nur die Größen $\delta_{\text{B}} = 5.57$ und $J_{\text{BX}} = 5.6$ Hz zu entnehmen.

5.5 Photocycloadditionen an 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**)

Belichtungen im Reaktor (Methode A)

Die Photocycloaddition der c,d-Alkene an 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**) erfolgte unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die Addition an 1-Acetylnaphthalin (**1a**) nach Methode A (Kap. 5.4). Je 0.05 mol des Esters **1b** und des jeweiligen c,d-Alkens **2a-e** wurden in 100 mL Cyclohexan im Reaktionsgefäß 30 Minuten unter Rühren mit Argon durchspült und anschließend im ständigen Argonstrom belichtet. Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit **1a**, bei denen nach Methode A nur die 1,4-Cycloaddukte (*endo*)-**3a-e** und (*exo*)-**4a-e** entstanden, wurden hier neben (*endo*)-**6a-e** und (*exo*)-**7a-e** die 1,2-Cycloaddukte **8a-c** beobachtet.

Belichtungen im NMR-Röhrchen (Methode B)

Auch diese Photocycloadditionen erfolgten in der gleichen Anordnung wie in Kap. 5.4 beschrieben. Aufgrund der geringen Umsätze (> 10 % bezogen auf **1b**) führte eine differenzierte Belichtungsverfolgung analog der Additionen an **1a** nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen.

5.5.1 Photocycloaddition von 2-(Dimethylamino)propennitril (**2a**) an **1b**

Belichtung im Reaktor (Methode A)

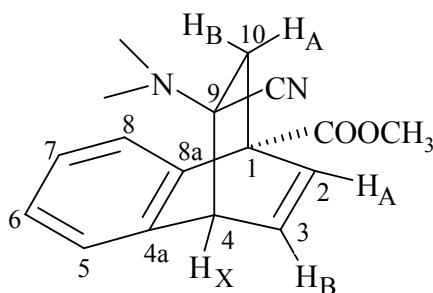
Bei diesem Ansatz fiel weder während der Belichtung noch bei der Aufbewahrung im Tiefkühlschrank kristallines Produkt aus.

Ansatz:	518 mg (5.38 mmol) 2-(Dimethylamino)propennitril (2a) 950 mg (5.10 mmol) 1-Naphthoesäuremethylester (1b)
Belichtungsdauer:	18 Stunden
Umsatz:	12 % (bezogen auf 1b)
Ausbeute:	987 mg gelbes Öl als Eindampfrückstand
Zusammensetzung:	118 mg Cycloaddukt (67 % bezogen auf den Umsatz), bestehend aus: 24 mg <i>endo</i> -1,4-Addukt 77 mg <i>exo</i> -1,4-Addukt 17 mg 1,2-Addukt 562 mg 1-Naphthoesäuremethylester (1b) 307 mg 2-(Dimethylamino)propennitril (2a)

Verhältnis der

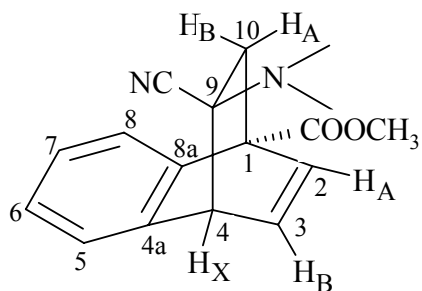
Cycloaddukte: **6a** : **7a** : **8a** = 1 : 3.2 : 0.7

rel-(1*R*,4*R*,9*R*)-9-Cyano-9-dimethylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-1-carbonsäuremethylester, *endo*-Isomer (**6a**)



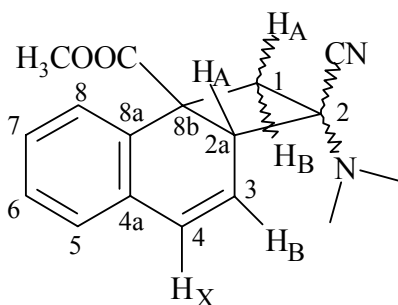
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.82 (s, 6 H, 2 x N(CH₂)₂), 3.96 (s, 3 H, COOCH₃), AB (δ_A = 2.36, δ_B = 2.08, 10-H₂, |J_{AB}| = 12.51 Hz), ABX (δ_A = 6.95, 2-H, δ_B = 6.69, 3-H, δ_X = 4.54, 4-H, J_{AB} = n.e. Hz, J_{AX} = 0 Hz, J_{BX} = 6.23 Hz), 7.46 - 8.92 (m, 4 Ar-H).

***rel*-(1*R*,4*R*,9*S*)-9-Cyano-9-dimethylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-1-carbonsäuremethylester, *exo*-Isomer (7a)**



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.82 (s, 6 H, 2 x N(CH₂)₂), 3.97 (s, 3 H, COOCH₃), AB (δ_A = 2.42, δ_B = 2.06, 10-H₂, |J_{AB}| = 12.54 Hz), ABX (δ_A = 6.90, 2-H, δ_B = 6.65, 3-H, δ_X = 4.39, 4-H, J_{AB} = n.e. Hz, J_{AX} = 0 Hz, J_{BX} = 6.41 Hz), 7.46 - 8.92 (m, 4 Ar-H).

***rel*-(2*RS*,2*aS*,8*bR*)-2-Cyano-2-dimethylamino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydrocyclobuta[*a*]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (8a)**



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = Von dem vermuteten ABX-System (A=2*a*-H, B=3-H, X=4-H) waren dem Mischungsspektrum nur die Größen δ_B = 4.89 und J_{BX} = 6.29 Hz zu entnehmen.

