

**Zur Photoreaktion 4-halogenierter 1-Acylnaphthaline
mit α -Cyanenaminen**

**Von der
Fakultät für Naturwissenschaften
der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines**

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Monika Schmidt

aus Duisburg

Duisburg 2002

Erster Referent: Prof. Dr. D. Döpp

Zweiter Referent: Prof. Dr. M. Tausch

Datum der mündlichen Prüfung: 13. November 2002

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Februar 1995 bis September 2002 im Fachgebiet Organische Chemie der Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Döpp.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. D. Döpp danke ich für die Überlassung des interessanten Themas und seine stete Gesprächsbereitschaft inklusive wertvoller Ratschläge und Anregungen.

Herrn Prof. Dr. M. Tausch danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. G. Henkel für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn M. Zähres und Herrn J. Gündel-Graber für die Aufnahme der NMR-Spektren, bei Herrn W. van Hoof für die Messung der Massenspektren, bei Frau R. Brülls für die Anfertigung der Elementaranalysen und bei Frau A. Kleinböling für die Messung von UV-Spektren bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Grabbo, "dem guten Geist der OC". Seine handwerkliche Unterstützung und seine ständigen Aufmunterungen haben mir die Arbeit um einiges leichter gemacht.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern des Fachgebietes Organische Chemie für das gute Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Meinen Eltern
und Geli

Inhaltsverzeichnis

1	<u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
2	Theorie	4
2.1.	<u>Photochemie der Arylhalogenide (allgemeiner Überblick)</u>	4
2.1.1.	<u>Allgemeiner Überblick über Arylchloride, -bromide und iodide</u>	4
2.1.2.	<u>Allgemeiner Überblick über Arylfluoride</u>	11
2.2.	<u>Wichtige Reaktionsmechanismen in der Photochemie der Arylhalogenide</u>	11
2.2.1.	<u>Energietransfer und homolytischer Bindungsbruch</u>	11
2.2.2.	<u>Elektronentransfer und Radikalanionen-Zerfall</u>	12
2.2.3.	<u>Elektronenreorganisation zu einem electrocyclisierten Intermediat mit nachfolgendem HX Verlust</u>	17
2.3.	<u>Photoreaktionen einfach und mehrfach chlorierter Naphthaline und höherer Aromaten</u>	18
2.4.	<u>Photoreaktionen einfach und mehrfach bromierter und iodierter Naphthaline und höherer Aromaten</u>	23
2.5.	<u>Photoreaktionen fluorierter Naphthaline</u>	25
2.6.	<u>Schweratomeffekt</u>	26
2.7.	<u>Nichthalogenierte 1-Acylnaphthaline</u>	27
2.8.	<u>Olefine</u>	29
2.8.1.	<u>Captodative Olefine</u>	29
2.8.2.	<u>Elektronendonator-Eigenschaft einiger Olefine</u>	29
3	<u>Ergebnisse und Diskussion</u>	32
3.1.	<u>Darstellung der halogenierten 1-Acetonaphthone (5)</u>	32

3.2. Darstellung der halogenierten Methyl-1-naphthoate (6)	32
3.3. Photoreaktionen der halogenierten 1-Acetonaphthone (5A und 5B)	33
3.3.1. Photoreaktion von 4-Chlor-1-acetonaphthon (5A) mit 2-Morpholinopropennitril (MPN, 2a)	33
3.3.2. Photoreaktion von 4-Chlor-1-acetonaphthon (5A) mit 2-(1-Piperidyl)-propennitril (PipPN, 2b)	49
3.3.3. Photoreaktionen von 4-Brom-1-acetonaphthon (5B) mit 2-Morpholinopropen-nitril (MPN, 2a)	59
3.3.4. Photoreaktionen von 4-Brom-1-acetonaphthon (5B) mit 2-(Dimethylamino)-propennitril (2j)	66
3.4. Photoreaktionen der halogenierten Methyl-1-naphthoate (6A und 6B)	68
3.4.1. Photoreaktion von 4-Chlor-1-naphthoesäuremethylester (6A) mit 2-Morpholino-propennitril (MPN, 2a)	69
3.4.2. Photoreaktion von 4-Brom-1-naphthoesäuremethylester (6B) mit 2-Morpholino-propennitril (2a)	81
4 Zusammenfassung	85
5 Experimenteller Teil	87
5.1. Analysen- und Trennmethoden	87
5.2. Ausgangssubstanzen	89
5.2.1. Käufliche Reagenzien	89
5.2.2. Darstellung der Naphthalinderivate	93
5.2.2.1. 4-Chlor-1-acetonaphthon (5A)	93
5.2.2.2. 4-Brom-1-acetonaphthon (5B)	94
5.2.2.3. 4-Chlor-1-naphthoesäure	96

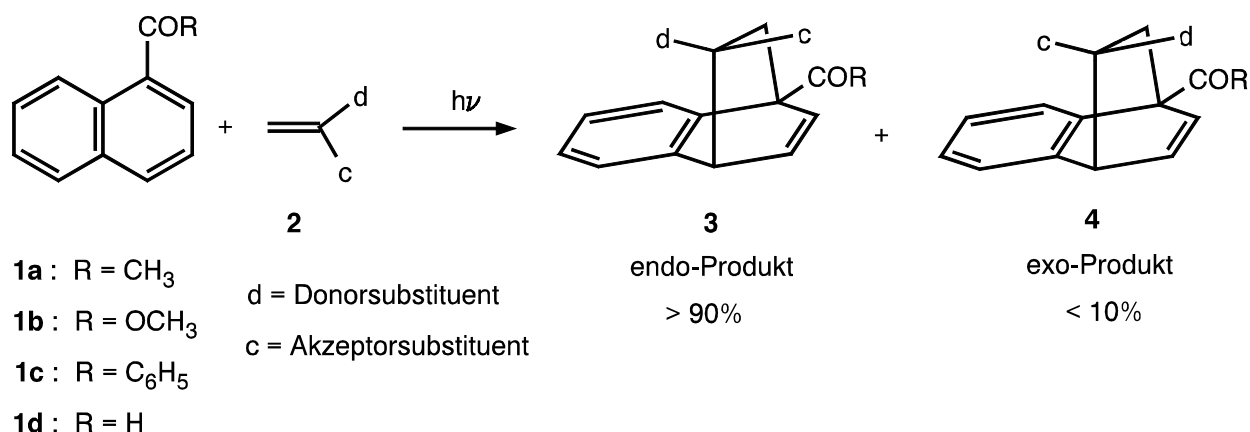
5.2.2.4. 4-Brom-1-naphthoesäure	96
5.2.2.5. 4-Chlor-1-naphthoesäuremethylester (6A)	97
5.2.2.6. 4-Brom-1-naphthoesäuremethylester (6B)	98
5.2.3. Darstellung der c,d-Olefine	99
5.2.3.1. 2-Morpholinopropennitril (MPN, 2a)	99
5.2.3.2. 2-(1-PiperidinyI)-propennitril (PipPN, 2b)	100
5.2.3.3. 2-(Dimethylamino)-propennitril (2j)	101
5.3. Photoreaktionen	102
5.3.1. Allgemeine Durchführung der Photoreaktionen	102
5.3.2. Photoreaktion von 4-Chlor-1-acetonaphthon (5A)	103
5.3.2.1. Belichtung ohne Olefin in Cyclohexan	103
5.3.2.2. Reaktion mit 2-Morpholinopropennitril (2a) in Cyclohexan	103
5.3.2.3. Reaktion mit 2-Morpholinopropennitril (2a) in Benzol	109
5.3.2.4. Reaktion mit 2-(1-Piperidyl)-propennitril (PipPN, 2b) in Cyclohexan	109
5.3.2.5. Reaktion mit 2-(1-Piperidyl)-propennitril (PipPN, 2b) in Benzol	116
5.3.3. Photoreaktionen von 4-Brom-1-acetonaphthon (5B)	116
5.3.3.1. Belichtung ohne Olefin in Cyclohexan	116
5.3.3.2. Reaktion mit 2-Morpholinopropennitril (2a) in Cyclohexan	116
5.3.3.3. Reaktion mit 2-Morpholinopropennitril (2a) in Benzol	118
5.3.3.4. Reaktion mit 2-(Dimethylamino)-propennitril (2j) in Cyclohexan	121
5.3.4. Photoreaktion von 4-Chlor-1-naphthoesäuremethylester (6A)	123
5.3.4.1. Belichtung ohne Olefin in Cyclohexan	123
5.3.4.2. Reaktion mit 2-Morpholinopropennitril (2a) in Cyclohexan	123
5.3.4.3. Reaktion mit 2-Morpholinopropennitril in Benzol	129
5.3.5. Photoreaktion von 4-Brom-1-naphthoesäuremethylester (6B)	129

5.3.5.1. Belichtung ohne Olefin in Cyclohexan	129
5.3.5.2. Reaktion mit 2-Morpholinpropennitril (2a) in Cyclohexan	129
5.3.5.3. Reaktion mit 2-Morpholinpropennitril (2a) in Benzol	130
6 Literatur	133
7 Anhang	137
7.1. Produktübersichten	137
7.2. Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von (E)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-morpholinpropennitril (30a) C₁₉H₁₈N₂O₂	139

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Photocycloadditionen von Olefinen an aromatische Systeme sind nunmehr seit einigen Jahrzehnten Gegenstand intensiver Untersuchungen [1-4].

Nicht nur wegen der guten Handhabbarkeit, sondern auch wegen der noch sehr überschaubaren Anzahl an Kernen erfreuen sich Naphthalin und seine Derivate als Studienobjekt großer Beliebtheit. Besonders gut untersucht sind in diesem Zusammenhang Reaktionen von elektronisch angeregten Acylnaphthalinen mit captodativ substituierten Olefinen [5-7], wie beispielsweise 2-Morpholinopropennitril (MPN, **2a**), 2-(tert-Butylthio)propennitril (BPN, **2j**) und 2-Thiomorpholinopropennitril (**2h**) [8-11]. Es konnte gezeigt werden, daß diese Additionsreaktionen regio- und weitgehend stereoselektiv die 1,4-Cycloaddukte vom Typ **3** mit *syn*-Orientierung des Donorsubstituenten zum benzoiden Ring ergeben [8b].

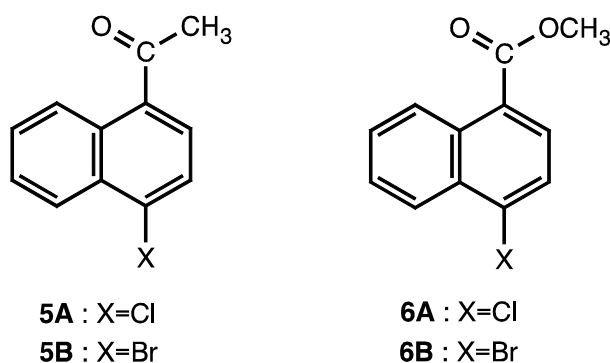


Nebenreaktionen, wie die Bildung von Cyclobutanen über eine [2+2]-Addition oder die Bildung von Oxetanen (Paterno-Büchi-Reaktion) konnten nur in geringem Maße nachgewiesen werden. Neben einigen Chinolinderivaten [12] zeigt lediglich 1-Acetonaphthon (**1a**) mit den c,d-Olefinen 2-Morpholinopropennitril (MPN, **2a**), 2-(1-Pyrrolidinyl)propennitril (PPN, **2c**) und 2-(1-Hexamethylenimino)-propennitril (HexPN, **2i**) zusätzlich die Bildung des 1,2-Cycloadduktes mit *anti*-Orientierung des Donorsubstituenten zum Naphthalingerüst [8, 11, 13, 14]. Durch Löschversuche mit einem Triplettlöcher konnte sowohl beim 1-Acetonaphthon, als auch beim Methyl-1-naphthoat ein tiefliegendes Triplett als reagierender Zustand identifiziert werden [8, 9].

Im Rahmen dieser Arbeit sollen nun die bisher gewonnenen Erkenntnisse über die Reaktionen von Acylnaphthalinen auf *para*-halogenierte Acylnaphthaline angewendet und erweitert werden, da über das photochemische Verhalten dieser Substanzklasse bisher nur wenig bekannt ist. Aufgrund der vielseitigen Verwendbarkeit von substituierten Arylhalogeniden, wie zum Beispiel im Bereich der Pestizide oder der elektrischen Isolatoren, aber auch wegen ihrer oftmals großen Probleme in Bezug auf ihre Umweltverträglichkeit, ist eine genauere Untersuchung von Interesse. Lange Zeit waren Wissenschaftler der Meinung, daß die Natur keine halogenierten organischen Verbindungen hervorbringen würde. Heute weiß man, daß von den jährlich ca. 2500 Naturstoffen, deren Strukturen aufgeklärt werden, ca. 1.5 Prozent Chlor und andere Halogene enthalten und 1.5 Prozent ausschließlich bromhaltig sind [15]. Im Bereich der Wirkstoffchemie konnte gezeigt werden, daß die Einführung eines oder mehrerer Chloratome an ganz bestimmte Stellen des Moleküls (und nur dort) in den meisten Fällen zu einer starken Steigerung der Wirkung führt [16, 17]. Ein gutes Beispiel dafür sind handelsübliche Antibiotika wie Chlorotricin oder Aureomycin und das erste synthetisch hergestellte Breitband-Antibiotikum Chloramphenicol.

Die Reaktionsvielfalt der Arylhalogenide ist aufgrund ihrer Halogensubstituenten um einiges größer als die ihrer unhalogenierten Verwandten. So ist zum Beispiel die Photohomolyse der Halogen-Kohlenstoff-Bindung eine nützliche Quelle zur Erzeugung von Arylradikalen, die in Cyclisierungen zur Synthese zahlreicher Alkaloide Verwendung finden.

Ein besonders interessanter Aspekt bei der Verwendung von halogenierten, insbesondere bromierten und iodierten, Substanzen des Typs **5** und **6** ist der Einfluß der Halogensubstituenten als Schweratome auf die Reaktivität der Acylnaphthaline.



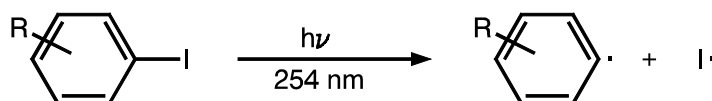
Ein Ziel dieser Arbeit ist daher die Synthese *para*-halogenerter Acylnaphthaline des Typs **5** und **6** und deren photoinduzierte Umsetzung mit ausgewählten Olefinen. Desweiteren soll durch den direkten Vergleich mit nicht halogenierten Acylnaphthalinen ein möglicher Schweratomeffekt der Halogensubstituenten untersucht werden.

2 Theorie

2.1. Photochemie der Arylhalogenide (allgemeiner Überblick)

2.1.1. Allgemeiner Überblick über Arylchloride, -bromide und iodide

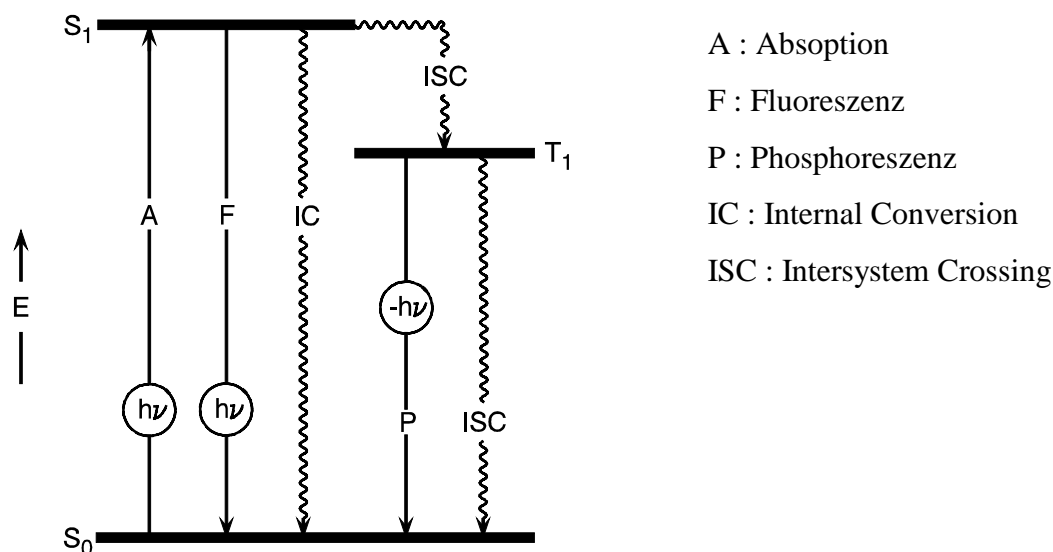
Die Chemie der Arylhalogenide wird weitestgehend von der Kohlenstoff-Halogen Bindung bestimmt. Folglich geht es hierbei im wesentlichen um Substitutionsreaktionen. Belichtung im Wellenlängenbereich um 254 nm führt für gewöhnlich zu einer homolytischen Spaltung der Kohlenstoff-Halogen Bindung und erzeugt somit Arylradikale und Halogenatome. Eines der ältesten Beispiele in diesem Zusammenhang ist die photochemisch induzierte Spaltung von Iodbenzol, die nun schon seit mehr als 35 Jahren bekannt ist [18, 19, 20].



Auch Brombenzol [21, 22,] und Chlorbenzol reagieren photochemisch nach diesem Muster [23]. Allerdings gibt es trotz dieser Gemeinsamkeit signifikante Unterschiede zwischen den Chlorbenzolderivaten und deren Brom- und Iodbenzolanaloga. Die Bindungsdissoziationsenergie der Chlorverbindungen liegt deutlich höher und übersteigt sogar das Energieniveau des ersten angeregten Triplett-Zustandes. Im Falle von Iod- und Bromaromaten haben ESR spektroskopische Studien an Radikal-Anionen gezeigt, daß das niedrigste antibindende Orbital für die Kohlenstoff-Halogen Bindung das σ^* -Orbital ist [24], Chlorbenzol dagegen besitzt kein tiefliegendes C-Cl σ^* -Orbital.

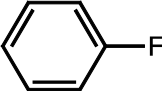
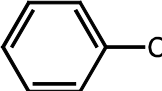
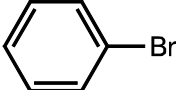
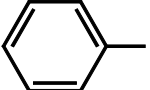
Die Frage, ob nun der angeregte Singulettzustand oder der Triplettzustand oder vielleicht sogar beide für die Reaktion verantwortlich sind, hat die Wissenschaftler lange beschäftigt. Um eine Antwort auf diese Frage zu finden, müssen zwei Fakten stets berücksichtigt werden. Zum einen ist das die Stärke der Kohlenstoff-Halogen Bindung (siehe Tabelle 2.1) und zum anderen die Tatsache, das Halogensubstituenten die Tendenz zu intersystem crossing (Schweratom-Effekt, siehe Kapitel 2.6) verstärken. Dies geschieht sowohl vom angeregten Singulettzustand zum Triplettzustand, als auch vom Triplettzustand in den Singulett Grundzustand.

Abbildung 2.1 : Jablonski-Diagramm



Bunce et al. [25] konnten insbesondere für Chlorbenzol und andere Chloraromaten mit Hilfe von Sensibilisierung und Löschexperimenten zeigen, daß die Spaltung der Kohlenstoff-Chlor Bindung mit großer Wahrscheinlichkeit über einen angeregten Triplettzustand (π,π^*) verläuft und daß die Quantenausbeute ϕ_r für die Dechlorierung mit 0.54 recht hoch liegt. Mit etwa 85 kcal mol⁻¹ (356 kJ mol⁻¹) liegt die Triplettenergie der meisten Chloraromaten, wie schon erwähnt, aber unter der Dissoziationsenergie der Aryl-Chlor Bindung (siehe Tabelle 2.1), was zu der Frage führt, wie diese Energiedifferenz überbrückt wird. Bisher konnte dafür keine vollständig befriedigende Antwort gefunden werden. Es wurde sogar die Möglichkeit diskutiert, daß der Wert für die Bindungsdissoziationsenergie der Kohlenstoff-Chlor-Bindung vielleicht nicht korrekt sei [26]. Während Iod als I^\bullet und Brom als Br^\bullet in einer echten homolytischen Dissoziation abgespalten werden, könnte bei der Spaltung von Ar-Cl auch ein Wechsel im Mechanismus vorliegen. Sollte Chlor etwa als Cl^- abgespalten werden, so ließe sich die Dissoziationsenergie $Ar-Cl \rightarrow Ar^\bullet + Cl^\bullet$ ohnehin nicht zum Bezugspunkt machen.

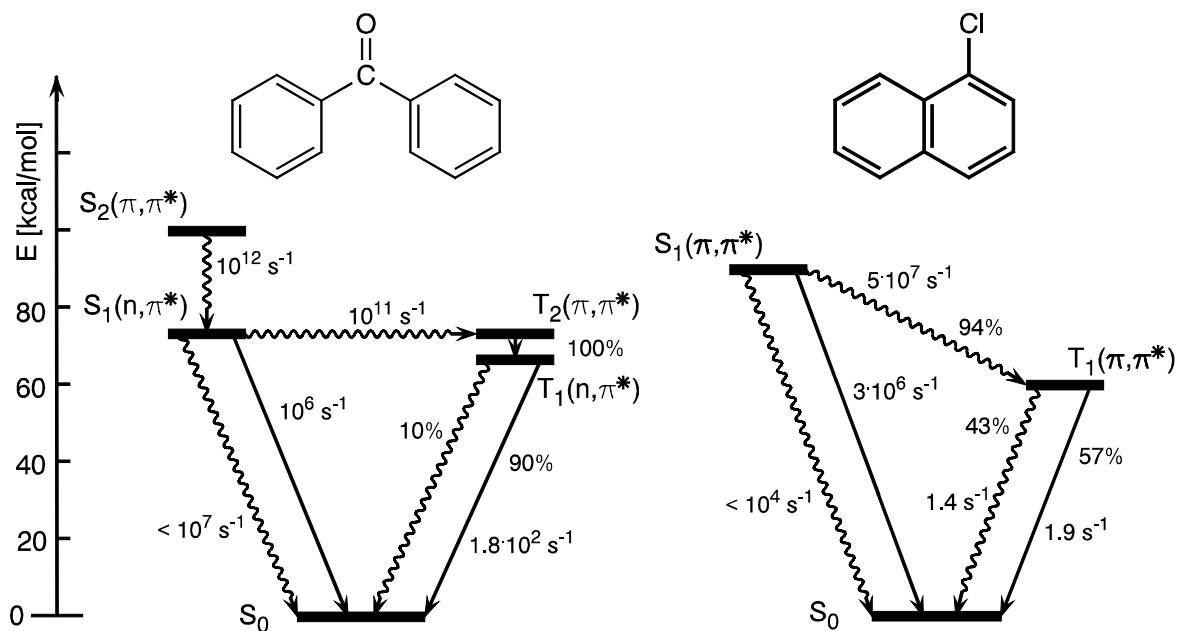
Tabelle 2.1 : Bindungsdissoziationsenergien einiger Kohlenstoff-Halogen Bindungen in kcal mol⁻¹ (kJ mol⁻¹) [27].

	D(C-X)		D(C-X)
	123.9 (518.4)		94.5 (395.4)
	79.2 (331.4)		64.4 (269.4)
CH ₃ CH ₂ - Cl	80.8	CH ₃ CH ₂ - Br	67.6
CH ₃ CH ₂ - I	53.2		

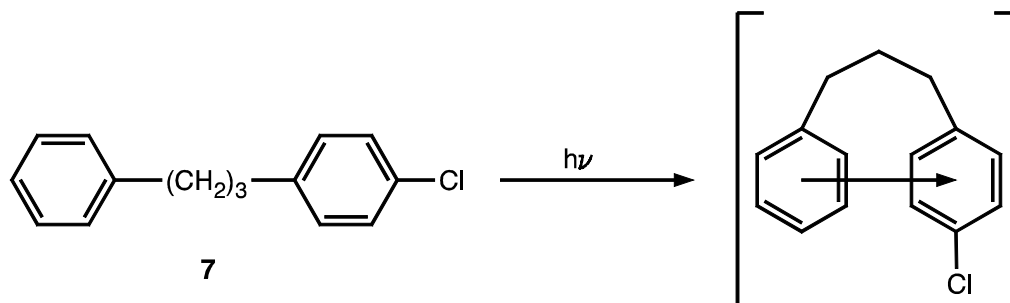
Eine Vielzahl von substituierten Chlorbenzolen, wie zum Beispiel 4-Chloranilin oder 2- und 4-Chlorbenzonnitril reagieren bei Belichtung in Benzol mit Homolyse [28, 29]. Interessanterweise zeigen dagegen aber die Carbonylderivate 4-Chloracetophenon und 4-Chlorbenzophenon nur sehr geringe Photoreaktivität und das obwohl ihre Triplettausbeute nahezu quantitativ ist. Ein Grund hierfür könnte die Tatsache sein, daß der erste angeregte Triplettzustand dieser Verbindungen eher mit einem n,π^* als mit einem π,π^* oder σ,σ^* Übergang in Zusammenhang gebracht wird.

Allerdings gibt es durchaus auch Hinweise darauf, daß der erste angeregte Singulettzustand zumindest teilweise auch für die Homolyse der Chlor-Kohlenstoff-Bindung bei Arylchloriden verantwortlich ist [28, 30].

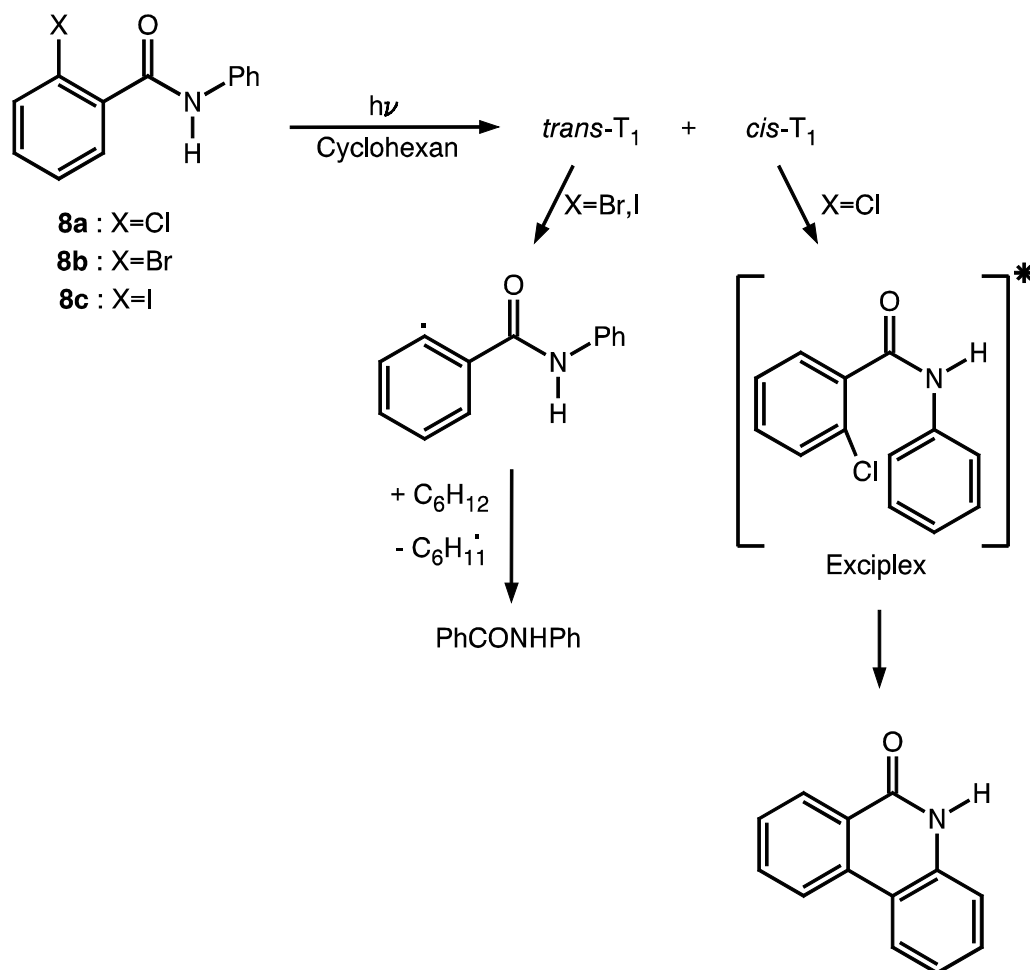
Abbildung 2.2 : Jablonski Diagramme von Benzophenon und 1-Chlornaphthalin.



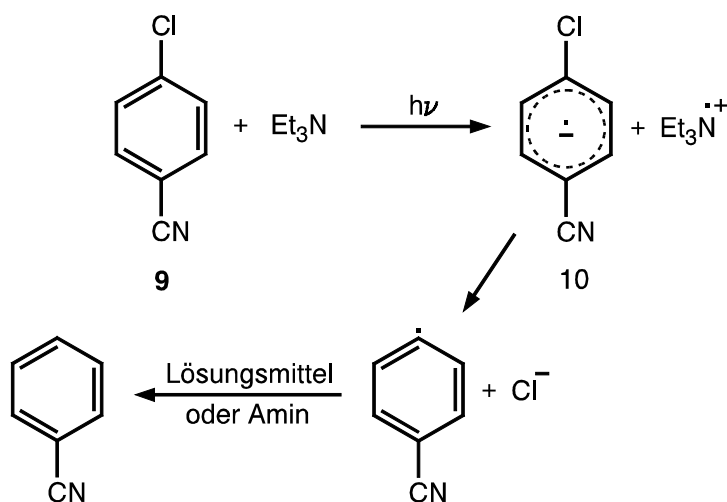
Was den genauen Mechanismus der Abspaltung von Halogenen angeht, so muß von Substanz zu Substanz abgewogen werden, welche Konkurrenzreaktionen und Mechanismen in Betracht kommen. So haben zum Beispiel *Bunce* und *Ravanel* festgestellt, daß bei 1-Chlorphenyl-3-phenylpropan (**7**) die photochemische Dechlorierung in Benzol nur sehr ineffektiv verläuft; und das obwohl Benzol als Sensibilisator für die Homolyse von Chlorbenzol fungiert. Als Grund hierfür stellte sich die Bildung eines intramolekularen Exciplexes aus beiden Arylgruppen des Moleküls heraus. In diesem Fall führt die Bildung des Exciplex quasi in eine energetische Sackgasse und bremst somit die chemische Reaktion.



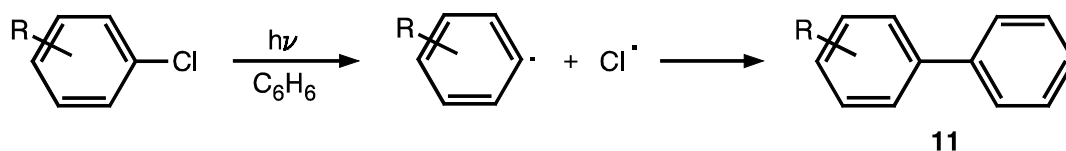
Die Bildung eines intramolekularen Exciplexes kann aber auch durchaus positive und wünschenswerte Folgen haben, wie das Beispiel der Verbindung (**8**) deutlich macht. Belichtung in Cyclohexan führt nur im Falle der Chlorverbindung (**8a**) über einen Exciplex zu einer Photocyclisierung. Für die Brom- und Iodanaloga (**8b**, **8c**) wird lediglich Dehalogenierung beobachtet [31]. Erklärt wird dies mit der Tatsache, daß die Dissoziationsenergie der Kohlenstoff-Brom bzw. Kohlenstoff-Iod-Bindung energetisch niedriger liegt als der erste angeregte Triplettzustand T_1 . Somit kann die Homolyse direkt aus dem Triplettzustand des *trans*-Konformers erfolgen, welches auch im Grundzustand das überwiegende Konformer darstellt. Für die Chlorverbindung (**8a**) ist das *trans*-Konformer unreaktiv, da die Dissoziationsenergie der Kohlenstoff-Chlor-Bindung energetisch höher liegt als T_1 . Die Verdrillung zu einem intramolekularen Exciplex kann in diesem Fall zu einem entscheidenden Energiegewinn beitragen und somit doch noch zur Homolyse der Kohlenstoff-Chlor-Bindung bzw. durch die geometrische Vorgabe zur Cyclisierung des Moleküls führen.



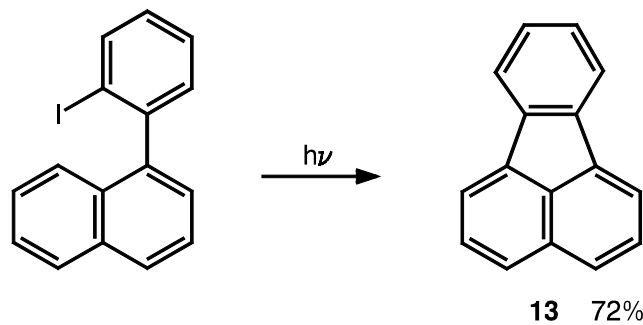
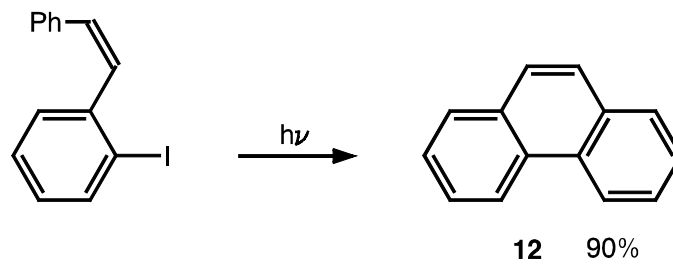
Natürlich gibt es auch Chlorbenzolderivate, die unter direkter Belichtung keine Dechlorierung vollziehen. Ein Beispiel hierfür ist die Belichtung von 4-Chlorbenzonnitril (**9**) in Methanol. Erst durch die Zugabe von Triethylamin wird über einen Elektronen-Transfer Mechanismus ein Radikal-Anion (**10**) gebildet, welches dann ein Chloridion verliert [32].



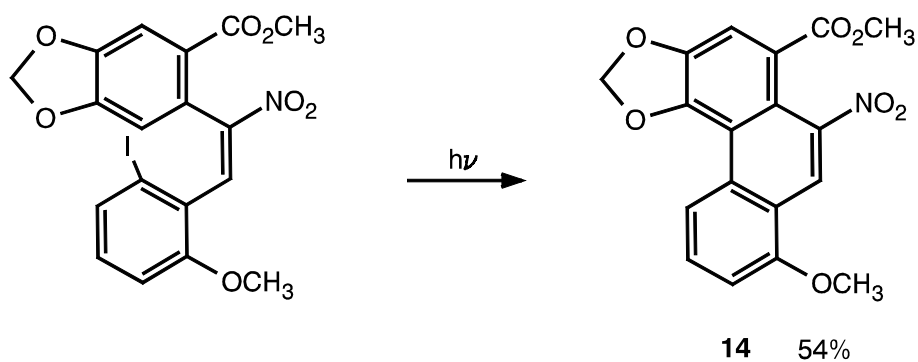
Nichtsdestotrotz ist die Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung für eine Vielzahl von Chlorbenzolderivaten eine recht effiziente Reaktion und wird somit gern zur Darstellung von beispielsweise Biphenylen (**11**) genutzt [28].



Ein noch weitaus größeres Potential für die Synthese haben aber die Cyclisierungsreaktionen als Folge der Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung. So können zum Beispiel in guten Ausbeuten Phenanthrene (**12**) oder Fluoranthrene (**13**) dargestellt werden, wobei im Gegensatz zur Synthese über Stilbene ein Oxidationsschritt nicht mehr notwendig ist [33, 34].



Auch für die Pharmazie sind solche Cyclisierungen *ortho*-iodsubstituierter Aromaten von großer Bedeutung, wie das Beispiel des Methylesters des Antitumormittels Aristolochiasäure (**14**) zeigt [33].



Für Arylfluoride ist die Homolyse der Halogen-Kohlenstoff-Bindung thermodynamisch unvorteilhaft und wird weder aus dem angeregten Singulett- noch aus dem Triplettzustand beobachtet [26].

2.1.2. Allgemeiner Überblick über Arylfluoride

Aufgrund der viel höheren Bindungsdissoziationsenergie der Kohlenstoff-Fluor-Bindung unterscheidet sich das chemische Verhalten der Arylfluoride deutlich von dem der anderen Haloaromaten. Ein homolytischer Bindungsbruch der Kohlenstoff-Fluor-Bindung und die sich daraus ergebenden Folgereaktionen spielen somit kaum eine Rolle.

Im Gegensatz zu Brom und Iod übt Fluor wegen seiner geringen Größe kaum sterischen Einfluß auf das C-Gerüst aus. Viel bedeutender ist der Einfluß aufgrund seiner elektronischen Beschaffenheit. Fluor ist das Element mit der größten Elektronegativität und bewirkt nicht nur einen starken σ -induktiven elektronenziehenden Effekt, sondern ist auch ein brauchbarer π -Elektronendonator für das Kohlenstoff- π -System.

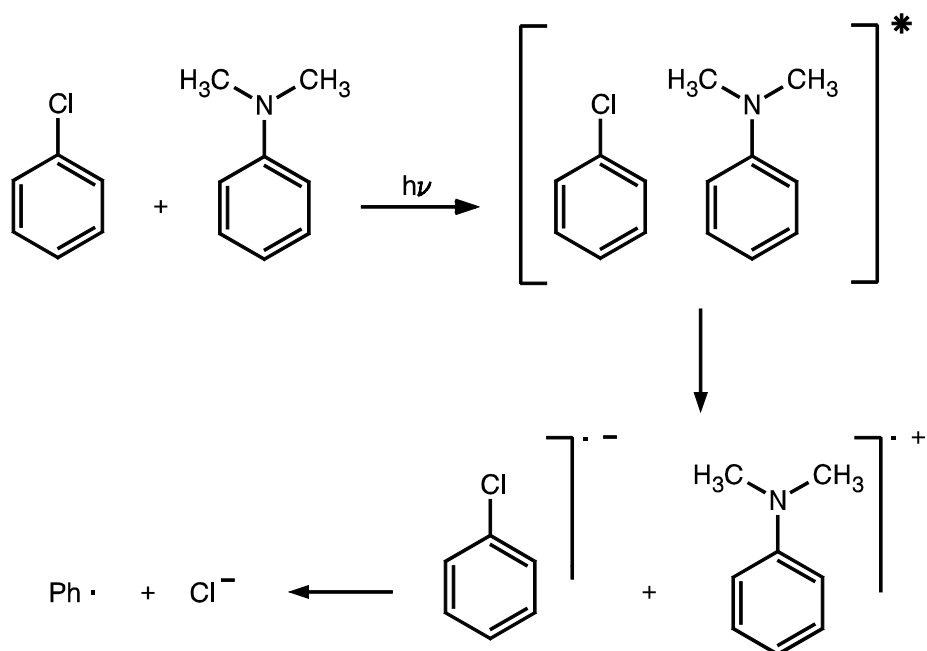
Wie die bereits erwähnten Arylhalogenide lassen sich auch fluorierte Aromaten und andere fluorierte Verbindungen sehr gut industriell nutzen. Allein der Bereich der Polytetrafluorethylene (PTFE, Teflon von DuPont) und ähnliche polyfluorierte Verbindungen stellen einen riesigen Industriezweig dar. Desweiteren finden sie Verwendung in Treibgasen für Aerosole, als Schmiermittel, in hydraulischen Flüssigkeiten, Isoliermitteln und Feuerlöschmitteln, oder auch als Imprägniermittel für Textilien, Leder und Papier, um nur einige Anwendungsgebiete zu nennen.

2.2. Wichtige Reaktionsmechanismen in der Photochemie der Arylhalogenide

2.2.1. Energietransfer und homolytischer Bindungsbruch

Energietransfer ist in der Photochemie ein sehr häufig vorkommender Prozeß. Allerdings läßt er sich in den meisten Fällen nur schlecht nachweisen.

Im Falle von Iodbenzol läßt sich im UV-Spektrum ein schwacher angeregter Zustand $n\sigma^*$ erkennen, der teilweise von einem deutlich stärkeren π,π^* -Übergang überdeckt wird. Es wird vermutet, daß die Anregung dieses n,σ^* -Zustandes oder eines σ,σ^* -Zustandes für die homolytische Spaltung bei aromatischen Iodverbindungen verantwortlich ist. Für Chlorbenzol käme



Auch aliphatische Amine sind in der Lage, einen solchen Bindungsbruch in Arylhalogeniden hervorzurufen. Nach einem ähnlichen Mechanismus wird hier ein Elektron aus dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs auf das sich im angeregten Zustand befindliche Arylhalogenid übertragen [38, 39].

Für die Synthese zahlreicher Alkaloide, bei der es auf einen photochemischen Ringschluß ankommt, kann ein Elektronentransfer schnell zu ungewollten Nebenreaktionen führen, weshalb freie Amino-Gruppen meistens mit Schutzgruppen wie der *tert*-Butoxycarbonyl-Gruppe (Boc) oder der 9-Fluorenylmethoxycarbonyl-Gruppe (Fmoc) versehen werden.

Die Lebensdauer der primär gebildeten Radikalanionen kann in Abhängigkeit vom Rest R stark variieren. Für $R = \text{Alkyl}$ beispielsweise kann im allgemeinen ein Radikalanion als Zwischenprodukt nicht nachgewiesen werden. Im wesentlichen ist die Lebensdauer von drei Faktoren abhängig:

1. Vom Reduktionspotential des Ausgangshalogens (je negativer das Potential, desto schneller ist der Radikalanionen Zerfall).
2. Von der Natur der Halogene (je schwächer die Kohlenstoff-Halogen-Bindung, desto größer ist die Nukleophilie des Halogenids).
3. Von der Spindichte an der Kohlenstoff-Halogen-Bindung [40].

Die Geschwindigkeit der Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung und ihre Temperaturabhängigkeit in solchen Radikalanionen wurde pulsradiolytisch gemessen [41] und ESR-spektroskopisch untersucht [42]. Dabei stellte sich heraus, daß Arylhalogenide sowohl π^* - als auch σ^* -Radikalanionen bilden können, eine Bindungsdissoziation aber nur stattfindet, wenn das einsame Elektron in einem σ^* -Orbital lokalisiert ist anstatt über das ganze π -System verteilt zu sein [43, 44].

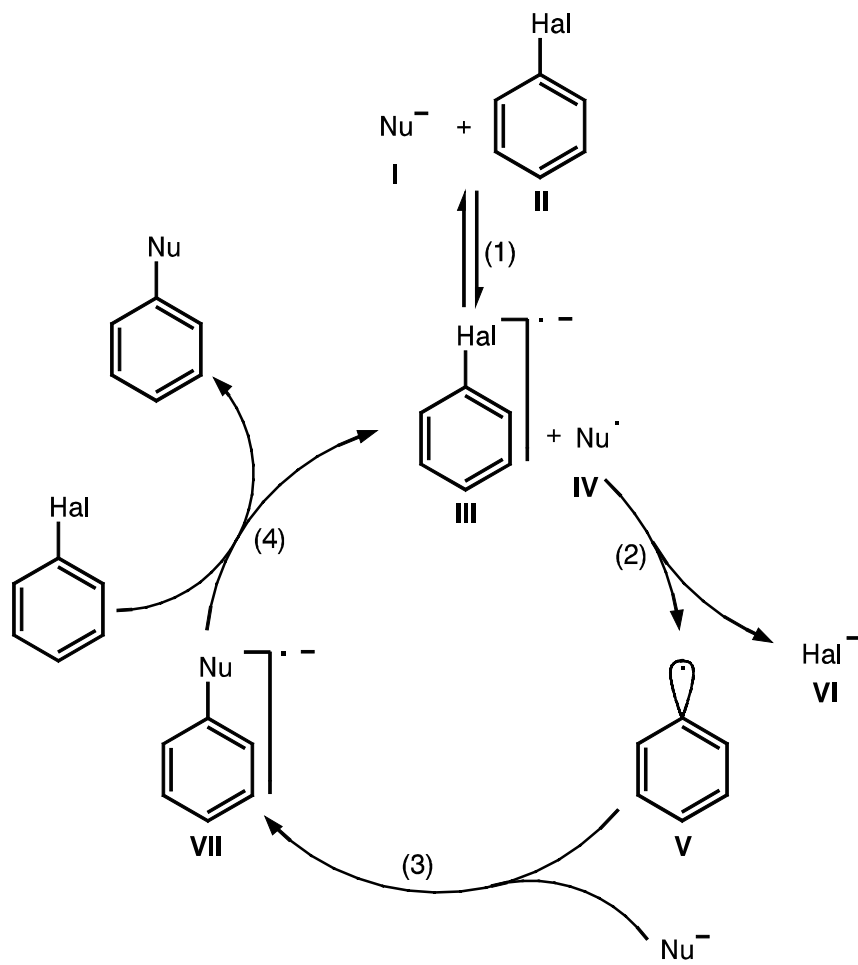
Tabelle 2.2 : Zerfallsgeschwindigkeiten einiger Radikalanionen über C-Hal Homolyse [45].

RadikalanionRadikal	E_a [kJ/mol]	$\log A$ [s ⁻¹]	k_{294} [s ⁻¹]
	2-Acetyl-phenyl-....	51.5	12.7	$4.1 \cdot 10^3$
	2-Acetyl-phenyl-....	60.7	16.4	$4.9 \cdot 10^5$
	4-Acetyl-phenyl-....	70.8	16.0	$3.3 \cdot 10^3$
	4-Acetyl-phenyl-....	67.4	17.1	$1.6 \cdot 10^5$
	4-Formyl-phenyl-	62.4	13.7	$4.9 \cdot 10^2$

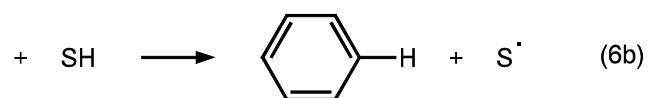
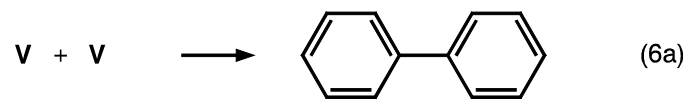
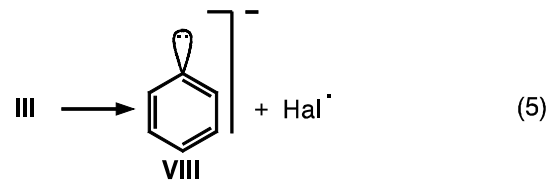
	3-Cyan-phenyl-....	53.2	13.9	$3.3 \cdot 10^4$
	1-(4-Nitro-phenyl)-ethyl-....	57.8	16.8	$4.1 \cdot 10^6$
	1-(4-Nitro-phenyl)-1,2,2-trimethylpropyl-....	46.9	13.3	$1.1 \cdot 10^5$
	1-(4-Nitro-phenyl)-1,2,2-trimethylpropyl-....	57.4	12.8	$4.8 \cdot 10^2$
	4-Nitro-benzyl-....	55.7	13.7	$7.6 \cdot 10^3$
	4-Nitro-benzyl-....	58.6	16.0	$4.6 \cdot 10^5$

Eine logische Weiterführung des Elektronentransfer-Konzeptes ist ein bereits 1966 von *Kornblum* [46, 47] und *Russell* [48] vorgeschlagener und vier Jahre später von *Bunnett* [49, 50] als $S_{RN}1$ -Mechanismus bezeichneter Reaktionsablauf. Es handelt sich hierbei um eine Kettenreaktion mit den typischen Schritten wie Startreaktion, Kettenfortpflanzung und Abbruchreaktionen, wie folgendes Schema (Abb. 2.3) verdeutlicht. Durch die Elektronenübertragung wird zuerst die C_{sp^2} -Halogen-Bindung aktiviert. Das gebildete Radikalanion **III** ist neben den Spezies **V** und **VII** Träger der Reaktionskette.

Abbildung 2.3 : Kettenreaktion [51]



Abbruchreaktionen

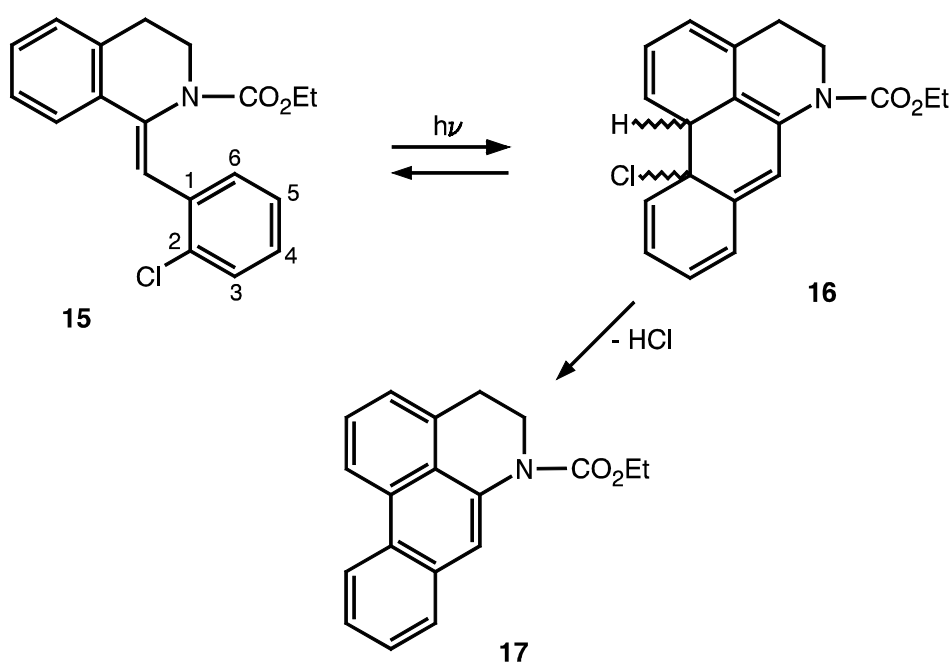


Diese Art von photoinduzierter $S_{RN}1$ -Reaktion wird sehr häufig bei Naphthylhalogeniden beobachtet [40, 52, 53]. In einigen Ausnahmefällen verlaufen diese aromatischen $S_{RN}1$ -Reaktionen aber auch spontan im Dunkeln ab und das bei Raumtemperatur oder sogar noch niedrigeren Temperaturen [49, 54].

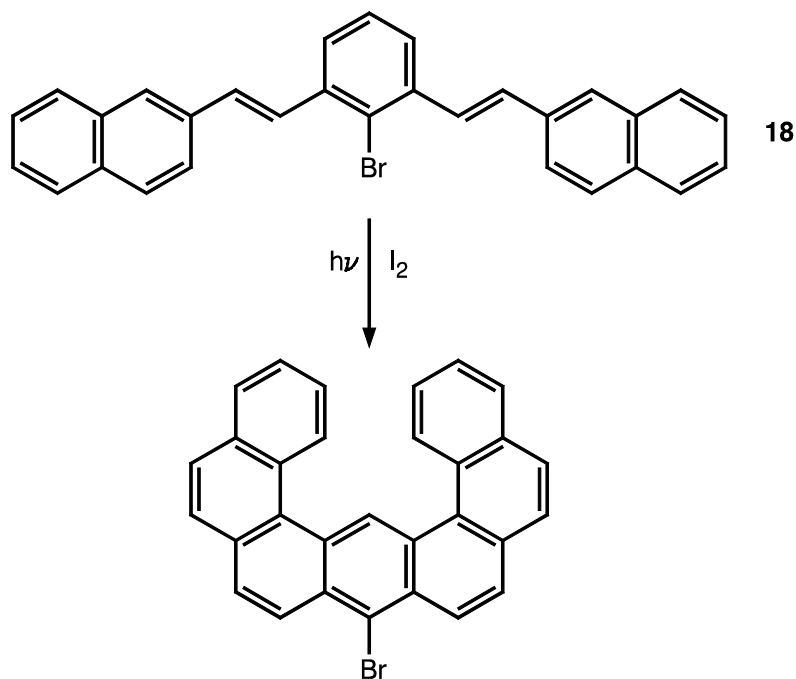
Neben der $S_{RN}1$ -Reaktion sind noch andere radikal-anionische Kettenreaktionen möglich, auf die aber hier nicht weiter eingegangen werden kann [55, 56, 57].

