

Darstellung und Reaktionen einiger β,γ -ungesättigter Ketone

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Duisburg-Essen
(Standort Duisburg)

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Lyudmyla Zinovyeva

aus

Severodonezk/Ukraine

Referent:	Prof. Dr. Dietrich Döpp
Korreferent:	Prof. Dr. Michael Tausch
Tag der mündlichen Prüfung:	10.09.2003

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2000 bis Juni 2003 im Fachgebiet Organische Chemie der Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg unter Anleitung von Herr Prof. Dr. D. Döpp.

1.	Einleitung	1
1.1	Interesse an β,γ -ungesättigte Ketone	1
1.2	Theoretische Interpretation der UV Spektren	1
1.2.1	Geometrische Definitionen	1
1.2.2	<i>Murrell's</i> Modell der Delokalisation der Anregung	2
1.2.3	Das Molekülorbital-Modell von <i>Labhart</i> und <i>Wagnière</i>	3
1.2.4	Die UV-Absorptionsspektren von β,γ -ungesättigten Ketonen	5
1.3	Darstellung von β,γ-ungesättigten Ketonen	6
1.3.1	Die Isomerisierung offenkettiger α,β -ungesättigter Ketone zum β,γ -ungesättigten Isomer	6
1.3.2	Dehydrierung von Homoallyl-Alkoholen	6
1.3.3	Bicyclo[2.2.2]-5-octen-2-on: Ein Beispiel für die Nutzung der <i>Nef</i> -Reaktion	7
1.4	Typische Reaktionen der β,γ-ungesättigten Ketone	7
1.4.1	Thermische Reaktionen	7
1.4.1.1	Isomerisierung zum α,β -ungesättigten Isomer	7
1.4.1.1.1	Offenkettige Systeme	7
1.4.1.1.2	Fünf- und Sechsringsysteme	8
1.4.1.1.3	Basenkatalysierte Isomerisierung	9
1.4.1.1.4	Säurekatalysierte Isomerisierung	10
1.4.1.1.5	Nucleophil-katalysierte Isomerisierung	11
1.4.1.2	Absättigung der C=C Doppelbindung	12
1.4.1.3	Die Reduktion der Carbonylgruppe mit komplexen Metallhydriden	13
1.4.2	Photochemische Umwandlungen	13
1.4.2.1	Übersicht	13

1.4.2.2	[1,3]-Acylverschiebungen	14
1.4.2.2.1	Allgemeines	14
1.4.2.2.2	Beispiele für [1,3]-Acylverschiebungen	16
1.4.2.2.2.1	2,2-Dimethyl-3-cycloheptenon	16
1.4.2.2.2.2	3,3-Dimethylbicyclo[5.1.0]oct-4-en-2-on	16
1.4.2.3	Photodecarbonylierung	17
1.4.2.3.1	Allgemeines	17
1.4.2.3.2	2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-cycloheptadienon	19
1.4.2.4	Photofragmentierung (am Beispiel von Dehydronorcampher)	21
1.4.2.5	[2+2]-Photocycloadditionen	22
1.4.2.6	<i>Cis-trans</i> -Isomerisierung um die C=C Doppelbindung und "Oxa-di- π -methan" Umlagerung	23
1.4.2.7	Der Mechanismus der Photoumlagerung von Bicyclo[2.2.2]octadienonen in Tricyclo[3.3.0.0 ^{2,8}]octen-3-one	24
2.	Aufgabestellung	28
3.	Ergebnisse und Diskussion	30
3.1	Zwei Beispiele für das thermische Verhalten zweier polycyclischer β,γ-ungesättigter Ketone	30
3.2	Umsetzung polycyclischer β,γ-ungesättigter Ketone mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin als Beispiel einer einfachen Carbonylderivatisierungs-Reaktion	31
3.2.1	Allgemeines	31
3.2.2	9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-on-dinitrophenylhydrazon (99)	32
3.2.3	7-(2,4-Dinitrophenylhydrazono)-6b,7,8,8a-tetrahydrocyclobut[a]- acenaphthylen (101)	32

3.2.4	<i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-1-[1-(2,4-Dinitrophenylhydrazono)ethyl]-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (102)	33
3.3	Umsetzung polycyclischer β,γ-ungesättigter Ketone mit Phenylmagnesiumbromid und Versuche zur thermischen und säurekatalysierten Dehydratisierung der dabei gewonnenen tertiären Alkohole	34
3.3.1	Allgemeines	34
3.3.2	Grignard-Additionen und Dehydratisierungen der tertiären Alkohole	34
3.3.2.1	Umsetzung von 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-on (103)	34
3.3.2.2	Umsetzung von 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-on (83)	36
3.3.2.3	Umsetzung von 6b,7,8,8a-Tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen-7-on (100)	38
3.3.2.4	Umsetzung von 4b,5,6,6a-Tetrahydrocyclobuta[1]phenanthren-5-on (111)	40
3.3.2.4.1	Reaktion von 9-(1-Phenylvinyl)-phenanthren (114) mit Tetracyanethylen	41
3.3.2.5	Umsetzung von 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-on (56)	42
3.4	Reduktion polycyclischer β,γ-ungesättigter Ketone mit Lithiumaluminiumhydrid und Versuche zur thermischen und säurekatalysierten Dehydratisierung der dabei gewonnenen sekundären Alkohole	43
3.4.1	Allgemeines	43

3.4.2	Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid und Dehydratisierung der Alkohole	44
3.4.2.1	Reduktion von 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-on (103)	44
3.4.2.2	Reduktion von 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-on (83)	45
3.4.2.3	Reduktion von 6b,7,8,8a-Tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen-7-on (100)	46
3.4.2.4	Reduktion von 4b,5,6,6a-Tetrahydrocyclobuta[l]phenanthren-5-on (111)	48
3.4.2.5	Reduktion der Acetylgruppe von <i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro- 1,4-ethanonaphthalin-9-on (25)	50
3.5	Versuche zu <i>Bucherer</i>-Reaktionen mit polycyclischen ungesättigten Ketonen	51
3.5.1	Allgemeines	51
3.5.2	Testreaktion: <i>Bucherer</i> -Reaktion mit 4-Phenyl-butan-2-on (135)	52
3.5.3	Umsetzung polycyclischer Ketone	53
3.6	Photolysen von <i>rel</i>-(1<i>R</i>,4<i>R</i>)-Acetyl-1,4-dihydro-1,4-ethano- naphthalin-9-on (25). Freisetzung von Keten und Isomerisierung	55
3.7	Photolysen von weiteren polycyclischen β,γ-ungesättigten Ketonen	57
3.8	''Di-π-methan'' Umlagerung von 11-Phenyl-9,10-dihydro- 9,10-ethenoanthracen (118)	59
4.	Experimenteller Teil	60
4.1	Vorbemerkungen	60
4.2	Ausgangsverbindungen	61

4.3	Darstellung weiterer Ausgangsverbindungen	63
4.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für präparative Photolysen	63
4.3.1.1	<i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,9 <i>R</i>)-1-Acetyl-9-morpholino-1,4-dihydro-1,4-ethano-naphthalin-9-carbonitril (130)	63
4.3.1.1.1	Behandlung von (130) mit wässriger gepufferter Kupfersulfat-Lösung	63
4.3.1.2	Darstellung der polycyclischen ungesättigten Ketone	64
4.3.1.2.1	6 <i>b</i> ,7,8,8 <i>a</i> -Tetrahydrocyclobut[<i>a</i>]acenaphthylen-7-on (100)	64
4.3.1.2.1.1	(<i>endo</i>)-7-Morpholino-6 <i>b</i> ,7,8,8 <i>a</i> -tetrahydrocyclobut[<i>a</i>]acenaphthylen-7-carbonitril (131)	64
4.3.1.2.1.2	Hydrolyse von (<i>endo</i>)-7-Morpholino-6 <i>b</i> ,7,8,8 <i>a</i> -tetrahydrocyclobut[<i>a</i>]acenaphthylen-7-carbonitril (131)	65
4.3.1.2.2	4 <i>b</i> ,5,6,6 <i>a</i> -Tetrahydrocyclobuta[1]phenanthren-5-on (111)	65
4.3.1.2.3	1,2,2 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -Tetrahydrocyclobuta[<i>a</i>]naphthalin-1-on (103) und 1,2,2 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -Tetrahydrocyclobuta[<i>a</i>]naphthalin-2-on (83)	66
4.3.1.2.4	9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-on (56)	67
4.3.1.2.5	Hydrierung des 1,4-Diketons (25)	68
4.3.1.2.6	Hydrierung von Perinaphthenon (132) zu 2,3-Dihydrophenalenon (133)	68
4.4	Reaktionen der polycyclischen ungesättigten Ketone und der aus ihnen gewonnenen sekundären und tertiären Alkohole	69
4.4.1	<i>Bucherer</i>-Reaktionen mit polycyclischen ungesättigten Ketonen	69
4.4.1.1	Testreaktion: Darstellung von 5-Methyl-5-(2-phenylethyl)-imidazolidin-2,4-dion (136)	69
4.4.1.2	Testreaktion: Darstellung von 2-Amino-2-methyl-4-phenylbutansäure (137)	70
4.4.1.3	Versuchte Umsetzung von 1-Acenaphthenon (134)	70

4.4.1.4	Umsetzung des 1,4-Diketons (25)	70
4.4.1.5	Versuchte Umsetzung von 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-on (56)	71
4.4.1.6	Versuchte Umsetzung von Perinaphthenon (132)	71
4.4.1.7	Umsetzung von 2,3-Dihydrophenalenon (133)	72
4.4.1.8	Umsetzung von 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-on (103)	72
4.4.1.9	Umsetzung von 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-on (83)	72
4.4.2	Umsetzungen mit Phenylmagnesiumbromid	73
4.4.2.1	1-Phenyl-1,2,2a,8b-tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-ol (104)	73
4.4.2.2	2-Phenyl-1,2,2a,8b-tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-ol (106)	74
4.4.2.3	7-Phenyl-6b,7,8,8a-tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen-7-ol (108)	74
4.4.2.4	5-Phenyl-4b,5,6,6a-tetrahydrocyclobuta[l]phenanthren-5-ol (112)	75
4.4.2.5	11-Phenyl-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-ol (117)	76
4.4.3	Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid	77
4.4.3.1	1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-ol (119, 120)	77
4.4.3.2	1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-ol (121)	78
4.4.3.3	6b,7,8,8a-Tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen-7-ol (122)	79
4.4.3.4	4b,5,6,6a-Tetrahydrocyclobuta[l]phenanthren-5-ol (124, 125)	80
4.4.3.5	1-(1'-Hydroxyethyl)-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (127)	81
4.4.4	Versuche zur Dehydratisierung der Alkohole 104, 106, 108, 112, 117	82
4.4.4.1	1-(1-Naphthyl)-1-phenylethylen (105)	82
4.4.4.2	2-(1,4-Dihydronaphthalin-1-yl)-1-phenylethanon (107)	83

4.4.4.3	7-Phenyl-6b,8a-dihydrocyclobut[a]acenaphthylen (110)	84
4.4.4.4	9-(1-Phenylvinyl)-phenanthren (114)	84
4.4.4.4.1	Reaktion von 9-(1-Phenylvinyl)-phenanthren (114) mit Tetracyanethylen	85
4.4.4.5	11-Phenyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen (118)	86
4.4.5	Charakterisierung der Dehydratisierungsprodukte der Alkohole 121, 122, 124	86
4.4.5.1	Versuch zur Dehydratisierung von <i>endo</i> -1,2,2a,8b-Tetrahydro- cyclobuta[a]naphthalin-2-ol (121)	86
4.4.5.2	Versuch zur Dehydratisierung von <i>endo</i> -6b,7,8,8a-Tetrahydro- cyclobut[a]acenaphthylen-7-ol (122)	87
4.4.5.3	Versuch zur Dehydratisierung von <i>endo</i> -4b,5,6,6a-Tetrahydro- cyclobuta[l]phenanthren-5-ol (124)	87
4.4.6	Darstellung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen	88
4.4.6.1	9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-on-dinitrophenylhydrazon (99)	88
4.4.6.2	7-(2,4-Dinitrophenylhydrazono)-6b,7,8,8a-tetrahydrocyclobut[a]- acenaphthylen (101)	88
4.4.6.3	<i>rel</i> (1 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-1-[1-(2,4-Dinitrophenylhydrazono)ethyl]-1,4-dihydro- 1,4-ethanonaphthalin-9-on (102)	89
4.4.7	Thermisches Verhalten polycyclischer ungesättigter Ketone	90
4.4.7.1	Abspaltung von Keten in der Schmelze aus 1,2,2a,8b-Tetrahydro- cyclobuta[a]naphthalin-2-on (83)	90
4.4.7.2	Abspaltung von Keten in der Schmelze aus 9,10-Dihydro- 9,10-ethanoanthracen-11-on (56)	91

4.4.8	Photochemisches Verhalten polycyclischer ungesättigter Ketone	91
4.4.8.1	Photolysen von <i>rel</i> -(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-1-Acetyl-1,4-dihydro-1,4-ethano- naphthalin-9-on (25)	91
4.4.8.1.1	Allgemeine Arbeitsweise	91
4.4.8.1.2	8b-Acetyl-1,2,2a,8b-tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-on (140)	93
4.4.8.2	Photolysen anderer polycyclischer ungesättigter Ketone	93
4.4.8.2.1	Allgemeine Arbeitsweise	93
4.4.8.3	Untersuchung des photochemischen Verhaltens von 11-Phenyl- 9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen (118)	95
4.4.8.3.1	1-Phenyldibenzotricyclo[3.3.0.0 ^{2,8}]octa-3,6-dien (142)	95
5.	Zusammenfassung	97
6.	Literaturverzeichnis	100

1. Einleitung

1.1 Interesse an β,γ -ungesättigte Ketone

β,γ -Ungesättigte Ketone sind eine besondere Klasse von Ketonen mit interessanten Eigenschaften. Ihre Darstellung wird in Abschnitt 1.3 behandelt. Die Photochemie der β,γ -ungesättigten Ketone hat sich seit etwa 1960 entwickelt. An β,γ -ungesättigten Ketonen ist von Interesse, dass der Alken- und der Carbonylchromophor durch ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom getrennt sind. Deswegen können die Photoreaktionen β,γ -ungesättigter Carbonylverbindungen an der C=C und der C=O Doppelbindung stattfinden. Theoretische Behandlungen sind zuerst von *Labhart* und *Wagnière*¹⁾ sowie von *Cookson* und *Wariyar*²⁾ entwickelt worden. Diese theoretischen Behandlungen helfen die erhöhten Absorptionen als "charge-transfer" Übergänge zwischen den individuellen Chromophoren zu verstehen und Orbitalwechselwirkung erklärt werden, ebenso die Reaktionen aus dem angeregten Zustand.

1.2 Theoretische Interpretation der UV Spektren

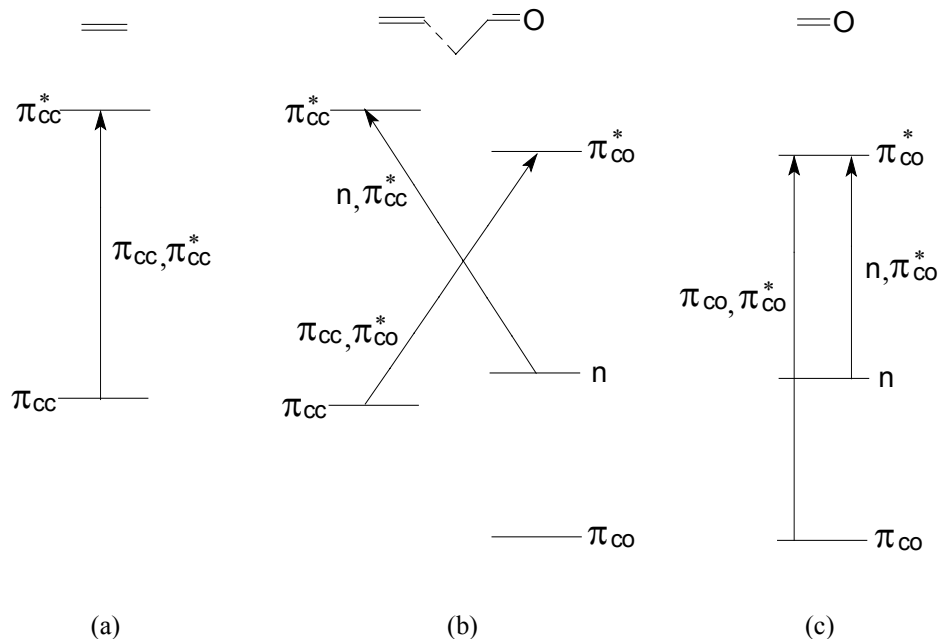
1.2.1 Geometrische Definitionen

Die folgenden geometrischen Definitionen wurden eingeführt, um die Diskussion der Abhängigkeit der Orbitalwechselwirkung von der Geometrie der β,γ -ungesättigten Ketone zu zeigen. Diese Konventionen waren von *Hoffmann* und Mitarbeitern in ihren theoretischen Untersuchungen von α -Aminoketonen³⁾, in denen die Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff mit dem Carbonyl- π -Orbital betrachtet wurde, übernommen worden. Für β,γ -ungesättigte Ketone wurden die Winkel ϕ und θ definiert. Der Winkel ϕ ist der Diederwinkel zwischen der C=O Bindung und α,β -Bindung, während der Winkel θ der Diederwinkel zwischen der Bindung α zur Carbonylgruppe und dem π -Orbital der C=C Doppelbindung ist. Für $\theta = 0^\circ$ sind in β,γ -ungesättigten Ketonen die π -Bindung der C=C Doppelbindung und die α -Bindung ekliptisch angeordnet.



1.2.2 Murrell's Modell der Delokalisation der Anregung

Murrell's Modell⁴⁾ der Delokalisation der Anregung erleichtert den Vergleich der Elektronenübergänge in β,γ -ungesättigten Ketonen mit isolierten Alken- und Carbonylgruppen. Es handelt sich bei der C=C Doppelbindung und bei der Carbonylgruppe um einen π,π^* Übergang, bei der Carbonylgruppe ist zusätzlich ein n,π^* Übergang möglich. Im zusammengesetzten Molekül können zusätzlich n,π^*_{CC} und π_{CC},π^*_{CO} Übergänge stattfinden, wie im nachfolgenden Diagramm (Schema 1) gezeigt wird.



Schema 1: Murrell's Modell der Delokalisation der Anregung der Elektronen-Übergänge in β,γ -ungesättigten Ketonen. (a) und (c): Lokalisierte Übergänge der C=C und C=O Gruppe, (b): Zusätzlich mögliche n,π^*_{CC} und π_{CC},π^*_{CO} Übergänge

Murrell's Erklärung des verstärkten n,π^* Übergangs kann wie folgt zusammengefasst werden: Eine direkte Orbitalwechselwirkung des n,π^*_{CO} mit dem π_{CC},π^*_{CC} Übergang führt nur zu geringer Verstärkung des n,π^*_{CO} Übergangs, weil der n,π^*_{CO} Übergang verboten und der

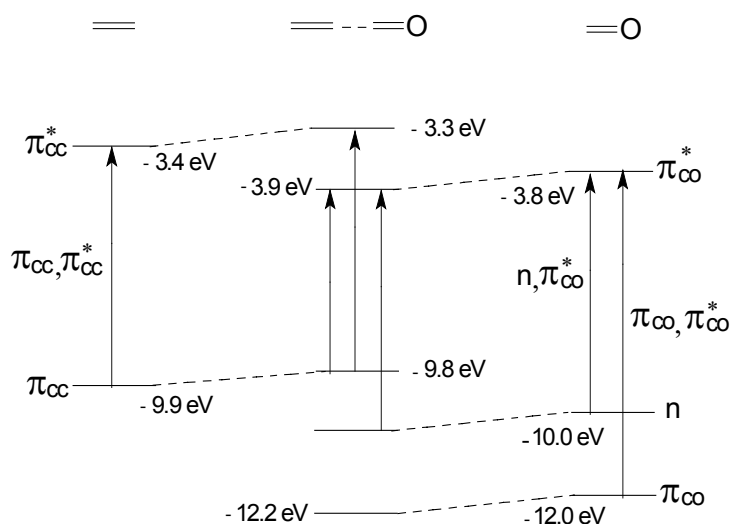
Energieunterschied groß ist ($\Delta E_{\pi_{CC},\pi^*_{CC}} \approx 6\text{eV}$, $\Delta E_{n,\pi^*_{CO}} \approx 4\text{eV}$). Eine Verstärkung wird resultieren, wenn der n,π^*_{CO} Übergang mit einem zweiten intensiven Übergang, der entweder das n- oder das π^*_{CO} Orbital betrifft, in Wechselwirkung tritt und aus diesem Übergang Energie entnimmt. So kann der n,π^*_{CO} Übergang durch Orbitalwechselwirkung mit dem π_{CC},π^*_{CO} oder dem n,π^*_{CC} Übergang verstärkt werden. Das Ausmaß der Wechselwirkung des π_{CC},π^*_{CO} Überganges mit dem n,π^*_{CO} Übergang wird von dem Ausmaß der Überlappung des π_{CC} und des n-Orbitals abhängen, während die Wechselwirkung der n,π^*_{CC} und n,π^*_{CO} Übergänge von der Überlappung der π^*_{CC} und π^*_{CO} Orbitale abhängt. Die Intensitäten solcher Übergänge hängen von dem Ausmaß der Überlappung der Donor- und Akzeptororbitale ab. Nach *Murrell's* Modell⁴⁾ wurde 2-Norbornenon analysiert, wo die Überlappung des π_{CC} Orbitals mit dem π^*_{CO} Orbital viel größer ist als die Überlappung des n-Orbitals mit dem π^*_{CC} Orbital. Für β,γ -ungesättigte Ketone, die eine Geometrie wie die des 2-Norbornenons besitzen, sollte ein starker π_{CC},π^*_{CO} "charge-transfer" Übergang beobachtet und der n,π^*_{CO} Übergang verstärkt werden, wenn es auch zu einer Überlappung des n-Orbitals mit dem π_{CC} Orbital kommt. Im Bezug auf die Geometriedefinition (s. oben) hat 2-Norbornenon ungefähr $\phi = 110^\circ$, $\theta = 200^\circ$ Geometrie. Nach dem Delokalisations-Anregungs-Modell handelt es sich bei der n,π_{CC}^* Wechselwirkung um eine "through-bond" Wechselwirkung. So sollte maximale Verstärkung in β,γ -ungesättigten Ketonen mit $\phi = 90^\circ$ oder 270° und $\theta = 0^\circ$ oder 180° vorkommen. Die Musterverbindung 2-Norbornenon hat fast ideale Geometrie ($\phi = 110^\circ$, $\theta = 200^\circ$) sowohl für einen "charge-transfer" und als auch für einen intensitätserhöhten n,π^*_{CO} Übergang⁴⁾.

1.2.3 Das Molekülorbital-Modell von *Labhart* und *Wagnière*

Labhart und *Wagnière*¹⁾ berechneten die Übergangsenergie und Intensitäten, die sich aus der Kombination des π Orbitals einer isolierten C=C Doppelbindung mit den π und n-Orbitalen einer Carbonylgruppe ergeben würden. Sie haben mit der Orbitalenergie begonnen und berechneten die verschiedenartige Übergangs-Energien und Intensitäten als eine Funktion der Überlappung von zwei Fragmenten und suchten eine Erklärung für eine neue Absorptionsbande um $\lambda = 220\text{ nm}$ und die Verstärkung der n,π^*_{CC} Absorption in einem β,γ -ungesättigten Keton. Die Orbitalenergien wurden aus den Ionisationspotential und Übergangs-Energien (Ein-Elektronen-Modell) ermittelt, und die Molekülorbitale wurden aus

der Wechselwirkung dieser Orbitale formuliert. Dabei wurde angenommen, daß die Wechselwirkung proportional zur Überlappung ist. Je stärker das π -System der C=C Doppelbindung und der Carbonylgruppe überlappen, desto intensiver ist der "charge-transfer" Übergang zwischen den π -Orbital der C=C Doppelbindung und dem Carbonyl- π^* -Orbital, und dieser wird damit zu größeren Wellenlängen verschoben. Das β,γ -System wird daher wie ein gestrecktes α,β -ungesättigtes Keton behandelt, die Erklärung für die "charge-transfer Bande" ist ähnlich wie bei *Murrell*.

Labhart und *Wagnière*¹⁾ schlugen vor, dass die Verstärkung des n,π^* Übergangs infolge der Überlappung des n-Orbitals am Sauerstoff mit dem Basis-p-Orbitalen der C=C Doppelbindung entsteht. Da π_{CC} und n-Orbital ähnliche Energie vor der Wechselwirkung haben, kombinieren sie, wodurch das Symmetrieverbot des n,π^* Übergangs aufgehoben wird. Die in *Schema 2* gezeigten Energieniveaus wurden für ein Bicyclo[2.2.2]octenon berechnet.



Schema 2: Das Molekülorbital-Modell der Elektronen-Übergänge der β,γ -ungesättigten Ketone von Labhart-Wagnière

Für dieses Modell sind die berechneten Übergänge: a) π_{CC},π^*_{CO} "charge-transfer" Übergang bei $\lambda = 210$ nm mit $f = 1.50$; b) π_{CC},π^*_{CC} Übergang bei $\lambda = 192$ nm mit $f = 2.29$; c) n,π^*_{CO} Übergang bei $\lambda = 275$ nm mit $f = 0$. Der n,π^*_{CO} Übergang wird ein Übergang aus einer Kombination eines n-Orbitals mit dem π_{CC} Orbital in das Kombinationsorbital aus π^*_{CO} Orbital und π^*_{CC} Orbital. Die beteiligten Orbitale sind nicht orthogonal und deshalb wird diesem Übergang (berechnet zu ungefähr 0.01 eines erlaubten Überganges, für Octenon) eine gewisse Wahrscheinlichkeit zuerkannt. Die auf *Labhart's* oder *Murrell's* Modell gegründeten Voraussagen sind fast identisch. Für die geometrische Definition soll der "charge-transfer"

Übergang mit $\sin \phi$ und $\cos \theta$ variieren. Wenn die n, π_{CC}^* Wechselwirkung nur vom "through-space" Typ wäre, würde sich ein Maximum für die Geometrien mit $\phi = 0^\circ$ und $\theta = 0^\circ$ oder 180° ergeben und sie würde schnell wegfallen, wenn ϕ geändert würde. Jedoch für eine "through-bond" Wechselwirkung^{3,5)}, die die α, σ -Bindung zur Carbonylgruppe betrifft, würde nur eine Abhängigkeit von $|\cos \theta|$ beobachtet werden.

Zusammengefasst heißt dies, dass diese Wechselwirkung zwischen C=C Doppelbindung und Carbonylchromophor keineswegs auf β, γ -ungesättigte Verbindungen beschränkt ist, aber mit zunehmender Trennung der Chromophore werden die geometrischen Voraussetzungen für die "through-space" und "through-bond" Wechselwirkung deutlich anspruchsvoller.

1.2.4 Die UV-Absorptionsspektren von β, γ -ungesättigten Ketonen

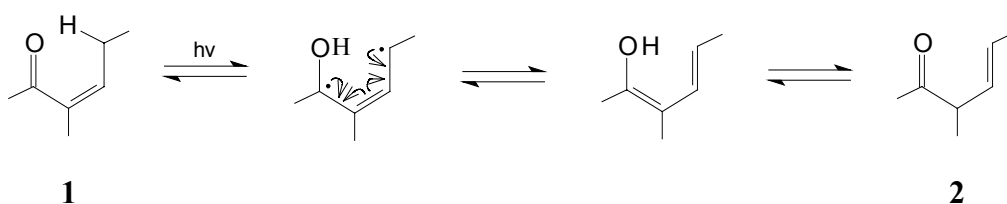
Schon 1956 wurde darauf hingewiesen, dass die UV-Absorptionsspektren von β, γ -ungesättigten Ketonen folgende Eigenschaften zeigen^{2,6)}: *Cookson* und *Wariyar*²⁾ hatten festgestellt, dass in den β, γ -konjugierten Ketonen, bei denen die Kopplung zwischen der C=C Doppelbindung und der Carbonylgruppe wesentlich schwächer ist als im Fall der α, β -ungesättigten Ketone, die langwelligste Bande gegenüber unkonjugierten und α, β -ungesättigten Ketonen verstärkt und die Intensität der n, π^* -Bande immer groß ist, wenn die C=C Doppelbindung und Carbonylgruppe nicht koplanar sind.

Beispiele für UV Spektren β, γ -ungesättigter Ketone finden sich bei *Labhart* und *Wagnière*¹⁾, im Vergleich mit dem UV Spektrum des Acetons und des α, β -ungesättigten Cholest-4-en-3-on. Man erkennt eine Intensitätserhöhung im Bereich der n, π^* Absorption sowie zusätzliche Maxima bzw. Schultern zwischen 200 und 250 nm.

1.3 Darstellung von β,γ -ungesättigten Ketonen

1.3.1 Die Isomerisierung offenkettiger α,β -ungesättigter Ketone zum β,γ -ungesättigten Isomer

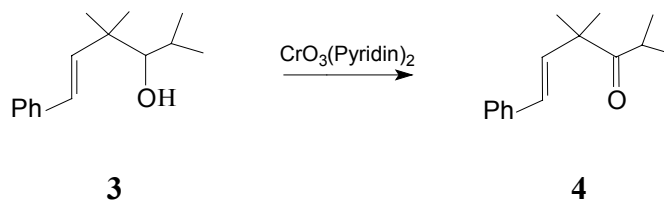
Das Studium der Photochemie von 1,3-Dienen und ihnen analogen α,β -ungesättigten Ketonen erlaubt den Vergleich beider Chromophore^{7,8)}. Offenkettige α,β -ungesättigte Ketone mit Substituenten am β -Kohlenstoffatom neigen zur *cis-trans*-Isomerisierung über den niedrigsten Triplettzustand neben einer langsamen Isomerisierung zum β,γ -ungesättigten Isomer über den niedrigsten angeregten Singulettzustand. Die Isomerisierung zum nicht-konjugierten Isomer kommt durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms von C_γ zustande, wobei ein Dienol resultiert, das entweder zur Ausgangscarbonylverbindung **1** oder zum nicht-konjugierten Isomer **2** abreagiert.



Die Reaktion ist von theoretischen und präparativen Interesse und als ein einfaches Verfahren für die Umwandlung von konjugierten Enonen in ihre thermodynamisch weniger stabilen β,γ -ungesättigten Isomere zu gebrauchen.

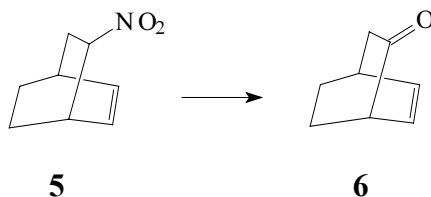
1.3.2 Dehydrierung von Homoallyl-Alkoholen

Die häufige Verwendung von säurelabilen Schutzgruppen in der organischen Synthese macht Dipyridinchrom(VI)oxid in Pyridin zum nützlichen Reagenz für zahlreiche Umwandlungen eines sekundären Alkohols in ein Keton. Die Ausbeuten der Ketone sind normalerweise befriedigend, aber die Dehydrierung selbst und die Isolierung der Produkte aus Pyridin sind schwierig. Zur Verbesserung des Dehydrierungsprozesses wurden Lösemittel gesucht, in denen die Chromatesterbildung und der anschließende Zerfall erleichtert sind und aus denen die Produkte sogleich isoliert werden können⁹⁾.



1.3.3 Bicyclo[2.2.2]-5-octen-2-on: Ein Beispiel für die Nutzung der *Nef*-Reaktion

Mit der *Nef*-Reaktion¹⁰⁾ können primäre und sekundäre aliphatische Nitroverbindungen zu den entsprechenden Aldehyden und Ketonen umgesetzt werden. Das Produkt **5** der Cycloaddition von Cyclohexadien an Nitroethylen kann mit einer Ausbeute von 33% synthetisiert werden, seine Konversion zu **6** durch die *Nef*-Reaktion ist beschrieben¹¹⁾. Der rasche Eintrag des Natriumsalzes von **5** in verdünnte Säure gab das Keton **6** mit einer Ausbeute von 68%.



