

C. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Reaktionen der Triplett-angeregten Cyclohex-2-enone **3**, **14**, **15**, **23**, **26** und **31** mit einfachen (**32**, **33**) und mehrfach funktionalisierten (**34**, **35**) Alkenen bzw. Nitrilen (**36** - **38**). Weiterhin wurden die Pent-4-enyl- und 5-Methylhex-4-enyl substituierten Cyclohex-2-enone **16** - **21** auf ihr photochemisches Reaktionsverhalten untersucht.

Bei der Bestrahlung ($\lambda=350$ nm) von **14** in Gegenwart von **32** bilden sich die zwei diastereomeren Bicyclo[4.2.0]octanone **57** und **58**. Dabei findet sich das *trans*-verknüpfte Isomer **57** als Hauptprodukt (75%), was auf einen schnelleren Ringschluß und niedrigere Stabilität des intermediären Biradikals hindeutet. Eine höhere Stabilität beinhaltet dagegen die Bildung der thermodynamisch günstigeren *cis*-Produkte, wie die Umsetzungen von **14** bzw. **23** mit dem elektronenarmen Alken **33** zeigen.

In Gegenwart der Enin-Systeme **34**, **35** bilden die Cyclohex-2-enone **15** und **23** als Hauptprodukte die Naphthalenone **39**, **40**, **41**, **45** und **46**. Die Reaktion verläuft über eine 1,6-Cyclisierung zu dem biradikalischen Cyclohexadien **44**, das sich durch einen *endo*- bzw. *exo*-cyclischen H-Shift zu den entsprechenden Produkten stabilisiert. Das Produktverhältnis entspricht dem statistischen Verhältnis der verfügbaren Wasserstoffatome.

Bei der Umsetzung des elektronenarmen Cyclohex-2-enons **23** in Gegenwart von **34** spielt die 1,6-Cyclisierung nur eine untergeordnete Rolle. Hier dominiert eine [2+2]-Photocycloaddition an die C≡C-Dreifachbindung des Enins zum Cyclobuten-Derivat **52**.

Bei den Umsetzungen der Cyclohex-2-enone **3**, **14**, **15**, **26** und **31** in Gegenwart der α,β -ungesättigten Nitrile **36** - **38** kommt es ausschließlich zur Bildung von Bicyclo[4.2.0]octan-Derivaten unterschiedlicher Orientierungen. Dabei dominieren die so genannten *Kopf-Kopf*-Isomere deutlich. Die relative Stellung der Substituenten am Cyclobutan-Ring variiert mit der Art der Substituenten am C-2 des Cyclohex-2-enons und am C-2 des Nitrils. Hier kommen ausschließlich sterische Effekte zum tragen, so dass die räumlich anspruchsvollsten Gruppen hauptsächlich in *trans*-Konfiguration angeordnet sind. Eine zu den Enin-Systemen analoge 1,6-Cyclisierung wird hier nicht beobachtet.

DFT-Rechnungen liefern eine Erklärung für die einfachen Beispiel-Moleküle **129-CH** und **129-N**,

