

## C. Zusammenfassung

Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung des photochemischen Verhaltens der Alkinylcyclohexenone **1a** und **5** bei Bestrahlungen in Gegenwart der mehrfach-funktionalisierten Alkene **49**, **51** und **54**. Herausstechendes Ergebnis war die Bildung des Naphthalenons **72** neben dem Cyclobutanderivat **73** bei der Umsetzung von **1a** mit **49** in Benzol. Bestrahlungen in Methanol führten zu einer Reduzierung der gebildeten Menge an **72**, statt dessen entstanden die beiden isomeren Methanoladdukte **82** und **83**. Für **2a** wurden analoge Ergebnisse erzielt.

Eine Ausdehnung der Untersuchungen auf die Cyclohexenone **10a**, **24**, **76** sowie **77** mit unterschiedlichem Substitutionsmuster führte zu Produktgemischen, aus denen die Naphthalenone **78**, **79**, **80** bzw. **81** isoliert werden konnten. Hierdurch wird deutlich, daß der Alkiny substituent in 2-Position nicht notwendigerweise vorhanden sein muß, eine Methylgruppe, wie in **24**, führt zu ähnlichen Ergebnissen. Eine Methylgruppe in 3-Position, wie in **76** und **77** resultiert jedoch in einer verringerten Naphthalenon-Bildung. Bei dem 3-Alkinylcyclohexenon **5** stellt das Cyclobutanderivat **70** das Hauptprodukt dar. Hier konnte kein Naphthalenon mehr isoliert werden. Sind keine Substituenten in 2- und 3-Position vorhanden wie in **10a**, entsteht ein Produktgemisch. Obwohl nur in geringem Maße vorhanden, konnte auch hier ein Naphthalenon isoliert werden.

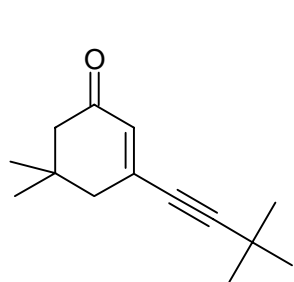
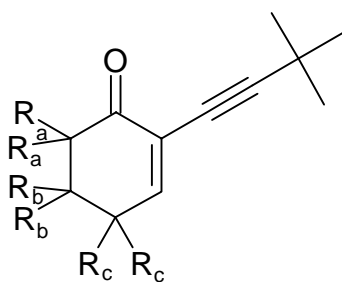
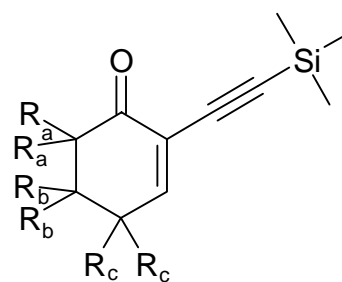
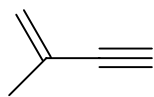
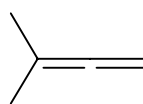
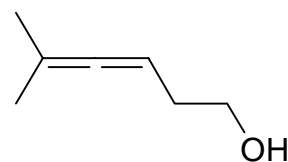
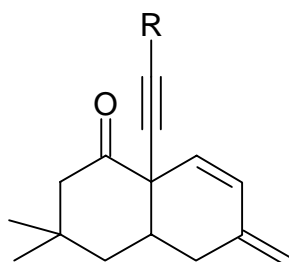
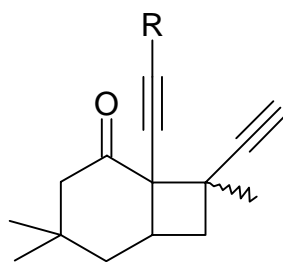
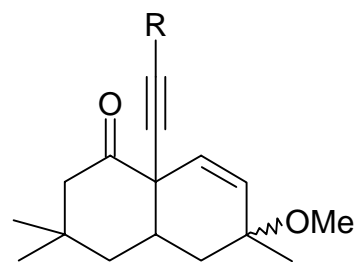
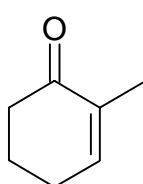
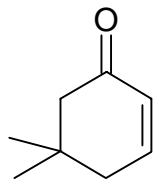
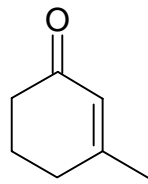
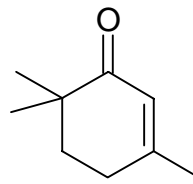
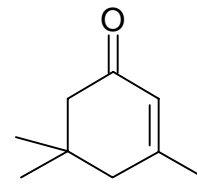
Unter den Alkinylcyclohexenonen **1a,c**, **2a-c** und **3a** wurde in Abhängigkeit vom Methylierungsmuster eine unterschiedliche Bildungstendenz für das Naphthalenon und das Cyclobutanderivat gefunden. Methylgruppen in 5-Position unterstützen die Bildung des Naphthalenons, während aus **1c** und **2c** überwiegend Cyclobutanderivate gebildet werden und Methylgruppen in 4-Position wie in **2c** zwar auch zu Naphthalenonen führen, die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch aufgrund der sterischen Hinderung stark herabgesetzt ist.