5.5.2 Photocycloaddition von 2-(Diethylamino)propennitril (**2b**) an **1b**

Belichtung im Reaktor (Methode A)

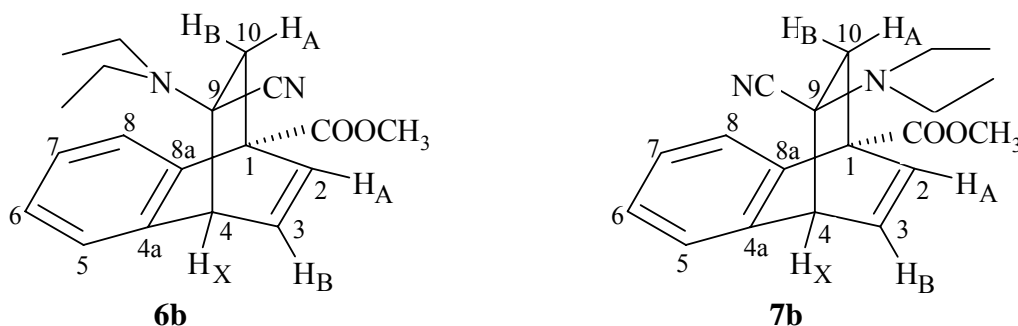
Bei diesem Ansatz fiel weder bei der Belichtung noch bei der Aufbewahrung im Tiefkühlschrank kristallines Produkt aus.

Ansatz:	653 mg (5.26 mmol) 2-(Diethylamino)propennitril (2b) 947 mg (5.09 mmol) 1-Naphthoesäuremethylester (1b)
Belichtungsdauer:	17 Stunden
Umsatz:	10 % (bezogen auf 1b)
Ausbeute:	1141 mg gelb-rotes Öl
Zusammensetzung:	114 mg Cycloaddukt (71 % bezogen auf den Umsatz), bestehend aus: 29 mg <i>endo</i> -1,4-Addukt 68 mg <i>exo</i> -1,4-Addukt 17 mg 1,2-Addukt 607 mg 1-Naphthoesäuremethylester (1b) 419 mg 2-(Diethylamino)propennitril (2b)

Verhältnis der

Cycloaddukte: **6b** : **7b** : **8b** = 1 : 2.4 : 0.6

rel-(1*R*,4*R*,9*R*)-9-Cyano-9-diethylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-1-carbonsäuremethylester, *endo*-Isomer (**6b**) und *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-9-Cyano-9-diethylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-1-carbonsäuremethylester, *exo*-Isomer (**7b**)

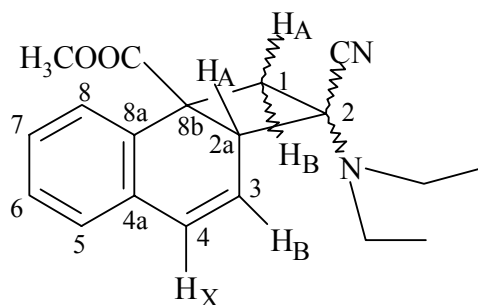


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) für beide Isomere: δ [ppm] = 1.07 - 1.19 (mm, 6 H, 2 x CH₃), 3.13 - 3.20 (q, 4H, N(CH₂)₂, ³J = 7.12), 3.96 (s, 3 H, COOCH₃), 7.46 - 8.92 (mm, 4 Ar-H).

endo-Isomer: δ [ppm] = AB ($\delta_A = 2.37$, $\delta_B = 2.07$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.49$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.95$, 2-H, $\delta_B = 6.70$, 3-H, $\delta_X = 4.55$, 4-H, $J_{AB} = \text{n.e.}$, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.2$ Hz).

exo-Isomer: δ [ppm] = AB ($\delta_A = 2.41$, $\delta_B = 2.05$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.49$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.90$, 2-H, $\delta_B = 6.65$, 3-H, $\delta_X = 4.40$, 4-H, $J_{AB} = \text{n.e.}$, Hz, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.1$ Hz)

***rel*-(2*RS*,2*aS*,8*bR*)-2-Cyano-2-diethylamino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydrocyclobuta[*a*]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (8*b*)**



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = Von dem vermuteten ABX-System (A=2*a*-H, B=3-H, X=4-H) waren dem Mischungsspektrum nur die Größen $\delta_B = 4.90$ und $J_{BX} = 6.35$ Hz zu entnehmen.

Belichtung im Reaktor (Methode A) im Verhältnis 2:1

Bei diesem Ansatz wurde die doppelte Menge **1b** eingesetzt. Es fiel weder während der Belichtung noch bei der Aufbewahrung im Tiefkühlschrank kristallines Produkt aus.

Ansatz: 628 mg (5.06 mmol) 2-(Diethylamino)propennitril (**2b**)
1873 mg (10.06 mmol) 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**)

Belichtungsdauer: 24 Stunden

Umsatz: 4 % (bezogen auf **1b**)

Ausbeute: 1356 mg rot-braunes Öl

Zusammensetzung: 34 mg Cycloaddukt (34 % bezogen auf den Umsatz),
bestehend aus: 9 mg *endo*-1,4-Addukt
15 mg *exo*-1,4-Addukt
9 mg 1,2-Addukt
857 mg 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**)
44 mg 2-(Dipentylamino)propennitril (**2e**)

Verhältnis der

Cycloaddukte: **6b** : **7b** : **8b** = 1 : 1.6 : 1

5.5.3 Photocycloaddition von 2-(Dipropylamino)propennitril (**2c**) an **1b**

Belichtung im Reaktor (Methode A)

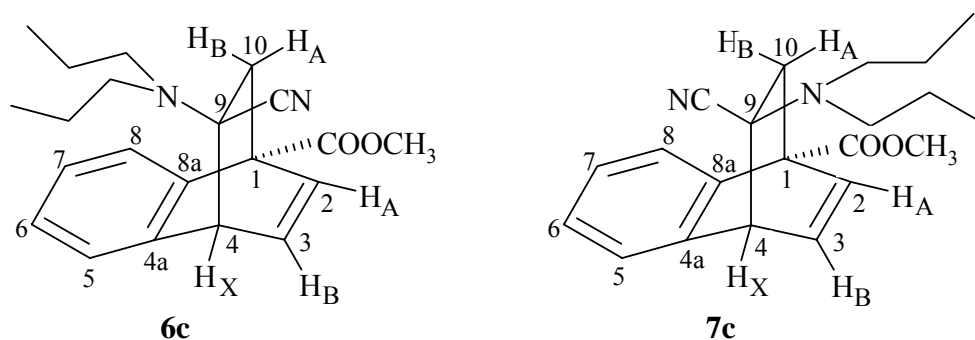
Bei diesem Ansatz fiel weder bei der Belichtung noch bei der Aufbewahrung im Tiefkühlschrank kristallines Produkt aus.