1.4 Typische Reaktionen der β,γ -ungesättigten Ketone

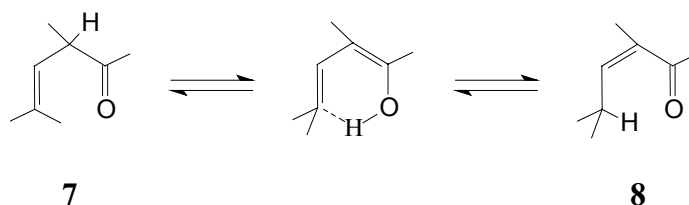
1.4.1 Thermische Reaktionen

1.4.1.1 Isomerisierung zum α,β -ungesättigten Isomer

1.4.1.1.1 Offenkettige Systeme

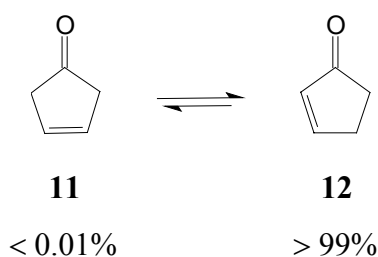
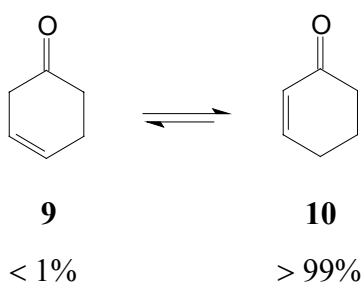
Die Isomerisierung von β,γ -ungesättigten Ketonen **7** zu α,β -ungesättigten Ketonen **8** kann als ein Beispiel einer formalen (vermutlich nicht konzertierten) [1,3]-Wasserstoffverschiebung betrachtet werden. Diese Reaktion unterscheidet sich von anderen Beispielen von Wasserstoffverschiebungen wie in der Keto/Enol-Tautomerie oder Imin/Enamin-Tautomerie

durch eine Wasserstoffverschiebung zwischen zwei Kohlenstoffatomen anstatt zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Heteroatom. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite des α,β -ungesättigten Isomers **8** ^{12,13,14} .



1.4.1.1.2 Fünf- und Sechsringsysteme

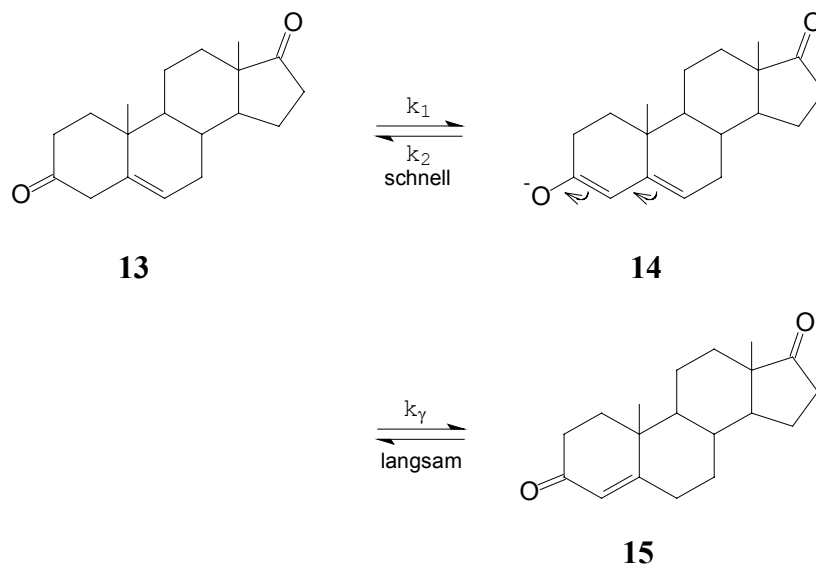
Die Gleichgewichtskonstanten für Isomerisierung von 3-Cyclohexenon (**9**) und 3-Cyclopentenon (**11**) zeigen, dass diese Gleichgewichte weit auf der Seite des konjugierten Isomers liegen: Weniger als 1% der Mischung ist der Anteil des Cyclohexenons **9** als nicht-konjugiertem Isomer ^{15,16}, und 0.01% der Gleichgewichtsmischung der Cyclopentenone sind 3-Cyclopentenon (**11**) ¹⁶. Im Fall der cyclischen Ketone gibt es keine Destabilisierung wegen sterischer Behinderung im konjugierten Isomer. Außerdem bringt die Konjugation der acyclischen β,γ -ungesättigten Ketone einen Entropieverlust aufgrund der Verringerung der freien Rotation der Bindung zwischen Carbonylgruppe und C=C Doppelbindung.



Whalen und Mitarbeiter¹⁶⁾ haben die Variation der Gleichgewichtskonstanten für Cyclopentenon und Cyclohexenon mit einem Unterschied in der Planarität der konjugierten Isomeren erklärt. Das planarere 2-Cyclopentenon (**12**) erlaubt eine bessere Überlappung des π -Orbitals der C=C Doppelbindung mit dem π -Orbital der Carbonylgruppe. Eine geringfügige Wellung des Cyclohexenons bewirkt eine Torsion der Bindung zwischen Carbonylgruppe und C=C Doppelbindung und läuft auf verringerte Konjugation hinaus.

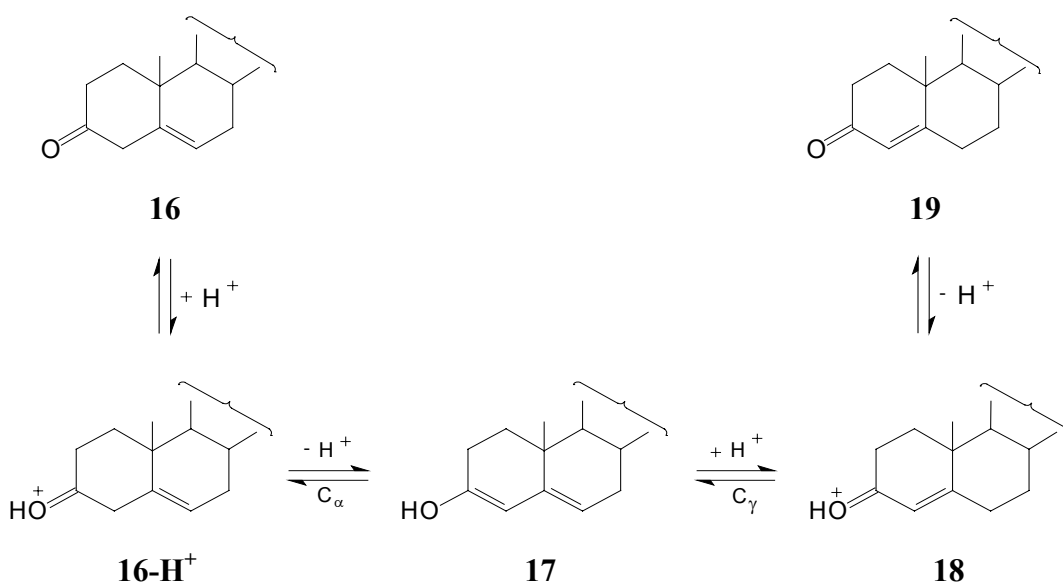
1.4.1.1.3 Basenkatalysierte Isomerisierung

Der Mechanismus für die Interkonversion der β,γ - und α,β -ungesättigten Ketone in Gegenwart von Base beginnt mit der Abstraktion eines Protons von C_α des β,γ -ungesättigten Ketons, wobei ein Dienolation resultiert, das an C_γ protoniert wird. 1962 haben Ringold und Malhotra¹⁷⁾ gezeigt, dass die Dienolationen von 3-Oxo- Δ^4 -steroiden mit Kalium- *t*-Butoxid in *t*-Butanol freigesetzt werden können. Die Protonierung des Dienolations durch Essigsäure erzeugt das β,γ -ungesättigte Isomer. Diese kinetisch kontrollierte Protonierung des Dienolations erfolgt also an C_α . Somit muß in der Richtung zum thermodynamisch stabileren Produkt (Isomerisierung des β,γ - zum α,β -ungesättigten Keton), die Reaktion durch geschwindigkeitsbestimmende Protonierung des Dienolations stattfinden, das sich in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht mit der nicht-konjugierten Ausgangscarbonylverbindung befindet. Später untersuchten Jones und Wigfield¹⁸⁾ die basenkatalysierte Isomerisierung von **13** in wässriger Lösung. Sie fanden eine lineare Abhängigkeit von der OH^- Konzentration im Bereich von pH = 10,6-11,7. Bei der Untersuchung des kinetischen Isotopeneffektes mit 4,4-dideuteromarkiertem **13** fanden sie einen gekrümmten Verlauf *pseudo*-1. Ordnung für den Austausch von D gegen H an C_4 in Konkurrenz zur Isomerisierung.



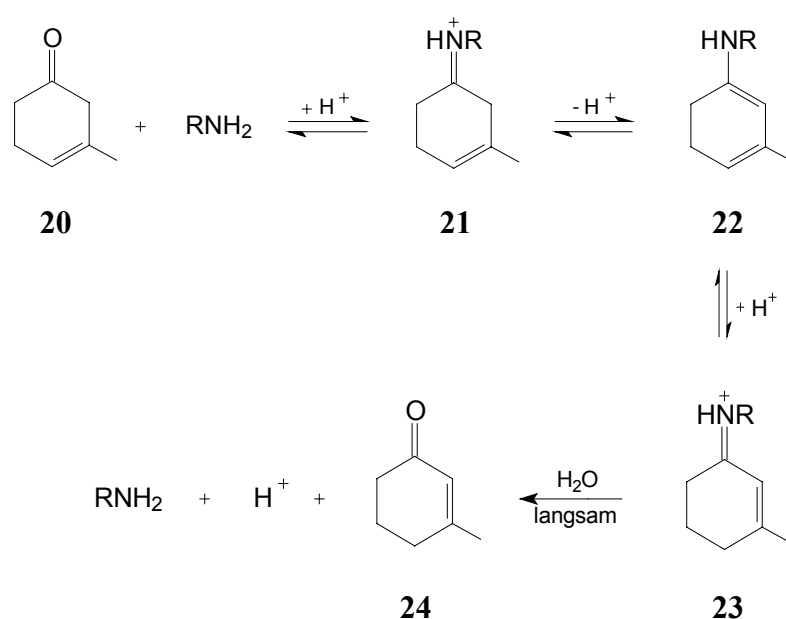
1.4.1.1.4 Säurekatalysierte Isomerisierung

Die säurekatalysierte Isomerisierung der protonierten β,γ -ungesättigten Ketone **16-H⁺** besteht in einer Abspaltung eines Protons von C_α unter Bildung eines neutralen Dienols und Reprotonierung an C_γ . Die Reprotonierung des Dienols kann entweder an C_α oder an C_γ eintreten^{16,18-25}). Ist die Protonierung an C_γ schneller als an C_α , dann wird das Dienol in das Produkt **19** (α,β -ungesättigtes Keton) umgewandelt. Ist die Protonierung an C_γ langsamer, dann kehrt das Dienol zum β,γ -ungesättigten Keton zurück.



1.4.1.1.5 Nucleophil-katalysierte Isomerisierung

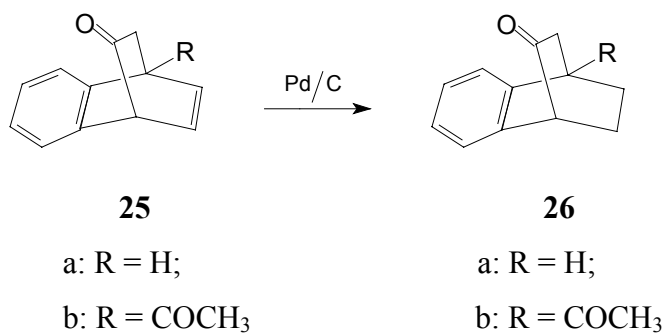
Primäre Amine wie 2,2,2-Trifluorethylamin (TFEA) katalysieren die Isomerisierung von β,γ -ungesättigten Ketonen zu α,β -ungesättigten^{26,27}. Wenn man 3-Methyl-3-cyclohexenon (**20**) zu wässrigen TFEA-Puffer bei neutralen pH hinzufügt, bildet sich 3-Methyl-2-cyclohexenon (**24**) ($\lambda_{\text{max}} = 240 \text{ nm}$). Bei mittleren Konzentration des Puffers ($< 0.4 \text{ M}$) bildet sich **24** wie in einem Prozess *pseudo*-1. Ordnung. Nach einer anfänglichen Induktionsperiode reichert sich eine neue UV-absorbierende Spezies während der Reaktion an. Wird die Reaktion bei 268 nm verfolgt, wird eine schnelle anfängliche Absorptionzunahme, gefolgt von einem langsameren Abbau, beobachtet. Die Geschwindigkeit dieses Zerfalls entspricht der Bildungsgeschwindigkeit des α,β -ungesättigten Ketons. Diese Resultate sprechen für die Beteiligung eines Intermediats an der Reaktion, das isoliert und als protonierte α,β -ungesättigten *Schiff*-Base **23** identifiziert wurde. Die Bildung von **23** ist ca. 100 mal schneller als die Reaktion von **20** zu **24**. Außerdem unterscheidet sich die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse von **23** zu **24** nicht von der Geschwindigkeitskonstanten der gesamten Reaktion. Diese Resultate sprechen für einen Mechanismus, bei dem sich die protonierte *Schiff*-Base **23** in einer sehr schnellen Reaktion bildet, gefolgt von einer langsamen Hydrolyse zu **24**. Nach anfänglicher Bildung der β,γ -ungesättigten *Schiff*-Base **21** folgt die Isomerisierung der C=C Doppelbindung unter Bildung von **23** analog der früher beschriebenen säurekatalysierte Isomerisierung.



Die katalytische Leistungsfähigkeit eines primärenamins wie TFEA bei Isomerisierung von **20** ist durch K_h begrenzt, da die Geschwindigkeit der Hydrolyse von **23** zu **24** viel langsamer ist als die vorhergehenden Schritte, außer bei sehr niedrigen Konzentrationen von TFEA. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion bei $\text{pH} = 6$ (mit 1M TFEA) ist ca. $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$. Ein Vergleich mit den säure-²²⁾ und basenkatalysierten Prozessen bei diesem pH-Werte zeigt, dass der nucleophilkatalysierte Prozess 10^5 - 10^6 mal effizienter ist²⁶⁾. Da die tatsächliche Bindungsverschiebung von **20** zu **23** ca. 100 mal schneller ist als die Hydrolyse von **23** zu **24**, sind primäre Amine ausgezeichnete Katalysatoren für die Verschiebung der C=C Doppelbindung von β,γ -ungesättigten Ketonen.

1.4.1.2 Absättigung der C=C Doppelbindung

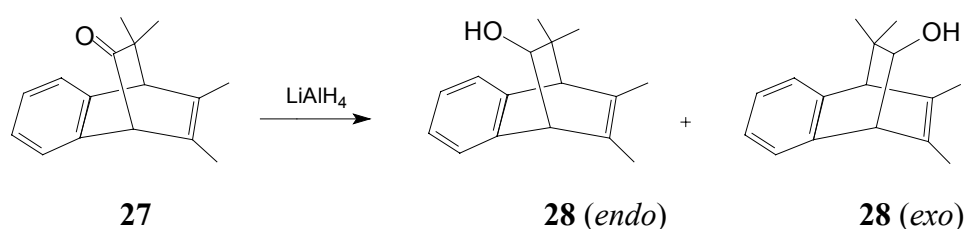
Die Konjugationsunterbrechung in β,γ -ungesättigten Ketonen erlaubt es, die bei den Funktionalitäten getrennt umzuwandeln. So liefert die Hydrierung des Keton **25a** innerhalb 1 h in Methanol bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck mit Pd/C-Katalysator^{28,29)} selektiv das hydrierte Keton **26a**.



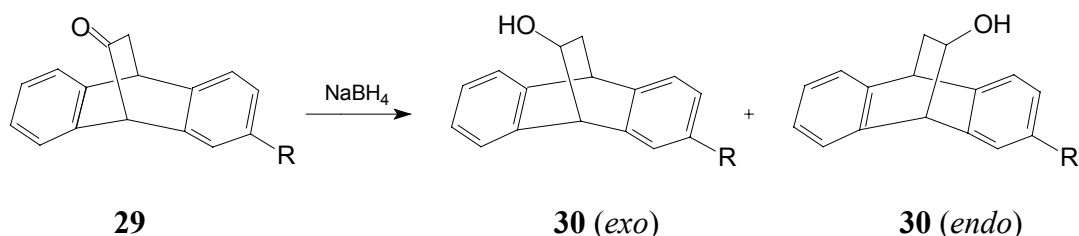
Zu einem ähnlichen Resultat kam *Pies*³⁰⁾ bei der Hydrierung von **25b** in Gegenwart von PtO₂ in Essigester.

1.4.1.3 Die Reduktion der Carbonylgruppe mit komplexen Metallhydriden

Ungesättigte Aldehyde und Ketone mit isolierten C=C Doppelbindungen werden durch komplexe Metallhydride in der Regel zu ungesättigten Alkoholen reduziert. So liefert das benzobicyclische Monoketon **27** mit methylsubstituiertem Brückenkohlenstoffatom mit Lithiumaluminiumhydrid in 89% Ausbeute ein Gemisch von *endo/exo*-Isomeren (58:42) der zugehörigen ungesättigten Alkohole^{31,32}.



Die Reduktion der β,γ -ungesättigter Oxo-Verbindung **29** zu den ungesättigten *endo*- und *exo*-Alkoholen lässt sich mit Natriumboratan (NaBH_4) bei $-43\text{ }^\circ\text{C}$ in trockenem Methanol durchführen³³.



R = NO_2 , OCH_3

R = NO_2 , OCH_3

1.4.2 Photochemische Umwandlungen

1.4.2.1 Übersicht

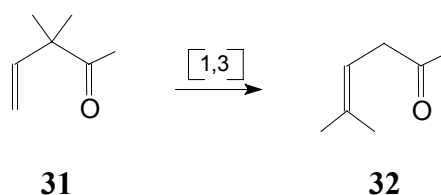
1960 wurden die ersten photochemischen Reaktionen von β,γ -ungesättigten Ketonen durch *Büchi* und *Burgess*³⁴ beschrieben. Die β,γ -ungesättigten Ketone, die zwei durch ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom getrennte Chromophore in einem einzelnen Molekül enthalten, gehen die analogen photochemischen Reaktionen ein, die für die isolierten Ketone

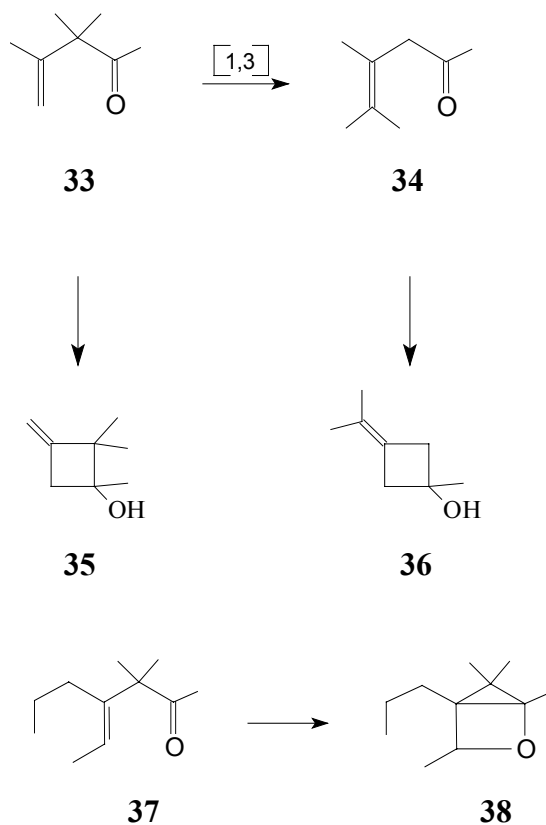
und Alkene bekannt sind³⁵⁾. Die charakteristische Reaktionen von Ketonen schließen α -Spaltung (Norrish-Typ-I-Reaktion), Decarbonylierung und Norrish-Typ-II-Reaktion ein. Die charakteristischen photochemischen Reaktionen von Alkenen schließen [2+2]-Cycloaddition, Reduktion sowie *cis-trans*-Isomerisierung ein. Wenn die beiden Chromophore in einem einzelnen Molekül vereinigt sind, ist weiterhin intramolekulare Oxetanbildung, [1,2]-Verschiebung und [1,3]-Acylverschiebung möglich. Die Triplett-Photochemie der β,γ -ungesättigten Carbonylverbindungen hängt wiederum sehr stark von der Elektronenkonfiguration ab. Ausgehend vom $^3(n,\pi^*)$ -Zustand findet eine [1,3]-Acylverschiebung statt, die wahrscheinlich über ein Radikalpaar abläuft. Bei den meisten β,γ -ungesättigten Carbonylverbindungen ist der tiefste Triplettzustand jedoch der $^3(\pi,\pi^*)$ -Zustand, für den die als "Oxa-di- π -methan" Umlagerung bezeichnete [1,2]-Verschiebung charakteristisch ist. Wie für die "Di- π -methan" Umlagerung kann man auch für diese Reaktion Mechanismen formulieren, die einem Ablauf über biradikalische Zwischenstufen entsprechen, ohne dass diese Zwischenstufen tatsächlich auftreten müssen.

1.4.2.2 [1,3]-Acylverschiebungen

1.4.2.2.1 Allgemeines

Singulett-angeregte β,γ -ungesättigte Carbonylverbindungen haben generell die Möglichkeit einer [1,3]-Verschiebung der Carbonylgruppe³⁶⁾. Diese Reaktion nach der einleitenden α -Spaltung ist so schnell, dass die Spinumkehr zum Triplett (ISC) damit nicht konkurrieren kann. Verbindungen mit einem Alkylsubstituenten in β -Stellung wie in **33** können daneben auch Yang-Reaktionen eingehen, während bei einem Keton wie **37** mit einer elektronenreichen β,γ -Doppelbindung auch das Oxetan **38** beobachtet wird.



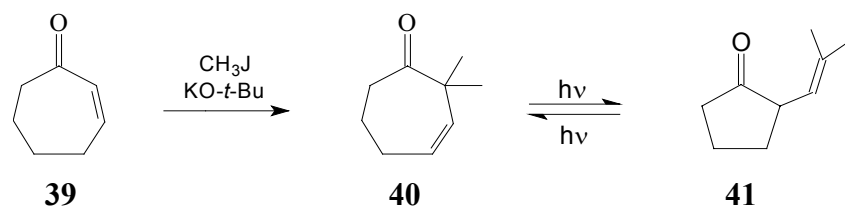


Der Grund für die viel schnellere α -Spaltung bei den β,γ -ungesättigten Ketonen kann in der relativen Stabilität des Acyl-Allyl-Radikalpaares gesehen werden, das durch eine bindende α,γ -Wechselwirkung zusätzlich stabilisiert werden kann. Da die [1,3]-Verschiebung eine im Grundzustand verbotene Reaktion ist, wird in jedem Fall entlang der Reaktionskoordinate die S_0 -Fläche durch ein Maximum und die S_1 -Fläche durch ein Minimum, etwa bei der Geometrie des Übergangszustandes dieser Reaktion, charakterisiert sein. Das Ausmaß der α,γ -Wechselwirkung bzw. der vermiedenen Kreuzung ist dafür verantwortlich, ob eine biradikaloide Zwischenstufe oder ein Radikalpaar gebildet wird oder ob eine konzertierte Reaktion vorliegt. Damit ein β,γ -ungesättigtes Keton, ausgehend von $^1(n,\pi^*)$ -Zustand, eine α -Spaltung oder eine [1,3]-Verschiebung eingehen kann, muß die α -Bindung nahezu parallel zum π -Orbital der C=C Doppelbindung angeordnet sein, so dass sich ein stabilisiertes Allylradikal ausbilden und das π -Orbital die Carbonylgruppe mit dem π -System in γ -Stellung überlappen kann ³⁶⁾.

1.4.2.2.2 Beispiele für [1,3]-Acylverschiebungen

1.4.2.2.2.1 2,2-Dimethyl-3-cycloheptenon

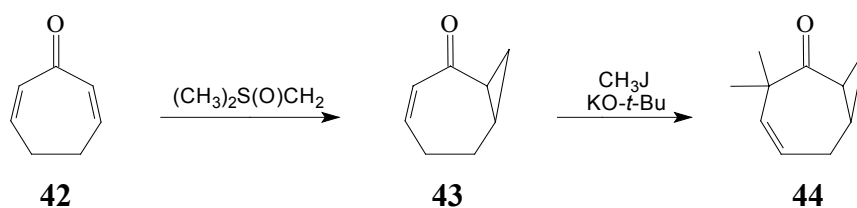
Durch Dialkylierung von 2-Cycloheptenon (**39**) mit Kalium-*t*-butoxid im Überschuss und Methyljodid entsteht 2,2-Dimethyl-3-cycloheptenon (**40**)³⁷⁾.



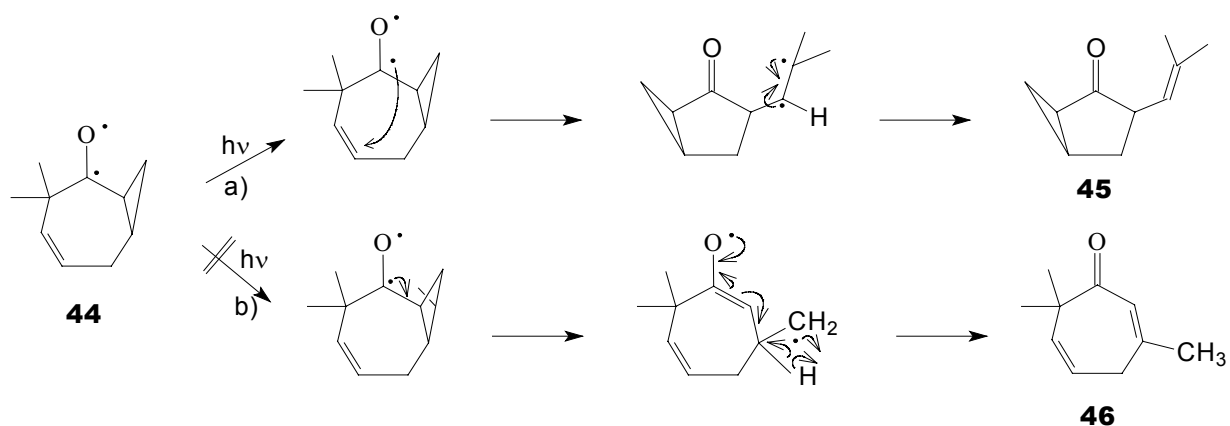
Die Belichtung des aus **39** leicht zugänglichen Ketons **40** in Ether zeigt schon nach 4 h die Bildung eines Photoproduktes **41**³⁸⁾. Die Belichtung von **41** führt schnell zur Bildung von **40**. Die Belichtung von **40** in Ether-Lösung, die Piperin enthält, oder in Piperin als Lösungsmittel wurde untersucht³⁹⁾. Das UV-Spektrum von Piperin zeigt, dass dieses Dien nur einen minimalen Teil des eingestrahlten Lichtes unter den vorliegenden Bedingungen absorbiert. Die Resultate zeigen offenbar an, dass der reagierende angeregte Zustand von **40** durch Piperin ($E_T^{\text{trans}} = 59$ kcal/mol, $E_T^{\text{cis}} = 57$ kcal/mol)³⁹⁾ nicht gelöscht wird. Die Photolyse von **40** wird durch Benzophenon ($E_T = 68.5$ kcal/mol)^{39,40)} oder Aceton ($E_T = 82$ kcal/mol)^{40,41)} nicht sensibilisiert. So beschränkt sich auch die Belichtung von **40** in Aceton und Ether-Lösung, die Benzophenon enthält, welches 95% bzw. 85% des eingestrahlten Lichtes absorbiert, auf die Bildung von **41**. In diesem letzten Experiment schienen jedoch die Ausbeute **41** durch Polymerbildung langsam verringert zu werden, wenn die Reaktionszeit verlängert wurde.

1.4.2.2.2.2 3,3-Dimethylbicyclo[5.1.0]oct-4-en-2-on

Die Reaktion von **42** mit Dimethyloxosulfoniummethylid⁴²⁾ in Dimethylsulfoxid-Lösung ergab **43** in 35%iger Ausbeute. Die Dialkylierung von **43** mit Kalium-*t*-butoxid und Methyljodid³⁷⁾ liefert **44**.



Die Belichtung von **44**, die über den n,π^* -Zustand der Carbonylgruppe verläuft, ergibt folgendes Bild:



a) Das Produkt **45** entsteht durch 1,3-Acylverschiebung; b) Die selektive Spaltung des Dreiringes führt zum Produkt **46**. Es handelt sich also um eine Norrish-Typ-I-Spaltung (Weg (a)) in direkter intramolekulare Konkurrenz zu einer π^* -unterstützten Spaltung der C1-C8 Bindung, die für eine maximale Überlappung mit dem π^* -Orbital orientiert ist (Weg (b)). Die Belichtung von **44** in Pentan ergab nur ein einziges Photoisomer in hoher Ausbeute, nämlich **45** (auf Grund seiner Spektren identifiziert). Die relative Anordnung der Isobutenylkette zum Cyclopropylring in **45** ist aus den vorhandenen Daten nicht ersichtlich⁴³⁾.

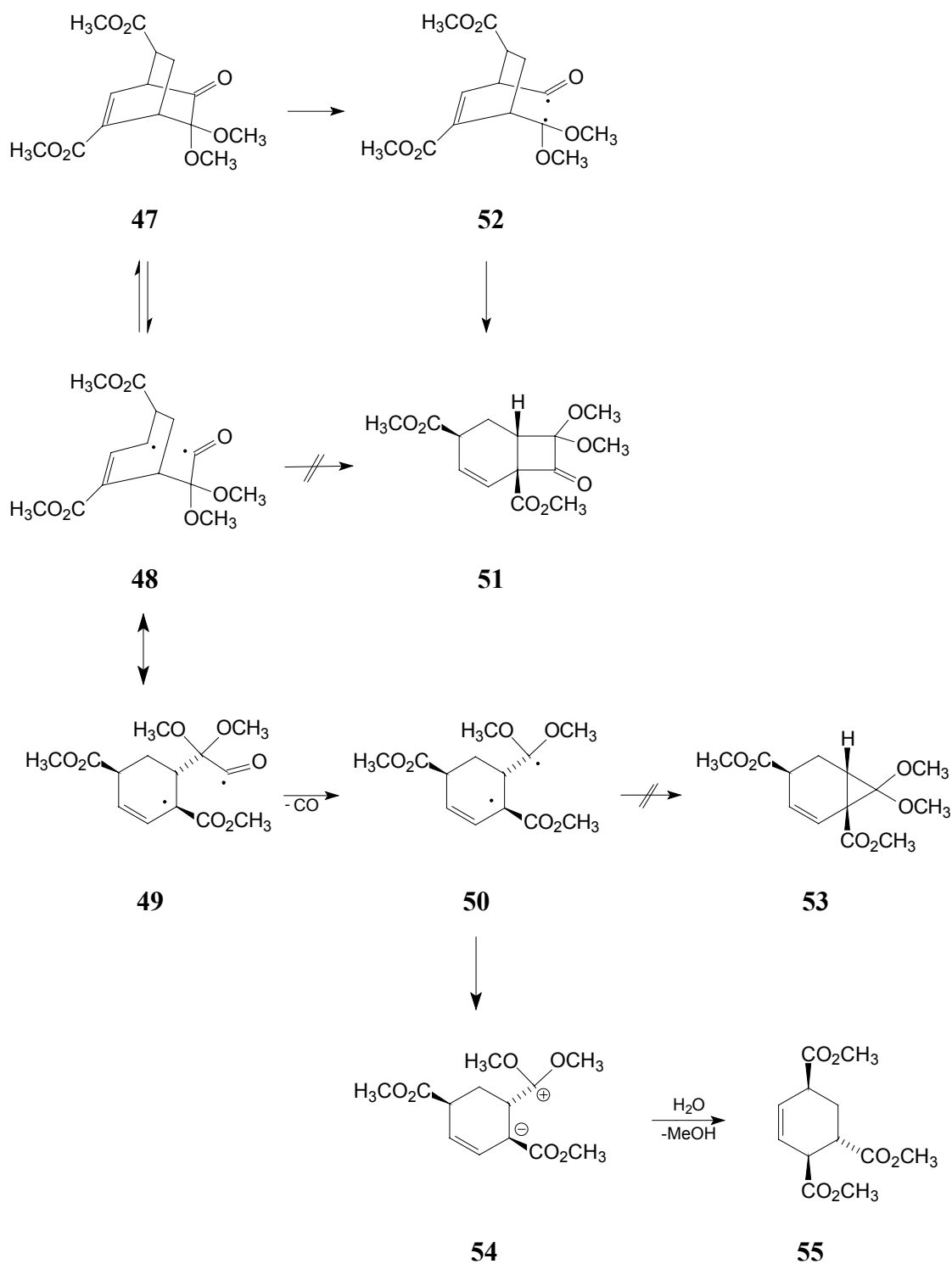
1.4.2.3 Photodecarbonylierung

1.4.2.3.1 Allgemeines

Zur α -Spaltung (Norrish-Typ-I Reaktion) befähigte Ketone können, wenn die Rückreaktion aus welchen Gründen auch immer langsam ist, aus dem Acylalkylbiradikal (bzw. Radikalpaar) CO abspalten. Dies tritt umso leichter ein, je stabiler das aus diesem Prozess resultierende Biradikal (oder Radikalpaar) ist. Das Decarbonylierungsprodukt kann dann

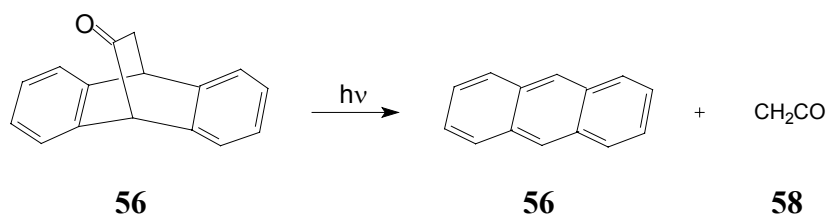
rekombinieren oder durch einfache Reorganisation stabile Produkte bilden (s. das nachfolgende Beispiel sowie den folgenden Abschnitt).