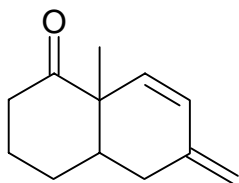
Der für die Entstehung des Naphthalenons vorgeschlagene Mechanismus beginnt mit der Bildung des 1,4-Biradikals **86** durch die Addition des Kohlenstoffatoms C-3 des angeregten Cyclohexenons an das Kohlenstoffatom C-1 des Alkenins **49**, gefolgt von einer 1,6-Cyclisierung zum cyclischen Allen **87**. Dieses reagiert in einer 1,3-Wasserstoffverschiebung zum Naphthalenon. Bei Bestrahlungen in Methanol wird an **87** überwiegend Methanol unter Bildung von **82** und **83** addiert. Das Cyclobutanaddukt **73** entsteht ebenfalls aus dem Biradikal **86**, jedoch durch 1,4-Cyclisierung.

Bei der Bestrahlung des 3-Alkinylcyclohexenons **5** in Gegenwart der Allene **51** und **54** wurden nur Cyclobutanderivate gefunden. Während bei Verwendung von **51** als Hauptprodukt **92** neben **93** entsteht, konnten beim Einsatz von **54** die vier Produkte **102** - **105** im Verhältnis 0.2 : 1.0 : 0.1 : 0.2 isoliert werden. Die Reaktionen verlaufen analog zur Bildung des Cyclobutans **73**. Die geringere Selektivität beim Einsatz von **54** läßt sich durch die Ähnlichkeit beider Reaktionszentren des Allens erklären. In Gegenwart von **51** wurden auch die Alkyl-substituierten Cyclohexenone **69**, **10a** und **24** bestrahlt, um einen Einblick in die Ringverknüpfung und den Einfluß der Substituenten auf die Orientierung im Produkt zu erhalten. Bei **69** und **10a** wurden die Isopropyliden-substituierten Cyclobutane **94** und **95** gebildet. 2-Methylcyclohex-2-en-1-on **24** führt zu einem Produktgemisch, aus dem lediglich **96** isoliert werden konnte. Bei den Umsetzungen von **1a** und **1c** mit der sterisch anspruchsvolleren Alkynylgruppe in 2-Position konnten keine Produkt isoliert werden.

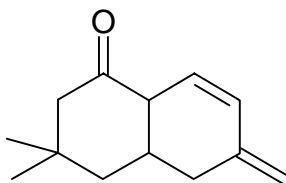
Weiterhin wurden die Alkeninylcyclohexenone **6** - **8** und **4** synthetisiert. Ausgangspunkt waren die gleichen Cyclohexenoneinheiten wie für die Synthese der Alkinylcyclohexenone **1** - **3**. Die Alkenin-Substituenten wurden aus den entsprechenden Halogenalkenen durch Umsetzen mit Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex hergestellt und in einem abschließenden Reaktionsschritt mit dem Cyclohexenon verknüpft. Bei **4** war dieses eine Stille-Kupplung, die eine Überführung des Alkenins in ein Stannan voraussetzte, bei **6** - **8** eine Grignard-Reaktion. Von diesen vier Verbindungen setzte sich nur **8** zu zwei Produkten um, die jedoch nicht isoliert werden konnten.