Ansatz:	775 mg (5.09 mmol) 2-(Dipropylamino)propennitril (2c) 961 mg (5.16 mmol) 1-Naphthoesäuremethylester (1b)
Belichtungsdauer:	20 Stunden
Umsatz:	15 % (bezogen auf 1b)
Ausbeute:	1182 mg gelbes Öl
Zusammensetzung:	177 mg Cycloaddukt (68 % bezogen auf den Umsatz), bestehend aus: 52 mg <i>endo</i> -1,4-Addukt 89 mg <i>exo</i> -1,4-Addukt 36 mg 1,2-Addukt 556 mg 1-Naphthoesäuremethylester (1b) 448 mg 2-(Dipropylamino)propennitril (2c)

Verhältnis der

Cycloaddukte: **6c** : **7c** : **8c** = 1 : 1.7 : 0.7

rel-(1*R*,4*R*,9*R*)-9-Cyano-9-dipropylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-1-carbonsäuremethylester, *endo*-Isomer (**6c**) und *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-9-Cyano-9-dipropylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-1-carbonsäuremethylester, *exo*-Isomer (**7c**)

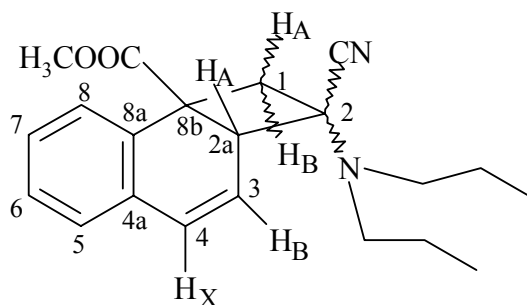


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) für beide Isomere: δ [ppm] = 0.86 - 0.93 (mm, 6 H, 2 x CH₃), 1.47 - 1.59 (mm, 4 H, 2 x CH₂), 3.03 - 3.08 (mm, 4H, N(CH₂)₂, ³J = 7.41), 3.96 (s, 3 H, COOCH₃), 7.46 - 8.92 (mm, 4 Ar-H).

endo-Isomer: δ [ppm] = AB ($\delta_A = 2.37$, $\delta_B = 2.07$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.54$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.97$, 2-H, $\delta_B = 6.68$, 3-H, $\delta_X = 4.52$, 4-H, $J_{AB} = \text{n.e.}$, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.31$ Hz).

exo-Isomer: δ [ppm] = AB ($\delta_A = 2.40$, $\delta_B = 2.03$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.54$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.88$, 2-H, $\delta_B = 6.64$, 3-H, $\delta_X = 4.40$, 4-H, $J_{AB} = \text{n.e.}$, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.08$ Hz).

***rel*-(2*RS*,2*aS*,8*bR*)-2-Cyano-2-dipropylamino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydrocyclobuta[*a*]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (8c)**



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = Von dem vermuteten ABX-System (A=2*a*-H, B=3-H, X=4-H) waren dem Mischungsspektrum nur die Größen $\delta_B = 4.88$ und $J_{BX} = 6.27$ Hz zu entnehmen.

Belichtung im Reaktor (Methode A) unter Zugabe von Benzophenon

Bei diesem Ansatz fiel weder während der Belichtung noch bei der Aufbewahrung im Tiefkühlschrank kristallines Produkt aus.

Ansatz: 767 mg (5.04 mmol) 2-(Dipropylamino)propennitril (**2c**)
931 mg (5.00 mmol) 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**)
911 mg (5.00 mmol) Benzophenon

Belichtungsdauer: 15 Stunden

Umsatz: 23 % (bezogen auf **1b**)

Ausbeute: 1803 mg gelbes Öl

Zusammensetzung: 323 mg Cycloaddukt (54 % bezogen auf den Umsatz),
bestehend aus: 226 mg *endo*-1,4-Addukt
58 mg *exo*-1,4-Addukt
39 mg 1,2-Addukt
1080 mg 1-Naphthoesäuremethylester (**1b**)
44 mg 2-(Dipropylamino)propennitril (**2c**)

Verhältnis der

Cycloaddukte: **6c** : **7c** : **8c** = 1 : 0.25 : 0.17

5.5.4 Photocycloaddition von 2-(Dibutylamino)propennitril (**2d**) an **1b**

Belichtung im Reaktor (Methode A)

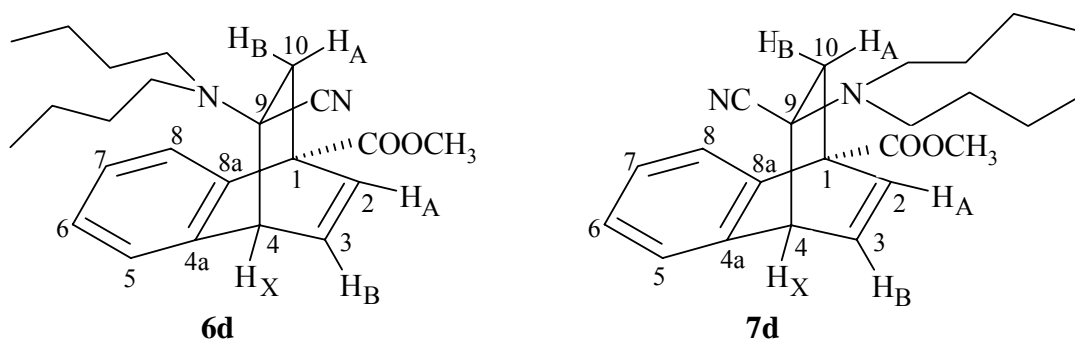
Bei diesem Ansatz fiel weder bei der Belichtung noch bei der Aufbewahrung im Tiefkühlschrank kristallines Produkt aus.