Die direkte Belichtung des bicyclischen Ketons **47** ergibt als Photodecarbonylierungsprodukt das Cyclohexen **55**, indem Verbindung **47** die Norrish-Typ-I Reaktion eingehen kann, wobei das Biradikal $\mathbf{48} \leftrightarrow \mathbf{49}^{44}$ und daraus durch Decarbonylierung **50** gebildet werden.



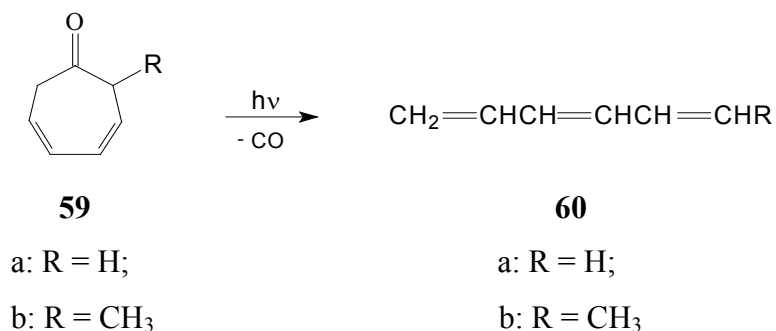
Eine 1,3-Acylverschiebung unter Bildung von **51** erfolgt nicht. Ein alternativer Weg für die Bildung von **51** kann über das Biradikal **52** ablaufen, welches durch C2-C3 Bindungsspaltung resultiert. Das Biradikal **50** cyclisiert nicht zum Cyclopropanderivat **53**, sondern ergibt über das Zwitterion **54** und durch dessen Hydrolyse Verbindung **55**. Die Tatsache, dass die Bildung von **51** und **53** nicht beobachtet wird, zeigt, dass die Recyclisierung vor Decarbonylierung (1,3-Acylverschiebung) wahrscheinlich durch elektronische Faktoren erzwungen wird. Die Stabilität des Zwitterions **54** scheint die treibende Kraft für die bevorzugte Decarbonylierung gegenüber der Bildung des Cyclobutanons **51** oder des Cyclopropanons **53** zu sein. Dennoch bietet diese Reaktion einen einfachen Zugang zu stereochemisch definierten polysubstituierten Cyclohexenen zusätzlich zu konventionellen Synthesen ⁴⁵⁾.

Bei direkter Belichtung des polycyclischen Dibenzylketons **56** entsteht Anthracen durch anfängliche α -Spaltung gefolgt von Ketenabsplaltung ⁴⁶⁾ (s. dazu auch Abschnitt 1.4.2.4).

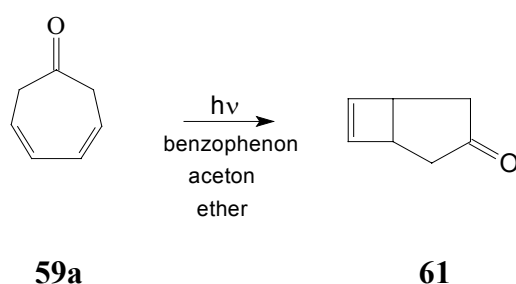


1.4.2.3.2 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-cycloheptadienon

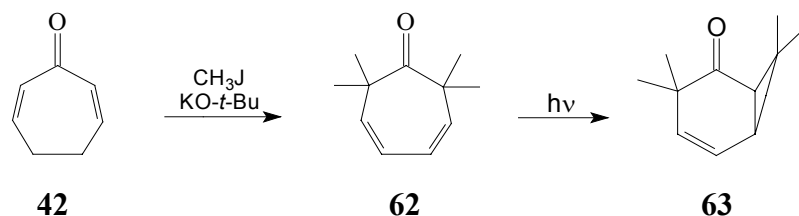
Die Valenzisomerisierung von carbocyclischen ⁴⁷⁾ und heterocyclischen ⁴⁸⁾ 1,3-Cycloheptadienderivaten bei Bestrahlung mit UV-Licht ist bekannt. Ausnahmen bezüglich dieser allgemeinen Isomerisierungen stellen zwei 3,5-Cycloheptadienone dar. Nach der Belichtung von **59a** und **59b** in Ether-Lösung mit Breitband-UV in Pyrex wurden Kohlenstoffmonoxid und die Triene **60a** und **60b** gebildet ⁴⁹⁾.



Dieses Resultat muss in Hinblick auf die Tatsache betrachtet werden, dass cyclische Ketone in Lösung eine Photodecarbonylierung erfahren⁵⁰⁾. Das anomale Verhalten von **59a** und **59b** wurde der Nichtkoplanarität ihrer Dien-Funktion zugeschrieben⁴⁹⁾. *Mislow* und *Gordon*⁵¹⁾ stellten fest, dass die zwei C=C Doppelbindungen equivalent sind. Die Ketone **59a** und **59b** besitzen eine C_2 -Achse bezüglich des gesamten Moleküls oder bezüglich des Dienon-Chromophors, welche durch die Carbonylgruppe geht. Die sensibilisierte Photolyse von **59a** über den Triplettzustand gibt nur das Isomer **61**⁵²⁾.



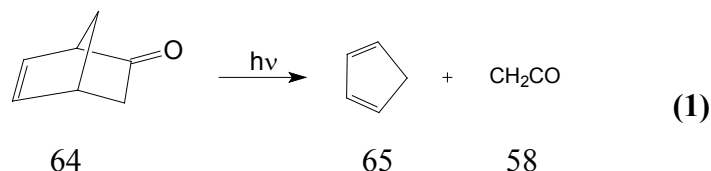
Die Photochemie von 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-cycloheptadienon (**62**) ist wegen dessen C_2 -Symmetrie von Interesse.



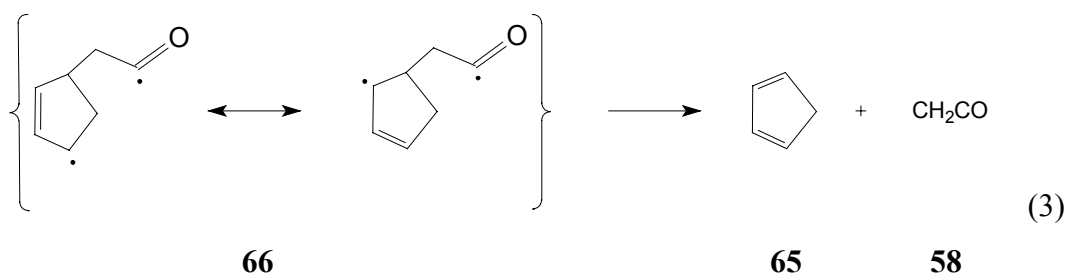
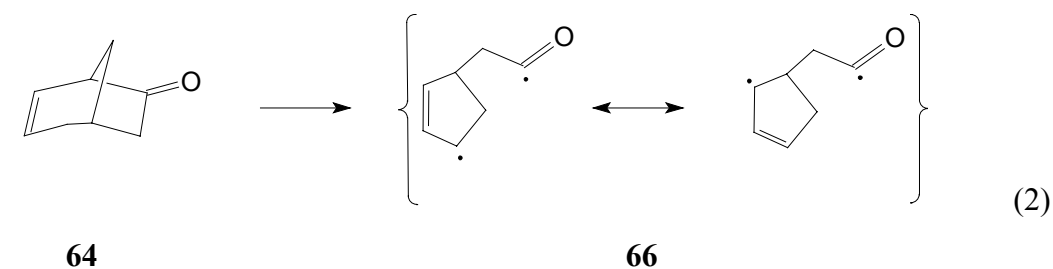
Diese Verbindung hat strukturelle Ähnlichkeit mit **40** und **44**. Keton **62** wurde durch Reaktion von **42** mit Kalium-*t*-butoxid und Methyljodid erhalten³⁷⁾. Die direkte Bestrahlung von **62** in Ether-Lösung mit einer 450W Lampe gibt aber das Hauptprodukt **63**. Die sensibilisierte Bestrahlung von **62** in Aceton- oder Ether-Lösung, die Benzophenon enthielt, welches 85% des eingestrahnten Lichts absorbiert, führt ebenfalls zur Bildung von **63**. Die ausbleibende Löschung durch Piperin oder Naphthalen zeigt jedoch, dass der Singulettzustand von **62** zu **63** reagieren kann.

1.4.2.4 Photofragmentierung (am Beispiel von Dehydronorcampher)

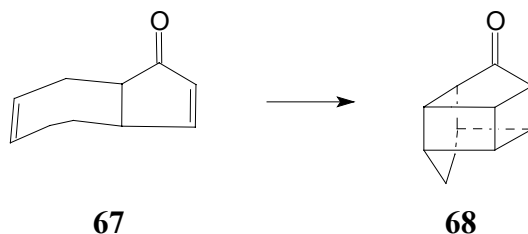
Die Bestrahlung von Dehydronorcampher **64** in Cyclohexan bewirkt dessen photochemische Fragmentierung zu Cyclopentadien (**65**) und Keten (**58**)⁵³.



Das Verschwinden von Dehydronorcampher **64** sowie die Bildung von Cyclopentadien (**65**) erfolgen streng stöchiometrisch, wie aus dem Auftreten isosbestischer Punkte bei der spektroskopischen Verfolgung der Reaktionen hervorgeht. Dehydronorcampher **64** kann als das hypothetische Diels-Alder-Addukt aus Cyclopentadien und Keten aufgefaßt werden. Die photochemische Fragmentierung des Dehydronorcamphers **64** ist somit ein interessantes Beispiel photochemischer Retrodienspaltung, die bisher auf Photoisomerisierung beschränkt schien⁵³. Die geläufige Photolyse aliphatischer Ketone in Alkyl- und Acylradikale tritt bevorzugt zwischen Carbonyl- und höher substituiertem C-Atom ein. Bei **64** sollte daher nach Anregung der Carbonylgruppe Radikaldissoziation am Brückenkopf eintreten (2) und zum Biradikal **66** führen. Für den Übergang von **64** zu **66** ist angesichts der damit verbundenen Aufhebung des gespannten Bicycloheptan-Systems ein zusätzlicher Energiegewinn zu erwarten.



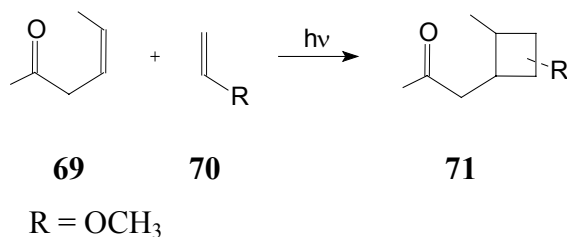
Mit der Einebnung des verbleibenden Fünfringsystems in **66** entfernen sich die beiden Radikalfunktionen gleichzeitig aus der für ihre Rekombination günstigen geometrischen Anordnung. Wegen der Allylmesomerie des Biradikals **66** wird der Zerfall in Cyclopentadien (**65**) und Ketens (**58**) in ihren jeweiligen Grundzuständen möglich (3). Dieser Terminationsschritt ist somit eine normale 1,4-Biradikalspaltung, die der sterisch anspruchsvolleren *Quinkert*'schen Disproportionierung⁵⁴⁾ keine Reaktionschance lässt. Das als *endo*-Diels-Alder-Addukt von Cyclopentadien und Cyclopentadienon aufzufassende tricyclische Keton **67** zeigt keine photochemische Retrodienspaltung. Statt dessen findet eine der Bildung des Carvoncamphers aus Carvon⁵⁵⁾ analoge intramolekulare Cycloaddition statt⁵⁶⁾.



1.4.2.5 [2+2]-Photocycloadditionen

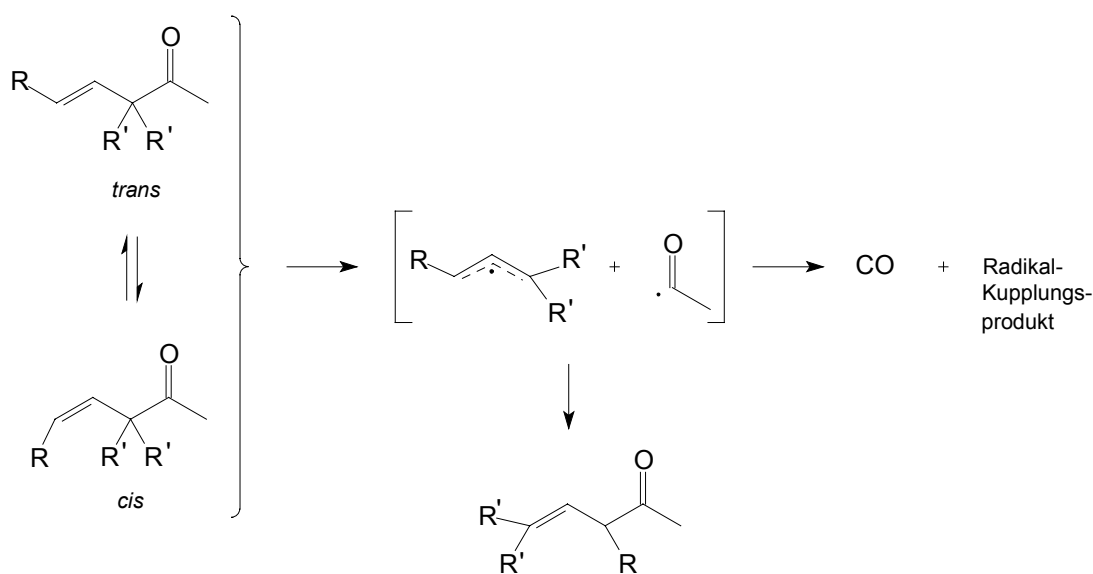
Vor 1962 waren nur wenige Beispiele für die photochemische Addition der Doppelbindung eines Enons an ein Alken zu einem Cyclobutan in der Literatur zu finden, und sie betrafen entweder die Dimerisierung der α,β -Enone oder die intramolekulare Photoaddition⁵⁷⁾.

Das β,γ -ungesättigte Keton **69** gilt mit Olefinen **70** folgende Reaktion:



1.4.2.6 *Cis-trans*-Isomerisierung um die C=C Doppelbindung und "Oxa-di- π -methan" Umlagerung

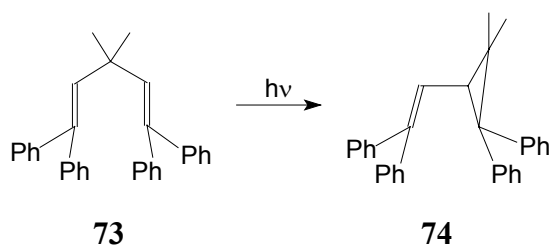
In offenkettigen β,γ -ungesättigten Ketonen mit Alkylsubstituenten wie **72**, *trans*-hex-4-en-2-on, neigen bei direkter Belichtung zur *cis-trans*-Isomerisierung über den Tripletzustand neben einer α -Spaltung. Die Reaktion bzw. *cis-trans*-Isomerisierung ist so schnell, dass die α -Spaltung selbst Folgereaktion damit nicht konkurrieren kann^{58,59}.



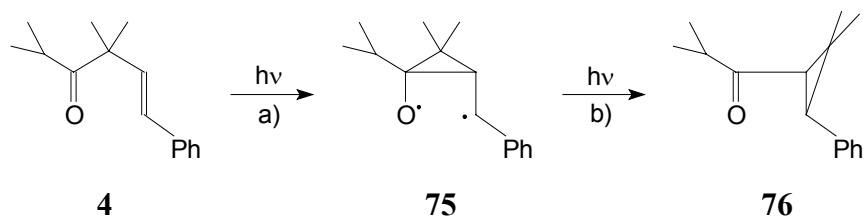
72

R = CH₃; R' = H

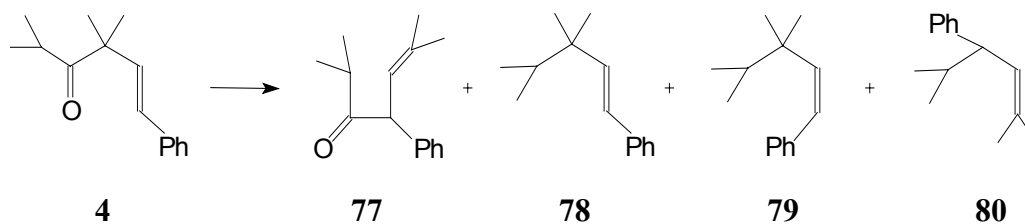
Ein "Di- π -methan" Prozess wurde für die 1,2-Wanderung der Benzoylgruppe von 1-Phenyl-3,3,5-trimethylhex-1-en-4-on (**73**) unter Bildung des α,β -Cyclopropylketons **76** vorgeschlagen⁶⁰ ("Oxa-di- π -methan" Umlagerung), was der "Di- π -methan" Umlagerung des 1,4-Diens **73** zum Vinylcyclopropan **74** direkt analog ist⁶¹. Die Umlagerung von **73** in **74** gelingt sowohl unter direkter als auch unter sensibilisierter Anregung.



Die direkte Analogie der photochemischen Umlagerungen des 1,4-Diens und des β,γ -ungesättigten Ketons **4** ist auffällig: a) Der Vinyl-Vinyl-Verbrückung entspricht die Vinyl-Carbonylverbrückung, wobei ein Biradikal **75** gebildet wird; b) Umlagerung des Biradikals **75** führt zum Cyclopropan **76**^{60,62}. Diese Umlagerung bedarf der Sensibilisierung.

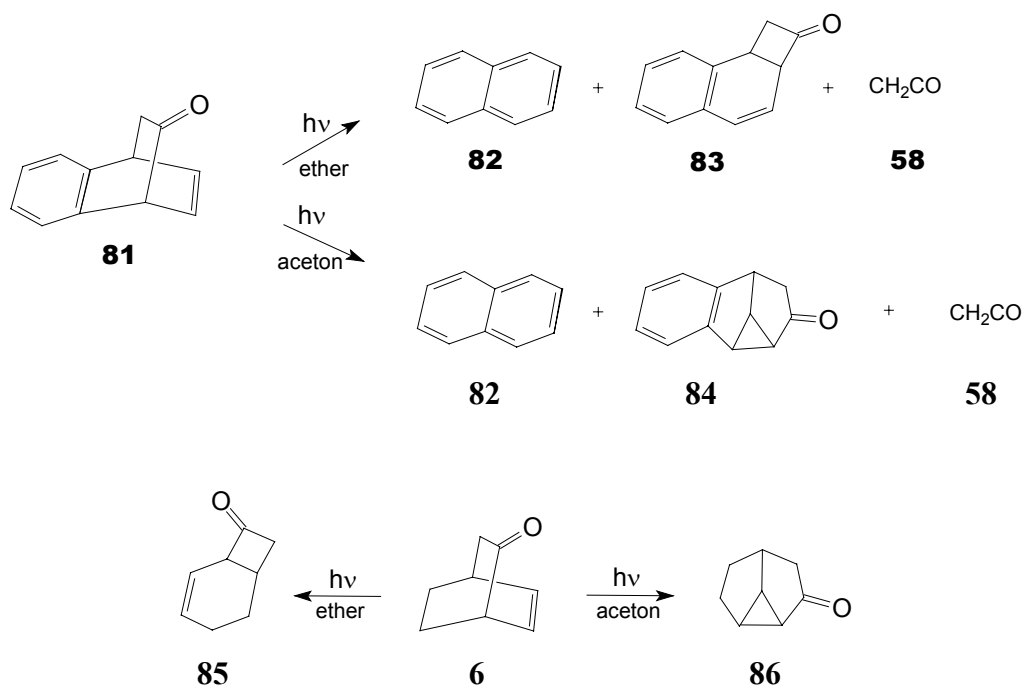


Eine direkte, unsensibilisierte "Di- π -methan" Umlagerung von **4** würde man nicht erwarten, da unter solchen Bedingungen eher α -Spaltung und Decarbonylierung stattfindet⁶⁰:



1.4.2.7 Der Mechanismus der Photoumlagerung von Bicyclo[2.2.2]octadienonen in Tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octen-3-one

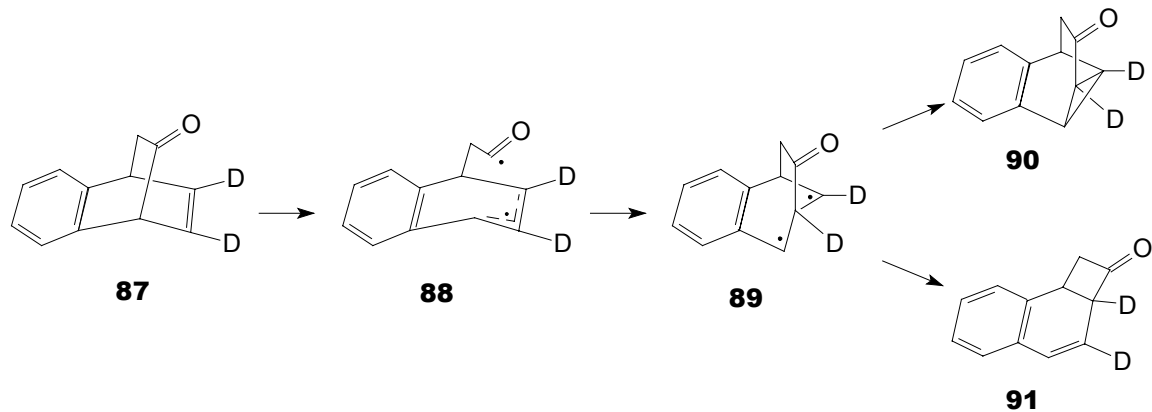
In Hinblick auf das breite Interesse an der Photochemie von β,γ -ungesättigten Ketonen wurden die Modellsysteme **6** und **81** im Einzelnen studiert^{63,64}, um die Details der Umlagerung zu ermitteln. Die Verbindungen **6** und **81** wurden gewählt, weil (1) sie starre β,γ -ungesättigte Ketone sind, (2) sie in größeren Mengen zur Verfügung stehen und (3) weil sie zwei potentiell interessante Veränderungen des β,γ -ungesättigten Keton-Chromophors repräsentieren. Die Untersuchung von *Dreiding*-Modellen zeigt, dass Bicyclo[2.2.2]octenon starr ist, und die Wechselwirkung des π -Orbitals der C=C Doppelbindung und der Carbonylgruppe groß sein muss. In der Literatur⁶⁵ wurden Details und Resultate der direkten und der sensibilisierten Bestrahlung von Benzobicyclo[2.2.2]octadienon (**81**) und Bicyclo[2.2.2]octenon (**6**) berichtet.



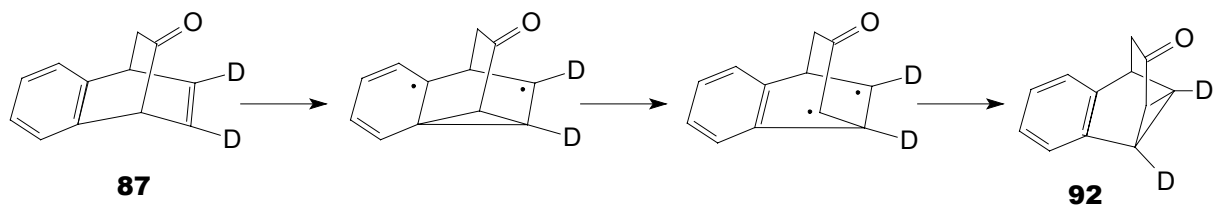
Schema 3. Direkte und durch Aceton sensibilisierte Photoumlagerung von **6** und **81**

Über das angeregte Singulett verläuft die Umlagerung als bekannte symmetrieerlaubte 1,3-Acylverschiebung zu einem Cyclobutanon **83** bzw. **85**. Die triplettensensibilisierte Photoumlagerung von Benzobicyclo[2.2.2]octadienon (**81**) besteht in der Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms aus einer Position β zum aromatischen Ring in eine Position γ zum aromatischen Ring. Mehrere Wege sind für diese Umlagerung vorgeschlagen worden, nämlich die Spaltung zu einem Acyl-Allyl⁶⁶ Diradikal, die wohlbekannte Divinylmethanumlagerung^{65,66a} und die Umlagerung, die den Carbonylkohlenstoff beteiligt ("Oxa-di- π -methan" Umlagerung⁶⁰). Um innerhalb dieser schrittweisen Mechanismen zu differenzieren, wurde ein Deuterium-Markierungsexperiment angestellt. Dieses wird in *Schema 4* für Umlagerung von des 2,3-Dideuteriobenzobicyclo[2.2.2]octadienons (**87**) in das Benzotricyclo-[3.3.0.0^{2,8}]octen-3-on (**90**) gezeigt.

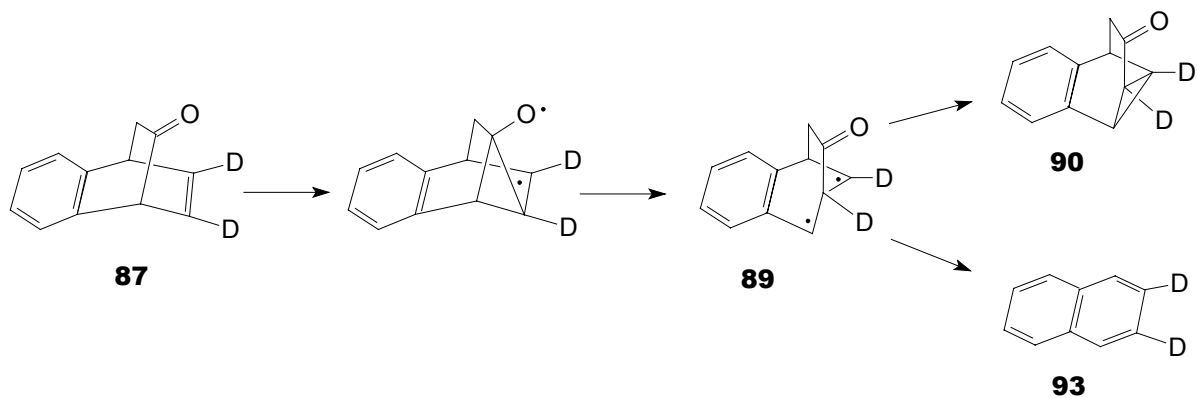
a) über ein Acyl-Allyl-Biradikal:



b) Divinylmethan- oder "Di- π -methan" Umlagerung:



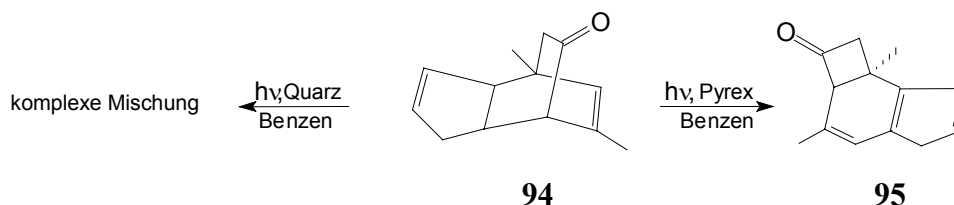
c) "Oxa-di- π -methan" Umlagerung:



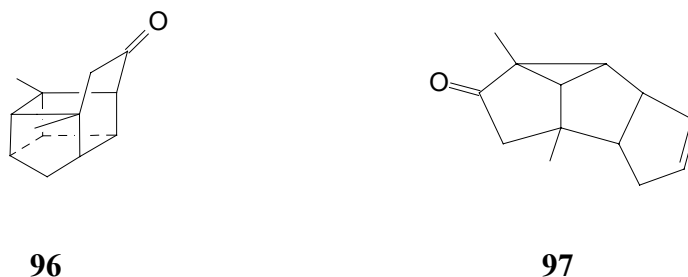
Schema 4. Vorgeschlagnene Mechanismen für die Photoisomerisierung des β,γ -ungesättigten Ketons **87** in das Cyclopropylketon **90** / **92**

Ein ökonomischer und gradliniger Mechanismus für diese Umwandlung würde danach die Bildung des 1,3-Biradikals **89** beinhalten. Diese könnte im Fall (a) durch eine C1-C9-

Homolyse und anschließende Bindung zwischen C9 und C2 gebildet werden oder durch eine "Oxa-di- π -methan" Umlagerung entstehen (Weg (c)). Das Biradikal **89** kann über eine direkte Bindungsbildung der Radikalzentren das Keton **90** ergeben (gilt für Weg (a) und (c)) oder durch eine 1,2-Acylverschiebung das Keton **91** (welches übrigens auch durch eine thermische 1,3-Acylverschiebung zugänglich sein sollte). Wenn **90** gefunden wird, kann man Weg (b) ausschließen. Da das Biradikal **89** nach Erkenntnissen von *Givens* et al.⁶⁵⁾ sofort in Keten und Naphthalin zerfällt, Produkt **90** aber nicht erwartet werden darf, spricht alles dafür, dass das gefundene Markierungsmuster in Verbindung **90** nur mit der "Oxa-di- π -methan" Umlagerung in Einklang ist, die in der Anfangsphase als konzertierte⁶⁷⁾ 1,2-Wanderung formuliert wird. In Hinblick auf das Vorstehende wurde die Photoreaktion der Verbindung **94** untersucht⁶⁸⁾.

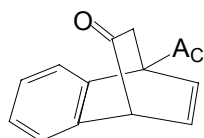


Dabei wurde eine Benzen-Lösung von **94** mit einer Quecksilberdampf-Lampe in einer Quarzglas-Belichtungsapparatur bestrahlt. Es resultierte eine Vielzahl an Produkten. Deswegen wurde eine Benzen-Lösung von **94** in einer Pyrexglas-Belichtungsapparatur ca. 1h bestrahlt. Es wurde lediglich das 1,3-Acylverschiebungsprodukt **95** neben unverändertem Ausgangsprodukt **94** erhalten. Die Struktur der Verbindung von **95** wurde durch Spektren belegt⁶⁸⁾. Die obengenannte Reaktion ist selektiv, die Verbindungen **96** und **97** (denkbare Produkte der intramolekularen $\pi_{2S}+\pi_{2S}$ -Cycloaddition bzw. "Oxa-di- π -methan" Umlagerung) nicht gebildet.

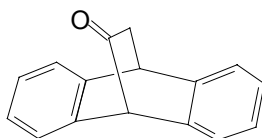


2. Aufgabenstellung

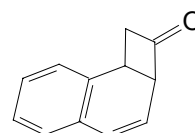
Durch vorangegangene Arbeiten zur Photocycloaddition von α -Cyanenaminen an mehrkernige Aromaten und Hydrolyse der resultierenden Addukte, die polycyclische α -Aminonitrile sind, ergab sich ein einfacher Zugang zu polycyclischen β,γ -ungesättigten Ketonen^{30,69,70}.