2.2.3. Elektronenreorganisation zu einem electrocyclisierten Intermediat mit nachfolgendem HX Verlust

Es gibt eine Reihe von Verbindungen, die wie Stilben lichtinduzierte *cis-trans*-Isomerisierungen vollziehen. Das Arylchlorid **15** besitzt ein Stilben-Grundgerüst und kann, wie zu erwarten, photochemisch in das Intermediat **16** überführt werden. Es ist aber auch eine Cyclisierung am Kohlenstoff 6 möglich. Da aber die Bildung dieses Intermediats reversibel ist und nur bei einer Cyclisierung am Kohlenstoff 2 die irreversible Eliminierung von HCl und somit die Ausbildung des aromatischen Systems vonstatten geht, wird ausschließlich das Produkt **17** gebildet [58, 59, 60].



Es gibt unzählige Beispiele für solche intramolekularen Cyclisierungsreaktionen, die mit großem Erfolg in der Synthese neuer Substanzen eingesetzt werden. Und jedesmal übt der Halogensubstituent die entscheidende dirigierende Wirkung auf den Cyclisierungsschritt aus. Es gibt sogar Fälle, in denen der Halogensubstituent dazu genutzt wird, die oxidative Photocyclisierung zu blocken. Ein Beispiel hierfür ist die doppelte Cyclisierung des Diolefins **18** ohne Verlust von Brom [61].



2.3. Photoreaktionen einfach und mehrfach chlorierter Naphthaline und höherer Aromaten

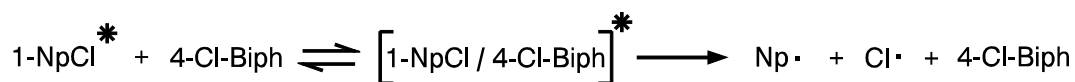
Im Gegensatz zu halogenierten Benzolen ist deutlich weniger über die Photochemie halogener Naphthaline bekannt, obwohl sie durchaus vielseitig verwendbare Substanzen darstellen. Auch in der Natur kommen chlorierte Naphthaline häufiger vor als es vielleicht den Anschein hat (siehe Einleitung, chlorierte Naphthaline in der Natur).

Polychlorierte Naphthaline (Halowaxes, PCNs) sind industriell einsetzbare Substanzen, die in ihren Eigenschaften und Anwendungen den polychlorierten Biphenylen (PCBs) sehr ähnlich sind und wie diese auch zu erheblichen Umweltproblemen führen.

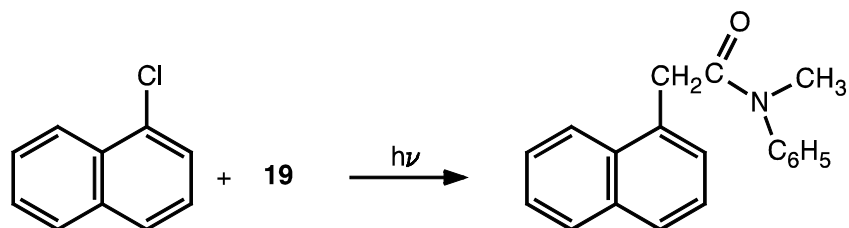
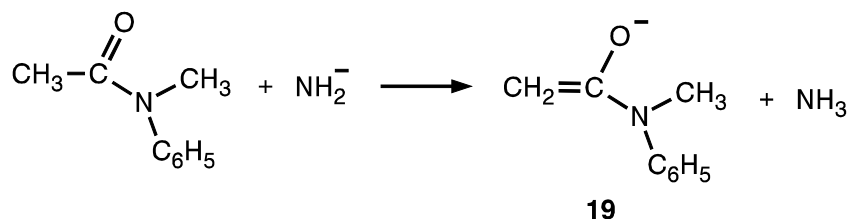
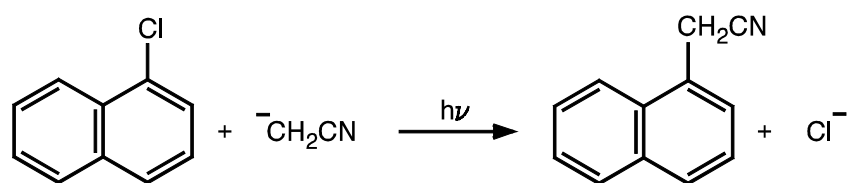
Von Chlornaphthalinen weiß man, daß sie auf photochemischem Wege fragmentieren. Die Bildung von Chloridionen wurde bereits 1960 bei der photochemischen Umsetzung von 1-Chlornaphthalin in Ethanol beobachtet [62]. Wenige Jahre später konnte *Robinson* zeigen, daß bei der Belichtung von 1-Chlornaphthalin in Benzol auch kleine Mengen an 1-Phenyl-naphthalin entstehen [29]. Eine Photoreduktion von 1-Chlornaphthalin zu Naphthalin in Anwesenheit von KOH/Methanol wurde von *Kulis et al.* beobachtet. Da die Quantenausbeute von der Konzentration der Base abhängig war, schlug er für diese Reaktion einen Elektronentransfer-Mechanismus vor [63].

Die Belichtung von 1-Chlornaphthalin in wasserstoffliefernden Lösungsmitteln wie Methanol oder Cyclohexan führt zu Naphthalinen und Binaphthalinen [64]. Im Gegensatz dazu reagiert 1-Chlornaphthalin mit Aceton in sehr guter Ausbeute zu Naphthylacetone ohne auch nur Spuren eines Reduktionsproduktes aufzuweisen [65]. Vergleichende Studien an 1-Chlor- und 1-Iodnaphthalinen haben gezeigt, daß die Lichtreaktionen gegenüber den Reaktionen mit solvatisierten Elektronen (K/NH_3) deutlich selektiver ablaufen und somit weniger zu Gemischen aus Substitutions- und Reduktionsprodukten führen [52].

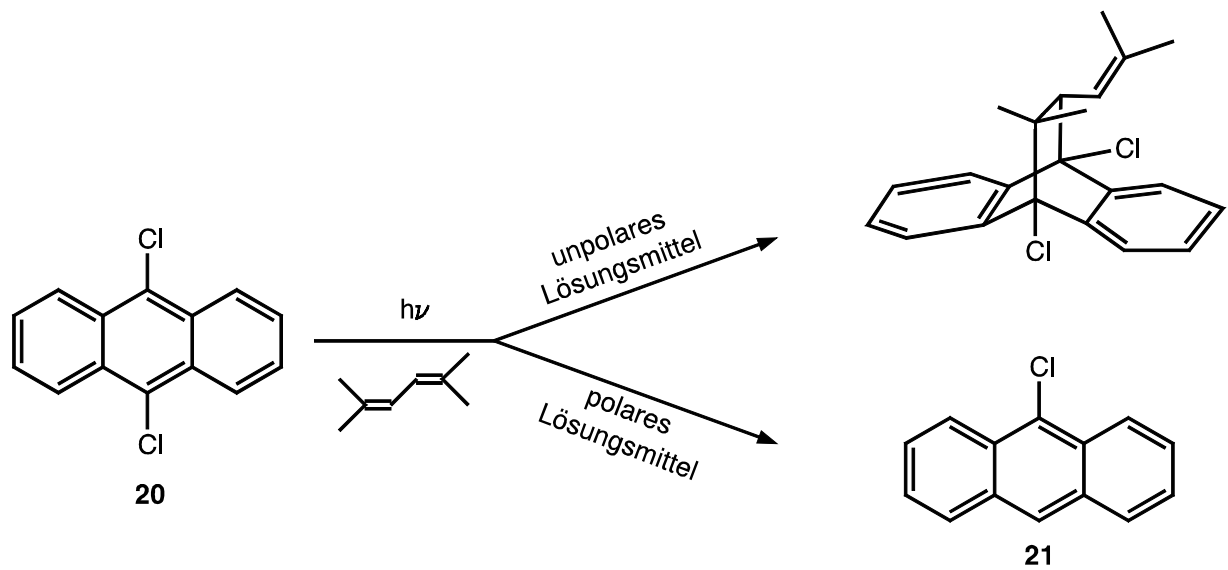
Photoinduzierte Dehalogenierung findet aber auch bei 2-Chlornaphthalinen und 1,2-Dichlornaphthalinen statt, wobei die Quantenausbeuten mit denen von 1-Chlornaphthalin vergleichbar sind. Desweiteren wird auch die Bildung von Methoxynaphthalinen beobachtet. Die nukleophile Substitution gewinnt an Bedeutung, wenn das Lösungsmittel ein schwacher Wasserstofflieferant ist, wie beispielsweise Acetonitril, und zudem noch Nukleophile wie z.B. Wasser enthält. Die Tatsache, daß die Reaktion durch die Anwesenheit von Sauerstoff gehemmt wird und daß eine Sensibilisierung mit Benzophenon möglich ist, führte zu der Annahme, daß die Reaktion, wie bei den chlorierten Benzolen, über einen angeregten Triplettzustand verläuft. Entgegen dieser vorherrschenden Meinung postulierten *Bunce et al.* Anfang der achtziger Jahre einen Reaktionsweg über einen angeregten Singulettzustand [25]. Aber auch hier zeigt sich, wie bei den meisten Chloraromaten, das Problem der zusätzlich zu überbrückenden Energiedifferenz, da die Bindungsdissoziationsenergie der Kohlenstoff-Chlor-Bindung höher liegt als das Energieniveau des ersten angeregten Singulettzustandes. Als Kompensation wurde die Bildung eines Excimers vorgeschlagen, was spektroskopisch bewiesen werden konnte. Der überzeugendste Beweis für die Beteiligung eines Excimers war aber die Tatsache, daß bei einer Erhöhung der Konzentration der Chlorverbindung auch die Quantenausbeute für die Dechlorierung anstieg. Auch die Zugabe einer nichtabsorbierenden Substanz wie 4-Chlorbiphenyl ließ die Ausbeute für die Dechlorierung ansteigen.



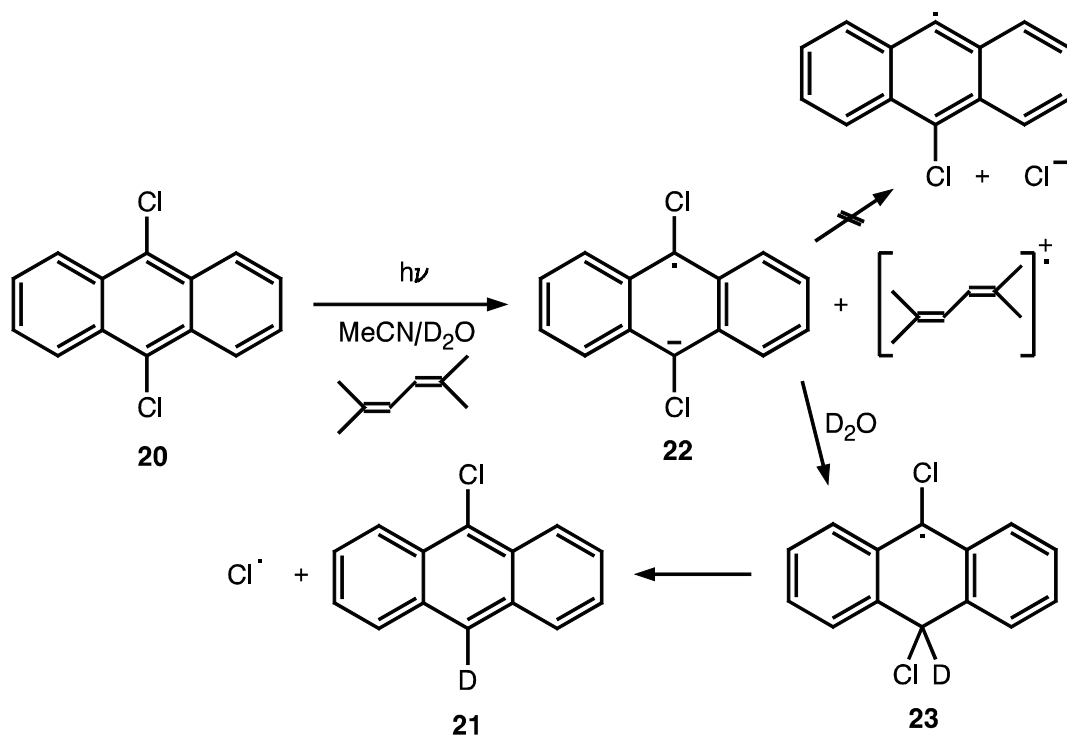
Bereits Anfang der 80iger Jahre wurde Chlornaphthalin als Substrat für die $S_{RN}1$ -Reaktion entdeckt und konnte mit zahlreichen Nucleophilen zur Reaktion gebracht werden. Besonders hervorzuheben haben sich dabei Nucleophile des Typs $RCH-Z$ (mit $Z = CN, COR', CO_2R'$; $R =$ Alkyl oder H) und N,N -disubstituierte Amide (**19**) [50, 66, 67, 68, 69, 70, 71].



Eine weitere interessante chlorhaltige Verbindung stellt 9,10-Dichloranthracen (**20**) dar. Wie schon bei den chlorhaltigen Benzol- und Naphthalinderivaten ist auch hier Dechlorierung und damit die Bildung von 9-Chloranthracen zu beobachten [72]. Dies geschieht allerdings nur in polaren Lösungsmitteln wie etwa Acetonitril und unter Zugabe von 2,5-Dimethyl-hexa-2,4-dien oder Cyclohexa-1,3-dien. Unter gleichen Bedingungen in einem unpolaren Lösungsmittel wie Benzol findet eine Cycloaddition statt [73].



Versuche mit Deuteriumoxid enthaltendem Acetonitril haben gezeigt, daß bei der Bildung von deuteriertem 1-Chloranthracen (**21**) die Abspaltung von Chlor nicht vom Radikalanion **22**, sondern vom Radikal **23** aus geschieht [72].

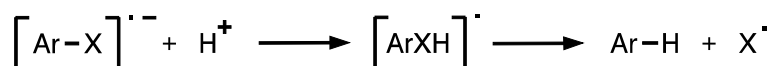


Es lässt sich also klar zwischen den beiden folgenden Mechanismen unterscheiden.

A : Abgabe des Halogenids und nachfolgende Wasserstoffabstraktion.



B : Protonierung und nachfolgende Abgabe des Halogenatoms.



Mechanismus **B** wird unter anderem auch für 1-Chlornaphthalin, 1-Bromnaphthalin und 4-Chlorbiphenyl angenommen [74, 75].

Tabelle. 2.3 : Singulett- und Triplettenergien einiger Haloaromaten [76]

Verbindung	E_S [kcal/mol]	E_T [kcal/mol]	Lösungsmittel
Chlorbenzol	105	81.7 ^a	unpolar
1,4-Dibrombenzol	101	-	unpolar
1,4-Dibrombenzol	102	79.4	polar
1,4-Dichlorbenzol	101	80.2	unpolar
1,4-Dichlorbenzol	102	-	polar
Fluorbenzol	107	84.0 ^a	unpolar
1-Bromnaphthalin	89.3	-	unpolar
1-Bromnaphthalin	-	59.0	polar
2-Bromnaphthalin	88.8	-	unpolar
2-Bromnaphthalin	-	60.3	polar
1-Chlornaphthalin	89.7	59.2	polar
2-Chlornaphthalin	89.1	60.3	polar
1-Fluornaphthalin	90.4	59.9	polar
1-Iodnaphthalin	-	58.6	polar
2-Iodnaphthalin	-	60.2	polar
1-Naphthoesäure	-	57.5	polar
2-Naphthoesäure	86.2	59.4	polar

1-Chloranthracen	-	42.1	polar
9,10-Dichloranthracen	71.1	-	unpolar
9,10-Dichloranthracen	-	40.4	polar

a : in Chloroform unter hohem Sauerstoffdruck

2.4. Photoreaktionen einfach und mehrfach bromierter und iodierter Naphthaline und höherer Aromaten

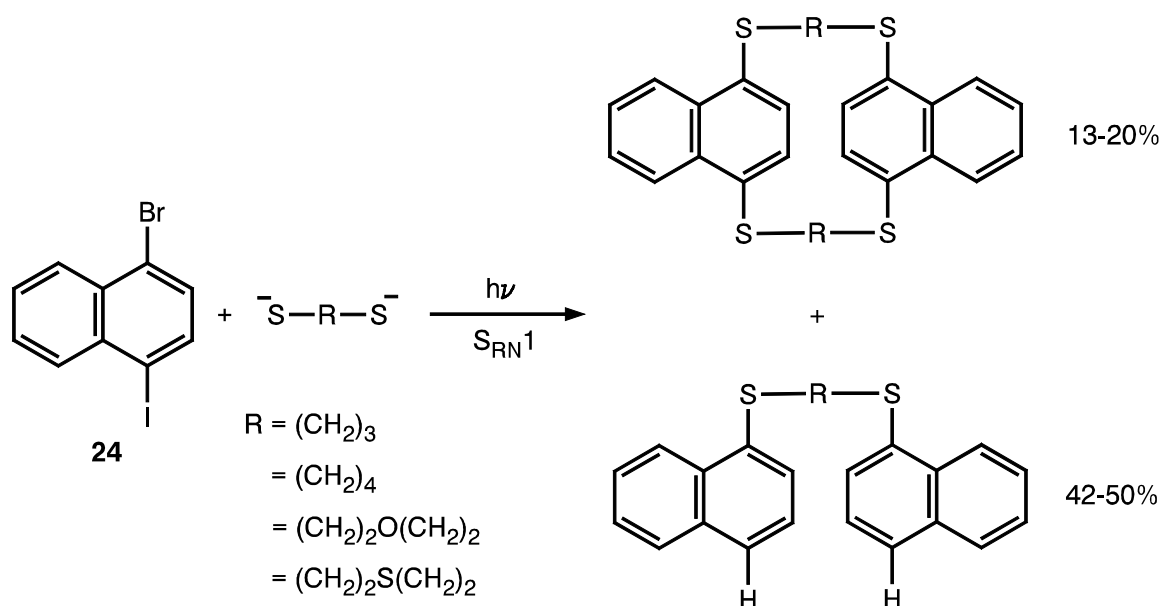
In den meisten Fällen lassen sich die Erkenntnisse über die chlorierten Naphthalinderivate im wesentlichen auch auf die bromierten und iodierten Naphthalinderivate übertragen, da auch deren Chemie von den Halogensubstituenten geprägt wird. Auf Grund der deutlich schwächeren Kohlenstoff-Halogen-Bindung ist die Geschwindigkeit für die Dehalogenierung jedoch erheblich höher. Da die Kohlenstoff-Iod-Bindung noch um einiges schwächer ist als die Kohlenstoff-Brom-Bindung, sollte man annehmen, daß die Quantenausbeute für Produkte, die über eine photolytische Spaltung der Halogenverbindung entstanden sind, für die Iodderivate noch wesentlich größer sein müßte. Dies wird in der Praxis jedoch nicht beobachtet. Oftmals sind sogar die Quantenausbeuten für die Bromderivate am größten [77, 78].

Bei der Belichtung von 1-Bromnaphthalin in Methanol ist im Vergleich zu 1-Chlornaphthalin aber nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit für die Photolyse der Kohlenstoff-Halogen-Bindung höher, sondern auch das Produktverhältnis von Naphthalin zu Binaphthalin zugunsten des Naphthalins verschoben. Die Anwesenheit von HBr stellt eine so gute Wasserstoffquelle für das Naphthylradikal dar, daß Arylierung nicht mit dieser Reaktion konkurrieren kann. Bei der Photolyse von 1-Chlornaphthalin mit kleinen Mengen HBr konnte auch hier das Produktverhältnis zugunsten von Naphthalin verändert werden [79].

Wie bereits auf Seite 22 erwähnt, kann die Dechlorierung über einen Ladungstransfer durch Komponenten wie Cyclohexa-1,3-dien oder 2,5-Dimethyl-hexa-2,4-dien beschleunigt werden [80, 81]. Eine solche Beschleunigung tritt bei der Reaktion von 1-Bromnaphthalin, 1-Iod-

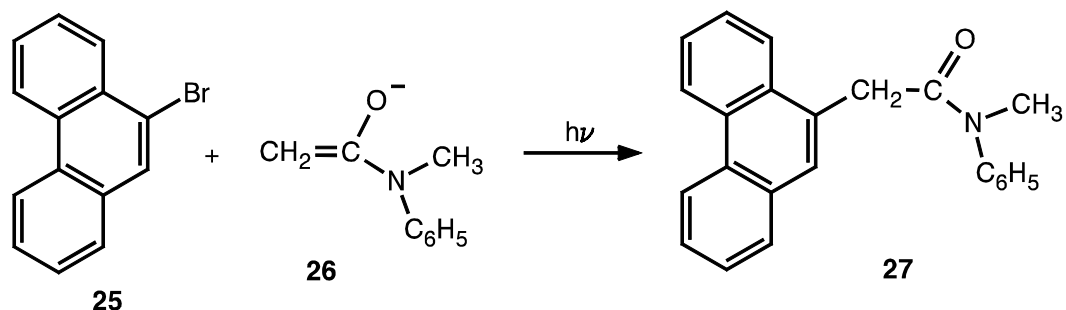
naphthalin oder 4-Iodbiphenyl nicht auf; im Gegenteil, in einigen Fällen konnte sogar eine leichte Verzögerung beobachtet werden.

Wie bei allen anderen Arylhalogeniden ist auch bei Brom- und Iodnaphthalinen die Neigung zu $S_{RN}1$ -Reaktionen stark ausgeprägt. Sehr gut untersucht sind in diesem Zusammenhang die Reaktionen mit verschiedenen Thiolaten als Nukleophile. Während bei der Reaktion von 1,2-Diiodbenzol mit $^-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}^-$ zu Benzo-1,4-dithian [82] die Ausbeute für das doppelt substituierte Produkt sehr gering ausfällt, kann man mit Naphthalinderivaten sehr gute Ausbeuten an zyklischen Produkten erzielen. Das liegt im wesentlichen daran, daß das Radikalanion $[\text{I-C}_6\text{H}_4\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}]^{\bullet -}$ sehr leicht zerfällt, was bei den Naphthalinderivaten nicht geschieht. Aus diesem Grunde sind viele Verbindungen des Typs **Naph-SRS-Naph** bekannt [83], die aus doppelten $S_{RN}1$ -Reaktionen von 1- oder 2- Halonaphthalinen hervorgehen. Eine interessante Erweiterung dieser Reaktionen ist die vierfache $S_{RN}1$ -Reaktion von 1,4-Dihalonaphthalinen (**24**), wie folgendes Reaktionsschema veranschaulicht [84].



Wie schon im Falle von 9,10-Dichloranthracen wird auch für 9,10-Dibromanthracen Photoreduktion zum 9-Haloanthracen beobachtet. Auch hier sind Amine wie PhNH_2 , PhNHCH_3 , $\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$ und PhNEt_2 erforderlich. *Soloveichik* und *Ivanov* konnten zeigen, daß diese Reduktion über ein Singulett-Exciplex erfolgt [85].

Wie die meisten Arylhalogenide reagiert auch 9-Bromphenanthren (**25**) sehr gut nach dem Mechanismus der $S_{RN}1$ -Reaktion. Mit dem N,N-disubstituierten Amid **26** können nach 90 minütiger Belichtung mehr als 80% des Substitutionsproduktes **27** isoliert werden [71].



2.5. Photoreaktionen fluorierter Naphthaline

Ein frühes Beispiel zeigen die 1975 von *Ruzo* durchgeführten Belichtungen von 1- und 2-Fluornaphthalin mit Diethylamin in Cyclohexan [64].

Eine Belichtung von 1-Fluor-3-nitrobenzol mit Alkohol (OH^-) führt zu *m*-Nitrophenol. Eine solche Reaktion wird für die Chlor- und Bromanaloge nicht gefunden. Setzt man als Nucleophil beispielsweise sekundäre Amine ein, so findet eine Photoreduktion der Nitrogruppe statt anstelle einer Substitution der Halogene. Ganz im Gegensatz dazu zeigen 1-Fluor-3-nitronaphthaline nicht nur mit Nucleophilen wie CH_3NH_2 sondern auch mit OH^- , OCH_3^- und CN^- unter Lichtinduktion sofortigen Austausch des Fluorsubstituenten [86].

Eine kürzlich von *Memarian* veröffentlichte Reaktion von 4-Fluor-1-acetonaphthon mit den Olefinen 2-Morpholinopropennitril (**2a**) und 2-(1-Piperidyl)-propennitril (**2b**) führt zu einem Substitutionsprodukt und unter Erhalt des Halogens zu einem 1,2-Cycloaddukt. [97]

2.6. Schweratomeffekt

Nach der Spinauswahlregel sind Elektronenübergänge zwischen Zuständen verschiedener Spinmultiplizität streng verboten. Dennoch lassen sich Interkombinationsübergänge von $S_1 \leftrightarrow T_1$ bzw. $T_1 \leftrightarrow S_0$ immer wieder beobachten.

Die Gültigkeit der Spinauswahlregel setzt voraus, daß man das Spinnmoment und das Bahnmoment der Valenzelektronen als jedes für sich gekoppelt und quantisiert annimmt. Für leichte Atome bzw. Moleküle mit ausschließlich leichten Atomen ist dieses annähernd erfüllt. Völlige Unabhängigkeit von Spin- und Bahnmoment wird aber auch bei "leichten" Atomen nicht erreicht, da die Bewegung von Elektronen und Kernen magnetische Felder erzeugen, über die eine Kopplung stattfindet.

Das Spinverbot für einen $S \leftrightarrow T$ -Übergang kann einmal durch sinkende Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen oder aber durch steigende Spin-Bahn-Kopplung (Schweratomeffekt) gelockert werden. Letzteres läßt sich gezielt einsetzen. Man unterscheidet hierbei zwischen einem "inneren" und einem "äußeren" Schweratomeffekt. Beim inneren Schweratomeffekt werden Atome mit hoher relativer Atommasse (siehe Tab. 2.4) direkt in das anzuregende Molekül eingebaut. Tabelle 2.5 zeigt den unmittelbaren Effekt, den die eingebauten "Schweratome" (in diesem Fall Halogene) auf die Geschwindigkeitskonstanten und somit auf die Quantenausbeuten und die Triplettlebensdauer haben. Beim äußeren Schweratomeffekt befinden sich die Schweratome im Lösungsmittel.

Durch die gezielte Produktion triplettangeregter Substanzen läßt sich das Produktbild maßgeblich beeinflussen.

Tabelle. 2.4 : Relative Atommasse und Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ξ^a [cm^{-1}] einiger Elemente [86a].

Element	rel. Atommasse [g/mol]	ξ^a [cm^{-1}]
Kohlenstoff	12.011	28
Sauerstoff	15.999	152
Fluor	18.998	272
Phosphor	30.974	231
Chlor	35.453	587

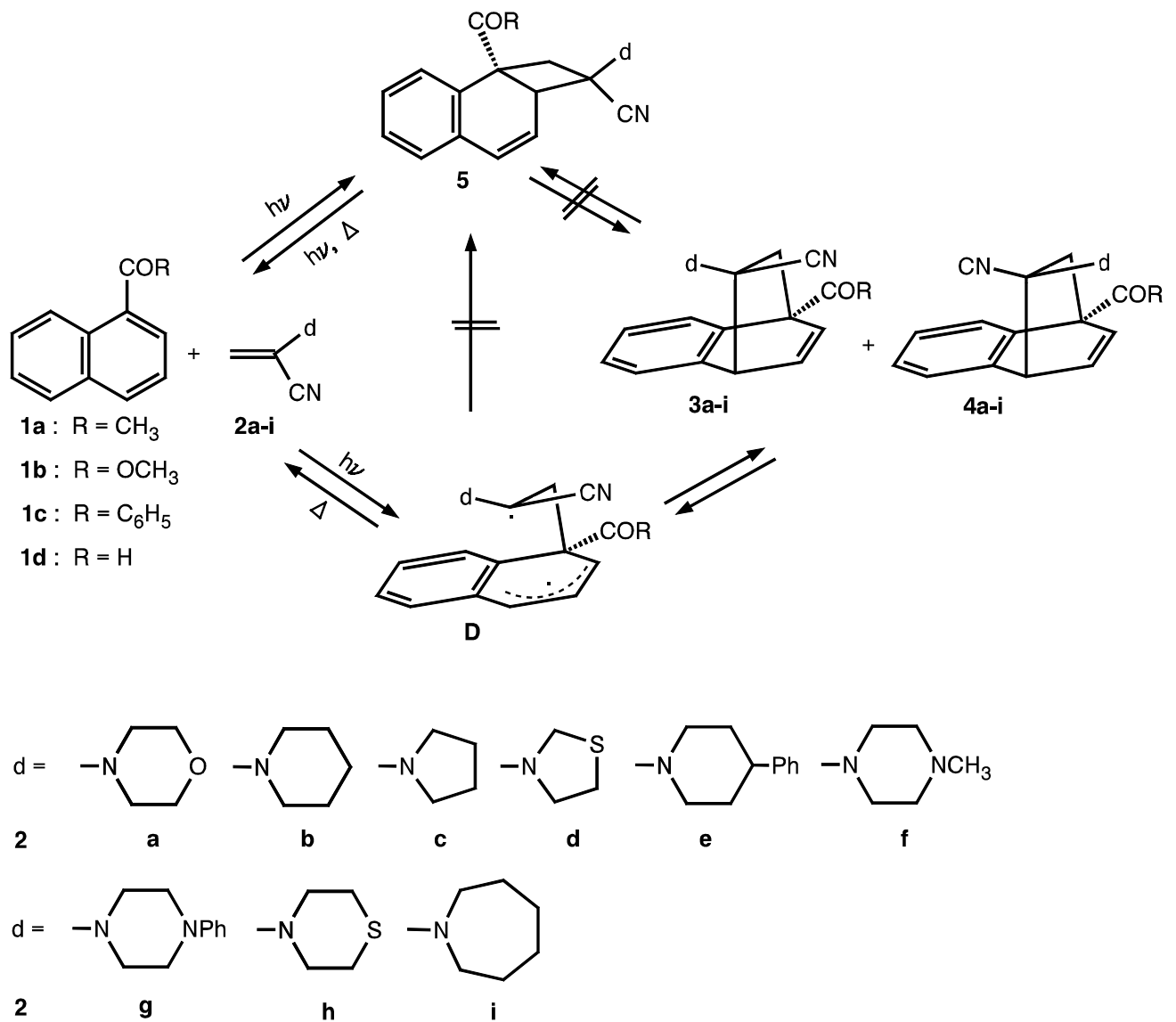
Argon	39.948	940
Brom	79.904	2460
Blei	207.2	7294

Tabelle 2.5 : Geschwindigkeitskonstanten für die ISC-Übergänge $S_1 \rightarrow T_1$ (k_1) bzw. $T_1 \rightarrow S_0$ (k_2), Triplettlebensdauer (τ_p) und Quantenausbeuten (F_p) [86b].

Verbindung	$10^{-6} k_1 [s^{-1}]$	$k_2 [s^{-1}]$	$\tau_p [s]$	F_p
Naphthalin	1.6	0.39	2.1	0.05
1-Methylnaphthalin	0.5	0.34	7	0.04
1-Fluornaphthalin	0.6	0.44	4	0.06
1-Chlornaphthalin	49	2.35	0.9	0.3
1-Bromnaphthalin	1850	36	0.07	0.27
1-Iodnaphthalin	>6000	310	0.005	0.38

2.7. Nichthalogenierte 1-Acylnaphthaline

Photoadditionen von α -Cyanenaminen (**2**) an triplettangeregte 1-Acylnaphthaline (**1**) führen mit hoher Regio-, Stereo- und Diastereoselektivität bevorzugt zu den [4+2]-Cycloaddukten, den 1,4-Dihydro-1,4-ethanonaphthalinen (**3**). Das Hauptprodukt weist hierbei jeweils syn-Orientierung des Donorsubstituenten **d** zum benzoiden Ring auf. Das Donor-*anti*-Isomer konnte im Falle von **1a** und **1b** nur mit einem Anteil von 5-10% im NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Die Reaktion von **1a** mit den c,d-Olefinen **2a**, **2c** und **2i** führte außerdem noch zu einem weiteren Nebenprodukt, dem 1,2-Cycloaddukt **5**. [8, 11, 14].

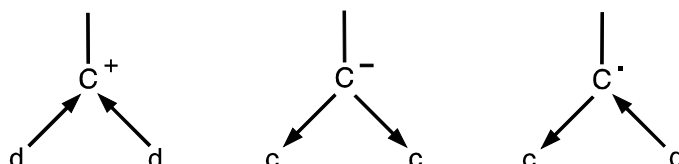


Erklären läßt sich die ausgeprägte Regio- und Stereoselektivität mit der jeweils die *endo*-1,4-Addukte gebildet werden, durch die bevorzugte Geometrie eines möglichen Exicplexes, sowie durch den oben dargestellten Diradikalmechanismus, in dem das Diradikal **D** auf einer Seite erweitert benzylich resonanzstabilisiert ist und auf der anderen Seite c,d-Stabilisierung erfährt. Ein Diradikal wie **D** würde man auch erwarten, wenn man **1a** wie ein α,β -Enon betrachtet.

2.8. Olefine

2.8.1. Captodative Olefine

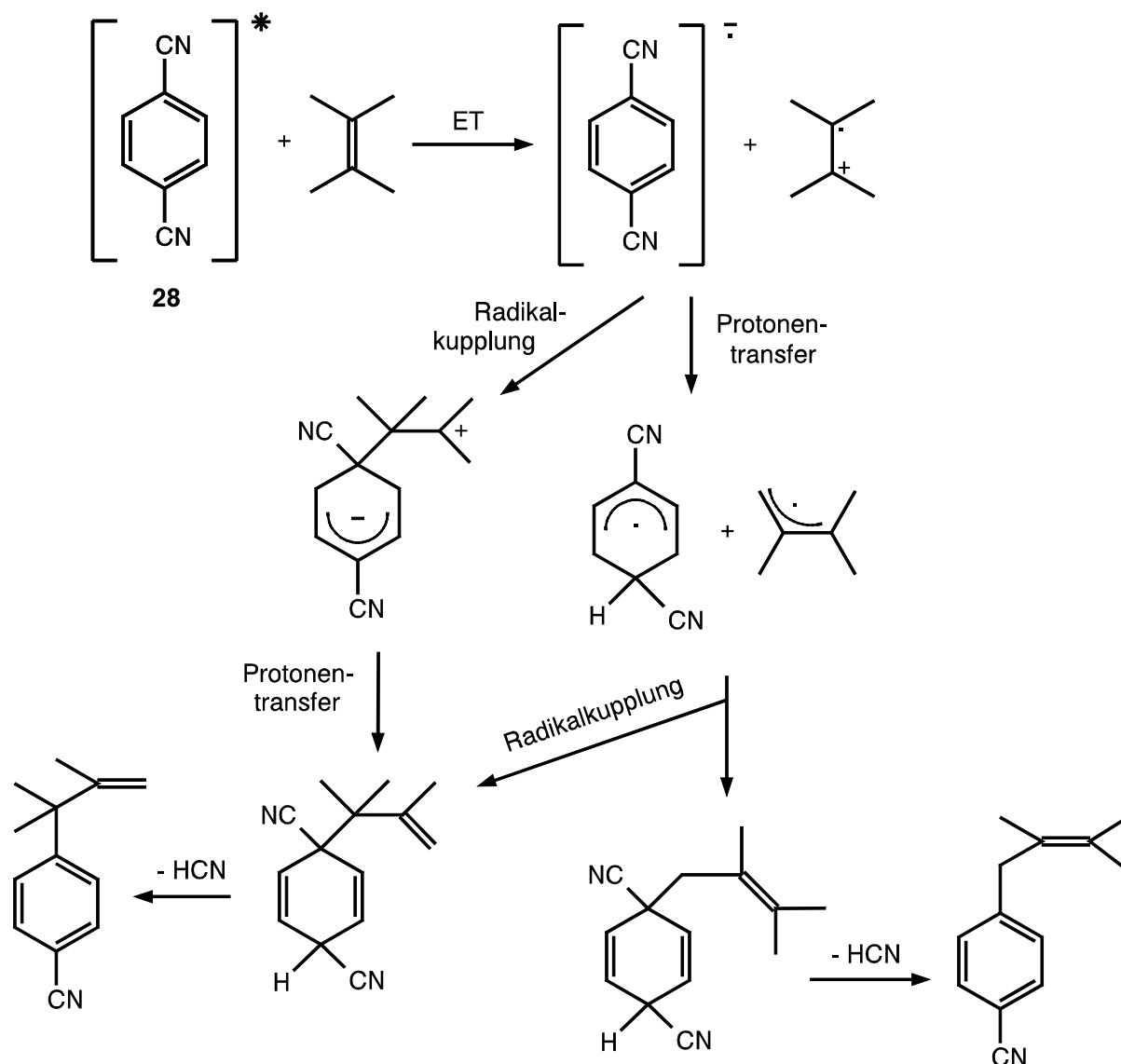
Olefine, die sowohl einen elektronenziehenden (captiv) als auch einen elektronenschiebenden (dativ) Substituenten tragen, erfahren einen besonderen Stabilisierungseffekt eines Kohlenstoff-Radikalzentrums, der über die Summe beider Einzeleffekte hinausgeht [5, 6, 7]. Während Carbokationen durch Elektronendonorsubstituenten (d) und Carbanionen durch Elektronenakzeptorsubstituenten (c) stabilisiert werden, können Radikale durch eine geminale captodative (c,d) Substitution stabilisiert werden. Die Größe dieses sogenannten "captodativen-Effekts" wird auf etwa 14-51 kJ/mol geschätzt [5, 87].



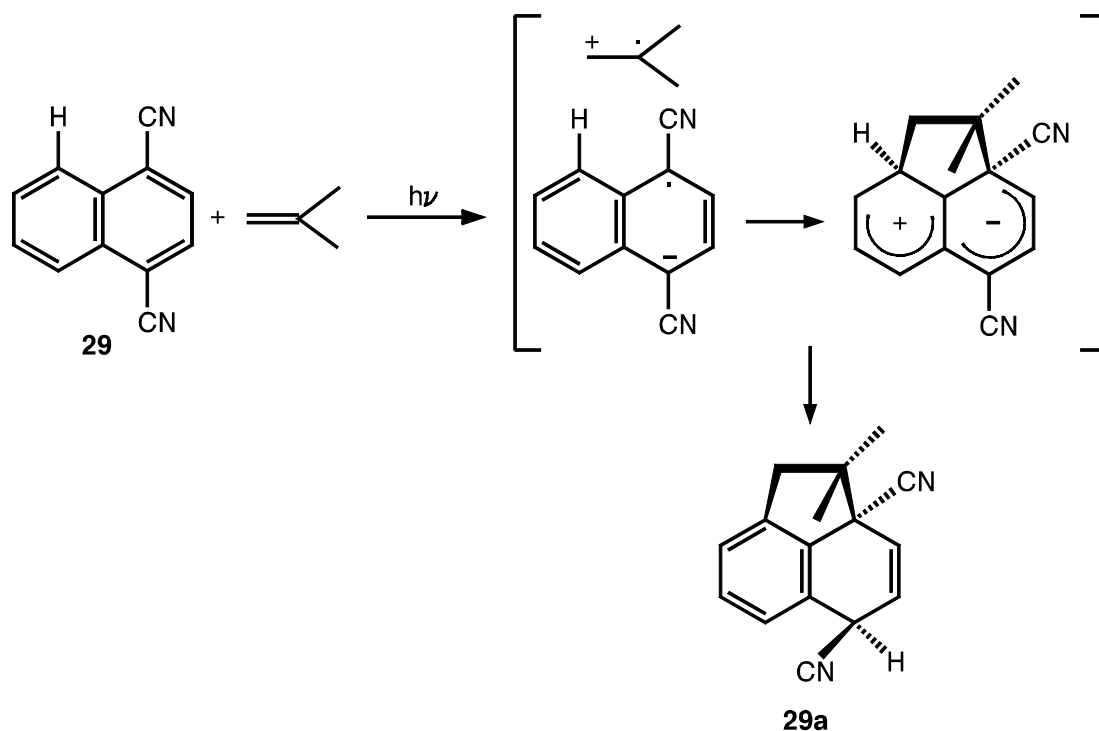
Zu den typischen Elektronenakzeptorsubstituenten zählen die Cyano- (-CN) und die Carboxylatgruppe (-COOR), Beispiele für Elektronendonorsubstituenten sind Alkoxy- (-OR), Alkylthio- (-SR) und Dialkylaminogruppen (-NR₂). Besonders gut untersucht sind Photoadditionen mit α -Cyanenaminen, wie sie in Kapitel 2.7 beschrieben werden [8-14].

2.8.2. Elektronendonor-Eigenschaft einiger Olefine

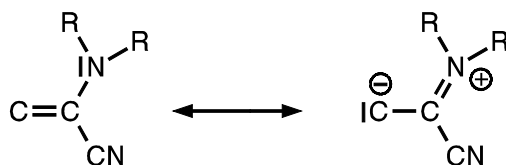
Olefine besitzen in Gegenwart von Elektronenakzeptoren die Fähigkeit zum Elektronentransfer (ET). Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion von photochemisch angeregtem p-Dicyanobenzol (**28**) mit 2,3-Dimethyl-2-buten. Nach einem Elektronentransferschritt und der Entstehung eines Radikalanions und eines Radikalkations werden auf zwei unterschiedlichen Wegen zwei Photosubstitutionsprodukte gebildet [88].



Elektronentransfer vom Olefin auf einen aromatischen Elektronenakzeptor führt aber nicht zwangsläufig zu Substitutionsprodukten. In Abhängigkeit vom Oxidationspotential des Olefins kann beispielsweise mit 1,4-Dicyanonaphthalin (**29**) ein 1,8-Addukt (**29a**) erhalten werden. Da nach der Rehm-Weller-Gleichung [89] Elektronentransfer ein endothermer Schritt ist, sollte die [3+2]-Photocycloaddition über ein Exciplex verlaufen, in welchem das Olefin Radikalkationencharakter und der Aromat Radikalanionencharakter besitzt. Nahezu synchron findet dann der Ringschluß durch die Bildung einer Bindung zwischen den beiden Radikalzentren auf der einen Seite und durch den elektrophilen Angriff des kationischen Zentrums des Olefins auf die Position-8 des Naphthalingerüsts auf der anderen Seite statt. [90, 91, 92].

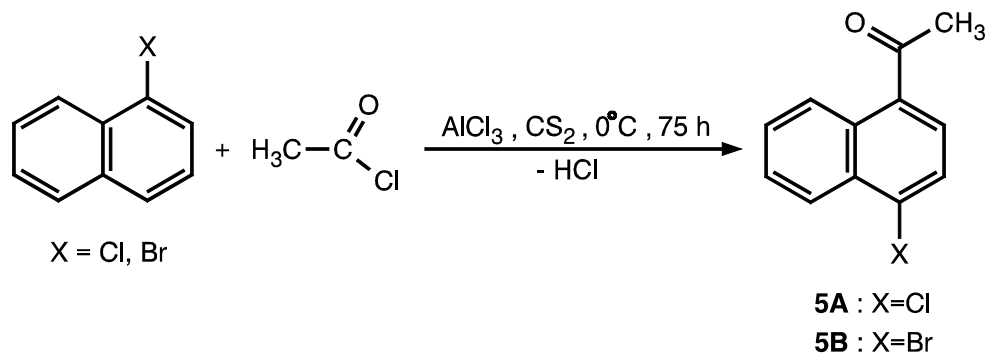


Die ohnehin bei Olefinen vorhandene Tendenz, als Elektronendonator zu fungieren, läßt sich durch geeignete Substituenten und die damit verbundene Einflußnahme auf den Elektronenreichtum der olefinischen Doppelbindung noch verstärken. Auf diese Weise erhält man über die Donorstärke einen direkten Einfluß auf den captodativen Effekt und somit auf die Reaktion bzw. die Reaktionsprodukte (siehe dazu Kapitel 2.7 und die dort angegebenen Literaturstellen). Gut untersucht sind in diesem Zusammenhang die elektronischen Eigenschaften einer Reihe von α -Cyanenaminen [93, 11].



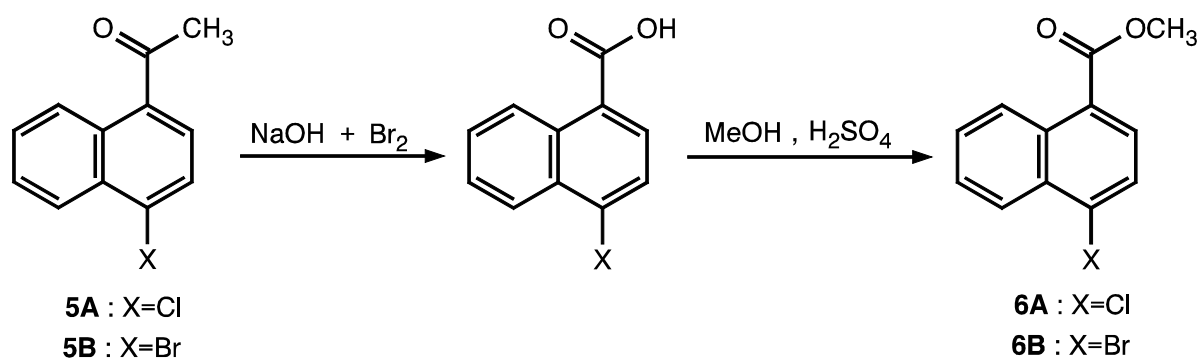
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1. Darstellung der halogenierten 1-Acetonaphthone (5)



In Anlehnung an *Jacobs et al.* [94] erfolgt die Darstellung von 4-Chlor-1-acetonaphthon (**5a**) und 4-Brom-1-acetonaphthon (**5b**) über eine Friedel-Crafts-Acylierung von 1-Chlor- bzw. 1-Bromnaphthalin. Nach Optimierung einiger Reaktionsparameter konnten die Ausbeuten auf 60-65% gesteigert werden.

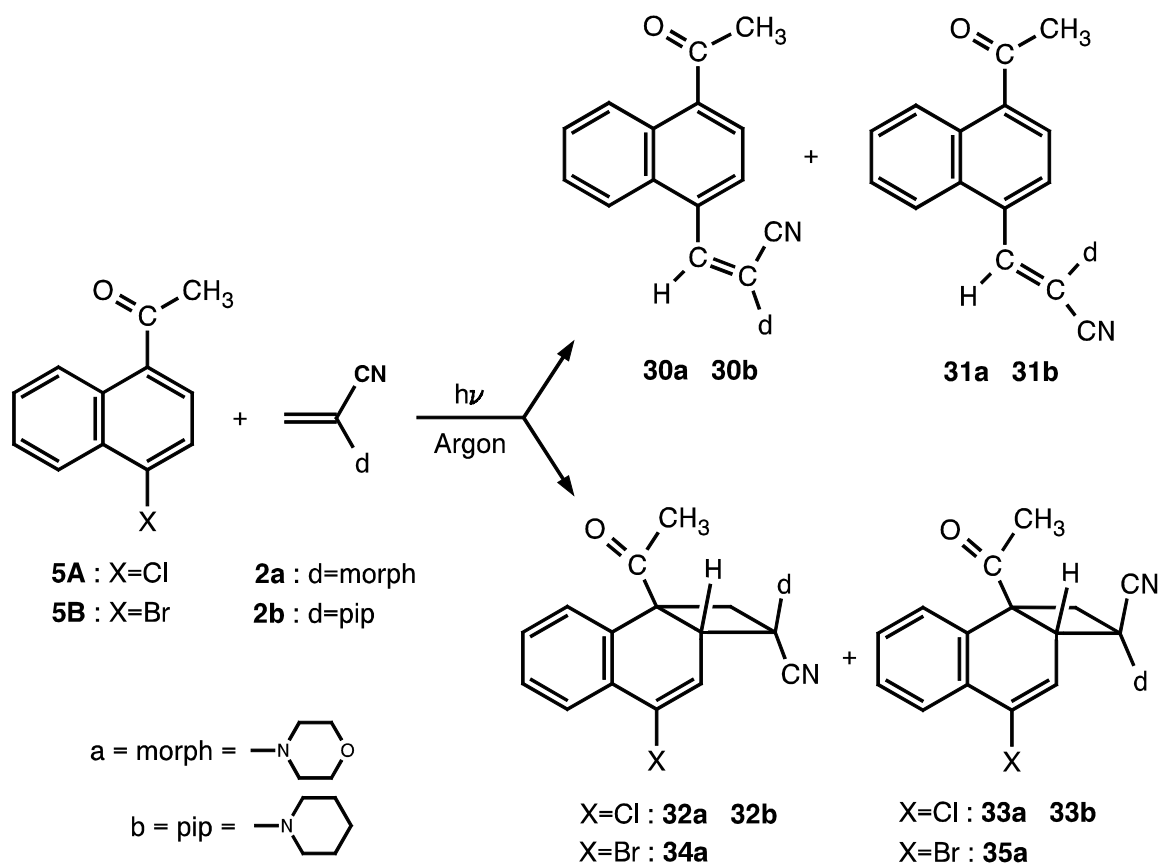
3.2. Darstellung der halogenierten Methyl-1-naphthoate (6)



Aus den so gewonnen 4-Halo-acetonaphthonen werden nach der Haloform-Reaktion über eine Hypobromit-Oxidation die 4-Halo-1-naphthoesäuren dargestellt. Über eine säurekatalysierte Veresterung mit Methanol erhält man dann 4-Chlor-1-methylnaphthoat (**6a**) und 4-Brom-1-methylnaphthoat (**6b**).

3.3. Photoreaktionen der halogenierten 1-Acetonaphthone (**5A** und **5B**)

Übersicht:



Sowohl 4-Chlor-1-acetonaphthon (**5A**) als auch 4-Brom-1-acetonaphthon (**5B**) zeigen neben der zu erwartenden Tendenz zu Substitutionsreaktionen auch die Fähigkeit, Photocycloadditionen einzugehen. Im Bereich kurzer Belichtungszeiten fällt auf, daß das Chlorderivat **5A** deutlich stärker zu Cycloadditionen neigt als das Bromderivat **5B** (vergl. Abb. 3.1 und 3.17).

3.3.1. Photoreaktion von 4-Chlor-1-acetonaphthon (**5A**) mit 2-Morpholinopropennitril (MPN, **2a**)

Sowohl in Cyclohexan (Umsatz: 52 %) als auch in Benzol (Umsatz: 38 %) erhält man bei der Belichtung von 4-Chlor-1-acetonaphthon (**5A**) und 2-Morpholinopropennitril (**2a**) die beiden Substitutionsprodukte (*E*)- und (*Z*)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropennitril (**30a**,

31a) sowie die 1,2-Cycloaddukte *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-4-chloro-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**32a**) und *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-4-chloro-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**33a**). Desweiteren werden bei der Aufarbeitung die Oxidationsprodukte 4-Acetyl-1-naphthaldehyd (**36**) und 4-(Cyanocarbonyl)-morpholin (**37a**) gefunden.

