

- (vgl. N. Wiberg, G. Fischer, P. Karampates, *Angew. Chem.* 96 (1984) 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 59).
- [3] LiX (X=elektronegativer Rest) wird aus Verbindungen des Typs R₂SiX-NLiR' nach unseren Ergebnissen in der Regel intermolekular eliminiert [4]. Im vorliegenden Falle erzwingen die sperrigen tBu-Gruppen eine intramolekulare LiX-Eliminierung.
- [4] N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 141.
- [5] Die Kristalle (Fp = 139°C, Zers.) enthalten Tetrahydrofuran, das offensichtlich schwach mit dem Si-Atom der Si=N-Einheit von 2 verknüpft ist (vgl. [6]).
- [6] N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) 381.

1,4-Photocycloaddition von α -Morpholinoacrylonitril an 1-Acynaphthaline**

Von Dietrich Döpp*, Carl Krüger, Hamid Reza Memarian und Yi-Hung Tsay

Professor Hans Musso zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Studien zur Cycloaddition capto-dativ^[1] substituierter Olefine fanden wir, daß α -Morpholinoacrylonitril 2^[2] glatt an elektronisch angeregte 1-Acynaphthaline 1 unter Bildung von 1-Acyl-9-morpholino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitrilen 3 addiert wird (Tabelle 1).

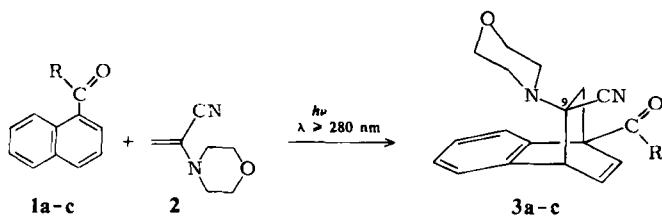


Tabelle 1. Photocycloaddition von 2 an 1 zu 3. t = Belichtungszeit. Bedingungen siehe [7]. Die Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes 1.

R	Lösungsmittel	t [h]	Umsatz von 1 [%]	3 Ausb. [%]	Fp [°C]
a H	Benzol	48	29	59	138
b CH ₃	Cyclohexan	2	26	68	159
	Benzol	2	25	72	
	Acetonitril	2	26	70	
	Methanol	2	28	55	
c C ₆ H ₅	Cyclohexan	5	4	66	154

Dies ist insofern bemerkenswert, als lichtinduzierte Cycloadditionen von Alkenen an das Naphthalingerüst bisher (mit einer Ausnahme^[3]) nicht von Acylnaphthalinen, sondern vor allem von Naphthalin^[4], von 1- und 2-Naphthonitril^[5] sowie von Naphthylmethylethern^[6] bekannt geworden sind. Sowohl 1,2- als auch 1,4-Addition werden beobachtet^[4], und bei den Additionen an Naphthonitrile sprechen alle Ergebnisse für einen Verlauf über intermediäre Singulett-Exciplexe^[5].

Äquimolare Mengen 1a-c und 2 wurden bis zu den angegebenen Umsätzen belichtet (Tabelle 1)^[7]; die Ausbeuten an thermolabilem, nicht verlustfrei umkristallisiertem Produkt 3 sind auf das umgesetztes (d. h. nicht zurückgewonnene) Ausgangsmaterial 1 bezogen. Die Photoaddi-

[*] Prof. Dr. D. Döpp, Dipl.-Chem. H. R. Memarian
Fachgebiet Organische Chemie der Universität
Postfach 101629, D-4100 Duisburg 1

Prof. Dr. C. Krüger, Dr. Y.-H. Tsay
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

tion von 2 an 1-Acetonaphthon 1b in Cyclohexan gestaltet sich besonders einfach, da das Produkt 3b^[8] bereits bei kleinen Umsätzen während der Belichtung ziemlich rein ausfällt. Weder die Mutterlaugen noch die rohen Fällungen des Produkts zeigten im ¹H-NMR-Spektrum die Anwesenheit irgendwelcher Nebenprodukte.