Ansatz:	928 mg (5.15 mmol) 2-(Dibutylamino)propennitril (2d)
	973 mg (5.22 mmol) 1-Naphthoesäuremethylester (1b)
Belichtungsdauer:	20 Stunden
Umsatz:	10 % (bezogen auf 1b)
Ausbeute:	1123 mg rot-braunes Öl
Zusammensetzung:	112 mg Cycloaddukt (59 % bezogen auf den Umsatz), bestehend aus: 34 mg <i>endo</i> -1,4-Addukt 51 mg <i>exo</i> -1,4-Addukt 27 mg 1,2-Addukt
	517 mg 1-Naphthoesäuremethylester (1b)
	494 mg 2-(Dibutylamino)propennitril (2d)

Verhältnis der

Cycloaddukte: **6d** : **7d** : **8d** = 1 : 1.5 : 0.8

rel-(1*R*,4*R*,9*R*)-9-Cyano-9-dibutylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-1-carbonsäuremethylester, *endo*-Isomer (**6d**) und *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-9-Cyano-9-dibutylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-1-carbonsäuremethylester, *exo*-Isomer (**7d**)

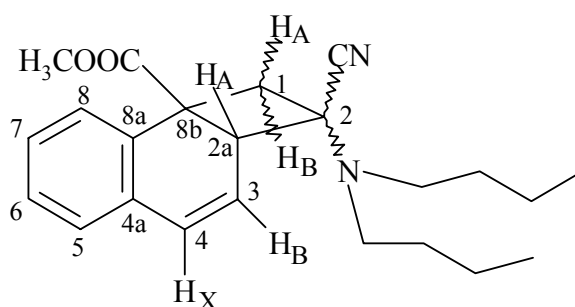


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) für beide Isomere: δ [ppm] = 0.87 - 0.97 (mm, 6 H, 2 x CH₃), 1.24 - 1.36 (mm, 4 H, 2 x CH₂), 1.40 - 1.53 (mm, 4 H, 2 x CH₂), 3.06 - 3.11 (t, 4H, N(CH₂)₂), ³J = 7.32), 3.96 (s, 3 H, COOCH₃), 7.46 - 8.92 (mm, 4 Ar-H).

endo-Isomer (**6d**): δ [ppm] = AB ($\delta_A = 2.36$, $\delta_B = 2.06$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.50$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.96$, 2-H, $\delta_B = 6.68$, 3-H, $\delta_X = 4.52$, 4-H, $J_{AB} = \text{n.e.}$, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.35$ Hz).

exo-Isomer (**7d**): δ [ppm] = AB ($\delta_A = 2.42$, $\delta_B = 2.03$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.54$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.94$, 2-H, $\delta_B = 6.65$, 3-H, $\delta_X = 4.40$, 4-H, $J_{AB} = \text{n.e.}$, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 5.94$ Hz).

***rel*-(2*RS*,2*aS*,8*bR*)-2-Cyano-2-dibutylamino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydrocyclobuta[*a*]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (**8d**)**



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = Von dem vermuteten ABX-System (A=2*a*-H, B=3-H, X=4-H) waren dem Mischungsspektrum nur die Größen $\delta_B = 4.89$ und $J_{BX} = 6.36$ Hz zu entnehmen.

5.5.5 Photocycloaddition von 2-(Dipentylamino)propennitril (**2e**) an **1b**

Belichtung im Reaktor (Methode A)

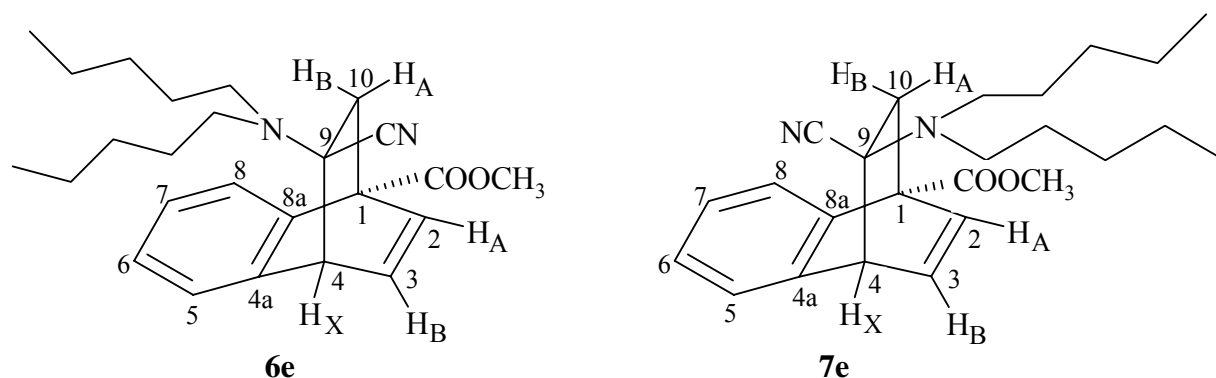
Bei diesem Ansatz fiel weder bei der Belichtung noch bei der Aufbewahrung im Tiefkühlschrank kristallines Produkt aus.

Ansatz:	1063 mg (5.10 mmol) 2-(Dipentylamino)propennitril (2e) 954 mg (5.12 mmol) 1-Naphthoesäuremethylester (1b)
Belichtungsdauer:	20 Stunden
Umsatz:	9 % (bezogen auf 1b)
Ausbeute:	1356 mg gelbes Öl
Zusammensetzung:	122 mg Cycloaddukt (67 % bezogen auf den Umsatz), bestehend aus: 36 mg <i>endo</i> -1,4-Addukt 65 mg <i>exo</i> -1,4-Addukt 21 mg 1,2-Addukt 583 mg 1-Naphthoesäuremethylester (1b) 650 mg 2-(Dipentylamino)propennitril (2e)

Verhältnis der

Cycloaddukte: **6e** : **7e** : **8e** = 1 : 1.8 : 0.6

rel-(1*R*,4*R*,9*R*)-9-Cyano-9-dipentylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-1-carbonsäuremethylester, *endo*-Isomer (**6e**) und *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-9-Cyano-9-dipentylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-1-carbonsäuremethylester, *exo*-Isomer (**7e**)