Während der Belichtung in Cyclohexan fallen die Substitutionsprodukte und das 1,2-Cycloaddukt **33a** aus der Belichtungslösung in einem Verhältnis von **30a** : **31a** : **33a** = 11:1:5 aus! Die Verhältnisse wurden NMR-spektroskopisch bestimmt (siehe Abb. 3.1).

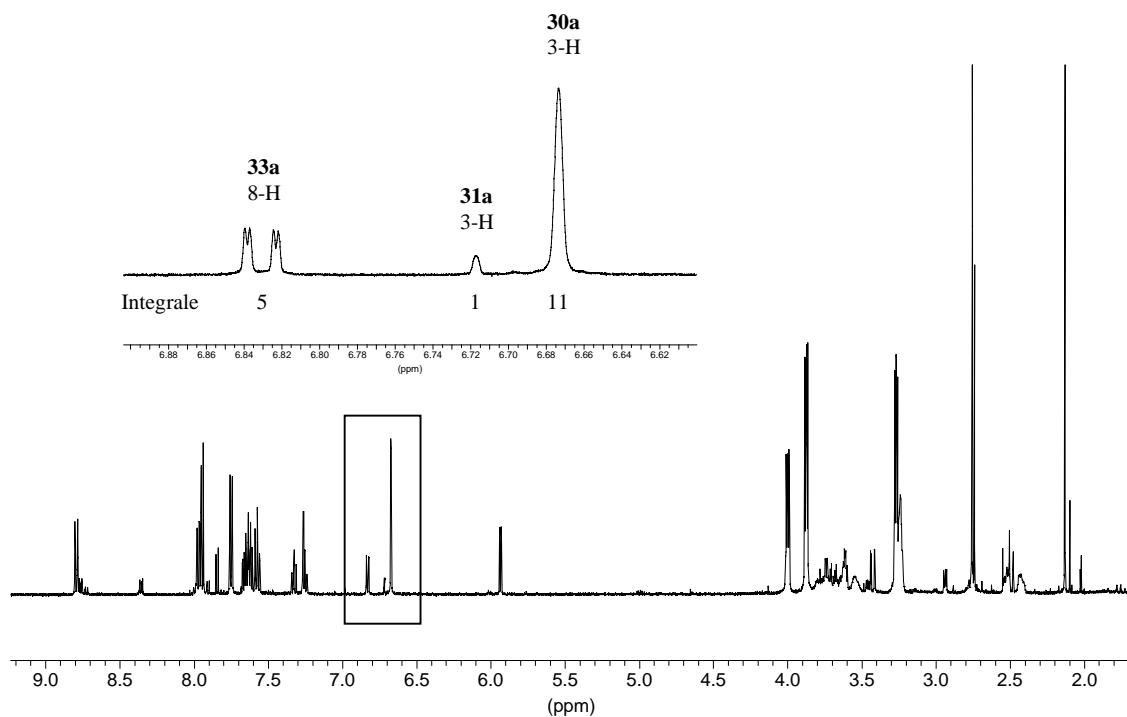


Abbildung 3.1 : ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃, ausgefallener Niederschlag aus Belichtung von **5A** und **2a** in Cyclohexan.

Nach Umkristallisation aus Chloroform erhält man ein Gemisch der Substitutionsprodukte mit einem 1:3 Überschuß des *E*-Isomers. Durch weitere Umkristallisation aus Ethanol läßt sich das *E*-Isomer in reiner Form erhalten, während sich das *Z*-Isomer nur in der Mutterlauge anreichert. Die Durchführung einer präparativen Dünnschichtchromatographie (PSC) führt im weiteren zu keiner sauberen Trennung der beiden Substitutionsprodukte.

Ausbeuten und Charakterisierung der Produkte:

Substitutionsprodukt : (*E*)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropennitril (**30a**)

Das Substitutionsprodukt **30a** ist sowohl in Cyclohexan, als auch in Benzol das Hauptprodukt der Reaktion. Nach 30 Stunden Belichtung in Benzol wird eine Ausbeute von 63% erreicht. Die Zusammensetzung $C_{19}H_{18}N_2O_2$ kann durch eine Elementaranalyse bestätigt werden. Im Massenspektrum liegt das Signal mit dem höchsten Masse/Ladungs-Verhältnis bei $m/z = 306$ (100%) und entspricht dem Molpeak der Verbindung **30a**. Das IR-Spektrum zeigt als charakteristische Banden eine Nitrilschwingung bei $\nu = 2227\text{ cm}^{-1}$, eine Carbonylschwingung bei $\nu = 1677\text{ cm}^{-1}$ und eine ausgeprägte C=C-Valenzschwingung bei $\nu = 1599\text{ cm}^{-1}$. Eine endgültige Bestätigung der Struktur von **30a** liefert die NMR-Spektroskopie.

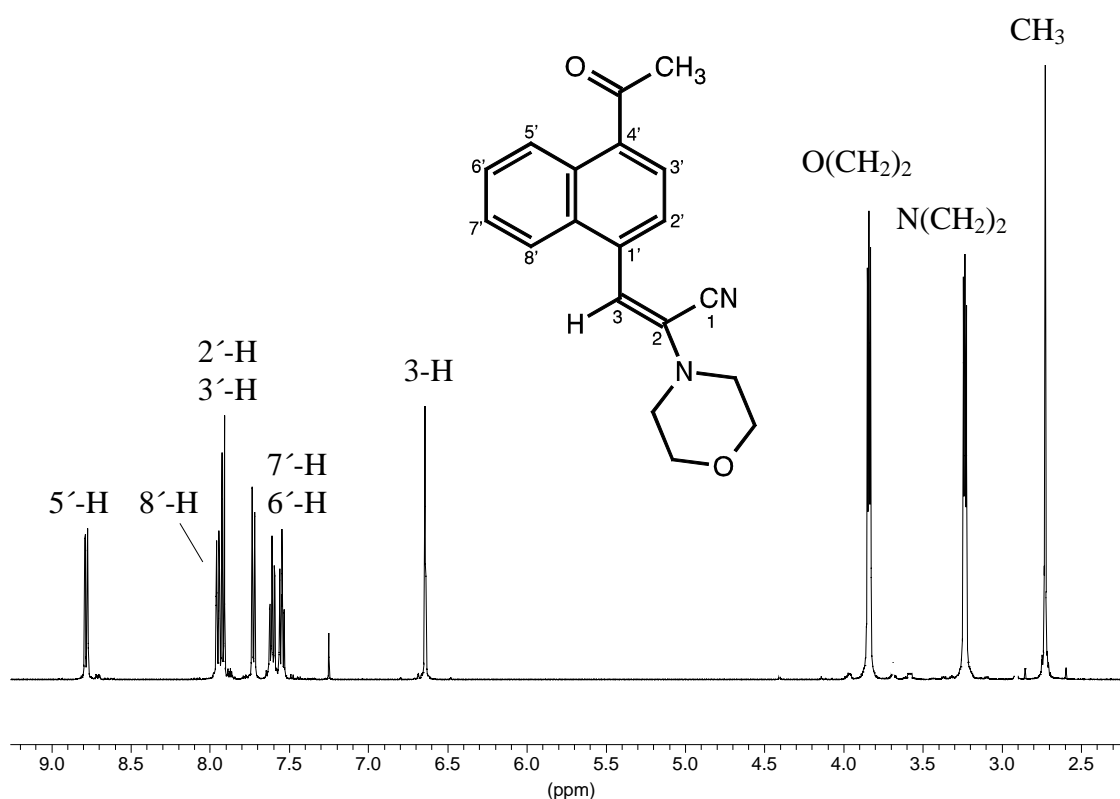


Abbildung 3.2 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **30a** in CDCl_3 .

Sechs Protonen im Aromatenbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deuten darauf hin, daß sowohl der aromatische Charakter als auch die Anzahl der Substituenten am NaphthalinGrundgerüst erhalten bleibt. Das isolierte AB-System mit $\delta_A = 7.92\text{ ppm}$ und $\delta_B = 7.72\text{ ppm}$ gibt Aufschluß

über die Verteilung der beiden Substituenten, die sich damit theoretisch in 1,2- oder in 1,4-Position befinden können. Aufgrund der vorgegebenen 1,4-Anordnung im Edukt und großer sterischer Hinderung kann eine 1,2-Substitution bereits hier mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden. Ein Singulett bei $\delta = 6.65$ ppm deutet auf ein relativ entschirmtes olefinisches Proton hin. Dies und das Vorhandensein der Morpholinomethylenprotonen läßt vermuten, daß die Struktur des **MPN** weitestgehend erhalten bleibt. Es findet demzufolge eine Substitution des Chloratoms aus **5A** durch ein **MPN**-Molekül statt. Die Konfiguration und die bevorzugte Konformation des Moleküls **30a** kann durch NOE-Experimente eindeutig bestimmt werden. Eine Auflistung aller gefundenen NO-Effekte kann Tabelle 3.1 entnommen werden.

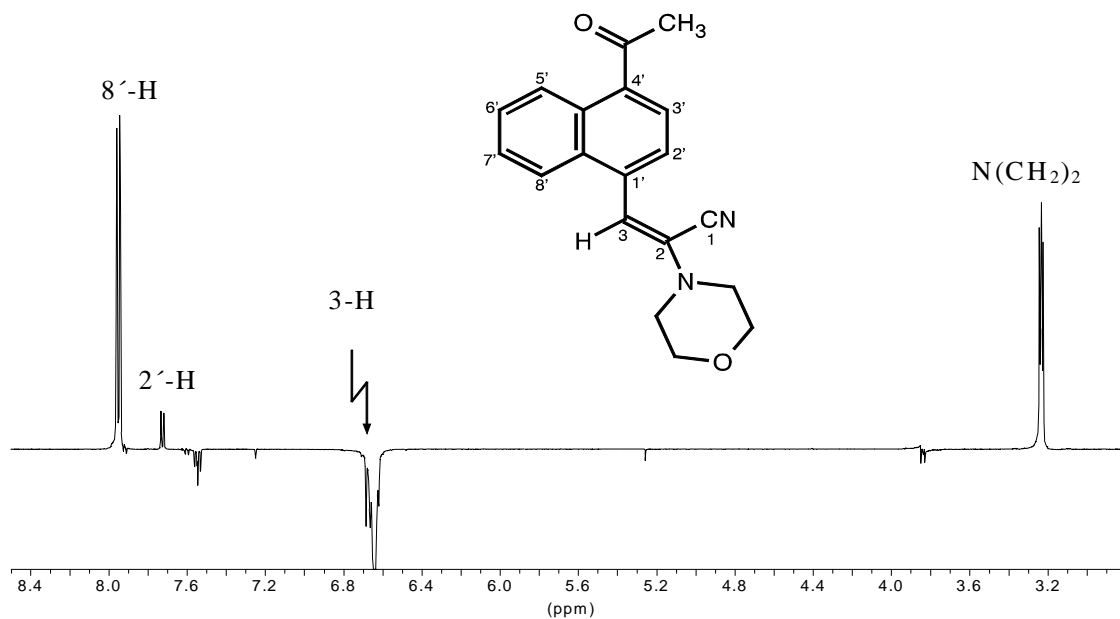


Abbildung 3.3 : NOE-Differenzspektrum der Verbindung **30a** bei Einstrahlung auf das Signal von 3-H (6.64 ppm).

So zeigt Abbildung 3.3, daß 3-H in enger räumlicher Nähe zu 8'-H und zu den Aminomethylenprotonen steht. Letzteres ist ein Indiz dafür, daß der Morpholinring in *cis*-Stellung zum Proton 3-H stehen muß. Die Tatsache, daß bei Einstrahlung auf 3-H sowohl ein NO-Effekt bei 8'-H als auch bei 2'-H zu beobachten ist, macht deutlich, daß die Doppelbindung C-3/C-2 nicht in der gleichen Ebene liegen kann wie das Naphthalingerüst.

Die beiden Molekülteile scheinen um gut 60-70 Grad gegeneinander verdreht zu sein, so daß 3-H auf den Betrachter zuweist und somit räumlich vor dem Naphthalingerüst steht, während die Cyanidgruppe nach hinten weist.

Einstrahlen auf die CH₃-Gruppe (siehe Abb. 3.4) zeigt einen deutlichen NO-Effekt bei 3'-H; der Effekt auf 5'-H ist dagegen überaus gering. Somit läßt sich auch die bevorzugte Orientierung der Acetylgruppe eindeutig belegen.

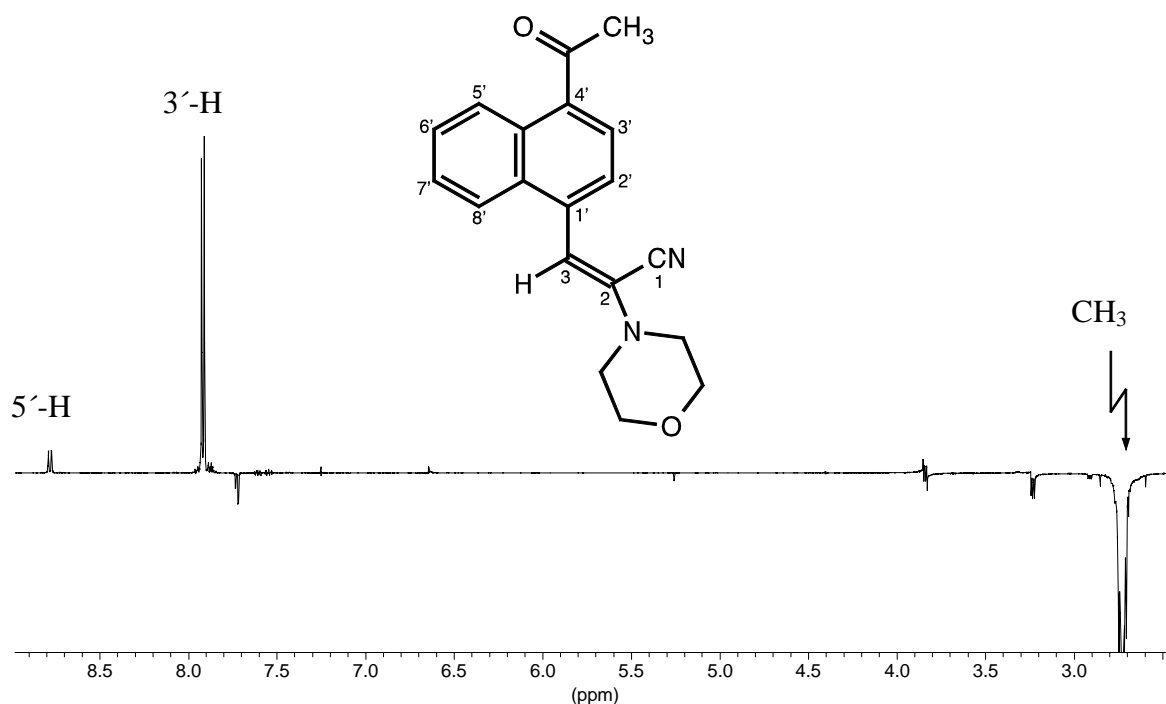


Abbildung 3.4 : NOE-Differenzspektrum der Verbindung **30a** bei Einstrahlung auf das Signal der CH₃-Gruppe (2.73 ppm).

Tabelle 3.1 : Für **30a** beobachtete NO-Effekte.

eingestrahlt auf	ppm	Intensitätserhöhung bei
CH ₃	2.73	3'-H
N(CH ₂) ₂	3.23	3-H, O(CH ₂) ₂ ,
O(CH ₂) ₂	3.83	N(CH ₂) ₂
3-H	6.65	5-H, N(CH ₂) ₂ , 2'-H (schwach)
2'-H	7.72	3'-H, 3-H (schwach)

3'-H	7.92	2'-H, CH ₃
8'-H	7.95	7'-H, 3-H
5'-H	8.78	6'-H, CH ₃ (schwach)

Da die Verbindung **30a** in ausreichender Menge und Reinheit isoliert werden konnte, war es möglich geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu ziehen. Verbindung **30a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen $a = 9.252(1) \text{ \AA}$; $b = 18.354(2) \text{ \AA}$, $c = 9.717(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 111.01(1)^\circ$. Die endgültigen Strukturmodelle wurden mit $R = 0.0390$ ($R_w = 0.0488$) verfeinert.

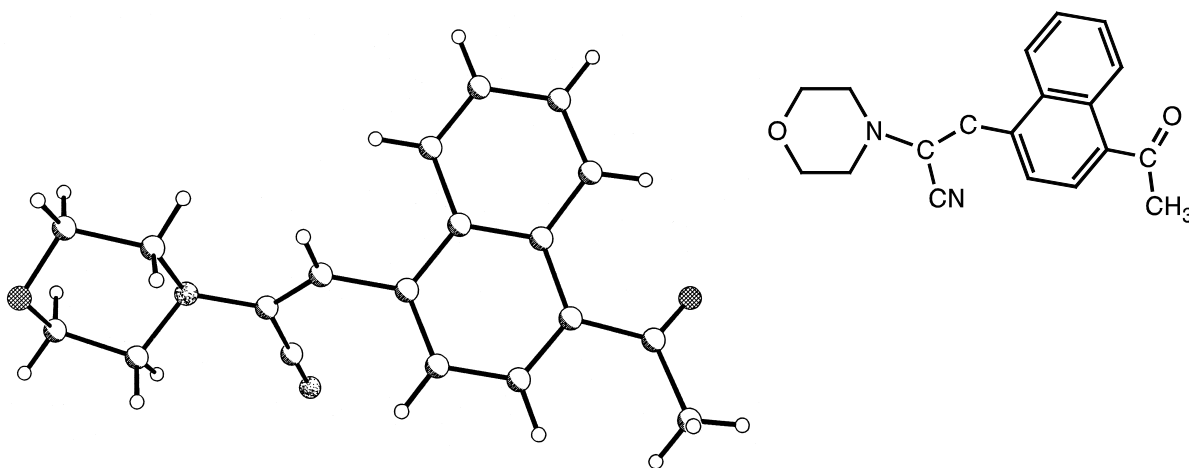


Abbildung 3.5 : Molekülstruktur von **30a** im Kristall.

Substitutionsprodukt : (Z)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropennitril (31a)

Die Verbindung **31a** konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Eine NMR-spektroskopische Auswertung erbrachte nach 30 stündiger Belichtung eine Ausbeute von 19 %. Ein ¹H-NMR-Mischungsspektrum (Abb. 3.7) der Verbindungen **30a** und **31a** zeigt deutlich, daß es sich um das Substitutionsprodukt mit *Z*-Orientierung handeln muß. Das Aufspaltungsmuster ist identisch mit dem der Verbindung **30a**. Es können nur geringfügige Veränderungen in der chemischen Verschiebung festgestellt werden. So erfährt beispielsweise 3-H durch die *cis*-

Stellung mit der Cyanid-Gruppe eine etwas stärkere Tieffeldverschiebung, als es im *E*-Diastereomer der Fall ist.

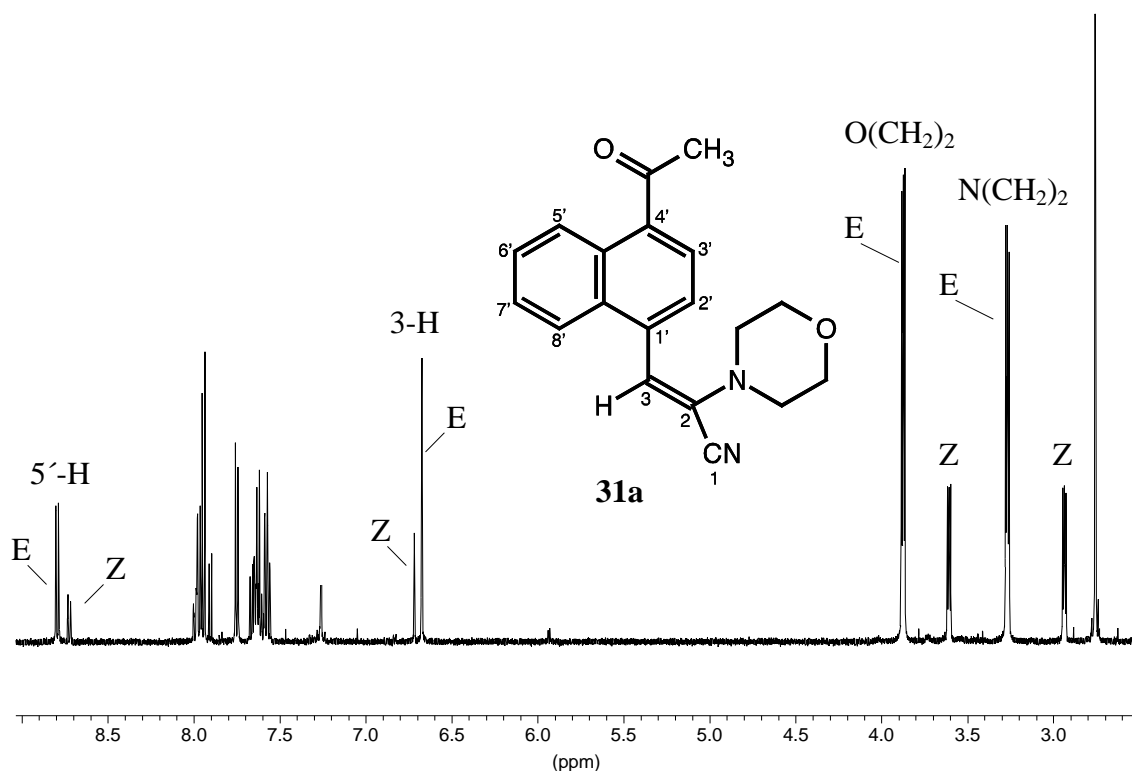


Abbildung 3.6 : ¹H-NMR-Spektrum der Substitutionsprodukte **30a** (*E*-Isomer) und **31a** (*Z*-Isomer) in CDCl₃.

Oxidationsprodukte der Substitutionsprodukte **30a** und **31a** : 4-Acetyl-1-naphthaldehyd (**36**) und 4-(Cyanocarbonyl)-morpholin (**37a**)

Die Substitutionsprodukte **30** und **31** erweisen sich in fast allen gängigen Lösungsmitteln als überaus stabil. Auch im festen Zustand lassen sich die Substanzen ohne nennenswerten Zerfall über längere Zeit problemlos lagern. Lediglich unter Einfluß von Sauerstoff konnte eine Reaktion beobachtet werden. Diese war unter den gegebenen Bedingungen bei der Aufarbeitung bzw. Trennung der Photoprodukte mittels präparativer Schichtchromatographie (PSC) unvermeidbar. Obwohl die Photoreaktion unter Argon durchgeführt wurde, lassen sich auch dort geringe Konzentrationen an Sauerstoff nicht ganz ausschließen. NMR-spektroskopisch ließen sich aber vorher im Mischungsspektrum der Belichtungslösung keine oxidativen Folgeprodukte aus den Substitutionsprodukten finden. Zur Bestimmung der

Ausbeute wurden 300 mg der Substitutionsprodukte **30a/31a** zur Trennung auf eine Kieselgelplatte aufgebracht. Es konnten 6 mg des Oxidationsproduktes **36** isoliert werden, was einer Ausbeute von 2 % entspricht.

Abbildung 3.7 zeigt den aromatischen Teil des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Oxidationsproduktes **36**, das jedoch nicht in völlig reinem Zustand isoliert werden konnte. Das Aufspaltungsmuster der Protonen am Naphthalingerüst ist nahezu identisch mit dem der Substitutionsprodukte **30** und **31**. Auffällig ist lediglich die starke Tieffeldverschiebung des Signals für 5-H, was mit seiner räumlichen Nähe zur Aldehyd-Gruppe in Position 4 am Naphthalingerüst zu erklären ist. Im Bereich zwischen 6.3 und 6.7 ppm ist kein Signal mehr zu finden. Das Singulett des Protons 3-H der Substitutionsprodukte tritt nun, nach der Oxidation, als Formyl-Proton bei 10.49 ppm in Erscheinung.

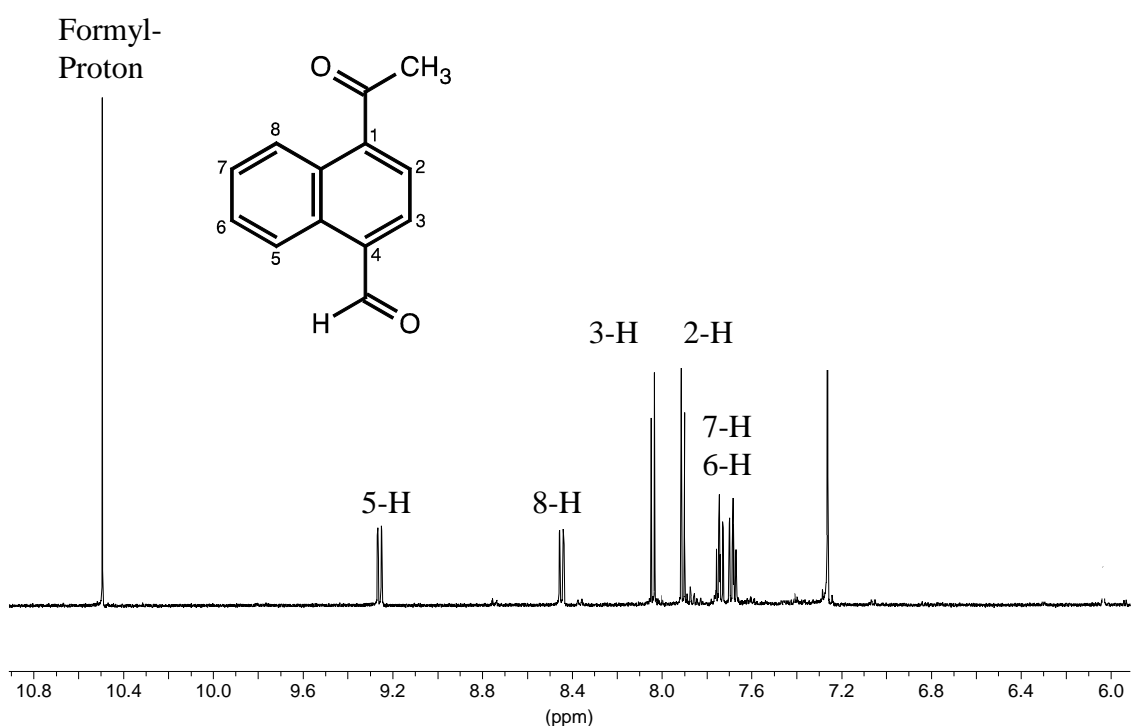


Abbildung 3.7 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Oxidationsproduktes **36** in CDCl_3 .

Abbildung 3.8 zeigt die oxidative Spaltung der olefinischen Doppelbindung C(2)=C(3) der Substitutionsprodukte **30a** und **31a**. Es entsteht 4-(Cyanocarbonyl)-morpholin (**37a**) neben 4-Acetyl-1-naphthaldehyd (**36**).

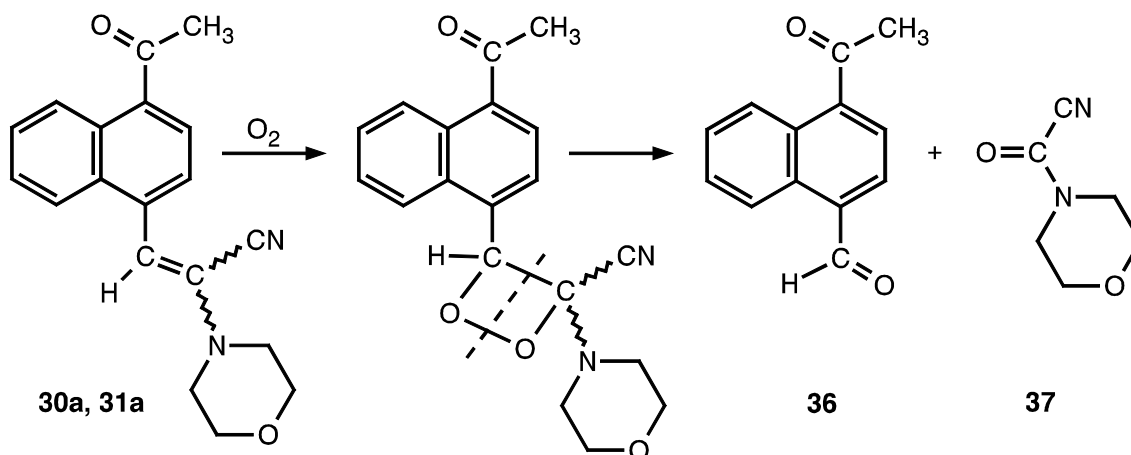


Abbildung 3.8 : Mögliche Bildung der Oxidationsprodukte **36** und **37**.

Breddehorn hatte im Rahmen seiner Dissertation bereits die Oxidation des Olefins 2-Morpholinopropennitril (**2a**) beschrieben [93]. 4-(Cyanocarbonyl)-morpholin (**37a**) trat in diesem Fall als Nebenprodukt bei der photochemischen Dimerisierung des Olefins auf. Die ebenfalls über diesen Mechanismus entstehende aldehydische Komponente konnte von *Breddehorn* nicht nachgewiesen werden.

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-4-chloro-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (32a**)**

Das Cycloaddukt **32a** erreicht nach 30 stündiger Belichtung in Benzol eine Ausbeute von 13%. Ein Ausbeutemaximum von 33% wird aber schon nach 3 Stunden Belichtung erzielt. Da keine Folgeprodukte aus **32a** gefunden werden, kann man davon ausgehen, daß das 1,2-Cycloaddukt im weiteren Verlauf der Belichtung wieder in die Ausgangsmaterialien zerfällt.

Im Massenspektrum findet man den Molekülionenpeak der Verbindung **32a** bei $m/z = 342$ (0.15%). Zur Aufklärung der Struktur wurden NMR-Spektren und hier insbesondere NOE-Differenz Spektren herangezogen. Abbildung 3.9 zeigt vier Protonen im Aromatenbereich.

Folglich hat die substituierte rechte Hälfte des NaphthalinGrundgerüsts ihre Aromatizität verloren.

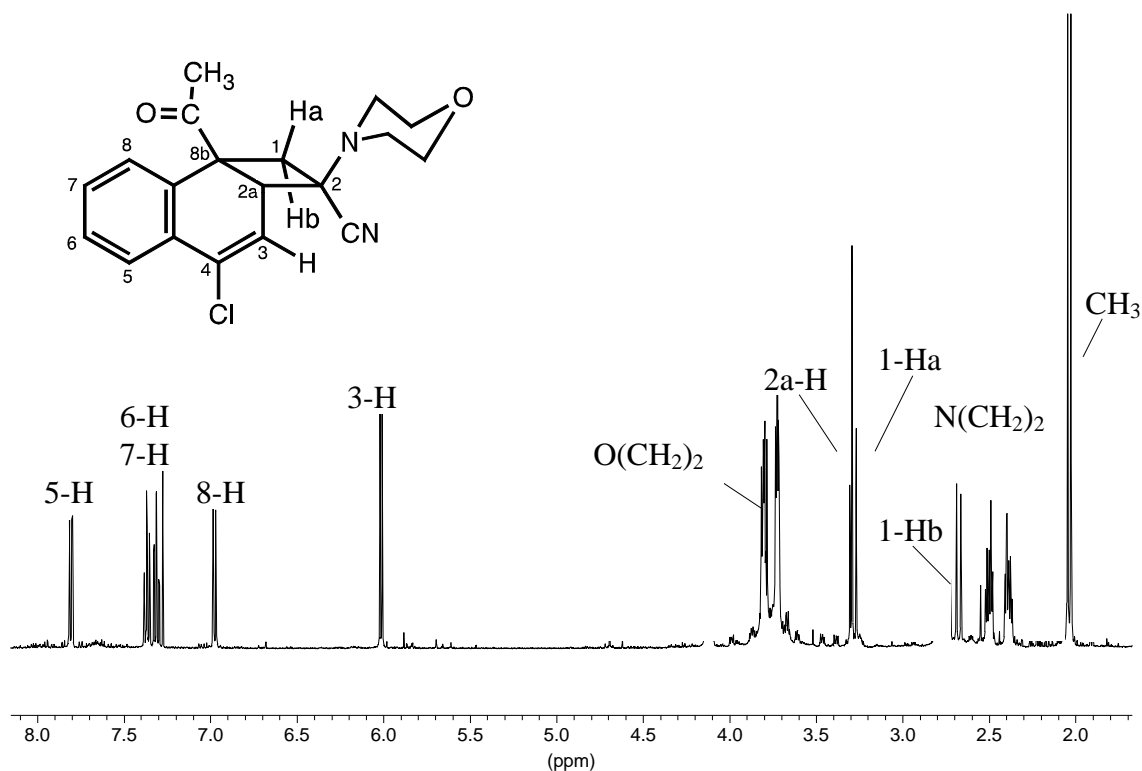


Abbildung 3.9 : ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **32a** in CDCl_3 .

Da sich im olefinischen Bereich bei 6.01 ppm nur ein Proton befindet, kann man davon ausgehen, daß es sich um ein 1,2-Cycloaddukt handelt. Die Kopplungskonstante von $|^2J| = 12.17$ Hz der geminalen Protonen an C-1 deuten darauf hin, daß sich der Morpholinring oberhalb und die Cyanidgruppe unterhalb des Butanrings befindet. Die relative Konfiguration an C-2 ist damit *R*. Im allgemeinen wird eine Verbindung mit dieser Anordnung auch als *anti*-Addukt bezeichnet. Betrachtet man den Butanring als Bezugsfläche, so befindet sich der Morpholinring in *anti*-Stellung zum Naphthalingerüst. Bei einer *syn*-Anordnung der geminalen Protonen an C-1 findet sich eine etwas größere Kopplungskonstante (Vergleiche hierzu Tabelle 3.3). Dieses Phänomen konnte bereits von A. Jung an ähnlichen Systemen beobachtet werden [12].

Tabelle 3.2 zeigt alle gefundenen NO-Effekte. Interessant ist hierbei die Orientierung der CH_3 -Gruppe, die eine starke räumliche Nähe zu 2a-H aufweist. Ein weiterer Beweis für die

Struktur der Verbindung **32a** ist der NO-Effekt bei Einstrahlung auf 1-Hb. Wie aus der Strukturzeichnung nur schwer ersichtlich ist, hat der Butanring eine starke Orientierung zum aromatischen Ringsystem, so daß sich die Protonen 1-Hb und 8-H sehr nahe kommen.

Tabelle 3.2 : Für **32a** beobachtete NO-Effekte.

eingestrahlt auf	ppm	Intensitätserhöhung bei
(N(CH ₂) ₂) _{ax}	2.37	3-H, 2a-H, 1-Ha, O(CH ₂) ₂ , (N(CH ₂) ₂) _{äq}
1-Hb	2.68	1-Ha, 8-H, 3-H (schwach)
2a-H	3.25	3-H, CH ₃ , N(CH ₂) ₂ (schwach)
3-H	6.01	2a-H,
8-H	6.98	7-H, 1-Hb
5-H	7.85	6-H

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-4-chloro-2-morpholino-
1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**33a**)

Das Cycloaddukt **33a** erreicht nach 30 stündiger Belichtung in Benzol eine Ausbeute von 5 %. Wie bereits beim Cycloaddukt **32a** beobachtet, stellt sich auch beim Cycloaddukt **33a** nach etwa 3 Stunden Belichtung ein Ausbeutemaximum ein; in diesem Fall werden 15 % erreicht. Da keine Folgeprodukte aus **33a** gefunden werden, kann man auch hier davon ausgehen, daß dieses 1,2-Cycloaddukt ebenfalls im weiteren Verlauf der Belichtung wieder in die Ausgangsmaterialien zerfällt.

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 3.10) zeigt deutlich, daß es sich auch hier, wie bei Verbindung **32a**, um ein 1,2-Cycloaddukt handeln muß. Die Aufspaltung und Lage der vier aromatischen Signale sind fast identisch mit denen der Verbindung **32a**. Auch Proton 3-H zeigt gegenüber **32a** nur eine geringfügige Hochfeldverschiebung. Signifikante Unterschiede der Verbindungen **32a** und **33a** sind bei den Signalen der Protonen am Butanring zu beobachten (siehe auch Tabelle 3.3). C-2 besitzt *S*-Konfiguration; d. h. der Morpholinring befindet sich in *syn*-Stellung zum Naphthalingerüst. Sowohl die Carbonyl-Gruppe, als auch die Cyanid-

Gruppe üben einen starken entschirmenden Effekt auf ihre Nachbarprotonen aus. Befinden sich nun beide Gruppen, wie hier, auf einer Seite des Vierrings, so hat das für die Protonen 2a-H und 1-Ha eine deutliche Tieffeldverschiebung zur Folge. Die Kopplungskonstante der geminalen Protonen 1-Ha und 1-Hb ist mit $|^2J| = 12.54$ Hz im Erwartungsbereich (vergl. Tab. 3.3).

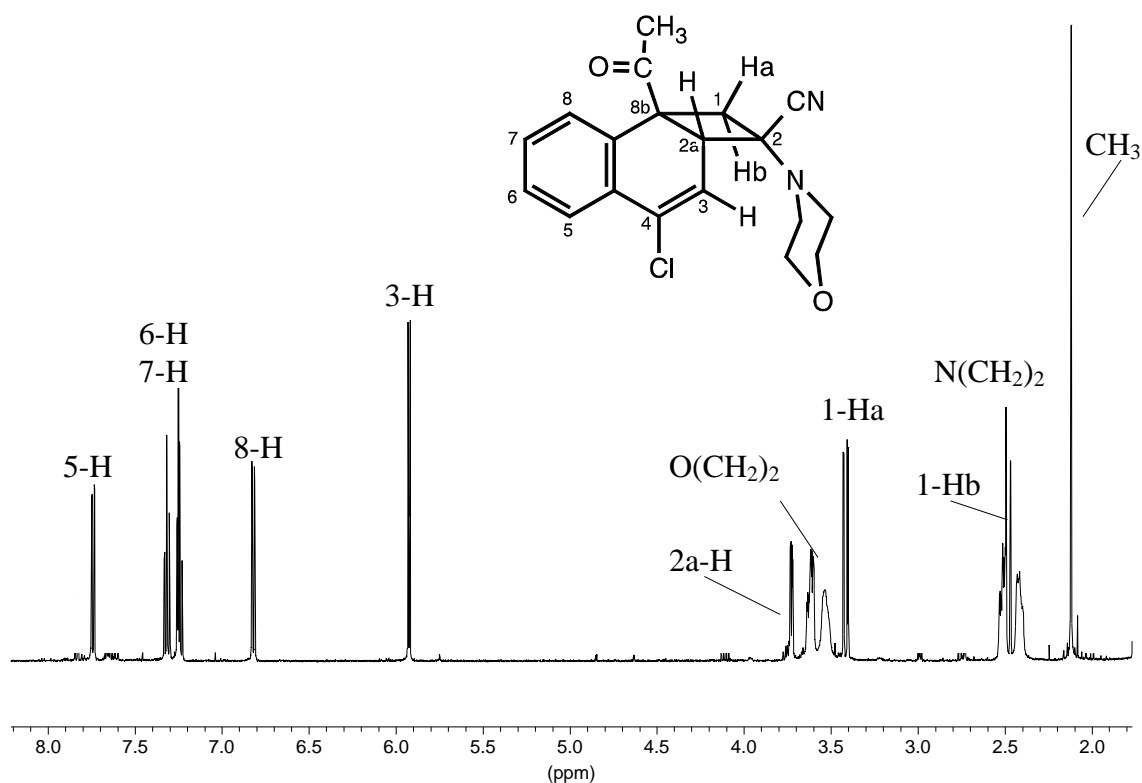


Abbildung 3.10 : ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **33a** in CDCl_3 .

Tabelle 3.3 : Vergleich der NMR-Daten von **32a** und **33a**.

Verbind.	3-H [ppm]	2a-H [ppm]	$^3J_{3,2a}$ [Hz]	1-Ha [ppm]	1-Hb [ppm]	$ ^2J_{\text{Ha,Hb}} $ [Hz]	CH_3 [ppm]
32a	6.02-6.01	3.30-3.29	6.61	3.29-3.27	2.69-2.66	12.17	2.03
33a	5.93-5.92	3.74-3.72	5.45	3.43-3.40	2.49-2.47	12.54	2.12

Mit Hilfe einer NMR-Verfolgung lassen sich die relativen Intensitäten der einzelnen Produkte zu verschiedenen Zeiten der Belichtung bestimmen. Abbildung 3.11 zeigt, daß innerhalb der ersten drei Stunden der Belichtung die Menge aller vier Produkte in der Belichtungslösung

stark ansteigt, wobei das Substitutionsprodukt **30a** und das Cycloaddukt **32a** den stärksten Anstieg aufweisen. Die Produktion des Substitutionsproduktes **31a** kommt dagegen deutlich langsamer in Gang.

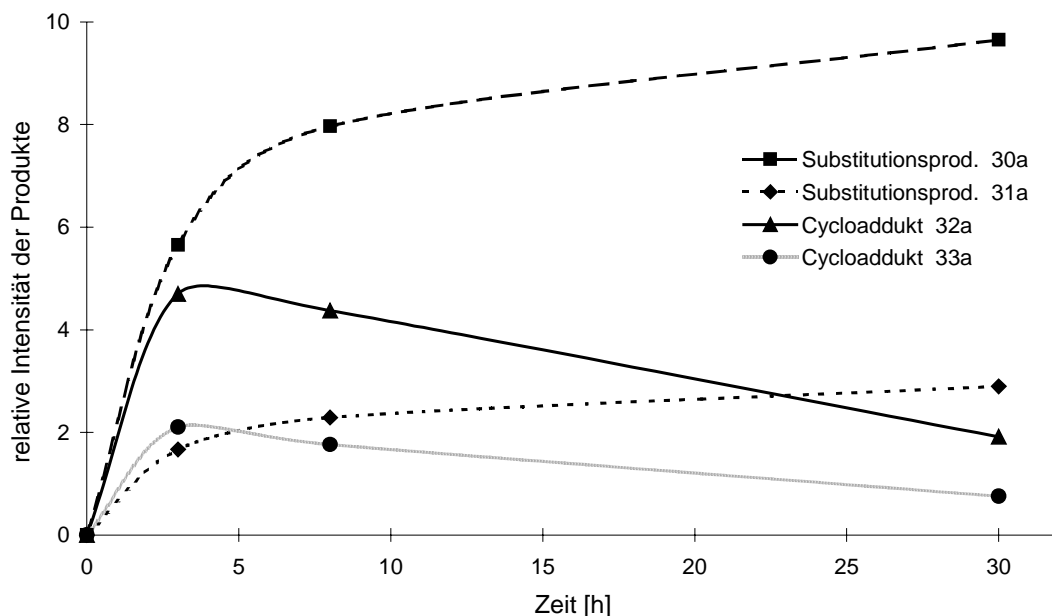


Abbildung 3.11 : NMR-Verfolgung der Belichtung von **5A** und **2a** in Benzol. Jede Probe umfaßt 2 ml der Belichtungslösung und wurde nach Eindampfen in CDCl_3 vermessen.

Desweiteren ist erkennbar, daß die relative Ausbeute der Cycloaddukte nach etwa vier Stunden ein Maximum erreicht und dann langsam aber kontinuierlich abnimmt. Die Menge an gebildetem **32a** ist zu jedem Zeitpunkt etwas mehr als doppelt so groß wie die des Cycloadduktes **33a**. Das heißt, daß donor-*anti*-Addukt ist gegenüber dem *syn*-Addukt in seiner Produktion deutlich bevorzugt. Untersuchungen an nicht halogenierten 1-Acylnaphthalinen führen zu dem selben Ergebnis. Das 1,2-donor-*anti*-Addukt wird zu Beginn einer Belichtung viel schneller gebildet als das 1,2-donor-*syn*-Addukt und auch alle 1,4-Addukte, die sich erst bei längeren Belichtungszeiten durchsetzen [11,14, 104, 105]. Im Gegensatz dazu konnte A. Jung bei der Reaktion von 5-Acetylchinolin mit MPN (**2a**) eine deutliche Bevorzugung des 1,2-donor-*syn*-Adduktes gegenüber dem *anti*-Addukt feststellen. Mit 8-Acetylchinolin entstanden sogar ausschließlich *syn*-Addukte [12].

Es stellt sich an dieser Stelle die Frage, in wie weit der Halogensubstituent in *para*-Stellung zur Acetyl-Gruppe am Naphthalingerüst überhaupt einen Einfluß auf die Konfiguration an C-2

der 1,2-Cycloaddukte hat. Denkbar sind auf jeden Fall sterische Gründe, die eine donor-*anti*-Konfiguration begünstigen.

Abbildung 3.11 zeigt, daß die Substitutionsprodukte innerhalb des Beobachtungszeitraums keine Maxima erreichen. Nach etwa fünf Stunden schwächt sich ihr Zuwachs aber deutlich ab.

Als Reaktionsmechanismus für die Bildung der Substitutionsprodukte **30** und **31** wird ein Elektronentransfer vom Olefin (**2**) zum angeregten Aromaten (**5**) zugrunde gelegt. Das auf diese Weise entstandene Radikalanion **5R₁** reagiert mit Halogenidion-Abspaltung zum neutralen Radikal **5R₂**. Dieses reagiert mit **2** zum ebenfalls neutralen Radikal **5R₃**. Ein Elektronenrücktransfer von **5R₃** zum olefinischen Radikalkation **2R₁** und anschließende Deprotonierung führt letztendlich zu den Produkten **30** bzw. **31**. (Abb. 3.12)

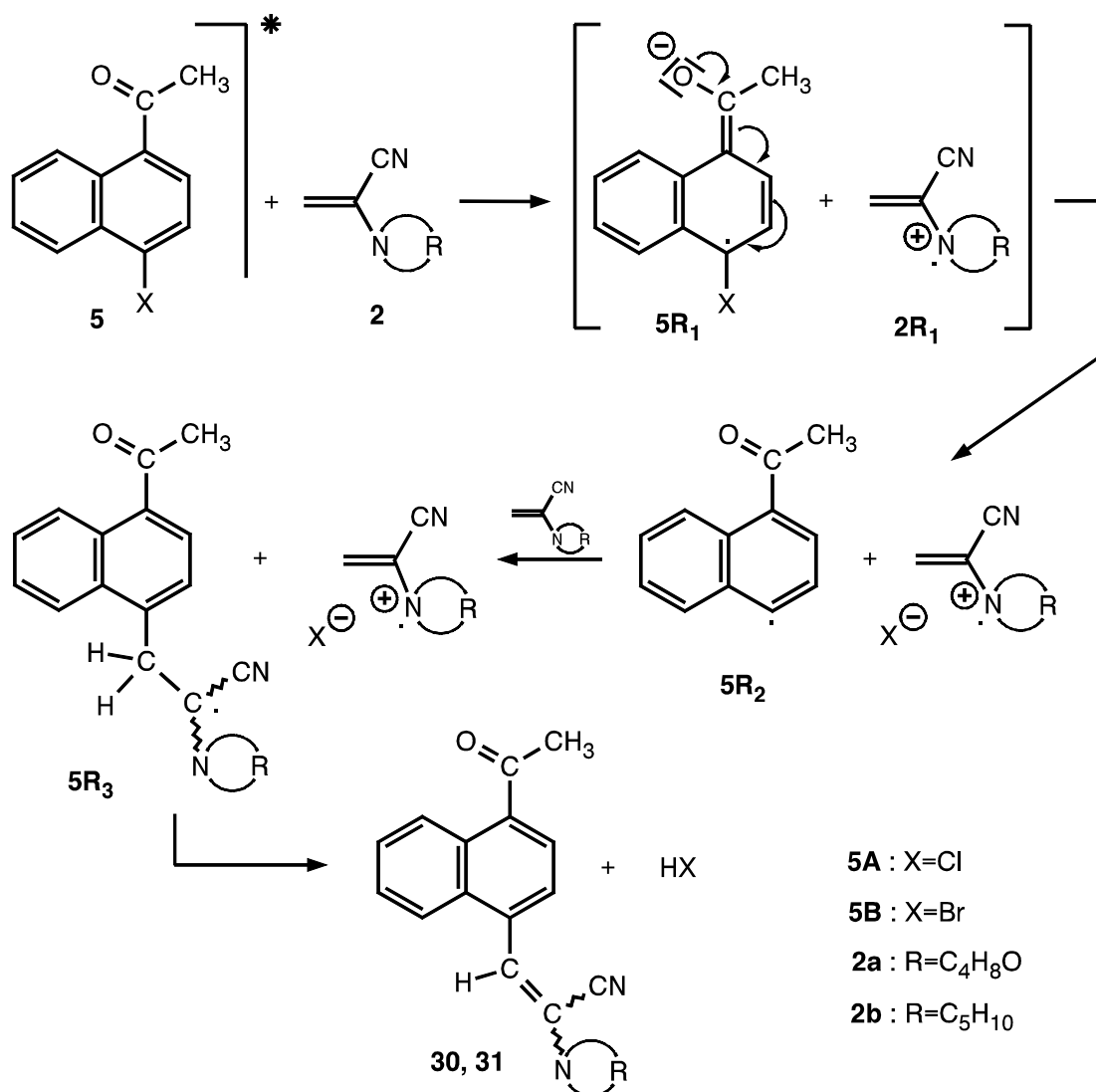


Abbildung 3.12 : Reaktionsmechanismus für die Bildung der Substitutionsprodukte.

Memarian et al. konnten zeigen, daß es sich bei dem reagierenden angeregten Zustand von **5** um einen angeregten Triplett Zustand handeln muß, da Experimente mit dem Triplettlöcher 3,3,4,4-Tetramethyldiazetindioxid (TMDD) zu einer Unterdrückung des Substitutionsproduktes führten. [96]

Wie in den meisten Fällen ist es auch hier nicht einfach, sich auf einen ganz konkreten Reaktionsmechanismus für die Bildung der halogenierten Cycloaddukte festzulegen. Ganz allgemein verlaufen Photocycloadditionen nach folgendem Schema (siehe Abb. 3.13): Zuerst erfolgt eine lichtinduzierte Anregung des Aromaten (Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphthylen) in den ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 . Das System kann nun entweder direkt vom S_1 -Zustand aus mit einem Olefin reagieren oder, nach intersystem crossing zum ersten angeregten Triplett-Zustand, von T_1 aus eine Reaktion mit einem Olefin eingehen. Der Weg kann dabei über einen Exciplex oder über einen Exciplex mit nachfolgender Biradikalzwischenstufe oder nur über ein Biradikal zu den 1,2- bzw. 1,4-Cycloaddukten führen.

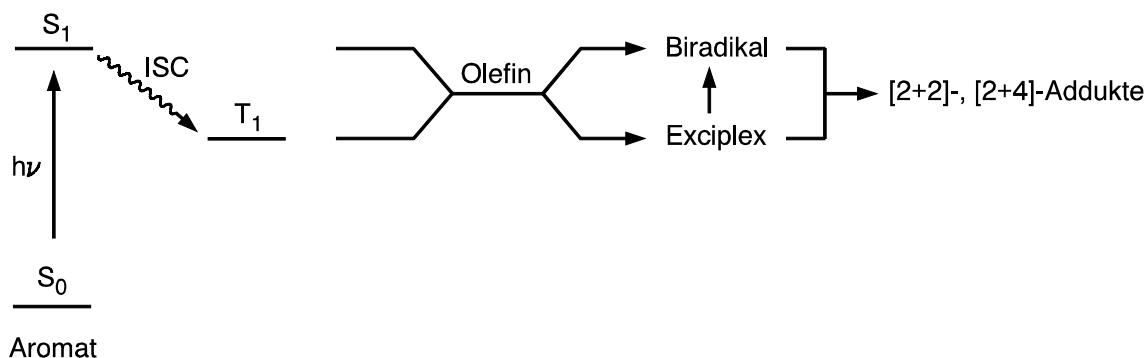


Abbildung 3.13 : Allgemeines Schema für [2+2]- und [2+4]-Photocycloadditionen von Aromaten an Olefine.