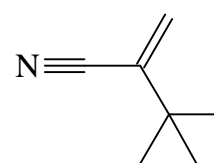
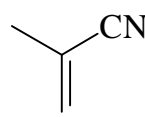
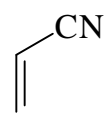
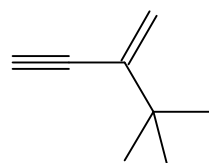
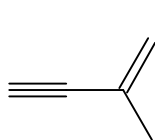
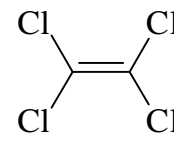
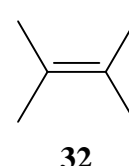
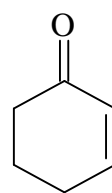
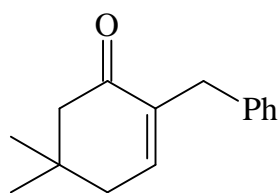
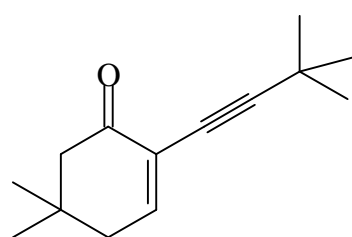
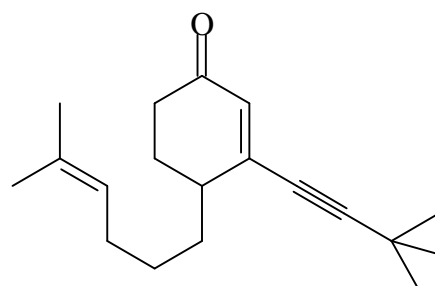
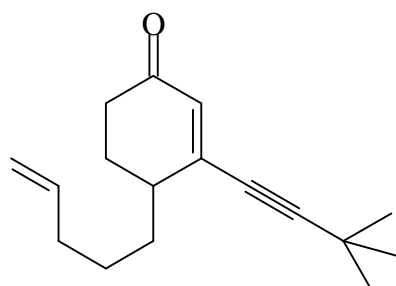
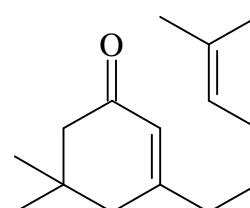
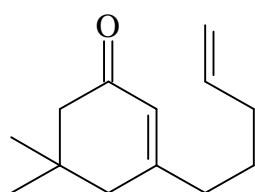
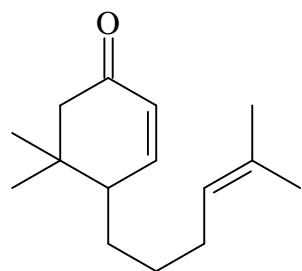
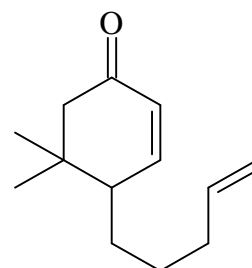
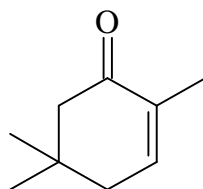
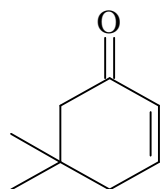
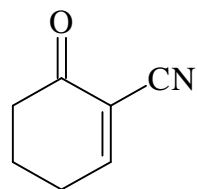
nach denen die 1,6-Cyclisierung für die C=C-Dreifachbindung exotherm, für die C=N-Dreifachbindung dagegen endotherm verläuft.

Bei den intramolekularen Photocycloadditionen lassen sich insgesamt vier unterschiedliche Reaktionsverläufe beobachten. Im Fall der Pent-4-enyl-substituierten Cyclohex-2-ene **16**, **18** und **20** kommt es als Hauptreaktion (ca. 80%) zu einer Bindungsbildung zwischen C-3 und C-4' mit einer anschließenden 1,4-Cyclisierung zu den entsprechenden Tricyclen **67**, **85** und **99**. Als Nebenreaktion (ca. 20%) lässt sich eine Bindungsbildung zwischen C-2 und C-4' beobachten. Die daraus resultierenden 1,4-Biradikale stabilisieren sich durch einen, in dieser Form bisher noch nicht beschriebenen, 1,3-H-Shift mit anschließender Cyclisierung zu den entsprechenden, methylsubstituierten Tricyclen **68**, **69**, **88**, **89** und **100**.

Bei den Umsetzungen der 5-Methylhex-4-enyl-substituierten Cyclohex-2-ene **17** bzw. **19** wurden ausschließlich Produkte isoliert, die aus einer Bindungsbildung zwischen C-3 und C-4' resultieren. Allerdings tritt hier der Ringschluss zu den entsprechenden Tricyclen **71** bzw. **95** zu einem 1,5-H-Shift in Konkurrenz, aus dem die Isopropenyl-substituierte Bicyclen **72** und **96** erhalten werden. Das Auftreten einer Bindungsbildung zwischen C-2 und C-4' wurde zwar nicht beobachtet, kann aber auch nicht ausgeschlossen werden.