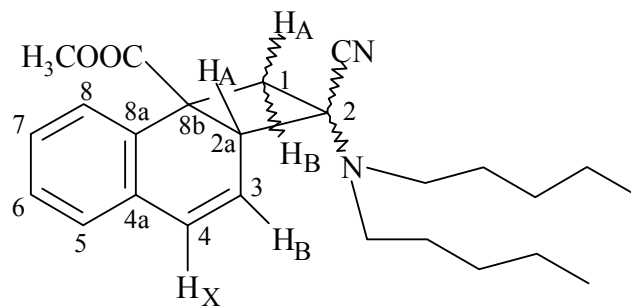


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) für beide Isomere: δ [ppm] = 0.85 - 0.92 (mm, 6 H, 2 x CH₃), 1.20 - 1.39 (mm, 4 H, 2 x CH₂), 1.44 - 1.55 (mm, 4 H, 2 x CH₂), 3.05 - 3.10 (t, 4H, N(CH₂)₂), ³J = 7.43), 3.96 (s, 3 H, COOCH₃), 7.46 - 8.92 (mm, 4 Ar-H).

endo-Isomer (**6e**): AB ($\delta_A = 2.36$, $\delta_B = 2.06$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.49$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.97$, 2-H, $\delta_B = 6.66$, 3-H, $\delta_X = 4.52$, 4-H, $J_{AB} = \text{n.e.}$, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 6.32$ Hz).

exo-Isomer (**7e**): AB ($\delta_A = 2.40$, $\delta_B = 2.03$, 10-H₂, $|J_{AB}| = 12.49$ Hz), ABX ($\delta_A = 6.94$, 2-H, $\delta_B = 6.64$, 3-H, $\delta_X = 4.40$, 4-H, $J_{AB} = \text{n.e.}$, $J_{AX} = 0$ Hz, $J_{BX} = 5.70$ Hz).

***rel*-(2*RS*,2*aS*,8*bR*)-2-Cyano-2-dipentylamino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydrocyclobuta[*a*]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (**8e**)**



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = Von dem vermuteten ABX-System (A=2*a*-H, B=3-H, X=4-H) waren dem Mischungsspektrum nur die Größen $\delta_B = 4.88$ und $J_{BX} = 6.28$ Hz zu entnehmen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 982;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1979**, *18*, 917
- [2] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, L. Stella, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 148
- [3] D. Döpp, C. Krüger, H. R. Memarian, Y. H. Tsay, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1059
- [4] D. Döpp, H. R. Memarian in *Substituent Effects in Radical Chemistry* (Eds.:
H. G. Viehe et. al.), Reidel Publishing Co., Dordrecht, **1986**, 383
- [5] D. Döpp, H. R. Memarian, C. Krüger, E. Raabe, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 585
- [6] D. Döpp, H. R. Memarian, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 315
- [7] D. Döpp, H. R. Memarian, A.M.J. van Eijk, C.A.G.O. Varma, *J. Photochem., A: Chem. Photobiol.*, **1990**, *53*, 59
- [8] H. R. Memarian, Dissertation, Universität-GH Duisburg, **1986**
- [9] a) M. Pies, Diplomarbeit, Universität-GH Duisburg, **1987**
b) M. Pies, Dissertation, Universität-GH Duisburg, **1989**
- [10] D. Döpp, A. W. Erian, unveröffentlicht
- [11] D. Döpp, J. Bredehorn, A. W. Erian, A. Jung, H. Lanfermann, H. R. Memarian, B. Mühlbacher, M. Pies, *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, **1993**, *105*, 583
- [12] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, 2. Nachdr. d. 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1972**
- [13] U. Ixkes, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität-GH Duisburg, **1995**
- [14] C. Kruse, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, **2001**
- [15] B. Mühlbacher, Dissertation, Universität-GH Duisburg, **1991**
- [16] H. Lanfermann, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, **1995**
- [17] a) H. G. Viehe, R. Merényi, Z. Janousek, *Pure & Appl. Chem.*, **1988**, *60*, 1635
b) L. Stella in *Substituent Effects in Radical Chemistry*, hrsg. v. H. G. Viehe, Z. Janousek und R. Merényi, Reidel, Dordrecht, 1986, 361
- [18] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chemie*, **1980**, *92*, 773
- [19] J. Mertens, J. Mattay, *Helv. Chim. Acta*, **1988**, *71*, 742
- [20] E. Schaumann, *Tetrahedron*, **1988**, *44*, 1827
- [21] P. Sykes, *Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1988**, 137
- [22] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1988**, 166

- [23] R. N. Lacey, "Ketenes" in *The Chemistry of Alkenes*, hrsg. v. S. Patai (*The Chemistry of Functional Groups*), Wiley, London, New York, Sydney, **1964**, 1161
- [24] R. S. Ward, "The preparation of ketenes" in *The Chemistry of allenes and related compounds*", hrsg. v. S. Patai (*The Chemistry of Functional Groups*), Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, **1980**, 223
- [25] W. T. Brady, "Synthetic uses of ketenes and allenes" in *The Chemistry of allenes and related compounds*", hrsg. v. S. Patai (*The Chemistry of Functional Groups*), Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, **1980**, 279
- [26] a) H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart, **1998**. [26a] S. 270; [26b] S. 237
- [27] J. Paasivirta, H. Krieger, *Suom. Kemistil.*, **1965**, 38, 182; *C.A.*, **1966**, 64, 4965
- [28] E. J. Corey, U. Koelliker, J. Neuffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 1489
- [29] E. J. Corey, N. M. Weinshenker, T. K. Schaaf, W. Huber, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 5675
- [30] E. D. Brown, R. Clarkson, T. J. Lilley, G. E. Robinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 642
- [31] E. D. Brown, T. J. Lilley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 39
- [32] J. Ipaktschi, *Chem. Ber.*, **1972**, 105, 1840
- [33] H. Krieger, F. Nakajima, *Suom. Kemistil.*, **B 1969**, 42, 314; *C. A.*, **1969**, 71, 112496 p
- [34] H. L. Goering, C. S. Chang, *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 2565
- [35] E. Schaumann, S. Scheiblich, in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. E15 (Teil 2), 2353, Thieme Verlag, Stuttgart
- [36] S. Ranganathan, D. Ranganathan, A. K. Mehrotra, *Synthesis*, **1977**, 289
- [37] C. S. Shiner, A. M. Fisher, F. Yacoby, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 5687ff
- [38] D. Döpp, J. Bredehorn, *J. Inf. Recording*, **1996**, 22, 401
- [39] D. Döpp, "Photocycloadditions with Captodative Alkenes" in *Organic, Physical and Materials Photochemistry*, hrsg. v. V. Ramamurthy, K. S. Schanze (*Molecular and Supramolekular Photochemistry, Vol. 6*), Marcel Dekker, New York, Basel, **2000**, 101
- [40] G. Ksander, G. H. Bold, R. Lattmann, C. Lehmann, T. Früh, Y.-B. Xiang, K. Inomata, H.-P. Buser, J. Schreiber, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, **1987**, 70, 1115
- [41] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2., korr. Nachdr. d. 1. Aufl. 1987, Verlag Chemie, Weinheim, **1990**, 481
- [42] C. H. DePuy, O. L. Chapman, *Molekül-Reaktionen und Photochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1977**. [42a] S. 52; [42b] S. 61