[2+4]-Cycloadditionen der 1-Acylnaphthaline führen in der Regel über einen $\pi\pi^*$ -Triplett-Zustand. Das Hauptprodukt bei der Belichtung von 1-Acetonaphthon (**1a**) bzw. Methyl-1-naphthoat (**1b**) mit MPN (**2a**) ist das 1,4-donor-*syn*-Cycloaddukt (**3**). Nebenprodukte dieser Reaktion sind das 1,4-donor-*anti*-Addukt (**4**) und ein 1,2-Cycloaddukt (**5**) mit donor-*anti*-Orientierung. Ganz im Gegensatz dazu sind in *para*-Stellung halogenierte 1-Acylnaphthaline offensichtlich nicht in der Lage, 1,4-Cycloaddukte zu bilden. Dies scheint allerdings weniger

an der Natur des Halogens als an seiner Position zu liegen. *Memarian* konnte zeigen, daß in Position 4 substituierte 1-Acetonaphthone (Substituenten : CN, OCH₃) ebenfalls nur 1,2-Cycloaddukte bilden [96]. Diese Erkenntnis legt die Argumentation über einen Exciplex-Weg nahe. Ein zusätzlicher Substituent in *para*-Position wirkt sich aus sterischen und elektronischen Gründen ungünstig auf einen Exciplex für ein 1,4-Cycloaddukt aus (Abb. 3.14).

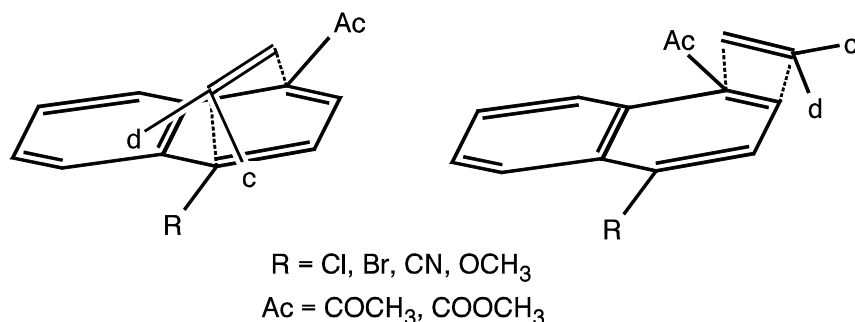


Abbildung 3.14 : Denkbare Exciplexanordnung für ein 1,4- (links) und ein 1,2-Cycloaddukt (rechts).

Aber auch eine Beteiligung des Biradikals ist sehr wahrscheinlich, da es sich bei den eingesetzten Alkenen um c,d-Olefine handelt, die bekanntlich für eine Radikalstabilisierung überaus geeignet sind. Auf der anderen Seite sollte auch der Substituent an C-4 sehr gut in der Lage sein, ein Radikalzentrum an C-4 zu stabilisieren. Dies könnte zur Folge haben, daß die abschließende Bindungsbildung zwischen C-4 des 1-Acylnaphthalins und dem c,d-Zentrum des Olefins so verlangsamt wird, daß nur der [2+2]-Cycloadditionsmodus als einziger eduktverbrauchender Cycloadditionsweg übrig bleibt.

Um die Frage nach dem Reaktionsmechanismus zu beantworten, darf man sein Augenmerk selbstverständlich nicht nur auf einen Reaktionspartner richten. Unsubstituierte 1-Acylnaphthaline bilden zwar mit 2-Morpholinopropennitril (MPN, **2a**) neben 1,4-Cycloaddukten auch 1,2-Cycloaddukte, dies ist aber im Grunde eher eine Ausnahme. Die meisten bisher untersuchten Olefine bilden letztendlich ausschließlich 1,4-Addukte (siehe Kapitel 2.7). Um herauszufinden, in wie weit das Olefin Einfluß auf die Reaktion hat, wurde mit 2-(1-Piperidyl)-propennitril (PipPN, **2b**) ein Olefin ausgewählt, das mit nicht substituiertem 1-Acetonaphthon ausschließlich 1,4-Cycloaddukte bildet.

3.3.2. Photoreaktion von 4-Chlor-1-acetonaphthon (5A) mit 2-(1-Piperidyl)-propennitril (PipPN, 2b)

Die Belichtung von 4-Chlor-1-acetonaphthon (**5A**) und 2-(1-Piperidyl)-propennitril (**2b**) führt sowohl in Cyclohexan (Umsatz: 69 %) als auch in Benzol (Umsatz: 55 %) zu den beiden Substitutionsprodukten (*E*)- und (*Z*)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-piperidinopropennitril (**30b**, **31b**), sowie zu den 1,2-Cycloaddukten *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8b-Acetyl-4-bromo-2-piperidino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta-[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**32b**) und *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8b-Acetyl-4-chloro-2-piperidino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**33b**). Nach der Aufarbeitung können außerdem, wie schon bei der Reaktion mit MPN (**2a**) beobachtet, die Oxidationsprodukte 4-Acetyl-1-naphthaldehyd (**36**) und 4-(Cyanocarbonyl)-piperidin (**37b**) gefunden werden. Desweiteren läßt sich bei der Aufarbeitung des Belichtungsansatzes ein Hydrolyseprodukt (**38**) des 1,2-Cycloadduktes **33b** isolieren.

Während der Belichtung in Cyclohexan fallen lediglich die Substitutionsprodukte **30b** und **31b** in einem Verhältnis von 13:1 aus der Belichtungslösung aus. Die Bildung von Piperidiniumchlorid wird in beiden Lösungsmitteln beobachtet. Durch Ausziehen des Niederschlags mit Ethylacetat lassen sich die schlecht löslichen Salze abtrennen. Das Substitutionsprodukt **30b** (*E*-Isomer) läßt sich aus dieser Lösung in reiner Form auskristallisieren. **31b** läßt sich auf diese Weise allerdings nur in der Mutterlauge anreichern.

Ausbeuten und Charakterisierung der Produkte:

Substitutionsprodukt : (*E*)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-piperidinopropennitril (**30b**)

In beiden verwendeten Lösungsmitteln, Cyclohexan und Benzol, ist das Substitutionsprodukt **30b** das Hauptprodukt der Reaktion. Nach 15 Stunden Belichtung in Benzol wird eine Ausbeute von 58% erreicht (siehe Tab. 3.8). Eine Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung C₂₀H₂₀N₂O. Im Massenspektrum liegt das Signal mit dem höchsten Masse/Ladungs-Verhältnis bei $m/z = 304$ (100%) und entspricht dem Molekülionenpeak der Verbindung **30b**. Die charakteristischen Banden im IR-Spektrum sind eine Nitrilschwingung bei $\nu = 2220 \text{ cm}^{-1}$, eine Carbonylschwingung bei $\nu = 1681 \text{ cm}^{-1}$ und

eine ausgeprägte C=C-Valenzschwingung bei $\nu = 1567 \text{ cm}^{-1}$. NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen die aufgrund der übrigen Analysendaten bereits vermutete Struktur von **30b**. Abbildung 3.15 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des *E*-Substitutionsproduktes **30b**. Bei einem direkten Vergleich mit **30a** (siehe Abb. 3.2 und anschl. Interpretation) ist sofort zu erkennen, daß die Substanzen sowohl im aromatischen als auch im olefinischen Bereich des Spektrums nahezu identisch sind. Man kann also auch hier von einer Substitution in *para*-Stellung zur Acetyl-Gruppe ausgehen.

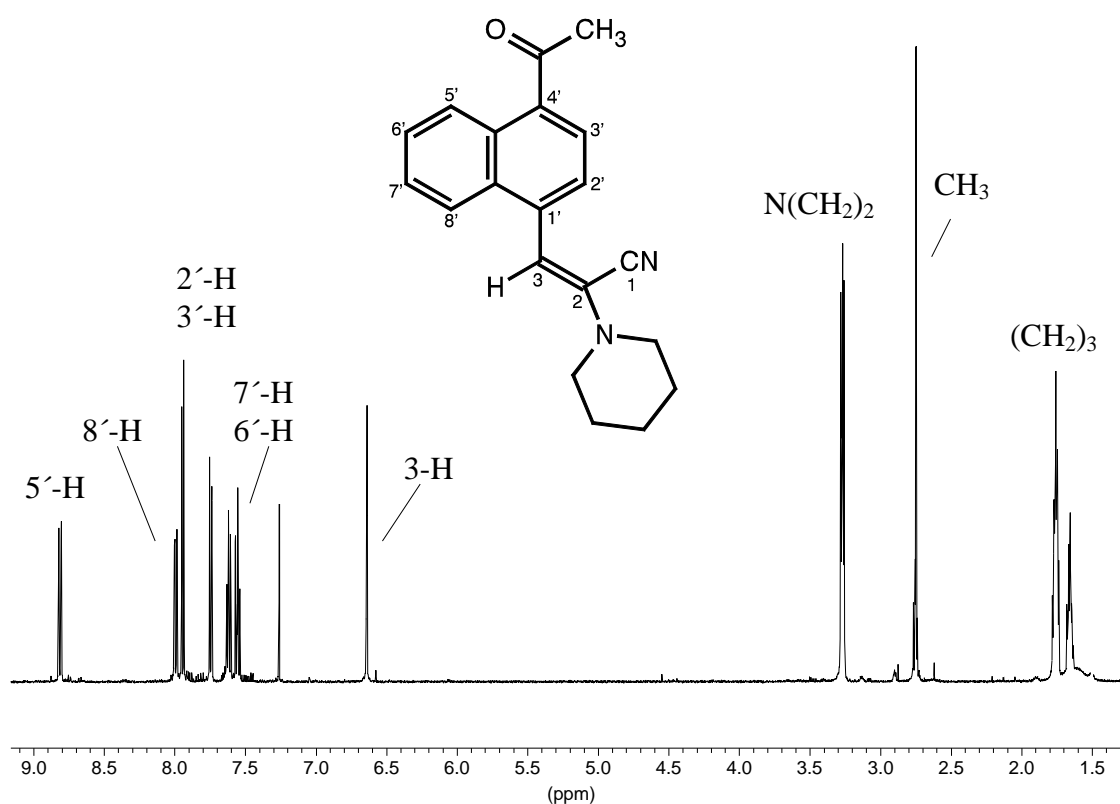


Abbildung 3.15 : ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **30b** in CDCl_3

Das Vorhandensein der Aminomethylenprotonen und sechs weiterer Methylenprotonen im aliphatischen Bereich des Spektrums belegen, daß auch hier die Struktur des eingesetzten Olefins (**2b**) erhalten bleibt. Wie schon zuvor mit MPN findet auch hier eine Substitution des Chloratoms aus **5A** durch ein PipPN-Molekül statt.

Die Frage, ob **30b** auch in seiner Konfiguration mit **30a** übereinstimmt, wurde mit Hilfe von NOE-Differenzspektren geklärt. Eine Auflistung aller gefundenen NO-Effekte kann der Tabelle 3.4 entnommen werden. Besonders aufschlußreich ist hierbei der NO-Effekt nach

Einstrahlen auf das Signal von 3-H. Eine Signalverstärkung sowohl bei 5-H als auch bei den Aminomethylenprotonen belegt eindeutig, daß es sich bei **30b** ebenfalls um das *E*-Isomer handelt. Der einzige signifikante, aber durchaus erklärbare Unterschied zum Spektrum von **30a** findet sich in der chemischen Verschiebung des Protons 3-H. Aufgrund der stärkeren Donoreigenschaften des Piperidinorestes gegenüber dem Morpholinorest ist für 3-H eine deutliche Hochfeldverschiebung zu verzeichnen (vergl. Übersichtstabelle im Anhang).

Tabelle 3.4 : Für **30b** beobachtete NO-Effekte.

eingestrahlt auf	ppm	Intensitätserhöhung bei
(CH ₂)	1.65	N(CH ₂) ₂ ,
CH ₃	2.75	3'-H
N(CH ₂) ₂	3.27	3-H, (CH ₂) ₂ , CH ₂
3-H	6.60	5-H, N(CH ₂) ₂ , 2'-H (schwach)
2'-H	7.75	3'-H, 3-H (schwach)
3'-H	7.95	2'-H, CH ₃
5-H	7.99	6-H, 3-H
8-H	8.81	7-H, CH ₃ (schwach)

Substitutionsprodukt : (Z)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-piperidinopropennitril (31b)

Genau wie das Substitutionsprodukt **31a** konnte auch **31b** nicht vollständig vom *E*-Isomer getrennt werden. Eine NMR-spektroskopische Auswertung erbrachte nach 15 stündiger Belichtung eine Ausbeute von 20%. Mit Hilfe eines ¹H-NMR-Mischungsspektrum der beiden Substitutionsprodukte kann **31b** eindeutig als das Isomer mit *Z*-Orientierung identifiziert werden. Das Aufspaltungsmuster ist identisch mit dem der Verbindung **30b**. Es können nur geringfügige Veränderungen in der chemischen Verschiebung festgestellt werden.

Oxidationsprodukte der Substitutionsprodukte 30b und 31b : 4-Acetyl-1-naphthaldehyd (36) und 4-(Cyanocarbonyl)-piperidin (37b)

Wie bereits unter 3.3.1 beschrieben, war auch für die Substitutionsprodukte **30b** und **31b** eine Oxidation zu den Produkten **36** und **37** zu beobachten.

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-4-chloro-2-piperidino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (32b)

Nach einer Belichtungsdauer von 15 Stunden wird für das Cycloaddukt **32b** in Benzol eine Ausbeute von 14% erzielt. Auch hier wird, wie bei den Cycloaddukten mit MPN, ein Ausbeutemaximum von 26% nach etwa 5 Stunden Belichtung erreicht. Das 1,2-Cycloaddukt **32b** scheint im weiteren Verlauf der Belichtung ebenfalls wieder in die Ausgangsmaterialien zu zerfallen.

Im Massenspektrum läßt sich der Molpeak der Verbindung **32a** nur ganz schwach bei $m/z = 341$ (0.07%) detektieren. Das IR-Spektrum zeigt als charakteristische Banden eine Carbonylschwingung bei $\nu = 1713 \text{ cm}^{-1}$. Die genaue Strukturaufklärung erfolgte im wesentlichen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie (siehe Abb. 3.16). Die Anzahl der Signale im aromatischen Bereich zeigt deutlich, daß die substituierte rechte Hälfte des NaphthalinGrundgerüsts ihre Aromatizität verloren hat. Die Tatsache, daß auch hier wieder nur ein Proton im olefinischen Bereich zu finden ist, legt wie schon für **32a** den Schluß nahe, daß es sich um ein 1,2-Cycloaddukt handeln muß. NOE-Differenz Spektren belegen die *rel-R*-Konfiguration an C-2. Produkt **32b** ist also genau wie **32a** ein donor-*anti*-Addukt; der Piperidinring steht *anti* zum Naphthalinteil, die Cyanogruppe *syn* dazu (vergleiche hierzu Tabelle 3.5 und Übersichtstabelle im Anhang).

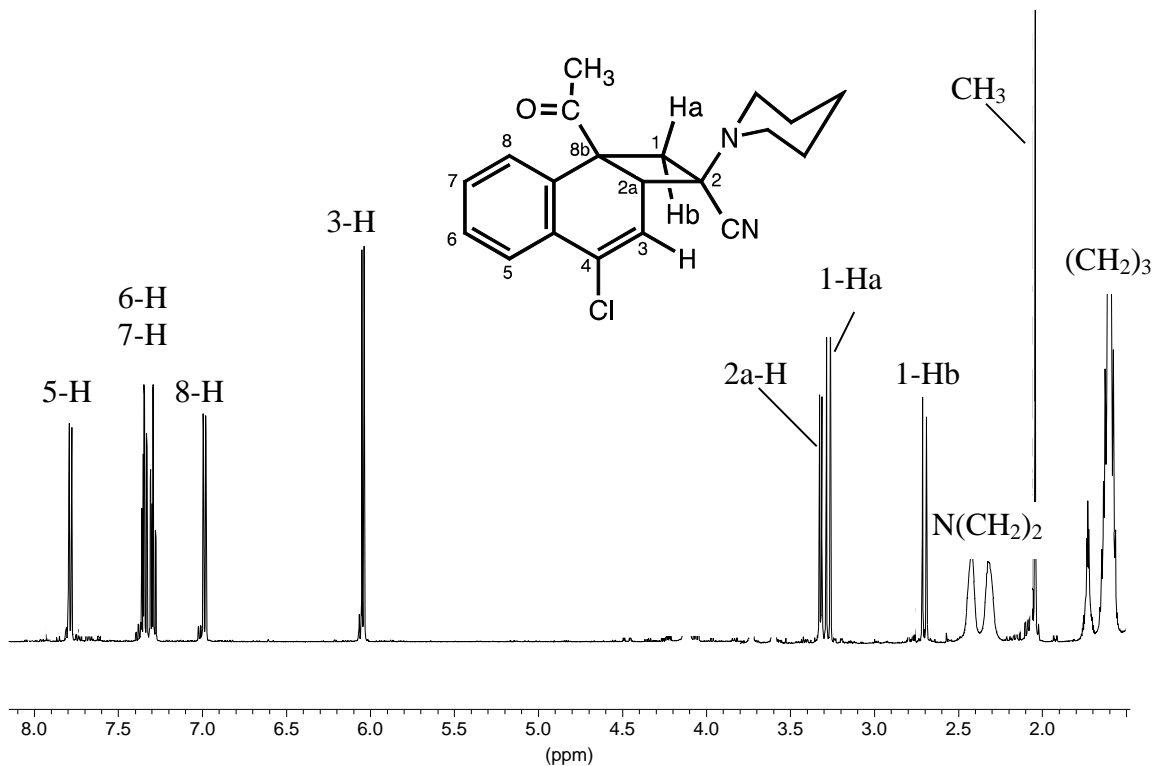


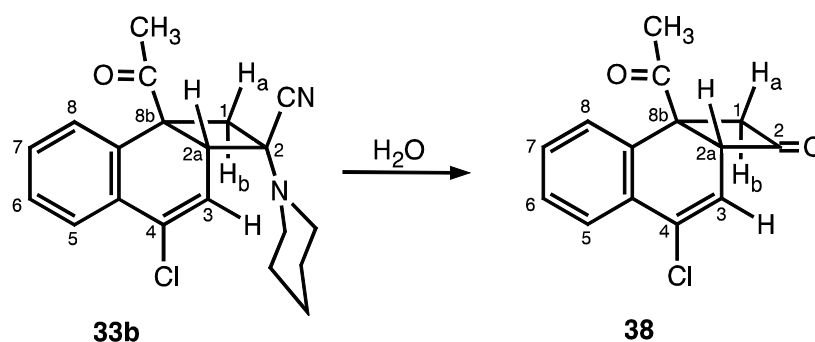
Abbildung 3.16 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **32b** in CDCl_3 .

Tabelle 3.5 : Für **32b** beobachtete NO-Effekte.

eingestrahlt auf	ppm	Intensitätserhöhung bei
5-H	7.79	6-H
8-H	6.98	7-H, 1-Hb
3-H	6.03	2a-H
1-Hb	2.67	1-Ha, 8-H
$\text{N}(\text{CH}_2)_2$	2.39	CH_2 , 2a-H, 3-H

**1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-4-chloro-2-piperidino-
1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**33b**)**

Nach 15 stündiger Belichtung in Benzol erreicht das 1,2-Cycloaddukt **33b** eine Ausbeute von 8%. Das bereits nach ca. 5 Stunden Belichtung erreichte Ausbeutemaximum liegt bei etwas 11%. Da keine Folgeprodukte aus **33b** im ¹H-NMR-Spektrum gefunden werden, kann davon ausgegangen werden, daß das 1,2-Cycloaddukt im weiteren Verlauf der Belichtung wieder in die Ausgangsmaterialien zerfällt. Eine Isolierung mittels PSC war nicht möglich, da das Cycloaddukt **33b** unter den gegebenen Umständen während der PSC zum Produkt **38** hydrolysierte.



**Hydrolyseprodukt : *rel*-(2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-4-chloro-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-
cyclobuta-[*a*]naphthalin-2-on (**38**)**

Das Hydrolyseprodukt **38** wird während der Belichtung nicht beobachtet. Erst nach der Trennung der Photoprodukte mittels PSC läßt sich **38** in geringer Menge isolieren. Das während der Belichtung ohnehin nur in sehr kleiner Menge entstandene 1,2-Cycloaddukt **33b** wird fast vollständig umgesetzt und kann deshalb nicht mehr isoliert werden. Der nicht umgesetzte Teil von **33b** läßt sich nicht von **38** trennen, so daß neben NMR keine weiteren Analysen durchgeführt werden konnten.

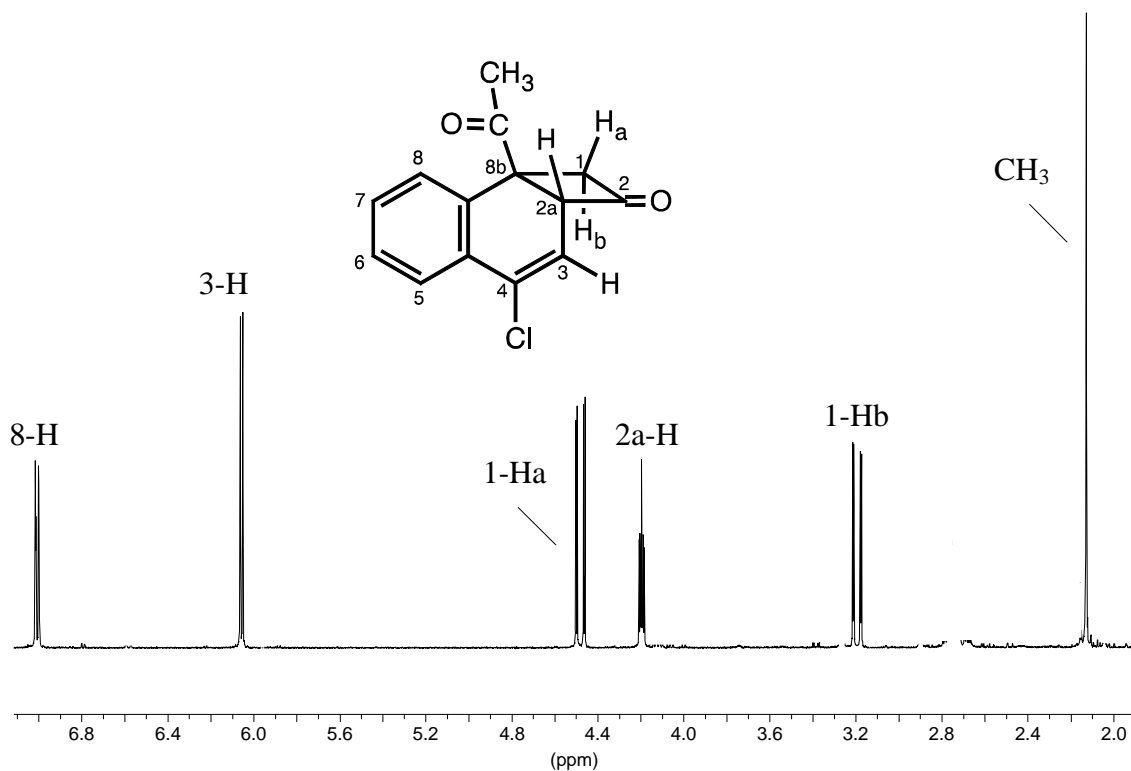


Abbildung 3.17 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **38** in CDCl_3 .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 3.17 zeigt im Vergleich zu allen anderen gefundenen 1,2-Cycloaddukten eine starke Tieffeldverschiebung der Protonen 1-Ha, 1-Hb und 2a-H, welche nur durch eine gravierende Veränderung an C-2 innerhalb des Butanrings hervorgerufen werden kann. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man neben dem Kohlenstoff der Acetylgruppe (204.08 ppm) noch einen weiteren Carbonylkohlenstoff bei $\delta = 200.05$ ppm. Ein Vergleich der NMR-Daten mit ähnlichen Systemen zeigt, daß es sich bei der zweiten Carbonylgruppe um das am Vierring des 1,2-Cycloadduktes **38** befindliche C-2 handeln muß. [98, 99].

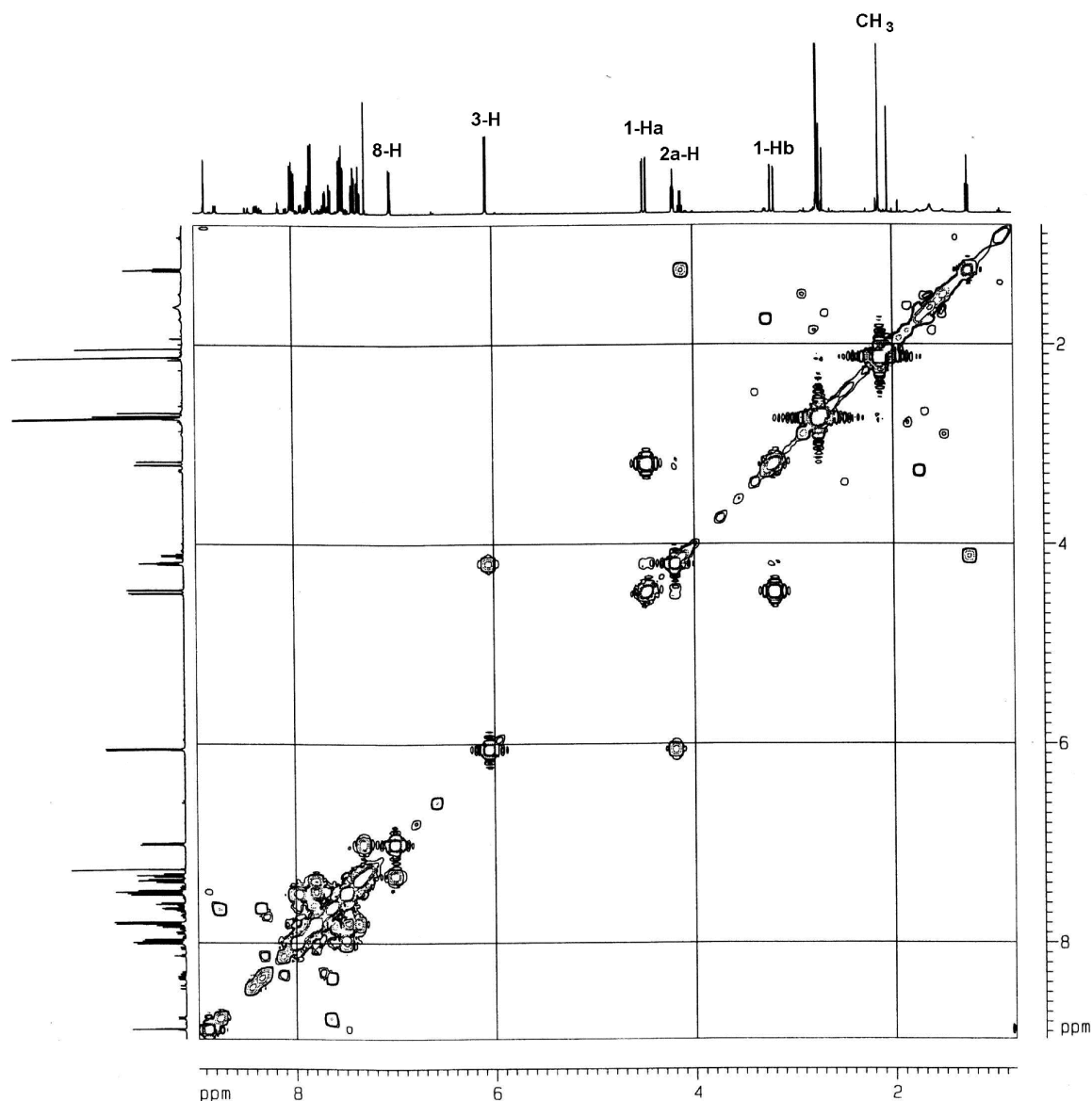


Abbildung 3.18 : ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum der Verbindung **38** in CDCl_3 .

Mit Hilfe einer NMR-Verfolgung lassen sich die relativen Intensitäten der einzelnen Produkte zu verschiedenen Zeiten der Belichtung bestimmen. Abbildung 3.19 zeigt, daß alle vier Produkte innerhalb der ersten 1-2 Stunden einen starken Anstieg aufweisen.

Wie schon zuvor bei der Belichtung mit 2-Morpholinopropennitril, beobachtet man auch hier innerhalb der ersten drei Stunden den größten Zuwachs beim Substitutionsprodukt **30b** und beim Cycloaddukt **32b**. Außerdem ist auch hier erkennbar, daß die Produktion der Cycloaddukte nach etwa fünf Stunden ein Maximum erreicht. Die Substitutionsprodukte

erreichen innerhalb des Beobachtungszeitraums keine Maxima und ihr Zuwachs schwächt sich auch im Vergleich zur Reaktion mit **2a** nur geringfügig ab.

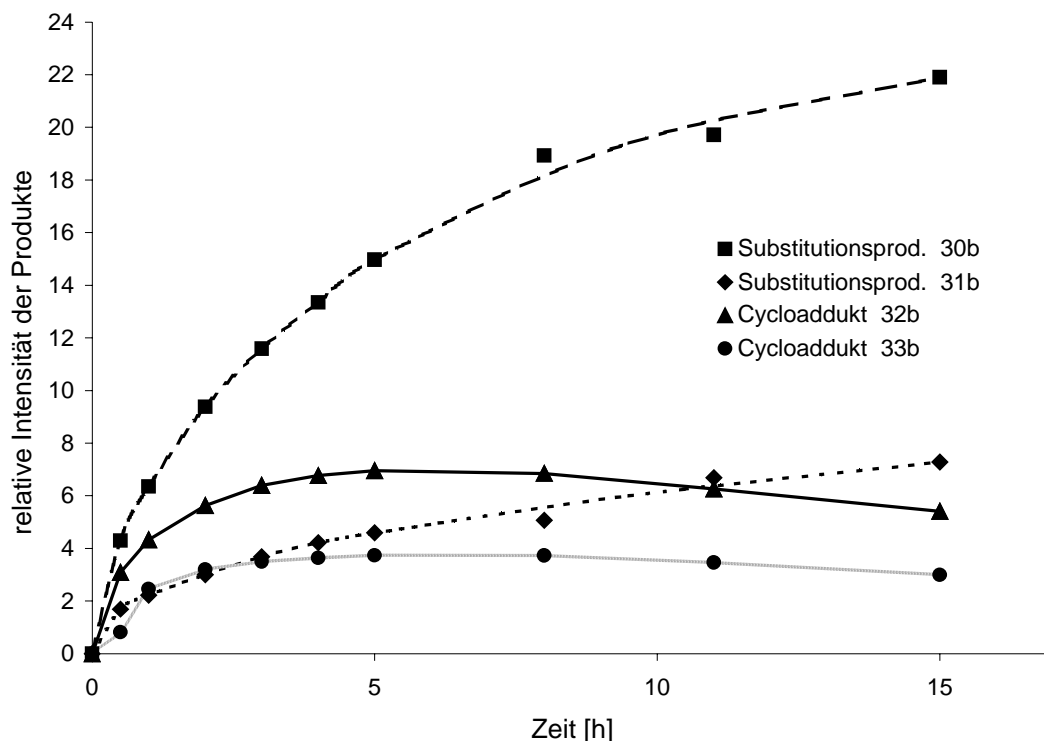


Abbildung 3.19 : NMR-Verfolgung der Belichtung von **5A** und **2b** in Benzol. Jede Probe umfaßte 2 ml der Belichtungslösung und wurde in CDCl_3 vermessen. Die leichten Abweichungen einiger Meßpunkte sind auf Ungenauigkeiten bei der manuellen Integration der ausgewählten Signale zurückzuführen.

Ein direkter Vergleich der Umsätze (Tab. 3.6) und Ausbeuten (Tab. 3.7) zwischen den Reaktionen **5A** mit den c,d-Olefinen MPN und PipPN zeigt, daß die Reaktion mit dem Olefin PipPN einen deutlich größeren Umsatz aufweist. Die Ausbeuten an Substitutionsprodukten ähneln sich in beiden Reaktionen. Da für die Bildung der Substitutionsprodukte ein Elektronentransfer-Mechanismus angenommen wird, ist dieses Ergebnis nicht weiter verwunderlich; die Oxidationspotenziale der beiden c,d-Olefine MPN (1.32 V) und PipPN (1.25 V) liegen sehr dicht beieinander [93]. Die große Bevorzugung des *E*-Isomers ist lediglich auf sterische Gründe zurückzuführen. Auch hierbei unterscheiden sich die beiden Olefine kaum von einander.

Tabelle 3.6 : Vergleich der Umsätze der Reaktionen **5A** mit **2a** und **2b** in Cyclohexan.

Reaktion	Umsatz
5A und 2a (MPN)	52%
5A und 2b (PipPN)	69%

Tabelle 3.7 : Vergleich der Ausbeuten aller Substitutionsprodukte und aller Cycloaddukte der Reaktionen zwischen **5A** und **2a** bzw. **5A** und **2b**.

Substitutionsprodukte	Ausbeute nach 15h	Ausbeute nach 30h
30a	54%	63%
31a	15%	19%
30b	58.%	-
31b	19.%	-
Cycloaddukte		
32a	22.3%	12.6%
33a	8.3%	4.9%
32b	14.4%	-
33b	8.0%	-

Auffällig ist allerdings die große Ausbeute von 22.3% (das Maximum lag sogar bei 33%) des 1,2-donor-*anti*-Cycloadduktes **32a**. Die Cycloaddition mit dem c,d-Olefin MPN verläuft offensichtlich deutlich selektiver.

Das völlige Fehlen von 1,4-Cycloaddukten auch für die Reaktion mit PipPN untermauert die These, daß *para*-substituierte 1-Acylnaphthaline tatsächlich nicht in der Lage sind $[4\pi+2\pi]$ -Cycloadditionen einzugehen.

3.3.3. Photoreaktionen von 4-Brom-1-acetonaphthon (5B) mit 2-Morpholinopropenenitril (MPN, 2a)

Sowohl in Cyclohexan (Umsatz: 64 %) als auch in Benzol (Umsatz: 45 %) erhält man bei der Belichtung von 4-Brom-1-acetonaphthon (**5B**) und 2-Morpholinopropenenitril (**2a**) die beiden Substitutionsprodukte (*E*)- und (*Z*)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropenenitril (**30a**, **31a**) sowie die 1,2-Cyclo-addukte *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-4-bromo-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**34a**) und *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-4-bromo-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**35a**).

Ausbeuten und Charakterisierung der Produkte:

Substitutionsprodukte : (*E*)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropenenitril (30a) und (*Z*)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropenenitril (31a)

Die Charakterisierung der Substitutionsprodukte **30a** und **31a** wurde bereits in Kapitel 3.3.1 besprochen.

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-4-bromo-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (34a)

Das bromhaltige 1,2-Cycloaddukt **34a** erreicht nach 18 stündiger Belichtung in Benzol eine Ausbeute von 5.4%. Ein Ausbeutemaximum von 11% wird aber bereits nach ca. 5 Stunden Belichtung überschritten. Von diesem Zeitpunkt an verschiebt sich die Gleichgewichtsreaktion auf die linke Seite und es überwiegt der Zerfall des Produktes in seine Ausgangsmaterialien.

Im Massenspektrum findet man das Signal mit dem höchsten Masse/Ladungs-Verhältnis bei $m/z = 307$; es entspricht dem entbromierten Fragment ($M^+ - Br$) der Verbindung **34a** (387.275g/mol). Das IR-Spektrum zeigt als charakteristische Banden eine Carbonylschwingung bei $\nu = 1711 \text{ cm}^{-1}$ und eine Aryl-Brom-Schwingung bei $\nu = 1116 \text{ cm}^{-1}$.

Die endgültige Strukturaufklärung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie, wobei besonders NOE-Differenz Spektren von großem Nutzen waren.

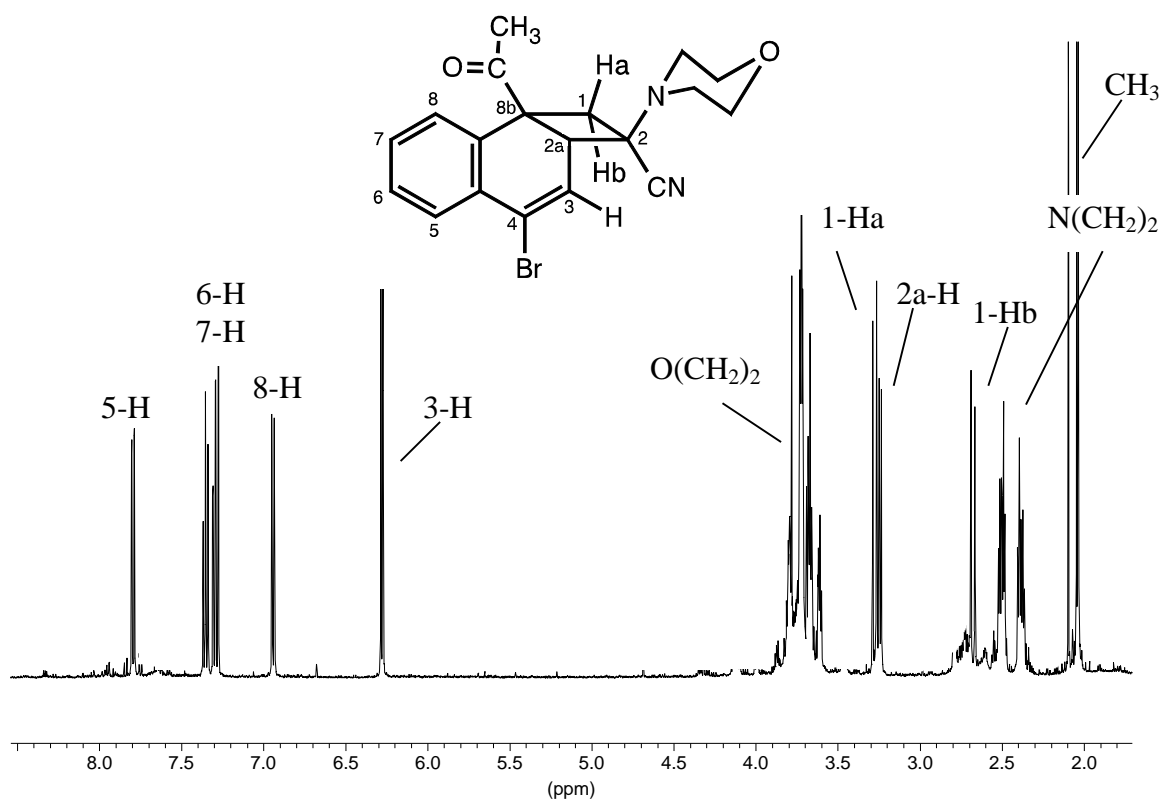


Abbildung 3.19 : ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **34a** in CDCl_3 .

Vier Signale im Aromatenbereich des ^1H -NMR-Spektrums (Abb. 3.19) für je 1H lassen darauf schließen, daß der an 1,4-Position substituierte Teil des Naphthalingerüsts seine Aromatizität verloren hat. Da sich im olefinischen Bereich bei 6.27 ppm nur ein Proton befindet, kann man davon ausgehen, daß es sich um ein 1,2-Cycloaddukt handelt. Ein direkter Vergleich der Protonen 3-H in den Verbindungen **32a** (Chlorsubstituent) und **34a** (Bromsubstituent) zeigt eine um etwa 0.3 ppm stärkere Tieffeldverschiebung bei **34a** durch den Bromsubstituenten an C-4. Dieser Wert entspricht dem der Literatur [100].

Die Kopplungskonstante von $|^2J| = 12.17 \text{ Hz}$ der geminalen Protonen an C-1 deutet darauf hin, daß sich der Morphinring *anti* und die Cyanidgruppe *syn* zum Naphthalingerüst befindet. Die relative Konfiguration an C-2 ist damit *R*. Vergleiche hierzu die Übersichtstabelle der Cycloaddukte im Anhang.

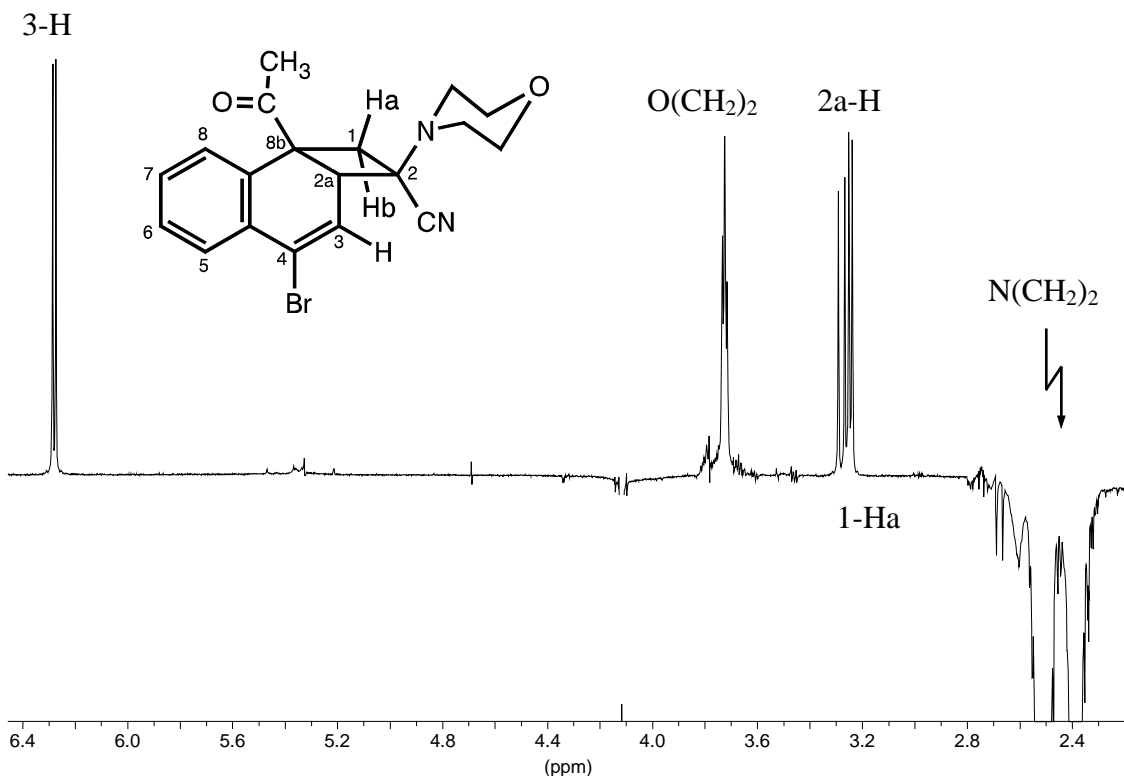


Abbildung 3.20 : NOE-Differenzspektrum von 1,2-Cycloaddukt **34a** bei Einstrahlung auf das Signal der N(CH₂)₂-Gruppe (2.43 ppm).

Einen weiteren Beweis für eine vorliegende *rel-R*-Konfiguration an C-2 liefert das NOE-Differenzspektrum des 1,2-Cycloadduktes **34a** (Abb. 3.20) bei Einstrahlung auf das Signal der N(CH₂)₂-Gruppe. Es ist ein deutlicher NO-Effekt bei den Protonen 1-Ha, 2a-H und 3-H zu beobachten. Dagegen ist keinerlei Signalverstärkung für das Proton 1-Hb zu erkennen. Dies untermauert die These, daß der Morpholinsubstituent *anti* zum Naphthalinosystem steht. Einstrahlen auf 1-Hb (Abb. 3.21) dagegen zeigt nur einen NO-Effekt bei 8-H und den trivialen Effekt bei 1-Ha.

Alle weiteren hier nicht näher erläuterten NO-Effekte können der Tabelle 3.8 entnommen werden.

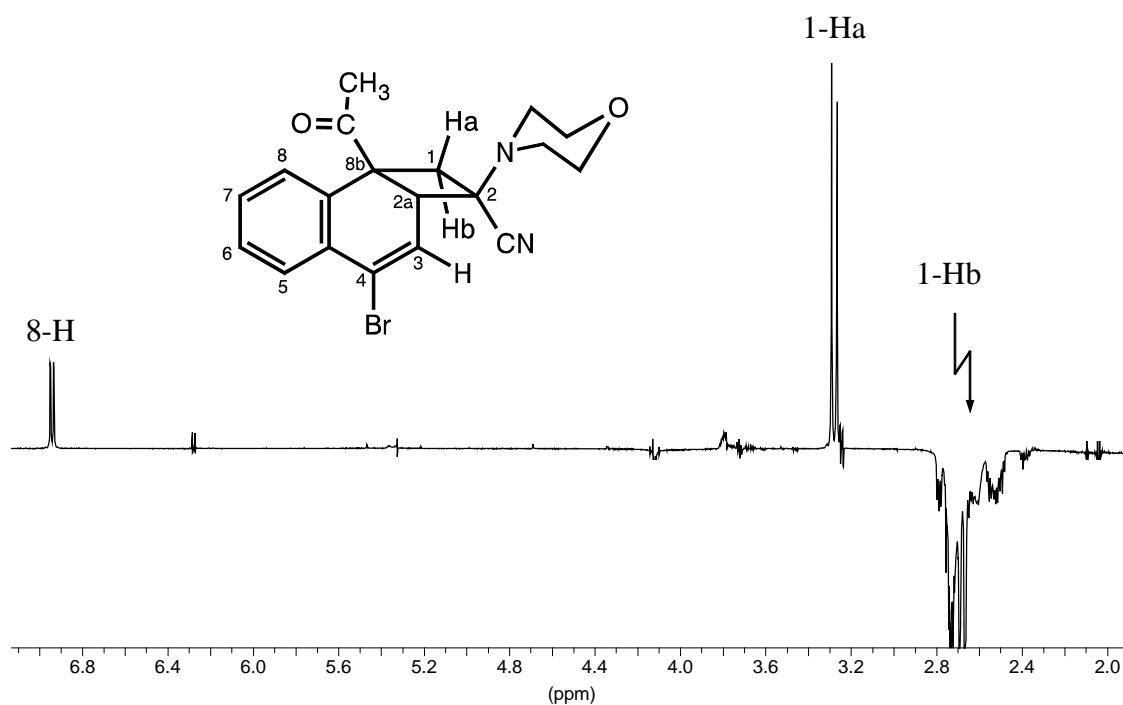


Abbildung 3.21 : NOE-Differenzspektrum von 1,2-Cycloaddukt **34a** bei Einstrahlung auf das Signal von 1-Hb (2.67 ppm).

Tabelle 3.8 : Für **34a** beobachtete NO-Effekte.

eingestrahlt auf	ppm	Intensitätserhöhung bei
N(CH ₂) ₂	2.43	2a-H, 1-Ha, O(CH ₂) ₂ , 3-H
1-Hb	2.67	1-Ha, 8-H
2a-H	3.25	CH ₃ , 3-H, N(CH ₂) ₂
1-Ha	3.28	1-Hb, N(CH ₂) ₂ (schwach)
3-H	6.28	2a-H, N(CH ₂) ₂ (schwach)
5-H	7.80	6-H

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-4-bromo-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**35a**)

Das Cycloaddukt **35a** erreicht nach 18 stündiger Belichtung in Benzol eine Ausbeute von lediglich 4.5%. Ein Ausbeutemaximum von 10% wird, wie schon zuvor für **34a**, bereits nach

5 Stunden Belichtung erzielt. Man kann auch in diesem Fall davon ausgehen, daß das gebildete 1,2-Cycloaddukt im weiteren Verlauf der Belichtung wieder in seine Edukte zerfällt. Im Massenspektrum findet man das Signal mit dem höchsten Masse/Ladungs-Verhältnis bei $m/z = 386$ (1%); es entspricht dem Molekülionenpeak der Verbindung. Außerdem ist bei $m/z = 306$ (18%) der Molekülionenpeak ohne die Masse eines Bromatoms zu finden. Das IR-Spektrum zeigt als charakteristische Banden eine Carbonylschwingung bei $\nu = 1708 \text{ cm}^{-1}$ und eine ausgeprägte Aryl-Brom-Schwingung bei $\nu = 1114 \text{ cm}^{-1}$. Zur Aufklärung der Struktur wurden NMR-Spektren und hier ins besondere NOE-Differenz Spektren herangezogen (siehe Abb.3.22 und Tab. 3.9). Die *S*-Konfiguration an C-2 kann, wie auch schon bei den chlorierten Cycloaddukten **32a** und **33a** (siehe Seite 41 und 42), durch die höhere Kopplungskonstante der geminalen Protonen an C-1 belegt werden. Der NO-Effekt, der nach Einstrahlen auf 3-H bei den axialen Protonen Aminomethylen-Gruppe zu beobachten ist, bestetigt ebenfalls die *S*-Konfiguration an C-2.

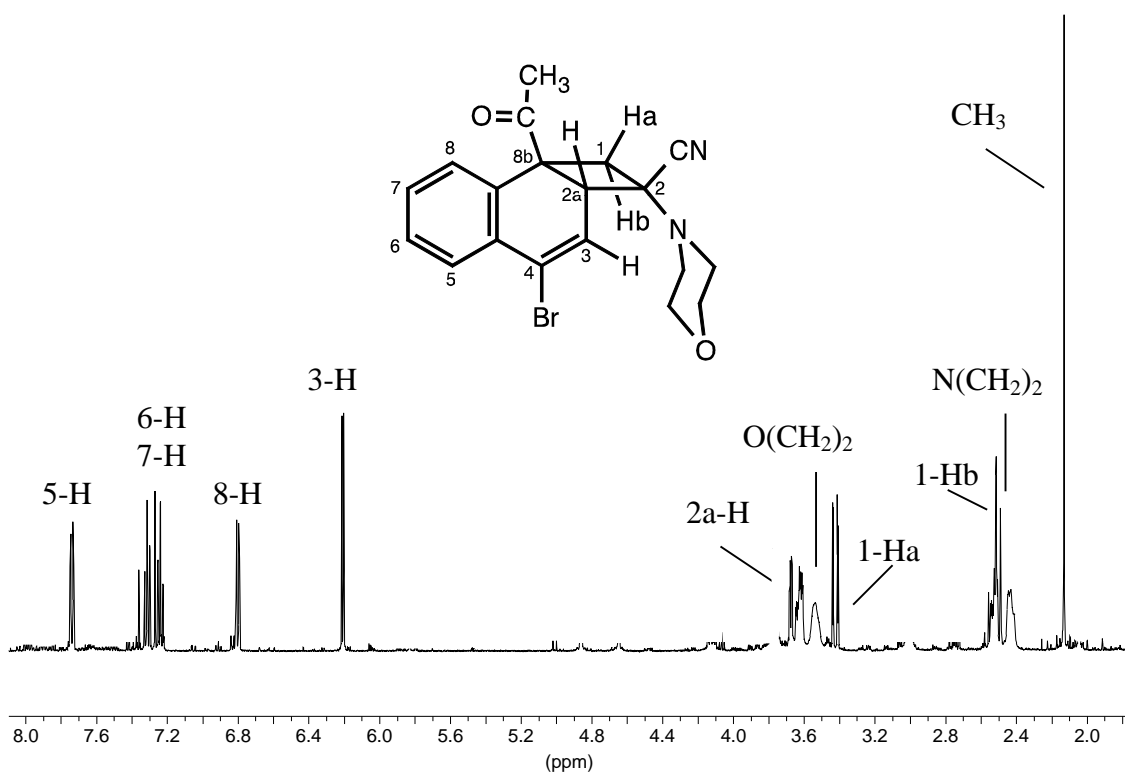


Abbildung 3.22 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **35a** in CDCl_3 .

