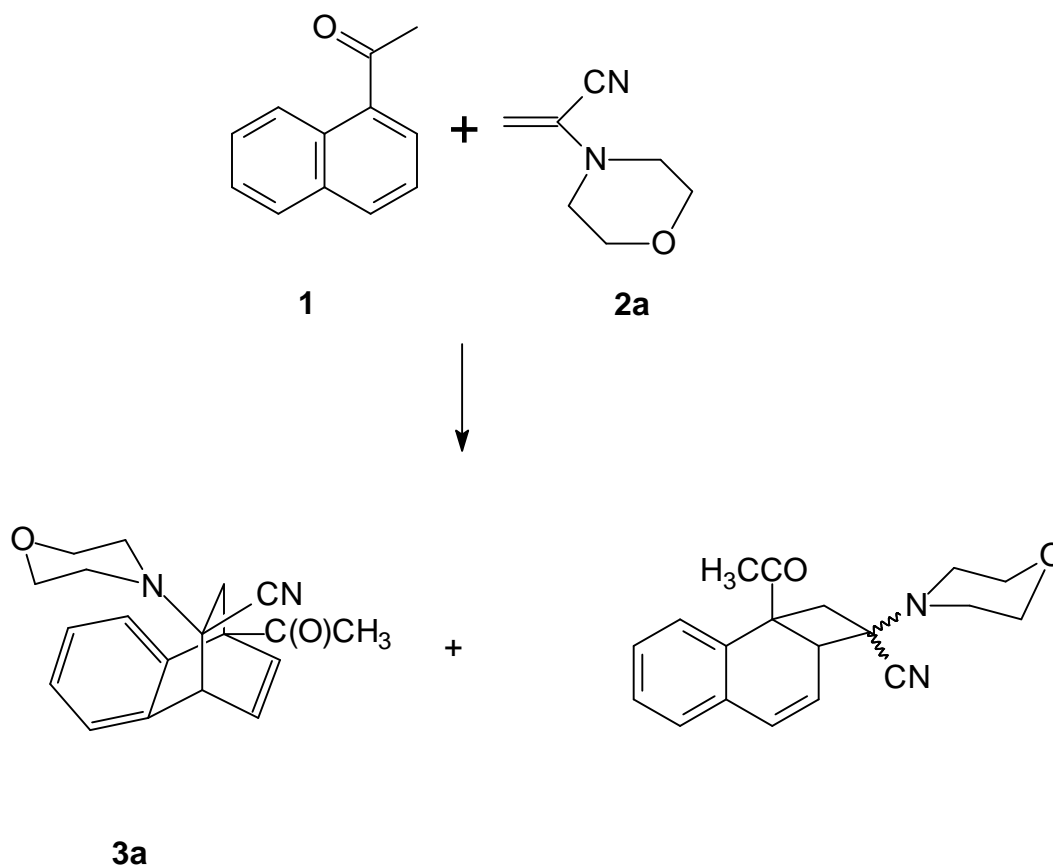


1. Einleitung und Aufgabenstellung

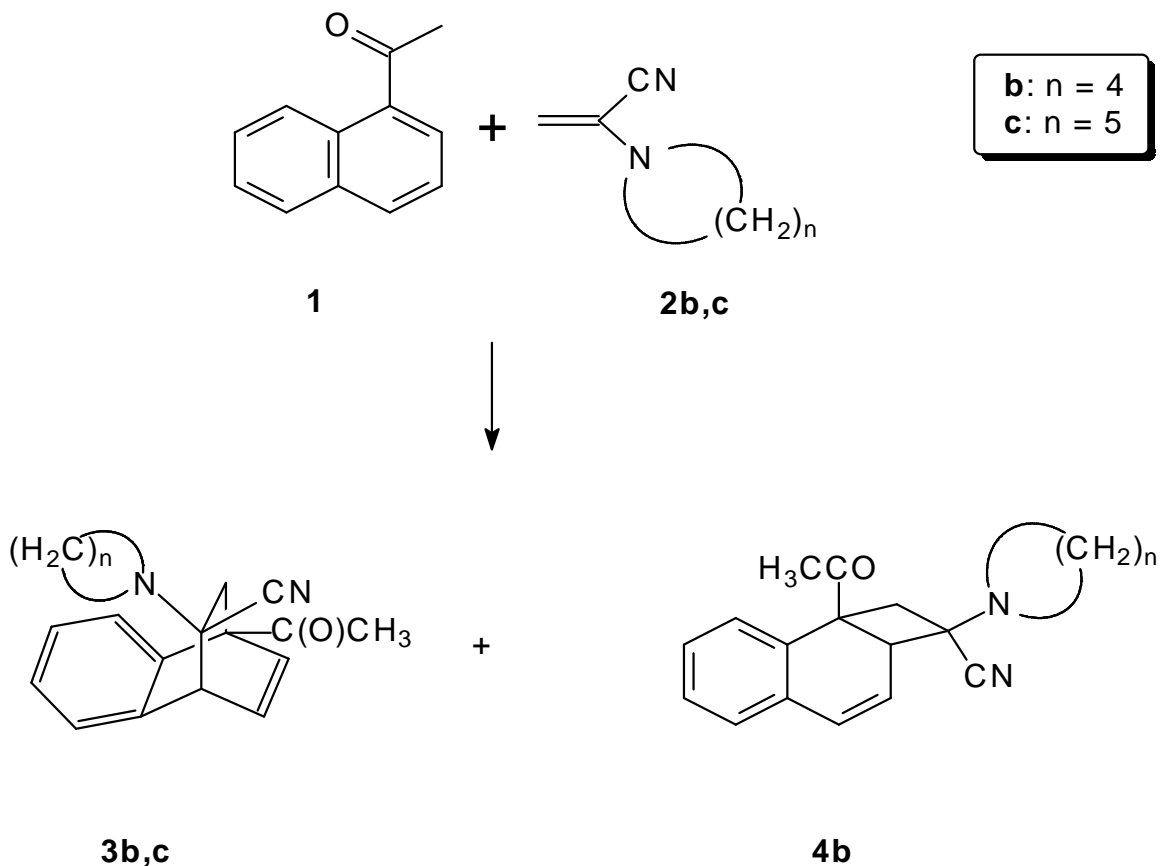
In den letzten Jahren ist eine Vielzahl von photochemisch induzierten Reaktionen von Naphthalinderivaten mit Olefinen untersucht worden. Häufig konnten dabei $[2\pi+2\pi]$ -Addukte nachgewiesen werden [1,2]. Viel seltener wurden die Produkte dabei durch eine $[4\pi+2\pi]$ -Addition, d.h. über eine Photo-Diels-Alder-Reaktion, gebildet [3-10]. Im Vergleich zur thermisch induzierten $[4\pi+2\pi]$ -Cycloaddition nimmt diese jedoch einen nicht konzertierten Verlauf.

Vorreiter auf dem Gebiet der Photocycloadditionen des 1-Acetylnaphthalins (**1**) mit einem c,d-substituierten Olefin, das als Donorkomponente einen Aminsubstituenten trägt, war 1986 *H.R. Memarian* [11]. Er konnte in der Reaktion mit 2-(1-Morpholino)propennitril (**2a**) als Olefin als Hauptprodukt das Photo-Diels-Alder-Addukt *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-morpholino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**3a**) isolieren. Zusätzlich erhielt er, wenn auch in nur sehr geringen Mengen, ein $[2\pi+2\pi]$ -Additionsprodukt, dessen Konfiguration an C-2 er aber nicht mit Sicherheit festlegen konnte.