- [43] J. Kagan, *Organic Photochemistry: Principles and Applications*, Academic Press, London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto, **1993**. [43a] S. 55; [43b] S. 58
- [44] W. M. Horspool, D. Armesto, *Organic Photochemistry: A Comprehensive Treatment*, Ellis Horwood, PTR Prentice Hall, New York, London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore, **1992**. [44a] S. 162; [44b] S. 195
- [45] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers, New York, Weinheim, Cambridge, **1995**, 380
- [46] C. Bohne, "Norrish Type I Processes of Ketones: Basic Concepts" in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, hrsg. v. W. M. Horspool, P.-S. Song, CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo, **1994**, 416
- [47] L. J. Johnston, J. C. Scaiano, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 521
- [48] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin Cummings Publishing, Menlo Park, **1978**
- [49] G. Porter, P. Suppan, *Trans. Faraday Soc.*, **1966**, 62, 3375
- [50] N. C. Yang, M. Mussim, M. J. Jorgenson, S. Murov, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 3657
- [51] J. J. Beereboom, M. S. v. Wittenau, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30, 1231
- [52] N. J. Turro, P. A. Wriede, J. C. Dalton, D. Arnold, A. Glick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3950
- [53] N. C. Yang, M. H. Hui, J. M. Shold, N. J. Turro, R. R. Hautala, K. Dawes, J. C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 3023
- [54] D. R. Arnold, R. L. Hinman, A. H. Glick, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 22, 1425
- [55] N. C. Yang, *Pure Appl. Chem.*, **1964**, 9, 591
- [56] S. C. Freilich, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3819
- [57] R. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 4429
- [58] M. A. Fischer, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg, **1995**
- [59] C. van Wolven, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg, **2002**
- [60] E. J. Corey, J.D. Bass, R. Le Mahieu, R.B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 5570
- [61] P. J. Nelson, D. Ostrem, J. D. Lassila, O. L. Chapman, *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 811
- [62] W. L. Dilling, T. E. Tabor, F. P. Bore, P. P. North, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 1399
- [63] P. J. Wagner, D. J. Bucheck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91:18, 5090
- [64] K. Angermund, I. Klopp, C. Krueger, M. Nolte, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 1354; *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 1379
- [65] J. J. McCullough, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 811

- [66] J. A. Barltrop, *Pure Appl. Chem.*, **1973**, 33, 179
- [67] T. Noh, Y. J. Kim, D. Kim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 2501
- [68] Y. L. Chow, X.Y. Liu, S. Hu, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1988**, 1047
- [69] S. C. Temin, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1714.
- [70] K. K. Balasubramanian, S. Selvaraj, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3726.
- [71] Autorenkollektiv: *Organikum* 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1977**.
- [72] G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 2100.
- [73] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* 5. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [74] H. Günther, *NMR-Spektroskopie* 3. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [75] A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon, Oxford, **1987**, 125.

7 Anhang

Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-9-dipropyl-amino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril, *endo*-Isomer, C₂₁H₂₆N₂O (3c)