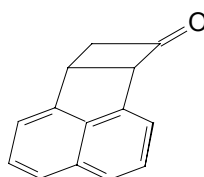
25



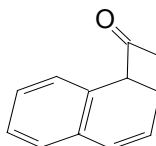
56



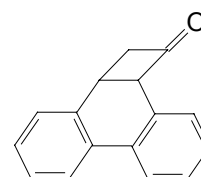
83



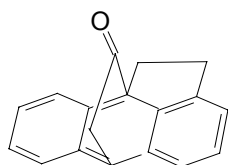
100



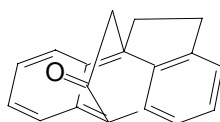
103



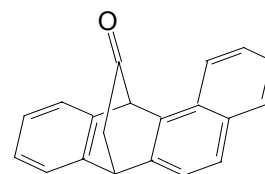
111



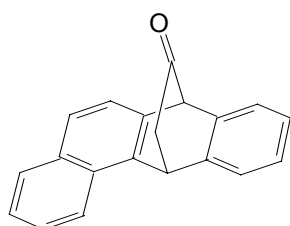
146



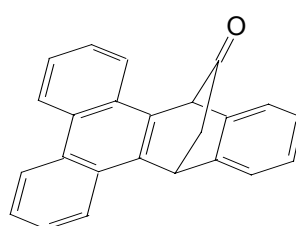
147



148



149



150

Diese sind formal [4+2]- bzw. [2+2]-Cycloaddukte des Ketens an polycyclische Aromaten. Außer bei den Cyclobuta[a]naphthalenonen **83** und **103** ersetzen Phenylgruppen die β,γ -C=C Doppelbindungen. Dies ist jedoch keine grundsätzliche Abweichung, wie früher³⁰ am Circular dichroismus des enantiomerenreinen Ketons **25** und seines 2,3-Dihydroproduktes gezeigt wurde.

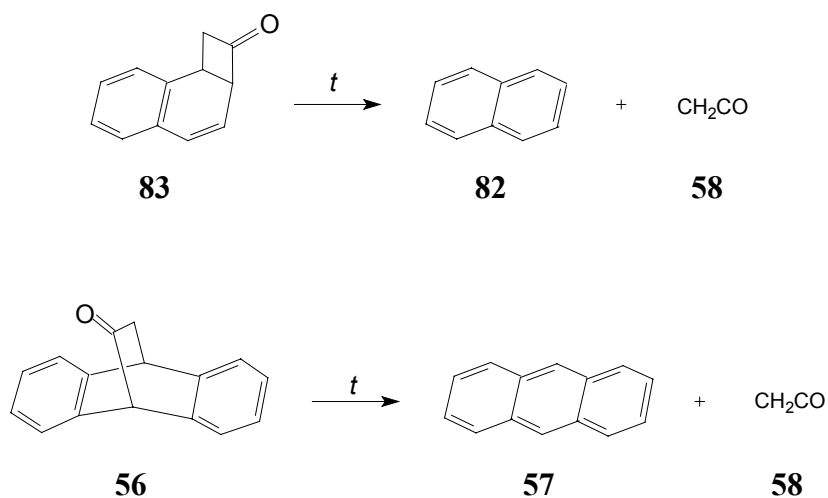
Über die thermische und chemischen Eigenschaften solcher Ketone liegen nur Einzelinformationen vor. Daher ist die Möglichkeit, den leichten Zugang zu derartigen Strukturen für die Erprobung ihrer thermischen Stabilität und Reaktionsfähigkeit zu nutzen, zu begrüßen.

So soll an einer Auswahl der Ketone **25**, **56**, **83**, **100**, **103**, **111** eine einfache Derivatisierung, eine Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, eine Grignard-Addition, die Dehydratisierung der aus diesen Additionen hervorgehenden sekundären und tertiären Alkohole, eine *Bucherer*-Reaktion, die Thermolyse dieser Ketone sowie ihre Photolyse untersucht werden. Zusätzlich sind, wo erforderlich, Vergleiche mit unkomplizierten offenkettigen oder cyclischen Ketonen zu führen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Zwei Beispiele für das thermische Verhalten zweier polycyclischer β,γ -ungesättigter Ketone

Die polycyclischen β,γ -ungesättigte Ketone **56** und **83** zersetzen sich beim Erhitzen auf über 300 °C. Nach dem Abkühlen wurden die Schmelzprodukte isoliert und mittels ihrer ^1H NMR Spektren identifiziert. Danach lagen die Ausgangsprodukte ihrer Herstellung, nämlich Naphthalin bzw. Anthracen⁷¹⁾ vor.

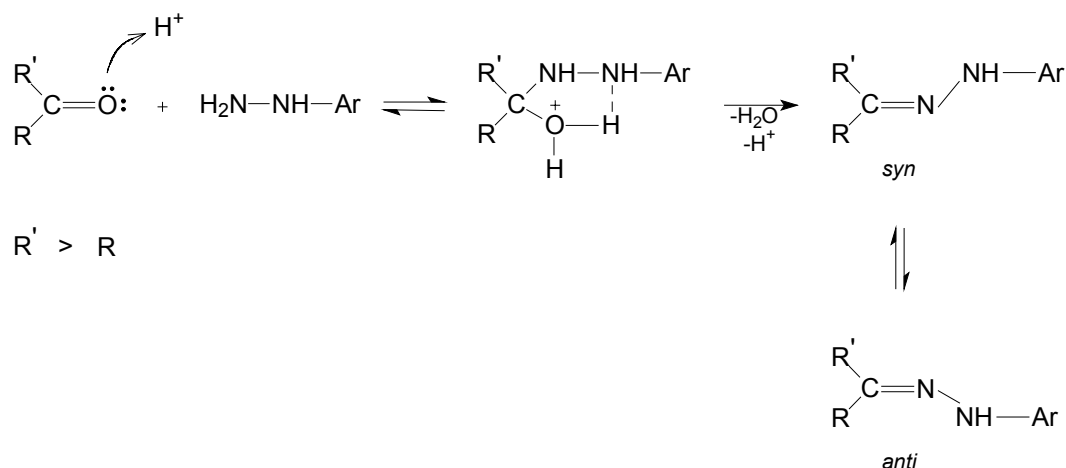


Die plausibelste Erklärung ist in beiden Fällen die thermische Abspaltung von Keten. Dessen Freisetzung könnte bei **83** durch eine [2+2]-Cycloreversion, bei **56** durch eine [4+2]-Retroaddition erfolgen. Die thermische Aktivierung ist so leicht, dass man in beiden Fällen einen konzertierten Reaktionsverlauf vermuten darf. Es sei daran erinnert, daß bei der Photocycloaddition von α -Aminopropennitrilen an die betreffenden Kohlenwasserstoffe je ein Ketenäquivalent addiert wird, die Addition des Ketens selbst ist nicht durchführbar.

3.2 Umsetzung polycyclischer β,γ -ungesättigter Ketone mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin als Beispiel einer einfachen Carbonylderivatisierungs-Reaktion

3.2.1 Allgemeines

Die Umsetzung von Arylhydrazinen mit Carbonylverbindungen zu Arylhydrazonen wird durch Säure katalysiert. Die Arylhydrazon-Synthese verläuft über ein Zwischenprodukt, aus dem sich in einem zweiten Reaktionsschritt das Arylhydrazon bildet:

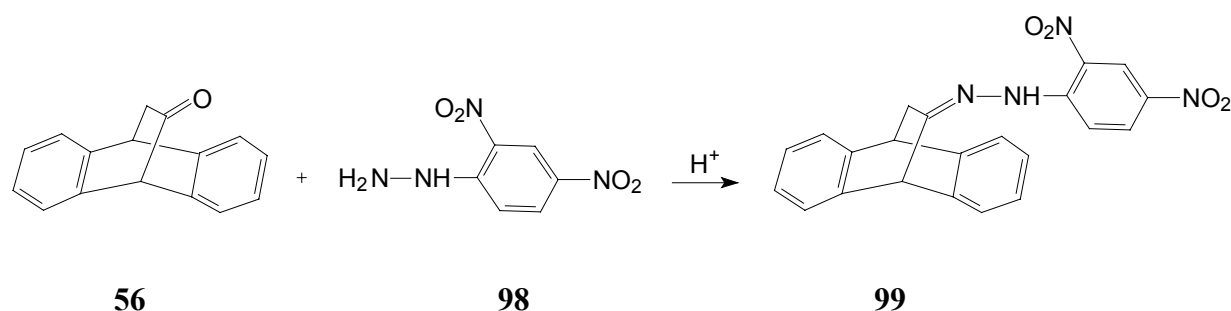


Arylhydrazone unsymmetrischer Ketone (wie auch der Aldehyde) können *syn/anti*-Stereoisomerie aufweisen, so daß die Möglichkeit eines Gleichgewichtes der isomeren Formen besteht, dessen Einstellung durch Säuren, aber auch durch Photolyse beschleunigt werden kann. Die Isomerisierungsgeschwindigkeit der Arylhydrazone aromatischer Carbonylverbindungen ist wesentlich geringer als die der Arylhydrazone aliphatischer Carbonylverbindungen^{72,73}). Die *E- ↔ Z*-Isomerisierung von Alkyl-phenyl-keton-phenylhydrazonen bewirkt Anomalien im NMR Spektrum in Abhängigkeit von der Orientierung der C-Phenyl-

Gruppe, die nicht in der gleichen Ebene mit der C=N-Bindung liegt^{74,75}). Einige Arylhydrazone, insbesondere 4-Nitro- und 2,4-Dinitroarylhydrazone, sind farbige kristalline Verbindungen mit scharfen Schmelzpunkten, so daß sie für die Identifizierung von Carbonyl-Verbindungen geeignet sind. Zur Identifizierung der Hydrazone können IR, ¹H, ¹³C, Massenspektroskopie herangezogen werden. Im IR Spektrum ist für Hydrazone die Schwingungsfrequenz der Absorptionsbande für die C=N-Bindung im Bereich von 1570-1680 cm⁻¹ charakteristisch⁷⁶). Die Umsetzung der polycyclischen β,γ-ungesättigten Ketonen **25**, **56**, **100** mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in wässriger schwefelsaurer Lösung liefert orangegefärbte kristalline 2,4-Dinitrophenylhydrazone mit scharfem Schmelzpunkt.

3.2.2 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-on-dinitrophenylhydrazon (**99**)

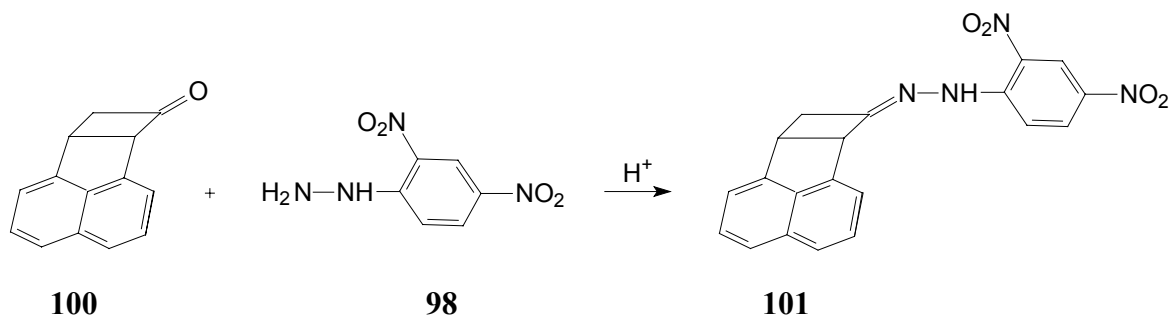
Elementaranalyse und Massenspektrum bestätigen die Zusammensetzung C₂₂H₁₆N₄O₄.



Das ¹H NMR Spektrum zeigt im aromatischen Bereich Signale für elf Protonen. Die Methylenprotonen an C-12 bei 2.64 ppm und das Methinproton an C-9 bei 4.69 ppm bilden A₂X-System, allerdings ist die Kopplungskonstante sehr klein.

3.2.3 7-(2,4-Dinitrophenylhydrazono)-6b,7,8,8a-tetrahydrocyclobut[a]acenaphtylen (**101**)

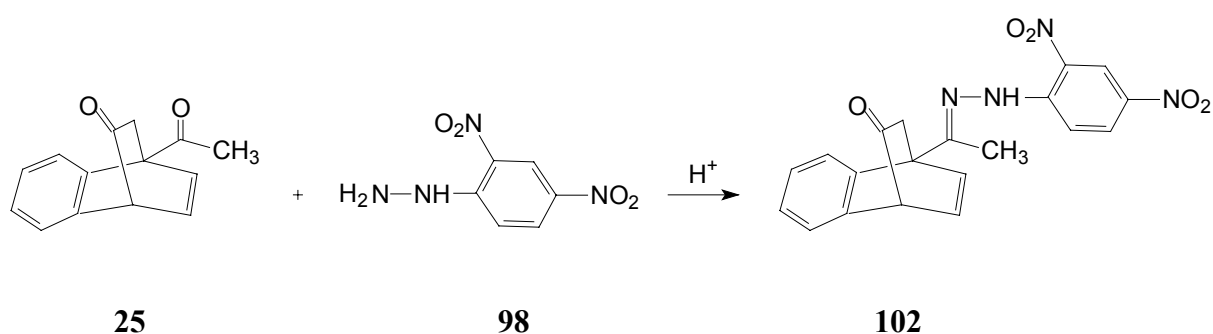
Die Elementaranalyse des Produktes 7-(2,4-Dinitrophenylhydrazono)-6b,7,8,8a-tetrahydrocyclobut[a]acenaphtylen (**101**) bestätigt die Zusammensetzung C₂₀H₁₄N₄O₄.



Im Massenspektrum liegt der Peak mit dem höchsten Masse/Ladungs-Verhältnis bei $m/z = 374$ (M^+ , 20%) und das dem Edukt Acenaphthylen entsprechende Fragment bei $m/z = 152$. Die vier Protonen am Cyclobutanring bilden ein ABPX-System mit $\delta_A = 2.91$, $\delta_B = 3.71$, $\delta_p = 4.40$, $\delta_X = 5.27$, die Kopplungskonstanten betragen dabei $|^2J_{AB}| = 18.1$ Hz, $^3J_{AP} = 9.4$ Hz, $^3J_{BP} \sim 4.0$ Hz, $^4J_{AX} \sim 4.0$ Hz. Diese Werte entsprechen denen des Ausgangsketons **100**, somit ist der Vierring unter den sauren Reaktionsbedingungen stabil.

3.2.4 *rel*-(1*R*,4*R*)-1-[1-(2,4-Dinitrophenylhydrazono)ethyl]-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (**102**)

Bei der Umsetzung des Ketons **25** mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin erhält man nur ein einziges Produkt, nämlich das Mono-DNP-Derivat **102**.



Im IR verschwindet die Absorptionbande nur einer von beiden Carbonylgruppen, nämlich die bei 1725 cm^{-1} . Man erkennt dafür die charakteristische C=N-Bande bei 1615 cm^{-1} neben der C=O Absorption bei 1708 cm^{-1} , die der Carbonylgruppe an C-9 zugeordnet wird. Im ^{13}C NMR Spektrum erscheint ein Signal bei 158.41 ppm , was dem Imin-C zugeordnet wird, das Signal im Bereich bei 203.18 ppm im Spektrum von **25**, das zu dessen Acetylgruppe gehört, fehlt. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_5$. Im

Massenspektrum wird der Molekül-Ion-Peak bei $m/z = 392$ gefunden. Dies bedeutet, dass ein sterisch aufwendiges Reagenz wie 2,4-Dinitrophenylhydrazin eine frei bewegliche und nicht in das Gerüst integrierte Carbonylgruppe leichter angreift. Steht eine solche Gruppe nicht zur Verfügung, wie im Falle der Ketone **56** und **100**, bleibt nur der Angriff auf die jeweilige ins Gerüst integrierte C=O Gruppe, auch - wie bei **99** - bei sterischer Behinderung der Annäherung durch Anellierung.

3.3 Umsetzung polycyclischer β,γ -ungesättigter Ketone mit Phenylmagnesiumbromid und Versuche zur thermischen und säurekatalysierten Dehydratisierung der dabei gewonnenen tertiären Alkohole

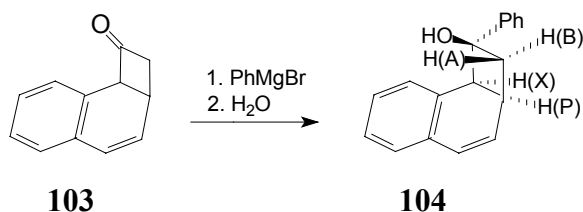
3.3.1 Allgemeines

Gibt man etherische Lösungen der β,γ -ungesättigten Ketone **56**, **83**, **100**, **103** und **111** zu einem geringen Überschuß einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid in Ether bei 25 °C und arbeitet mit gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung auf, entstehen tertiäre Alkohole, die isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden. Daran schließen sich Versuche zur Dehydratisierung an. Diese gelingt in der Regel nur sauer katalysiert und führt zu Folgeprodukten des primären Dehydratisierungsproduktes.

3.3.2 Grignard-Additionen und Dehydratisierungen der tertiären Alkohole

3.3.2.1 Umsetzung von 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-on (**103**)

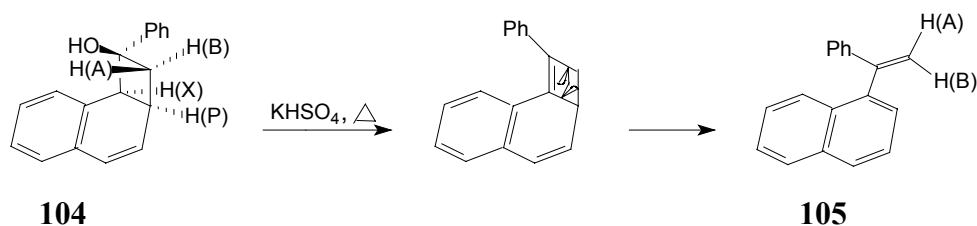
Das Keton **103** addiert Phenylmagnesiumbromid glatt:



Das IR Spektrum des Additionsproduktes 1-Phenyl-1,2,2a,8b-tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-ol (**104**) zeigt die Valenzschwingung einer OH Gruppe bei 3553 cm^{-1} und C-OH-Valenzschwingungen bei 1157 und 1300 cm^{-1} . Im Massenspektrum liegt der (M^+-2)-Peak mit dem höchsten Masse/Ladungs-Verhältnis bei $m/z = 246$ und entspricht damit dem Fragmention, welches durch Abspaltung von 2H gebildet wird. Das Molekülion selbst wird nicht gefunden. Bei $m/z = 128$ findet sich das dem Naphthalin entsprechende Fragment. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O$. Das ^1H NMR Spektrum zeigt fünf Phenyl-Protonen zwischen 6.98 - 7.25 ppm , vier Protonen zwischen 7.29 - 7.75 ppm , die zum Naphthalinsystem gehören und ein breites Singulett für die OH-Gruppe bei 2.38 ppm . Die olefinische Protonen an C-3 und C-4 und das Methinproton an C-2a sind als ABP-System erkennbar. Die Methylengruppe an C-2 und die Methinprotonen an C-2a und C-8b spalten zu einem ABPX-System auf. Das Methinproton an C-2a stellt den P-Teil für beide Kopplungssysteme dar. Das ^{13}C -Signal von C-1 wird bei 81.39 ppm gefunden, ferner C-2 bei 28.15 ppm , C-2a und C-8b bei 45.81 bzw. 48.60 ppm . Bei der Zuordnung hilft ein $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-NMR Spektrum. Es zeigt eine starke Kopplung der Protonen H(A) und H(B) mit dem Proton H(P), was auf eine benachbarte Stellung im Vierring schließen lässt. Dagegen ist eine Kopplung von H(A) und H(B) mit dem Proton H(X) nur sehr gering, was für eine größere Entfernung dieser Protonen voneinander spricht. Auch die Protonen H(P) und H(X) zeigen eine deutliche Kopplung. Zur Konfigurationsbestimmung an C-1 werden NOE-Differenzmessungen durchgeführt. Bei Einstrahlung auf 2-H(A) ergab sich eine Intensitätserhöhung des Signals von 2-H(B). Die Einstrahlung in die Resonanz von 2-H(B) zeigte starke Effekte auf das 2-H(A) und ortho-Phenylprotonen sowie eine negative Verstärkung des Signals der OH-Gruppe. Das ist nur möglich bei einer *cis*-Anordnung von OH-Gruppe und 2-H(A). Die Einstrahlung auf 8b-H(X) bewirkt eine Signalverstärkung bei 2a-H(P), 2-H(B), dem aromatischen 8-H sowie ortho-Phenylprotonen. Dies darf man so interpretieren, dass der Phenylring und 8b-H(X), 2a-H(P) und 2-H(B) am Cyclobutanring *cis*-ständig sind.

Bei $200\text{ °C}/3.8\cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ ist die Verbindung **104** gegen Dehydratisierung stabil. Deswegen wird eine saure Dehydratisierung in Gegenwart von Kaliumhydrogensulfat vorgenommen. Der Verlauf der Wasserabspaltung und damit die Struktur des gebildeten Produkts werden in erster Linie durch die Konstitution des Alkohols vorherbestimmt. Bei der sauren Dehydratisierung (KHSO_4) von **104** ist offenbar die Wasserabspaltung eines Protons aus einer Methingruppe gegenüber der aus einer Methylengruppe bevorzugt, denn es entsteht die

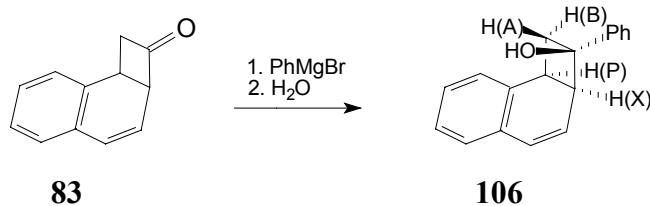
bereits literaturbekannte Verbindung **105**, die aus dem primären Dehydratisierungsprodukt durch thermische electrocyclische Ringöffnung gebildet werden kann.



Die Struktur der Verbindung (1-Naphthyl)-1-phenylethylen (**105**)⁷⁷⁾ wird durch Elementaranalyse, ¹H NMR- und ¹³C NMR- Spektrum gesichert. Im IR-Spektrum von **105** findet man die Vinyl-H-Valenzschwingung (3074 cm⁻¹). Im ¹³C NMR Spektrum erkennt man die Vinyl-C-Atome C-1 (149.57 ppm) und C-2 (116.95 ppm). Eine wertvolle Zuordnungshilfe vermittelt auch das ¹H NMR Spektrum. Es zeigt zwölf aromatische Protonen und ein AB-System ($\delta_A = 5.99$, $\delta_B = 5.37$ ppm) mit $^2J_{AB} = 1.4$ Hz.

3.3.2.2 Umsetzung von 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-on (**83**)

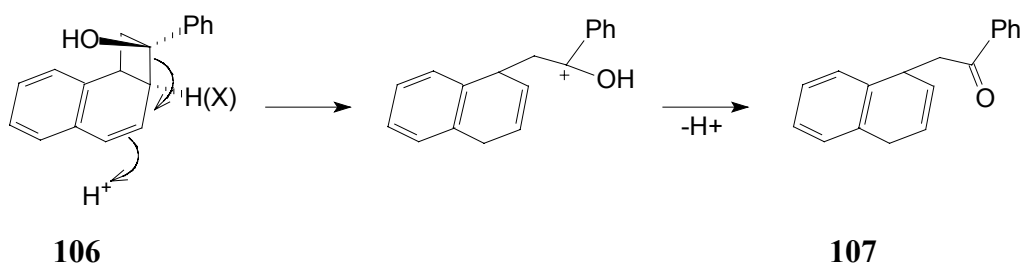
Entsprechend verläuft die Addition der Grignard-Verbindung an **83**:



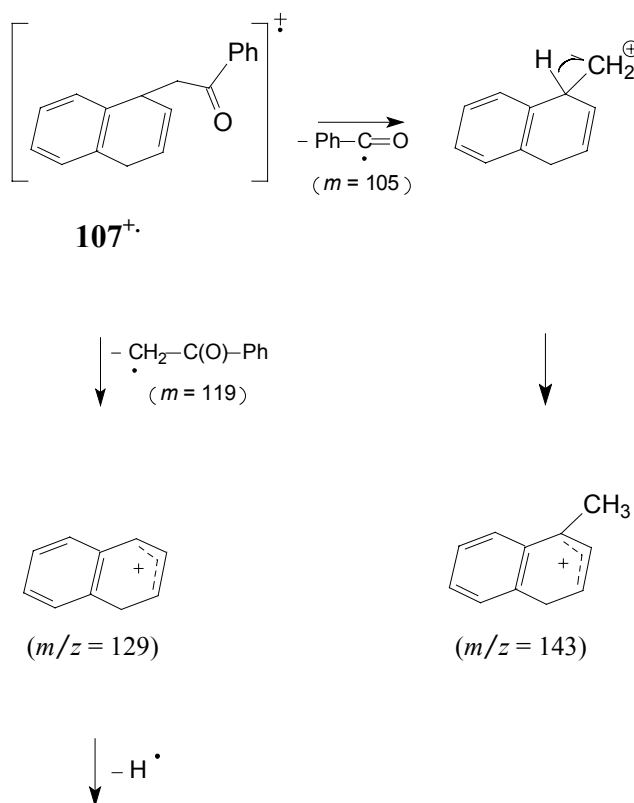
Das Additionsprodukt 2-Phenyl-1,2,2a,8b-tetrahydrocyclobuta[a]-naphthalin-2-ol (**106**) zeigt im IR-Spektrum die OH- und C-OH Valenzschwingungen bei 1365 bzw. 1125 cm⁻¹. Im 300 MHz ¹H NMR Spektrum ist die Zuordnung der Signale auf dem Spektrum angedeutet. Die olefinische Protonen an C-3 und C-4 und das Methinproton an C-2a spalten zu einem ABX-System auf. Die Methylengruppe an C-1 und die Methinprotonen an C-2a und C-8b spalten zu einem ABPX-System auf. Das Methinproton an C-2a stellt den X-Teil für beide Kopplungssysteme dar. Im 75 MHz ¹³C NMR Spektrum von **106** findet man das ¹³C-Signal

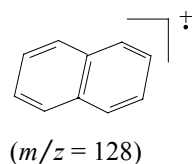
von C-8b bei 28.51 ppm, das von C-2 bei 79.90 ppm, ferner C-1 und C-2a bei 46.81 bzw. 48.53 ppm.

Bei Erhitzen von **106** auf 100-150 °C/3.8·10⁻² mbar bzw. anstelle der sauren Dehydratisierung (KHSO₄) entstand 2-(1,4-Dihydronaphthalin-1-yl)-1-phenylethanon (**107**) durch sekundäre Ringöffnung. Es wird die folgender Reaktionsverlauf vorgeschlagen:



Das IR-Spektrum zeigt die für ein Keton wie **107** typische intensive C=O-Bande bei 1670 cm⁻¹. Die Zusammensetzung C₁₈H₁₆O (248.17) wird durch die Elementaranalyse und das Massenspektrum bestätigt. Das charakteristische Fragment-Ion bei $m/z = 143$ mit 43% Intensität entsteht durch α -Spaltung unter Freisetzung des Benzoyl-Radikals ($m = 105$) (Schema 5):





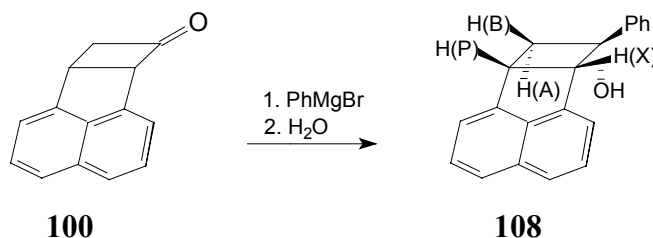
82

Schema 5: Fragmentierung von 2-(1,4-Dihydronaphthalin-1-yl)-1-phenylethanon (**107**)

Das Spaltstück bei $m/z = 129$, das durch die Abspaltung des Benzoylmethyl-Radikals entsteht, ist mit 30% intensitätsschwächer. Verlust eines H-Atoms führt zur Entstehung des Kations **82** ($m/z = 128$), dem der Basispeak (100%) des Spektrums entspricht. $^1\text{H}^1\text{H}$ und $^{13}\text{C}^1\text{H}$ -korrelierte 2D-NMR-Spektren, sowie die ^1H und ^{13}C NMR- Spektren sind bei der Zuordnung der Verbindung **107** nützlich. Signale olefinischer Protonen fehlen im Bereich 5.92 ppm und 6.64 ppm, treten aber für 2'-H und 3'-H bei 6.05 ppm bzw. 5.96 ppm auf. Signale für eine Methylengruppe (4'-H₂) beobachtet man im Bereich 3.40 ppm, ferner ein Methinproton (1'-H) bei 4.16 ppm im Vergleich zu einen Methinproton P(8b-H) bei 3.36 ppm im Alkohol **106**. Im breibandentkoppelten ^{13}C NMR Spektrum findet man die Resonanz der Carbonylgruppe bei 198.76 ppm.

3.3.2.3 Umsetzung von 6b,7,8,8a-Tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen-7-on (**100**)

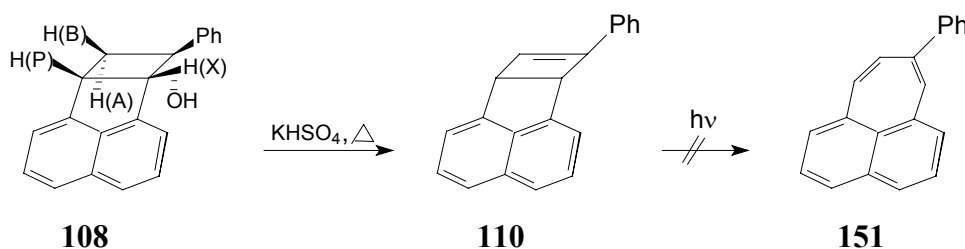
Das Keton **100** reagiert mit Phenylmagnesiumbromid analog:



Bei dem Produkt handelt es sich um 7-Phenyl-6b,7,8,8a-tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen-7-ol (**108**)⁹². Im IR-Spektrum treten als charakteristische Banden OH-Valenzschwingungen bei 3555 cm^{-1} sowie C-OH-Valenzschwingungen bei 1187 cm^{-1} auf. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}$. Im Massenspektrum findet sich der Molekülion-

Peak bei $m/z = 272$, und auch das dem Edukt **109** entsprechende Fragment wird bei $m/z = 152$ beobachtet. Im 300 MHz ^1H NMR Spektrum finden sich zwischen 7.31 ppm und 7.76 ppm die Signale von elf aromatischen Protonen, ferner von vier Protonen am Cyclobutanring, nämlich der Methylenprotonen an C-8 bei 2.17 ppm und 3.31 ppm, sowie der Methinprotonen an C-6b und C-8a bei 4.66 ppm und 4.04 ppm sowie bei 1.97 ppm eine OH-Gruppe. Diese bilden ein ABPX-System. Im breitbandenkoppelten ^{13}C NMR Spektrum findet man das Signal für C-7 bei 75.04 ppm, für C-8a bei 36.08 ppm, für C-8 bei 45.56 und für C-6b bei 59.63 ppm. Zur Konfigurationsbestimmung an C-7 werden NOE-Differenzmessungen durchgeführt. Die Einstrahlung auf 8-H(A) führte zu einer Verstärkung der Intensität bei 3.31 ppm (8-H(B)). Ein Experiment, bei dem auf 8-H(B) eingestrahlt wurde, führte zu einer Intensitätserhöhung bei 2.17 ppm (8-H(A)), 4.04 ppm (8a-H(P)) sowie einer negativen Verstärkung des Signals der OH-Gruppe. Die Experimente beweisen somit die *cis*-Anordnung von 8-H(A) und OH-Gruppe. Bei Einstrahlung auf das 8a-H(P) wird die Intensitätserhöhung bei 3.31 ppm (8-H(B)), 4.66 ppm (6b-H(X)) sowie aromatisches Proton 1-H und Phenylprotonen beobachtet. Dies darf man so interpretieren, dass die Protonen 6b-H(X), 8-H(B), 8a-H(P) und Phenylring am Cyclobutanring *cis*-ständig sind, was nur mit *endo*-Anordnung der OH-Gruppe vereinbar ist.