Tabelle 3.9 : Für **35a** beobachtete NO-Effekte.

eingestrahlt auf	ppm	Intensitätserhöhung bei
CH ₃	2.13	8-H, 3-H, 1-Ha (alle schw.)
1-Ha	3.42	1-Hb, CH ₃ (schw.), 8-H (schw.)
2a-H	3.67	3-H
3-H	6.21	2a-H, (N(CH ₂) ₂) _{ax}
8-H	6.81	7-H, 1-Hb, 1-Ha (schw.), CH ₃ (schw.)
5-H	7.74	6-H

Mit Hilfe einer NMR-Verfolgung werden die relativen Intensitäten der einzelnen Produkte zu verschiedenen Zeiten der Belichtung bestimmt.

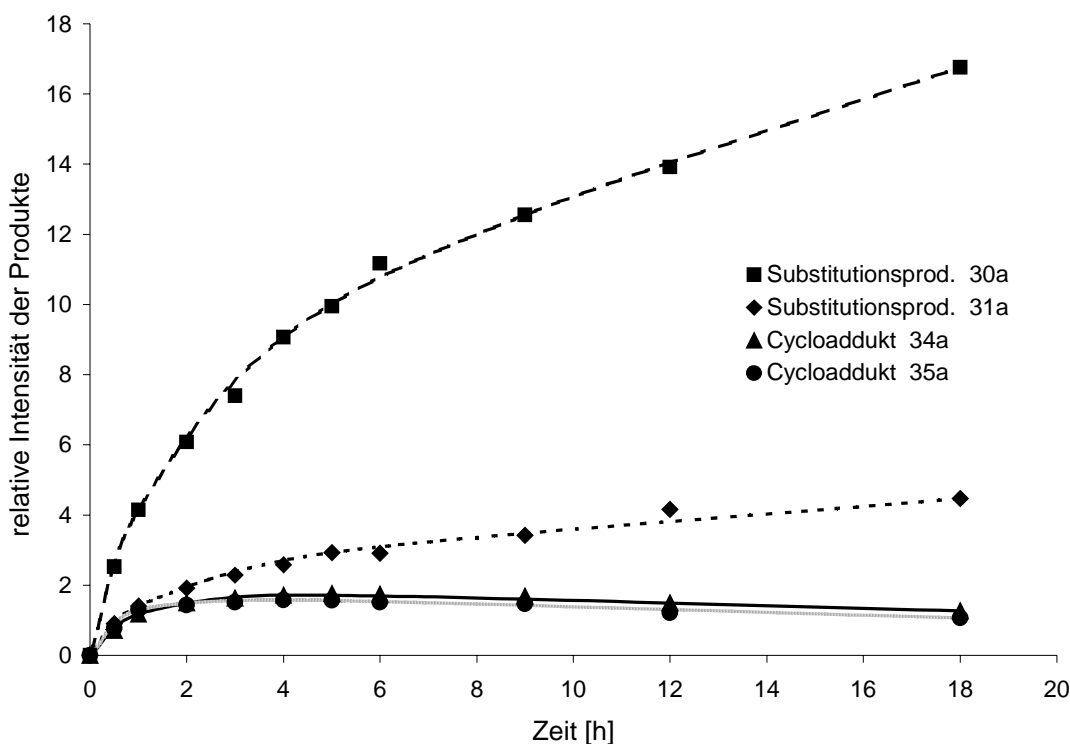


Abbildung 3.23 : NMR-Verfolgung der Belichtung von **5B** und **2a** in Benzol. Jede Probe umfaßte 2 ml der Belichtungslösung und wurde in CDCl₃ vermessen.

Abbildung 3.23 zeigt, daß innerhalb der ersten dreißig bis sechzig Minuten der Belichtung die Bildung aller vier Produkte stark ansteigt, wobei das Substitutionsprodukt **30a** eindeutig den stärksten Anstieg aufweist. Desweiteren ist erkennbar, daß die Produktion der Cycloaddukte nach etwa vier Stunden ein Maximum erreicht und dann langsam aber kontinuierlich abnimmt. Interessanterweise besteht so gut wie keine Bevorzugung eines der beiden Cycloaddukte.

Die Substitutionsprodukte erreichen innerhalb des Beobachtungszeitraums keine Maxima. Die Produktion von **31a** ist gegenüber der Produktion von **30a** allerdings stark benachteiligt. Die Kurve für **30a** zeigt auch nach einer Belichtungszeit von fast 20 Stunden eine beachtliche Steigung, die sich kaum verringert.

Vergleicht man die Reaktion mit der des Chlorderivats **5A**, so fällt zunächst einmal der größere Umsatz für die Reaktion mit 4-Brom-1-acetonaphthon **5B** auf (siehe Tab. 3.10). Aus den Abbildungen 3.23 und 3.11 wird sofort deutlich, daß der höhere Umsatz für die Reaktion des Bromderivats einzig und allein der verstärkten Bildung des Substitutionsproduktes **30a** zuzuschreiben ist. Die geringere Dissoziationsenergie der Kohlenstoff-Brom-Bindung begünstigt die Substitutionsreaktion mit Brom gegenüber der mit Chlor ganz erheblich.

Die grundsätzlich höheren Umsätze in Cyclohexan sind in erster Linie mit dem kontinuierlichen Ausfallen der Produkte während der Belichtung zu begründen.

Die Bildung der Cycloaddukte spielt hier zu jeder Zeit der Belichtung eine untergeordnete Rolle. Dieses Ergebnis ergibt um so mehr Sinn, wenn man davon ausgeht, daß sowohl die Substitutionsreaktionen als auch die Cycloadditionen über einen triplett-angeregten Aromaten verlaufen. Beide Reaktionen stehen in direkter Konkurrenz, wobei die Substitution wesentlich schneller und damit effizienter verläuft. Zusätzlich läßt sich auch ein innerer Schweratom-Effekt diskutieren, der ohne Zweifel durch den Bromsubstituenten hervorgerufen wird. Verstärkte Triplettausbeute führt dann aufgrund der Dominanz der Substitutionsreaktion direkt zu einer größeren Ausbeute an Substitutionsprodukt (siehe Abb. 3.23).

Tabelle 3.10 : Umsatz der Reaktion von **5A** und **5B** mit **2a** und **2b** in Benzol und Cyclohexan.

Reaktion	in Cyclohexan	in Benzol
5A und 2a	52 %	38 %

5B und 2a	64 %	45 %
5A und 2b	69 %	55 %

A: Cl-Substituent, B: Br-Substituent

3.3.4. Photoreaktionen von 4-Brom-1-acetonaphthon (5B) mit 2-(Dimethylamino)-propennitril (2j)

Die Reaktion wurde nur in Cyclohexan durchgeführt. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Belichtungslösung nach 25 Stunden Belichtung (Abb. 3.24) zeigt neben den Substitutionsprodukten (*E*)- und (*Z*)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-dimethylaminopropenenitril (**30j**, **31j**), die 1,2-Cycloaddukte *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-4-bromo-2-dimethyl-amino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta-[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**34j**) *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-4-bromo-2-diethylamino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta-[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**35j**)

Eine NMR-spektroskopische Bestimmung der Mengenverhältnisse zeigt, daß **30j** mit 50% das Hauptprodukt der Reaktion darstellt. Das *Z*-Isomer **31j** ist mit 32% vertreten. Obwohl alle anderen Reaktionen mehr *E*-Isomer aufweisen, verläuft die Substitutionsreaktion mit **2j** keineswegs schlechter. Das Isomerenverhältnis ist lediglich ausgeglichener. Dies macht auch durchaus Sinn, da der Dimethylamino-Substituent sterisch viel anspruchsloser ist als der Morpholin- oder der Piperidin-Substituent.

Auch für die Cycloaddition ist eine größere Ausgeglichenheit zwischen den beiden Isomeren **34j** (10%) und **35j** (8%) zu beobachten. Obwohl keine NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung in Benzol durchgeführt wurde, ist aber auch hier für die Cycloaddukte bereits nach wenigen Stunden ein Ausbeutemaximum zu erwarten. Interessanterweise liegen die Ausbeuten für die Cycloaddukte deutlich über den Werten der Produkte **34a** (5.4% nach 18h) und **35a** (4.5% nach 18h). Der Bromsubstituent scheint in diesem Fall keinen zusätzlichen Vorteil für die Substitutionsreaktion zu bringen. Die Cycloadditionen verlaufen aber nicht nur überraschend gut, auch das Isomerenverhältnis ist viel ausgeglichener als bei allen anderen Reaktionen. Das *anti*-Addukt **34j** ist nur ganz geringfügig bevorzugt.

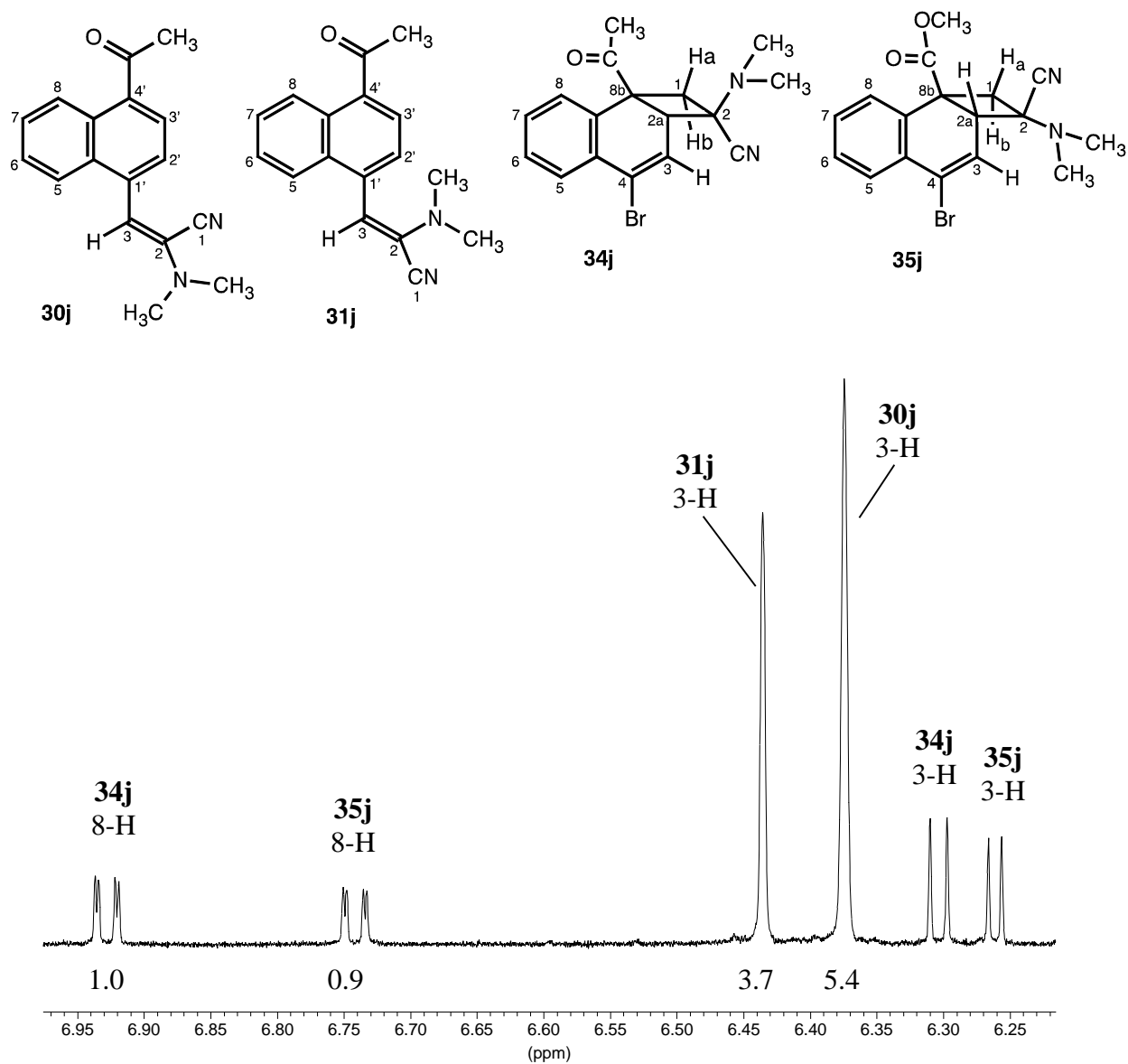
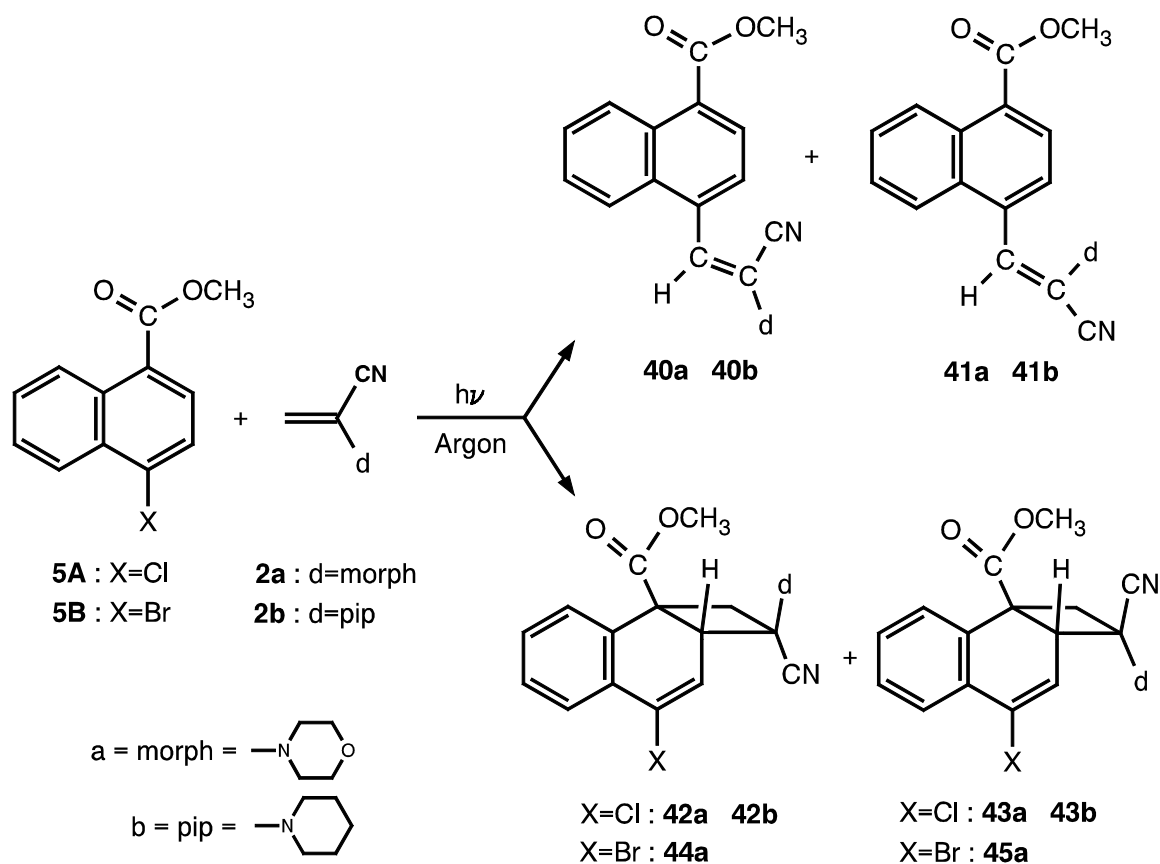


Abbildung 3.24 : ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) der Belichtungslösung nach 25h Belichtung in Cyclohexan.

3.4. Photoreaktionen der halogenierten Methyl-1-naphthoate (6A und 6B)

Übersicht:



Sowohl 4-Chlor-1-naphthoesäuremethylester (**6A**) als auch 4-Brom-1-naphthoesäuremethylester (**6B**) zeigen, wie auch schon die Methylketone, neben der zu erwartenden Tendenz zu Substitutionsreaktionen auch die Fähigkeit Photocycloadditionen einzugehen. Betrachtet man allerdings die Produktpalette genauer, so fällt zumindest für **6A** sofort eine deutlich größere Anzahl an Cycloaddukten auf. Ein direkter Vergleich der Reaktionen von **6A** und **6B** zeigt, daß im Falle von **6B** auch im Bereich kurzer Belichtungszeiten die Cycloaddition gegenüber der Substitution eine deutlich untergeordnetere Rolle einnimmt.

3.4.1. Photoreaktion von 4-Chlor-1-naphthoesäuremethylester (**6A**) mit 2-Morpholinopropennitril (MPN, **2a**)

Sowohl in Cyclohexan als auch in Benzol erhält man bei der Belichtung von 4-Chlor-1-naphthoesäuremethylester (**6A**) und 2-Morpholinopropennitril (**2a**) die beiden Substitutionsprodukte (*E*)- und (*Z*)-3-(4-Methoxycarbonyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropenenitril (**40a**, **41a**) sowie die 1,2-Cycloaddukte *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-4-Chloro-2-cyano-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (**42a**) und *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-4-Chloro-2-cyano-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (**43a**).

Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Belichtungslösung (Abb. 3.24) zeigt zusätzlich noch Signale zweier weiterer Cycloaddukte. Aufgrund der geringen Mengen konnten diese nicht isoliert werden, noch konnten alle Signale im Mischungsspektrum gefunden werden.

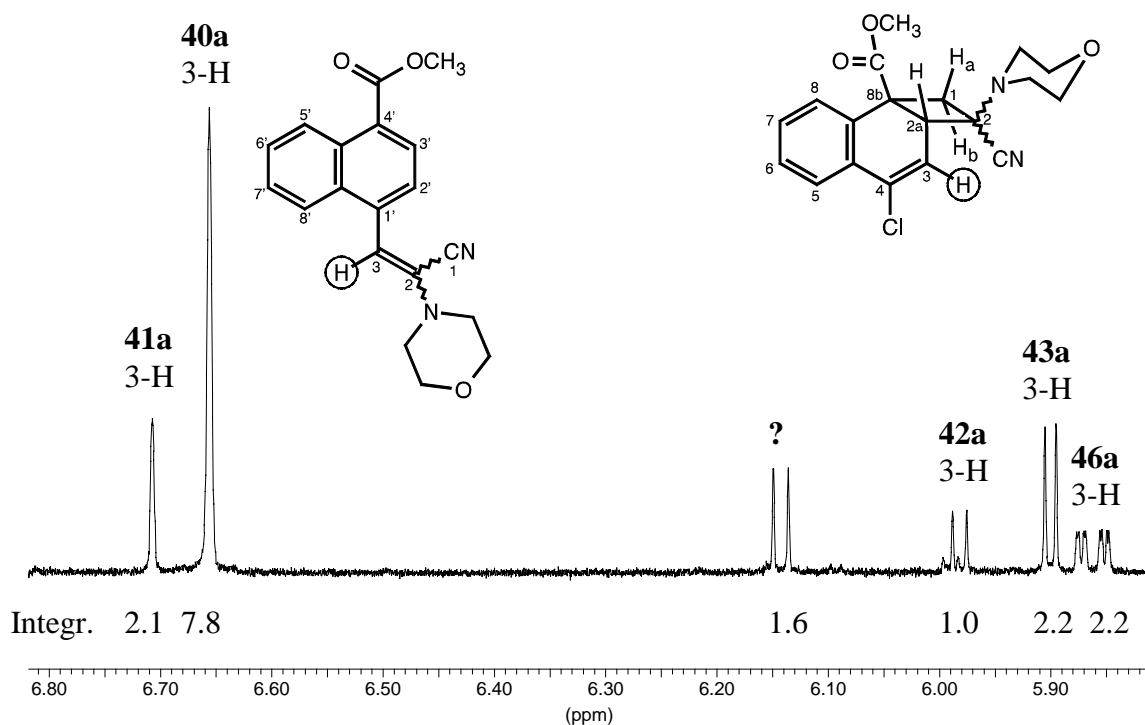


Abbildung 3.25 : $^1\text{H-NMR}$ -Teil-Spektrum (in CDCl_3) der Belichtungslösung von **6A** und **2a** in Benzol nach 6h, Signale der beiden Substitutionsprodukte **40a** und **41a**, sowie vier verschiedener Cycloaddukte. Zu Produkt **46a** siehe Seite 77.

Nach der Trennung der Produkte war das Cycloaddukt, dessen 3-H Proton bei einer chemischen Verschiebung von 6.15-6.14 ppm im Mischungsspektrum (Abb. 3.25) zu erkennen ist, bestenfalls noch in Spuren zu erahnen, was die Vermutung nahelegt, daß dieses Produkt im Gegensatz zu den Cycloaddukten **42a** und **43a** während der Aufarbeitung wieder zerstört wurde. Das Produkt **46a** war trotz intensiver Bemühungen aufgrund der geringen Mengen nicht von **43a** zu trennen.

Während der Belichtung in Cyclohexan fallen nur die Substitutionsprodukte im Verhältnis *Z/E* 1:11 aus der Belichtungslösung aus.

Nach der Aufarbeitung (PSC) der Belichtungslösung (Cyclohexan) findet sich der unchlorierte Methylester (**1b**) und das 1,4-Cycloaddukt ohne Chlor (**3b**); die Signale waren vorher im Mischungsspektrum der Belichtungslösung (Abb. 3.22) nicht erkennbar. Da die routinemäßige Reinheitskontrolle der Edukte mit Hilfe von NMR-Spektren durchgeführt wurde, ist im Nachhinein nur schwer zu sagen, ob geringe Mengen von unchloriertem Methylester (**1b**) bereits vor der Belichtung vorhanden waren und dann mit MPN (**2a**) zum unchlorierten 1,4-Cycloaddukt (**3b**) reagierten, oder ob das chlorierte Edukt während der Belichtung das Chloratom verloren hat. Die gefundenen Mengen der Substanzen **1b** und **3b** liegen an der Grenze der Nachweisbarkeit in einem NMR-Mischungsspektrum.

Ausbeuten und Charakterisierung der Produkte:

Substitutionsprodukt : *(E)*-3-(4-Methoxycarbonyl-1-naphthyl)-2-morpholino-propennitril (**40a**)

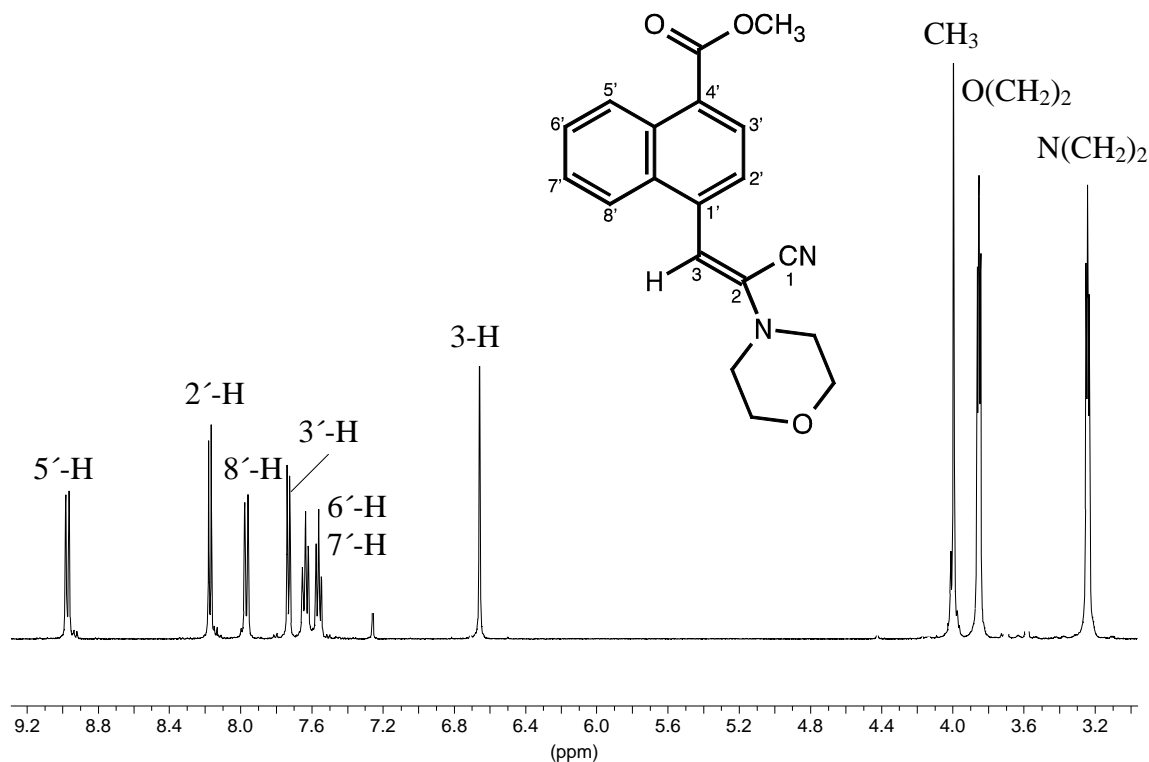
Wie schon bei der Reaktion der Methylketone ist auch hier das *E*-Substitutionsprodukt **40a** sowohl in Cyclohexan, als auch in Benzol das Hauptprodukt der Reaktion. Nach 24 Stunden Belichtung in Benzol wird eine Ausbeute von 64% erreicht. Für einen direkten Vergleich der Produkte **30a** und **40a** siehe Tabelle 3.11.

Tabelle 3.11 : Vergleich der Ausbeuten der Produkte **30a**, **31a**, **40a** und **41a**.

Substitutionsprodukt	Ausbeute nach 24h	Ausbeute nach 30h
30a	-	63%
31a	-	19%
40a	64%	74% ¹⁾
41a	15%	17% ¹⁾

1) Bestimmt durch Extrapolation, da die Reaktion nach 24 Stunden beendet wurde.

Die Zusammensetzung $C_{19}H_{18}N_2O_3$ kann durch eine Elementaranalyse bestätigt werden. Im Massenspektrum liegt das Signal mit dem höchsten Masse/Ladungs-Verhältnis bei $m/z = 322$ (100%) und entspricht dem Molekülionenpeak der Verbindung **40a**. Das IR-Spektrum zeigt als charakteristische Banden eine Nitrilschwingung bei $\nu = 2219\text{ cm}^{-1}$, eine Carbonylschwingung bei $\nu = 1715\text{ cm}^{-1}$ und ausgeprägte C=C-Valenzschwingungen bei $\nu = 1596\text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1579\text{ cm}^{-1}$. Eine endgültige Bestätigung der Struktur von **40a** liefert die NMR-Spektroskopie (Abb 3.26).

**Abbildung 3.26** : ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **40a** in CDCl_3 .

Sechs Protonen im Aromatenbereich deuten darauf hin, daß sowohl der aromatische Charakter als auch die Anzahl der Substituenten am NaphthalinGrundgerüst erhalten bleibt. Das isolierte AB-System mit $\delta_A = 8.18$ ppm und $\delta_B = 7.73$ ppm gibt Aufschluß über die Verteilung der beiden Substituenten, die sich damit theoretisch in 1,2- oder in 1,4-Position befinden können. Wie bereits für das Substitutionsprodukt **30a** kann auch hier aufgrund der vorgegebenen 1,4-Anordnung im Edukt und großer sterischer Hinderung eine 1,2-Substitution mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden. Ein Singulett bei $\delta = 6.66$ ppm deutet auf ein relativ entschirmtes olefinisches Proton hin. Dies und das Vorhandensein der Morpholinomethylenprotonen läßt vermuten, daß die Struktur des MPN weitestgehend erhalten bleibt. Es findet demzufolge eine Substitution des Chloratoms aus **6A** durch ein MPN-Molekül statt.

Aufgrund der großen Ähnlichkeit von **40a** zu **30a** wurde in diesem Fall auf eine Röntgenstrukturanalyse verzichtet.

Substitutionsprodukt : **(Z)-3-(4-Methoxycarbonyl-1-naphthyl)-2-morpholino-propennitril (41a)**

Die Verbindung **41a** konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Eine NMR-spektroskopische Auswertung erbrachte nach 24 stündiger Belichtung eine Ausbeute von 15 %. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Mischungsspektrum (Abb. 3.27) der Verbindungen **40a** und **41a** zeigt deutlich, daß es sich um das Substitutionsprodukt mit Z-Orientierung handeln muß. Das Aufspaltungsmuster ist identisch mit dem der Verbindung **40a**. Es können nur geringfügige Veränderungen in der chemischen Verschiebung festgestellt werden. So erfährt beispielsweise Proton 3-H durch die *cis*-Stellung mit der Cyanid-Gruppe eine etwas stärkere Tieffeldverschiebung, als es im *E*-Diastereomer der Fall ist. Die größte Tieffeldverschiebung erfährt allerdings Proton 3'-H.

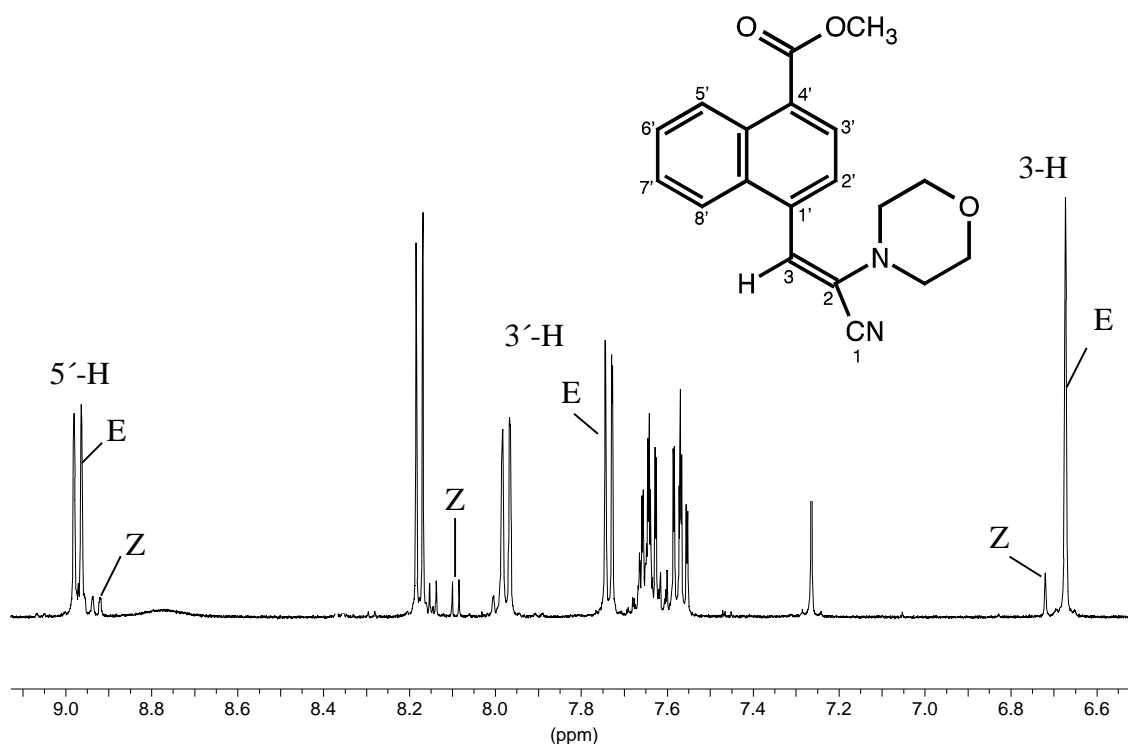


Abbildung 3.27 : ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **40a** und **41a** in CDCl₃.

Zum Reaktionsmechanismus für die Bildung der Substitutionsprodukte **40** und **41** siehe Kapitel 3.3.1.

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-4-Chloro-2-cyano-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (42a**)**

Nach einer Belichtungszeit von 24 Stunden in Benzol erreicht das Cycloaddukt **42a** eine Ausbeute von etwa 3 %. Ein Ausbeutemaximum kann nach etwa 6 Stunden mit 4% erzielt werden. Im ¹H-NMR-Spektrum sind keine Folgeprodukte aus **42a** erkennbar, es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß das 1,2-Cycloaddukt im weiteren Verlauf der Belichtung wieder in die Ausgangsmaterialien zerfällt.

Im Massenspektrum findet man den Molekülionenpeak der Verbindung **42a** bei $m/z = 358$. Zur Aufklärung der Struktur wurden NMR-Spektren und hier ins besondere NOE-Differenz Spektren herangezogen.

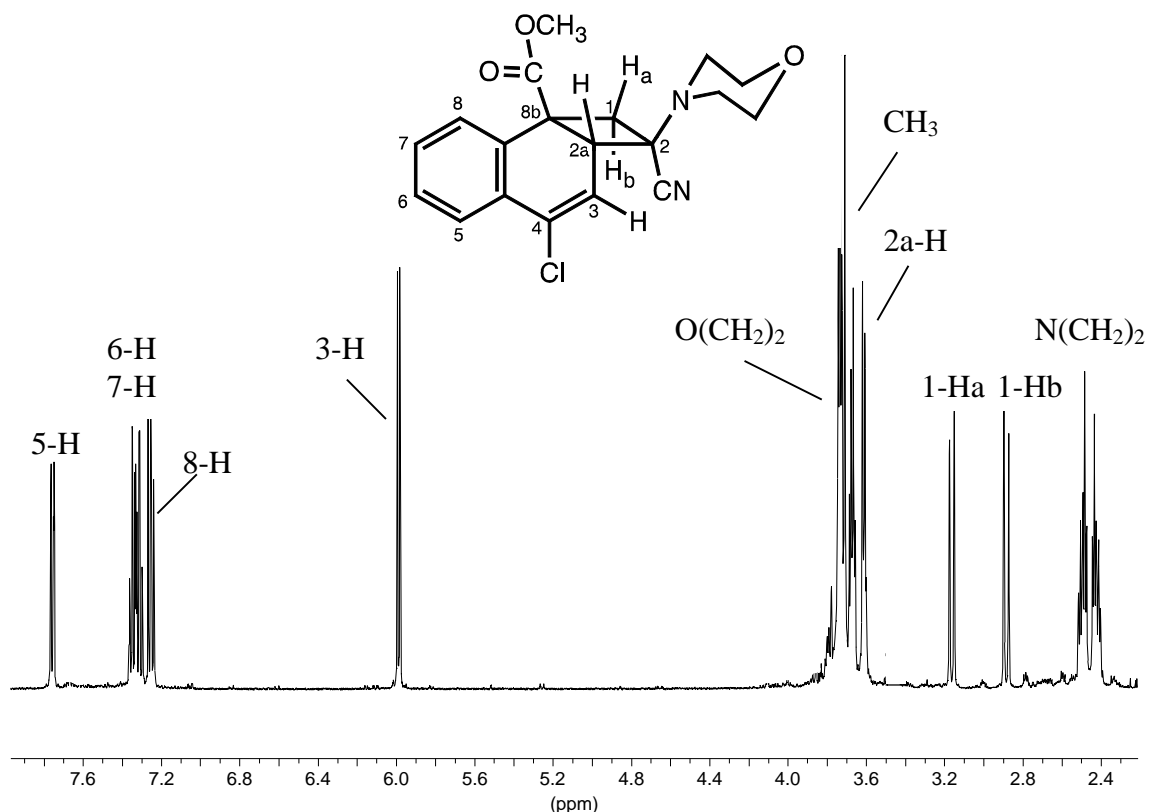


Abbildung 3.28 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **42a** in CDCl_3 .

Abbildung 3.28 zeigt große Ähnlichkeit mit dem 1,2-Cycloaddukt **32a** des chlorierten Methylketons (siehe Seite 41). Im Vergleich zeigt sich im Aromatenbereich lediglich für 8-H eine Tieffeldverschiebung von ca. 0.3 ppm beim Ester-Addukt. Auf den Cyclobutanring wirkt sich der Austausch der funktionellen Gruppe vom Methylketon zum Methylester schon stärker aus. Sowohl 2a-H als auch 1-Hb erfahren eine deutliche Tieffeldverschiebung, 1-Ha dagegen eine leichte Hochfeldverschiebung. Der Morpholinring steht *anti* und die Cyanidgruppe *syn* zum Naphthalingerüst; C-2 hat damit *rel-R*-Konfiguration.

Mit Hilfe eines 2d $^1\text{H-COSY}$ -Spektrums (Abb. 3.29) der Verbindung **42a** konnten alle Signale zweifelsfrei zugeordnet werden, was gerade beim Signal für 2a-H wegen seiner Nähe zum Signal der Oxymethylenprotonen und der Methylgruppe nicht trivial ist. Die absolute Konfiguration des Moleküls **42a** kann letztendlich durch NOE-Experimente eindeutig bestimmt werden.

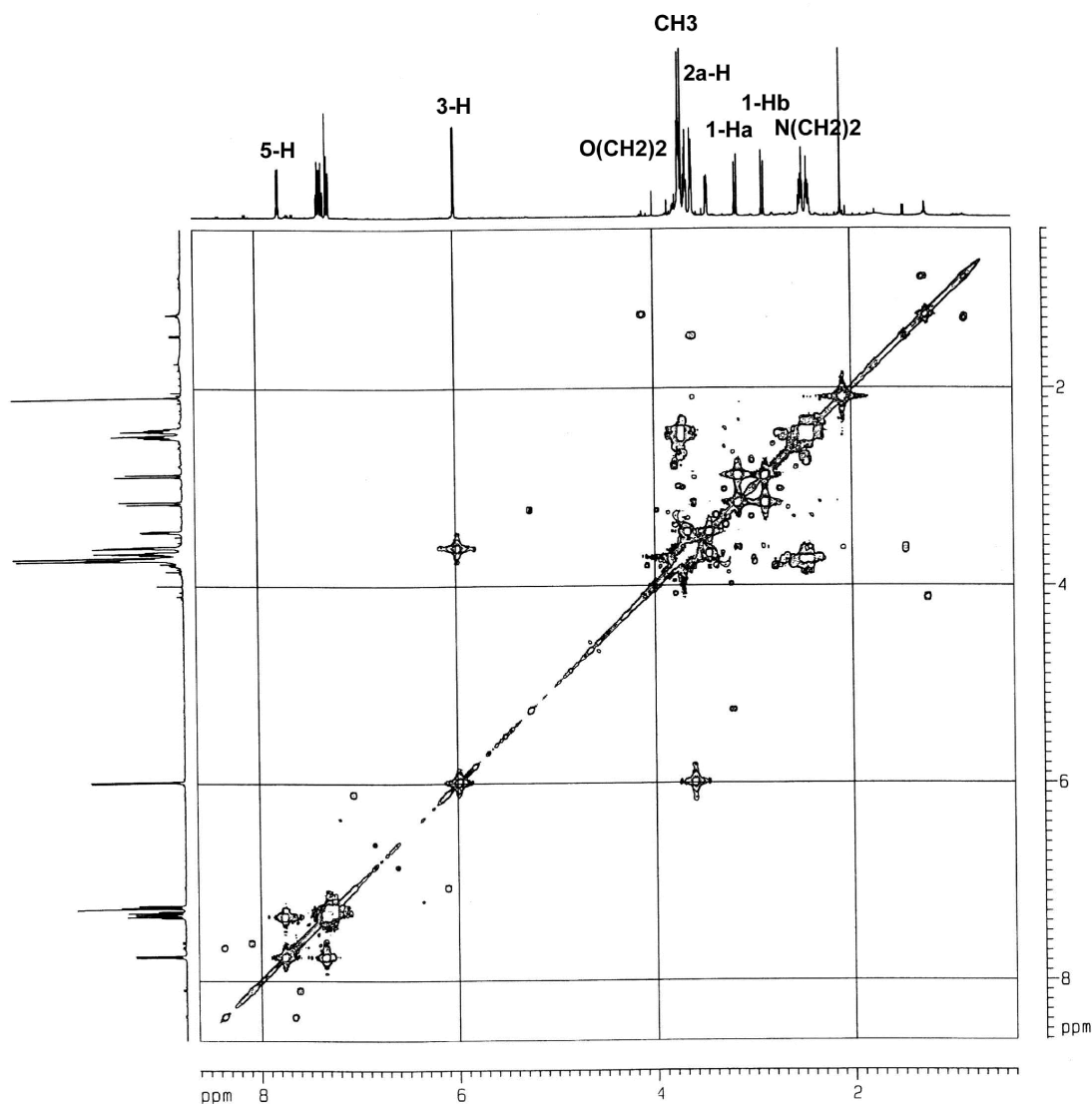


Abbildung 3.29 : ^1H - ^1H -COSY-Spektrum der Verbindung **42a**

Tabelle 3.12 zeigt alle gefundenen NO-Effekte. Wie schon beim Methylketon, zeigt auch beim Methylester 1-Hb große räumliche Nähe zu 8-H. Der Cyclobutanring weist somit stark auf den unsubstituierten Teil des Naphthalingerüsts hin. Ein weiterer Beweis für die *anti*-Stellung des Morpholinrings zum Naphthalingerüst findet sich im NO-Effekt bei Einstrahlen auf 2a-H. Signalverstärkung sowohl bei 1-Ha als auch bei den Aminomethylenprotonen macht deutlich, daß sich alle drei Protonen auf einer Seite des Cyclobutanrings befinden müssen.

Tabelle 3.12 : Für **42a** beobachtete NO-Effekte.

eingestrahlt auf	ppm	Intensitätserhöhung bei
1-Hb	2.88	1-Ha, 8-H
1-Ha	3.16	1-Hb, 2a-H (schw.), N(CH ₂) ₂ (schw.)
2a-H	3.61	3-H, 1-Ha, N(CH ₂) ₂
CH ₃	3.71	3-H (schw.), N(CH ₂) ₂ (schw.)
3-H	6.00	2a-H, CH ₃
8-H (zu dicht)	7.25	1-Hb, CH ₃ ?
5-H	7.76	6-H, CH ₃ ?

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-4-Chloro-2-cyano-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (**43a**)

Das Cycloaddukt **43a** erreicht nach 24 stündiger Belichtung in Benzol eine Ausbeute von 8 %. Wie bereits beim Cycloaddukt **42a** beobachtet, stellt sich auch beim Cycloaddukt **43a** nach etwa 6 Stunden Belichtung ein Ausbeutemaximum ein; in diesem Fall werden knapp 10 % erreicht. Auch hier werden keine Folgeprodukte aus **43a** gefunden, das 1,2-Cycloaddukt zerfällt im weiteren Verlauf der Belichtung wieder in die Ausgangsmaterialien.

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 3.30) zeigt deutlich, daß es sich auch hier, wie bei Verbindung **42a**, um ein 1,2-Cycloaddukt handeln muß. Die Aufspaltung und Lage der vier aromatischen Signale sind fast identisch mit denen der Verbindung **42a**. Auch Proton 3-H zeigt gegenüber **42a** nur eine geringfügige Hochfeldverschiebung. Signifikante Unterschiede der Verbindungen **42a** und **43a** sind bei den Signalen der Protonen am Cyclobutanring zu beobachten. C-2 besitzt hier *S*-Konfiguration; d. h. der Morpholinring befindet sich in *syn*-Stellung zum Naphthalingerüst; die Protonen 2a-H und 1-Ha erfahren eine deutliche Tieffeldverschiebung (siehe auch Tabelle 3.13).

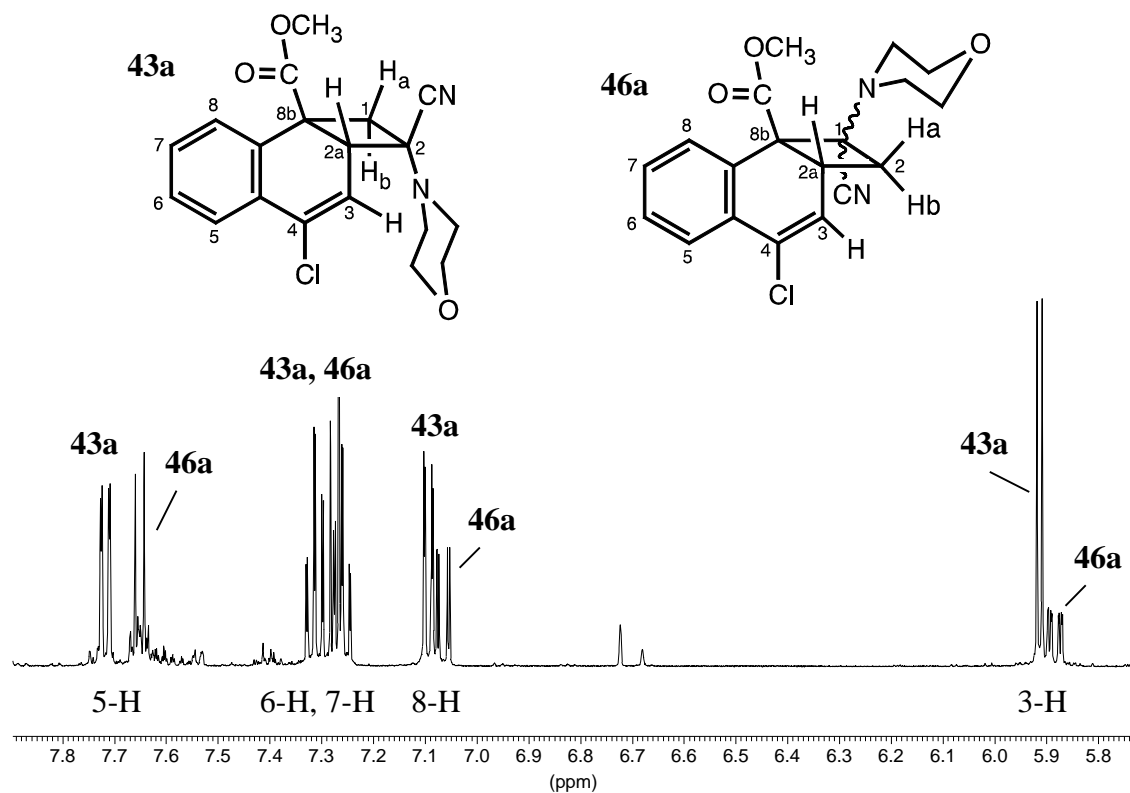


Abbildung 3.30 : ^1H -NMR-Teil-Spektrum der Verbindungen **43a** und **46a** in CDCl_3 , aromatischer und olefinischer Bereich.

Tabelle 3.13 : Vergleich der NMR-Daten von **42a**, **43a** und **46a**

Verbind.	3-H [ppm]	2a-H [ppm]	$^3J_{3,2a}$ [Hz]	1-Ha [ppm]	1-Hb [ppm]	$ ^2J_{\text{Ha,Hb}} $ [Hz]	CH_3 [ppm]
42a	5.99-5.98	3.62-3.61	6.27	3.18-3.15	2.90-2.87	12.08	3.71
43a	5.92-5.91	4.05-4.04	5.00	3.30-3.27	2.70-2.67	12.17	3.84
46a	5.90-5.87	4.45-4.39	10.26 ?	2.85-2.80*	2.59-2.54*	10.90 ?	3.90

* Proton an C-2

1,2-Cycloaddukt : 4-Chloro-1-cyano-1-morpholino-1,2,2a,8b-tetrahydro-cyclobuta-[a]naphthalin-8b-carbonsäuremethylester (46a)

Das Cycloaddukt **46a** erreicht nach 24 stündiger Belichtung in Benzol eine Ausbeute von 6 %. Wie bereits bei den anderen Cycloaddukten aus der Reihe beobachtet, stellt sich auch beim Cycloaddukt **46a** nach etwa 6 Stunden Belichtung ein Ausbeutemaximum ein; in diesem Fall werden ca. 9 % erreicht.

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 3.30) zeigt im aromatischen Bereich große Ähnlichkeit zu den anderen 1,2-Cycloaddukten aus dieser Reihe. Betrachtet man die Signale der Protonen aus dem Vierring, so sind jedoch erhebliche Unterschiede festzustellen (vergl. Abb. 3.31 und Tab. 3.14). Das Signal für 2a-H ist im Vergleich zu **42a** und **43a** sehr stark tieffeldverschoben, wogegen die Signale für 1-Ha und 1-Hb deutlich hochfeldverschoben sind. Ein weiteres Indiz, das für die von **46a** postulierte Struktur spricht, ist das Aufspaltungsmuster der Signale im olefinischen und aliphatischen Bereich. Erstmals wird sogar eine Kopplung zwischen den geminalen Protonen 2-Ha bzw. 2-Hb mit dem am Naphthalingerüst befindlichen Proton 3-H festgestellt. Dies ist bei einer Position der geminalen Protonen an C-1 unmöglich.

Da das Produkt **46a** nicht in reiner Form isoliert werden konnte, war es nicht möglich weitere Analysendaten zu sammeln, um die Struktur zweifelsfrei zu bestätigen.

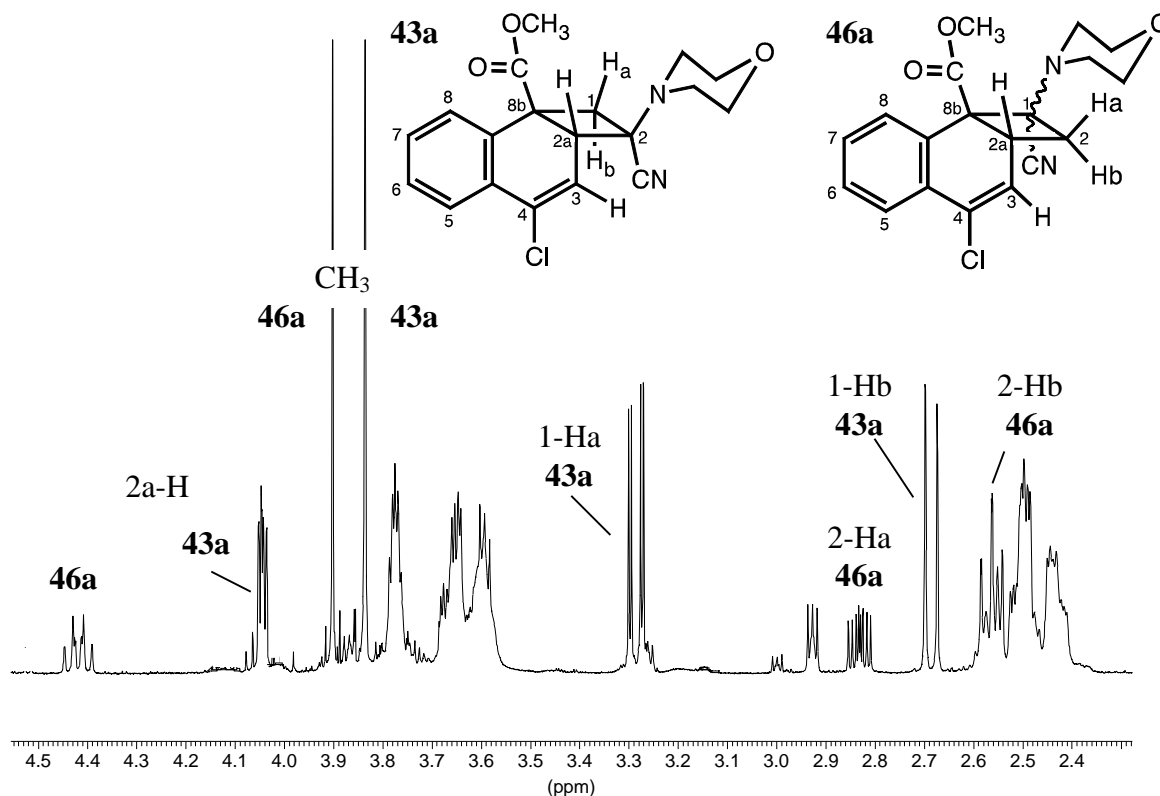


Abbildung 3.31 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindungen **43a** und **46a** in CDCl_3 , aliphatischer Bereich.