Die beobachteten Lösungsmittelleffekte sind nicht erheblich. Die Verwendung von Methanol vermag den Umsatz nur geringfügig zu steigern. In diesem Lösungsmittel lässt sich maximal eine Quantenausbeute $\Phi = 0.02$ für den Verbrauch von 2 ab. Tetramethyl-3,4-dihydro-diazet-dioxid^[9] verhindert die Addition. Dies legt eine Beteiligung von triplattangeregtem 1b nahe. Die Auftragung von Φ^{-1} gegen $[2]^{-1}$ gibt eine Gerade und lässt somit auf eine bimolekulare Wechselwirkung zwischen elektronenangeregtem 1b und 2 schließen. Die Geschwindigkeitskonstante für die Lösung von triplattangeregtem 1b durch 2 wurde zu $k = 1.8 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt^[10].

Die endo-Stellung der Morphinoligruppe wurde für 3b durch Röntgen-Strukturanalyse bewiesen^[11] (Abb. 1). Auffallend sind die deutlich verlängerten Bindungen zwischen C1 und C10, C4 und C9 sowie zwischen C9 und C10. Für 3a und 3c wird die gleiche Konfiguration angenommen.

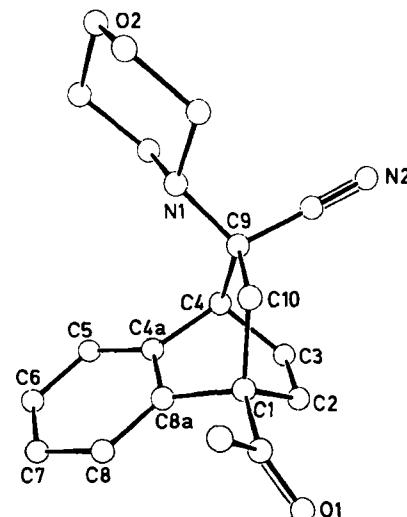
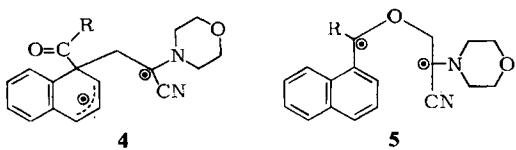


Abb. 1. Molekülstruktur von *rel*-(1S,4S,9S)-1-Acetyl-9-morpholino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitrile 3b im Kristall. Wichtige Bindungs-längen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1-C10 1.572(3), C4-C9 1.575(3), C9-C10 1.567(3), C1-C2 1.520(3), C2-C3 1.320(3), C3-C4 1.515(3), C4-C4a 1.520(3), C4a-C8a 1.396(3), C1-C8a 1.531(3); C9-C4-C4a 107.0(1), C9-C4-C3 105.4(2), C3-C4-C4a 108.0(2), N1-C9-C4 113.3(1), N1-C9-C10 109.5(1), N1-C9-CN 110.9(1), C4-C9-C10 107.4(1), C4-C9-CN 106.5(1), C10-C9-CN 109.1(2), C1-C10-C9 110.6(1), C10-C1-C8a 105.1(2), C10-C1-C2 106.2(2), C10-C1-CO 112.5(2), C8a-C1-C2 106.7(2), C8a-C1-CO 112.6(2), C2-C1-CO 113.1(2), C1-C8a-C4a 112.8(2), C4-C4a-C8a 113.3(2), C4-C3-C2 114.7(2), C1-C2-C3 114.9(2).

Bei 50°C in Chloroform zerfällt 3b mit einer Halbwertszeit von 6 d in die Edukte 1b und 2.

Obwohl 1-Acynaphthaline die Paterno-Büchi-Reaktion eingehen können^[12a], wurde die Bildung von Oxetanen mit 2 nicht beobachtet. Dies und der Befund, daß 1a-c jeweils nur ein einziges Photoaddukt mit 2 bilden, sowie die bevorzugte endo-Orientierung der Morphinoligruppe, wie sie für 3b bewiesen wurde, machen das intermediäre Auftreten von (an einem Terminus capto-dativ stabilisierten^[11]) Diradikalen 4, 5 nicht wahrscheinlich, schließen es aber auch nicht rigoros aus.