Bei $185\text{ °C}/3.7 \cdot 10^{-2}$ mbar ist die Verbindung **108** gegen thermische Dehydratisierung stabil. Aus der sauren Dehydratisierung (KHSO_4) von **108** wurde das Produkt 7-Phenyl-6b,8a-dihydrocyclobut[*a*]acenaphthylen (**110**) im Gemisch mit nicht identifizierten Produkten isoliert und mittels ^1H NMR Spektroskopie charakterisiert. Im 300 MHz ^1H NMR Spektrum wurden 6b-H und 8a-H mit der Kopplungskonstanten $^3J = 2.8$ Hz und das Methinproton an 8-H, welches eine geringe Kopplung mit Proton an 6b-H aufweist, zugeordnet.

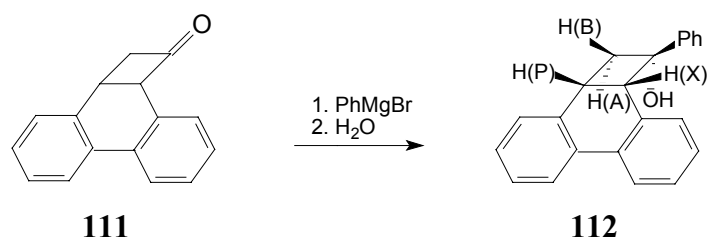


Der wesentliche Unterschied zwischen **104** und **112** (s. Abschnitt 3.3.2.4) sowie **108** ist doch, dass der an den Vierring anellierte Ring bei **104** und **112** ein Sechsring ist (der die Doppelbindung zum Brückenkopf eher toleriert als der Fünfring in **108**). H(X) ist wegen der Benzylstellung wahrscheinlich acider als die Methylenprotonen. Deswegen wird H(X) dann leichter abgespalten als ein H^+ aus der Methylengruppe, wenn die Ringspannung es erlaubt.

Die primären Dehydratisierungsprodukte von **104** und **112** sind *Anti-Bredt*-Kohlenwasserstoffe, **110** dagegen nicht. Deswegen ist auch erklärlich, warum die Vierringe in **104** sowie im anschließend zu besprechenden Fall **112** (s. Abschnitt 3.3.2.4) geöffnet werden, bei **110** jedoch nicht: Die thermische konrotatorische Öffnung der Bindung zwischen C-6b und C-8a ist sterisch nicht möglich und deswegen entsteht kein 8-Phenyl-naphth[*d,e*]cycloheptatrien **151**.

3.3.2.4 Umsetzung von 4b,5,6,6a-Tetrahydrocyclobuta[*l*]phenanthren-5-on (**111**)

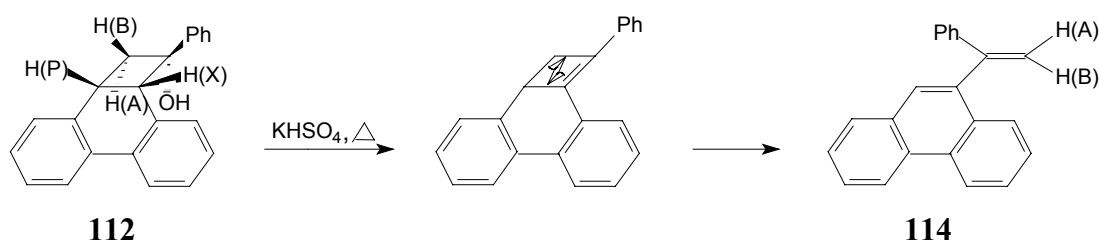
Auch **111** wird von Phenylmagnesiumbromid von der weniger sterisch behinderten Seite angegriffen:



Das ölige Produkt 5-Phenyl-4b,5,6,6a-tetrahydrocyclobuta[*l*]phenanthren-5-ol (**112**) zeigt im IR-Spektrum bei 3520 cm^{-1} die OH-Valenzschwingungen. Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei $m/z = 298$ und das dem Phenanthren entsprechende Fragment bei $m/z = 178$. Die Zusammensetzung $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$ wird ebenso durch die Elementaranalyse bestätigt. Die chemischen Verschiebungen im 300 MHz ^1H NMR Spektrum (s. Exp. Teil) und die Kopplungskonstanten des durch die Methylenprotonen an C-6, Methinprotonen an C-6a und C-4b gebildeten ABPX-Systems beweisen eindeutig, daß es sich bei Verbindung **112** ebenfalls um ein Cyclobutanderivat unter Einbeziehung der C-Atome 9 und 10 des Phenanthrens handelt. Das komplette ABPX-System wird durch den Wegfall der C=O Gruppe im Vergleich zu **111** hochfeldverschoben. Der OH-Gruppe entspricht das breite Singulett bei 2.14 ppm. Der Methylengruppe an C-6 entspricht das ^{13}C -Signal bei 46.84 ppm, und den Methinprotonen an C-6a und C-4b kommen Signale bei 29.43 ppm bzw. 49.41 ppm zu. Zu C-5 gehört das Signal bei 78.81 ppm. Die Zuordnung der Protonen am Vierring zum ABPX-System und Konfigurationbestimmung an C-5 wurden mit Hilfe von NOE-Differenzspektren getroffen. Bei Einstrahlung auf das an C-6 gebundene H(A) wird nur das

Signal von 6-H(B) verstärkt. Bei Einstrahlung auf 6-H(B) wird Intensitätserhöhung bei 2.44 ppm (6-H(A)) und 3.73 ppm (6a-H(P)) beobachtet. Bei Einstrahlung auf 3.73 ppm (6b-H(P)) werden die Signale von 6-H(B) und 4b-H(X) verstärkt. Der fehlende Einfluss auf 6-H(A) erlaubt den Schluss, dass der Phenylring *cis* zu den Protonen 4b-H(X), 6-H(B) und 6a-H(P) steht. Letztendlich wird diese Zuordnung dadurch bestätigt, dass bei Einstrahlung auf Proton 4b-H(X) eine Wechselwirkung mit 6a-H(P) und Protonen des Phenylrings auftritt.

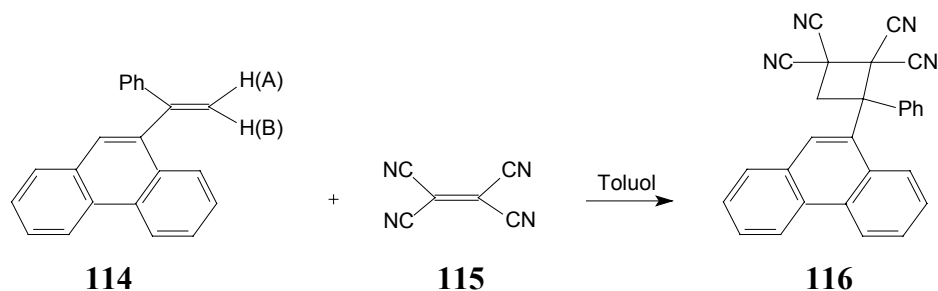
Bei 175 °C/5.5·10⁻² mbar ist Produkt **112** stabil. Die saure Dehydratisierung (KHSO₄) erbringt das literaturbekannte Olefin 9-(1-Phenylvinyl)-phenanthren (**114**)^{78,90}. Diesen Befund muß man mit einer Wasserabspaltung an den Positionen 4b und 5 erklären, das so gebildete *Anti-Bredt*-Olefin wird electrocyclisch zu **114** geöffnet.



Massenspektrum und Elementaranalyse sprechen für die Konstitution dieses Produktes. Die Vinylprotonen spalten zu einem AB-System mit Kopplungskonstanten $|^2J_{AB}| = 1.4 \text{ Hz}$ auf. Im ¹³C NMR Spektrum findet man die Vinyl-C-Atome C-1 bei 149.70 ppm und C-2 bei 116.57 ppm. Das IR-Spektrum zeigt CH-Deformationsschwingungen bei 796 cm⁻¹ und 706 cm⁻¹

3.3.2.4.1 Reaktion von 9-(1-Phenylvinyl)-phenanthren (**114**) mit Tetracyanethylen

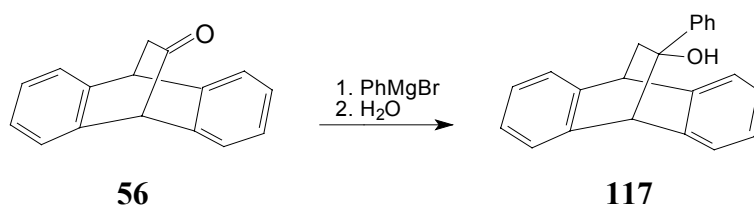
Das 9-vinylsubstituierte Phenanthren sollte befähigt sein, eine Diels-Alder-Addition des dienoiden Teils (C-9, C-10 Doppelbindung und α -Styrylgruppe) mit einem stark elektronenarmen Alken einzugeben. Deswegen wurde die Addition von Tetracyanethylen **115** versucht.



Im NMR Spektrum (DMSO- D_6) war jedoch anhand der relativ hohen Kopplungskonstante $^2J_{AB} = 19.5$ Hz für die Methylenprotonen kein Hinweis auf einen Sechsring, sondern eher auf ein Cyclobutanderivat. Das Produkt ist schwer analysereif zu erhalten, mit aller gebotenen Vorsicht soll ihm die Struktur **116** zugeschrieben werden.

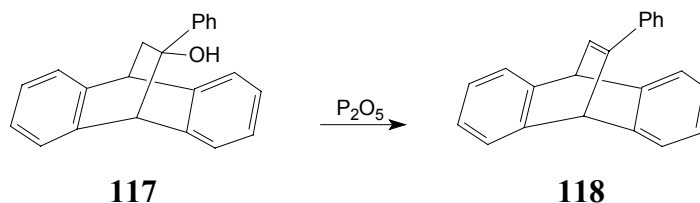
3.3.2.5 Umsetzung von 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-on (**56**)

Auch das symmetrische Keton **56** geht glatt die Addition von Phenylmagnesiumbromid ein:



Das nach Hydrolyse gewonnene Produkt, 11-Phenyl-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-ol (**117**), zeigt im IR Spektrum eine scharfe Bande für die OH-Valenzschwingung bei 3560 cm^{-1} . Im Massenspektrum liegt der ($M^+ - 2$)-Peak mit dem höchsten Masse/Ladungs-Verhältnis bei $m/z = 296$ und entspricht damit dem Fragmention, welches bei der Abspaltung von 2H aus dem Molekülion gebildet wird. Die Anthracen freisetzende Fragmentierung ist an $m/z = 178$ zu erkennen. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$. Im ^1H NMR Spektrum (300 MHz) sind im aromatischen Bereich die Signale für acht Anthracen-Protonen und die für fünf Phenyl-Protonen vorhanden. Die Methylenprotonen an C-12 und das Methinproton an C-9 spalten zu einem ABX-System auf. Das Methinproton an C-10 zeigt keine Kopplung mit 9-H und 12- H_2 . Diese Effekte sprechen für das Vorliegen eines formalen [4+2]-Adduktes an die 9,10-Position des Anthracens. Im ^{13}C NMR Spektrum findet man das Signal für C-9 bei 44.94 ppm, für C-12 bei 47.39 ppm, C-10 bei 59.69 ppm und für C-11 bei 77.82 ppm.

Bei 100 °C/3.8·10⁻² mbar tritt keine Dehydratisierung ein. Die saure Dehydratisierung (P₂O₅) von **117** verläuft dagegen als Wasser-Abspaltung in Richtung der Methylengruppe 12-H₂ zum thermodynamisch stabilsten möglichen Produkt 11-Phenyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen (**118**).



Die Übereinstimmung der IR, ¹H NMR und ¹³C NMR Spektren mit Literaturangaben^{79,80} sichert die Struktur des Dehydratisierungsproduktes **118**. Im ¹H NMR Spektrum (300 MHz) befinden sich zwischen 6.87-6.92 und 7.12-7.41 ppm die Signale von dreizehn aromatischen Protonen. Bei 5.13 ppm und 5.47 ppm treten die Dublett-Signale der Methinprotonen 9-H bzw. 10-H auf. Das Methinproton C-12 bei 7.01 ppm ist tieffeldverschoben. Charakteristisch ist der Betrag der Kopplungskonstanten ³J_{9,12} = 6.1 Hz und ⁴J_{10,12} = 1.9 Hz. Im breitbandenkoppelten ¹³C NMR Spektrum sind die Atome C-9 bei 51.30 ppm, C-10 bei 53.98 ppm, C-11 bei 145.87 ppm und C-12 bei 133.55 ppm vertreten. Verbindung **118** ist als Dibenzobarrelen ein *per se* interessanter Kohlenwasserstoff.

3.4 Reduktion polycyclischer β,γ-ungesättigter Ketone mit Lithiumaluminiumhydrid und Versuche zur thermischen und säurekatalysierten Dehydratisierung der dabei gewonnenen sekundären Alkohole

3.4.1 Allgemeines

Dieses Kapitel behandelt die Reduktion der polycyclischen β,γ-ungesättigten Ketone **25**, **83**, **100**, **103**, **111** zu polycyclischen sekundären Alkoholen und deren Dehydratisierung.

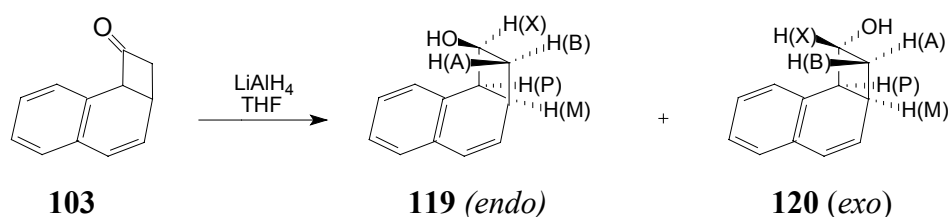
Zu den reaktionsfreudigsten komplexen Hydriden für Reduktionen zählt das Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄). Es wirkt als kräftiger Hydrid-Donor (H⁻) und kann in Tetrahydrofuran oder Ether eingesetzt werden. Nach der Übertragung eines Hydrid-Ions aus dem AlH₄⁻-Ion auf das Carbonylkohlenstoffatom können aus dem dabei gebildeten

Zwischenprodukt weitere Hydridionen auf bis zu drei weitere Moleküle des Ketons übertragen werden. Der entstehenden Komplex wird durch Hydrolyse zum Alkohol zersetzt.

3.4.2 Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid und Dehydratisierung der Alkohole

3.4.2.1 Reduktion von 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-on (**103**)

Für das Keton 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-on (**103**) gilt, daß bei Reduktion der Carbonylgruppe C-1 als neues Stereozentrum zusätzlich zu den beiden vorhandenen (C-2a, C-8b) eingeführt wird und somit das Reduktionsprodukt ein Gemisch von zwei Diastereomeren sein sollte. Die Reduktion von **103** mit Lithiumaluminiumhydrid führt, wie weiter unten dargestellt wird, überwiegend zum *endo*-1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-ol (**119**) in 72% Ausbeute, bezogen auf den Umsatz (78%).



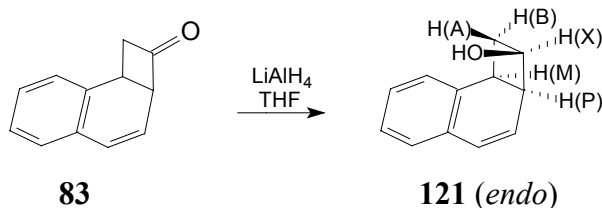
Das IR Spektrum zeigt die charakteristischen Banden der Valenzschwingung einer OH-Gruppe bei 3211 cm^{-1} sowie die C-OH-Valenzschwingung bei 1182 cm^{-1} . Im Massenspektrum konnte der Molekülionenpeak bei $m/z = 172$ (1%) gefunden werden. Bei $m/z = 128$ (100%) findet sich das dem Naphthalin entsprechende Fragment. Die per Elementaranalyse ermittelte Zusammensetzung spricht ebenfalls für ein Reduktionsprodukt. Das ^{13}C NMR Spektrum zeigt die Resonanzen der Methylen- und Methingruppen des Cyclobutanrings. Das $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Experiment bestätigt, daß alle Protonen am Cyclobutanring miteinander koppeln außer 2-H(A) mit 8b-H(P) und 1-H(X) mit 2a-H(M), was für die größere Entfernung dieser Protonen voneinander spricht. Das ^1H NMR Spektrum weist außerdem bei 1.79 ppm ein breites Singulett für die OH-Gruppe und ein hochfeldiges Signal für 2-H(A) auf, was so gedeutet werden muss, dass sowohl 1-OH als auch 2-H(A) *endo* zum benzoiden Ring stehen. Die olefinischen Protonen an C-3, C-4 und die Methinproton an

C-2a sind als ABM-System erkennbar. Die Methylengruppe an C-2 und Methinprotonen an C-1, C-8b, C-2a bilden ein ABMPX-System. Das Methinproton an C-2a stellt den M-Teil für beide Kopplungssysteme dar. Die Konfiguration an C-1 kann aus der Analyse des NOE-Experiments abgeleitet werden. Die Einstrahlung auf 2-H(A) führte zu einer Intensitätserhöhung von 2-H(B) und einem negativen NOE bei 1-H(X). Bei Einstrahlung auf die 2-H(B) wird eine Signalverstärkung des 2-H(A) und schwache Verstärkung des 1-H(X) sowie eine negative Verstärkung des Signals der OH-Gruppe hervorgerufen. Die Einstrahlung in die Resonanz von 2a-H(M) zeigte starke Effekte auf das 3-H(B) Signal, 8b-H(P), eine schwache Intensitätsverstärkung bei 1-H(X) sowie negative Verstärkung des Signals der OH-Gruppe. Das ist im Fall der *cis*-Anordnung von OH-Gruppe und 2-H(A) möglich, dies spricht ebenfalls für die *endo*-Anordnung der OH-Gruppe im 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-ol (**119**).

Ein Nebenisomer **120** (Ausbeute 28% bezogen auf den Umsatz) zeigt im IR Spektrum die Valenzschwingung einer OH-Gruppe bei 3341 cm^{-1} sowie eine C-OH-Valenzschwingungen bei 1185 cm^{-1} . Im ^1H NMR Spektrum erkennt man bei 2.14 ppm eine OH-Gruppe, bei 2.43-4.43 ppm fünf Protonen eines ABMPX-System mit Kopplungskonstanten $|^2J_{AB}| = 14.8\text{ Hz}$, $^3J_{BX} = 8.5\text{ Hz}$, $^4J_{AP} = 2.6\text{ Hz}$, $^3J_{XP} = 7.2\text{ Hz}$, $^3J_{MP} = 9.8\text{ Hz}$ und im tieffeldigen Bereich bei $\delta_A = 6.32$ und $\delta_B = 5.84\text{ ppm}$ den AB-Teil eines ABM-Systems.

3.4.2.2 Reduktion von 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-on (**83**)

Die entsprechende Reduktion des Ketons **83** ergibt nur ein Produkt. Bei diesem handelt es sich vermutlich um den *endo*-Alkohol **121**, weil das breite Signal des OH-Protons wiederum hochfeldig verschoben ($\delta_{\text{OH}} = 1.99$) auftritt.



Das IR Spektrum von *endo*-1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-ol (**121**) zeigt die Banden der Valenzschwingung einer OH-Gruppe bei 3345 cm^{-1} sowie eine C-OH-

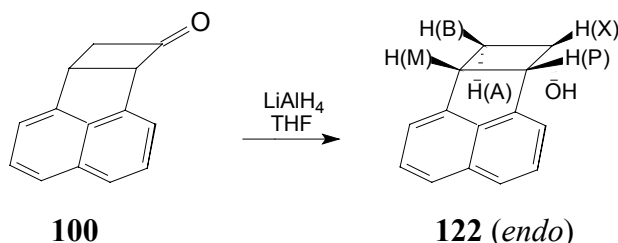
Valenzschwingung bei 1189 cm^{-1} . Im Massenspektrum fehlt der Molekülionenpeak bei $m/z = 172$. Fragmentationen erscheinen bei $m/z = 152$, $m/z = 141$ und $m/z = 128$ (100%, Naphthalin). Aufgrund einer Verunreinigung war eine Elementaranalyse nicht möglich. Im breitbandenkoppelten ^{13}C NMR Spektrum des sekundären Alkohols **121** erscheinen die C-Resonanzen der Methylengruppe an C-1 bei 42.41 ppm und von 2a-H bei 28.47 ppm, 8b-H bei 44.06 ppm und 2-H bei 70.69 ppm. Im 500 MHz ^1H NMR Spektrum ist die Zuordnung der Signale angedeutet. Die Methylenprotonen an C-1 und die Methinprotonen an C-2, C-2a und an C-8b spalten zu einem ABMPX-System auf, in dem die Protonen A und B eine Kopplungskonstante von $|^2J_{AB}| = 18.2\text{ Hz}$ haben. Bei $\delta_A = 6.61\text{ ppm}$ und $\delta_B = 5.84\text{ ppm}$ erkennt man den AB-Teil eines ABP-Systems, mit $^3J_{AB} = 9.9\text{ Hz}$, $^3J_{BP} = 3.6\text{ Hz}$ und $^4J_{AP} = 2.0\text{ Hz}$. Das Methinproton an C-2a stellt den P-Teil für beide Kopplungssysteme dar. Zur Festlegung der Konfiguration an C-2 sowie zur Gewinnung weiterer Zuordnungskriterien helfen NOE-Differenzmessungen. Die Einstrahlung in die Resonanz von 8b-H(M) zeigte starke Effekte auf das aromatische 8-H Signal, 2a-H(P), 1-H(B) und eine schwache Intensitätsverstärkung bei 2-H(X). Dies darf man so interpretieren, dass vier Protonen, nämlich 8b-H(M), 2a-H(P), 1-H(B) und 2-H(X) am Cyclobutanring *cis*-ständig sind, was nur mit einer *endo*-Anordnung der OH-Gruppe vereinbar ist. Die Einstrahlung auf 2a-H(P) wird eine Signalverstärkung des 3-H(B) Signals, 2-H(X) und 8b-H(M) hervorrufen. Die Einstrahlung auf 1-H(A) führte zu einer Intensitätserhöhung von 1-H(B) und einem negativen NOE bei 2-H(X). Die Einstrahlung in die Resonanz des 1-H(B) ergibt Intensitätsverstärkung bei 2.31 ppm (1-H(A)), 3.12 ppm (8b-H(M)) und negative Signalintensität für das OH-Gruppe. Somit wäre die *cis*-Anordnung von OH-Gruppe und 1-H(A) sowie die *endo*-Orientierung der letzteren zum benzoiden Ring bewiesen.

Bei der thermischen Dehydratisierung ($250\text{ }^\circ\text{C}$) von **121** erhielt man eine Mischung nicht identifizierter Produkte.

Die Behandlung mit KHSO_4 von **121** in der Wärme liefert ein Dehydratisierungsprodukt und den Ausgangsstoff Naphthalin. Das Massenspektrum zeigt Peaks bei $m/z = 154$ (6%, Dehydratisierungsprodukt) und $m/z = 128$ (46%, Naphthalin). Die Struktur des Dehydratisierungsprodukts ist nicht bekannt.

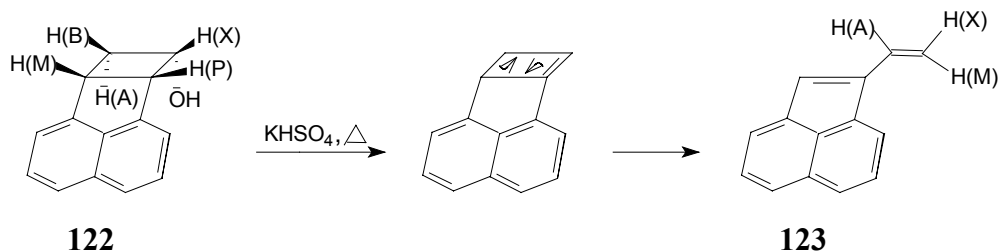
3.4.2.3 Reduktion von 6b,7,8,8a-Tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen-7-on (**100**)

Die entsprechende Reduktion des Ketons **100** ergibt nur ein Produkt:



Im IR-Spektrum von *endo*-6b,7,8,8a-Tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen-7-ol (**122**)⁸¹⁾ erkennt man die Banden der Valenzschwingung einer OH-Gruppe bei 3293 cm⁻¹ sowie einer C-OH-Valenzschwingung bei 1188 cm⁻¹. Das Massenspektrum bestätigt die Existenz eines Reduktionsprodukts mit dem Molekülionenpeak bei $m/z = 196$. Außerdem findet man Fragmentpeaks bei $m/z = 178$ und $m/z = 152$ (100%, Acenaphthylen). Aufgrund der geringen Reinheit kann die Zusammensetzung durch Elementaranalyse nicht bestätigt werden. Zweifelfrei zugeordnet werden konnten im ¹³C NMR Spektrum die Signale C-8 (41.07 ppm), an dem das Protonen-AB-System lokalisiert ist, C-8a (36.23 ppm), das das Proton H(M) trägt und C-6b (53.45 ppm), an das H(P) gebunden ist. Das tieferfeldige Methinproton an C-7 gehört zum bei tieferen Feld gefundenen C-Atom (65.89 ppm). Im 500 MHz ¹H NMR von **122** fällt auf, dass das OH Signal wiederum hochfeldig ist ($\delta_{\text{OH}} = 1.83$) und dass die Protonen des Cyclobutanrings ein ABMPX-System bilden. Das Signal von 8-H(A) erscheint ebenfalls hochfeldig bei 1.61 ppm, das von 8-H(B) ist zu 3.07 ppm verschoben, $|^2J_{\text{AB}}| = 15.3$ Hz. Die drei weiteren Protonen M, P, X erscheinen tieffeldig verschoben bei $\delta_{\text{M}} = 3.77$, $\delta_{\text{P}} = 4.58$ und $\delta_{\text{X}} = 4.74$ ppm. Zur Konfigurationsbestimmung an C-7 wurden NOE-Differenzmessungen durchgeführt. Die Einstrahlung auf 8-H(A) führte zu einer Verstärkung der Intensität bei 3.07 ppm (8-H(B)) und zu einem negativen Signal bei 4.74 ppm (7-H(X)). Ein Kontrollexperiment, bei dem auf das 8-H(B) eingestrahlt wurde, führte zu einer Intensitätserhöhung bei 1.61 ppm (8-H(A)), 3.77 ppm (8a-H(M)) und schwache Intensitätserhöhung 4.74 ppm (7-H(X)) sowie negative Verstärkung des Signals der OH-Gruppe. Bei Einstrahlung auf die 8a-H(M) werden die Intensitätsverstärkungen bei 3.07 ppm (8-H(B)), 4.58 ppm (6b-H(P)), 4.74 ppm (7-H(X)) sowie aromatisches Proton 1-H beobachtet. Die NOE-Experimente beweisen somit die *cis*-Anordnung von 8-H(A) und OH-Gruppe sowie die *endo*-Orientierung der letzteren zum benzoiden Ring.

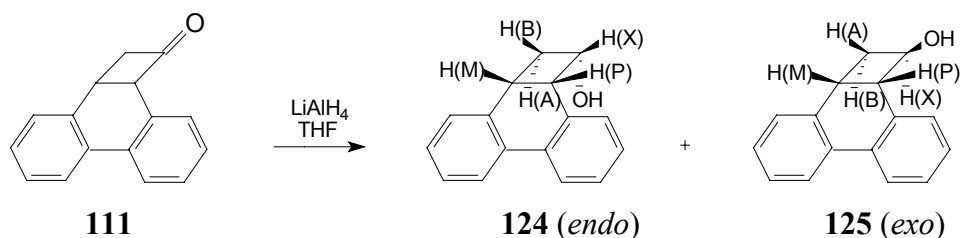
Bei der sauren Dehydratisierung (KHSO_4 , 52% Umsatz) von *endo*-6b,7,8,8a-Tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen-7-ol (**122**) wird das Produkt 7-Vinylacenaphthylen (**123**)⁸¹⁾ (im Gemisch mit nicht dehydratisierten Alkohol) erhalten und mittels ^1H NMR Spektroskopie charakterisiert.



Im 500 MHz ^1H NMR Spektrum beobachtet man die Signale der drei miteinander koppelnden Vinylprotonen: H(A), H(M), H(X) (AMX-System). Im Spektrum findet man für jedes Proton vier annähernd gleich intensive Signale (jeweils Dubletts von Dubletts), deren Zentren den δ -Werten entsprechen, und zwar $\delta_A = 6.96$ ppm, $\delta_M = 5.96$ ppm, $\delta_X = 5.32$ ppm, mit den Kopplungskonstanten $^3J_{AM} = 9.7$ Hz, $^3J_{AX} = 9.4$ Hz, $^2J_{MX} = 3.6$ Hz. Anders als im Falle der Dehydratisierung des tertiären Alkohols **108** (s. Abschnitt 3.3.2.3) wird kein Proton von C-8 abgespalten, sondern trotz der erheblichen dabei aufgebauten Spannung von C6b, denn die Bildung des Endproduktes **123** ist am einfachsten über die *Anti-Bredt*-Zwischenstufe zu erklären.

3.4.2.4 Reduktion von 4b,5,6,6a-Tetrahydrocyclobuta[l]phenanthren-5-on (**111**)

Im Ergebnis verläuft die Reaktionsfolge bei **111** analog:

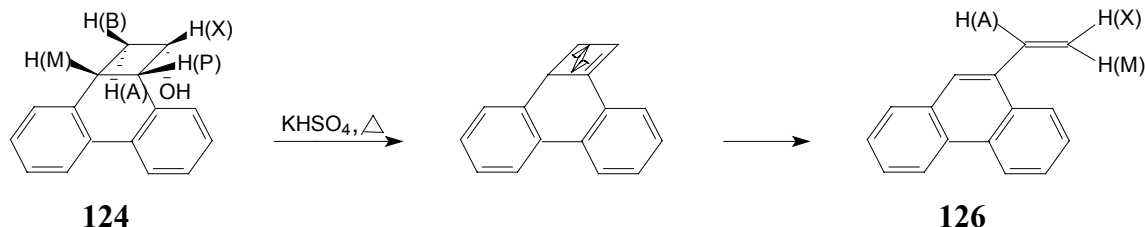


Nach Hydridreduktion von **111** und chromatographischer Trennung wird *endo*-4b,5,6,6a-Tetrahydrocyclobuta[l]phenanthren-5-ol (**124**) (77% bez. auf den Umsatz) mit dem Schmp.: 112-114 °C erhalten. Im IR Spektrum sind die charakteristischen Banden der

Valenzschwingung einer OH-Gruppe bei 3401 cm^{-1} , sowie einer C-OH-Valenzschwingung bei 1117 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Das Massenspektrum bestätigt die Existenz eines Reduktionsprodukts mit dem Molekülionenpeak bei $m/z = 222$ (100%). Die Zusammensetzung ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$) wird auch durch die Elementaranalyse bestätigt. Zweifelsfrei können im ^{13}C NMR Spektrum die Signale für C-6a bei 29.15 ppm, C-4b bei 44.30 ppm und C-5 bei 68.39 ppm zugeordnet werden. Das Signal von C-6, an dem die Protonen A und B positioniert sind, ist bei 43.19 ppm zu finden. Konstitution und Struktur von **124** werden auch durch das 500 MHz ^1H NMR Spektrum belegt. Man findet das OH-Proton wiederum hochfeldig bei 1.69 ppm, was für die *endo*-Orientierung zum Arylteil spricht. Für die fünf verbleibenden Protonen am Cyclobutanring sind fünf Signale als ABMPX-System bei 1.93 ppm von 6-H(A), 2.72 ppm von 6-H(B), 3.31 ppm von 6a-H(M), 4.04 ppm von 4b-H(P) und 4.63 ppm von 5-H(X) erkennbar. Bei 7.08 bis 8.01 ppm liegen die Signale von acht Protonen des Biphenylteils. Die sichere Charakterisierung der Verbindung wurde durch ein $^1\text{H}^1\text{H}$ COSY Spektrum möglich. Entscheidend für die Konfiguration an C-5 sind die NOE's bei der Einstrahlung auf die Cyclobutanprotonen. Bei Einstrahlung auf das an C-6 gebundene H(A) wird das Signal von H(B) verstärkt und ein negativer NOE bei 4.63 ppm (5-H(X)) beobachtet. Bei Einstrahlung auf das an C-6 gebundene H(B) resultiert eine Verstärkung der Signale von 6-H(A) und 6a-H(M) sowie ein negatives Signal für das OH-Proton. Bei der Einstrahlung auf 6a-H(M) treten positive NOE's bei den Signalen der Protonen 6-H(B), 4b-H(P) und 5-H(X) auf, und bei Einstrahlung auf Proton 5-H(X) sind Effekte auf die Protonen 4b-H(P), 6a-H(M), 6-H(B) zu beobachten. Diese beiden Ergebnisse sprechen für die *cis*-Stellung von 6-H(B), 6a-H(M), 4b-H(P) und 5-H(X). Der fehlende Einfluß auf das 6-H(A) erlaubt das Proton 6-H(A) und die OH-Gruppe als *cis*-ständig und *endo*-orientierend zum benzoiden Ring anzusehen.