Die Oxigenierung der Cyclohexenone **1a-c** und **2a-c** führt zu den Epoxiden **56a-c** und **57a-c**. Wird die Menge an Oxidationsmittel erhöht, bleiben nur **56c** und **57c** erhalten. Aus **56a** und **56b** bilden sich die Cyclopentenole **58a** und **58b**, während **57a** und **57b** zu einem Gemisch aus **59a** und **60a** bzw. **59b** und **60b** führen. Setzt man **57a** und **57b** in methanolischer Natronlauge ohne Zusatz von Wasserstoffperoxid um, entstehen **60a** und **60b**.

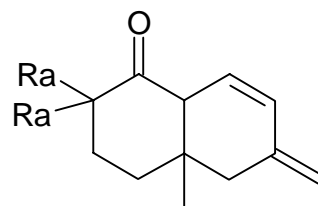
**5****1a** R<sub>a</sub>: H, R<sub>b</sub>: Me, R<sub>c</sub>: H**1b** R<sub>a</sub>: H, R<sub>b</sub>: H, R<sub>c</sub>: Me**1c** R<sub>a</sub>: Me, R<sub>b</sub>: H, R<sub>c</sub>: H**2a** R<sub>a</sub>: H, R<sub>b</sub>: Me, R<sub>c</sub>: H**2b** R<sub>a</sub>: H, R<sub>b</sub>: H, R<sub>c</sub>: Me**2c** R<sub>a</sub>: Me, R<sub>b</sub>: H, R<sub>c</sub>: H**49****51****54****72** R: -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**74** R: -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**73** R: -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**75** R: -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**82 / 83** R: -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**84 / 85** R: -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**24****10a****76****77****69**