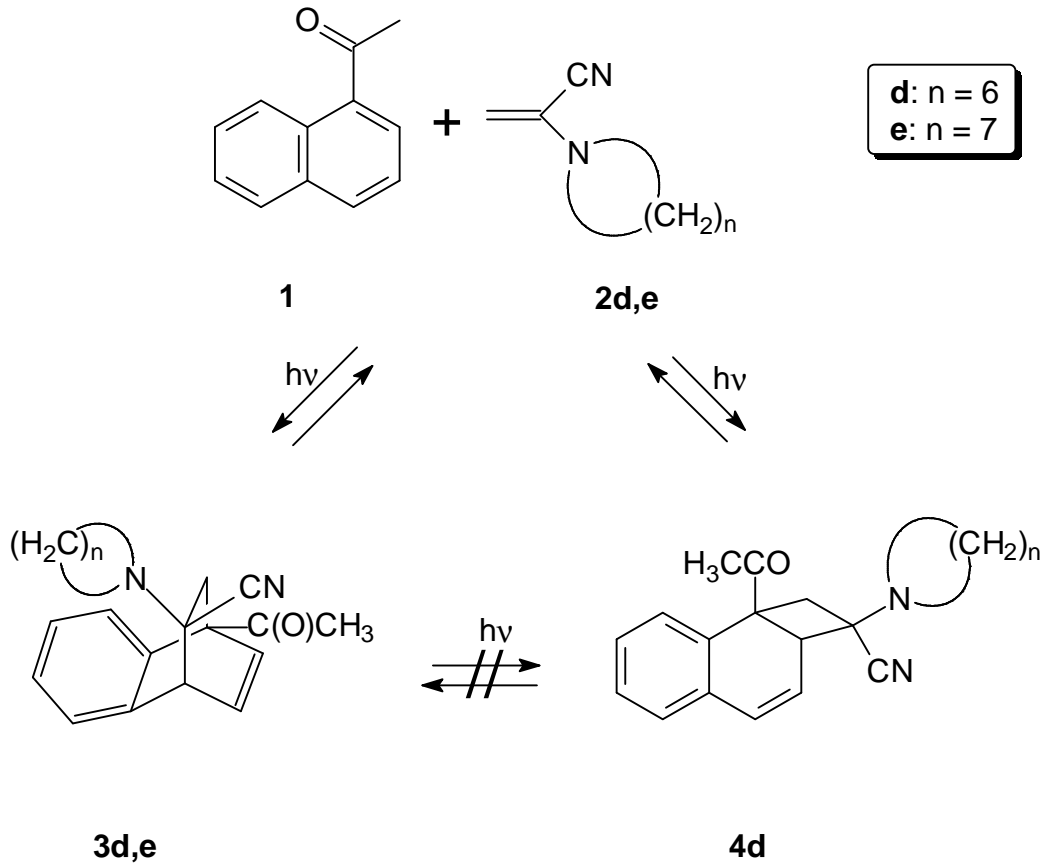
Erst später konnte diese als donor-exo-Anordnung identifiziert werden.

Einige Jahre später beschäftigte sich *Pies* im Rahmen seiner Untersuchungen unter anderem mit der photochemisch induzierten Reaktion von 1-Acetylnaphthalin (**1**) mit 2-(1-Pyrrolidinyl)propennitril (**2b**) und 2-(1-Piperidinyl)propennitril (**2c**) [12], zwei capto-dativ substituierten Olefinen, deren elektronenschiebende Gruppen durch gesättigte heterocyclische Amine repräsentiert werden. Auch er fand heraus, dass als Hauptprodukte die durch Photo-Diels-Alder-Reaktionen gebildeten Verbindungen **3b** und **3c** entstanden. Als weiteres Produkt konnte er wie *Memarian* [11] eine Verbindung **4b** isolieren, allerdings auch nur in geringen Mengen.



Erian setzte einige Zeit später das Olefin mit dem höheren cyclohomologen Amin, nämlich 2-(Hexamethylenimino)propennitril (**2d**), in der gleichen Reaktion ein [13]. Er beobachtete bei kurzzeitiger Belichtung die Bildung von **4d**. Nach längerer Reaktionszeit konnte aber nur das Produkt **3d** isoliert werden. Die photochemische

Umwandlung von **4d** in **3d** gelang nicht. Die Belichtung von **4d** in verdünnter Lösung lieferte nur die Edukte **1** und **2d**.



Nach der Belichtung von 1-Acetylnaphthalin (**1**) und 2-(Heptamethylenimino)propenenitril (**2e**) konnte *Erian* jedoch wieder nur ein Produkt nachweisen: das Photo-Diels-Alder-Produkt **3e** [13].

Diese unterschiedlichen Beobachtungen bildeten dann den Ausgangspunkt für diese Arbeit. Es drängten sich folgende Fragen auf:

- Findet eine $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloaddition wirklich nur bei den Olefinen **2b** und **2d** statt oder wurden die entsprechenden Produkte **4c** und **4e** bisher nur nicht detektiert?
- Laufen beide Cyclisierungsreaktionen nebeneinander ab, d.h. unabhängig voneinander, oder entsteht eine Verbindung als Folgeprodukt des anderen?

Diese Fragen sollten mit Hilfe von detaillierten Reaktionsverfolgungen beantwortet werden. Desweiteren sollen die Strukturen der Photo-Diels-Alder-Produkte **3b-e** abschließend aufgeklärt und die Verbindungen auf ihre photochemischen und thermischen Eigenschaften untersucht werden. Insbesondere soll geprüft werden, ob und wie die Natur des cyclischen Aminrestes die thermische Stabilität der 1,4-Photoaddukte **3b-e** beeinflusst.

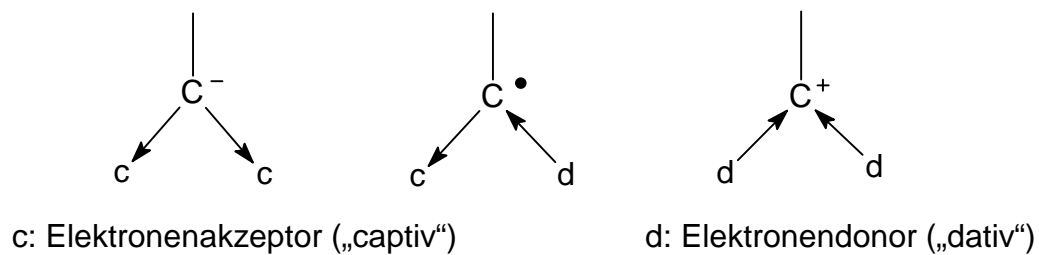
2. Theoretischer Teil

Bei lichtinduzierten Reaktionen haben die angeregten Zustände oft die Eigenschaften von Biradikalen. Auch etwaige Zwischenprodukte sind oft Biradikale. Stabilisierende Einflüsse auf Radikalzentren sind somit für Lichtreaktionen von Bedeutung und spielen in dieser Arbeit eine wichtige Rolle. Zum besseren Verständnis soll daher kurz auf die Eigenschaften und Besonderheiten der hier verwendeten Edukte eingegangen werden.