Bei der Photocycloisomerisierung von **21** wird lediglich die Bildung des Produktes **101** beobachtet. Dies stellt das einzige Beispiel dar, bei dem ein so genanntes "crossed"-Cycloaddukt entsteht.

In dieser Arbeit untersuchte Moleküle



D. Abstract

This thesis deals with reactions of triplet excited cyclohex-2-enones **3**, **14**, **15**, **23**, **26** and **31** with single **32**, **33** and multiple functionalized **34**, **35** alkenes and nitriles **36** - **38**, respectively. In addition to this the photochemical behaviour of pent-4-enyl- and 5-methylhex-4-enyl substituted cyclohex-2-enones **16** - **21** was investigated.

Irradiation ($\lambda=350$ nm) of **14** in the presence of **32** affords the diastereomeric bicyclo[4.2.0]octanones **57** and **58**. The *trans*-fused cycloadduct **57** represents the major (75%) product, the faster cyclisation rate indicating a lower stability of the intermediate biradical. A higher stability of this intermediate leads preferentially to the formation of the thermodynamically more stable *cis*-adducts as exemplified in the reactions of **14** and **23** with the electron deficient alkene **33**.

In the presence of enynes **34** or **35**, cyclohex-2-enones **15** and **23** afford as main products the naphthalenones **39**, **40**, **41**, **45** and **46**. The reaction proceeds *via* 1,6-cyclisation to the biradicaloid cyclohexadiene **44**, which undergoes further *exo*- or *endocyclic* H-atom transfer to more stable products. The product ratio corresponds to the amount of the statistically available H-atoms.

This same 1,6-cyclisation becomes less important for the reaction of the electron deficient enone **23** with enyne **34**. The [2+2]-photocycloaddition of the enone C=C-double bond to the enyne triple bond to give cyclobutene **52** now becomes predominant.

The addition of cyclohex-2-enones **14**, **15**, **26** and **31** in the presence of α,β -unsaturated nitriles **36** - **38** leads exclusively to the formation of bicyclo[4.2.0]octanones, both orientations of addition being observed. The major products are usually the so called *head-to-head* isomers. As for the relative configuration of the nitril group and that of the substituent on C-2 of the cyclohexenone, steric interactions become determining, leading preferentially to *trans*-configured diastereomers.

No 1,6-cyclisation for any cyclohexenone and unsaturated nitril reaction was observed. Simple DFT-calculations suggest the 1,6-cyclisation for the C=C-system to be exothermic and that for the C \equiv N-system to be endothermic.

Four different reaction patterns are seen for the intramolecular photocycloadditions studied. The pent-4-enyl substituted cyclohex-2-enones **16**, **18** and **20** undergo preferential bonding between C-3 and C-4' which is then followed by 1,4-cyclisation to afford tricycles **67**, **85** and **99** in about 80% yield. The minor reaction path consists in bonding between C-2 and C-4' followed by a 1,3-H-shift in the intermediate biradical and subsequent cyclisation to the methyl substituted tricycles **68**, **69**, **88**, **89** and **100**, respectively.

The 5-methylhex-4-enyl substituted cyclohex-2-enones **17** and **19** give exclusively products resulting from bonding between C-3 and C-4'. The intermediate biradical then either undergoes cyclisation to tricycles **71** and **95**, or a 1,5-H-shift leading to the isopropenyl substituted bicycles **72** and **96**, respectively. Although no products resulting from C-2 - C-4' bonding were detected, this pathway can not be totally excluded.

Finally, the photoisomerisation of **21** affords **101** selectively. This reaction represents the only example wherein a so called “*crossed*” cycloadduct is formed as major product.