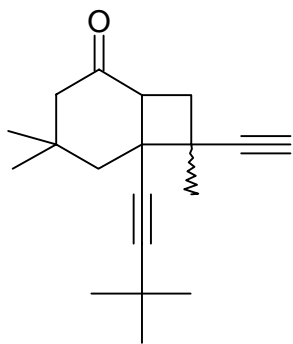
78



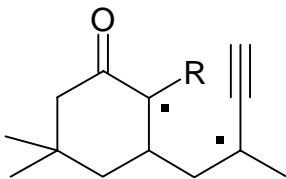
79



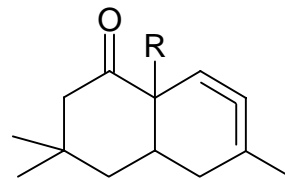
80 Ra: -H  
81 Ra: -CH<sub>3</sub>



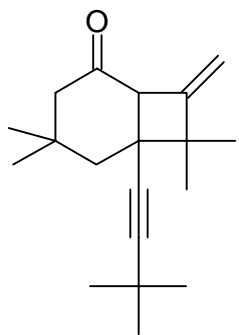
70



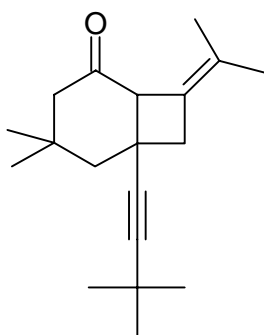
86



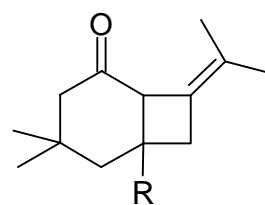
87



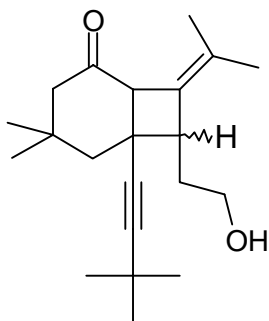
92



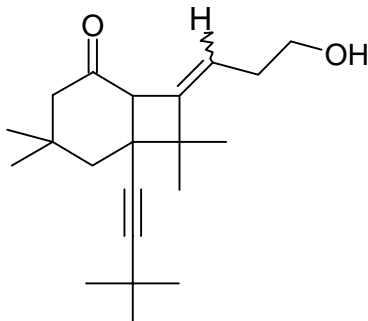
93



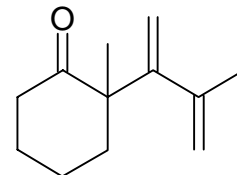
94 R: -CH<sub>3</sub>  
95 R: -H



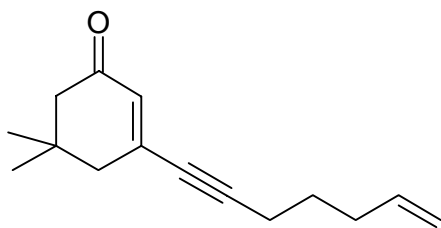
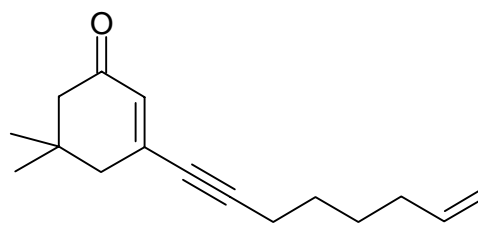
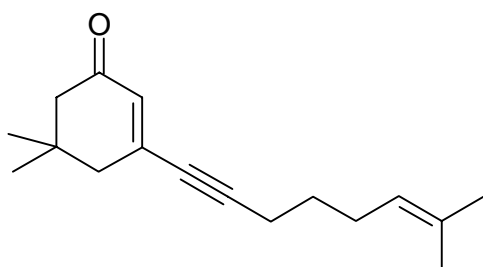
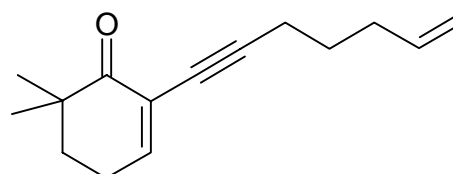
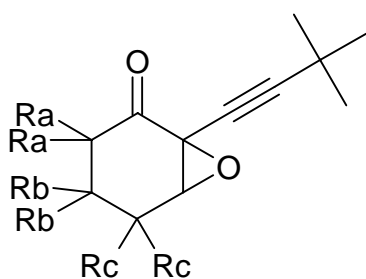
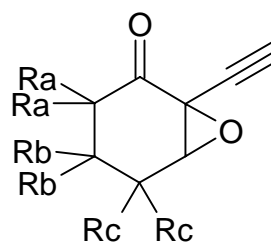
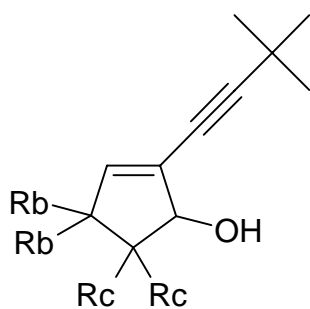
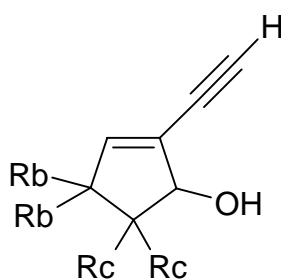
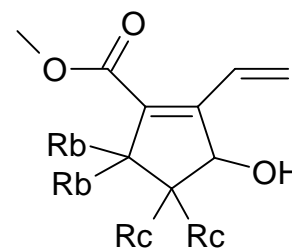
102 / 103



104 / 105



96

**6****7****8****4****56a**  $R_a: H, R_b: Me, R_c: H$ **56b**  $R_a: H, R_b: H, R_c: Me$ **56c**  $R_a: Me, R_b: H, R_c: H$ **57a**  $R_a: H, R_b: Me, R_c: H$ **57b**  $R_a: H, R_b: H, R_c: Me$ **57c**  $R_a: Me, R_b: H, R_c: H$ **58b**  $R_a: H, R_b: H, R_c: Me$ **58c**  $R_a: Me, R_b: H, R_c: H$ **59b**  $R_a: H, R_b: H, R_c: Me$ **59c**  $R_a: Me, R_b: H, R_c: H$ **60b**  $R_a: H, R_b: H, R_c: Me$ **60c**  $R_a: Me, R_b: H, R_c: H$