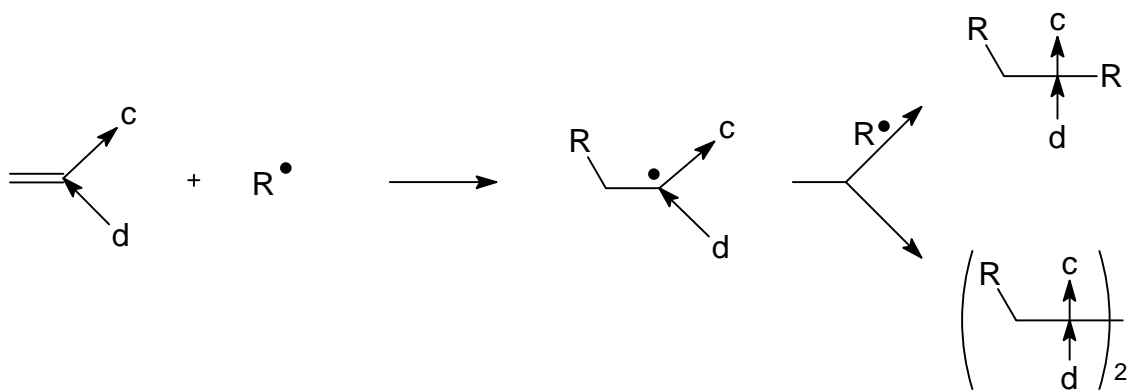
2.1 Radikophilie eines Alkens durch captodative Substitution

Die in dieser Arbeit eingesetzten Alkene gehören zu der Gruppe der captodativ substituierten Olefine.

Nach einem Konzept von *Viehe* [14] ist ein Kohlenstoffatom, das elektronenschiebende Substituenten (Elektronendonatoren, „d“) trägt, in der Lage, eine positive Ladung zu stabilisieren. Eine negative Ladung wird analog dazu durch elektronenziehende Substituenten stabilisiert. Ein Molekül mit einem Donor und einem Akzeptor am gleichen Kohlenstoff, also eine Kombination der beiden vorgenannten Fälle, kann an dieser Stelle ein einzelnes Elektron stabilisieren.



Viehe bezeichnet Alkene mit einem solchen Substitutionsmuster an einem Terminus als radikophil. Sie können leicht am β -Kohlenstoffatom ein Radikal addieren. Die Adduktradikale reagieren dann aber nicht in der bekannten Weise durch Polymerisation, Disproportionierung oder H-Abstraktion weiter, sondern dimerisieren mit einem zweiten Adduktradikal oder fangen ein anderes Radikal ein.



Die energetische Stabilisierung von 17-51 kJ/mol, die ein Radikalzentrum durch die captodativen Substituenten erfährt, lässt sich mit Hilfe der Grenzorbitaltheorie erklären. Man setzt dabei ein solches Zentrum schrittweise aus einem einfach akzeptorsubstituierten und einem einfach donorsubstituierten Radikal zusammen. Der Energiegewinn, der damit verbunden ist, geht letztendlich sogar über die Summe der einzelnen Teilbeiträge hinaus. Für detailliertere Erklärungen sei hier auf die durch Reviews [14] erschlossene Originalliteratur verwiesen.

2.2 Photochemisch induzierte Reaktionen des 1-Acetylnaphthalins (1)

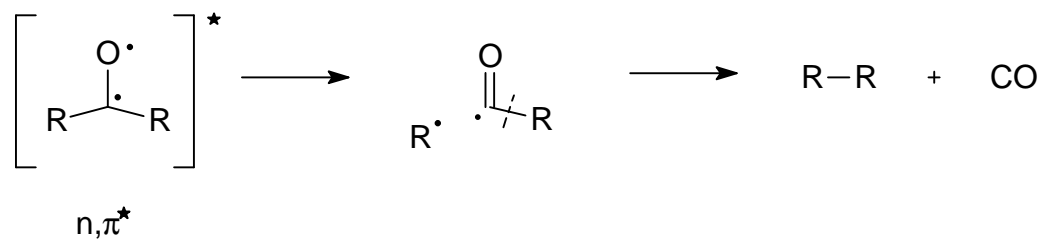
Das in dieser Arbeit viel verwendete 1-Acetylnaphthalin (**1**) gehört in die Klasse der aromatischen Ketone. Für diese ist eine n,π^* - und eine π,π^* -Anregung möglich.

2.2.1 n,π^* -Anregung bei aromatischen Ketonen

Bei einer n,π^* -Anregung sind vier verschiedene Reaktionen möglich:

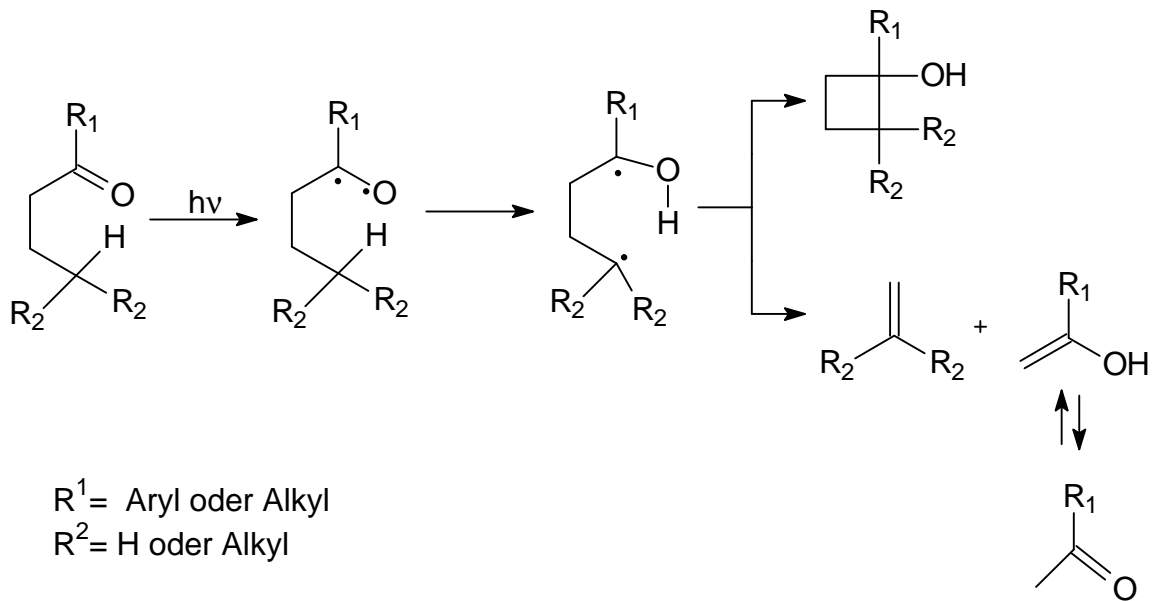
1. α -Spaltung (Norrish-Typ-I-Spaltung) [15]

Bei dieser Reaktion, die allerdings eher für Dialkylketone typisch ist, zerfällt das angeregte Keton durch Bruch der Bindung zum α -C-Atom des Alkyls in ein Alkyl- und ein Acyl-Radikal. Letzteres kann, besonders in der Gasphase, leicht CO abspalten. Das resultierende Radikal kombiniert dann mit dem noch vorliegenden Alkyl-Radikal.