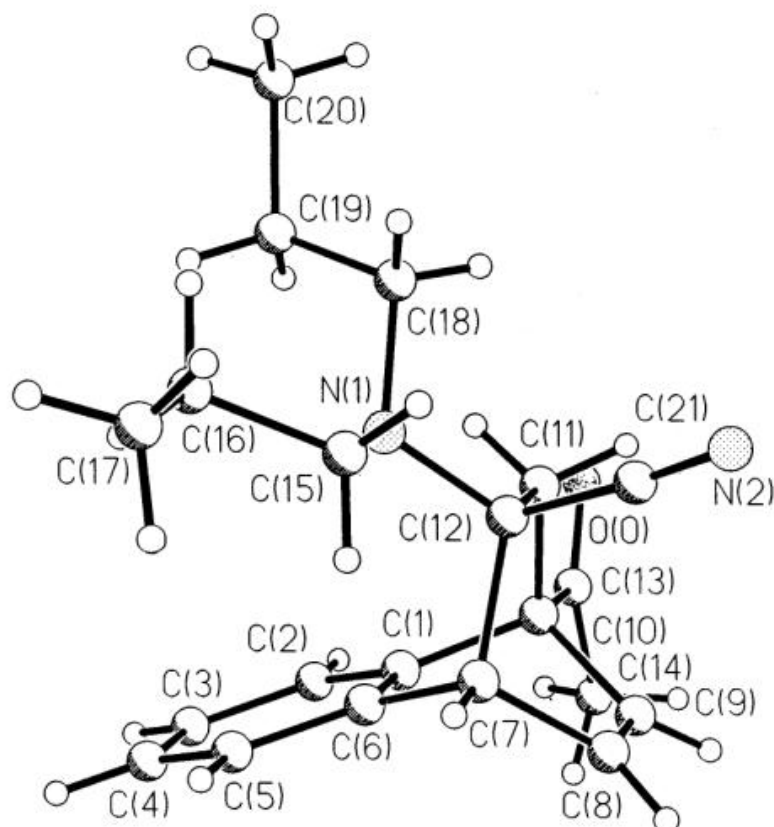


Tabelle 7-1 C₂₁H₂₆N₂O (**3c**): Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O
Formelgewicht	322.44
Temperatur	150 K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, Cc
Gitterkonstanten	a = 8.597(3) Å b = 25.475(7) Å c = 8.833(3) Å β = 112.71(2) °
Volumen der Elementarzelle	1784.5 Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.200 g/cm ³
Messgerät	Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer
Linearer Absorptionskoeffizient	0.074 mm ⁻¹
F(000)	696
Kristallgröße	0.55 x 0.35 x 0.22 mm
Messbereich	2.69 bis 27.06 °
Indexbereich	0 <h> 10, 0 <k> 32, -11 <l> 10
Zahl der Reflexe/ davon unabhängig	2095 / 2095 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis θ = 27.06	99.9 %
Absorptionskorrektur	Psi-scan
max. und min. Transmission	0.814 and 0.723
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate (F ²)
Reflexzahl/ eingeschränkt/ Parameteranzahl	2095 / 2 / 218
goodness-of-fit (F ²)	1.045
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0426, wR2 = 0.1126
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0484, wR2 = 0.1174
max. und min. Restelektronendichten	0.299 and -0.203 eÅ ⁻³

Tabelle 7-2 C₂₁H₂₆N₂O (**3c**): Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [\AA^2] (ohne H-Atome)^a

Atom	x	y	z	U(eq)
N(1)	0.9845(2)	-0.6650(1)	1.3474(2)	0.021(1)
N(2)	1.1213(3)	-0.5820(1)	1.6690(3)	0.031(1)
O(0)	0.4010(3)	-0.5883(1)	1.2192(3)	0.043(1)
C(1)	0.6885(3)	-0.5861(1)	1.0425(3)	0.020(1)
C(2)	0.5699(3)	-0.6027(1)	0.8941(3)	0.025(1)
C(3)	0.6231(4)	-0.6232(1)	0.7757(3)	0.032(1)
C(4)	0.7939(4)	-0.6273(1)	0.8086(3)	0.033(1)
C(5)	0.9132(4)	-0.6111(1)	0.9565(3)	0.028(1)
C(6)	0.8605(3)	-0.5902(1)	1.0747(3)	0.022(1)
C(7)	0.9733(3)	-0.5723(1)	1.2438(3)	0.023(1)
C(8)	0.9174(3)	-0.5185(1)	1.2737(3)	0.024(1)
C(9)	0.7555(3)	-0.5148(1)	1.2464(3)	0.023(1)
C(10)	0.6575(3)	-0.5657(1)	1.1912(3)	0.020(1)
C(11)	0.7432(3)	-0.6067(1)	1.3286(3)	0.020(1)
C(12)	0.9355(3)	-0.6106(1)	1.3658(3)	0.020(1)
C(13)	0.4716(3)	-0.5591(1)	1.1577(3)	0.026(1)
C(14)	0.3800(4)	-0.5147(1)	1.0481(4)	0.036(1)
C(15)	1.1683(3)	-0.6701(1)	1.3886(4)	0.028(1)
C(16)	1.2143(4)	-0.7220(1)	1.3337(4)	0.033(1)
C(17)	1.4027(4)	-0.7233(1)	1.3695(4)	0.037(1)
C(18)	0.9282(3)	-0.7043(1)	1.4375(3)	0.020(1)
C(19)	0.8254(3)	-0.7481(1)	1.3257(3)	0.027(1)
C(20)	0.7923(4)	-0.7932(1)	1.4216(4)	0.032(1)
C(21)	1.0366(3)	-0.5923(1)	1.5369(3)	0.023(1)

^a Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

Tabelle 7-3 C₂₁H₂₆N₂O (**3c**): Abstände [Å] und Winkel [°]

Abstände:		Winkel:	
N(1)-C(18)	1.473(3)	C(18)-N(1)-C(12)	114.31(19)
N(1)-C(12)	1.474(3)		
N(1)-C(15)	1.484(3)	C(18)-N(1)-C(15)	110.42(19)
		C(12)-N(1)-C(15)	112.23(19)
N(2)-C(21)	1.142(3)	N(2)-C(21)-C(12)	174.4(3)
O(0)-C(13)	1.212(3)		
C(1)-C(2)	1.381(3)	C(2)-C(1)-C(6)	120.3(2)
C(1)-C(6)	1.398(3)	C(2)-C(1)-C(10)	127.6(2)
C(1)-C(10)	1.528(3)	C(6)-C(1)-C(10)	111.9(2)
C(2)-C(3)	1.395(4)	C(1)-C(2)-C(3)	119.4(3)
C(3)-C(4)	1.386(5)	C(4)-C(3)-C(2)	119.9(3)
C(4)-C(5)	1.376(4)	C(5)-C(4)-C(3)	121.2(3)
C(5)-C(6)	1.394(4)	C(4)-C(5)-C(6)	119.1(3)
		C(5)-C(6)-C(1)	120.1(2)
C(6)-C(7)	1.504(4)	C(5)-C(6)-C(7)	126.1(2)
		C(1)-C(6)-C(7)	113.9(2)
C(7)-C(8)	1.508(4)	C(6)-C(7)-C(8)	108.80(19)
C(7)-C(12)	1.577(3)	C(6)-C(7)-C(12)	105.46(19)
		C(8)-C(7)-C(12)	106.2(2)
C(8)-C(9)	1.321(4)	C(9)-C(8)-C(7)	114.7(2)
C(9)-C(10)	1.521(3)	C(8)-C(9)-C(10)	114.3(2)
C(10)-C(13)	1.518(3)	C(13)-C(10)-C(9)	112.3(2)
		C(13)-C(10)-C(1)	112.9(2)
		C(9)-C(10)-C(1)	107.79(19)
C(10)-C(11)	1.555(3)	C(13)-C(10)-C(11)	111.9(2)
		C(9)-C(10)-C(11)	106.62(19)
		C(1)-C(10)-C(11)	104.80(18)
C(11)-C(12)	1.559(3)	C(10)-C(11)-C(12)	110.58(18)