Mit Hilfe einer NMR-Verfolgung lassen sich die relativen Intensitäten der einzelnen Produkte zu verschiedenen Zeiten der Belichtung bestimmen. Abbildung 3.32 und 3.33 zeigen, daß innerhalb der ersten drei Stunden der Belichtung die Bildung aller Produkte stark ansteigt, wobei, wie immer, das *E*-Substitutionsprodukt **40a** den stärksten Anstieg aufweist. Die relative Ausbeute aller Cycloaddukte erreicht nach etwa 6 Stunden ein Maximum; von diesem Zeitpunkt an überwiegt ihr Zerfall. Die Entwicklung des Cycloadduktes **46a** ist mit der des Cycloadduktes **43a** bis zum Erreichen des Maximums nahezu identisch. Der Zerfall von **46a** erfolgt aber um einiges schneller, wie auch der Zerfall des vierten, nicht identifizierten Cycloadduktes (denkbar ist, daß es sich hierbei um das zweite Kopf-Kopf-Addukt handelt). Dies deutet bereits darauf hin, daß Cycloaddukt **46a** und das unidentifizierte Cycloaddukt wesentlich instabiler sind als **42a** und **43a**.

3 Ergebnisse und Diskussion

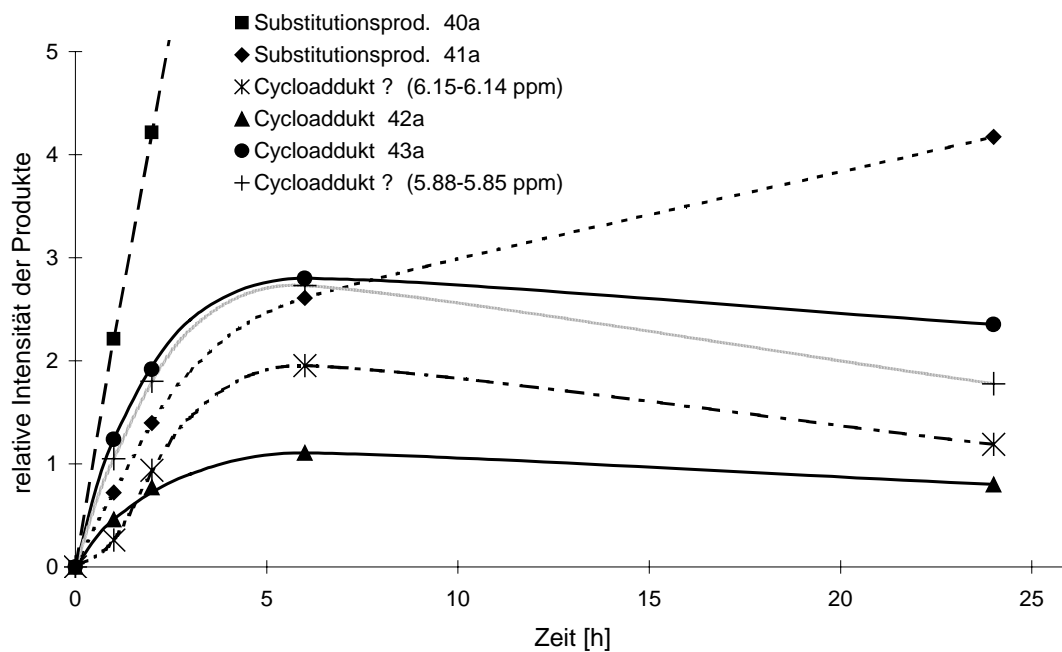


Abbildung 3.32 : NMR-Verfolgung der Belichtung von **6A** und **2a** in Benzol. Jede Probe umfaßte 2 ml der Belichtungslösung und wurde in CDCl_3 vermessen.

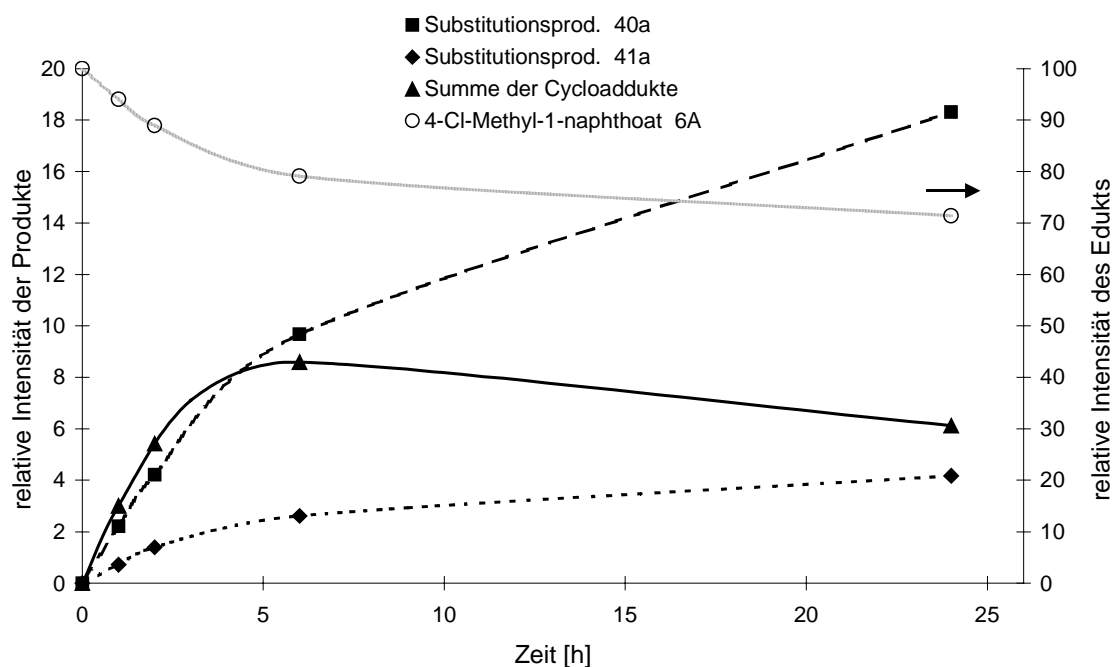


Abbildung 3.33 : NMR-Verfolgung der Belichtung von **6A** und **2a** in Benzol.

Die Substitutionsprodukte erreichen innerhalb des Beobachtungszeitraums keine Maxima. Ihr Zuwachs schwächt sich lediglich leicht ab. Auffällig ist, daß im Gegensatz zum Methylketon **5A** (vergl. Abb. 3.1) das Cycloaddukt mit der *syn*-Anordnung des Morpholinrings zum Naphthalingerüst, nämlich **43a**, die deutlich größere Ausbeute aufweist. Der Grund für diese Umkehrung ist in erster Linie in sterischer Hinderung zu suchen. Betrachtet man den Cyclobutanring der Cycloaddukte als Ebene, so befinden sich sowohl Methylketon-Gruppe als auch die Methylester-Gruppe stets auf einer Seite der Vierringebene. Bei einer *anti*-Stellung des Morpholinrings zum Naphthalingerüst befindet sich dieser mit der Acetylgruppe auf einer Seite der Vierringebene, was im Falle der Estergruppe zu größeren sterischen Problemen führt.

Tabelle 3.14 : Vergleich der Ausbeuten aller chlorhaltigen Cycloaddukte.

Cycloaddukte	Ausbeute nach 24h	Ausbeute nach 30h
32a	-	12.6%
33a	-	4.9%
42a	2.8%	2.3% ¹⁾
43a	8.2%	7.6% ¹⁾
46a	6.2%	4.9% ¹⁾

¹⁾ Bestimmt durch Extrapolation, da die Reaktion nach 24 Stunden beendet wurde.

3.4.2. Photoreaktion von 4-Brom-1-naphthoesäuremethylester (**6B**) mit 2-Morpholinopropennitril (**2a**)

Sowohl in Cyclohexan als auch in Benzol erhält man bei der Belichtung von 4-Brom-1-naphthoesäuremethylester (**6B**) und 2-Morpholinopropennitril (**2a**) die beiden Substitutionsprodukte (*E*)- und (*Z*)-3-(4-Methoxycarbonyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropenenitril (**40a**, **41a**) sowie die 1,2-Cyclo-addukte *rel*-(*2R,2aR,8bS*)-4-Bromo-2-cyano-2-morpholino-1,2,2a,8b-tetrahydro-cyclobuta[a]naphthalin-8b-carbonsäuremethylester (**44a**) und *rel*-(*2R,2aS,8bR*)-4-Bromo-2-cyano-2-morpholino-1,2,2a,8b-tetrahydro-cyclobuta[a]naphthalin-8b-carbonsäuremethylester (**45a**).

Ausbeuten und Charakterisierung der Produkte:

Substitutionsprodukte : *(E)*-3-(4-Methoxycarbonyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropenitril (**40a**) und *(Z)*-3-(4-Methoxycarbonyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropennitril (**41a**)

Die Charakterisierung der Substitutionsprodukte **40a** und **41a** wurde bereits in Kapitel 3.4.1 besprochen.

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-4-Bromo-2-cyano-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[a]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (**44a**)

Das Cycloaddukt **44a** erreicht nach 15 stündiger Belichtung in Benzol eine Ausbeute von etwa 2.5%. Ein Ausbeutemaximum liegt aber nach etwa 6-7 Stunden bei 2.9%. Da im ¹H-NMR-Spektrum keine Folgeprodukte aus **44a** gefunden werden, kann man davon ausgehen, daß das 1,2-Cyloaddukt im weiteren Verlauf der Belichtung wieder in die Ausgangsmaterialien zerfällt. Aufgrund der geringen Mengen konnte lediglich ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Trotz einiger Verunreinigungen, waren alle Signale gut erkennbar (siehe Kapitel 5, oder Übersichtstabelle aller Cycloaddukte im Anhang).

Aufgrund der großen Ähnlichkeit zu den übrigen 1,2-Cycloaddukten wird hier auf die Diskussion in den vorangegangenen Kapiteln verwiesen.

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-4-Bromo-2-cyano-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[a]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (**45a**)

Das Cycloaddukt **45a** erreicht nach 15 stündiger Belichtung in Benzol eine Ausbeute von etwa 8%. Ein Ausbeutemaximum liegt auch hier nach etwa 6-7 Stunden bei etwa 9%. Da im ¹H-NMR-Spektrum keine Folgeprodukte aus **45a** gefunden werden, kann man davon ausgehen, daß das 1,2-Cyloaddukt im weiteren Verlauf der Belichtung wieder in die Ausgangsmaterialien zerfällt. Der Versuch, das Cycloaddukt mittels PSC von den anderen Produkten zu trennen, gelang nicht. Alle ¹H-NMR-Daten wurden deshalb einem

Mischungsspektrum entnommen (siehe Kapitel 5, oder Übersichtstabelle aller Cycloaddukte im Anhang).

Auch für diese Reaktion wurde eine NMR-Verfolgung in Benzol durchgeführt. Die relativen Intensitäten der einzelnen Produkte können zu verschiedenen Zeiten der Belichtung bestimmt werden. Abbildung 3.34 zeigt, daß innerhalb der ersten dreißig bis sechzig Minuten der Belichtung die Bildung aller vier Produkte stark ansteigt, wobei das Substitutionsprodukt **40a** eindeutig den stärksten Anstieg und das Cycloaddukt **44a** den schwächsten Anstieg aufweist.

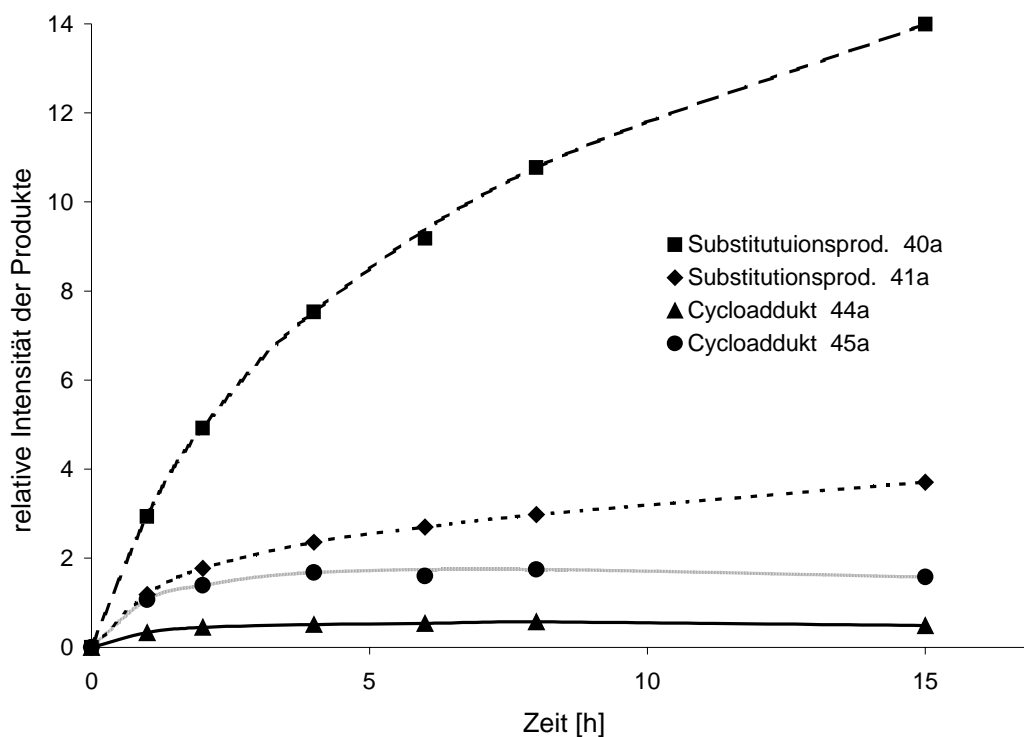


Abbildung 3.34 : NMR-Verfolgung der Belichtung von **6B** und **2a** in Benzol. Jede Probe umfaßte 2 ml der Belichtungslösung und wurde in CDCl_3 vermessen.

Desweiteren ist erkennbar, daß die Produktion der Cycloaddukte, wie auch schon beim Methylketon **5B**, nach etwa vier Stunden ein Maximum erreicht und dann langsam aber kontinuierlich abnimmt.

Im Gegensatz zum bromierten Methylketon, bei dem es so gut wie keine Bevorzugung eines der beiden Cycloaddukte gibt, zeigt der Ester eine klare Bevorzugung des Cycloadduktes **45a**. Der Grund liegt in einer sterischen Hinderung, die eine *anti*-Anordnung mit sich bringt. Die

Substitutionsprodukte erreichen innerhalb des Beobachtungszeitraums keine Maxima. Die Produktion von **41a** ist gegenüber der Produktion von **40a**, wie bei allen Reaktionen, stark benachteiligt. Die Kurve für **40a** zeigt auch nach einer Belichtungszeit von 15 Stunden eine beachtliche Steigung, die sich kaum verringert. Im Vergleich verläuft die Produktion der *E*-Substitutionsprodukte in den Reaktionen mit Bromderivaten auch über längere Belichtungszeiten deutlich effizienter als die ihrer Chloranaloga.

Vergleicht man die Reaktion mit der des Chlorderivats **6A**, so fällt auch hier der größere Umsatz der Reaktion mit Brom auf (siehe Tab. 3.15). Auch im Fall des Methylesters ist der höhere Umsatz für die Reaktion mit dem Bromderivat einzig und allein der verstärkten Bildung des Substitutionsproduktes **40a** zuzuschreiben. Der Grund liegt wiederum in der geringeren Dissoziationsenergie der Kohlenstoff-Brom-Bindung. Die Bildung der Cycloaddukte spielt hier zu jeder Zeit der Belichtung eine untergeordnete Rolle (siehe Tab. 3.16).

Tabelle 3.15 : Umsatz der Reaktion von **6A** und **6B** mit **2a** in Benzol und Cyclohexan

Reaktion	in Cyclohexan	in Benzol
6A und 2a	41 %	33 %
6B und 2a	52 %	46 %

Tabelle 3.16 : Vergleich der Ausbeuten aller bromhaltigen Cycloaddukte.

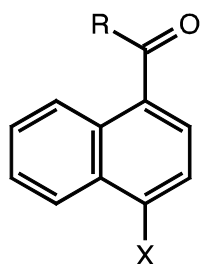
Cycloaddukte	Ausbeute nach 15h	Ausbeute nach 18h
34a	-	5.4%
35a	-	4.5%
44a	2.5%	2.2% ¹⁾
45a	8.0%	7.9% ¹⁾

¹⁾ Bestimmt durch Extrapolation, da die Reaktion nach 15 Stunden beendet wurde.

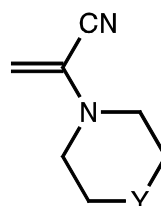
I.

4 Zusammenfassung

Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Photoreaktionen elektronenangeregter 4-Halo-1-acylnaphthaline mit α -Cyanenaminen. Neben den für Acylnaphthaline und c,d-Olefine typischen Cycloadditionen, wird in hohem Maße auch Substitution des Halogens durch C-3 des α -Cyanenamins beobachtet.



- 5A** : X=Cl, R=CH₃
5B : X=Br, R=CH₃
6A : X=Cl, R=OCH₃
6B : X=Br, R=OCH₃



- 2a** : Y=O
2b : Y=CH₂

Die Photoreaktionen sowohl der *para*-halogenierten 1-Acetonaphthone (**5A**, **5B**), wie auch der *para*-halogenierten Methyl-1-naphthoate (**6A**, **6B**) führen mit den α -Cyanenaminen MPN (**2a**) und PipPN (**2b**) in der Regel zu zwei Substitutionsprodukten (**30**, **31** und **40**, **41**) und additionsrichtungsselektiv zu zwei "Kopf/Schwanz" 1,2-Cycloaddukten (**32-35** und **42-45**). Eine Ausnahme bildet 4-Chlor-methyl-1-naphthoat (**6A**); hier kann zusätzlich ein "Kopf/Kopf-Addukt (**46a**) nachgewiesen werden. Bei einem weiteren nicht identifizierten Cycloaddukt handelt es sich möglicherweise um das zweite Kopf/Kopf-Addukt.

Das Verhältnis der Substitutionsprodukte zu den 1,2-Cycloaddukten ist über die Belichtungsdauer in geringem Maße steuerbar. Lange Belichtungszeiten begünstigen aber in jedem Fall die Ausbeute an Substitutionsprodukten, da diese im Verlauf der Belichtung kontinuierlich ansteigt, während die Cycloaddukte nach wenigen Stunden ein Ausbeutemaximum erreichen.

Das Hauptprodukt in allen untersuchten Reaktionen ist immer das *E*-Substitutionsprodukt (**30**, **40**), welches gegenüber dem *Z*-Isomer (**31**, **41**) sterisch begünstigt ist. Für die Naphthoate liegt daher das *E/Z*-Verhältnis am deutlichsten auf der Seite des *E*-Isomers.

Der Halogensubstituent hat ebenfalls einen Einfluß auf die Reaktion und damit auf das Ausbeuteverhältnis der Produkte zueinander. 4-Bromacylnaphthaline (**5B**, **6B**) weisen einen größeren Umsatz auf; es vergrößert sich aber lediglich die Ausbeute an Substitutionsprodukten, was auf die geringere Dissoziationsenergie der Kohlenstoff-Brom-Bindung zurückzuführen ist.

Bei einem direkten Vergleich der halogenierten Methylketone mit den halogenierten Estern zeigen, wie zu erwarten war, die Methylketone eine höhere Reaktionsbereitschaft, was an den größeren Umsätzen zu erkennen ist. Das von den Methylketonen bevorzugt gebildete 1,2-Cycloaddukt ist das donor-*anti*-Addukt. Die Ester präferieren aus sterischen Gründen die donor-*syn*-Stellung im 1,2-Addukt.

Als Reaktionsmechanismus für die Bildung der Substitutionsprodukte (**30**, **31** und **40**, **41**) wird ein Elektronentransfer vom Olefin (**2**) zum triplett-angeregten Aromaten (**5**, **6**) angenommen. Auf diese Weise entstehen ein olefinisches Radikalkation und ein Radikalanion, das durch Halogenidion-Abspaltung zu einem neutralen Radikal weiterreagiert. An dieser Stelle hat ein Bromsubstituent aufgrund seiner geringeren Bindungsdissoziationsenergie gegenüber einem Chlorsubstituenten einen Vorteil. Im weiteren Verlauf reagiert das neutrale Acylnaphthalin-Radikal mit **2** zu einem ebenfalls neutralen Addukt-Radikal. Abschließender Elektronenrücktransfer zum olefinischen Radikalkation und Deprotonierung führen zu den Substitutionsprodukten.

Ausgangspunkt für die Bildung der 1,2-Cycloaddukte (**32-35** und **42-45**) ist auch hier ein angeregter Triplett-Zustand. Die Frage, ob es sich wie bei den nicht halogenierten 1-Acylnaphthalinen ebenfalls um einen $\pi\pi^*$ -Triplett-Zustand handelt, läßt sich im Rahmen dieser Arbeit nicht wirklich beantworten. Alles deutet darauf hin, daß im weiteren Verlauf der Reaktion der Weg über einen Exciplex und über eine biradikalische Zwischenstufe beschritten wird.

Das gänzliche Fehlen von 1,4-Cycloaddukten läßt sich durch ungünstige sterische und elektronische Auswirkungen des zusätzlichen Substituenten in *para*-Position auf einen Exciplex erklären. Ferner ist zu erwarten, daß ein zum 1,4-Addukt führende Biradikal zum einen durch die c,d-Substituenten und zum anderen durch den Substituenten an C-4 des naphthalins überaus gut stabilisiert wird. Dies könnte zur Folge haben, daß sich eine Bindungsbildung zwischen C-4 des 1-Acylnaphthalins und dem c,d-Zentrum des Olefins derart verlangsamt, daß letztendlich nur der [2+2]-Cycloadditionsweg beschritten wird.

5 Experimenteller Teil

5.1. Analysen- und Trennmethode

Schmelzpunkte : Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heizmikroskop (Modell Reichert Thermovar) bestimmt und sind, sofern nicht anders angegeben, unkorrigiert.

¹H-NMR-Spektren : Für die Messung der Protonenspektren wurden folgende Spektrometer verwendet : Jeol PMX 60SI (60 MHz), Bruker WM 300 (300 MHz) und Bruker DRX 500 (500 MHz). Die verwendeten Lösungsmittel waren CDCl₃ (Reinheit 99.8 %) und DMSO (Reinheit ?). Tetramethylsilan (TMS) diente jeweils als innerer Standard. Für die Aufnahme von NOE- und NOESY-Spektren wurden die Proben vor der Messung entweder durch 5 Gefrier-Auftau-Zyklen, oder für ca. eine Stunde im Ultraschallbad entgast. Kopplungskonstanten sind in Hz und chemische Verschiebungen in ppm mit folgenden Abkürzungen für die Signalmultiplizität angegeben: s für Singulett, d für Dublett, dd für dublettisiertes Dublett, t für Triplett und m für Multipllett.

¹³C-NMR-Spektren : Für die Messung der Kohlenstoffspektren wurden folgende Spektrometer verwendet : Bruker WM 300 (75 MHz) und Bruker WM 500 (125 MHz). Die verwendeten Lösungsmittel waren CDCl₃ (Reinheit 99.8 %) und DMSO (Reinheit ?). Tetramethylsilan diente als innerer Standard. Chemische Verschiebungen sind den breitbandenkoppelten Spektren entnommen und in ppm angegeben.

IR-Spektren : Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrometer (Modell 983) aufgenommen. Feste Substanzen wurden als KBr-Preßling und flüssige Substanzen als Film zwischen KBr-Fenstern vermessen. Bei der Angabe der Daten sind intensive Banden unterstrichen und schwache Banden eingeklammert.

UV-Spektren : Die UV-Spektren wurden mit Perkin-Elmer UV-Spektrometern (Modell 554 und Lambda 40) aufgenommen. Die Messungen erfolgten in Quarzküvetten der Firma Hellma (110-QS). Die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] werden als $\log \epsilon$ angegeben, Schultern sind durch sh gekennzeichnet.

Fluoreszenzspektren : Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem Perkin Elmer Lumineszenz Spektrometer LS 50 B aufgenommen. Die Messungen wurden in Quarzküvetten der Firma Hellma (111-QS) durchgeführt.

Massenspektren : Die Massenspektren wurden auf den doppelt fokussierenden Geräten Varian MAT 311 A und AMD 604 aufgenommen. Die Messungen wurden im EI-Modus mit 70 eV Ionisierungsenergie und den jeweils angegebenen Einlaßtemperaturen durchgeführt. Die relativen Intensitäten der angegebenen Daten sind in % auf den Basispeak bezogen.

Elementaranalysen : Die Elementaranalysen wurden mit einem Carlo-Erba Elemental Analyser (Modell 1106) durchgeführt.

Chromatographie : Für die analytische Dünnschichtchromatographie (DC) wurden DC-Alufolien (Merck Kieselgel 60 F₂₅₄) verwendet. Die präparative Schichtchromatographie (PSC) wurde auf Glasplatten mit einer 1mm dicken, luftgetrockneten Kieselgelschicht (Merck PF₂₅₄) durchgeführt. Die Detektion erfolgte unter UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und 366 nm. Zur Eluierung wurden die Lösungsmittel Aceton, Chloroform und Ethylacetat verwendet.

Röntgenstrukturanalyse : Die Reflexintensitäten der synthetisierten Verbindungen wurden mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Siemens (P4RA, Drehanodengenerator, Mo-K_α-Strahlung $\lambda=71073$ Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler) bei einer Temperatur von 150 K gemessen.

Belichtungsapparaturen : Die Photoreaktionen wurden in den Apparaturen A und B mit Hilfe einer Hg-Dampf-Hochdrucklampe der Firma Philips (Modell HPK, 125 Watt) in einem wassergekühlten Duranglas-Tauchschaft (Wellenlänge des durchgelassenen Lichts $\lambda \geq 280$ nm) durchgeführt.

Apparatur A besteht aus einem 110 ml Photoreaktor. Alle Reaktionslösungen werden vor der Belichtung 30 Minuten und während der gesamten Belichtung mit Argon gespült. Durchmischung der Lösung erfolgt sowohl durch den Argonstrom als auch durch Rühren mit einem Magnetrührer.

Apparatur B ist eine Drehapparatur für maximal 8 Reaktionsgefäße mit je 15 ml Fassungsvermögen. Alle Reaktionslösungen werden vor der Belichtung 15 Minuten mit Argon gespült

und danach gasdicht verschlossen. Die Durchmischung der Lösungen erfolgt durch Rotation des konischen Probenkörpers um eine horizontale Achse.

Lösungsmittel : Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden [95] gereinigt und getrocknet.

5.2. Ausgangssubstanzen

5.2.1. Käufliche Reagenzien

Acetylchlorid

CH_3COCl , $M = 78.50 \text{ g/mol}$, Merck, 98%, zur Synthese, Siedepunkt: 51°C , d^{20} : 1.103-1.105 g/cm^3 , n_D^{20} : 1.3898

Aluminiumchlorid

AlCl_3 , $M = 133.34 \text{ g/mol}$, Merck-Schuchardt, >98%, zur Synthese, wasserfrei, sublimiert

Brom

Br_2 , $M = 159.81 \text{ g/mol}$, Riedel-de Haen, 99%, d^{20} : 3.12 g/cm^3

Naphthalin

C_{10}H_8 , $M = 128.17 \text{ g/mol}$, Merck, technisch, Schmelzpunkt: $79\text{-}84^\circ\text{C}$, wurde zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 7.94-7.92 (m, 4H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H); 7.58-7.56 (m, 4H, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 133.42 (2 quartäre aromatische C, C-9, C-10); 127.85 (C-1, C-4, C-5, C-8); 125.78 (C-2, C-3, C-6, C-7)

IR (KBr) : ν [cm^{-1}] = 3048, 3002, 2360, 2287, 1959, 1920, 1841, (1816), 1783, 1734, 1670, 1592, 1565, 1517, 1501, 1388, 1360, 1271, (1244), (1210), (1142), 1123, 1007, (980), 959, (845), 779, (617), 482, 472

UV (Cyclohexan) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 222 (4.83), 265 (3.73), 274 (3.77), 284 (3.59), 311 (2.31)

1-Chlornaphthalin

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$, $M = 162.62$ g/mol, Fluka, 90% (Naphthalingehalt ca. 10%), Schmelzpunkt: -8 bis 5°C , Siedepunkt: $117\text{-}120^\circ\text{C}$ bei 12 Torr, d^{20} : 1.192 g/ cm^3 , n_D^{20} : 1.6326

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 8.45-8.44 (m, 1H, 8-H); 7.94-7.92 (m, 1H, 5-H); 7.83-7.82 (d, 1H, 4-H); 7.71-7.68 (m, 2H, 7-H, 2-H); 7.64-7.61 (m, 1H, 6-H); 7.46-7.43 (m, 1H, 3-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 134.42 (quartärer aromatischer C, C-10); 131.79 (quartärer aromatischer C, C-9); 130.69 (C-2); 128.08 (C-5); 127.03 (quartärer aromatischer C, C-4); 126.90 (C-7); 126.53 (C-8); 126.02 (C-6); 125.41 (C-3); 122.65 (quartärer aromatischer C, C-Cl)

IR (Film) : ν [cm^{-1}] = (3844), (3572), 3057, (2951), (2576), (2415), (2334), (2301), (2045), 1926, 1858, 1805, 1748, (1715), 1689, (1652), 1626, 1591, 1565, 1501, 1456, 1427, 1380, 1339, 1252, 1215, 1201, 1162, 1143, 1075, 1061, 1022, 969, 943, 931, 898, 882, 850, 791, 766, 745, 664, 641, 602, 539

UV (Cyclohexan) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 255 (3.38, sh), 263 (3.62, sh), 274 (3.81), 284 (3.87), 291 (3.71, sh), 296 (3.68, sh), 303 (3.08, sh), 310 (2.78, sh), 315 (2.73), 320 (2.51, sh)

MS (70 eV) : m/z (%) = 165.0 ($M^{+}+2$, 33), 163.1 (11), 162.1 (M^{+} , 100), 128.1 (8), 127.0 (-Cl, 59), 126.1 (26), 125.3 (4), 101.0 (7), 99.1 (4), 98.2 (4), 82.1 (3), 81.0 (9), 77.2 (10), 75.9 (6), 74.1 (9), 68.0 (7), 63.5 (4), 63.2 (20), 62.2 (4), 51.1 (7), 50.2 (9)

1-Bromnaphthalin

$C_{10}H_7Br$, $M = 207.08$ g/mol, Aldrich, 98%, Schmelzpunkt: -2 bis -1°C, Siedepunkt: 279-281°C, d^{20} : 1.489 g/cm³, n_D^{20} : 1.658

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] = 8.52-8.50 (d, 1H, 8-H); 7.97-7.96 (dd, 1H, 2-H); 7.93-7.91 (d, 1H, 5-H); 7.88-7.87 (d, 1H, 4-H); 7.76-7.73 (m, 1H, 7-H); 7.67-7.64 (m, 1H, 6-H); 7.41-7.38 (m, 1H, 3-H)

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] = 134.32 (quartärer aromatischer C, C-10); 131.70 (quartärer aromatischer C, C-9); 129.63 (C-2); 128.06 (C-5); 127.67 (quartärer aromatischer C, C-4); 127.06 (C-7); 126.80 (C-8); 126.40 (C-6); 125.86 (C-3); 122.65 (quartärer aromatischer C, C-Br)

IR (Film) : ν [cm⁻¹] = (3844), 3054, (2947), (2734), (2411), (2359), (2334), (2296), (1927), (1860), (1802), (1747), (1688), (1622), 1590, 1559, 1500, (1453), (1424), 1377, 1338, 1299, 1252, 1214, 1200, 1161, 1135, 1056, 1022, 957, 948, (898), 857, 806, 789, 765, 732, (704), 653, 530

UV (Cyclohexan) : λ_{max} [nm] (log ϵ) = 265 (3.60, sh), 275 (3.81), 285 (3.88), 297 (3.70, sh), 315 (2.64)

2-Bromnaphthalin

$C_{10}H_7Br$, $M = 207.08$ g/mol, Aldrich, 97%, Schmelzpunkt: 52-55°C, Siedepunkt: 281-282°C

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] = 8.02-8.01 (m, 1H, 1-H); 7.82-7.80 (m, 1H, 8-H); 7.76-7.74 (m, 1H, 5-H); AB ($\delta_A = 7.71$, $\delta_B = 7.56$, $^3J_{AB} = 8.81$ Hz, 4-H, 3-H); 7.53-7.48 (m, 2H, 6-H, 7-H)

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] = 134.43; 131.76 (quartärer aromatischer C); 129.87; 129.53; 129.18; 127.81; 126.95; 126.83; 126.22; 119.76 (C-Br)

IR (KBr) : ν [cm^{-1}] = 3442, 3055, 2334, 2285, (1620), 1584, 1497, (1448), 1342, (1269), (1235), 1192, 1129, 1062, 962, 938, 888, 864, 830, 816, 751, (622), (579), (501), 477, 467

UV (Cyclohexan) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 229 (4.73), 262 (3.60, sh), 268 (3.74), 278 (3.78), 289 (3.59), 308 (2.64), 322 (2.57)

MS (70 eV, 40°C) : m/z (%) = 208.9 (M^{+2} , 11), 208.1 (M^{+1} , 99), 206.9 (M^{+} , 11), 206.1 (M^{+1} , 100), 128.1 (6), 127.2 (- Br, 57), 126.1 (12), 104.1 (4), 103.1 (4), 101.0 (4), 77.2 (5), 75.2 (4), 74.1 (4), 63.5 (3), 63.2 (7)

1-Naphthoesäure

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$, M = 172.18 g/mol, Aldrich, ca. 98%, Schmelzpunkt: 155-158°C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = >13 (1H, COOH); 9.12-9.10 (d, 1H, 8-H); 8.44-8.42 (dd, 1H, 2-H); 8.10-8.08 (d, 1H, 5-H); 7.93-7.91 (d, 1H, 4-H); 7.69-7.65 (m, 1H, 7-H); 7.59-7.54 (m, 2H, 3-H, 6-H)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO) : δ [ppm] = >13 (1H, COOH); 8.91-8.90 (d, 1H, 8-H); 8.18-8.17 (dd, 1H, 4-H); 8.16-8.14 (d, 1H, 2-H); 8.02-8.00 (d, 1H, 5-H); 7.65-7.63 (m, 1H, 7-H); 7.61-7.57 (m, 2H, 3-H, 6-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 173.09 (C=O); 134.66 (CH); 133.92 (quartärer aromatischer C, C-9); 131.87 (CH); 131.63 (quartärer aromatischer C, C-10); 128.71 (CH); 128.12; 126.33; 125.90; 125.54 (quartärer aromatischer C, C-1); 124.53 (CH)

IR (KBr) : ν [cm^{-1}] = 3436, 3046, 2621, (1950), (1856), (1817), 1673, 1621, 1592, 1572, 1512, 1460, 1446, 1413, 1386, 1353, 1304, 1251, 1217, 1205, 1148, (1084), (1029), (999), (947), (930), 891, 857, 809, (795), 772, 750, (720), 653, (612), (589), (498), (473)

UV (Cyclohexan) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 211 (4.52), 219 (4.47, sh), 233 (4.36), 242 (4.26, sh), 302 (3.79), 324 (3.57, sh)

MS (70 eV, 85°C) : m/z (%) = 173.1 ($M^{+}+1$, 14), 172.1 (M^{+} , 100), 171.1 (5), 156.1 (9), 155.0 (- OH, 68), 154.2 (12), 144.2 (5), 128.1 (11), 127.2 (- COOH, 74), 126.1 (24), 116.2 (5), 115.2 (12), 101.0 (6), 86.0 (4), 77.2 (12), 76.1 (5), 75.3 (9), 74.1 (7), 72.2 (5), 63.5 (8), 63.0 (13), 62.1 (3), 58.1 (3), 51.1 (7), 50.2 (6)

Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid

$C_{12}H_6O_3$, $M = 198.18$ g/mol, Aldrich, Schmelzpunkt: 267-269°C

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] = 8.56-8.52 (m, 4H, 2-H, 4-H, 5-H, 7-H); 7.94-7.91 (m, 2H, 3-H, 6-H)

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] = 160.71 ($2 \times C=O$); 135.39 (C-4, C-5); 132.45 (C-2, C-7); 131.37 (quartärer aromatischer C, C-10); 129.72 (quartärer aromatischer C, C-9); 127.56 (C-3, C-6); 119.05 (quartäre aromatischer C, C-1, C-8)

IR (KBr) : ν [cm^{-1}] = 3467, 3066, (2291), (1981), (1840), 1799, 1769, 1742, 1588, 1580, 1511, 1436, 1408, 1383, 1353, 1302, 1231, 1215, 1191, 1174, 1121, 1075, 1018, 957, 844, (797), 774, 726, 674, (565), 516, (451), (411)

5.2.2. Darstellung der Naphthalinderivate

5.2.2.1. 4-Chlor-1-acetonaphthon (5A)

$C_{12}H_9OCl$, $M = 204.66$ g/mol

In Anlehnung an *Jacobs et al.* [94] erfolgt die Darstellung über eine Friedel-Crafts-Acylierung von 1-Chlornaphthalin. 13.64 ml 1-Chlornaphthalin (16.26 g, 0.1 mol) und 17.33 g Aluminiumchlorid (0.13 mol) werden in 70 ml Schwefelkohlenstoff vorgelegt. Bei einer Temperatur zwischen 0°C und 5°C werden 8.56 ml Acetylchlorid (9.42 g, 0.12 mol) zugetropft. Die gelbbraune Suspension wird 4h bei Raumtemperatur und anschließend 2h unter Rückfluß gerührt. Der Ansatz wird auf eine Mischung aus 25 ml konz. HCl und Eis gegossen. Das Produkt wird mit Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird mit 3N NaOH und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers

erhält man durch Hochvakuumdestillation 14.2 g (69.7 %) eines leicht gelblichen Öls mit einem Siedepunkt von 102°C bei $1.3 \cdot 10^{-2}$ bar (Lit. [102] Schmp.: 140-146°C, $2.0 \cdot 10^{-1}$ bar). Das Rohprodukt wird bei -10°C in n-Hexan ausgefroren und man erhält leicht gelbliche Kristalle mit einem **Schmp.** von 2-6°C. **Ausbeute** : 10.1 g (0.05 mol, 49.6 %) (Lit. [94] Schmp. : 4-10°C; 50-60 %); n_D^{20} : 1.6379 (Lit.[101]: n_D^{25} : 1.639)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 8.74-8.72 (m, 1H, 5-H); 8.26-8.24 (m, 1H, 8-H); AB ($\delta_A = 7.70$, $\delta_B = 7.46$, $^3J_{AB} = 7.81$ Hz, 3-H, 2-H); 7.69-7.63 (m, 2H, 6-H, 7-H); 2.65 (s, 1H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 200.70 (C=O); 136.63 (quartärer aromatischer C, C-1); 134.24 (quartärer aromatischer C, C-9); 131.10 (C-2); 130.88 (C-3); 128.54 (C-6); 128.19 (quartärer aromatischer C, C-10); 127.33 (C-7); 126.28 (C-5); 124.62 (quartärer aromatischer C, C-4); 124.50 (C-8); 29.77 (CH_3)

IR (Film) : ν [cm^{-1}] = (3535), (3341), 3076, 3049, 3005, (2970), (2924), (2246), (1870), 1676 (C=O), (1614), 1566, 1504, 1452, 1419, 1378, 1352, 1310, 1273, 1241, 1199, 1182, 1165, 1141, 1108, 1034, 1018, 962, 888, (867), 828, 791, 763, 684, 639

UV (Cyclohexan) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 212 (4.69), 228 (4.82), 237 (4.79, sh), 303 (4.23), 329 (3.87, sh)

MS (70 eV, 65°C) : m/z (%) = 206.0 (M^{+2} , 13), 204.1 (M^+ , 42), 191.1 (32), 189.1 (- CH_3 , 100), 163.1 (22), 161.1 (- COCH_3 , 67), 127.0 (10), 126.1 (C_{10}H_6 , 54), 125.3 (11), 99.0 (8), 98.2 (5), 94.5 (4), 87.1 (4), 84.0 (4), 80.5 (6), 76.1 (7), 75.0 (11), 74.1 (9), 70.2 (3), 63.0 (25), 62.2 (4), 58.1 (8), 51.1 (4), 50.2 (5), 43.2 (37)

5.2.2.2. 4-Brom-1-acetonaphthon (5B)

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OBr}$, $M = 249.10$ g/mol

Die Darstellung erfolgt über eine Friedel-Crafts-Acylierung von 1-Bromnaphthalin [94]. Dazu werden 14 ml 1-Bromnaphthalin (20.85 g, 0.1 mol) und 7.85 ml Acetylchlorid (8.67 g, 0.11

mol) in 90 ml Schwefelkohlenstoff vorgelegt und unter Einhaltung einer Temperatur von 0-2°C mit 17.3 g Aluminiumchlorid (0.13 mol) versetzt. Mit Hilfe einer Kühl-Rührplatte wird der Ansatz 75h bei 0-2°C gerührt. Nach Zugabe von 70 ml 3N HCl wird weitere 20h bei 0-2°C gerührt. Der Ansatz wird auf eine Mischung aus 25 ml konz. HCl und Eis gegossen. Das Produkt wird mit Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird mit 3N NaOH und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Ethers erhält man durch Hochvakuumdestillation 21.18 g (85.4 %) eines leicht gelblichen Öls mit einem Siedepunkt von 120-125°C bei 4.3·10⁻² bar. Das Rohprodukt wird bei -10°C in n-Hexan ausgefroren und man erhält farblose Kristalle mit einem **Schmp.** von 46.5-47.0°C. **Ausbeute** : 14.95 g (0.06 mol, 60.3 %) (Lit. [94] Schmp.: 47.0-47.5°C; 65-69%)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ [ppm] = 8.72-8.69 (m, 1H, 5-H); 8.32-8.26 (m, 1H, 8-H); AB ($\delta_A = 7.80$, $\delta_B = 7.71$, $^3J_{AB} = 7.81$ Hz, 3-H, 2-H); 7.65-7.61 (m, 2H, 6-H, 7-H); 2.71 (s, 1H, CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) : δ [ppm] = 201.10 (C=O); 135.29 (quartärer aromatischer C, C-1); 132.27 (quartärer aromatischer C, C-9); 131.15 (C-2); 128.67 (C-3); 128.61 (C-6); 128.29 (quartärer aromatischer C, C-10); 128.17 (C-7); 127.77 (C-5); 127.51 (quartärer aromatischer C, C-4); 126.36 (C-8); 30.04 (CH₃)

IR (KBr) : ν [cm⁻¹] = 3077, (1870), 1671, 1580, 1561, 1501, 1451, 1413, 1378, 1350, 1307, 1273, 1240, 1203, 1178, 1162, 1135, 1101, (1034), (1017), 952, 872, 840, 826, (790), 760, 680, (651), (621), (578), 523, (487), (459), (420)

UV (Cyclohexan) : λ_{\max} [nm] (log ϵ) = 212 (4.37), 228 (4.49), 238 (4.49), 308 (3.97), 330 (3.74, sh),

MS (70 eV, 75°C) : m/z (%) = 250.8 (M⁺+2, 7), 249.8 (M⁺, 54), 247.8 (54), 234.8 (- CH₃, 99), 232.8 (100), 206.8 (- COCH₃, 40), 204.8 (41), 126.0 (88), 76.0 (9), 63.0 (22), 42.9 (20)

C₁₂H₉OBr, (249.10) :	Ber.:	C 57.88	H 3.64
	Gef.:	C 58.05	H 3.72

5.2.2.3. 4-Chlor-1-naphthoesäure

$C_{11}H_7O_2Cl$, $M = 206.63 \text{ g/mol}$

Die Darstellung erfolgt nach der Einhorn-Reaktion (Haloformreaktion). Dazu werden 240 ml einer 5N Natriumhydroxidlösung auf 5°C heruntergekühlt und unter Rühren mit 18.5 ml Brom versetzt. Bei einer Temperatur von 0°C werden 24.44 g 4-Chlor-1-acetonaphthon (0.12 mol) zutropft. Der Ansatz wird dann ca. 1h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen der Bromoformphase versetzt man die wäßrige Phase mit Natriumpyrosulfit (12 g auf 180 ml Wasser) und trennt die sich erneut bildende Bromoformphase ab. Unter Rühren und Kühlen versetzt man die wäßrige Phase tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure bis kein weiterer Feststoff mehr ausfällt. Das weiße Rohprodukt wird abgesaugt, aus 350 ml Dioxan umkristallisiert und im Hochvakuum bei ca. 70°C getrocknet. Man erhält eine schwach gelbe, kristalline Substanz mit einem **Schmelzpunkt** von 224°C (Lit. [94] Schmp. : $223\text{-}224^\circ\text{C}$).
Ausbeute : 18.6 g (0.09 mol, 75 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 13.38 (s, 1H, OH); 8.97-8.91 (m, 1H, 5-H); 8.32-8.26 (m, 1H, 8-H); AB ($\delta_A = 8.10$, $\delta_B = 7.79$, $^3J_{AB} = 7.89 \text{ Hz}$, 3-H, 2-H); 7.78-7.73 (m, 2H, 6-H, 7-H)

5.2.2.4. 4-Brom-1-naphthoesäure

$C_{11}H_7O_2Br$, $M = 251.08 \text{ g/mol}$

Die Darstellung erfolgt nach der Einhorn-Reaktion (Haloformreaktion) analog zur Darstellung von 4-Chlor-1-naphthoesäure. Die Umsetzung von 5 g 4-Brom-1-acetonaphthon (0.02 mol) gelöst in 20 ml Dioxan ergeben 4.03 g (0.016 mol, 80.2%) einer farblosen, kristallinen Substanz mit einem **Schmelzpunkt** von 218°C (Lit. [94] Schmp. : $217\text{-}219^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO) : δ [ppm] = nicht erkennbar (s, 1H, OH); 8.92-8.87 (m, 1H, 5-H); 8.27-8.21 (m, 1H, 8-H); AB ($\delta_A = 8.01$, $\delta_B = 7.97$, $^3J_{AB} = 7.86 \text{ Hz}$, 3-H, 2-H); 7.77-7.71 (m, 2H, 6-H, 7-H)

^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO) : δ [ppm] = 168.17 (C=O); 131.92 (quartärer aromatischer C, C-1); 131.51 (quartärer aromatischer C, C-9); 130.16 (C-2); 129.51 (C-3); 128.65 (C-6); 128.33 (quartärer aromatischer C, C-10); 128.22 (C-7); 127.16 (C-5); 127.12 (quartärer aromatischer C, C-4); 126.37 (C-8)

IR (KBr) : ν [cm^{-1}] = 2960, 1691, 1579, 1563, 1503, (1451), 1425, 1401, (1373), 1278, 1250, 1204, 1188, 1164, 1149, (1037), (1001), (958), 901, 848, 834, 784, 761, 734, 661, (600), (555), (509), (422)

UV (Methanol) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 226 (4.72), 294 (3.98), 302 (3.91, sh)

MS (70 eV, 145°C) : m/z (%) = 252.2 ($\text{M}^+ + 1$, 97), 251.1 (M^+ , 17), 250.2 (100), 235.2 (46), 234.1 (10), 233.2 (47), 207.1 (21), 205.1 (21), 126.1 (53), 115.1 (14), 85.6 (15), 76.1 (6), 75.0 (8), 63.1 (5), 57.6 (4)

5.2.2.5. 4-Chlor-1-naphthoesäuremethylester (6A)

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$, $M = 220.65$ g/mol

Die Darstellung erfolgt über eine säurekatalysierte Veresterung der 4-Chlor-1-naphthoesäure mit Methanol. Die Umsetzung von 3 g 4-Chlor-1-naphthoesäure (14.52 mmol) gelöst in 25 ml Methanol und 1 ml konz. H_2SO_4 ergeben 2.47 g (11.19 mmol, 77%) einer farblosen, kristallinen Substanz mit einem **Schmp.** von 37°C (Lit. [94] Schmp. : 38°C).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 8.97-8.95 (m, 1H, 5-H); 8.37-8.35 (m, 1H, 8-H); AB ($\delta_{\text{A}} = 8.09$, $\delta_{\text{B}} = 7.60$, $^3J_{\text{AB}} = 7.90$ Hz, 3-H, 2-H); 7.69-7.63 (m, 2H, 6-H, 7-H); 3.99 (s, 1H, CH_3)

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 167.30 (C=O); 137.29 (quartärer aromatischer C, C-1); 132.40 (quartärer aromatischer C, C-9); 130.93 (C-2); 129.90 (C-3); 128.42 (C-6); 127.26 (quartärer aromatischer C, C-10); 126.20 (C-7); 126.16 (C-5); 125.01 (quartärer aromatischer C, C-4); 124.81 (C-8); 52.26 (CH_3)

IR (KBr) : ν [cm^{-1}] = 2953, 1719 (C=O), 1567, 1505, (1453), 1430, (1380), 1274, 1246, 1205, 1193, 1139, 1118, (1041), 1024, (965), 897, 846, 787, 764, (671), (554), (516), (438), (407)

UV (Cyclohexan) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 212 (4.51), 229 (4.78), 232 (4.78), 304 (4.10), 326 (3.80, sh),

MS (70 eV, 65°C) : m/z (%) = 222.3 (M^{+2} , 24), 221.1 (M^{+1} , 9), 220 (M^{+} , 72), 192.3 (4), 191.3 (31), 190.2 (13), 189.2 (100), 163.1 (16), 162.3 (8), 161.1 (48), 160.1 (3), 127.2 (6), 126.2 (43), 125.3 (11), 99.1 (7), 98.1 (4), 76.1 (5), 75.0 (9), 63.1 (11), 51.1 (3), 50.1 (4)

C₁₂H₉O₂Cl (220.65) :	Ber.:	C 65.32	H 4.04
	Gef.:	C 62.22	H 4.11

5.2.2.6. 4-Brom-1-naphthoesäuremethylester (6B)

C₁₂H₉O₂Br, M = 265.10 g/mol

Die Darstellung erfolgt über eine säurekatalysierte Veresterung der 4-Brom-1-naphthoesäure mit Methanol. Die Umsetzung von 3 g 4-Brom-1-naphthoesäure (11.92 mmol) gelöst in 25 ml Methanol und 1 ml konz. H₂SO₄ ergeben 2.37 g (8.9 mmol, 79%) einer leicht gelblichen, kristallinen Substanz mit einem **Schmp.** von 49-50°C (Lit. [94] Schmp. : 49°C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ [ppm] = 8.96-8.94 (m, 1H, 5-H); 8.36-8.34 (m, 1H, 8-H); AB ($\delta_A = 8.00$, $\delta_B = 7.83$, $^3J_{AB} = 7.90$ Hz, 3-H, 2-H); 7.68-7.65 (m, 2H, 6-H, 7-H); 4.01 (s, 1H, CH₃)

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO) : δ [ppm] = 167.41 (C=O); 132.37 (quartärer aromatischer C, C-1); 132.17 (quartärer aromatischer C, C-9); 130.06 (C-2); 128.87 (C-3); 128.77 (C-6); 128.45 (quartärer aromatischer C, C-10); 127.68 (C-7); 127.59 (C-5); 126.98 (quartärer aromatischer C, C-4); 126.23 (C-8); 52.31 (CH₃)

IR (KBr) : ν [cm^{-1}] = (3404), (3069), 3012, 2954, 1710, 1563, 1501, 1442, 1432, (1379), (1303), 1266, 1246, 1193, 1164, 1136, 1111, (1039), 1021, (949), 882, 852, 787, 763, (663), (615), (575), (558), (542), (503), (419)

UV (Cyclohexan) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 212 (4.37), 234 (4.66), 306 (4.02), 328 (3.73, sh)

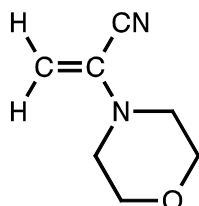
MS (70 eV, 80°C) : m/z (%) = 267.2 (12), 266.2 ($\text{M}^{+}+1$, 93), 265.2 (M^{+} , 13), 264.1 (94), 235.2 (98), 233.2 (100), 207.2 (33), 205.1 (34), 126.1 (79), 76.0 (6), 63.1 (6.4)

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ (265.11) :	Ber.:	C 54.37	H 3.42
	Gef.:	C 54.39	H 3.38

5.2.3. Darstellung der c,d-Olefine

5.2.3.1. 2-Morpholinopropennitril (MPN, 2a)

In Anlehnung an eine Vorschrift von *Temin* [103] werden 0.15 mol Morpholin in eine Lösung aus 16 g konz. HCl und 25 ml Wasser gegeben. Eine Lösung aus 20 ml 0.75 molarer HCl und 0.13 mol Chloracetaldehyddimethylacetal wird bis zur vollständigen Homogenität unter Rückfluß gekocht. In die siedende Lösung wird die Aminohydrochloridlösung getropft und anschließend auf ca. 3-4°C abgekühlt. Bei konstant niedriger Temperatur wird eine Lösung aus 0.15 mol NaCN in 25 ml Wasser zugetropft und weitere 2 Stunden gerührt. Zu dieser Lösung werden 0.15 mol NaOH in 15 ml Wasser gegeben und es wird abermals 2 Stunden gerührt. Am Ende wird noch einmal bis unter 0°C abgekühlt, die ausfallenden Kristalle abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Ausbeute: 39%.