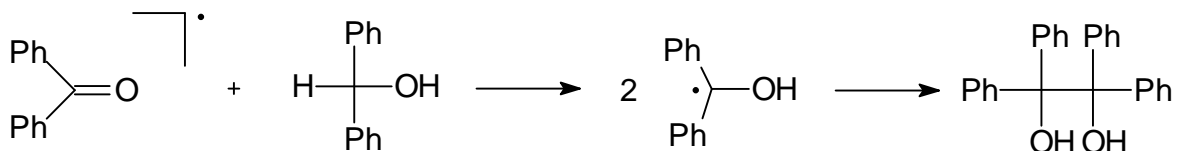
2. β -Spaltung (Norrish-Typ-II-Spaltung) und Yang-Reaktion [15]

Bei diesem Typ bildet sich durch intramolekulare Wasserstoffabstraktion, meist aus der γ -Position, ein Diradikal. Dieses ist dann zur α,β -(C-C)-Bindungsspaltung befähigt, wodurch ein Olefin und das Enol einer Carbonylverbindung entstehen. Möglich ist im Singulett-Zustand aber auch eine intramolekulare Kombination des 1,4-Biradikals, so dass ein Cyclobutanol entsteht (Yang-Reaktion).



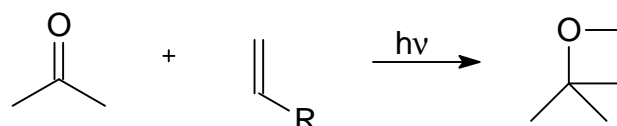
3. Photoreduktion [15]

Hierbei wird auf die angeregte Carbonylverbindung ein Wasserstoff oder nacheinander ein Elektron und ein Proton übertragen. Die α -Hydroxyalkylradikale kombinieren zu Pinakolen.



4. Paterno-Büchi-Reaktion [16,17,18]

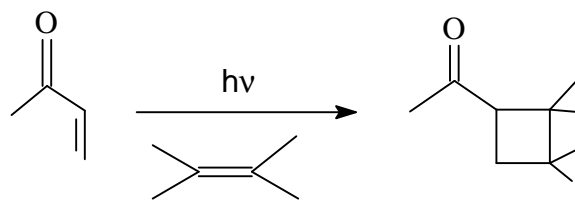
Bei diesem Reaktionstyp addiert sich im Rahmen einer Cycloaddition ein Olefin an die n, π^* -angeregte Carbonylgruppe. Es entsteht ein Oxetan.



Tatsächlich geht 1-Acetylnaphthalin (**1**) keine der genannten n, π^* -typischen Reaktionen ein.

2.2.2 π,π^* -Anregung bei aromatischen Ketonen

Denkbar ist bei Enonen und aromatischen Ketonen aber auch eine π,π^* -Anregung. Diese ist typisch für Moleküle, die ein zur Carbonylgruppe konjugiertes π -System enthalten. Dieses kann an der Anregung überwiegend beteiligt sein. In Anwesenheit von Olefinen reagieren solche Ketone dann zu Cyclobutanen ab (Enon-Photoannelierung).



Von *Turro* [15] wurden einige allgemeine Regeln für eine solche Addition von Olefinen an cyclische Enone aufgestellt:

1. Das Enon reagiert aus einem T_1 -Zustand, der n,π^* - oder π,π^* -Konfiguration haben kann.
2. Elektronenarme Olefine reagieren langsamer als elektronenreiche [19].
3. Die Addition verläuft bei elektronenreichen Olefinen regioselektiv [20].
4. Die Reaktion ist mit dem Verlust der Konfiguration des Alkens verbunden [21].

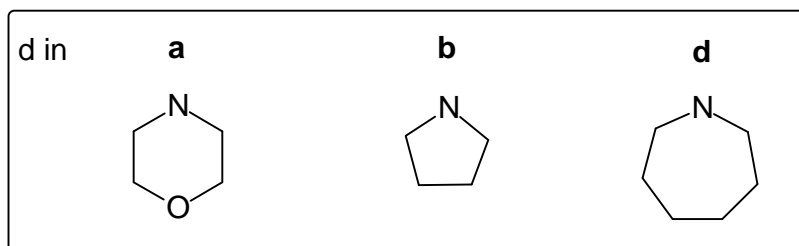
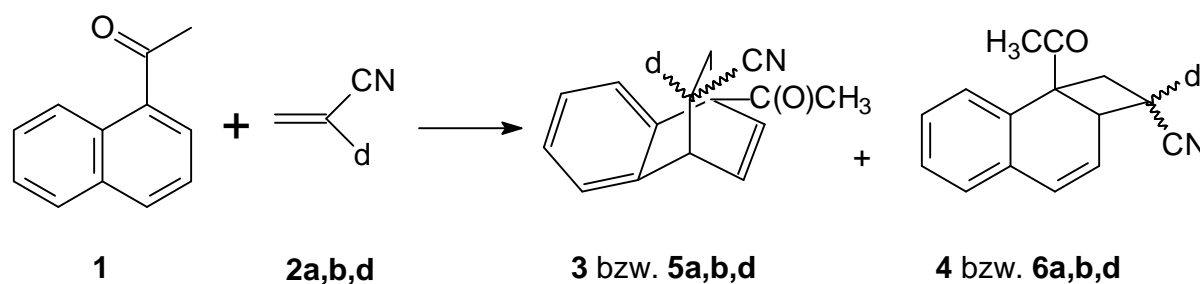
Auch das eingesetzte 1-Acetylnaphthalin (**1**) enthält das Enon-Strukturelement. Folglich sollte es vergleichbare Reaktionen eingehen und Cyclobutan-Derivate bilden können.

2.2.3 Photoreaktionen des 1- Acetylnaphthalins (**1**)

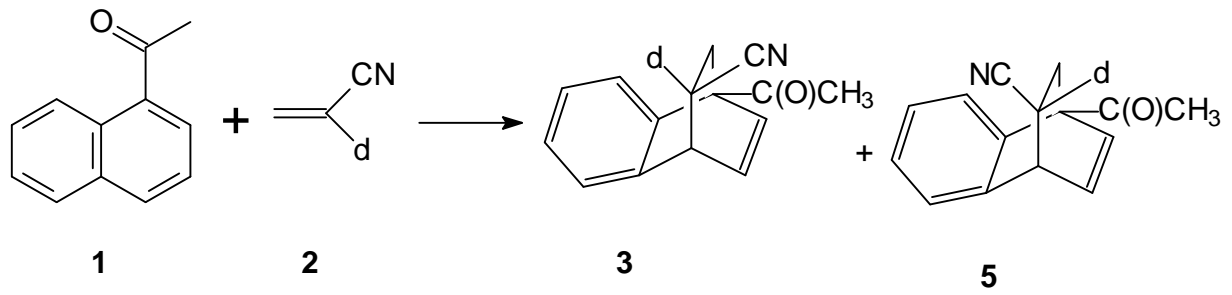
Tatsächlich sind Cyclobutanierungsprodukte aber nur in untergeordnetem Maße zu finden. Einsichtig wird dieses durch den Vergleich der Phosphoreszenzspektren und der Triplettenergien des 1-Acetylnaphthalins (**1**) mit denen der Diphenylketone, Alkyl-Phenyl-Ketone und Dialkylketone. Die Triplettenergie des 1-Acetylnaphthalins (**1**) liegt mit 236-247 kJ / mol deutlich tiefer als die Energien der übrigen genannten Ketone (293-314 kJ / mol) [22]. Das spricht für eine π,π^* -Konfiguration des untersten

angeregten Triplett-Zustands. Gestützt wird diese Annahme zusätzlich durch den Vergleich der Phosphoreszenzspektren: das des 1-Acetylnaphthalins (**1**) ähnelt im Habitus und Lage eher dem des Naphthalins als denen der oben genannten Ketone [15].