Offenbar kommt es bei der hier beschriebenen Photocycloaddition weniger auf die radikalstabilisierenden Eigen-



schaften an, die dem capto-dativ-substituierten Terminus in **2** nach [1] zuzuschreiben sind, als auf die Fähigkeit von **2** zur Komplexbildung. Immerhin steht **2** mit seinem ersten Ionisierungspotential von 8.68 eV^[13a] einem Enamin wie Cyclopentenylmorpholin (7.60 eV^[13b]) näher als einem α,β -ungesättigten Nitril (Acrylonitril: 10.91 eV^[13c]). Ein (Triplet)-Exciplex, in dem das einsame Elektronenpaar der Morpholinogruppe oder der gesamte Enaminteil von **2** über dem π -Gerüst von **1a–c** zu liegen kommt, ist daher vorstellbar.

2-Acetonaphthon gibt mit **2** kein Photoaddukt, auch keine Oxetane^[12b], sondern es entsteht ein Dimer von **2** in geringer Ausbeute. An **1a, b** sowie an 2-Naphthaldehyd kann auch das capto-dativ substituierte Olefin α -tert-Butylthioacrylonitril lichtinduziert addiert werden^[14].

Eingegangen am 7. August,
veränderte Fassung am 26. September 1985 [Z 1420]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 66-77-3 / **1b:** 941-98-0 / **1c:** 642-29-5 / **2:** 5807-03-4 / **3a:** 99033-58-6 / **3b:** 99033-59-7 / **3c:** 99033-60-0 / 2-Naphthaldehyd: 66-99-9 / α -tert-Butylthioacrylonitril: 72314-64-8.

- [1] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, L. Stella, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 148.
- [2] S. C. Temin, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 1714.
- [3] D. R. Arnold, L. B. Gillis, E. B. Whipple, *Chem. Commun.* 1969, 918, beschreiben eine sehr langsame und in schlechter Ausbeute verlaufende 1,4-Photoaddition von Methylcinnamat an 2-Acetonaphthon.
- [4] N. C. Yang, J. Libman, M. F. Savitzky, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 9226; N. C. Yang, J. Libman, *ibid.* **94** (1972) 9228; R. M. Bowman, J. J. McCullough, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 948; H.-D. Scharf, H. Leisman, W. Erb, *Pure Appl. Chem.* **41** (1975) 581.
- [5] Siehe z.B.: J. J. McCullough, W. K. MacInnis, C. J. L. Lock, R. Faggiani, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4644 und zahlreiche frühere Arbeiten; C. Pac, K. Mizuno, H. Sakurai, *Nippon Kagaku Kaishi* **1984**, 110 und frühere Arbeiten.
- [6] W. H. F. Sasse, P. J. Collin, D. B. Roberts, G. Sugowdz, *Aust. J. Chem.* **24** (1971) 2339, 2151; T. Teitei, D. Wells, *ibid.* **28** (1975) 571; T. R. Chamberlain, J. J. McCullough, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 2578.
- [7] 100 mL, jeweils 0.1 M an **1** und **2**, Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 Original Hanau, Duran-Tauchschacht ($\lambda > 280$ nm, nur **1** wird angeregt), Ar- oder N₂-Spülung.
- [8] **3b:** IR (KBr): $\nu = 2230$ (CN), 1705 (C=O). – 80 MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): AB ($\delta_A = 1.92$, $\delta_B = 2.21$, $J_{AB} = 12.6$ Hz, 10-CH₂), ABX ($\delta_A = 6.94$ (2-H), $\delta_B = 6.76$ (3-H), $\delta_X = 4.46$ (4-H), $J_{AX} = 7.8$ Hz, $J_{BX} = 1.3$ Hz, $J_{AB} = 6.0$ Hz), 2.54 (s, COCH₃), Multiplets bei 2.39–2.92 (4H), 3.4–3.7 (4H) und 6.9–7.4 (4H). – UV (CH₂CN): $\lambda(\varepsilon) = 284$ (29), 260 (227), 254 (200).
- [9] P. Singh, D. G. B. Boocock, E. F. Ullmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3935. $E_T = 35$ kcal/mol, siehe dazu Zitat 9 in: C. M. Lok, M. E. den Boer, J. Cornelissen, E. Havinga, *Tetrahedron* **29** (1973) 867.
- [10] Wir danken Dr. H. Görner, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr, für diese Messungen.
- [11] **3b:** $a = 8.5817(6)$, $b = 19.287(1)$, $c = 9.8179(5)$ Å, $\beta = 105.766(3)^\circ$, $V = 1563.87$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.31$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu = 6.47$ cm⁻¹; Raumgruppe P2₁/c, Gesamtzahl der Reflexe 3056, beobachtete Reflexe 2161, verfeinerte Parameter 288, $R = 0.040$, $R_w = 0.044$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51533, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] a) R. R. Sauers, A. D. Rousseau, B. Byrne, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4947; b) N. C. Yang, *ibid.* **99** (1977) 3163 und frühere Arbeiten.
- [13] a) D. Döpp, J. Walter, *Heterocycles* **20** (1983) 1055; b) L. N. Domel-Smith, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1981; c) K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, Jr., R. W. Strozier, J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 7287; R. Sustmann, R. Trill, *Angew. Chem.* **84** (1972) 887; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 838.
- [14] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen. Die spektroskopischen Befunde stützen die angenommenen Strukturen.