Das zweite Isomer (vermutlich **125**) wird mit Ausbeute von 11% (bez. auf den Umsatz) isoliert. Im ^1H NMR Spektrum erkennt man das Signal von OH-Gruppe bei 2.20 ppm, also tieferfeldig als bei **124**, dies ist ein Hinweis auf die *exo*-Orientierung. Das ABMPX-System weist chemische Verschiebungen bei 2.52 ppm, 2.64 ppm, 3.48 ppm, 3.64 ppm und 4.34 ppm auf. Im Bereich bei 7.16 bis 7.87 ppm sind acht aromatische Protonen vorhanden. Da hochfeldige Signale (wie bei **124**) weder für das OH-Proton noch für H(A) beobachtet werden, erscheint die Zuordnung der *exo*-Struktur **125** gerechtfertigt. Im IR Spektrum erkennt man die Valenzschwingung einer OH-Gruppe bei 3356 cm^{-1} und eine C-OH-Valenzschwingung bei 1114 cm^{-1} .

Bei der sauren Dehydratisierung mittels KHSO_4 von *endo*-4b,5,6,6a-Tetrahydrocyclobuta[1]phenanthren-5-ol (**124**) wird 9-Vinylphenanthren (**126**)⁹¹⁾ erhalten und ^1H NMR spektroskopisch charakterisiert.



Der Umsatz wird über die Menge an verbliebenem nicht dehydratisiertem Alkohol bestimmt und beträgt 21%. Im ^1H NMR Spektrum findet man AMX-System für die Vinylgruppe. Für die drei Protonen H(A), H(M) und H(X) ergeben sich Dubletts von Dubletts. Das Signal des Proton H(A) erscheint bei 6.67 ppm, des H(M) bei 5.85 ppm und H(X) bei 5.51 ppm mit den drei Kopplungen $^3J_{\text{AM}} = 17.3$ Hz, $^3J_{\text{AX}} = 11.0$ Hz, $^2J_{\text{MX}} = 1.4$ Hz. Diese Dehydratisierung ist demnach der des tertiären Alkohols **112** vollkommen analog.

3.4.2.5 Reduktion der Acetylgruppe von *rel*-(1*R*,4*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (**25**)

Die Reduktion des racemischen Diketons **25** mit Lithiumaluminiumhydrid zeigte, daß nur die frei bewegliche Acetylcarbonylgruppe und nicht die in das Gerüst integrierte Carbonylgruppe reduziert wird.



Das Diketon enthält bereits zwei asymmetrische C-Atome an C-1 und C-4. Durch die Reduktion wird nun noch ein drittes asymmetrisches C-Atom an C-1' erzeugt. Hier ist prinzipiell die Bildung von diastereoisomeren Produkten möglich. Da der Angriff des Hydrids an die Acetylgruppe von der am wenigsten sterischen abgeschirmten Seite erfolgen sollte, müsste sich vorhersagen lassen, welches Produkt vermutlich überwiegend gebildet wird. Die

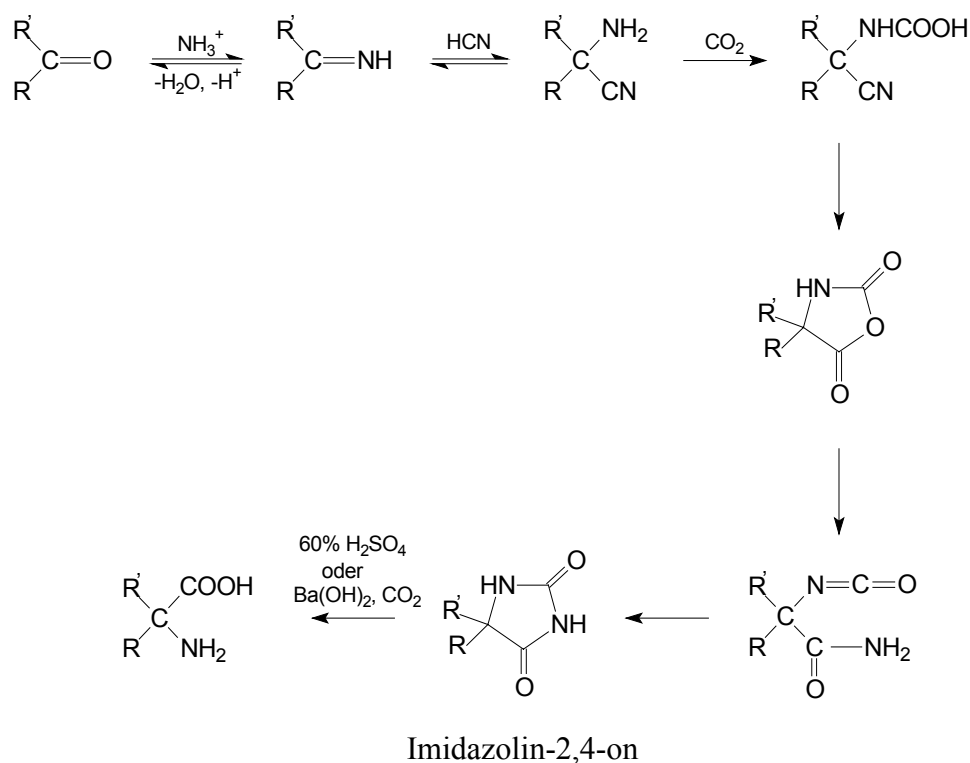
relative Konfiguration der Reduktionsprodukte wurde jedoch nicht bestimmt, da die beiden entstehenden Diastereomeren nicht getrennt werden konnten.

Das IR Spektrum von 1-(1'-Hydroxyethyl)-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (**127**) zeigt eine intensive C=O-Bande bei 1725 cm^{-1} . Im ^1H NMR Spektrum (CDCl_3) lassen sich für ein Diastereomerengemisch typische Verdopplungen sämtlicher scharfen Signale (Ausnahme: ABX-System) beobachten. Die Analyse des Integralverhältnisse der CH_3 -Dubletts bei 1.53 ppm und 1.60 ppm mit der gleichen Kopplungskonstante $^3J_{\text{CH}_3/1'\text{-H}} = 6.4\text{ Hz}$ und der AB-Systeme bei 1.87 ppm und 2.36 ppm mit $|^2J_{\text{AB}}| = 16.8\text{-}17.2\text{ Hz}$, sowie bei 1.97 ppm und 2.10 ppm mit $|^2J_{\text{AB}}| = 17.0\text{-}17.3\text{ Hz}$ liefert das Ergebnis, dass zwei Diastereomere im Verhältnis 1:1 gebildet werden, bei der Hydridaddition zwischen den beiden Seiten der Acetylgruppe also nicht selektiert wird. Die AB-Systeme eines zusätzlich entstehenden Nebenproduktes sind etwas hochfeldverschoben im Vergleich zu den Signalen für das Gemisch der Hauptdiastereomeren. Die Signale des Protons am Stereozentrum C-1' werden bei 4.44 ppm vermutet. Man erkennt bei 4.73 ppm Signale, die zu einem X-Teil eines ABX-Systems (Allylsystem C-2,3,4) eines 1,4-Cycloaddukt gehören können. Auch für die dazugehörigen AB-Teile lassen sich Signale im Bereich 6.62-6.79 ppm zuordnen.

3.5 Versuche zu *Bucherer*-Reaktion mit polycyclischen ungesättigten Ketonen

3.5.1 Allgemeines

Die Einwirkung von Ammoniumcarbonat und Natrium- oder Kaliumcyanid auf von Carbonyl-Verbindungen in 50%igen wässrigen Ethanol bei $50\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$ wird als *Bucherer*-Reaktionen (*Schema 6*) bezeichnet. Ziel ist die Synthese von Aminosäuren. Als Zwischenprodukte werden die meist gut kristallisierenden und stabilen 2,5-Dioxoimidazolidine erhalten. Diese Stabilität erfordert zur Freisetzung der α -Aminocarbonsäuren saure oder alkalische Hydrolyse-Bedingungen, z.B Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure oder, in der meistens bevorzugten Ausführungsform, mit Bariumhydroxid.

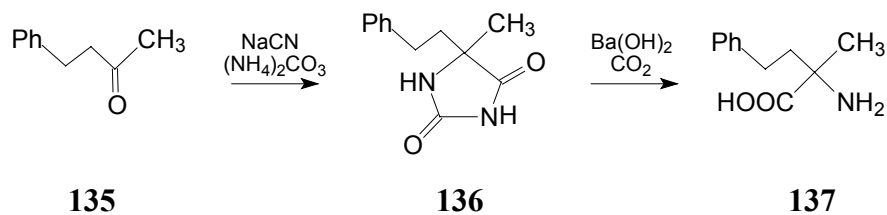


Schema 6: Ablauf der Bucher-Reaktion

Gelänge es, diese Sequenz auf die in dieser Arbeit behandelten polycyclischen Ketone anzuwenden, stünde eine Synthese interessanter nicht-biogener Aminosäuren zur Verfügung. Nach einer Testreaktion mit einem offenkettigen Keton wird der Einsatz polycyclischer Ketone erprobt.

3.5.2 Testreaktion: *Bucherer*-Reaktion mit 4-Phenyl-butan-2-on (**135**)

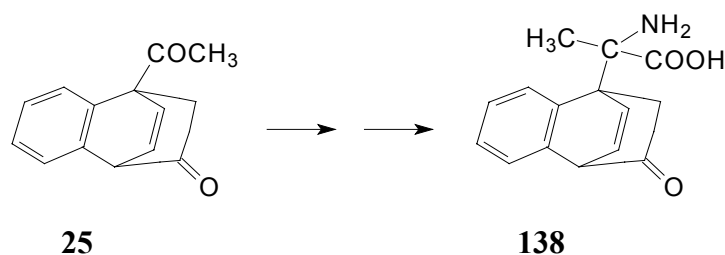
Aus 4-Phenyl-butan-2-on (**135**) erhält man mit Ammoniumcarbonat und Natrium-cyanid zunächst 5-Methyl-5-(2-phenylethyl)-imidazolidin-2,4-dion (**136**)⁸²⁾ (Smp.: 175-178 °C), das isoliert und deren Identität durch Übereinstimmung der IR und ¹H NMR Spektren gesichert wurde. Im IR Spektrum von **136** findet man die charakteristische Carbonylbande bei 1765 cm⁻¹. Im ¹H NMR Spektrum findet man im Bereich 1.28 ppm eine Methylgruppe, bei 1.81 ppm und 2.45 ppm zwei Methylengruppen, im aromatischen Bereich fünf Phenylprotonen und bei 7.99 ppm und 10.55 ppm zwei NH-Gruppen.



5-Methyl-5-(2-phenylethyl)-imidazolidin-2,4-dion (**136**) läßt sich bei Raumtemperatur mit Bariumhydroxid über 50 h direkt zu 2-Amino-2-methyl-4-phenylbutansäure (**137**)⁸²⁾ (Schmp.: 280-283 °C) hydrolysieren. Im Massenspektrum findet sich der Molekülionen-Peak bei $m/z = 193$ (5%), dieser entspricht der Molekülmasse von $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Im IR Spektrum von **137** tritt als charakteristische Schwingungen bei 3008 cm^{-1} (NH_3^+), 1604 cm^{-1} (C=O), 1450 cm^{-1} (CO_2^-). Das ^1H NMR Spektrum zeigt eine Methylgruppe bei 1.26 ppm, zwei Methylengruppe bei 1.88 ppm und 2.60 ppm, fünf Phenylprotonen und ein breites 2-Protonen-Signal der NH_2 -Gruppe bei 7.58 ppm.

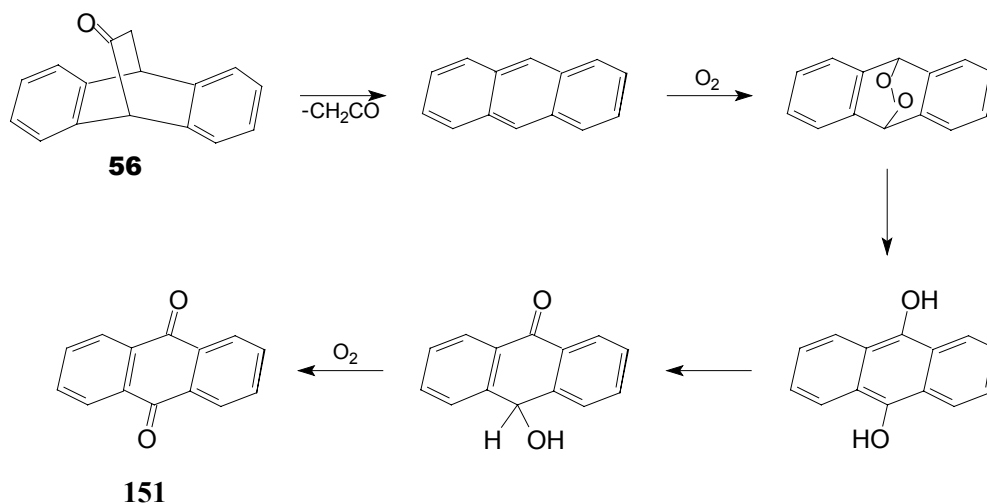
3.5.3 Umsetzung polycyclischer Ketone

Die Umsetzung des Tricyclus **25** mit Kaliumcyanid und Ammoniumcarbonat (50 °C, 48 h) erbringt bei der üblichen Aufarbeitung vermutlich 40% 2-Amino-2-(9-oxo-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphth-1-yl)propionsäure (**138**), die bis 300 °C nicht schmilzt.



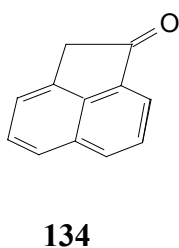
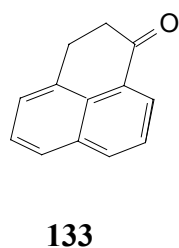
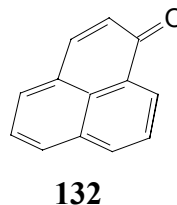
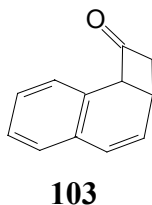
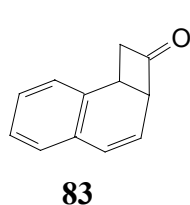
Im IR Spektrum treten charakteristische Banden bei 3180 cm^{-1} (NH_3^+), 1636 cm^{-1} (C=O), 1577 cm^{-1} (CO_2^-). Das Massenspektrum zeigt den (M^+-1)-Peak bei $m/z = 256$ (1%) und andere Fragmentierungswege. Die Messung des ^1H NMR Spektrum scheiterte an der schlechten Löslichkeit, und die Elementaranalyse gab keine zufriedenstellenden Werte.

Wenn man das Anthracenderivat **56** in 50%igem wässrigen Ethanol mit Kaliumcyanid und Ammoniumcarbonat bei 80 °C 48 h mit nachfolgender Zugabe von Natronlauge unter Luftzutritt kocht, dann kann man im IR und Massenspektrum gleichzeitig das Auftreten von Anthracen und Anthrachinon (**151**) erkennen. Das kann man mit folgenden Reaktionen erklären:



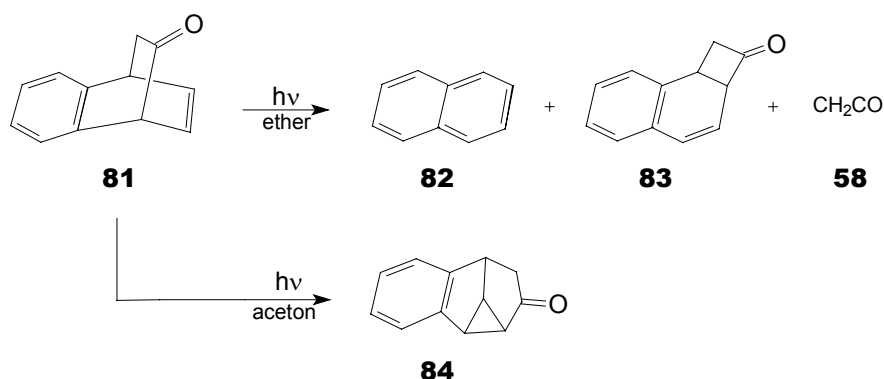
Offenbar ist **56** unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil gegen thermischen Zersetzung in Anthracen und Keten. Durch den Luftzutritt wird ein Teil des Anthracens zu Anthrachinon oxidiert.

1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-on (**103**), Perinaphthenon (**132**) und 1-Acenaphthenon (**134**) reagieren nicht, Dihydrophenalenon (**133**) gab ein unbekanntes Produkt (aber keine Aminosäure), und 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-on (**83**) zersetzte sich zu Naphthalin.

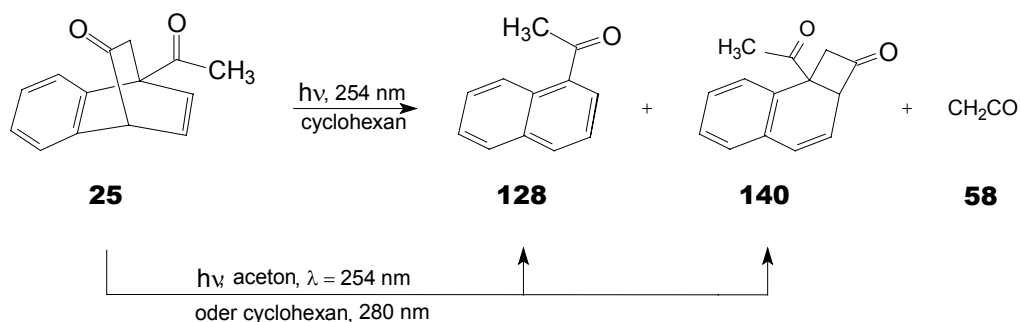


3.6 Photolysen von *rel*-(1*R*,4*R*)-Acetyl-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (**25**). Freisetzung von Keten und Isomerisierung

Im Rahmen einer Untersuchung über intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Mehrfachbindungen interessiert natürlich auch das photochemische Verhalten der Untersuchungssubstanzen. In zwei Arbeiten von *Givens* und *Oettle*^{65,83}) wurde über Ergebnisse der direkten- und der acetonsensibilisierten Belichtung des dem Diketon **25** verwandten Benzobicyclo[2.2.2]octadienons (**81**) berichtet. Während die direkte Belichtung von **81** überwiegend Naphthalin neben nur geringen Mengen an 4,5-Benzobicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-8-on (**83**) ergab, lieferte die Belichtung in Aceton (gleichzeitig Sensibilisator) als Hauptprodukt Benzotricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octen-3-on (**84**). Die Wechselwirkung der C3-C4 π -Doppelbindung mit der Carbonylgruppe ist in Benzobicyclo[2.2.2]octadienon stark ausgeprägt.

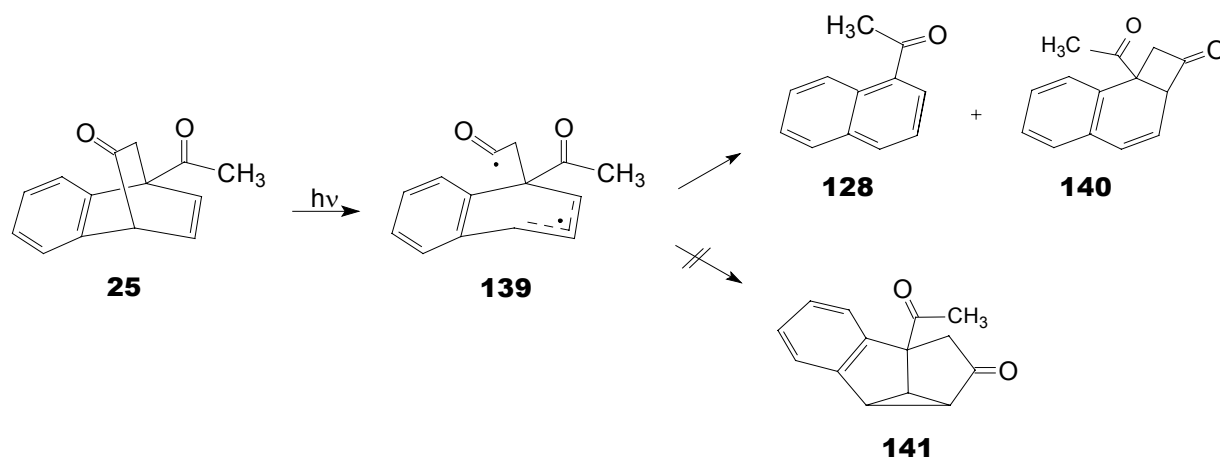


Es erschien deswegen attraktiv, auch die Photolyse von *rel*-(1*R*,4*R*)-Acetyl-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (**25**) zu untersuchen. In Cyclohexan bei $\lambda = 254$ nm konnten eine 1,3-Umlagerung und eine Fragmentierungsreaktion, also die Abspaltung von Keten, beobachtet werden. Die Photolysen in Aceton bei $\lambda = 254$ nm und in Cyclohexan bei $\lambda \geq 280$ nm führten dagegen nur zu Keten-Abspaltung.



Die Struktur des Produktes 8b-Acetyl-1,2,2a,8b-tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-on (**140**) wird durch IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR und $^1\text{H}^1\text{H}$ COSY Spektren zugeordnet. Die Methylenprotonen an C-1 bilden ein AB-System mit $|^2J_{\text{AB}}| = 17.8 \text{ Hz}$. Die olefinische Protonen an C-3 und C-4 und das Methinproton an C-2a sind als ABX-System erkennbar. Im ^{13}C NMR Spektrum erscheint ein Signal bei 201.89 ppm, was einer C=O-Cyclobutancarbonylgruppe zugeordnet wird, und das Signal im Bereich bei 204.91 ppm, was zu Acetylgruppe gehört. Bei der Zuordnung hilft ein $^1\text{H}^1\text{H}$ COSY Spektrum. Es zeigt eine starke Kopplung der Protonen 1-H(A) und 1-H(B). Die fehlende Kopplung 1-H(A) und 1-H(B) mit 2a-H(X) spricht, was diese Protonen weit voneinander entfernen. Auch die Protonen 4-H(A) und 3-H(B), 3-H(B) und 2a-H(X) zeigen eine deutliche Kopplung. Die Protonen 4-H(A) und 2a-H(X) zeigen sehr geringe Kopplung mit $^3J_{\text{AX}} = 1.2 \text{ Hz}$.

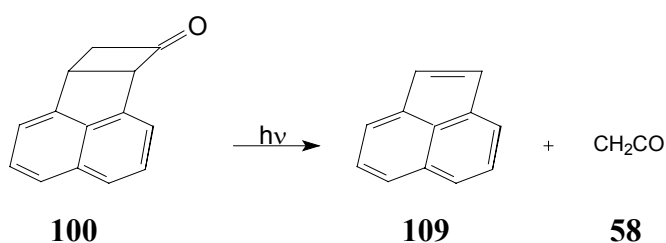
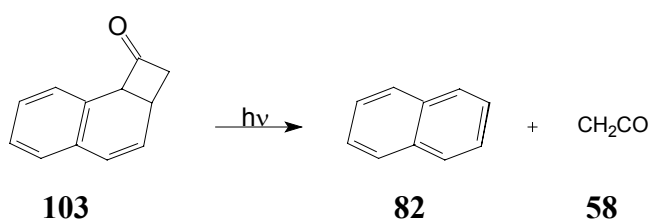
Spinmultiplizität und Elektronenkonfiguration des reagierenden angeregten Zustands von **25** wurden nicht explizit ermittelt, aber aus Analogiegründen^(65,83) darf man vermuten, dass man es mit einem an C9=O lokalisierten n, π^* -Singulett zu tun hat, das primär eine Homolyse der C4-C9 Bindung erleidet. Das so gebildete Singulett-Biradikal **139** erleidet entweder Ketten-Abspaltung (dabei entsteht **128**) oder Ringschluss zu **140**.

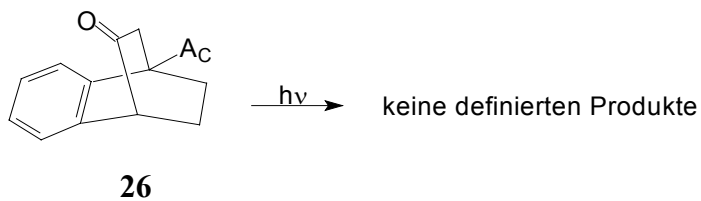
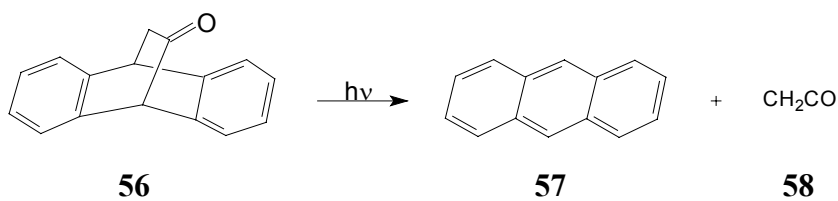
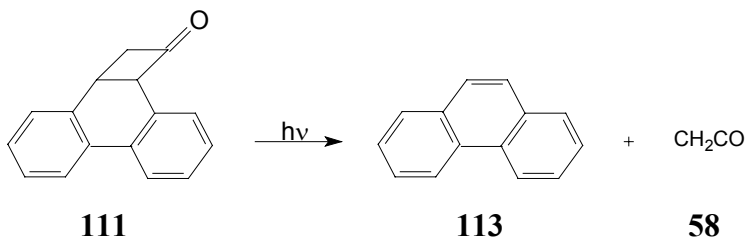


Einen Triplett-Weg wie bei *Givens* et al.^{65,83)} scheint es – trotz Sensibilisierung mit Aceton – nicht zu geben. Aus einem Triplett-Biradikal der Konnektivität **139** sollte das zu **84** analoge Produkt **141** resultieren, welches jedoch nicht gefunden wird. Es erscheint möglich, dass die zusätzliche Acetylgruppe in **25** die Interkombination eines Triplett-Biradikals **139** zum Singulett fördert und damit eine rasche Kombination oder Fragmentierung. Somit ergibt sich kein Hinweis für die Beteiligung einer "Oxa-di- π -methan" Umlagerung (s. Abschnitt **1.4.2.7**).

3.7 Photolysen von weiteren polycyclischen β,γ -ungesättigten Ketonen

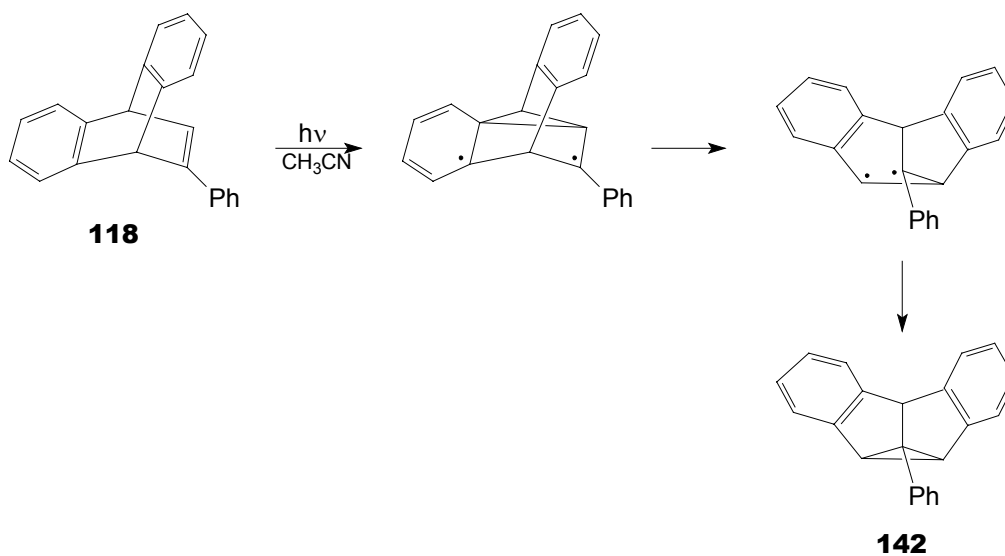
Den polycyclischen β,γ -ungesättigten Ketone **100**, **103**, **111** mit Cyclobutanon-Substruktur sowie dem symmetrischen **56** sind 1,3-Wanderungen aus sterischen und elektronischen Gründen verwehrt. Es verwundert also nicht, dass die Bestrahlung sowohl bei $\lambda \geq 280$ nm als auch bei $\lambda = 254$ nm bei **100**, **103**, **111** und **56** nur die Keten-Abspaltungsprodukte Acenaphtylen, Naphthalin, Phenanthren und Anthracen ergibt. Im Fall von **26** konnte kein definiertes Produkt gefasst werden. Für 1,3-Umlagerungen müsste auch der aromatische Charakter jeweils eines Benzenrings aufgegeben werden.





3.8 "Di- π -methan" Umlagerung von 11-Phenyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen (118)

Die direkte Belichtung von **118** in CD_3CN mit einer 125 W Hg-Dampf-Hochdrucklampe ($\lambda \geq 280 \text{ nm}$) ergab ein einziges Photoumwandlungsprodukt, und zwar 1-Phenyldibenzotricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-dien (**142**).



Das Fehlen der ^1H -Resonanz im olefinischen Bereich und das Auftreten der Signale aliphatischer Protonen im Bereich 3.51 ppm und 4.83 ppm deuten darauf hin, daß eine "Di- π -methan" Umlagerung^{32,89)} von **118** stattgefunden hat. Die Zusammensetzung $\text{C}_{22}\text{H}_{16}$ wird durch die Elementaranalyse bestätigt. Im Massenspektrum tritt der Molekülionenpeak bei $m/z = 280$ (100%) auf, es liegt also ein Isomer von **118** vor. Wichtige Fragmentierungen sind die Abspaltung von C_6H_5^- ($m/z = 203$) und $m/z = 178$. Bei der Belichtung von **118** in CD_3CN mit einer 15 W Hg-Niederdrucklampe ($\lambda = 254$ nm) entsteht ebenfalls **142**. Diese Umlagerung ist also nicht wellenlängenabhängig. Das Licht der 15 W Hg-Niederdrucklampe ($\lambda = 254$ nm) ist pro Quant viel energiereicher als das der Haupt-Emission der 125 W Hg-Dampf-Hochdrucklampe ($\lambda \geq 280$ nm).

4. Experimenteller Teil

4.1 Vorbemerkungen

Schmelzpunktbestimmung: Kofler Heizmikroskop Reichert Thermovar, die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

¹H-NMR-Spektren: Bruker WM 300 (300 MHz) und Bruker DRX 500 (500 MHz) im jeweils angegebenen Lösungsmittel. Die chemischen Verschiebung δ sind in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz angegeben. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) verwendet. Abkürzungen: s Singulett, d Dublett, t Triplett, m Multiplett, m_c zentriertes Multiplett.

¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 300 (75 MHz) und Bruker DRX 500 (125 MHz) im jeweils angegebenen Lösungsmittel. Die chemischen Verschiebungen sind hierbei über das Rest-Protonen-Signal des jeweiligen Lösemittels ermittelt worden.

IR-Spektren: Perkin Elmer Spektrometer 983. Die Messung erfolgte bei Feststoffen an KBr-Presslingen, Flüssigkeiten wurden zwischen NaCl-Fenstern vermessen.