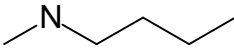
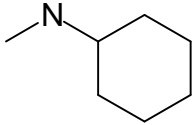
Gefunden wurden vereinzelte Cyclobutanierungsprodukte z.B. von *Döpp* und Mitarbeitern. Sie beschreiben das Auftreten von $[2\pi+2\pi]$ -Cycloadditionsprodukten in geringen Mengen bei der Belichtung von 1-Acetylnaphthalin (**1**) in Gegenwart von 2-(1-Morpholino)propennitril (**2a**) [11], 2-(1-Pyrrolidinyl)propennitril (**2b**) [12] und 2-(Hexamethylenimino)propennitril (**2d**) [13]. Hauptsächlich werden jedoch die aus einer Photo-Diels-Alder-Reaktion hervorgegangenen $[4\pi+2\pi]$ -Additionsprodukte gebildet. Dabei beobachtet man ausschließlich Kopf-Schwanz-Orientierung.



Diese Photo-Diels-Alder-Reaktion wird auch noch beim Einsatz einer Reihe von anderen c,d-Olefinen beschrieben [11,12,23,24,25]. Das Olefin wird dabei überwiegend so addiert, dass der Donor über dem verbleibenden Benzolring liegt (donor-*endo*). Das andere Isomer **5** wird nur in untergeordnetem Maße gebildet (donor-*exo*):

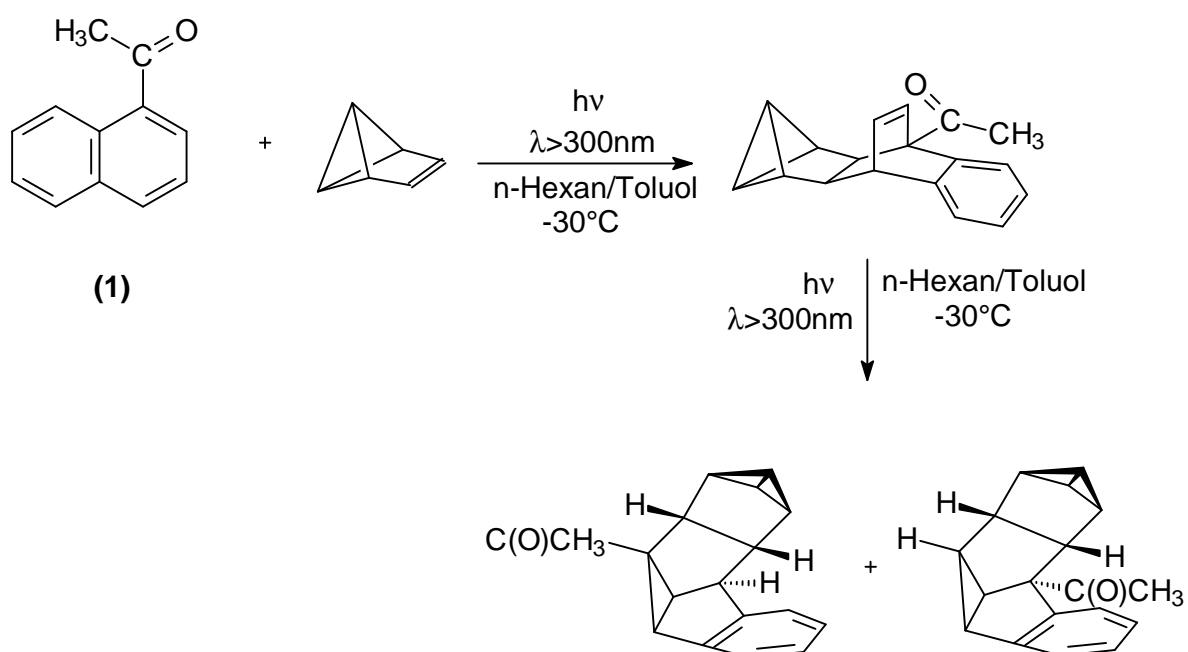


d	endo:exo	d	endo:exo
	keine Angabe [11]		89:11 [23]
	nur endo [12]		nur endo [12]
	nur endo [12]		4:1 [12] 19:1 [24]
	94:6 [23]		19:1 [23]
	94:6 [23]		19:1 [23]
	4:1 [25]		8.75:1 [24] 1.0:1.7 [25]
	nur endo [24] 1.1:1.0 [25]		1.09:1 [24] 1.0:1.6 [25]
	1.0:1.1 [24] 1.0:1.6 [25]		1.0:1.26 [24]

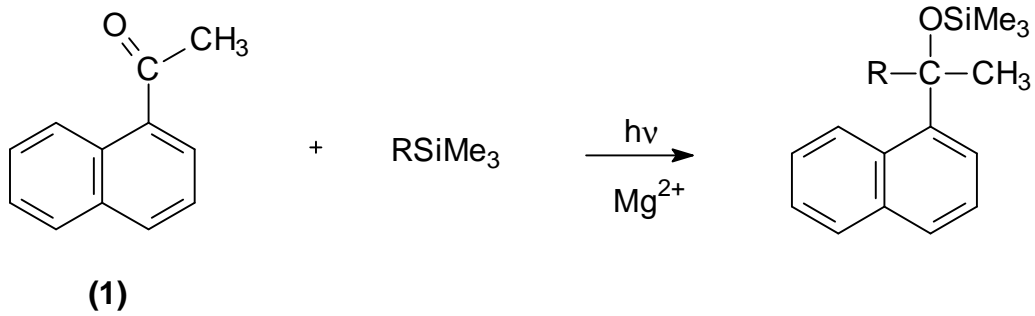
	3.75:1 [24]		1.0:1.0 [24]
---	-------------	--	--------------

2.2.4 Weitere literaturbekannte Photoreaktionen des 1-Acetylnaphthalins (1)

1989 beschreiben *Christl* und *Braun* [26] die Photoreaktion von 1-Acetylnaphthalin (**1**) mit Benzvalen. Nach der Belichtung einer Lösung dieser beiden Edukte in einem n-Hexan / Toluol-Gemisch bei -30°C konnten sie ein PhotoDiels-Alder-Produkt isolieren, das aber bei fortdauernder Belichtung durch eine Di- π -methan-Umlagerung weiterreagiert. Auf die letztgenannte Reaktion wird weiter unten noch näher eingegangen, denn auch *Memarian* [11] hatte beobachtet, dass sein 1,4-Addukt **3a** von 2-(1-Morpholino)propennitril (**2a**) an **1** dieser Isomerisierung unterlag.