C₇H₁₀N₂O, M = 138.2 g/mol, **Schmp.:** 62.5°C (umkristall. aus n-Pentan) (Lit.[103] Schmp.: 62.5-63.5°C)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ [ppm] = AB (δ_A = 4.83, δ_B = 4.62, |²J_{AB}| = 2.09 Hz, C=CH₂); 3.75-3.73 (m, 4H, O(CH₂)₂); 2.98-2.96 (m, 4H, N(CH₂)₂)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) : δ [ppm] = AB (δ_A = 4.95, δ_B = 4.86, |²J_{AB}| = 2.09 Hz, C=CH₂); 3.66-3.64 (m, 4H, O(CH₂)₂); 2.94-2.92 (m, 4H, N(CH₂)₂)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) : δ [ppm] = 130.03 (C-1); 115.45 (CN); 101.23 (C-2); 65.84 (O(CH₂)₂); 47.93 (N(CH₂)₂)

IR (KBr) : ν [cm⁻¹] = (3040), 2980, 2960, 2850, 2230 (CN), 1590 (C=C), 1455, 1445, (1418), 1380, 1345, 1310, 1275, 1255, (1210), 1175, 1118, 1090, 1075, 1030, 990, 935, 872, 850, 820

UV (Cyclohexan) : λ_{max} [nm] (log ε) = 206 (3.42), 254 (3.89)

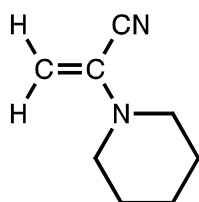
UV (Acetonitril) : λ_{max} [nm] (log ε) = 257 (3.83)

UV (Methanol) : λ_{max} [nm] (log ε) = 256 (3.84)

MS (70 eV, 30°C) : m/z (%) = 138 (M⁺, 64), 137.2 (5), 123.1 (4), 110.2 (5), 109.2 (5), 107.2 (7), 95.2 (8), 81.2 (11), 80.2 (100), 79.2 (12), 69.2 (47), 68.1 (11), 57.2 (9), 54.2 (11), 53.1 (36), 52.2 (16), 42.1 (40), 41.0 (8)

5.2.3.2. 2-(1-Piperidiny)-propennitril (PipPN, 2b)

In Anlehnung an eine Vorschrift von *Temin* [103] wird analog zur Darstellung von MPN gearbeitet.



$C_8H_{12}N_2$, $M = 136.2$ g/mol, **Siedepunkt:** $73^\circ C$ ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) (Lit.[106] b.p.: $100^\circ C$, 2 mm)

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] = AB ($\delta_A = 4.71$, $\delta_B = 4.56$, $|^2J_{AB}| = 1.82$ Hz, $C=CH_2$); 3.00-2.98 (m, 4H, $N(CH_2)_2$); 1.65-1.60 (m, 4H, $(CH_2)_2$); 1.57-1.52 (m, 2H, CH_2)

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] = 130.44 (C-1); 116.29 (CN); 99.97 (C-2); 48.84 ($N(CH_2)_2$); 24.88 ($(CH_2)_2$); 23.73 (CH_2)

IR (KBr) : ν [cm^{-1}] = 2941, 2857, 2824, (2233) ($C\equiv N$), 1590 ($C=C$), 1645, 1588, 1452, 1388, 1352, 1337, 1275, 1259, 1223, 1124, 1086, (1070), 980, 862, 850, 847, (727), 645

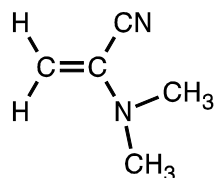
UV (Cyclohexan) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 259 (3.79)

UV (Methanol) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 261 (3.72)

UV (Benzol) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 276 (3.60)

5.2.3.3. 2-(Dimethylamino)-propennitril (2j)

Nach *Temin* [103] wird analog zur Darstellung von MPN gearbeitet.



$C_5H_8N_2$, $M = 96.132$ g/mol

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] = AB ($\delta_A = 4.61$, $\delta_B = 4.34$, $|^2J_{AB}| = 1.91$ Hz, $C=CH_2$); 2.75 (s, 6H, CH_3)

IR (KBr) : ν [cm^{-1}] = 2977, 2936, 2231 ($C\equiv N$), 1647, 1577, 1431, 1380, 1280, 1206, 1173, 1080, 1042, 790

UV (Cyclohexan) : λ_{\max} [nm] (log ϵ) = 267 (3.74)

UV (Benzol) : λ_{\max} [nm] (log ϵ) = 276 (3.69)

5.3. Photoreaktionen

5.3.1. Allgemeine Durchführung der Photoreaktionen

Die zu belichtenden Naphthalinderivate werden mit meist stöchiometrischen Mengen des jeweiligen Olefins in 110 ml Lösungsmittel gelöst und die Lösung in Apparatur A vor der Belichtung 30 Minuten mit Argon gespült. Während der Belichtung mit einer Hg-Dampf-Hochdrucklampe mit Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 280$ nm wird der Reaktionsansatz stark gerührt und weiter mit Argon gespült, um eine gute Durchmischung und damit den höchst möglichen Umsatz zu gewährleisten.

Um den Verlauf der Reaktion verfolgen zu können, werden in regelmäßigen Abständen Dünnschichtchromatogramme (DC) und ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Da während der meisten Photoreaktionen in Cyclohexan ein oder mehrere Produkte aus dem Belichtungsansatz ausfallen, kann hier diese Verfolgungsmethode aber nur als grob quantitative Orientierungshilfe angesehen werden. Um die relativen Intensitäten der einzelnen Produkte zu ermitteln, wurden deshalb nur ^1H -NMR-Spektren aus Belichtungen in Benzol verwendet. Zur Bestimmung des Umsatzes, der Ausbeuten und der Produktverteilungen wird nach der Belichtung der gesamte Ansatz inklusive ausgefallenem Feststoff am Rotationsverdampfer eingeengt und ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen. Die Produktmischung wird mittels fraktionierter Kristallisation und präparativer Dünnschichtchromatographie (PSC) getrennt und die so erhaltenen Produkte durch Umkristallisation gereinigt.

5.3.2. Photoreaktion von 4-Chlor-1-acetonaphthon (**5A**)

5.3.2.1. Belichtung ohne Olefin in Cyclohexan

2046 mg (10 mmol) 4-Chlor-1-acetonaphthon (**5A**) wurden in ca. 110 ml Cyclohexan gelöst und 20 Stunden belichtet. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren während der Belichtung nach 30 Minuten, einer Stunde, drei Stunden und 20 Stunden erbrachten keinerlei Hinweise auf eine stattfindende Reaktion. Nach Abtrennen des Lösungsmittels konnte das Ausgangsmaterial in reiner Form zurückgewonnen werden.

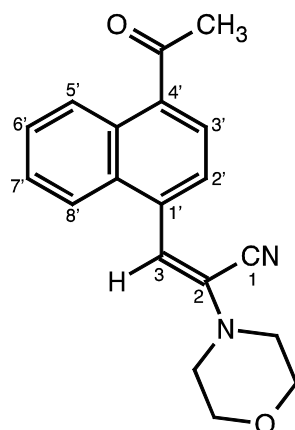
5.3.2.2. Reaktion mit 2-Morpholinopropennitril (**2a**) in Cyclohexan

1023 mg (5 mmol) 4-Chlor-1-acetonaphthon (**5A**) und 691 mg (5 mmol) 2-Morpholinopropennitril (**2a**) werden in 110 ml Cyclohexan gelöst und für 22 Stunden belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man eine gelblich ölige Substanz. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Mischung zeigt neben den Edukten vier Photoprodukte. Ein während der Belichtung ausgefallener Niederschlag weist laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Substitutionsprodukte in einem Verhältnis 1:11 (*Z:E*) und ein Cycloaddukt (1,2-Cyclo) auf. Mit Hilfe der PSC (n-Hexan / Ethylacetat 2:1) können sowohl die Edukte als auch die Cycloaddukte von den Substitutionsprodukten getrennt werden. Der Umsatz beträgt 52 %.

$R_f = 0.5$ beide Substitutionsprodukte (**30a**, **31a**), 640 mg (81 %, m.p. 135-140°C)

$R_f = 0.31$ 1,2-Cycloaddukt (**32a**), 111 mg (13 %, m.p. 138°C)

$R_f = 0.65$ 1,2-Cycloaddukt (**33a**), 43 mg (5 %, ölig)

Charakterisierung der Produkte:**Substitutionsprodukt: (*E*)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropenenitril (30a)**C₁₉H₁₈N₂O₂ (M = 306.363 g/mol)**Schmp.:** 192°C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ [ppm] = 8.79-8.77 (m, 1H, 5'-H); 7.96-7.94 (m, 1H, 8'-H); AB (δ_A = 7.92, δ_B = 7.72, ³J_{AB} = 7.54 Hz, ⁴J_{2',3} = 1.0 Hz, 2H, 2'-H, 3'-H); 7.64-7.60 (m, 1H, 7-H); 7.58-7.54 (m, 1H, 6-H); 6.64 (s, 1H, 3-H); 3.86-3.84 (m, 4H, O(CH₂)₂); 3.26-3.24 (m, 4H, N(CH₂)₂); 2.73 (s, CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) : δ [ppm] = 201.41 (C=O); 136.02 (quartärer aromatischer C, C-1); 135.37 (quartärer aromatischer C); 132.08 (quartärer aromatischer C); 130.24 (quartärer aromatischer C); 128.26 (CH); 128.03 (CH); 126.78 (CH); 126.71 (CH); 126.33 (CH); 125.14 (CN); 123.95 (CH); 114.88 (3-C); 114.60 (C-2); 66.05 (O(CH₂)₂); 48.74 (N(CH₂)₂); 29.92 (CH₃)

NO-Effekte : CH₃ (2.73 ppm) → 3'-H; N(CH₂)₂ (3.23 ppm) → 3-H, O(CH₂)₂; O(CH₂)₂ (3.83 ppm) → N(CH₂)₂; 3-H (6.65 ppm) → 8'-H, N(CH₂)₂, 2'-H (schwach); 2'-H (7.72 ppm) → 3'-H, 3-H (schwach); 3'-H (7.92 ppm) → 2'-H, CH₃; 8'-H (7.95 ppm) → 7'-H, 3-H; 5'-H (8.78 ppm) → 6'-H, CH₃ (schwach)

IR (KBr) : ν [cm^{-1}] = (3052), 2972, (2931), 2855, 2227 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1677, 1599 ($\text{C}=\text{C}$), 1506, 1449, 1378, 1346, (1303), 1267, 1211, 1123, 1042, 929, 905, 858, 800, 775, 753, (680), (621), (593)

UV (Benzol) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 276 (4.06); 355 (4.37)

UV (Methanol) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 207 (4.56); 247 (4.21); 349 (4.15)

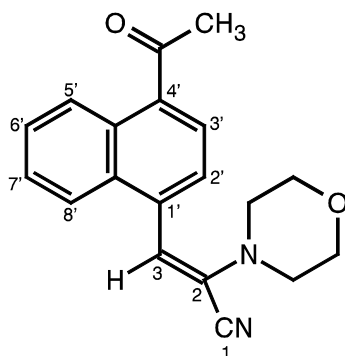
MS (70 eV, 140°C) : m/z (%) = 307.2 ($\text{M}^+ + 1$, 20), 306.2 (M^+ , 100), 292.4 (7), 291.2 (30), 264.2 (6), 263.2 (22), 249.4 (5), 248.2 (23), 247.2 (6), 245.2 (6), 235.3 (7), 233.3 (15), 220.2 (8), 219.4 (8), 206.4 (14), 205.3 (27), 204.3 (10), 192.3 (5), 190.3 (5), 179.1 (5), 178.3 (15), 177.3 (13), 176.2 (7), 165.3 (5), 152.1 (9), 151.2 (19), 150.2 (7), 102.8 (8), 57.4 (8), 44.3 (26), 43.4 (25), 40.2 (5)

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (306.364) :	Ber.:	C 74.49	H 5.92	N 9.14
	Gef.:	C 74.38	H 5.97	N 9.12

Röntgenstrukturanalyse : siehe Anhang

Substitutionsprodukt : (Z)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropenenitril (31a)

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (M = 306.363 g/mol)

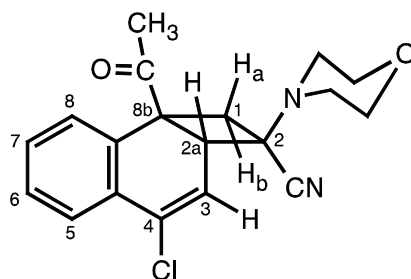


Die Substanz konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Die ^1H -NMR-Daten wurden einem Mischungsspektrum entnommen.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 8.74-8.72 (m, 1H, 5'-H); 8.00-7.98 (m, 1H, 8'-H); AB ($\delta_A = 7.90$, $\delta_B = 7.66$, $^3J_{AB} = 7.54$ Hz, $^4J_{2',3} = 0.9$ Hz, 2H, 2'-H, 3'-H); 7.66-7.59 (m, 2H, 6'-H, 7'-H); 6.72 (s, 1H, 3-H); 3.62-3.60 (m, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$); 2.95-2.93 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 2.76 (s, CH_3)

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-4-chloro-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydrocyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (32a)

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ (M = 342.624 g/mol)



Schmp.: 135-140°C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 7.81-7.80 (m, 1H, 5-H); 7.39-7.35 (m, 1H, 6-H); 7.33-7.30 (m, 1H, 7-H); 6.99-6.97 (m, 1H, 8-H); 6.02-6.01 (d, $^3J_{3,2a} = 6.45$ Hz, 1H, 3-H); 3.82-3.72 (m, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$); 3.30-3.29 (d, $^3J_{2a,3} = 6.61$ Hz, 1H, 2*a*-H); 3.29-3.27 (d, $|^2J_{\text{Ha,Hb}}| = 12.17$ Hz, 1H, 1-H_a); 2.69-2.66 (d, $|^2J_{\text{Hb,Ha}}| = 12.20$ Hz, 1H, 1-H_b); 2.52-2.37 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 2.03 (s, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 204.50 (C=O); 135.43 (quartärer aromatischer C); 134.25 (quartärer aromatischer C); 130.53 (CH, C-6); 129.84 (CH, C-5); 128.92 (CH, C-7); 127.01 (CH, C-8); 126.47 (C-8*b*); 118.77 (CH, C-3); 115.99 (CN); 66.34 ($\text{O}(\text{CH}_2)_2$); 66.10 ($\text{O}(\text{CH}_2)_2$); 62.50 (C-Cl, C-4); 47.92 (CH, C-2*a*); 47.74 (C-2); 46.99 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 42.51 (C-1); 25.00 (CH_3)

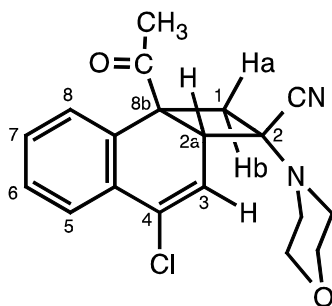
NO-Effekte : $(\text{N}(\text{CH}_2)_2)_{\text{ax}}$ (2.37 ppm) \rightarrow 3-H, 2a-H, 1-Ha, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$, $(\text{N}(\text{CH}_2)_2)_{\text{äq}}$; **1-Hb** (2.68 ppm) \rightarrow 1-Ha, 8-H, 3-H (schwach); **2a-H** (3.25 ppm) \rightarrow 3-H, CH_3 , $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ (schwach); **3-H** (6.01 ppm) \rightarrow 2a-H; **8-H** (6.98 ppm) \rightarrow 7-H, 1-Hb; **5-H** (7.85 ppm) \rightarrow 6-H

IR (Film) : ν [cm^{-1}] = 2862, 1708, 1452, (1359), 1270, 1227, 1163, 1114, 907, 848, (812), 775, 561

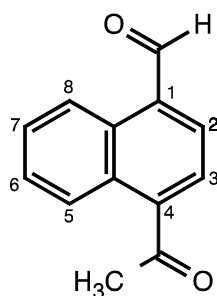
UV (Acetonitril) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 226 (4.09); 269 (3.52); 279 (3.49)

MS (70 eV, 80°C) : m/z (%) = 342 (M^+ , 0.15), 340 (M^+-2 , 0.36), 204.2 (45), 191.4 (32), 189.1 (100), 161.1 (55), 151.4 (44), 140.0 (26), 129.1 (15), 126.0 (44), 125.2 (20), 124.1 (17), 114.2 (20), 110.1 (16), 93.4 (16), 86.2 (41), 81.2 (21), 70.3 (19), 68.3 (17), 67.2 (18), 63.2 (26), 57.4 (38), 56.1 (63), 54.3 (42), 43.2 (60), 42.3 (78)

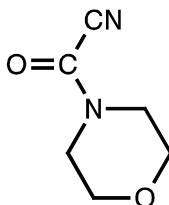
1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-4-chloro-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**33a**)
 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ ($M = 342.624$ g/mol)



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 7.75-7.73 (m, 1H, 8-H); 7.33-7.30 (m, 1H, 7-H); 7.26-7.23 (m, 1H, 6-H); 6.83-6.81 (m, 1H, 5-H); 5.93-5.92 (d, $^3J_{3,2a} = 5.45$ Hz, 1H, 3-H); 3.74-3.72 (m, $^3J_{2a,3} = 5.44$ Hz, $^3J_{2a,\text{Ha}} = 2.00$ Hz, 1H, 2a-H); 3.64-3.49 (m, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$); 3.43-3.40 (dd, $|^2J_{\text{Ha},\text{Hb}}| = 12.54$ Hz, $^4J_{\text{Ha},2a} = 2.01$ Hz, 1H, 1-Ha); 2.53-2.38 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 2.49-2.47 (dd, $|^2J_{\text{Hb},\text{Ha}}| = 12.54$ Hz, $^3J_{\text{Hb},2a} = 0.8$ Hz, 1H, 1-Hb); 2.12 (s, CH_3)

Oxidationsprodukt der Produkte 30 und 31 : 4-Acetyl-1-naphthaldehyd (36) $C_{13}H_{10}O_2$ (M = 198.220 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 10.49 (s, 1H, H-C=O); 9.27-9.25 (m, 1H, 8-H); 8.46-8.44 (m, 1H, 5-H); 8.05-8.03 (d, $^3J_{3,2} = 7.28$ Hz, 1H, 3-H); 7.91-7.90 (d, $^3J_{2,3} = 7.34$ Hz, 1H, 2-H); 7.76-7.73 (m, 1H, 6-H); 7.70-7.67 (m, 1H, 7-H); 2.78 (s, CH_3)

Oxidationsprodukt der Produkte 30 und 31 : 4-(Cyanocarbonyl)-morpholin (37a) $C_6H_8N_2O_2$ (M = 140.155 g/mol)

Die Substanz wurde aufgrund sehr geringer Mengen nicht isoliert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten wurden einem Mischungsspektrum entnommen. Eine detaillierte Charakterisierung der Substanz ist in der Dissertation von *Bredehorn* [93] nachzulesen.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 3.78 (s, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$); 3.73-3.71 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ äq); 3.67-3.65 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ax)

5.3.2.3. Reaktion mit 2-Morpholinopropennitril (**2a**) in Benzol

1023 mg (5 mmol) 4-Chlor-1-acetonaphthon (**5A**) und 691 mg (5 mmol) 2-Morpholinopropennitril (**2a**) werden in 110 ml Benzol gelöst und für 22 Stunden belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man eine gelblich ölige Substanz. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Mischung zeigt neben den Edukten vier Photoprodukte. Mit Hilfe der PSC (n-Hexan / Ethylacetat 1:1) können sowohl die Edukte als auch die Cycloaddukte von den Substitutionsprodukten getrennt werden. Der Umsatz beträgt 38 %. Ausbeuten bezogen auf den Umsatz: Gemisch **30a/31a** (465 mg, 80 %, m.p. 135-140°C), **32a** (77 mg, 12 %, 138°C), **33a** (ca. 22 mg, 5 %, ölig).

Charakterisierung der Produkte:

siehe unter Reaktion in Cyclohexan, Kapitel 5.3.2.2

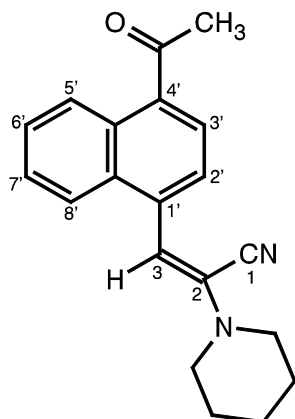
5.3.2.4. Reaktion mit 2-(1-Piperidyl)-propennitril (PipPN, **2b**) in Cyclohexan

1023 mg (5 mmol) 4-Chlor-1-acetonaphthon (**5A**) und 681 mg (5 mmol) 2-(1-Piperidyl)propennitril (**2b**) werden in 110 ml Cyclohexan gelöst und für 22 Stunden belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man eine gelblich ölige Substanz. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Mischung zeigt neben den Edukten vier Photoprodukte. Mit Hilfe der PSC (n-Hexan / Ethylacetat 2:1) kann das nicht umgesetzte Edukt **5A** und eines der Cycloaddukte von den übrigen Produkten getrennt werden. Der Umsatz beträgt 69 %.

R_f = 0.52 beide Substitutionsprodukte (**30b**, **31b**), 815 mg (78 %, m.p. 140°C)

R_f = 0.33 1,2-Cycloaddukt (**32b**), 162 mg (14 %, ölig)

R_f = 0.66 Hydrolyseprodukt (**38**) von 1,2-Cycloaddukt (**33b**)

Charakterisierung der Produkte:**Substitutionsprodukt: (*E*)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-piperidinopropenenitril (30b)**C₂₀H₂₀N₂O (M = 304.391 g/mol)**Schmp.:** 140°C (fast reines *E*-Produkt)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ [ppm] = 8.82-8.81 (m, 1H, 5'-H); 8.00-7.98 (m, 1H, 8'-H); AB (δ_A = 7.94, δ_B = 7.74, ³J_{AB} = 7.54 Hz, ⁴J_{2',3} = 1.0 Hz, 2H, 3'-H, 2'-H); 7.63-7.60 (m, 1H, 6'-H); 7.60-7.54 (m, 1H, 7'-H); 6.60 (s, 1H, 3-H); 3.28-3.25 (m, 4H, N(CH₂)₂); 2.75 (s, CH₃); 1.77-1.73 (m, 4H, (CH₂)₂); 1.68-1.64 (m, 2H, CH₂)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) : δ [ppm] = 201.49 (C=O); 136.83 (quartärer aromatischer C, C-1); 134.97 (quartärer aromatischer C); 132.24 (quartärer aromatischer C); 130.40 (quartärer aromatischer C); 128.57 (C-2'); 128.03 (C-6'); 126.83 (C-5'); 126.62 (C-7'); 125.05 (C-3'); 124.14 (C-8'); 115.18 (CN); 114.23 (C-3); 49.81 (N(CH₂)₂); 29.97 (CH₃); 25.15 ((CH₂)₂); 23.83 (CH₂)

NO-Effekte : CH₂ (1.65 ppm) → N(CH₂)₂; CH₃ (2.75 ppm) → 3'-H; N(CH₂)₂ (3.27 ppm) → 3-H, (CH₂)₂, CH₂; 3-H (6.60 ppm) → 8'-H, N(CH₂)₂, 2'-H (schwach); 2'-H (7.75 ppm) → 3'-H, 3-H (schwach); 3'-H (7.95 ppm) → 2'-H, CH₃; 8'-H (7.99 ppm) → 7'-H, 3-H; 5'-H (8.81 ppm) → 6'-H, CH₃ (schwach)

IR (KBr) : ν [cm^{-1}] = 2939, 2220, 1681, 1567, 1509, 1448, 1387, (1345), 1277, 1215, 1121, (1016), 928, 841, 798, 775, 751, (678), (652), 627

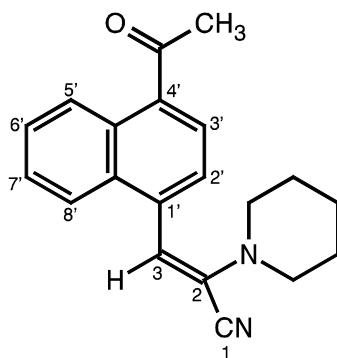
MS (70 eV, 125°C) : m/z (%) = 305.6 (M^{+1} , 22), 304.4 (M^+ , 100), 303.4 (33), 289.4 (28), 262.4 (14), 261.4 (44), 248.2 (9), 247.3 (10), 234.3 (8), 233.3 (10), 221.2 (17), 219.2 (9), 206.4 (26), 205.2 (16), 204.2 (10), 179.1 (10), 178.3 (16), 177.2 (14), 176.0 (7), 165.1 (7), 151.9 (10), 151.1 (18), 150.0 (9), 83.8 (15), 55.8 (10), 54.8 (12), 43.6 (13), 42.6 (32), 41.7 (8), 40.6 (28), 39.7 (11), 38.6 (10)

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (304.391 g/mol) :

Ber.:	C 78.92	H 6.63	N 9.19
Gef.:	C 78.91	H 6.68	N 9.18

Substitutionsprodukt: (Z)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-piperidinopropennitril (31b)

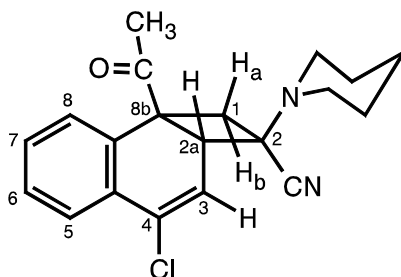
$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (M = 304.391 g/mol)



Die Substanz konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Die ^1H -NMR-Daten wurden einem Mischungsspektrum entnommen.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 8.76-8.74 (m, $|^3J_{8,7}| = 8.36$ Hz, 1H, 8-H); 8.02-8.00 (m, $|^3J_{5,6}| = 8.36$ Hz, 1H, 5-H); AB ($\delta_A = 7.91$, $\delta_B = 7.62$, $|^3J_{AB}| = 7.63$ Hz, 2H, 3'-H, 2'-H); 7.63-7.57 (m, 2H, 7-H, 6-H); 6.56 (s, 1H, 3-H); 2.89-2.88 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 2.75 (s, CH_3); 1.51-1.49 (m, 4H, $(\text{CH}_2)_2$); 1.42-1.34 (m, 2H, CH_2)

1,2-Cycloaddukt: *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-4-bromo-2-piperidino-
 1,2,2*a*,8*b*-tetrahydrocyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**32b**)
 $C_{20}H_{21}N_2OCl$ (M = 340.852 g/mol)



1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] = 7.80-7.78 (m, 1H, 5-H); 7.37-7.33 (m, 1H, 6-H); 7.33-7.30 (m, 1H, 7-H); 7.00-6.98 (m, 1H, 8-H); 6.04-6.03 (d, $^3J_{3,2a} = 6.44$ Hz, 1H, 3-H); 3.30-3.29 (d, $^3J_{2a,3} = 6.44$ Hz, 1H, 2*a*-H); 3.27-3.24 (d, $|^2J_{Ha,Hb}| = 12.17$ Hz, 1H, 1-H_a) 2.70-2.68 (d, $|^2J_{Hb,Ha}| = 12.17$ Hz, 1H, 1-H_b); 2.40-2.29 (m, 4H, N(CH₂)₂); 2.03 (s, CH₃); 1.74-1.60 (m, 6H, (CH₂)₃)

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] = 204.62 (C=O); 135.13 (quartärer aromatischer C); 134.52 (quartärer aromatischer C); 130.37 (CH, C-6); 130.03 (C-8*b*); 128.78 (CH, C-5); 127.08 (CH, C-7); 126.36 (CH, C-8); 119.33 (CH, C-3); 116.48 (CN); 63.07 (C-Cl, C-4); 47.76 (CH, C-2*a*); 47.66 (C-2); 43.42 (N(CH₂)₂); 43.15 (C-1); 25.30 ((CH₂)₂) 24.96 (CH₃); 23.73 (CH₂)

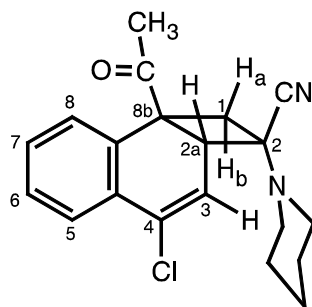
NO-Effekte : **5-H** (7.79 ppm) → 6-H; **8-H** (6.98 ppm) → 7-H, 1-H_b; **3-H** (6.03 ppm) → 2*a*-H; **1-H_b** (2.67 ppm) → 1-H_a, 8-H; **N(CH₂)₂** (2.39 ppm) → CH₂, 2*a*-H, 3-H

IR (KBr) : ν [cm⁻¹] = 2946, 2812, 1713, 1678, 1626, 1483, 1468, 1446, 1353, (1312), 1228, 1179, 1132, (1110), 944, 922, 827, 803, 765, 559

MS (70 eV, 100°C) : m/z (%) = 341.0 (M, 0.07), 315.0 (M-CN, 0.1), 231.0 (M-CN-Pip, 7), 206.0 (16), 204.1 (**5A**, 50), 198.2 (12), 191.0 (33), 190.2 (12), 189.0 (100), 183.0 (11), 163.2 (15), 161.1 (45), 149.1 (15), 139.2 (13), 138.3 (30), 137.2 (23), 136.2 (**2b**, 72), 127.2 (14), 126.1 (31), 123.2 (39), 109.2 (10), 97.2 (11), 96.0 (13), 95.3 (11), 84.3 (34), 83.3 (19), 82.4

(11), 70.2 (13), 69.2 (30), 68.3 (23), 67.2 (16), 63.2 (15), 57.3 (20), 56.3 (20), 55.2 (33), 54.3 (13), 44.2 (15), 43.3 (19), 43.1 (32), 42.3 (25), 41.2 (41), 39.2 (14)

1,2-Cycloaddukt: *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-4-chloro-2-piperidino-
1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (33*b*)
 $C_{20}H_{21}NOCl$ (M = 340.852 g/mol)

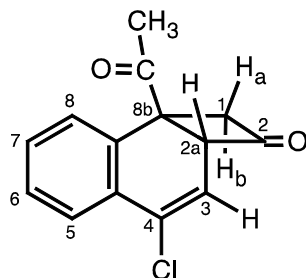


Die Substanz konnte nur in einem Mischungsspektrum detektiert werden. Bei dem Versuch **33b** mit Hilfe der PSC zu isolieren zerfiel die Verbindung in das Hydrolyseprodukt **38**.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] = 7.75-7.74 (m, 1H, 5-H); 7.30-7.26 (m, 1H, 6-H); 7.24-7.21 (m, 1H, 7-H); 6.80-6.78 (m, 1H, 8-H); 5.96-5.95 (d, $^3J_{3,2a} = 4.99$ Hz, 1H, 3-H); teilweise überlagert (m, 4H, $N(CH_2)_2$); 3.75-3.73 (d, $^3J_{2a,3} = 5.09$ Hz, $^4J_{2a,1-Ha} = 2.64$ Hz, $^4J_{2a,1-Hb} = 0.82$ Hz, 1H, 2*a*-H); 3.4?-3.4? (d, $|^2J_{Ha,Hb}| = 12.17$ Hz, 1H, 1-Ha) 2.5?-2.5? (d, $|^2J_{Hb,Ha}| = 12.17$ Hz, 1H, 1-Hb); 2.12 (s, CH_3); 1.74-1.60 (m, 6H, $(CH_2)_3$)

Hydrolyseprodukt 38 des Cycloadduktes 33b : *rel*-(2a*R*,8b*S*)-8b-Acetyl-4-chloro-1,2,2a,8b-tetrahydro-cyclobuta[a]naphthalin-2-on (38)

C₁₄H₁₁O₂Cl (M = 246.692 g/mol)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ [ppm] = 7.81-7.79 (m, 1H, 5-H); 7.39-7.36 (m, 1H, 6-H); 7.34-7.31 (m, 1H, 7-H); 7.02-7.00 (m, 1H, 8-H); 6.06-6.05 (d, ³J_{3,2a} = 6.36 Hz, 1H, 3-H); 4.50-4.46 (dd, |²J_{Ha,Hb}| = 17.98 Hz, ⁴J_{Ha,2a} = 3.54 Hz, 1H, 1-Ha); 4.21-4.18 (m, ³J_{2a,3} = 6.27 Hz, ⁴J_{2a,1-Ha} = 3.45 Hz, ⁴J_{2a,1-Hb} = 2.54 Hz, 1H, 2a-H); 3.21-3.17 (dd, |²J_{Hb,Ha}| = 17.89 Hz, ⁴J_{Hb,2a} = 2.45 Hz, 1H, 1-Hb); 2.13 (s, CH₃)

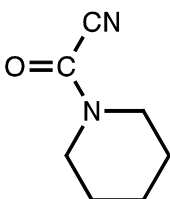
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) : δ [ppm] = 204.08 (C=O); 200.05 (C=O, am Vierring); 133.91 (quartärer aromatischer C); 132.24 (quartärer aromatischer C); 130.33 (CH, C-7); 129.80 (CH, C-5); 128.83 (CH, C-6); 130.77 (C-8b); 125.57 (CH, C-8); 116.52 (CH, C-3); 46.78 (C-Cl, C-4); 63.71 (C-2a); 61.60 (C-1); 26.14 (CH₃)

Oxidationsprodukt der Produkte 30 und 31 : 4-Acetyl-1-naphthaldehyd (36)

C₁₃H₁₀O₂ (M = 198.220 g/mol)

Die Substanz wurde aufgrund sehr geringer Mengen nicht isoliert. Die ¹H-NMR-Daten wurden einem Mischungsspektrum entnommen.

siehe Kapitel 5.3.2.2

Oxidationsprodukt der Produkte 30 und 31 : 4-(Cyanocarbonyl)-piperidin (37b) $C_7H_{10}N_2O$ (M = 138.169 g/mol)

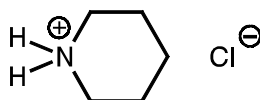
Die Substanz wurde aufgrund sehr geringer Mengen nicht isoliert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten wurden einem Mischungsspektrum entnommen.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 3.67-3.65 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ äq); 3.56-3.57 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ax); 1.69-1.60 (m, 6H, $3 \times \text{CH}_2$)

Unlöslicher Teil des Niederschlages aus Belichtungslösung:

Die Substanz erwies sich in den meisten gängigen Lösungsmitteln als schlecht bzw. unlöslich. Nur in Wasser war eine gute Löslichkeit zu beobachten.

Wahrscheinlich Piperidiniumchlorid



Schmp.: 250°C

MS (70 eV, 105°C) : m/z (%) = 85.2 (Piperidin, 51), 84.1 (100), 70.2 (10), 57.3 (27), 56.2 (38), 55.3 (10), 44.2 (23), 43.1 (18), 42.2 (20), 41.1 (14), 40.0 (8), 39.2 (8), 38.0 (14), 35.9 (Cl, 45), 35.0 (5)

5.3.2.5. Reaktion mit 2-(1-Piperidyl)-propennitril (PipPN, 2b) in Benzol

1023 mg (5 mmol) 4-Chlor-1-acetonaphthon (**5A**) und 681 mg (5 mmol) 2-(1-Piperidyl)-propennitril (**2b**) werden in 110 ml Benzol gelöst und für 15 Stunden belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man eine gelblich ölige Substanz. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Mischung zeigt neben den Edukten vier Photoprodukte. Mit Hilfe der PSC (n-Hexan / Ethylacetat 2:1) kann das nicht umgesetzte Edukt **5A** und eines der Cycloaddukte von den übrigen Produkten getrennt werden. Der Umsatz beträgt 55 %. Ausbeuten bezogen auf den Umsatz: Gemisch **30b/31b** (551 mg, 78 %, m.p. 140°C), **32b** (129 mg, 14 %, ölig), **33b** (während der Aufarbeitung zerfallen, NMR-spektroskopische Bestimmung der Ausbeute vor der Aufarbeitung: 8 %).

Charakterisierung der Produkte:

siehe unter Reaktion in Cyclohexan, Kapitel 5.3.2.4

5.3.3. Photoreaktionen von 4-Brom-1-acetonaphthon (**5B**)

5.3.3.1. Belichtung ohne Olefin in Cyclohexan

2491 mg (10 mmol) 4-Brom-1-acetonaphthon (**5B**) wurden in ca. 110 ml Cyclohexan gelöst und 20 Stunden belichtet. ¹H-NMR-Spektren während der Belichtung nach 30 Minuten, einer Stunde, 3 Stunden und 20 Stunden erbrachten keinerlei Hinweise auf eine stattfindende Reaktion. Nach Abtrennen des Lösungsmittels konnte das Ausgangsmaterial in reiner Form zurückgewonnen werden.

5.3.3.2. Reaktion mit 2-Morpholinopropennitril (**2a**) in Cyclohexan

1246 mg (5 mmol) 4-Brom-1-acetonaphthon (**5B**) und 691 mg (5 mmol) 2-Morpholinopropennitril (**2a**) werden in 110 ml Cyclohexan gelöst und für 20 Stunden belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man eine gelbe ölige Substanz. Ein ¹H-NMR-

Spektrum der Mischung zeigt neben den Edukten vier Photoprodukte. Mit Hilfe der PSC (n-Hexan/Ethylacetat 1:1) können sowohl die Edukte als auch die Cycloaddukte ($R_f = 0.31$ für das 1,2-Cycloaddukt und $R_f = 0.63$ für das 1,2-Cycloaddukt) von den Substitutionsprodukten ($R_f = 0.4$) getrennt werden. Der Umsatz beträgt 64 %. Die Ausbeuten bezogen auf den Umsatz an 4-Brom-1-acetonaphthon betragen: *E*- und *Z*-Substitutionsprodukte **30a**, **31a** (862 mg, 88 %, m.p. 135°C), 1,2-Cycloaddukt **34a** (62 mg, 5 %, m.p. 152-155°C), 1,2-Cycloaddukt **35a** (12 mg, 1 %, m.p. 146°C). Desweiteren werden 138 mg nicht näher charakterisierte Morpholinsalze gefunden.

$R_f = 0.4$ beide Substitutionsprodukte (**30a**, **31a**)

$R_f = 0.31$ 1,2-Cycloaddukt (**34a**)

$R_f = 0.63$ 1,2-Cycloaddukt (**35a**)

Charakterisierung der Produkte:

Substitutionsprodukt: (*E*)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropennitril (30a)

siehe unter 4-Chlor-1-acetonaphthon, Kapitel 5.3.2.2

Substitutionsprodukt: (*Z*)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropennitril (31a)

siehe unter 4-Chlor-1-acetonaphthon, Kapitel 5.3.2.2

1,2-Cycloaddukt: *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-4-bromo--2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (34a)

siehe unter Reaktion in Benzol, Kapitel 5.3.3.3

1,2-Cycloaddukt: *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-4-bromo-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (35a)

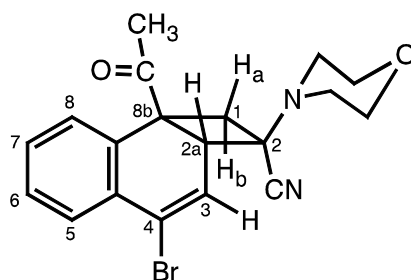
siehe unter Reaktion in Benzol, Kapitel 5.3.3.3

5.3.3.3. Reaktion mit 2-Morpholinopropennitril (2a) in Benzol

1246 mg (5 mmol) 4-Brom-1-acetonaphthon (**5B**) und 691 mg (5 mmol) 2-Morpholinopropennitril (**2a**) werden in 120 ml Benzol gelöst und für 18 Stunden belichtet. Bereits nach einer Stunde war die Bildung eines feinen beigefarbenen Niederschlages zu erkennen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man eine orange ölige Substanz. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Mischung zeigt neben den Edukten vier Photoprodukte. 1.597g der öligen Substanz werden in Ethylacetat aufgenommen, wobei 167 mg des feinen beigefarbenen Feststoffes (Schmp.: 203°C ; nur in Wasser löslich) ausfallen und abfiltriert werden. Mit Hilfe der PSC (n-Hexan/Ethylacetat 1:1) können sowohl die Edukte als auch die Cycloaddukte ($r_f = 0.31$ für das 1,2-Cycloaddukt **34a** und $r_f = 0.63$ für das 1,2-Cycloaddukt **35a**) von den Substitutionsprodukten ($r_f = 0.41$) getrennt werden. Der Umsatz beträgt 45 %. Die Ausbeuten bezogen auf den Umsatz an 4-Brom-1-acetonaphthon betragen: *E*- und *Z*-Substitutionsprodukte **30a**, **31a** (586 mg, 85 %, m.p. 135°C), 1,2-Cycloaddukt **34a** (43 mg, 5 %, m.p. $153\text{-}155^\circ\text{C}$), 1,2-Cycloaddukt **35a** (35 mg, 4 %, m.p. 146°C).

Charakterisierung der Produkte:

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-4-chloro-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (**34a**)
 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$ ($M = 387.275 \text{ g/mol}$)



Schmp.: $153\text{-}155^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 7.80-7.79 (m, 1H, 5-H); 7.37-7.34 (m, 1H, 6-H); 7.31-7.27 (m, 1H, 7-H); 6.95-6.93 (m, 1H, 8-H); 6.28-6.27 (d, $^3J_{3,2a} = 6.36$ Hz, 1H, 3-H); 3.73-3.71 (m, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$); 3.29-3.26 (d, $|^2J_{\text{Ha,Hb}}| = 12.17$ Hz, 1H, 1-Ha); 3.25-3.24 (d, $^3J_{2a,3} = 6.36$ Hz, 1H, 2a-H); 2.69-2.66 (d, $|^2J_{\text{Hb,Ha}}| = 12.17$ Hz, 1H, 1-Hb); 2.52-2.36 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 2.04 (s, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 204.50 (C=O); 133.98 (quartärer aromatischer C); 130.60 (CH, C-6); 130.38 (quartärer aromatischer C); 129.25 (CH, C-5); 129.00 (CH, C-7); 126.96 (CH, C-8); 126.73 (C-8b); 123.30 (CH, C-3); 115.93 (CN); 66.32 ($\text{O}(\text{CH}_2)_2$); 62.18 (C-Br, C-4); 47.92 (CH, C-2a); 47.75 (C-2); 46.98 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 42.55 (C-1); 25.02 (CH_3)

NO-Effekte : $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ (2.43 ppm) \rightarrow 2a-H, 1-Ha, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$, 3-H; **1-Hb** (2.67 ppm) \rightarrow CH_3 , 1-Ha, 8-H; **2a-H** (3.25 ppm) \rightarrow CH_3 , 1-Hb, 3-H; **1-Ha** (3.28 ppm) \rightarrow 1-Hb, 3-H; **5-H** (7.80 ppm) \rightarrow 6-H

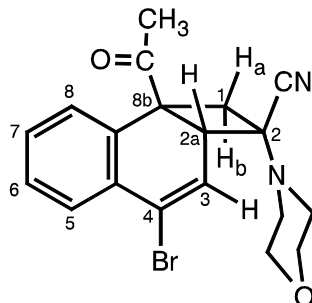
IR (KBr) : ν [cm^{-1}] = 2860, 1711, 1681, 1644, 1447, (1359), 1271, 1116, (953), (901), 767,

UV (Acetonitril) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 226 (4.13), 271 (3.42), 280 (3.43), 294 (3.23, sh)

MS (70 eV, 80°C) : m/z (%) = 307 (M-Br), 280.3 (11), 250.2 (47), 248.0 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OBr}$, 49), 236.1 (11), 235.1 (91), 234.1 (13), 233.2 ($\text{C}_{11}\text{H}_6\text{OBr}$, 96), 207.0 ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}$, 44), 205.0 (42), 151.1 (14), 128.9 (37), 126.8 (17), 125.8 (Naph.-gerüst, 100), 124.9 (17), 113.8 (47), 85.9 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$, 63), 69.9 (34), 62.8 (51), 56.9 (99), 55.8 (75), 42.8 (COCH_3 , 99), 41.6 (47), 39.7 (15)

**1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-4-chloro-2-morpholino-
1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (35a)**

$C_{19}H_{19}N_2O_2Br$ (M = 387.275 g/mol)



Schmp.: 146°C

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] = 7.74-7.73 (m, 1H, 5-H); 7.33-7.30 (m, 1H, 6-H); 7.26-7.22 (m, 1H, 7-H); 6.81-6.79 (m, 1H, 8-H); 6.22-6.21 (d, $^3J_{3,2a} = 5.54$ Hz, 1H, 3-H); 3.54-3.50 (m, 4H, $O(CH_2)_2$); 3.43-3.40 (d, $|^2J_{Ha,Hb}| = 12.54$ Hz, 1H, 1-Ha); 3.68-3.67 (d, $^3J_{2a,3} = 5.54$ Hz, 1H, 2a-H); 2.52-2.49 (d, $|^2J_{Hb,Ha}| = 12.54$ Hz, 1H, 1-Hb); 2.54-2.41 (m, 4H, $N(CH_2)_2$); 2.13 (s, CH_3)

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] = 204.72 (C=O); 130.29 (CH, C-6); 130.18 (quartärer aromatischer C); 130.06 (quartärer aromatischer C); 128.76 (CH, C-5); 128.51 (CH, C-7); 125.73 (quartärer aromatischer C, C-8b); 125.54 (CH, C-8); 122.59 (CH, C-3); 115.58 (CN); 66.47 ($O(CH_2)_2$); 61.29 (C-Br, C-4); 48.72 (CH, C-2a); 50.46 (C-2); 48.92 ($N(CH_2)_2$); 39.36 (C-1); 25.68 (CH_3)

NO-Effekte: CH_3 (2.13 ppm) \rightarrow 8-H, 3-H, 1-Ha (alle schw.); **1-Ha** (3.42 ppm) \rightarrow 1-Hb, CH_3 (schw.), 8-H (schw.); **2a-H** (3.67 ppm) \rightarrow 3-H; **3-H** (6.21 ppm) \rightarrow 2a-H, $(N(CH_2)_2)_{ax}$; **8-H** (6.81 ppm) \rightarrow 7-H, 1-Hb, 1-Ha (schw.), CH_3 (schw.); **5-H** (7.74 ppm) \rightarrow 6-H

IR (KBr) : ν [cm^{-1}] = 2980, 2855, 2824, 1708, 1648, 1455, 1351, 1266, 1232, 1210, 1184, (1165), (1142), 1114, 1070, 933, (914), 858, (829), 777

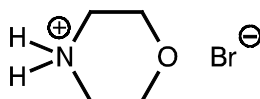
UV (Cyclohexan) : λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 224 (3.93), 278 (3.15), 301 (2.88, sh)

MS (70 eV, 80°C) : m/z (%) = 386.4 (**M-1**, 1), 371.3 (-CH₃, 0.2), 359.5 (-CN, 4), 343.5 (-COCH₃, 8), 306.3 (-Br, 18), 250.0 (**5B**, 33), 248.2 (35), 236.0 (8), 235.0 (61), 234.0 (9), 233.2 (67), 206.9 (24), 205.1 (25), 178.1 (9), 177.1 (9), 139.7 (9), 138.9 (17), 138.0 (**2a**, 100), 126.9 (10), 125.9 (49), 79.8 (41), 68.7 (53), 62.8 (19), 56.7 (10), 52.8 (17), 42.6 (25), 41.7 (19)

Unlöslicher Teil des Niederschlages aus Belichtungslösung:

Die Substanz erwies sich in den meisten gängigen Lösungsmitteln als schlecht bzw. unlöslich. Nur in Wasser war eine gute Löslichkeit zu beobachten.

Wahrscheinlich Morpholiniumbromid



Schmp.: 203°C

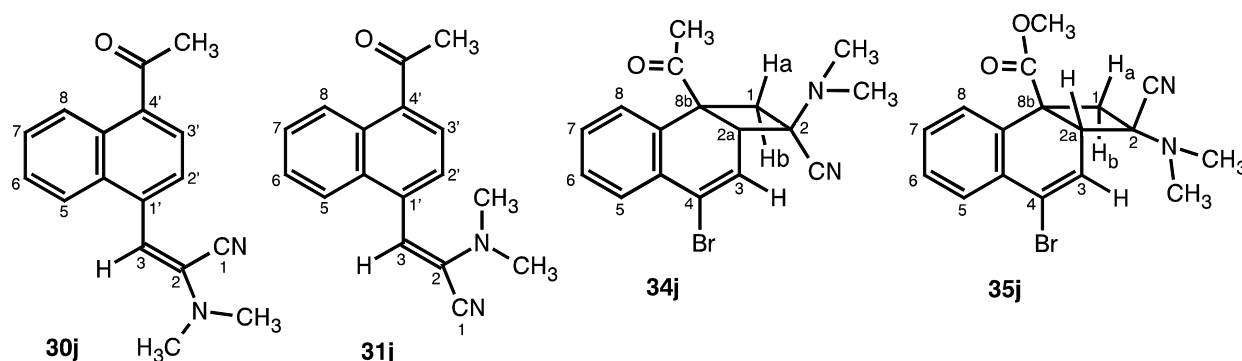
IR (KBr) : ν [cm⁻¹] = 2945, 2775, 2429, 1563, 1452, 1425, (1378), (1352), 1306, 1224, (1187), 1099, 1046, 895, 870, 595, 436, 414

MS (70 eV, 150°C) : m/z (%) = 88.3 (5), 87.3 (Morpholin, 89), 86.2 (43), 82.2 (67), 81.1 (23), 80.3 (HBr, 70), 79.2 (23), 78.3 (4), 58.3 (5), 57.4 (100), 56.3 (39), 55.4 (4), 43.2 (5), 42.3 (18), 41.4 (4), 40.1 (6)

5.3.3.4. Reaktion mit 2-(Dimethylamino)-propennitril (**2j**) in Cyclohexan

1245 mg (5 mmol) 4-Brom-1-acetonaphthon (**5B**) und 481 mg (5 mmol) 2-(Dimethylamino)-propennitril (**2j**) werden in 120 ml Cyclohexan gelöst und für insgesamt 25 Stunden belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man eine gelbe ölige Substanz. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Mischung zeigt neben den Edukten vier Photoproducte. Es handelt sich um die beiden Substitutionsprodukte (*E*)- und (*Z*)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-dimethylaminopropenenitril (**30j**, **31j**), sowie die 1,2-Cycloaddukte *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-4-bromo-2-dimethylamino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril

(**34j**) *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-4-bromo-2-diethylamino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[a]-naphthalin-2-carbonitril (**35j**). Die Produkte wurden nicht isoliert.