Massenspektren: Varian MAT 311 A und AMD 604 im EI-Modus (Angabe der Elektronenenergie und der Temperatur des Einlasssystems). Die relativen Intensitäten der angegebenen Daten sind in % auf den Basispeak bezogen.

Elementaranalysen: Elemental Analyzer Model 1106 (Carlo Erba) und Elementaranalysator EA 3000 der Fa. HEKAtech.

UV-Spektren: Perkin Elmer Lambda 40, ϵ - Werte in L·mol⁻¹·cm⁻¹

Analytische DC: DC-Alufolien (Merck Kiesegel 60 PF₂₅₄) zur Ermittlung der R_f - Werte.

Präparative DC: Die Trennung erfolgt an luftgetrockneten Kieselgelschichten (Merck Kiesegel 60 PF₂₅₄) auf Glasplatten (48 cm × 20 cm). Im Einzelfall werden die Anzahl der benötigten Platten und das Laufmittel spezifiziert.

Belichtungsapparatur: 130 ml Belichtungsgefäß mit einer Hg-Dampf-Hochdrucklampe der Firma Philips (Mod. HPK, 125 Watt) mit wassergekühltem Duranglastauchschaft (Wellenlänge des durchgelassenen Lichtes $\lambda \geq 280$ nm). Für die monochromatische kurzwellige Belichtung ($\lambda = 254$ nm) wurde ein Hg-Niederdruckstrahler TNN 15 W der Fa. Heraeus, Hanau, in einem wassergekühlten Quarz-Tauchschaft verwendet.

Lösungsmittel: Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel wurde, soweit erforderlich, nach gebräuchlichen Methoden vorgenommen.

4.2 Ausgangsverbindungen

1-Acetonaphthon (128): Fluka AG, wurde ebenfalls durch Distillation gereinigt, Sdp.: 120 - 122 °C / 0.45 Torr.

2-Morpholinopropennitril (MPN, 129): dargestellt nach einer Vorschrift von *Temin*⁸⁴⁾, gereinigt durch Umkristallisation aus n-Pentan, Schmp.: 62 °C, lit.: 62 °C⁸⁴⁾.

UV (Ethanol): λ_{\max} [nm] (log ϵ): 203 (3.43), 251 (3.82)

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

300 MHz ¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 2.95$ - 2.98 [m, 4H, N(CH₂)₂], 3.71 - 3.74 [m, 4H, O(CH₂)₂]; AB ($\delta_A = 4.82$, $\delta_B = 4.61$, $|J_{AB}| = 2.09$ Hz, C=CH₂)

75 MHz ¹³C NMR (CDCl₃): $\delta = 47.93$ [N(CH₂)₂], 65.84 [O(CH₂)₂], 101.23 (C=CH₂), 115.45 (C≡N), 130.03 (C-2)

Acenaphthylen (109): Aldrich, wird zur Reinigung über eine mit Kiesegel (Merck 60 PF₂₅₄) gefüllte Säule mit Petrolether (60-80 °C) chromatographiert. Nach der Umkristallisation aus Ethanol weisen die gelben Kristalle einen Gehalt von 84% Acenaphthylen (**109**) und 16% Acenaphthen auf, Schmp.: 88-91 °C.

UV (Cyclohexan): λ_{\max} [nm] (log ϵ): 229 (4.83), 310 (3.93), 322 (4.03), 332 (3.70), 338 (3.70), 370 (2.41), 390 (2.33), 412 (2.19), 436 (1.94)

300 MHz ¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 7.05$ (s, 2H, 2C-H), 7.48 - 7.78 (m, 6H, arom. H)

Phenanthren (113): Rütgers, 98-100%, wird zur Reinigung aus Ethanol umkristallisiert, Schmp.: 100-101 °C.

UV (Cyclohexan): λ_{\max} [nm] (log ϵ): 210 (4.57), 220 (4.36), 250 (4.79), 273 (4.14), 279 (4.03), 291 (4.10), 314 (2.30), 322 (2.34), 329 (2.37), 337 (2.31), 345 (2.26)

300 MHz ^1H NMR (CDCl_3): δ = 7.68 (m_c, 4H, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 7.79 (s, 2H, 9-H, 10-H), 7.95 (m_c, 2H, 1-H, 8-H), 8.74 (m_c, 2H, 4-H, 5-H)

Naphthalin (82): Merck, zur Synthese, >99%, wird zu Reinigung aus Ethanol umkristallisiert, Schmp.: 79-81 °C.

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

300 MHz ^1H NMR (CDCl_3): δ = 7.51 (m_c, 4H, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 7.87 (m_c, 4H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H)

Anthracen (57): Merck, zur Synthese, >96%, wird zu Reinigung aus Ethanol umkristallisiert, Schmp.: 214-216 °C.

UV (Ethanol): λ_{\max} [nm] (log ϵ): 210 (4.29), 250 (5.27), 292 (3.12), 307 (3.26), 322 (3.53), 338 (3.75), 354 (3.86), 374 (3.80)

300 MHz ^1H NMR (CDCl_3): δ = 7.48 (m_c, 4H, 2-H, 3-H, 7-H, 8-H), 8.02 (m_c, 4H, 1-H, 4-H, 6-H, 9-H), 8.44 (s, 2H, 5-H, 10-H)

Perinaphthenon (132): Aldrich, zur Synthese, >97%, wird zu Reinigung aus Ethanol umkristallisiert, Schmp.: 153-156 °C.

Kaliumcyanid: Merck, reinst, >96%

2,4-Dinitrophenylhydrazin (98): Merck, zur Analyse, 99%

Kaliumhydrogensulfat: Merck, zur Analyse, 99%

1-Acenaphthenon (134): Schmp.: 115-117 °C

R_f - Wert: 0.55 (Toluol/Ethylacetat (3:1))

300 MHz ^1H NMR (CDCl_3): δ = 3.76 (s, 2H, CH₂), 7.41-8.06 (m, 6H, arom. H)

4.3 Darstellung weiterer Ausgangsverbindungen

4.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für präparative Photolysen

Lösungen der Reaktanden in 130 ml des spezifizierten Lösemittels wurden vor Beginn der Belichtung 20 min. mit Argon durchspült. Die Ar-Spülung wurde während der anschließenden Belichtung (Philips HPK 125 W Hg-Lampe, $\lambda \geq 280$ nm, Belichtungszeiten bei den jeweiligen Experimenten) aufrecht erhalten. Während der Photolyse ausfallende Feststoffe wurden abgetrennt und ausgewogen. Das Filtrat wurde jeweils eingedampft und das Gewicht des Rückstands ermittelt.

4.3.1.1 *rel*-(1*R*,4*R*,9*R*)-1-Acetyl-9-morpholino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril (**130**)

Einwaagen: 1.72 g (10.1 mmol) **128**, 1.42 g (10.3 mmol) **129**, Cyclohexan, 36 h.

Feststoff: 1.65 g **130** (53% bezogen auf eingesetztes **128**), ohne weitere Reinigung verwendet wurde, Schmp.: 152-156 °C, lit.: 156-159 °C⁸⁵).

300 MHz ¹H NMR (CDCl₃): AB ($\delta_A = 1.92$, $\delta_B = 2.21$, $|^2J_{AB}| = 12.6$ Hz); 2.52 (s, 3H, CH₃); 2.59-2.74 (m, 4H, -CH₂-N-CH₂-); 3.46-3.60 (m, 4H, -CH₂-O-CH₂-); A(2-H) B(3-H) X (4-H) ($\delta_A = 6.93$, $\delta_B = 6.74$, $\delta_X = 4.45$ (4-H), $^4J_{AX} + ^3J_{BX} = 7.3$ Hz, $^3J_{AB} = 7.8$ Hz, $^4J_{AX} = 1.1$ Hz, $^3J_{BX} = 6.4$ Hz); 7.02-7.35 ppm (m, 4H, arom. H)

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3090, 3070, 2980, 2938, 2910, 2858, 2742, 2225 (C≡N), 1705 (C=O), 1278, 1238, 1138, 780, 740

4.3.1.1.1 Behandlung von **130** mit wässriger gepufferter Kupfersulfat-Lösung

Eine Suspension aus 2.0 g (8 mmol) CuSO₄·5H₂O und 0.23 g (1.6 mmol) Na₂HPO₄ in 18 ml Wasser und 54 ml Methanol wurde vorbereitet und 10 min gerührt. Nach der Zugabe von 1.65 g (5.4 mmol) **130** stieg die Temperatur etwas an (von 20 °C auf 25 °C). Man rührte weitere 2 h und gab weitere 0.15 g (1.1 mmol) Na₂HPO₄ zu. Nach dem Rühren der Suspension

für insgesamt 120 h und Schütteln mit 100 ml Ether wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdampfen des Ethers wurde der Rückstand chromatographisch mit Toluol/Ethylacetat (3:1) gereinigt. Man erhielt 0.98 g (86%) ein farblosen Feststoff von *rel*-(1*R*,4*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (**25**), Schmp.: 84-85 °C, lit.: 84-85 °C⁸⁵).

300 MHz ¹H NMR (CDCl₃): 2.33 (breit s, 2H, 10-CH₂); 2.54 (s, 3H, CH₃); A(2-H) B(3-H) X(4-H) ($\delta_A = 6.91$, $\delta_B = 6.75$, $\delta_X = 4.51$, $^4J_{AX} + ^3J_{BX} = 7.6$ Hz, $^3J_{AB} = 7.6$ Hz, $^4J_{AX} = 1.4$ Hz, $^3J_{BX} = 6.3$ Hz); 7.01-7.43 ppm (m, 4H, arom. H)

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3060, 2925, 1725$ (C=O), 1706 (C=O), $1601, 1470, 1454, 1230, 1118, 1062, 952, 778, 756, 694$

4.3.1.2 Darstellung der polycyclischen ungesättigten Ketone

4.3.1.2.1 6b,7,8,8a-Tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen-7-on (**100**)

4.3.1.2.1.1 (*endo*)-7-Morpholino-6b,7,8,8a-tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen-7-carbonitril (**131**)

Einwaagen: 1.50 g (9.9 mmol) **109**, 1.25 g (9.1 mmol) **129**, Cyclohexan, 36 h.

Feststoff: 0.62 g (22%) **131**, ohne weitere Reinigung verwendet wurde, Schmp.: 153-156 °C, lit.: 155-156 °C⁶⁹).

300 MHz ¹H NMR (CDCl₃): A(8-H_{*endo*}) B(8-H_{*exo*}) P(8a-H) X(6b-H) ($\delta_A = 2.01$, $\delta_B = 3.00$, $\delta_P = 4.24$, $\delta_X = 4.61$, $|^2J_{AB}| = 12.1$ Hz, $^4J_{BX} = 3.0$ Hz, $^3J_{BP} = 8.5$ Hz, $^4J_{AX} = 0.9$ Hz, $^3J_{AP} = 7.5$ Hz, $^3J_{PX} = 6.3$ Hz); 2.42-2.49 [m, 2H, N(CH_{ax})₂]; 2.65-2.75 [m, 2H, N(CH_{aq})₂]; 3.38-3.88 [m, 4H, O(CH₂)₂]; 7.26-7.76 (mehrere m, arom. H)

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3030, 2980, 2970, 2925, 2890, 2870, 2850, 2213$ (C≡N), $1612, 1600, 1490, 1462, 1420, 1360, 1300, 1265, 1155, 1110, 850, 82, 785, 780$

UV (Cyclohexan): λ_{\max} [nm] (log ϵ): 228 (4.89), 247 (3.15), 279 (3.83), 290 (3.90), 299 (3.71), 316 (2.90), 320 (2.77)

4.3.1.2.1.2 Hydrolyse von (*endo*)-7-Morpholino-6b,7,8,8a-tetrahydrocyclobut[a]-acenaphthylen-7-carbonitril (**131**)

Eine Suspension von 0.088 g (0.62 mmol) Na_2HPO_4 und 0.77 g (3.1 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 34 ml Methanol-Wasser (3:1) wurde 10 min bei 25 °C gerührt. Dann wurde 0.6 g (2.1 mmol) **131** zugegeben und die Mischung 2 h gerührt. Nach Zugabe von 0.058 g (0.41 mmol) Na_2HPO_4 ließ man weitere 4 Tage rühren. Die Mischung wurde filtriert, der Rückstand mit Methanol gewaschen und das Filtrat am Rotationverdampfer eingengt. Man erhielt ein graues Öl, welches chromatographisch getrennt wurde. Das Produkt wurde mit Toluol/Ethylacetat (3:1) eluiert. Die Ausbeute betrug 0.21 g (52%) **100**, Schmp.: 79-80 °C, lit.: 79-80 °C ^{69,86}.

300 MHz ^1H NMR (CDCl_3): A(8- H_{endo}) B(8- H_{exo}) P(8a-H) X(6b-H) ($\delta_{\text{A}} = 2.90$, $\delta_{\text{B}} = 3.67$, $\delta_{\text{P}} = 4.30$, $\delta_{\text{X}} = 5.25$, $|^2J_{\text{AB}}| = 18.3$ Hz, $^4J_{\text{BX}} = 3.7$ Hz, $^3J_{\text{BP}} = 9.5$ Hz, $^4J_{\text{AX}} = 3.2$ Hz, $^3J_{\text{AP}} = 4.4$ Hz, $^3J_{\text{PX}} = 6.3$ Hz); 7.31-7.64 (m, 6H, arom. H)

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3040, 2919, 1780, 1763$ (C=O), 1595, 1490, 1380, 1246

UV (Cyclohexan): λ_{\max} [nm] (log ϵ): 225 (4.83), 251 (3.47), 280 (3.85), 290 (3.91), 300 (3.71), 320.5 (3.06)

4.3.1.2.2 4b,5,6,6a-Tetrahydrocyclobuta[l]phenanthren-5-on (**111**)

Einwaagen: 0.89 g (5 mmol) **113** und 3.45 g (25 mmol) **129**, Cyclohexan, 48 h.

Der ölige Eindampfrückstand wurde an 4 Kieselgelplatten mit Toluol/Ethylacetat (3:1) getrennt und für die vollständige Hydrolyse über Nacht stengelassen. Die Hauptzone ($R_f = 0.64$) wurde isoliert. Zur Reinigung des Produktes wurde der Rückstand ($R_f = 0.62$) an einer Kieselgelplatte erneut chromatographiert (Laufmittel Toluol/Ethylacetat (5:1)). Man erhielt 0.17 g (15%) **111**, Schmp.: 85 °C, lit.: 85 °C ⁶⁹.

300 MHz ^1H NMR (CDCl_3): A(6- H_{endo}) B(6- H_{exo}) P(6a-H) X(4b-H) ($\delta_{\text{A}} = 3.24$, $\delta_{\text{B}} = 3.76$, $\delta_{\text{P}} = 3.99$, $\delta_{\text{X}} = 4.66$, $|^2J_{\text{AB}}| = 17.3$ Hz, $^4J_{\text{BX}} = 4.3$ Hz, $^3J_{\text{BP}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{AX}} = 2.7$ Hz, $^3J_{\text{AP}} = 6.3$ Hz, $^3J_{\text{PX}} = 10.1$ Hz); 7.29 (m_c, 6H, arom. H), 7.93 (m_c, 2H, arom. H)

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3063, 3010, 2925, 1781$ (C=O), 1769, 1500, 1484, 1383, 1290, 1204, 1096, 977, 951, 765, 744, 733

UV (Cyclohexan): λ_{max} [nm] (log ϵ): 206 (4.49), 214 (4.49), 271 (4.11), 307 (3.36)

4.3.1.2.3 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-on (103) und 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-on (83)

Einwaagen: 1.28 g (10 mmol) **82** und 1.38 g (10 mmol) **129**, Cyclohexan, 36 h.

Die Reaktionsmischung wurde an 4 Kieselgelplatten mit Toluol/Ethylacetat (5:1) getrennt und zur Totalhydrolyse der [2+2]-Addukte über Nacht auf den Platten belassen. Während des Trockenvorganges der Kieselgelplatten färbte sich die Hauptzone ($R_{\text{f}} = 0.75$), die die beiden Isomeren enthielt, dunkelbraun. Die isomeren Ketone wurden zunächst als Gemisch isoliert. Für die Trennung der beiden Isomeren wurde das Gemisch nochmals auf 2 Kieselgelplatten aufgetragen und mit n-Hexan/Ethylacetat (10:1) entwickelt. Mit Hilfe der UV-Lampe ist eine Identifizierung der Trennlinie zwischen den beiden Isomeren möglich. Die schneller laufende Zone ($R_{\text{f}} = 0.47$) liefert 0.398 g (23%) **83**, Sdp.: 120 °C/0.45 mbar (Kugelrohrdestillation), lit.: 120 °C/0.45 mbar (Kugelrohrdestillation)^{65,69}; die langsam laufende Zone ($R_{\text{f}} = 0.38$) 0.221 g (13%) **103**, Sdp.: 120 °C/0.45 mbar (Kugelrohrdestillation), lit.: 120 °C/0.45 mbar (Kugelrohrdestillation)⁶⁹.

1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-on (103)

300 MHz ^1H NMR (CDCl_3): A(2- H_{endo}) B(2- H_{exo}) P(2a-H) X(8b-H) ($\delta_{\text{A}} = 3.05$, $\delta_{\text{B}} = 3.73$, $\delta_{\text{P}} = 3.38$, $\delta_{\text{X}} = 4.60$, $|^2J_{\text{AB}}| = 17.4$ Hz, $^4J_{\text{BX}} = 3.4$ Hz, $^3J_{\text{BP}} = 9.5$ Hz, $^4J_{\text{AX}} = 2.7$ Hz, $^3J_{\text{AP}} = 5.0$ Hz, $^3J_{\text{PX}} = 10.7$ Hz); A(4-H) B(3-H) P(2a-H) ($\delta_{\text{A}} = 6.40$, $\delta_{\text{B}} = 5.96$, $\delta_{\text{P}} = 3.38$, $^3J_{\text{AB}} = 9.8$ Hz, $^4J_{\text{AP}} = 0.1$ Hz, $^3J_{\text{BP}} = 4.1$ Hz); 7.14 (m_c, 4H, arom. H)

IR (Film): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3025, 2924, 1779$ (C=O), 1488, 1451, 1386, 1246, 1082, 1061, 793

UV (Cyclohexan): λ_{\max} [nm] (log ϵ): 222 (4.40), 254 (3.76), 264 (3.79)

1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-on (83)

300 MHz ^1H NMR (CDCl_3): A(1- H_{endo}) B(1- H_{exo}) P(8b-H) X(2a-H) ($\delta_{\text{A}} = 3.37$, $\delta_{\text{B}} = 3.56$, $\delta_{\text{P}} = 3.74$, $\delta_{\text{X}} = 4.27$, $|^2J_{\text{AB}}| = 17.5$ Hz, $^4J_{\text{BX}} = 5.0$ Hz, $^3J_{\text{BP}} = 9.3$ Hz, $^4J_{\text{AX}} = 2.9$ Hz, $^3J_{\text{AP}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{PX}} = 9.7$ Hz); A(4-H) B(3-H) X(2a-H) ($\delta_{\text{A}} = 6.50$, $\delta_{\text{B}} = 5.71$, $\delta_{\text{X}} = 4.27$, $^3J_{\text{AB}} = 9.7$ Hz, $^4J_{\text{AX}} = 2.2$ Hz, $^3J_{\text{BX}} = 4.8$ Hz); 7.15 (m_{c} , 4H, arom. H)

IR (Film): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3029, 2919, 1780$ (C=O), 1488, 1450, 1386, 1281, 1096, 1046, 791

UV (Cyclohexan): λ_{\max} [nm] (log ϵ): 220 (4.38), 264 (3.87), 272 (3.85)

4.3.1.2.4 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-on (56)

Einwaagen: 0.71 g (4 mmol) **57** und 2.76 g (20 mmol) **129**, Benzen, 13 h.

Nach Beendigung der Belichtung wurde der weiße kristalline Niederschlag 0.21 g (15%) des Anthracendimeren aus der Belichtungslösung isoliert. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen und die restlichen Photoprodukte durch präparative DC aus dem Rückstand isoliert. Die Reaktionsmischung wurde auf 4 Kieselgelplatten aufgetragen, mit Toluol entwickelt und zur vollständigen Hydrolyse der [2+4]-Addukte über Nacht auf den Platten belassen. Die Hauptzone ($R_{\text{f}} = 0.11$) wurde abgetrennt und eluiert. Zur Reinigung des Produktes wurde der Rückstand ($R_{\text{f}} = 0.67$) an einer Kieselgelplatte erneut chromatographiert (Laufmittel Toluol/Ethylacetat (5:1)). Man erhielt 0.35 g (40%) **56**, Schmp.: 152-153 °C, lit.: 152-153 °C ^{69,87}.

300 MHz ^1H NMR (CDCl_3): 2.34 (d, 2H, 12- CH_2), 4.55 (t, 1H, 9-H), $^3J_{9\text{-H},12\text{-H}} = 2.7$ Hz; 4.81 (s, 1H, 10-H); 7.18 (m_{c} , 4H, arom. H), 7.37 (m_{c} , 4H, arom. H)

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3070, 3024, 2987, 2916, 1955, 1913, 1725$ (C=O), 1605, 1456, 1328

UV (Ethanol): λ_{\max} [nm] (log ϵ): 205 (4.63), 265 (3.02), 271 (3.01), 295 (2.82), 304 (2.81)

4.3.1.2.5 Hydrierung des 1,4-Diketons (25)

Eine Suspension von 33 mg Pd/C in 15 ml MeOH wurde bis zur Beendigung der H₂-Aufnahme mit H₂ bei Atmosphärendruck vorbehandelt (ca 1h). Dann wurde eine Lösung von 0.5 g (2.3 mmol) Diketon **25** in 15 ml MeOH zugegeben und die Mischung bei Raumtemperatur unter H₂-Normaldruckatmosphäre hydriert. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels DC (Toluol/Ethylacetat (5:1)) verfolgt. Nach 1.5 h war ein Produkt (R_f = 0.45) zu erkennen und die Hydrierung wurde beendet. Die Lösung wurde filtriert, eingengt und das Hydrierungsprodukt durch PSC (Toluol/Ethylacetat (5:1)) an einer Platte gereinigt. Man erhielt jeweils 0.35 g (70%) hydriertes Keton *rel*-(1*R*,4*S*)-1-Acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (**26**), Schmp.: 89-90 °C, lit.: 89-90 °C²⁸⁻³⁰).

300 MHz ¹H NMR (CDCl₃): 1.70-2.25 (mehrere m, 4H), 2.44 (s, 3H, COCH₃), AB (δ_A = 2.59, δ_B = 2.40, ²J_{AB} = 18.39 Hz); 6.98-7.33 (mehrere m, 4H, arom. H)

IR (KBr): ν[cm⁻¹] = 2966, 2875, 1734 (C=O), 1701 (C=O), 1480, 1453, 1357, 1227, 1197, 1144, 958, 940, 764

4.3.1.2.6 Hydrierung von Perinaphthenon (132) zu 2,3-Dihydrophenalenon (133)

Zu einer Lösung (5.0 g, 27.7 mmol) **132** in 95% Ethanol wurden 10 mg Pd/C (5%), zwei Tropfen 12M HCl gegeben und die Mischung unter Rückfluß erhitzt. Durch den Kühler wurde 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (11.1 ml, 62.3 mmol) so zugegeben, dass der Rückfluß erhalten blieb. Nach der Zugabe wurde noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Mischung wurde filtriert und das Filtrat am Rotationverdampfer eingengt. Man erhielt ca. 3 ml eines orange-braunen Öls. Das Öl wurde in 50 ml Ether gelöst und mit 3×50 ml Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden vereinigt und mit 50 ml Ether gewaschen. Die vereinigten Ether-Phasen wurden mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Das verbleibende Öl wurde chromatographisch an zwei Kieselgelplatten getrennt, mit n-Hexan/Ether (1:1) eluiert und anschließend wurden 100 ml Fraktionen gesammelt. Fraktion 4 und 5 enthielten **133** (1.4 g, 28%), Schmp.: 80-81 °C, lit.: 82.6-83.2 °C⁸⁸).

300 MHz ^1H NMR (CDCl_3): δ = 2.28 (dd, 2H, 2- H_2), 3.36 (dd, 2H, 3- H_2), $^3J_{2,3}$ = 7.51 Hz und 6.77 Hz; 7.39-7.60 (m, 3H, 4-H, 5-H, 8-H); 7.75 (dd, 1H, $^4J_{4,6}$ = 2.01 Hz, $^3J_{5,6}$ = 6.74 Hz, 6-H); 8.04 (d, 1H, $^3J_{7,8}$ = 8.24 Hz, 7-H); 8.07 (dd, 1H, $^3J_{8,9}$ = 7.23, $^4J_{7,9}$ = 2.0 Hz, 9-H)

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}]$ = 3046, 2929, 2846, 1936, 1675 (C=O), 1616, 1588, 1502, 1340, 1277, 820, 768

4.4 Reaktionen der polycyclischen ungesättigten Ketone und der aus ihnen gewonnenen sekundären und tertiären Alkohole

4.4.1 Bucherer-Reaktionen mit polycyclischen ungesättigten Ketonen

4.4.1.1 Testreaktion: Darstellung von 5-Methyl-5-(2-phenylethyl)-imidazolidin-2,4-dion (136)

Eine Lösung von 2.03 g (13.7 mmol) **135**, 1.65 g (33.6 mmol) Natriumcyanid und 9.73 g (101 mmol) Ammoniumcarbonat in 70 ml 50%igem wässrigem Ethanol wurde 12 h bei 55-60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt, mit der gleichen Menge Wasser versetzt und im Eisbad abgekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 2.34 g (79%) farblose Kristalle, Schmp.: 175-178 °C, lit.: 178-180 °C ⁸².

300 MHz ^1H NMR ($\text{DMSO-}D_6$): 1.28 (s, 3H, CH_3), 1.81 (m, 2H, CH_2), 2.45 (m, 2H, CH_2); 7.13-7.28 (m, 5H, arom. H), 7.99 (1H, NH), 10.55 (breit, 1H, NH)

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}]$ = 3060, 3020, 2920, 2860, 1765, 1720, 1600, 1460, 1400, 1320, 1260, 1180, 1030, 1010, 800

4.4.1.2 Testreaktion: Darstellung von 2-Amino-2-methyl-4-phenylbutansäure (137)

Eine Probe von 0.2 g (0.9 mmol) **136** mit 0.86 g (2.7 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat in 6 ml H₂O wurde 50 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde Kohlendioxid hindurchgeblasen, bis pH 6 erreicht war, und die Mischung heiß filtriert. Danach wurde das Filtrat eingedampft. Nach Umkristallisation aus Wasser erhielt man 0.14 g (80%) farblose Kristalle, Schmp.: 280-283 °C, lit.: 287-289 °C ⁸²).

300 MHz ¹H NMR (DMSO-D₆): 1.26 (s, 3H, CH₃), 1.88 (m, 2H, 4-CH₂), 2.60 (m, 2H, 3-CH₂); 7.11-7.28 (m, 5H, arom. H), 7.58 (breit, 2H, NH₂)

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3008 (NH₃⁺), 3004, 2920, 2800, 1604 (C=O), 1520, 1450 (CO₂⁻), 1400, 1340, 1300

EI-MS (70 eV/180 °C): m/z = 193 (M⁺, 5), 178 (1), 176 (9), 161 (1), 148 (90), 133 (3), 105 (6), 91 (100), 71 (8), 43 (4), 42 (27)

4.4.1.3 Versuchte Umsetzung von 1-Acenaphthenon (134)

Eine Probe von 0.15 g (0.9 mmol) 1-Acenaphthenon **134** wurde mit 0.11 g (2.2 mmol) Natriumcyanid und 0.64 g (6.6 mmol) Ammoniumcarbonat in 7 ml 50%igem wässrigem Ethanol bei 60 °C 24 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt, mit der gleichen Menge Wasser versetzt und im Eisbad abgekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurde jedoch hier lediglich 1-Acenaphthenon zurückgewonnen.

4.4.1.4 Umsetzung des 1,4-Diketons (25)

Eine ethanolische Lösung (3 ml) von 0.2 g (0.9 mmol) **25** wurde zu einer wässrigen Lösung (3 ml) von 0.08 g (1.2 mmol) KCN und 0.2 g (2.1 mmol) (NH₄)₂CO₃ gegeben und die Mischung bei 50 °C 48 h gerührt. Man ließ sie auf 25 °C abkühlen und gab 0.22 g (5.6 mmol)

festes NaOH dazu. Der Ansatz wurde dann weiter 48 h unter Rückfluß gekocht. Unter Eisbadkühlung wurde konz. HCl zugetropft, um pH = 1 zu erreichen. Das Reaktionsgemisch wurde eingeeengt, mit 1N NaOH neutralisiert und heiß filtriert. Das Filtrat wurde eingedampft. Umkristallisation des Rückstands aus Wasser gab 0.096 g (40%) 2-Amino-2-(9-oxo-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphth-1-yl)propionsäure (**138**), die bis 300 °C nicht schmilzt.

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3180 (\text{NH}_3^+), 3038, 2611, 1636 (\text{C}=\text{O}), 1577 (\text{CO}_2^-), 1543, 1469, 1460, 1409, 1367$

EI-MS (70 eV/120 °C): $m/z = 256 ((\text{M}-1)^+, 1), 212 (2), 197 (1), 169 (3), 141 (100), 115 (15), 89 (7)$

4.4.1.5 Versuchte Umsetzung von 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-on (**56**)

Eine ethanolische Lösung (2 ml) von 0.04 g (0.2 mmol) **56** wurde zu einer wässrigen Lösung (2 ml) von 0.013 g (0.2 mmol) KCN und 0.034 g (0.3 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gegeben und die Mischung bei 80 °C 48 h gerührt. Bei Raumtemperatur unter Rühren wurde 0.043 g (1.1 mmol) festes NaOH zugegeben und die Mischung weitere 48 h gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt. Das Massenspektrum zeigte die Anwesenheit von Anthracen und eines Oxidationsproduktes, vermutlich Anthrachinon.

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1707 (\text{C}=\text{O}), 1691, 1625, 1572, 1482, 1451, 1408, 1301, 1153$

EI-MS (70 eV/180 °C): $m/z = 208 (16, \text{Anthrachinon}), 178 (100, \text{Anthracen}), 152 (18), 76 (13)$

4.4.1.6 Versuchte Umsetzung von Perinaphthenon (**132**)

Eine ethanolische Lösung (8 ml) von 0.4 g (2.2 mmol) **132** wurde zu einer wässrigen Lösung (8 ml) von 0.26 g (5.4 mmol) NaCN und 1.56 g (16.2 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gegeben. Es

trat die gelbe Farbe auf. Die Mischung wurde bei 50 °C 48 h gerührt. Man ließ sie auf 25 °C abkühlen und das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingengt. Aus dem zurückbleibenden gelben Öl kristallisierte Perinaphthenon (**132**) aus.

4.4.1.7 Umsetzung von 2,3-Dihydrophenalenon (**133**)

Eine ethanolische Lösung (7.5 ml) von 0.4 g (2.2 mmol) **133** wurde zu einer wässrigen Lösung (7.5 ml) von 0.26 g (5.3 mmol) NaCN und 1.56 g (16.2 mmol) (NH₄)₂CO₃ gegeben. Es trat die gelbe Farbe auf. Die Mischung wurde bei 50 °C 48 h gerührt. Man ließ sie auf 25 °C abkühlen und das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingengt. Das bleibende grünbraune Öl wurde mit einigen Tropfen n-Hexan versetzt und zur Kristallisation über Nacht stehengelassen. Das Produkt ist keine Aminosäure .

4.4.1.8 Umsetzung von 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-on (**103**)

Zu einer wässrigen Lösung (7.5 ml) aus 0.25 g (5.1 mmol) NaCN und 1.44 g (15 mmol) (NH₄)₂CO₃ wurde eine ethanolische Lösung (7.5 ml) von 0.35 g (2 mmol) **103** gegeben und der Ansatz bei 60 °C 120 h gerührt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde durch Auskochen mit Ether abgetrennt und mittels ¹H NMR Spektroskopie überwacht, wobei jedoch nur verunreinigtes Keton **103** festgestellt werden konnte.