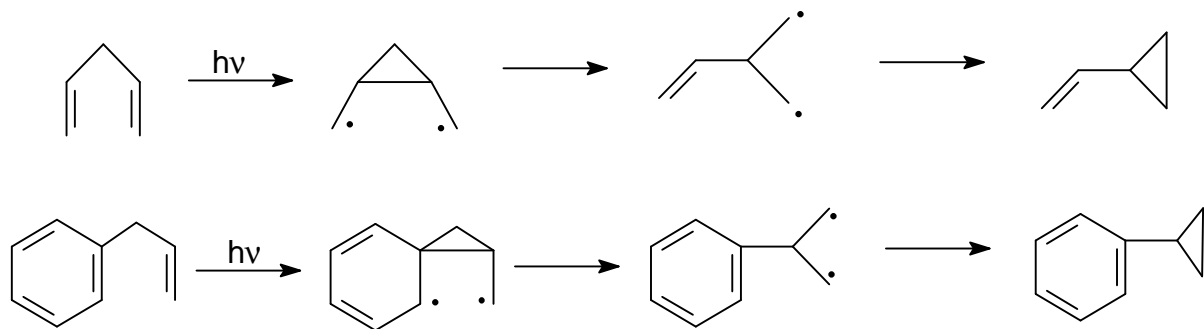
Als weitere Reaktion beschreiben *Fukuzumi* und *Okamoto* [27] 1994 eine photochemisch induzierte C-C-Verknüpfung bei Belichtung aromatischer Carbonylverbindungen, unter anderem von 1-Acetylnaphthalin (**1**) in Gegenwart von Organosilanen und Anwesenheit von Mg^{2+} -Ionen in Acetonitril als Lösungsmittel. Hier findet die Addition ausschließlich an der Carbonylgruppe statt.



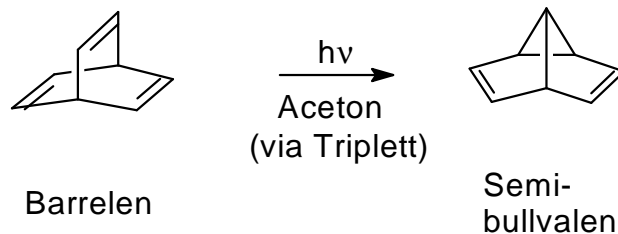
Das Mg²⁺-Ion bildet mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe einen Komplex, wodurch das Absorptionsmaximum zu höheren Wellenlängen hin verschoben wird (bathochromer Effekt). Die Komplexierung erhöht die Energie des n,π*-Zustandes relativ zum π,π*-Zustand. Beim niedrigsten angeregten Zustand handelt es sich dann um den Singulett-π,π*-Zustand des Komplexes, der nicht leicht in den Triplett-π,π*-Zustand übergeht, sondern statt dessen fluoresziert [27].

2.3 Di-π-methan-Umlagerung [28]

Bei der Di-π-methan-Umlagerung, die in den 60er Jahren von *Zimmerman* [29] entdeckt und untersucht wurde, handelt es sich um eine photochemisch induzierte Gerüstumlagerung. Möglich ist diese bei Verbindungen, die an einem sp³-hybridisierten Kohlenstoffatom zwei π-Systeme tragen. Dabei kann es sich um zwei C=C-Doppelbindungen, eine Doppelbindung und einen Aryl-Rest oder um zwei Aryl-Reste handeln. Als Endergebnis erhält man Vinyl- bzw. Aryl-Cyclopropane. Vereinfacht laufen die Umlagerungen nach dem folgenden Schema ab.



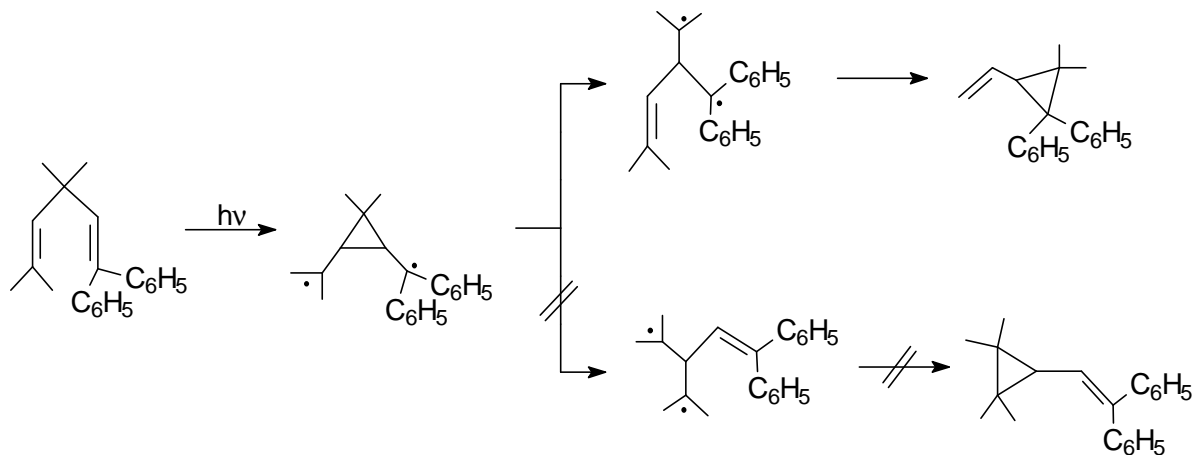
Eine Umlagerung ist auch dann möglich, wenn das benötigte Strukturelement Teil eines cyclischen Systems ist. So beobachteten *Zimmerman* und Mitarbeiter [30] 1966 die sensibilisierte Umlagerung von Barrelen in Semibullvalen.



2.3.1 Die Umlagerung acyclischer Edukte

Wie die experimentellen Ergebnisse gezeigt haben, verläuft die Umlagerung bei acyclischen Verbindungen oft über deren ersten angeregten Singulett- π, π^* -Zustand. In Gegenwart eines Sensibilisators wie Benzo- oder Acetophenon finden sich keine Umlagerungsprodukte. Als Ursache hierfür kommt die Flexibilität der Moleküle in Betracht. Durch eine Verdrillung sind sie in der Lage, ihre Triplettenergie soweit abzusenken, dass der Übergang in den Singulett-Grundzustand erleichtert wird. Ist die Flexibilität der Moleküle aber durch sperrige Substituenten beeinträchtigt, kann die Umlagerung wieder in den Vordergrund treten.

Sind die beiden Doppelbindungen unterschiedlich substituiert, können theoretisch verschiedene Umlagerungsprodukte gebildet werden, wie das folgende Beispiel [31] verdeutlicht:

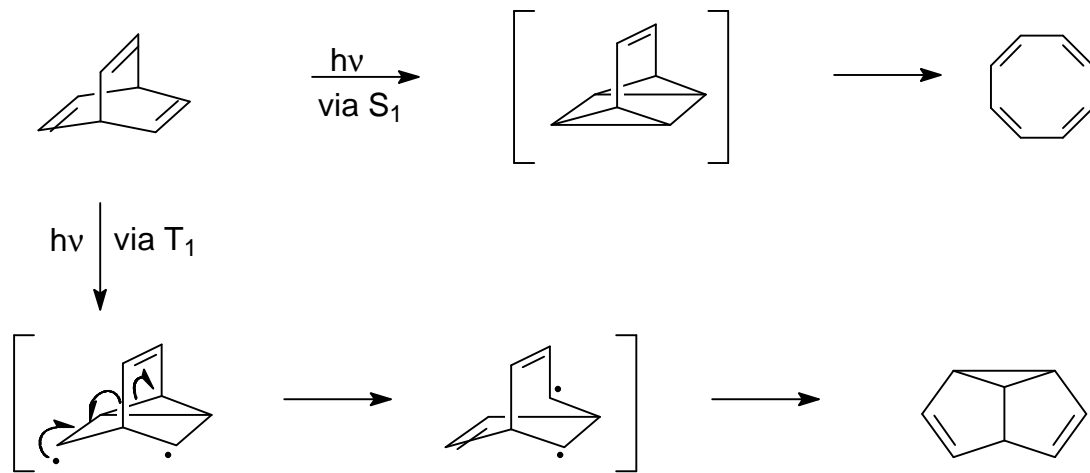


Ausschlaggebend für die Bildung eines bestimmten Produktes sind die Stabilitäten der intermediär gebildeten Diradikale. So ist der Reaktionsweg favorisiert, auf dem das sekundär gebildete Diradikal in der Lage ist, ein einzelnes Elektron zu stabilisieren. Im obigen Beispiel wird folglich das Produkt gebildet, bei dem im zweiten Diradikal ein Elektron am phenylsubstituierten Terminus durch Mesomerie stabilisiert werden kann.

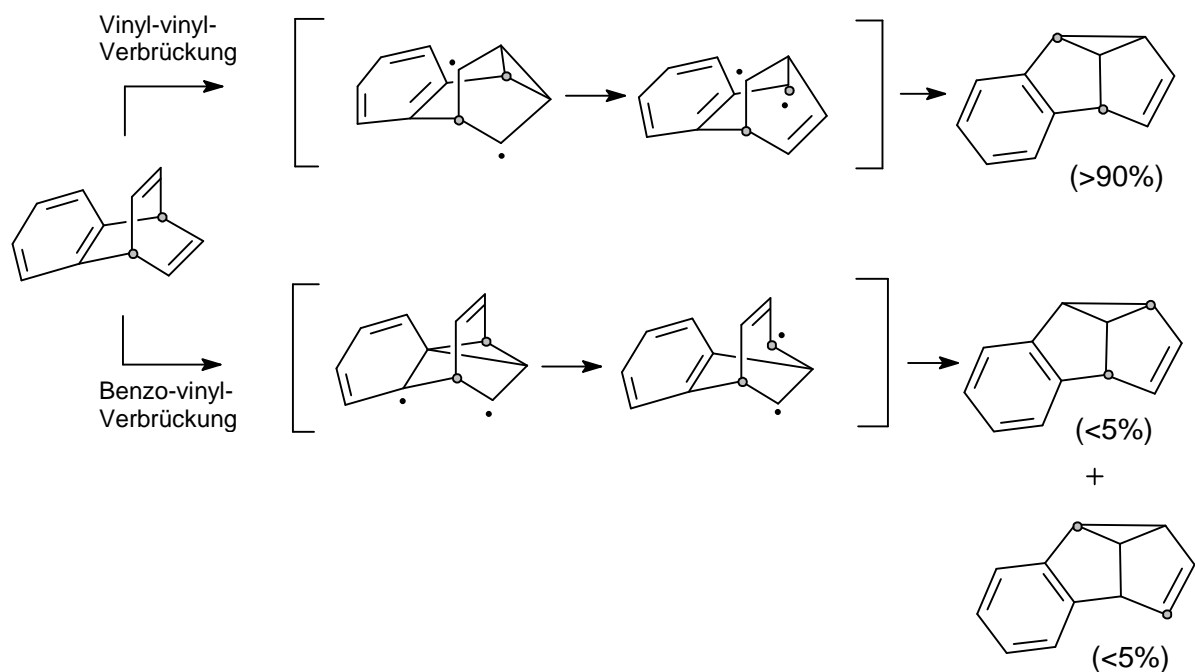
Weiteren Einfluss auf die Produktbildung haben elektronenziehende und elektronenschiebende Substituenten. Erstere findet man so im gebildeten Cyclopropan-Ring wieder. Das Kohlenstoffatom mit elektronenschiebenden Substituenten bildet erneut die Doppelbindung.

2.3.2 Die Umlagerung cyclischer Edukte

Diese Umlagerung läuft direkt oder sensibilisiert über den Triplett-Zustand ab [32]. Singulett-angeregte Moleküle liefern eher Produkte aus konkurrierenden Photoreaktionen, wie z.B. das unter 2.3 erwähnte Barrelen, das über den S_1 -Zustand Cyclooktatetraen bildet.



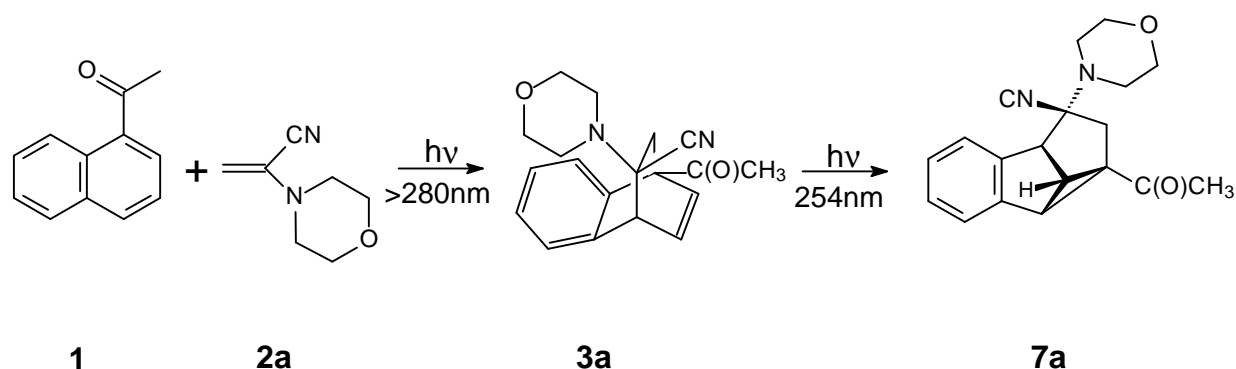
Wird nun an eine Vinylgruppe ein Benzolring annelliert, wie z.B. im Fall des Benzobarrelens, so kann die Umlagerung über zwei verschiedene Wege ablaufen [33]. Es besteht die Möglichkeit, im Primärschritt eine Bindung zwischen einer Vinyl- und einer Benzol-Doppelbindung oder zwischen den zwei Vinyl-Bindungen zu bilden. Favorisiert und durch Deuterierungsversuche bestätigt [34] ist die Umlagerung über die Verbrückung der beiden Vinyl-Bindungen. Ursache ist der Erhalt des aromatischen Systems während der gesamten Dauer der Umlagerung.