Substitutionsprodukt : (*E*)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-dimethylaminopropenenitril (30j)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 8.84-8.82 (m, 1H, 8-H); 8.03-8.01 (m, 5-H); AB ($\delta_A = 7.94$, $\delta_B =$ überlagert, $^3J_{AB} = 7.54$ Hz, 2H, 2'-H, 3'-H); 7.61-7.52 (m, 2H, 7-H, 6-H); 6.38 (s, 1H, 3-H); 3.03 (s, 6H, CH_3); 2.74 (s, 3H, CH_3)

Substitutionsprodukt : (*Z*)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-dimethylaminopropenenitril (31j)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 8.77-8.75 (m, 1H, 8-H); 8.00-7.98 (m, 1H, 5-H); AB ($\delta_A = 7.90$, $\delta_B =$ überlagert, $^3J_{AB} = 7.63$ Hz, 2H, 2'-H, 3'-H); 7.63-7.5? (m, 2H, 7-H, 6-H); 6.44 (s, 1H, 3-H); 2.67 (s, 6H, CH_3); 2.74 (s, 3H, CH_3)

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-8*b*-Acetyl-4-bromo-2-dimethylamino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[a]naphthalin-2-carbonitril (34j)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = überlagert (m, 1H, 5-H); 7.35-7.31 (m, 1H, 6-H); 7.28-7.25 (m, 1H, 7-H); 6.94-6.92 (m, 1H, 8-H); 6.31-6.30 (d, $^3J_{3,2a} = 6.44$ Hz, 1H, 3-H); 3.27-3.25 (d, $|^2J_{\text{Ha,Hb}}| = 12.26$ Hz, 1H, 1-Ha); 3.21-3.20 (d, $^3J_{2a,3} = 6.26$ Hz, 1H, 2a-H); überlagert (d, 1H, 1-Hb); 2.93 (s, 6H, CH_3); 2.02 (s, CH_3)

**1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-8*b*-Acetyl-4-bromo-2-diethylamino-
1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-2-carbonitril (35j)**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ [ppm] = überlagert (m, 1H, 5-H); überlagert (m, 1H, 6-H); 7.23-7.18 (m, 1H, 7-H); 6.75-6.74 (m, 1H, 8-H); 6.27-6.26 (d, ³J_{3,2a} = 5.00 Hz, 1H, 3-H); 3.45-3.42 (d, |²J_{Ha,Hb}| = 12.26 Hz, 1H, 1-Ha); 3.70-3.69 (dd, ³J_{2a,3} = 5.17 Hz, 1H, 2a-H); überlagert (d, 1H, 1-Hb);); 2.90 (s, 6H, CH₃); 2.15 (s, CH₃)

5.3.4. Photoreaktion von 4-Chlor-1-naphthoesäuremethylester (6A)

5.3.4.1. Belichtung ohne Olefin in Cyclohexan

Eine Lösung aus 1103 mg (5 mmol) 4-Chlor-1-naphthoesäuremethylester (**6A**) in ca. 110 ml Cyclohexan wurde 24 Stunden belichtet. ¹H-NMR-Spektren während der Belichtung nach 30 Minuten, einer Stunde, drei Stunden, acht Stunden und 20 Stunden erbrachten keinerlei Hinweise auf eine stattfindende Reaktion. Nach Abtrennen des Lösungsmittels konnte das Ausgangsmaterial in reiner Form zurückgewonnen werden.

5.3.4.2. Reaktion mit 2-Morpholinopropennitril (2a) in Cyclohexan

Eine Lösung aus 1103 mg (5 mmol) 4-Chlor-1-naphthoesäuremethylester (**6A**) und 705 mg (5.1 mmol) 2-Morpholinopropennitril (**2a**) in 110 ml Cyclohexan wird für zwanzig Stunden belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man eine gelbe ölige Substanz. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Mischung zeigt neben den Edukten vier Photoprodukte. Während der Belichtung ausgefallener Niederschlag enthält nur die Substitutionsprodukte mit einem *E/Z*-Verhältnis von 1:0.04. Mit Hilfe der PSC (n-Hexan/Ethylacetat 2:1) können sowohl die Edukte als auch die Cycloaddukte von den Substitutionsprodukten getrennt werden. Der Umsatz beträgt 41%.

$R_f = 0.67$ 1,2-Cycloaddukt (**43a**), 66 mg (9 %, ölig)

$R_f = 0.65$ Substitutionsprodukt (**41a**), verunreinigt mit **40a**

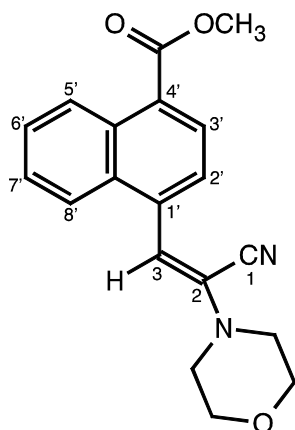
$R_f = 0.60$ Substitutionsprodukte (**40a**), 395 mg (60 %, m.p. 182°C)

$R_f = 0.50$ 1,2-Cycloaddukt (**42a**), 22 mg (3 %, m.p. 174°C)

Charakterisierung der Produkte:

Substitutionsprodukt : (*E*)-3-(4-Methoxycarbonyl-1-naphthyl)-2-morpholino-propennitril (**40a**)

$C_{19}H_{18}N_2O_3$ (M = 322.362 g/mol)



Schmp.: 182°C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 8.98-8.96 (m, 1H, 5'-H); AB ($\delta_A = 8.18$, $\delta_B = 7.73$, $^3J_{AB} = 7.54$ Hz, 2H, 3'-H, 2'-H); 7.98-7.96 (m, 1H, 8'-H); 7.65-7.62 (m, 1H, 6'-H); 7.58-7.55 (m, 1H, 7'-H); 6.66 (s, 1H, 3-H); 3.86-3.84 (m, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$); 3.25-3.23 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 3.99 (s, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 167.72 (C=O); 137.85 (quartärer aromatischer C, C-1); 132.96 (quartärer aromatischer C); 131.49 (quartärer aromatischer C); 130.45 (quartärer aromatischer C); 128.97 (C-2); 127.82 (C-6'); 126.76 (C-5'); 126.73 (C-7'); 125.57 (C-3);

126.41 (CN); 125.38 (C-8'); 114.99 (11-C); 114.57 (C-10); 66.16 (O(CH₂)₂); 52.23 (CH₃); 48.81 (N(CH₂)₂)

IR (Film) : ν [cm⁻¹] = 2856, (2219), 1715, 1596, 1579, (1513), 1457, 1435, 1381, (1306), 1276, 1245, 1198, 1121, 1041, 1015, 938, 909, 864, 781

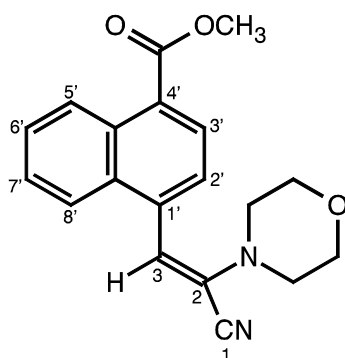
UV (Benzol) : λ_{\max} [nm] (log ϵ) = 350 (4.19)

MS (70 eV, 170°C) : m/z (%) = 323.3 (M+1, 22), 322.2 (M, 100), 291.3 (-OCH₃, 10), 265.2 (6), 264.3 (27), 263.3 (-COOCH₃, 26), 237.3 (8), 236.3 (8), 219.4 (5), 206.3 (8), 205.4 (26), 204.3 (11), 178.3 (10), 176.2 (6), 151.3 (10), 116.2 (6), 102.8 (9)

C₁₉H₁₈N₂O₃ (322.362) :	Ber.:	C 70.79	H 5.63	N 8.69
	Gef.:	C 70.52	H 5.66	N 8.36

Substitutionsprodukt : (Z)-3-(4-Methoxycarbonyl-1-naphthyl)-2-morpholino-propennitril (41a)

C₁₉H₁₈N₂O₃ (M = 322.362 g/mol)

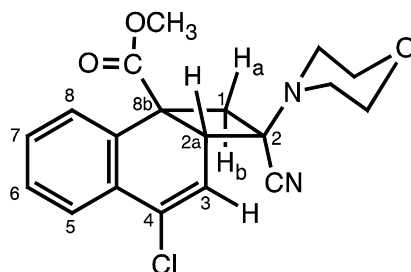


Die Substanz konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Die ¹H-NMR-Daten wurden einem Mischungsspektrum entnommen.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 8.94-8.92 (m, 1H, 5'-H); AB ($\delta_{\text{A}} = 8.15$, $\delta_{\text{B}} = 7.65$, $^3J_{\text{AB}} = 7.63$ Hz, 2H, 3'-H, 2'-H); 8.01-7.99 (m, 1H, 8'-H); 7.67-7.60 (m, 2H, 6'-H, 7'-H; nicht genau bestimmbar, da teilweise überlagert); 6.72 (s, 1H, 3-H); 4.02 (s, CH_3); 3.60-3.58 (m, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$); 2.93-2.92 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$)

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-4-Chloro-2-cyano-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (42a)

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ ($M = 358.823$ g/mol)



Schmp.: 174°C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 7.77-7.75 (m, 1H, 5-H); 7.36-7.33 (m, 1H, 6-H); 7.33-7.30 (m, 1H, 7-H); 7.25-7.24 (m, 1H, 8-H); 5.99-5.98 (d, $^3J_{3,2a} = 6.27$ Hz, 1H, 3-H); 3.74-3.73 (m, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$); 3.71 (s, CH_3); 3.62-3.61 (d, $^3J_{2a,3} = 6.26$ Hz, 1H, 2*a*-H); 3.18-3.15 (d, $|^2J_{\text{Ha,Hb}}| = 12.08$ Hz, 1H, 1-Ha); 2.90-2.87 (d, $|^2J_{\text{Hb,Ha}}| = 12.08$ Hz, 1H, 1-Hb); 2.52-2.40 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) : δ [ppm] = 173.14 (C=O); 134.77 (quartärer aromatischer C); 134.12 (quartärer aromatischer C); 130.01 (CH, C-7); 129.89 (C-8*b*); 128.69 (CH, C-6); 127.04 (CH, C-8); 125.91 (CH, C-5); 118.97 (CH, C-3); 115.68 (CN); 66.40 ($\text{O}(\text{CH}_2)_2$); 62.72 (C-Cl, C-4); 52.92 (CH_3); 47.04 (CH, C-2*a*); 46.67 (C-2); 47.03 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 44.74 (C-1)

NO-Effekte : **1-Hb** (2.88 ppm) \rightarrow 1-Ha, 8-H; **1-Ha** (3.16 ppm) \rightarrow 1-Hb, 2*a*-H (schw.), $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ (schw.); **2*a*-H** (3.61 ppm) \rightarrow 3-H, 1-Ha, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$; **CH_3** (3.71 ppm) \rightarrow 3-H (schw.),

$N(CH_2)_2$ (schw.); **3-H** (6.00 ppm) \rightarrow 2a-H, CH_3 ; **8-H** (zu dicht) (7.25 ppm) \rightarrow 1-Hb, CH_3 ?;
5-H (7.76 ppm) \rightarrow 6-H, CH_3 ?

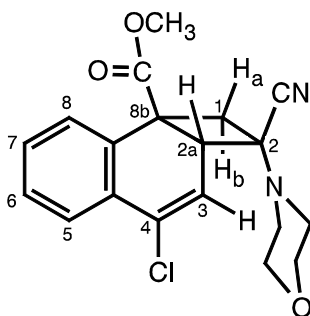
IR (KBr) : ν [cm^{-1}] = 2957, 2858, 1733, 1644, 1435, 1271, 1185, 1116, 1072, (1029), 996, 972, 930, 909, 866, 820, 767, 732, (566), (414)

UV (Cyclohexan) : λ_{max} [nm] (log ϵ) = 225 (4.25); 231 (4.19, sh); 278 (3.62)

MS (70 eV, 145°C) : m/z (%) = 358.2 (M), 300 (M-COOCH₃), 331.2 (13), 296.2 (9), 272.4 (M-Morph, 12), 246.1 (14), 231.2 (20), 222.0 (15), 220.2 (47), 191.2 (17), 189.2 (53), 175.4 (7), 163.3 (7), 161.2 (20), 152.2 (7), 138.3 (MAN, 100), 80.4 (22), 69.3 (55), 53.2 (8), 42.2 (13)

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-4-Chloro-2-cyano-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (43a)

$C_{19}H_{19}N_2O_3Cl$ (M = 358.823 g/mol)



Die Substanz konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Die ¹H-NMR-Daten wurden einem Mischungsspektrum entnommen.

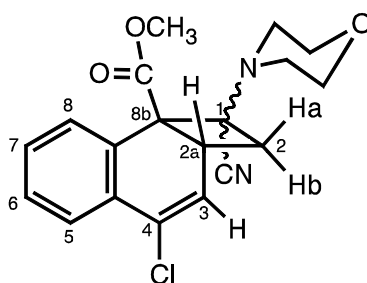
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ [ppm] = 7.73-7.71 (m, 1H, 5-H); 7.33-7.30 (m, 1H, 6-H); 7.28-7.24 (m, 1H, 7-H); 7.10-7.08 (m, 1H, 8-H); 5.92-5.91 (d, ³J_{3,2a} = 5.00 Hz, 1H, 3-H); 3.84 (s, CH₃); 3.68-3.58 (m, 4H, O(CH₂)₂); 4.05-4.04 (ddd, ³J_{2a,3} = 5.00 Hz, ⁴J_{2a,1Ha} = 2.83 Hz,

$^4J_{2a,1Hb} = 0.73$ Hz, 1H, 2a-H); 3.30-3.27 (dd, $|^2J_{Ha,Hb}| = 12.17$ Hz, $^4J_{1Ha,2a} = 2.93$ Hz, 1H, 1-Ha); 2.70-2.67 (dd, $|^2J_{Hb,Ha}| = 12.17$ Hz, $^4J_{1Hb,2a} = 0.73$ Hz, 1H, 1-Hb); 2.52-2.41 (m, 4H, N(CH₂)₂)

1,2-Cycloaddukt unbekannter Konfiguration an C-1:

4-Chloro-1-cyano-1-morpholino-1,2,2a,8b-tetra-hydro-cyclo-buta[a]naphthalin-8b-carbonsäuremethylester (46a)

C₁₉H₁₉N₂O₃Cl (M = 358.823 g/mol)



Die Substanz konnte nicht isoliert werden. Die ¹H-NMR-Daten wurden einem Mischungs-spektrum entnommen.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ [ppm] = 7.66-7.64 (m, 1H, 5-H); teilweise überlagert (m, 2H, 6-H, 7-H); 7.08-7.05 (m, 1H, 8-H); 5.90-5.87 (ddd, $^3J_{3,2a} = 10.26$ Hz, $^4J_{3,2-Ha} = 3.20$ Hz, $^4J_{3,2-Hb} = 0.91$ Hz, 1H, 3-H); 4.45-4.39 (ddd, $^3J_{2a,3} = 10.35$ Hz, $^3J_{2a,2-Ha} = 8.81$ Hz, 1H, 2a-H); 3.90 (s, CH₃); 3.79-3.76 (m, 4H, O(CH₂)₂); 2.85-2.80 (ddd, $|^2J_{Ha,Hb}| = 10.78$ Hz, $^3J_{Ha,2a} = 8.18$ Hz, 1H, 2-Ha); 2.59-2.54 (m, $|^2J_{Hb,Ha}| = 10.90$ Hz, $^4J_{Hb,3} = 0.91$ Hz, 1H, 2-Hb); 2.57-2.47 (m, 4H, N(CH₂)₂)

Außerdem werden ca. 27 mg (5 %) des 1,4-Cycloadduktes ohne Halogen [9] gefunden. Dieses Produkt geht auf die Verunreinigung der Ausgangssubstanz **6A** mit Methyl-1-naphthoat **1b** zurück.

5.3.4.3. Reaktion mit 2-Morpholinopropennitril in Benzol

Eine Lösung aus 1103 mg (5 mmol) 4-Chlor-1-naphthoesäuremethylester (**6A**) und 705 mg (5.1 mmol) 2-Morpholinopropennitril (**2a**) in 110 ml Benzol wird für 20 Stunden belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man eine gelbe ölige Substanz. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Mischung zeigt neben den Edukten vier Photoprodukte. Mit Hilfe der PSC (n-Hexan/Ethylacetat 2:1) können sowohl die Edukte als auch die von den Substitutionsprodukten getrennt werden. Der Umsatz beträgt 33 %. Ausbeuten bezogen auf den Umsatz: Gemisch **40a/41a** (420 mg, 79 %, m.p. 182°C), **42a** (18 mg, 3 %, 174°C), **43a** (47 mg, 8 %, ölig).

Charakterisierung der Produkte:

siehe unter Kapitel 5.3.4.2

5.3.5. Photoreaktion von 4-Brom-1-naphthoesäuremethylester (**6B**)

5.3.5.1. Belichtung ohne Olefin in Cyclohexan

Eine Lösung aus 2016 mg (5 mmol) 4-Brom-1-naphthoesäuremethylester (**6B**) in ca. 110 ml Cyclohexan wurde 24 Stunden belichtet. ¹H-NMR-Spektren während der Belichtung nach 30 Minuten, einer Stunde, zwei Stunden, fünf Stunden und zwanzig Stunden erbrachten keinerlei Hinweise auf eine stattfindende Reaktion. Nach Abtrennen des Lösungsmittels konnte das Ausgangsmaterial in reiner Form zurückgewonnen werden.

5.3.5.2. Reaktion mit 2-Morpholinopropennitril (**2a**) in Cyclohexan

Eine Lösung aus 2016 mg (5 mmol) 4-Brom-1-naphthoesäuremethylester (**6B**) und 705 mg (5.1 mmol) 2-Morpholinopropennitril (**2a**) in 110 ml Cyclohexan wird für 20 Stunden belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man eine gelbe ölige Substanz.

Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Mischung zeigt neben den Edukten vier Photoprodukte. Während der Belichtung ausgefallener Niederschlag enthält nur die Substitutionsprodukte mit einem *E/Z*-Verhältnis von 1:0.04. Mit Hilfe der PSC (n-Hexan/Ethylacetat 2:1) können sowohl das Edukt **6B** als auch die Cycloaddukte von den Substitutionsprodukten getrennt werden. Der Umsatz beträgt 52 %.

$R_f = 0.65$ Substitutionsprodukt (**41a**), 125 mg (15 %, leicht verunreinigt durch **6B** und **45a**)

$R_f = 0.63$ 1,2-Cycloaddukt (**45a**), 49 mg (5%, ölig)

$R_f = 0.60$ Substitutionsprodukte (**40a**), 536 mg (64%, m.p. 182°C)

$R_f = 0.50$ 1,2-Cycloaddukt (**44a**), 19 mg (2 %, ölig)

Charakterisierung der Produkte:

Substitutionsprodukte : (*E*)- und (*Z*)-3-(4-Methoxycarbonyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropen-nitril (**40a**, **41a**)

siehe unter Kapitel 5.3.4.2

1,2-Cycloaddukte : *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-4-Bromo-2-cyano-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[a]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester und *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-4-Bromo-2-cyano-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[a]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (**44a**, **45a**)

siehe unter Kapitel 5.3.5.3

5.3.5.3. Reaktion mit 2-Morpholinopropennitril (2a) in Benzol

Eine Lösung aus 2016 mg (5 mmol) 4-Brom-1-naphthoesäuremethylester (**6B**) und 705 mg (5.1 mmol) 2-Morpholinopropennitril (**2a**) in 110 ml Benzol wird für 12 Stunden belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man eine gelbe ölige Substanz. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Mischung zeigt neben den Edukten vier Photoprodukte. Mit Hilfe der PSC (n-Hexan / Ethylacetat 2:1) können sowohl die Edukte als auch die Cycloaddukte von den Substitutionsprodukten getrennt werden. Der Umsatz beträgt 46 %. Ausbeuten bezogen

auf den Umsatz: Gemisch **40a/41a** (540 mg, 73 %, m.p. 182°C), **44a** (17 mg, 2 %, ölig), **45a** (69 mg, 8 %, ölig).

Charakterisierung der Produkte:

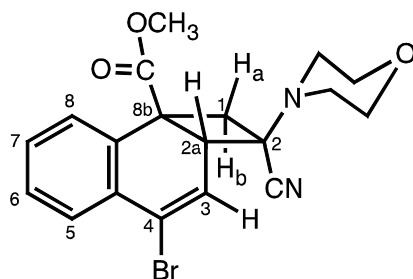
Substitutionsprodukte : (*E*)- und (*Z*)-3-(4-Methoxycarbonyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropen-nitril (**40a**, **41a**)

siehe unter Kapitel 5.3.4.2

Die 1,2-Cycloaddukte wurden in der Mischung durch Zuordnung der Signalsätze charakterisiert.

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aR*,8*bS*)-4-Bromo-2-cyano-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (**44a**)

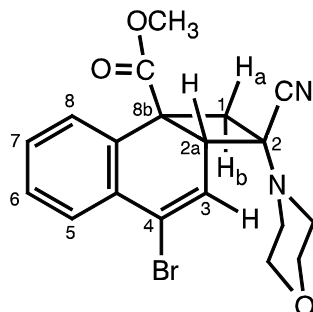
$C_{19}H_{19}N_2O_3Br$ (M = 377.084 g/mol)



1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] = 7.75-7.74 (m, 1H, 5-H); 7.35-7.32 (m, 1H, 6-H); 7.31-7.28 (m, 1H, 7-H); 7.22-7.21 (m, 1H, 8-H); 6.26-6.25 (d, $^3J_{3,2a} = 6.27$ Hz, 1H, 3-H); 3.75-3.73 (m, 4H, $O(CH_2)_2$); 3.71 (s, CH_3); 3.57-3.56 (d, $^3J_{2a,3} = 6.27$ Hz, 1H, 2*a*-H); 3.17-3.15 (d, $|^2J_{Ha,Hb}| = 12.08$ Hz, $^4J_{Ha,2a-H} = 1$ Hz, 1H, 1-H*a*); 2.90-2.88 (d, $|^2J_{Hb,Ha}| = 12.08$ Hz, $^4J_{Hb,2a-H} = 0.82$ Hz, 1H, 1-H*b*); 2.52-2.40 (m, 4H, $N(CH_2)_2$)

1,2-Cycloaddukt : *rel*-(2*R*,2*aS*,8*bR*)-4-Bromo-2-cyano-2-morpholino-1,2,2*a*,8*b*-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin-8*b*-carbonsäuremethylester (45a)

C₁₉H₁₉N₂O₃Br (M = 377.084 g/mol)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ [ppm] = 7.71-7.69 (m, 1H, 5-H); 7.31-7.27 (m, 1H, 6-H); 7.25-7.22 (m, 1H, 7-H); 7.07-7.05 (m, 1H, 8-H); 6.18-6.17 (d, ³J_{3,2a} = 4.99 Hz, 1H, 3-H); 3.83 (s, CH₃); 3.74-3.73 (m, 4H, O(CH₂)₂); 3.98-3.97 (m, ³J_{2a,3} = 5.09 Hz, ⁴J_{2a,1Ha} = 3.09 Hz, ⁴J_{2a,1Hb} = 0.64 Hz, 1H, 2a-H); 3.29-3.26 (d, |²J_{Ha,Hb}| = 12.26 Hz, ⁴J_{Ha,2a} = 3 Hz, 1H, 1-Ha); 2.70-2.68 (d, |²J_{Hb,Ha}| = 12.26 Hz, ⁴J_{Hb,2a-H} = 0.73 Hz, 1H, 1-Hb); 2.52-2.40 (m, 4H, N(CH₂)₂)

6 Literatur

- [1] McCullough, J. J. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 811-860
- [2] McCullough, J. J., McMurry, T.B., Work, D.N. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1991**, 461
- [3] Budac, D. P., Weedon, A. C. *Photochemistry* **1998**, 29, 159-238
- [4] Cox, A. *Photochemistry* **1998**, 29, 164-203
- [5] Viehe, H.G., Janousek, Z., Merényi, R., Stella, L. *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 148
- [6] Stella, L., Janousek, Z., Merényi, R., Viehe, H.G. *Angew. Chem.* **1986**, 90, 741
- [7] Viehe, H. G.; Merenyi, R.; Janousek, Z. *Pure and Appl. Chem.* **1988**, 60(11), 1635-1644
- [8] a) Memarian, H.R.; *Dissertation*, Universität Duisburg, **1986**
b) Döpp, D.; Krüger, C.; Memarian, H. R.; Tsay, H. *Angew. Chem.* **1985**, 97(12), 1059-1060
- [9] Mühlbacher, B.; *Dissertation*, Universität Duisburg, **1991**
- [10] Döpp, D.; Mlinaric, B. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1994**, 103, 449-452
- [11] Pies, M.; *Diplomarbeit (1987) und Dissertation*, Universität Duisburg, **1990**
- [12] Jung, A.; *Dissertation*, Universität Duisburg, **1995**
- [13] Kruse, C.; *Diplomarbeit*, Universität Duisburg, **1993**
- [14] Erian, A.W., noch nicht veröffentlichte Ergebnisse, Universität Duisburg, **1992**
- [15] Naumann, K. *Chemie in unserer Zeit* **1993**, 27, 48
- [16] Böttger, M.; Engvild, K.C.; Soll, M. *Planta* **1978**, 140, 89
- [17] Neidleman, S.L.; Geigert, J. *Biohalogenations*, Ellis Horwood, Chichester, **1986**
- [18] Blair, J.McD.; Bryce-Smith, D.; Pengilly, B.W. *J. Chem. Soc.* **1959**, 3174
- [19] Blair, J.McD.; Bryce-Smith, D.; Pengilly, B.W. *J. Chem. Soc.* **1965**, 1788
- [20] Wolff, W.; Kharasch, N. *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 283
- [21] Matsuura, T.; Omura, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 944
- [22] Lappin, R.; Zanucci, J.S. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5085
- [23] Bunce, N.J.; Kumar, Y.; Brownlee, B.G. *Chemosphere* **1978**, 7, 155
- [24] Andrieux, C.P.; Blocman, C.; Dumas-Bouchiat, J.M.; Saveant, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3431
- [25] Bunce, N.J.; Bergsma, J.P.; Bergsma, M.D.; De Graaf, W.; Kumar, Y.; Ravanal, L. *J.*

- Org. Chem.* **1980**, *45*, 3708
- [26] Bunce, N.J. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Horspool, W.M.; Song, P.-S.; **1995** by CRC Press, Inc. Boca Raton
- [27] Egger, K. W.; Cocks, A. T. *Helv. Chim. Acta.* **1973**, *56*, 1516
- [28] Robinson, G.E.; Vernon, J.M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 977
- [29] Robinson, G.E.; Vernon, J.M. *J. Chem. Soc.* **1971**, 3363
- [30] Davidson, R.S.; Goodin, J.W.; Kemp, G. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 2911
- [31] Grimshaw, J.; de Silva, A.P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 302
- [32] Davidson, R.S.; Goodin, J.W. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 163
- [33] Kupchan, S.M.; Wormser, H.C. *Tetrahedron Lett.* **1965**, 359
- [34] Henderson, W.A.; Lopresti, R.; Zweig, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6049
- [35] Porter, G.; Ward, B. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **1965**, 287, 457
- [36] Pac, C.; Tosa, T.; Sakuri, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1169
- [37] Grodowski, M.; Latowski, T. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 767
- [38] Nasielski, J.; Kirsch-Demesmaeker, A. *Tetrahedron* **1973**, *29*, 3153
- [39] Ohashi, M.; Tsujimoto, K.; Seki, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 384
- [40] Rossi, R.A. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 164
- [41] Meot-Ner, M.; Neta, P.; Norris, R.K.; Wilson, K. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 168
- [42] Symons, M.C.R.; Bowman, W.R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans II* **1988**, 582
- [43] Symons, M.C.R. *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 223
- [44] Canadell, E.; Karafiloglou, P.; Salem, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 855
- [45] Metzger, J.O. *Houben Weyl*, Bd. E 19a, Teil 1
- [46] Kornblum, N.; Michel, R.E.; Kerber, R.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5662
- [47] Kornblum, N. *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 823
- [48] Russell, G.A.; Danen, W.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5663
- [49] Kim, J.K.; Bunnett, J.F. *Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7463
- [50] Bunnett, J.F. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 413
- [51] Chanon, M.; Tobe, M.L. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 27
- [52] Rossi, R.A.; deRossi, R.H.; Lopez, A.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1252
- [53] Beugelmans, R.; Chbani, M.; Souffiaoui, M. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1603
- [54] Scamehorn, R.G.; Bunnett, J.F. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1449
- [55] Bunnett, J.F. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 2

- [56] Freeman, P.K.; Ramnath, N. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 148
- [57] Nishiwaki, T.; Usai, M.; Anda, K.; Hida, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 821
- [58] Cava, M.P.; Mitchell, M.J.; Havlicek, S.C.; Lindert, A.; Spangler, R.J. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 175
- [59] Cava, M.P.; Stern, P.; Wakisaka, K. *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2245
- [60] Cleaver, L.; Nimgirawath, S.; Ritchie, E.; Taylor, W.C. *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 2003
- [61] Kupchan, S.M.; Wormser, H.C. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3792
- [62] Szychlinski, J. *Rocz. Chem.* **1960**, *34*, 941
- [63] Kulis, Y.Y.; Poletaeva, I.Y.; Kuz'min, M.G. *J. Org. Chem USSR.* **1973**, *9*, 1242
- [64] Ruzo, L.O. *Can. J. Chem.*, **1975**, *53*, 688
- [65] Bunnett, J.F.; Sundberg, J.E. *Chem. Pharm. Bull.* **1975**, *23*, 2620
- [66] Wolfe, J.F.; Carver, D.R. *Org. Prep. Proced. Int.* **1978**, *10*, 224
- [67] Bunnett, J.F.; Gloor, B.F. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4156
- [68] Rossi, R.A.; de Rossi, R.H.; Lopez, A.F. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3371
- [69] Rossi, R.A.; de Rossi, R.H.; Pierini, A.B. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2662
- [70] Semmelhack, M.F.; Bargar, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7765
- [71] Rossi, R.A.; Alonso, R.A. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1239
- [72] Smothers, W. K.; Schanze, K. S.; Saltiel, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1895
- [73] Yang, N. C.; Srinivasacher, K.; Kim, B.; Libman, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5006
- [74] Bunce, N.J. *J. Org. Chem.* **1982**, 47
- [75] 1948 Davidson, R.S.; Goodin, J.W. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 163
- [76] Murov, S. L. *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, New York **1973**
- [77] Grimshaw, J.; de Silva, A.P. *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1979**, 193
- [78] Grimshaw, J.; de Silva, A.P. *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1880
- [79] Ruzo, L.O.; Bunce, N.J.; Safe, S. *Can J. Chem.* **1975**, *53*, 688
- [80] Bunce, N.J.; Pilon, P.; Ruzo, L.O.; Sturch, D.J. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3023
- [81] Ruzo, L.O.; Bunce, N.J. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 511
- [82] Pierini, A.B.; Baumgartner, M.T.; Rossi, R.A. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1089
- [83] Beugelmans, R.; Ginsburg, H. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 413
- [84] Beugelmans, R.; Chbani, M.; Soufiaoui, M. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1603
- [85] Soloveichik, O.M.; Ivanov, V.L.; Kuz'min, M.G. *J. Org. Chem. USSR* **1976**, *12*, 860
- [86] a) Lammers, J.G.; Cornelisse, J. *Isr. J. Chem.* **1977**, *16*, 299

- b) Birks, J.B.; *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, Chichester, **1970**
- [87] Welle, F., Verevkin, S.P., Keller, M., Beckhaus, H.-D., Rüchart, C. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 697
- [88] Arnold, D.R., Wong, P.C., Maroulis, A.J., Cameron, T.S. *Pure. Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2609
- [89] Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259
- [90] Mazzocchi, P.H., Minumikawa, S., Wilson, P. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4361
- [91] Kubo, Y., Noguchi, T., Inoue, T. *Chem. Lett.* **1983**, *6*, 2027
- [92] Kubo, Y., Inoue, T., Sakai, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7660
- [93] Bredehorn, J.; *Dissertation*, Universität Duisburg, **1994**
- [94] Jacobs, T. L.; Winstein, S.; Ralls, J. W.; Robinson, J. H. *J. Org. Chem.* **1946**, *11*, 27
- [95] Perrin, D.D.; Armarego, L.F.P.; Perrin, D.R.; *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, 2nd Ed., Oxford **1980**
- [96] Memarian, H. R., Nasr-Esfahani, M., Boese, R., Döpp, D. *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1023-1027
- [97] Memarian, H. R., Nasr-Esfahani, M., Döpp, D. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1605-1609
- [98] Weber, J.; *Dissertation*, Universität Duisburg, **1995**
- [99] Döpp, D.; Erian, A.; Henkel, G. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 239-242
- [100] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York; **1991**
- [101] Mowry, D.T.; Renoll, M.; Huber, W.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1105-1107
- [102] Dixon, E.A.; Fischer, A.; Robinson, F.P. *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 2629-2641
- [103] Temin, S. C. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1714
- [104] Döpp, D.; Memarian, H.R. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 315-319
- [105] Kruse, C.; *Dissertation*, Universität Duisburg, **2002**
- [106] Balasubramanian, K.K.; Selvaraj, S. *J. Org. Chem.* **1980**, *40*, 3726

7 Anhang

7.1. Produktübersichten

Übersicht über alle Substitutionsprodukte:

Aromat	Olefin	Nr.	3-H	CH ₃	8-H	5-H	2'-H	3'-H	m.p.
5A	2a	30a	6.67	2.75	8.81-8.78	7.98-7.95	7.75	7.94	135-140
5A	2a	31a	6.72	2.76	8.74-8.72	8.00-7.98	7.66	7.90	-
5A	2b	30b	6.60	2.75	8.82-8.81	8.00-7.98	7.74	7.94	140
5A	2b	31b	6.56	2.75	8.76-8.74	8.02-8.00	7.62	7.91	-
6A	2a	40a	6.66	3.99	8.98-8.96	7.98-7.96	7.73	8.18	182
6A	2a	41a	6.72	4.02	8.94-8.92	8.00-7.98	7.80	8.14	-
5B	2j	30j	6.38	2.74	8.84-8.82	8.03-8.02	???	7.94	-
5B	2j	31j	6.44	2.74	8.77-8.75	8.00-7.98	7.36	7.90	-

Übersicht über alle Cycloaddukte:

Aromat	Olefin	Nr.	5-H	8-H	3-H	2a-H	1-Ha	1-Hb	CH ₃	² J _{Ha/Hb}	m.p.
5A	2a	32a	7.81-7.80	6.99-6.97	6.02-6.01	3.30-3.29	3.29-3.27	2.69-2.66	2.03	12.17	135-140
5A	2a	33a	7.75-7.73	6.83-6.81	5.93-5.92	3.74-3.72	3.43-3.40	2.49-2.47	2.12	12.54	
5B	2a	34a	7.80-7.79	6.95-6.93	6.28-6.27	3.25-3.24	3.29-3.26	2.69-2.66	2.04	12.17	152-155
5B	2a	35a	7.74-7.73	6.81-6.79	6.22-6.21	3.68-3.67	3.43-3.40	2.52-2.49	2.13	12.54	146
5A	2b	32b	7.80-7.78	7.00-6.98	6.04-6.03	3.30-3.29	3.27-3.24	2.70-2.68	2.03	12.17	
5A	2b	33b	7.75-7.74	6.80-6.78	5.96-5.95	3.75-3.73	???	???	2.12	???	
5A	(2a)	38	7.81-7.79	7.02-7.00	6.06-6.05	4.21-4.18	4.50-4.46	3.21-3.17	2.13	17.98	
5B	2j	34j	???	6.94-6.92	6.31-6.30	3.21-3.20	3.27-3.25	???	2.02	12.26	
5B	2j	35j	???	6.75-6.74	6.27-6.26	3.70-3.69	3.45-3.42	???	2.15	12.26	
6A	2a	42a	7.77-7.75	7.25-7.24	5.99-5.98	3.62-3.61	3.18-3.15	2.90-2.87	3.71	12.08	174
6A	2a	43a	7.73-7.71	7.10-7.08	5.92-5.91	4.05-4.04	3.30-3.27	2.70-2.67	3.84	12.17	
6B	2a	44a	7.75-7.74	7.22-7.21	6.26-6.25	3.57-3.56	3.17-3.15	2.90-2.88	3.71	12.08	
6B	2a	45a	7.71-7.69	7.07-7.05	6.18-6.17	3.98-3.97	3.29-3.26	2.70-2.68	3.83	12.26	
6A	2a	46a	7.66-7.64	7.08-7.05	5.90-5.87	4.45-4.39	2.85-2.80	2.59-2.54	3.90	10.90 ?	

7.2. Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von (E)-3-(4-Acetyl-1-naphthyl)-2-morpholinopropennitril (30a) $C_{19}H_{18}N_2O_2$

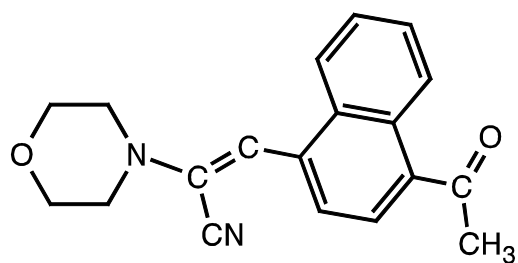
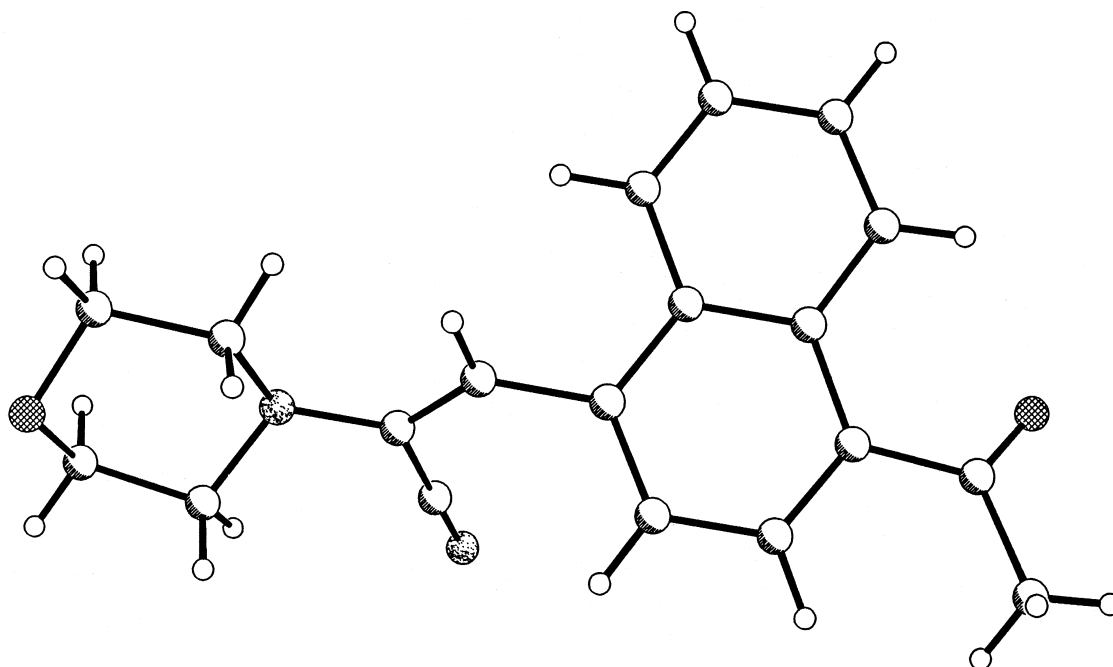


Tabelle 7.1 : Experimentelle Details.

Summenformel	$C_{19}H_{18}N_2O_2$
Molgewicht [g/mol]	306.35
Kristallgröße [mm]	ca. 0.77•0.36•0.29
Temperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	9.252(1)
b [Å]	18.354(2)
c [Å]	9.717(1)
β [°]	111.01(1)
V [Å ³]	1540.36
Z	4
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.09
D_x [g/cm ³]	1.321
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktrometer,
Drehanodengenerator, Graphitmonochromator,	Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073$ Å (MoK α)
Meßmethode	ω -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -Scan)
Transmissionsbereich	0.858 - 0.826
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ (+h,+k, \pm l)
Strukturlösung	direkte Methode (SHELXTL PLUS)
Verfeinerung	kleinste Quadrate (volle Matrix), Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffe auf idealisierten Positionen und mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor, ein Extinktionsparameter, ein Skalierungsfaktor
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_0) + (0.01 \cdot F_0)^2]^{-1}$
Anzahl der unabhängigen Reflexe	3362, davon 2825 beobachtet ($I > 2 \cdot \sigma(I)$)
Anzahl der Variablen	222
$R = (\sum F_0 - F_c) / \sum F_0 $	0.0390
$R_w = [\sum w(F_0 - F_c)^2 / \sum w F_0^2]^{1/2}$	0.0488

Tabelle 7.2 : Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten, isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)^a.

Atom	x	y	z	U
C(1)	0.7789(2)	0.1999(1)	0.9983(1)	0.020(1)
C(2)	0.9169(2)	0.1578(1)	1.0500(2)	0.024(1)
C(3)	0.9127(2)	0.0846(1)	1.0720(2)	0.029(1)
C(4)	0.7700(2)	0.0494(1)	1.0445(2)	0.031(1)
C(5)	0.6338(2)	0.0876(1)	0.9919(2)	0.026(1)
C(6)	0.6326(2)	0.1642(1)	0.9646(1)	0.020(1)
C(7)	0.4932(2)	0.2069(1)	0.9078(1)	0.020(1)
C(8)	0.5050(2)	0.2811(1)	0.8918(2)	0.022(1)
C(9)	0.6486(2)	0.3162(1)	0.9264(2)	0.023(1)
C(10)	0.7845(2)	0.2775(1)	0.9788(1)	0.021(1)
C(11)	0.9364(2)	0.3153(1)	1.0240(2)	0.023(1)
C(12)	0.9845(2)	0.3568(1)	0.9357(1)	0.020(1)
C(13)	1.2217(2)	0.3932(1)	1.1310(2)	0.025(1)
C(14)	1.3807(2)	0.4251(1)	1.1569(2)	0.030(1)
C(15)	1.2966(2)	0.4859(1)	0.9337(2)	0.027(1)
C(16)	1.1326(2)	0.4601(1)	0.8960(2)	0.027(1)
C(17)	0.8882(2)	0.3619(1)	0.7810(2)	0.029(1)
C(18)	0.3344(2)	0.1737(1)	0.8531(2)	0.023(1)
C(19)	0.1974(2)	0.2211(1)	0.8403(2)	0.031(1)
N(1)	1.1283(1)	0.3919(1)	0.9734(1)	0.022(1)
N(2)	0.8136(2)	0.3650(1)	0.6587(2)	0.049(1)
O(1)	1.3718(1)	0.4937(1)	1.0891(1)	0.030(1)
O(2)	0.3139(1)	0.1102(1)	0.8192(1)	0.032(1)

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

Tabelle 7.3 : Abstände [Å] und Winkel [°].

Abstände		Winkel	
C(1) - C(2)	1.420(2)	C(2) - C(1) - C(6)	119.3(1)
C(1) - C(6)	1.432(2)	C(2) - C(1) - C(10)	120.9(1)
C(1) - C(10)	1.441(2)	C(6) - C(1) - C(10)	119.8(1)
C(2) - C(3)	1.365(2)	C(1) - C(2) - C(3)	121.2(1)
C(3) - C(4)	1.406(2)	C(2) - C(3) - C(4)	120.0(1)
C(4) - C(5)	1.371(2)	C(3) - C(4) - C(5)	120.7(1)
C(5) - C(6)	1.431(2)	C(4) - C(5) - C(6)	121.1(1)
C(6) - C(7)	1.440(2)	C(1) - C(6) - C(5)	117.6(1)
		C(1) - C(6) - C(7)	118.8(1)
		C(5) - C(6) - C(7)	123.6(1)
C(7) - C(8)	1.378(2)	C(6) - C(7) - C(8)	119.0(1)
C(7) - C(18)	1.501(2)	C(6) - C(7) - C(18)	122.8(1)
		C(8) - C(7) - C(18)	118.0(1)
C(8) - C(9)	1.405(2)	C(7) - C(8) - C(9)	122.2(1)
C(9) - C(10)	1.373(2)	C(8) - C(9) - C(10)	120.9(1)
C(10) - C(11)	1.485(2)	C(1) - C(10) - C(9)	119.3(1)
		C(1) - C(10) - C(11)	119.8(1)
		C(9) - C(10) - C(11)	120.8(1)
C(11) - C(12)	1.337(2)	C(10) - C(11) - C(12)	125.0(1)
C(12) - C(17)	1.450(2)	C(11) - C(12) - C(17)	118.7(1)
C(12) - N(1)	1.404(2)	C(11) - C(12) - N(1)	126.6(1)
		C(17) - C(12) - N(1)	114.4(1)
C(13) - C(14)	1.518(2)	C(14) - C(13) - N(1)	110.7(1)
C(14) - O(1)	1.410(2)	C(13) - C(14) - O(1)	112.1(1)
C(15) - C(16)	1.504(2)	C(16) - C(15) - O(1)	110.9(1)
C(16) - N(1)	1.469(2)	C(15) - C(16) - N(1)	110.7(1)
C(17) - N(2)	1.142(2)	C(12) - C(17) - N(2)	178.9(1)
C(18) - C(19)	1.506(2)	C(7) - C(18) - C(19)	118.8(1)
C(18) - O(2)	1.221(2)	C(7) - C(18) - O(2)	121.4(1)
		C(19) - C(18) - O(2)	119.7(1)
O(1) - C(15)	1.425(2)	C(14) - O(1) - C(15)	109.3(1)
N(1) - C(13)	1.464(2)	C(12) - N(1) - C(13)	115.4(1)
		C(12) - N(1) - C(16)	117.1(1)
		C(13) - N(1) - C(16)	114.1(1)

Tabelle 7.4 : Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren.^a

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(1)	0.024(1)	0.020(1)	0.016(1)	-0.002(1)	0.009(1)	0.000(1)
C(2)	0.023(1)	0.027(1)	0.022(1)	-0.001(1)	0.008(1)	0.000(1)
C(3)	0.032(1)	0.026(1)	0.028(1)	0.007(1)	0.010(1)	0.003(1)
C(4)	0.041(1)	0.018(1)	0.033(1)	0.000(1)	0.014(1)	0.004(1)
C(5)	0.032(1)	0.021(1)	0.028(1)	-0.005(1)	0.012(1)	0.000(1)
C(6)	0.026(1)	0.020(1)	0.016(1)	-0.003(1)	0.010(1)	-0.002(1)
C(7)	0.023(1)	0.021(1)	0.017(1)	-0.004(1)	0.009(1)	-0.003(1)
C(8)	0.023(1)	0.022(1)	0.022(1)	0.000(1)	0.009(1)	-0.001(1)
C(9)	0.027(1)	0.017(1)	0.025(1)	-0.003(1)	0.010(1)	0.001(1)
C(10)	0.024(1)	0.022(1)	0.018(1)	-0.006(1)	0.009(1)	-0.002(1)
C(11)	0.023(1)	0.023(1)	0.021(1)	-0.004(1)	0.006(1)	0.000(1)
C(12)	0.021(1)	0.020(1)	0.019(1)	-0.001(1)	0.006(1)	-0.001(1)
C(13)	0.025(1)	0.026(1)	0.020(1)	-0.004(1)	0.004(1)	0.003(1)
C(14)	0.026(1)	0.029(1)	0.028(1)	-0.006(1)	0.002(1)	0.003(1)
C(15)	0.026(1)	0.027(1)	0.028(1)	-0.005(1)	0.009(1)	0.007(1)
C(16)	0.023(1)	0.030(1)	0.026(1)	-0.003(1)	0.007(1)	0.008(1)
C(17)	0.023(1)	0.039(1)	0.026(1)	-0.010(1)	0.010(1)	0.001(1)
C(18)	0.026(1)	0.025(1)	0.018(1)	-0.006(1)	0.009(1)	-0.001(1)
C(19)	0.024(1)	0.034(1)	0.035(1)	-0.005(1)	0.011(1)	-0.004(1)
N(1)	0.021(1)	0.023(1)	0.020(1)	-0.006(1)	0.004(1)	0.003(1)
N(2)	0.034(1)	0.084(1)	0.025(1)	-0.022(1)	0.006(1)	0.003(1)
O(1)	0.029(1)	0.027(1)	0.030(1)	-0.010(1)	0.004(1)	0.002(1)
O(2)	0.033(1)	0.027(1)	0.033(1)	-0.010(1)	0.009(1)	-0.009(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 : Parameter der Wasserstoffatome.

Atom	x	y	z	U
H(2A)	1.0150	0.1814	1.0697	0.032(1)
H(3A)	1.0071	0.0570	1.1064	0.032(1)
H(4A)	0.7680	-0.0019	1.0628	0.032(1)
H(5A)	0.5376	0.0624	0.9732	0.032(1)
H(8A)	0.4120	0.3096	0.8559	0.032(1)
H(9A)	0.6519	0.3679	0.9132	0.032(1)
H(11A)	1.0051	0.3095	1.1244	0.032(1)
H(13A)	1.1704	0.4220	1.1821	0.032(1)
H(13B)	1.2323	0.3445	1.1697	0.032(1)
H(14A)	1.4373	0.3922	1.1181	0.032(1)
H(14B)	1.4363	0.4098	1.2609	0.032(1)
H(15A)	1.2968	0.5318	0.8864	0.032(1)
H(15B)	1.3523	0.4514	0.8974	0.032(1)
H(16A)	1.0858	0.4526	0.7915	0.032(1)
H(16B)	1.0741	0.4968	0.9235	0.032(1)
H(19a)	0.2223	0.2561	0.9228	0.032(1)
H(19b)	0.1120	0.1894	0.8401	0.032(1)
H(19c)	0.1626	0.2479	0.7453	0.032(1)