Tabelle 7-3 (Fortsetzung)

Abstände:		Winkel:	
C(12)-C(21)	1.497(3)	N(1)-C(12)-C(21)	108.91(19)
		N(1)-C(12)-C(11)	111.18(19)
		C(21)-C(12)-C(11)	110.3(2)
		N(1)-C(12)-C(7)	111.30(19)
		C(21)-C(12)-C(7)	107.7(2)
		C(11)-C(12)-C(7)	107.35(18)
		C(13)-C(14)	1.499(4)
		O(0)-C(13)-C(10)	121.1(2)
		C(14)-C(13)-C(10)	117.4(2)
C(15)-C(16)	1.513(4)	N(1)-C(15)-C(16)	112.6(2)
C(16)-C(17)	1.526(4)	C(15)-C(16)-C(17)	109.9(2)
C(18)-C(19)	1.527(3)	N(1)-C(18)-C(19)	112.15(19)
C(19)-C(20)	1.518(4)	C(20)-C(19)-C(18)	112.3(2)
C(19)-C(20)	1.518(4)	C(20)-C(19)-C(18)	112.3(2)

Tabelle 7-4 C₂₁H₂₆N₂O (**3c**): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ^a

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N(1)	0.018(1)	0.022(1)	0.027(1)	0.002(1)	0.011(1)	0.003(1)
N(2)	0.023(1)	0.037(1)	0.027(1)	-0.004(1)	0.005(1)	0.002(1)
O(0)	0.021(1)	0.051(1)	0.061(2)	0.014(1)	0.022(1)	0.003(1)
C(1)	0.022(1)	0.018(1)	0.023(1)	0.001(1)	0.010(1)	0.000(1)
C(2)	0.028(1)	0.022(1)	0.024(1)	0.001(1)	0.009(1)	-0.004(1)
C(3)	0.045(2)	0.027(1)	0.023(1)	-0.005(1)	0.012(1)	-0.008(1)
C(4)	0.049(2)	0.027(1)	0.032(1)	0.000(1)	0.025(1)	0.002(1)
C(5)	0.032(1)	0.025(1)	0.035(1)	0.004(1)	0.022(1)	0.004(1)
C(6)	0.022(1)	0.019(1)	0.026(1)	0.004(1)	0.012(1)	0.002(1)
C(7)	0.015(1)	0.026(1)	0.028(1)	0.004(1)	0.009(1)	-0.001(1)
C(8)	0.022(1)	0.022(1)	0.025(1)	0.001(1)	0.006(1)	-0.003(1)
C(9)	0.024(1)	0.020(1)	0.024(1)	-0.001(1)	0.007(1)	0.001(1)
C(10)	0.015(1)	0.022(1)	0.022(1)	0.001(1)	0.007(1)	0.001(1)
C(11)	0.014(1)	0.023(1)	0.023(1)	0.003(1)	0.008(1)	0.001(1)
C(12)	0.015(1)	0.022(1)	0.024(1)	0.003(1)	0.008(1)	0.001(1)
C(13)	0.018(1)	0.030(1)	0.029(1)	-0.004(1)	0.008(1)	-0.001(1)
C(14)	0.021(1)	0.037(2)	0.042(2)	0.003(1)	0.006(1)	0.009(1)
C(15)	0.021(1)	0.029(1)	0.038(1)	0.002(1)	0.014(1)	0.001(1)
C(16)	0.027(1)	0.035(2)	0.039(2)	-0.004(1)	0.015(1)	0.005(1)
C(17)	0.024(1)	0.045(2)	0.043(2)	0.002(1)	0.014(1)	0.012(1)
C(18)	0.021(1)	0.021(1)	0.018(1)	0.001(1)	0.007(1)	0.002(1)
C(19)	0.025(1)	0.031(1)	0.027(1)	-0.005(1)	0.012(1)	-0.006(1)
C(20)	0.033(1)	0.026(1)	0.043(2)	-0.004(1)	0.020(1)	-0.005(1)
C(21)	0.016(1)	0.024(1)	0.031(1)	0.002(1)	0.011(1)	0.001(1)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als
 $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*))$

Tabelle 7-5 C₂₁H₂₆N₂O (**3c**): Parameter der H-Atome

Atom	X	Y	Z	U
H(2A)	0.4517	-0.6000	0.8720	0.037(2)
H(3A)	0.5417	-0.6346	0.6717	0.037(2)
H(4A)	0.8300	-0.6417	0.7271	0.037(2)
H(5A)	1.0311	-0.6138	0.9775	0.037(2)
H(7A)	1.0901	-0.5728	1.2592	0.037(2)
H(8A)	0.9936	-0.4894	1.3091	0.037(2)
H(9A)	0.7044	-0.4828	1.2614	0.037(2)
H(11A)	0.6920	-0.6405	1.2952	0.037(2)
H(11B)	0.7272	-0.5965	1.4262	0.037(2)
H(14A)	0.3486	-0.4891	1.1109	0.037(2)
H(14B)	0.2806	-0.5275	0.9609	0.037(2)
H(14C)	0.4515	-0.4986	1.0006	0.037(2)
H(15A)	1.2276	-0.6667	1.5051	0.037(2)
H(15B)	1.2040	-0.6420	1.3369	0.037(2)
H(16A)	1.1518	-0.7265	1.2180	0.037(2)
H(16B)	1.1859	-0.7503	1.3902	0.037(2)
H(17A)	1.4330	-0.6927	1.3237	0.037(2)
H(17B)	1.4304	-0.7542	1.3231	0.037(2)
H(17C)	1.4654	-0.7239	1.4860	0.037(2)
H(18A)	0.8608	-0.6874	1.4883	0.037(2)
H(18B)	1.0250	-0.7192	1.5228	0.037(2)
H(19A)	0.8854	-0.7612	1.2617	0.037(2)
H(19B)	0.7198	-0.7341	1.2515	0.037(2)
H(20A)	0.7292	-0.8202	1.3473	0.037(2)
H(20B)	0.7296	-0.7808	1.4838	0.037(2)
H(20C)	0.8971	-0.8075	1.4965	0.037(2)