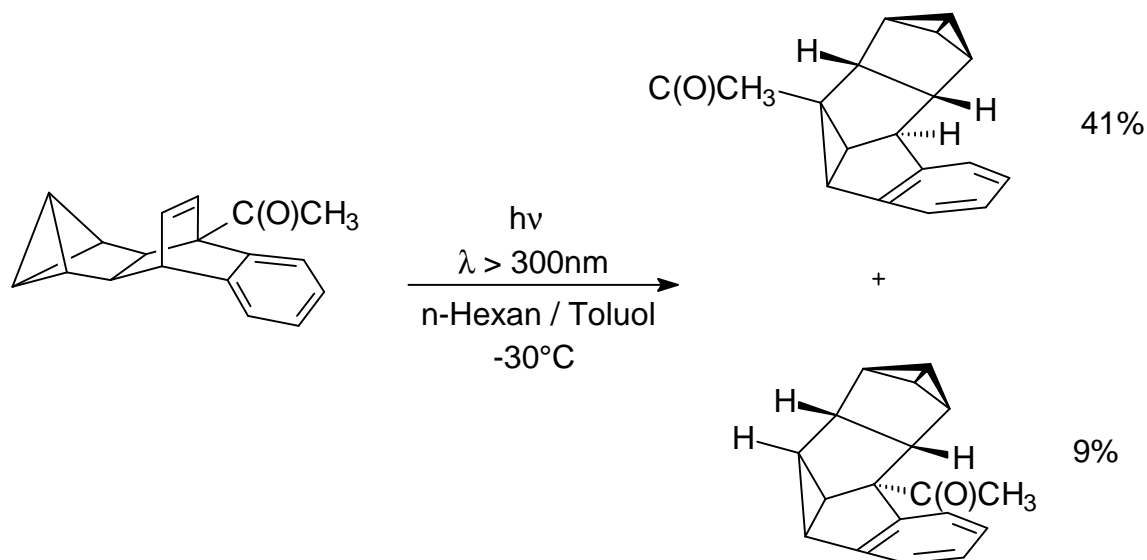
° = CH; alle anderen CD

2.3.3 Umlagerungen von Dihydrobenzobarrelenen

Memarian untersuchte 1986 in seiner Arbeit die Umlagerung von *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-morpholino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**3a**) [11]. Diese Verbindung hatte er nach der Umsetzung von 1-Acetylnaphthalin (**1**) und 2-(1-Morpholino)propennitril (**2a**) durch eine Photo-Diels-Alder-Reaktion erhalten. Sie weist eine dem Benzobarrelen ähnliche Struktur auf, die, wie auch bestätigt werden konnte, eine Di- π -methan-Umlagerung eingehen sollte.

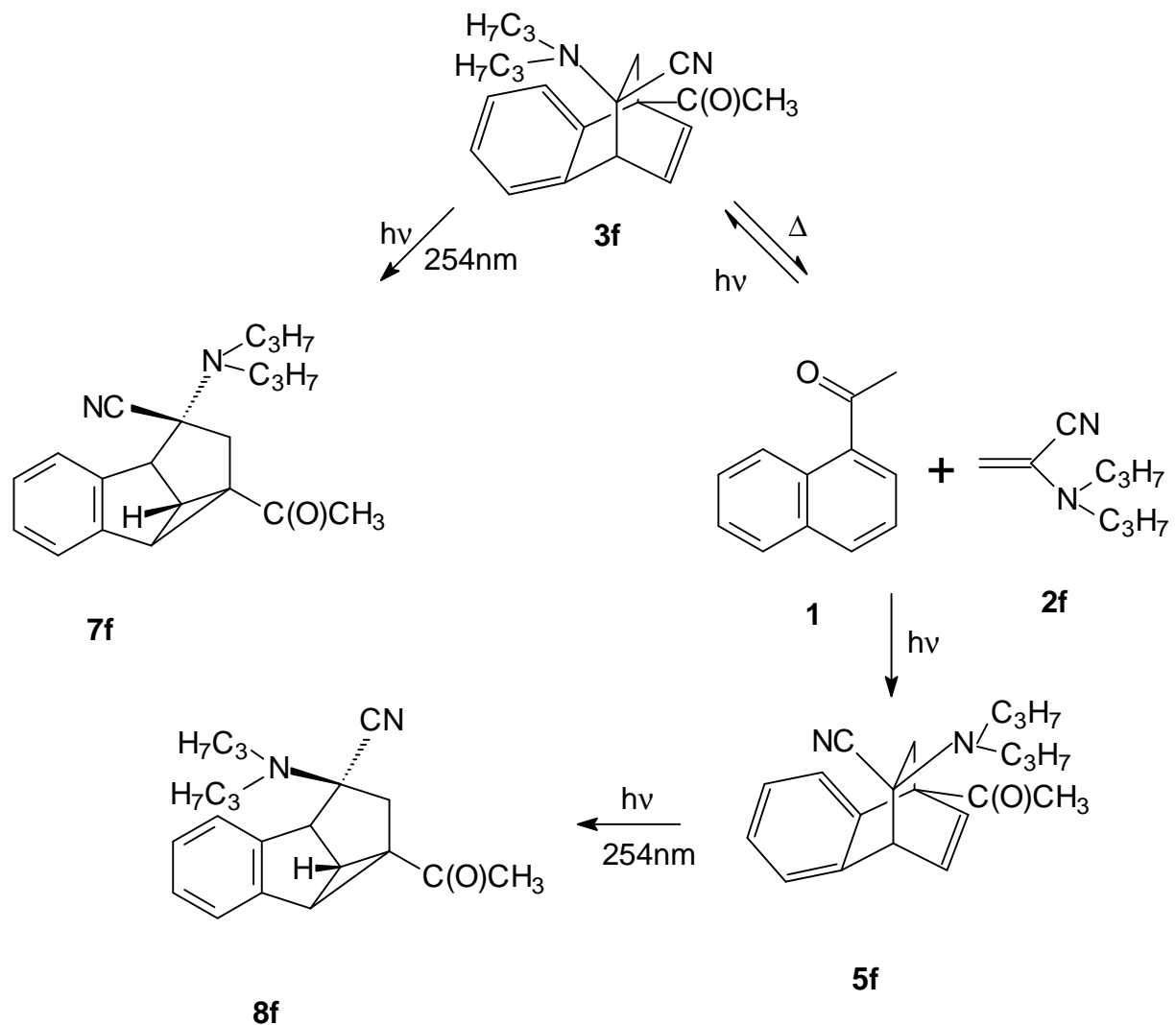


Drei Jahre später berichteten *Christl* und *Braun* [26] die Beobachtung einer Di- π -methan-Umlagerung bei der Belichtung von 1-Acetylnaphthalin (**1**) und Benzvalen (siehe Kap. 2.2.4).



Auch *Ixkes* [24] nahm 1995 das Thema noch einmal auf. Er setzte für die Umlagerung *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-dipropylamino-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**3f**) ein. Dieses unterscheidet sich nur durch den Aminsubstituenten an C-9. Während *Memarian* nur ein Produkt erhalten und isolieren konnte, verlief die

Reaktion bei *lxkes* unspezifischer. Er konnte in der Belichtungslösung neben dem Edukt **3f** und dem daraus resultierenden Umlagerungsprodukt **7f** (analog zu *Memarian*) noch die entsprechenden Epimere an C-9 bzw. C-6 sowie 1-Acetylnaphthalin (**1**) und das Olefin **2f** nachweisen.



Er erklärte diesen Verlauf mit der geringen thermischen Stabilität des Photo-Diels-Alder-Produkt **3f**. Ein Teil der Verbindung zerfällt, bevor er sich umlagern kann, in die Edukte **1** und **2f**. Edukt **1** wird dann wieder photochemisch angeregt und bildet unter anderem die Verbindung **5f**, die sich ihrerseits in Verbindung **8f** umlagert. Für denkbar hält er auch eine durch Säurespuren induzierte Epimerisierung der beiden 1,4-Addukte **3f** und **5f**.