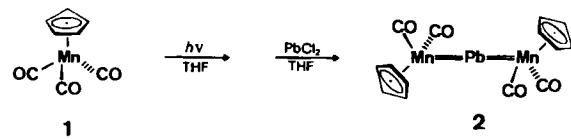
Mehrachbindungen zwischen „nacktem“ Blei und Übergangsmetallen – ein erstes Beispiel**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Heinz-Josef Kneuper und Eberhardt Herdtweck

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Methoden für den gezielten Aufbau von Komplexen mit Mehrachbindungen zwischen Übergangsmetallen schienen noch vor kurzem weiter entwickelt zu sein als jene für die Synthese analoger Verbindungen zwischen Nebengruppen- und substituentenfreien („nackten“) Hauptgruppenelementen; dies galt vor allem für Verbindungen mit den elektropositiveren Elementen der vierten bis sechsten Hauptgruppe^[1]. Nach den richtungweisenden Untersuchungen von Huttner et al., Weiss et al., Herberhold et al. und Legzdins et al.^[1,2] war zu erwarten, daß diese Verbindungsklasse eine hohe Bildungstendenz, aber auch eine große Reaktionsvielfalt aufweist^[1,3]. In Brückenposition substituentenfrei und über Mehrachbindungen an Organometall-Fragmente gebunden kennt man heute die Elemente Germanium, Zinn, Arsen, Antimon, Schwefel, Selen und Tellur (Koordinationszahlen zwei und drei mit linearer, gewinkeltem bzw. trigonal-planarem Gerüst). Uns gelang jetzt erstmals die Synthese eines M=Pb=M-Systems.

Ist für die Verknüpfung von substituentenfreien Germaniatomaten mit Organometall-Fragmenten die Hydrid-Route geeignet^[1,3b,3d], so versagte diese Strategie wegen der Instabilität des binären Hydrids beim Homologen Blei. Eine aussichtsreichere Vorstufe war PbCl₂, auch wenn es eventuell in Gegenwart von Organometall-Komplexen nicht vollständig zum substituentenfreien Hauptgruppenliganden abgebaut wird. Wir setzten daher den aus **1** leicht erhältlichen, substitutionslabilen Solvens-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{thf})]$ (thf=Tetrahydrofuran) mit Blei(II)-chlorid um. Dabei erhielten wir nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts (Silicagel, +15°C) in ca. 20% Ausbeute^[4] den Mn₂Pb-Komplex **2**, eine in Lö-



sung vergleichsweise licht- und sauerstoffempfindliche, kristallin aber an Luft kurzzeitig bis ca. 130°C haltbare, tiefrotbraune Verbindung. Verlässliche reaktionsmechanistische Aussagen zur Bildungsweise von **2** sind noch nicht möglich, zumal die Reaktion unter Abscheidung beträchtlicher Mengen von feinstverteiltem Blei verläuft. **2** entsteht nicht bei Umsetzung der Organometall-Vorstufe mit elementarem Blei, selbst wenn man dieses durch Hochleistungs-Ultrenschalldispersion^[5] in eine reaktive Form überführt. Möglicherweise bilden sich im ersten Schritt Dichlorplumbandyl-Komplexe; im Falle von Germanium(II)-chlorid sind die ein- und zweikernigen Dichlorgermanium(II)-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{GeCl}_2)]$ (als Solvens-Addukt) bzw. $[(\mu\text{-GeCl}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (sol-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Mehrachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 22. Mitteilung: W. A. Herrmann, E. Voss, U. Küsthadt, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **295** (1985) C37