4.4.1.9 Umsetzung von 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-on (**83**)

In 7 ml Wasser wurden 0.29 g (5.9 mmol) NaCN und 1.67 g (17.4 mmol) (NH₄)₂CO₃ zusammengegeben. Danach wurde eine ethanolische Lösung (7ml) von 0.41 g (2.4 mmol) **83** dazu gegeben. Daraufhin wurde der Ansatz weitere bei 60 °C 120 h gerührt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingengt. Der zurückbleibenden Rückstand wurde durch Auskochen mit Ether gereinigt. Das aus dem nach Abdestillieren des Ethers verbleibenden Öl auskristallisierende Produkt wurde mittels ¹H NMR Spektrum analysiert, das sich das verunreinigte Naphthalin ergab.

4.4.2 Umsetzungen mit Phenylmagnesiumbromid

4.4.2.1 1-Phenyl-1,2,2a,8b-tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-ol (104)

Eine Ether-Lösung (1.5 ml) von 1.3 g (8.2 mmol) Brombenzen wurde zu einer Suspension von 0.19 g (7.8 mmol) Mg in 1.5 ml Ether unter Argon über 10 min zugetropft. Die Reaktion begann nach 10 min. Während des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung auf 10-15 °C abgekühlt. Nach der Zugabe wurde sie etwa 20 min. unter Rückfluß gekocht. Danach ließ man unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen und fügte 0.46 g (2.7 mmol) **103** in 10 ml Ether hinzu. Der Ansatz wurde etwa eine weitere Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wurde in gesättigte wässrige NH₄Cl-Lösung gegeben, mit 3×50 ml Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das verbleibende farblose Öl ($R_f = 0.55$) wurde an einer Platte mit n-Hexan-Ethylacetat (10:1) chromatographisch getrennt. Thermisch ist bei 200 °C/3.8·10⁻² mbar stabil. Man erhielt ein gelbes Öl, Ausbeute 0.41 g (62%).

300 MHz ¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 2.38$ (breit, 1H, OH), A(2-H_{endo}) B(2-H_{exo}) P(2a-H) X (8b-H) ($\delta_A = 2.28$, $\delta_B = 3.10$, $\delta_P = 3.18$, $\delta_X = 4.05$, $^3J_{PX} = 9.3$ Hz); A(4-H) B(3-H) P(2a-H) ($\delta_A = 6.31$, $\delta_B = 5.93$, $\delta_P = 3.18$, $^3J_{AB} = 9.7$ Hz, $^3J_{BP} = 3.9$ Hz); 6.98-7.25 (m, 5H, arom. H), 7.29-7.75 (m, 4 H, arom. H)

75 MHz ¹³C NMR (CDCl₃): $\delta = 28.15$ (C-2), 45.81 (C-2a), 48.60 (C-8b), 81.39 (C-1); 124.81 (2C), 126.11, 127.08, 127.63, 127.80, 127.92, 128.40 (2C), 129.01, 130.66 (CH, olefinisch und aryl); 129.17, 133.72, 146.32 (quart. aryl C)

IR (Film): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3553, 3057, 3023, 2973, 2931, 1600, 1488, 1446, 1300, 1209, 1157, 1126, 1093, 1072, 1023, 902, 876, 827, 794, 779, 699, 674, 590$

EI-MS (70 eV/90 °C): $m/z = 246$ ((M-2)⁺, 1), 226 (3), 128 (100), 105 (63), 77 (42)

C₁₈H₁₆O (248.17)	Ber.: 87.09 % C	6.45 % H
	Gef.: 87.01 % C	6.46 % H

4.4.2.2 2-Phenyl-1,2,2a,8b-tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-ol (106)

Eine Ether-Lösung (3 ml) von 1.1 g (7 mmol) Brombenzen wurde zu einer Suspension von 0.17 g (7 mmol) Mg in 1.5 ml Ether unter Argon über 10 min zugetropft. Die Reaktion begann nach 10 min. Während des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung auf 10-15 °C abgekühlt. Nach der Zugabe wurde 30 min. unter Rückfluß gekocht. Man ließ sie unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen. Anschließend fügte man 0.4 g (2.3 mmol) **83** in 15 ml Ether hinzu und kochte den Ansatz für etwa eine Stunde unter Rückfluß. Die Reaktionsmischung wurde in gesättigte wässrige NH₄Cl-Lösung gegeben, mit 3×50 ml Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das verbleibende farblose Öl ($R_f = 0.34$) wurde an einer Platte mit n-Hexan-Ethylacetat (10:1) chromatographisch getrennt. Man erhielt ein gelbes Öl, Ausbeute 0.4 g (69%). Bei 100-150 °C/ $3.8 \cdot 10^{-2}$ lagert sich die Substanz in das Keton **107** um.

300 MHz ¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 2.63$ (breit, 1H, OH), A(1-H_{endo}) B(1-H_{exo}) P(8b-H) X(2a-H) ($\delta_A = 2.26$, $\delta_B = 3.06$, $\delta_P = 3.36$, $\delta_X = 3.79$, $|^2J_{AB}| = 17.8$ Hz, $^4J_{BX} = 3.6$ Hz, $^3J_{BP} = 8.6$ Hz, $^3J_{PX} = 8.8$ Hz); A(4-H) B(3-H) X(2a-H) ($\delta_A = 6.64$, $\delta_B = 5.92$, $\delta_X = 3.79$, $^3J_{AB} = 9.9$ Hz, $^4J_{AX} = 1.5$ Hz, $^3J_{BX} = 4.2$ Hz); 7.11-7.23 (m, 4H, arom. H), 7.31-7.63 (m, 5H, arom. H)

75 MHz ¹³C NMR (CDCl₃): $\delta = 28.51$ (C-8b), 46.81 (C-1), 48.53 (C-2a), 79.90 (C-2); 124.11, 125.14 (2C), 126.89, 127.25, 127.52, 127.67, 128.29, 128.59 (2C), 130.01 (CH, olefinisch und aryl); 136.07, 145.49, 155.87 (quart. aryl C)

IR (Film): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3058, 3027, 2975, 2929, 1703, 1594, 1489, 1472, 1447, 1365, 1220, 1125, 1066, 1001, 941, 910, 851, 816, 781, 752, 699$

4.4.2.3 7-Phenyl-6b,7,8,8a-tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen-7-ol (108)

Eine Ether-Lösung (5 ml) von 1.9 g (12 mmol) Brombenzen wurde zu einer Suspension von 0.31 g (12.7 mmol) Mg in 3 ml Ether unter Ar über ca. 15 min zugetropft. Die Reaktion begann nach 10 min. Während des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung auf 10-15 °C abgekühlt. Nach der Zugabe wurde 30 min. unter Rückfluß gekocht. Man ließ sie unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen, gab eine Ether-Lösung (20 ml) von 0.8 g (4.1 mmol)

100 zu und ließ sie etwa eine weitere Stunde kochen. Die Reaktionsmischung wurde in gesättigte wässrige NH₄Cl- Lösung gegeben, mit 3×50 ml Ether extrahiert. Die Ether-Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde aus n-Hexan/Ethylacetat (10:1) umkristallisiert. Das Produkt ist bei 185 °C/3.7·10⁻² mbar stabil. Man erhielt 0.83 g (74%) farblose Kristalle ⁹²⁾, Schmp.: 94-96 °C.

300 MHz ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.97 (breit, 1H, OH), A(8-H_{endo}) B(8-H_{exo}) P(8a-H) X(6b-H) (δ_A = 2.17, δ_B = 3.31, δ_P = 4.04, δ_X = 4.66, |²J_{AB}| = 15.3 Hz, ³J_{BP} = 6.1 Hz, ⁴J_{BX} = 3.2 Hz, ⁴J_{AX} = 1.0 Hz, ³J_{PX} = 6.4 Hz); 7.31-7.58 (m, 7H, arom. H), 7.66-7.76 (m, 4H, arom. H)

75 MHz ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 36.08 (C-8a), 45.56 (C-8), 59.63 (C-6b), 75.04 (C-7); 119.00, 122.44, 123.00, 124.26, 124.71 (2C), 127.16, 128.08, 128.40, 128.60 (2C) (aryl CH); 132.48, 140.94, 141.57, 147.01, 149.84 (quart. aryl C)

IR (KBr): ν[cm⁻¹] = 3555, 3053, 2965, 1599, 1491, 1446, 1359, 1187, 1128, 1062, 1021, 977, 920, 832, 782

EI-MS (70 eV/90 °C): m/z = 272 (M⁺, 8), 167 (9), 152 (100), 105 (13), 77 (8), 57 (7)

C₂₀H₁₆O (272.19)	Ber.: 88.23 % C	5.88 % H
	Gef.: 88.15 % C	5.90 % H

4.4.2.4 5-Phenyl-4b,5,6,6a-tetrahydrocyclobuta[l]phenanthren-5-ol (112)

Eine Ether-Lösung (10ml) von 0.3 g (1.4 mmol) **111** wurde langsam tropfenweise unter Ar über 20 min bei Raumtemperatur zu einer gerührten Ether-Lösung (3 ml) von Phenylmagnesiumbromid, bereitet aus 0.1 g (4.1 mmol) Magnesium-Spänen und 0.65 g (4.1 mmol) Brombenzen, gegeben. Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung eine Stunde unter Rückfluß gekocht, langsam abgekühlt und in gesättigte wässrige NH₄Cl- Lösung zugegeben. Anschließend wurde sie mit 3×50 ml Ether extrahiert. Die Ether-Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt (Produkt ist bei 175 °C/5.5·10⁻² mbar stabil). Das verbleibende farblose Öl (R_f=0.23) wurde an einer Platte mit Toluol chromatographisch getrennt. Man erhielt 0.13 g (33%) farbloses Öl.

300 MHz ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 2.14$ (breit, 1H, OH), A(6- H_{endo}) B(6- H_{exo}) P(6a-H) X(4b-H) ($\delta_{\text{A}} = 2.44$, $\delta_{\text{B}} = 3.33$, $\delta_{\text{P}} = 3.73$, $\delta_{\text{X}} = 4.25$, $|^2J_{\text{AB}}| = 16.0$ Hz, $^3J_{\text{AP}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{BP}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{PX}} = 9.2$ Hz, $^4J_{\text{BX}} = 2.7$ Hz, $^4J_{\text{AX}} = 2.3$ Hz); 7.16-7.22 (m, 2H, arom. H), 7.28-7.35 (m, 3H, arom. H), 7.37-7.42 (m, 2H, arom. H), 7.48-7.52 (m, 2H, arom. H), 7.71-7.73 (m, 2H, arom. H), 7.96-8.01 (m, 2H, arom. H)

75 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 29.43$ (C-6a), 46.84 (C-6), 49.41 (C-4b), 78.81(C-5); 123.31, 123.46, 125.20 (2C), 126.86, 127.28, 127.83 (2C), 128.25, 128.48 (2C), 128.57, 130.17 (aryl CH); 130.80, 131.28, 133.55, 137.71, 145.73 (quart. aryl C)

IR (Film): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3520, 3059, 3026, 2969, 2927, 2854, 1484, 1447, 1360, 1230, 1184, 1133, 1094, 763, 748, 736, 699, 647, 620, 611$

EI-MS (70 eV/95 °C): $m/z = 298$ (M^+), 281, 178 (100), 152, 120, 89, 76

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$ (298.21)	Ber.: 88.53 % C	6.04 % H
	Gef.: 88.49 % C	6.06 % H

4.4.2.5 11-Phenyl-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-ol (117)

Eine Ether-Lösung (22 ml) von 0.4 g (1.8 mmol) **56** wurde tropfenweise zu einer gerührten Ether-Lösung (9.5 ml) von Phenylmagnesiumbromid, bereitet aus 0.13 g (5.4 mmol) Magnesium-Spänen und 0.86 g (5.4 mmol) Brombenzen, unter Ar bei 15-20 °C gegeben. Nach der Zugabe wurde eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Die gesamte Lösung wurde langsam in gesättigte wässrige NH_4Cl -Lösung gegeben und die Mischung mit 3×50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Ether-Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Produkt ($R_f = 0.23$) wurde durch PSC (Toluol) an einer Platte gereinigt. Man erhielt 0.23 g (43%) eines Öls. Durch Destillation bei 100 °C/ $3.8 \cdot 10^{-2}$ mbar trat keine Dehydratisierung ein. Das erstarrte Produkt schmilzt bei 146-148 °C.

300 MHz ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.68$ (breit, 1H, OH), ABX ($\delta_{\text{A}} = 2.55$ (12- H_{A}), $\delta_{\text{B}} = 1.95$ (12- H_{B}), $\delta_{\text{X}} = 4.36$ (9-H), $|^2J_{\text{AB}}| = 13.7$ Hz, $^3J_{\text{AX}} \approx ^3J_{\text{BX}} \approx 2.6$ Hz), 4.11 (s, 1H, 10-H); 6.73-7.05 (m, 4H, arom. H), 7.05-7.35 (m, 6H, arom. H), 7.35- 7.45 (m, 3H, arom. H)

75 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 44.94 (C-9), 47.39 (C-12), 59.69 (C-10), 77.82 (C-11); 123.06, 123.78, 125.78, 125.86 (2C), 126.20, 126.48, 126.56, 126.62, 126.71, 126.89, 127.49 (2C) (aryl CH); 140.30, 140.35, 143.28, 143.55, 145.78 (quart. aryl C)

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}]$ = 3560, 3067, 3018, 2950, 1491, 1455, 1443, 1349, 1244, 1204, 1187, 1172, 1157, 1115, 1097, 1082, 1045, 1035, 1027, 953, 938, 925, 911, 886, 795, 780, 760, 748

EI-MS (70 eV/115 °C): m/z = 296 ((M-2)⁺, 1), 280 (4), 219 (1), 203 (2), 178 (100), 152 (23), 89 (16), 76 (21)

C₂₂H₁₈O (298.21)	Ber.: 88.53 % C	6.04 % H
	Gef.: 88.47% C	6.14 % H

4.4.3 Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid

4.4.3.1 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-ol (119, 120)

Zu einer Suspension von 0.058 g (1.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 8 ml THF gab man unter Rühren und Argon bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.24 g (1.4 mmol) **103** in 3 ml THF. Man ließ die Mischung 3 h sieden und danach abkühlen. Anschließend wurde mit verd. Salzsäure angesäuert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 3×10 ml Wasser ausgewaschen und im Vakuum eingeeengt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das ölige Rohprodukt, das die beiden Stereoisomeren des Reduktionsproduktes und nicht umgesetztes Keton **103** erhielt, auf einer Kieselgelplatte mit Toluol/Ethylacetat (5:1) aufgetrennt. Das nicht umgesetzte Keton wurde aus der schnellsten Zone ($R_f = 0.65$) eluiert und so ein Umsatz von 78% bestimmt. In einer etwas langsamer laufenden Zone mit einem $R_f = 0.47$ konnte 0.067 g (72% bez. auf den Umsatz) farblose Kristalle des *endo*-Alkohols **119** mit dem Schmp.: 87-89 °C isoliert werden. In einer dritten, langsamlaufenden Zone ($R_f = 0.38$) konnte leicht verunreinigtes Isomer **120** in einer Ausbeute von 0.026 g (28% bezogen auf den Umsatz) erhalten werden.

***endo*-1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-ol (119)**

500 MHz ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.79 (breit, 1H, OH), A(2-H_{endo}) B(2-H_{exo}) M(2a-H) P(8b-H) X(1-H) ($\delta_A = 1.96$, $\delta_B = 2.77$, $\delta_M = 2.88$, $\delta_P = 3.96$, $\delta_X = 4.62$, $|^2J_{AB}| = 14.8$ Hz, $^4J_{BP} = 3.2$ Hz, $^3J_{BX} = 8.2$ Hz, $^3J_{BM} = 9.2$ Hz, $^3J_{AX} = 8.2$ Hz, $^3J_{PM} = 9.2$ Hz, $^3J_{XP} = 7.8$ Hz,); A(4-H) B(3-H) M(2a-H) ($\delta_A = 6.28$, $\delta_B = 5.89$, $\delta_M = 2.88$, $|^3J_{AB}| = 9.6$ Hz, $^3J_{BM} = 5.4$ Hz); 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.15-7.20 (m, 2H, arom. H)

125 MHz ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 26.66 (C-2a), 43.23 (C-8b), 43.35 (C-2), 71.24 (C-1); 126.03, 127.20, 127.56, 127.89, 129.26, 129.43 (CH, olefinisch und aryl); 129.90, 133.94 (quart. aryl C)

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3211, 3024, 2966, 2925, 1488, 1441, 1182, 1121, 1068, 1022, 789, 764

EI-MS (70 eV/90 °C): m/z = 172 (1), 141 (3), 128 (100), 127 (6), 115 (3), 102 (4), 89 (1)

C₁₂H₁₂O (172.22)	Ber.: 83.69 % C	7.02 % H
	Gef.: 83.60 % C	7.08 % H

***exo*-1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-ol (120)**

500 MHz ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.14 (breit, 1H, OH), A(2-H_{exo}) B(2-H_{endo}) M(2a-H) P(8b-H) X(1-H) (2.43 (m_c, 2H, 2-CH₂), $\delta_M = 3.04$, $\delta_P = 3.36$, $\delta_X = 4.43$, $|^2J_{AB}| = 14.8$ Hz, $^4J_{AP} = 2.6$ Hz, $^3J_{BX} = 8.5$ Hz, $^3J_{MP} = 9.8$ Hz, $^3J_{XP} = 7.2$ Hz,); A(4-H) B(3-H) M(2a-H) ($\delta_A = 6.32$, $\delta_B = 5.84$, $\delta_M = 3.04$, $|^3J_{AB}| = 9.8$ Hz, $^3J_{BM} = 3.6$ Hz, $^4J_{AM} = 2.0$ Hz); 7.00-7.04 (m, 2H, arom. H), 7.10-7.16 (m, 2H, arom. H)

IR (Film): ν [cm⁻¹] = 3341, 3019, 2931, 1487, 1451, 1185, 1110, 1097, 795, 764

4.4.3.2 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-ol (121)

Unter Rühren wurde zu einer Suspension von 0.13 g (3.4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 12 ml THF unter Argon bei Raumtemperatur 0.48 g (2.8 mmol) **83** in 5 ml THF getropft. Man

ließ den Ansatz 3 h sieden und danach abkühlen. Man säuerte mit verd. Salzsäure an, trennte die organische Phase ab und wusch mit 3×15 ml Wasser aus. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen. Das Produkt ($R_f = 0.36$) wurde an einer Kieselgelplatte mit Toluol/Ethylacetat (5:1) chromatographisch getrennt. Man erhielt 0.33 g (67%) eines leicht verunreinigten gelben Öls.

500 MHz ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.99$ (breit, 1H, OH), A(1- H_{endo}) B(1- H_{exo}) M(8b-H) P(2a-H) X(2-H) ($\delta_A = 2.31$, $\delta_B = 2.65$, $\delta_M = 3.12$, $\delta_P = 3.60$, $\delta_X = 4.62$, $|^2J_{AB}| = 18.2$ Hz, $^3J_{BM} = 8.5$ Hz, $^3J_{BX} = 7.4$ Hz, $^4J_{AP} = 1.2$ Hz.); A(4-H) B(3-H) P(2a-H) ($\delta_A = 6.61$, $\delta_B = 5.84$, $\delta_X = 3.60$, $|^3J_{AB}| = 9.9$ Hz, $^4J_{AP} = 2.0$ Hz, $^3J_{BP} = 3.6$ Hz); 6.92-6.94 (m, 1H, arom. H), 7.03-7.06 (m, 1H, arom. H), 7.09-7.13 (m, 2H, arom. H)

125 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 28.47$ (C-2a), 42.41 (C-1), 44.06 (C-8b), 70.69 (C-2); 124.04, 126.84, 126.91, 127.55, 128.02, 130.01 (CH, olefinisch und aryl); 131.49, 135.43 (quart. aryl C)

IR (Film): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3345, 3025, 2971, 2931, 1488, 1450, 1218, 1189, 1108, 1051, 967, 869, 785, 764, 747$

EI-MS (70 eV/90 °C): $m/z = 152$ (2), 141 (4), 128 (100), 115 (7), 102 (7), 91 (2)

4.4.3.3 6b,7,8,8a-Tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen-7-ol (122)

Eine Lösung von 0.41 g (2.1 mmol) **100** in 9 ml THF wurde tropfenweise unter Rühren in einer Argon-Atmosphäre bei Raumtemperatur mit 0.07 g (1.8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 12 ml THF versetzt. Man ließ die Mischung 3 h sieden und danach abkühlen. Dann säuerte man sie mit verd. Salzsäure an. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 3×15 ml Wasser gewaschen, eingengt. Der Rückstand ($R_f = 0.46$) wurde an einer Kieselgelplatte aufgetragen und mit Toluol/Ethylacetat (5:1) entwickelt. Man erhielt 0.21 g (51%) leicht verunreinigtes gelbes Öl, lit.: (*endo*): 111-112 °C, (*exo*): 113.5-114.5 °C⁸¹).

500 MHz ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.83$ (breit, 1H, OH), A(8- H_{endo}) B(8- H_{exo}) M(8a-H) P(6b-H) X(7-H) ($\delta_{\text{A}} = 1.61$, $\delta_{\text{B}} = 3.07$, $\delta_{\text{M}} = 3.77$, $\delta_{\text{P}} = 4.58$, $\delta_{\text{X}} = 4.74$, $|^2J_{\text{AB}}| = 15.3$ Hz, $^3J_{\text{BM}} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{AM}} = 6.0$ Hz, $^3J_{\text{BX}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{AX}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{BP}} = 2.3$ Hz, $^4J_{\text{AP}} = 1.1$ Hz); 7.21-7.46 (m, 3H, arom. H), 7.51-7.70 (m, 3H, arom. H)

125 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 36.23$ (C-8a), 41.07 (C-8), 53.45 (C-6b), 65.89 (C-7); 118.28, 122.29, 122.63, 123.91, 127.88, 128.14 (aryl CH); 132.48, 141.04, 141.22, 150.48 (quart. aryl C)

IR (Film): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3293, 3046, 2970, 1598, 1490, 1416, 1366, 1209, 1188, 1041, 1025, 1012, 951, 865, 781$

EI-MS (70 eV/90 °C): $m/z = 196$ (13), 178 (1), 165 (14), 152 (100), 139 (1), 126 (2)

4.4.3.4 4b,5,6,6a-Tetrahydrocyclobuta[l]phenanthren-5-ol (**124**, **125**)

Eine Suspension von 0.043 g (1.1 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 8 ml trockenem THF wurde mit 0.25 g (1.1 mmol) **111** in 4 ml THF tropfenweise unter Rühren und Argon bei Raumtemperatur versetzt. Man ließ die Mischung 3 h sieden und danach abkühlen. Das Reaktionsgemisch wurde in 15 ml Wasser aufgenommen und mit konz. HCl angesäuert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 3×10 ml Wasser ausgewaschen und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde an einer Platte (Toluol/Ethylacetat (5:1)) getrennt. Aus einer schnellen Zone ($R_f = 0.89$) wurde Phenanthren (0.016g, 11% bez. auf Umsatz) isoliert. Aus einer etwas langsamer laufenden Zone mit einem R_f – Wert von 0.78 konnte nicht umgesetztes Keton **111** isoliert und damit der Umsatz zu 62% bestimmt werden. Das farblose kristalline Reduktionsprodukt **124** konnte aus der Zone mit einem R_f – Wert 0.51 (0.117 g, 77% bez. auf den Umsatz) mit dem Schmp.: 112-114 °C rein isoliert werden. In einer langsamlaufenden Zone ($R_f = 0.37$) war ein leicht verunreinigtes Isomer (vermutlich **125**, 0.017 g, 11% bezogen auf den Umsatz) erhalten.

***endo*-4b,5,6,6a-Tetrahydrocyclobuta[l]phenanthren-5-ol (124)**

500 MHz ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.69 (breit, 1H, OH), A(6-H_{endo}) B(6-H_{exo}) M(6a-H) P(4b-H) X(5-H) (δ_A = 1.93, δ_B = 2.72, δ_M = 3.31, δ_P = 4.04, δ_X = 4.63, ³J_{AX} = 9.1 Hz, ³J_{AM} = 8.1 Hz, ³J_{XP} = 7.3 Hz); 7.08-7.09 (dd, 1H, arom. H), 7.18-7.22 (m, 2H, arom. H), 7.25-7.35 (m, 3H, arom. H), 7.87-8.01 (m, 2H, arom. H)

125 MHz ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 29.15 (C-6a), 43.19 (C-6), 44.30 (C-4b), 68.39 (C-5); 123.73, 123.76, 127.08, 127.39, 127.81, 127.99, 128.16, 129.92 (aryl CH); 131.23, 131.48, 133.66, 133.39 (quart. aryl C)

IR (KBr): ν[cm⁻¹] = 3401, 3015, 3063, 2967, 2931, 1486, 1440, 1366, 1337, 1213, 1117, 1091, 965, 768, 754

FD-MS: *m/z* = 222 (M⁺, 100), 178 (12, Phenanthren), 57 (3), 43 (5)

C₁₆H₁₄O (222.28)	Ber.: 86.45 % C	6.35 % H
	Gef.: 86.35 % C	6.36 % H

***exo*-4b,5,6,6a-Tetrahydrocyclobuta[l]phenanthren-5-ol (125)**

500 MHz ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.20 (breit, 1H, OH), A(6-H_{exo}) B(6-H_{endo}) M(6a-H) P(4b-H) X(5-H) (δ_A = 2.52, δ_B = 2.64, δ_M = 3.48, δ_P = 3.64, δ_X = 4.34, ³J_{XP} = 8.4 Hz, ³J_{AM} = 7.4 Hz, ⁴J_{MX} = 2.4 Hz); 7.16-7.24 (m, 4H, arom. H), 7.25-7.30 (m, 2H, arom. H), 7.85-7.87 (m, 2H, arom. H)

IR (Film): ν[cm⁻¹] = 3356, 3065, 2929, 1733, 1483, 1450, 1441, 1269, 1114, 765, 737

4.4.3.5 1-(1'-Hydroxyethyl)-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (127)

Eine Lösung von 0.36 g (1.7 mmol) **25** in 8 ml THF wurde tropfenweise zu einer Suspension von 0.11 g (2.9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 17 ml THF bei Raumtemperatur unter Rühren und Argon gegeben. Der Ansatz wurde zum Sieden erhitzt (3 h) und danach

abgekühlt. Man säuerte mit verd. Salzsäure an, trennte die organische Phase ab und wusch mit 3×15 ml Wasser bis zum neutralen pH aus. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde an einer Kieselgelplatte mit Toluol/Ethylacetat (5:1) chromatographisch gereinigt. Man erhielt aus der Zone mit $R_f = 0.21$ 0.12 g (33%) eines farblosen Öls des Diastereomergemisches.

500 MHz ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.53$ (d, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{CH}_3/1\text{-H}} = 6.4$ Hz), 1.60 (d, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{CH}_3/1\text{-H}} = 6.4$ Hz); 1.68 (breit, 1H, OH), AB (1.87 (d, 1H, 10- CH_2), 2.36 (d, 1H, 10- CH_2), $|^2J_{\text{AB}}| = 16.8\text{-}17.2$ Hz), AB (1.97 (d, 1H, 10- CH_2), 2.10 (d, 1H, 10- CH_2), $|^2J_{\text{AB}}| = 17.0\text{-}17.3$ Hz); 4.44 (m_c , 2H, 1'-H), 4.73 (m_c , 2H, 4-H), 6.62-6.79 (2d bzw. d, 2H, 2-H oder 3-H), 6.70 (m_c , 2H, 3-H oder 2-H); 7.15-7.20 (m, 2H, arom. H), 7.24-7.32 (m, 4H, arom. H), 7.42-7.50 (2d, 2H, arom. H)

IR (Film): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3436, 3065, 2971, 2925, 1725$ (C=O), 1468, 1453, 1406, 1380, 1262, 1147, 1085, 1031, 1001, 920, 894, 753, 691

4.4.4 Versuche zur Dehydratisierung der Alkohole 104, 106, 108, 112, 117

4.4.4.1 1-(1-Naphthyl)-1-phenylethylen (105)

Eine Probe von 0.41 g (1.6 mmol) **104** (Sdp.: $200\text{ }^\circ\text{C}/3.8 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde wie vorher mit 0.23 g (1.7 mmol) Kaliumhydrogensulfat erst langsam und dann etwas kräftiger auf $200\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Man erhielt ein dunkelbraunes Öl. Zur Reinigung des Produktes wurden Reste von Kaliumhydrogensulfat durch Auskochen mit Ether abgetrennt. Das Filtrat wurde eingengt und der Rückstand an einer Kieselgelplatte chromatographiert (Laufmittel: n-Hexan). Man erhielt 0.1 g (27%) eines leicht gelblichen, kristallinen Feststoffes, Schmp.: $45\text{-}48\text{ }^\circ\text{C}$, lit.: $59\text{-}61\text{ }^\circ\text{C}$ ⁷⁷).

300 MHz ^1H NMR (CD_3CN): AB ($\delta_A = 5.99$, $\delta_B = 5.37$, $|^2J_{\text{AB}}| \approx 1.4$ Hz); 7.24-7.95 (m, 12 H, arom. H)

75 MHz ^{13}C NMR (CD_3CN): $\delta = 116.95$ (C-2); 126.62, 126.83, 126.94, 127.02, 127.45 (2C), 128.24, 128.86, 128.99, 129.28, 129.49 (2C) (aryl CH); 132.56, 134.80, 140.69, 142.15 (quart. aryl C); 149.57 (C-1)

IR (CHCl_3): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3060, 1590, 1490, 1445$

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3047, 2925, 1609, 1490, 1338, 1254, 1104, 909, 806, 789, 772, 717, 696$

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ (230.31)	Ber.: 93.87 % C	6.13 % H
	Gef.: 93.78 % C	6.14 % H

4.4.4.2 2-(1,4-Dihydronaphthalin-1-yl)-1-phenylethanon (107)

Eine Probe von 0.35 g (1.4 mmol) **106** wurde im Hochvakuum bei 100-150 °C/ $3.8 \cdot 10^{-2}$ mbar destilliert. Das erstarrte Produkt ($R_f = 0.68$) wurde an einer Kieselgelplatte mit n-Hexan-Ethylacetat (10:1) gereinigt. Man erhielt 0.19 g (54%) eines Feststoffes, Schmp.: 84-86 °C.

500 MHz ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 3.25$ (m_c , 2H, 2- H_2), 3.40 (m_c , 2H, 4'- H_2), 4.16 (m_c , 1H, 1'-H), 5.96 (m_c , 1H, 3'-H) und 6.05 (m_c , 1H, 2'-H); 7.05-7.16 (m, 4H, arom. H), 7.31-7.48 (m, 3H, arom. H), 7.82-7.86 (m, 2H, arom. H)

125 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 29.83$ (C-4'), 35.43 (C-1'), 47.83 (C-2); 125.22, 126.16, 126.38, 127.94, 128.16, 128.29, 128.46, 128.53, 128.58, 129.11, 133.06 (CH, olefinisch und aryl); 134.68, 137.19, 138.20 (quart. aryl C); 198.77 (C=O)

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3062, 3038, 2894, 2878, 1670$ (C=O), 1594, 1576, 1490, 1447, 1405, 1355, 1288, 1249, 1208, 1011, 977, 770, 753

EI-MS (70 eV/90 °C): $m/z = 248$ (2), 143 (5), 129 (30), 128 (100), 105 (43), 77 (18), 51 (9)

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$ (248.17)	Ber.: 87.09 % C	6.45 % H
	Gef.: 86.96 % C	6.46 % H

Eine Probe von 0.27 g (1.1 mmol) **106** wurde an einer Kolonne als Luftkühler mit 0.25 g (1.8 mmol) Kaliumhydrogensulfat auf 250 °C erhitzt. Man erhielt ein dunkelbraunes Öl. Zur Reinigung des Produktes wurden Reste von Kaliumhydrogensulfat durch Auskochen mit Ether abgetrennt. Das Filtrat wurde eingeeengt und der Rückstand an einer Kolonne chromatographisch getrennt (Laufmittel: n-Hexan/Ethylacetat (10:1)). Fraktion 1, 2 und 3 wurden gesammelt und die Lösungsmischung wurde eingeeengt. Der kristalline Rückstand wurde mit n-Hexan gewaschen. Der Niederschlag wurde filtriert. Man erhielt **107** mit Ausbeute 0.037 g (14%). Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und der Rückstand chromatographisch getrennt (Laufmittel: n-Hexan/Ethylacetat (10:1)). Man erhielt aus verschiedenen Zonen insgesamt 0.064 g (24%) verunreinigtes (nach NMR-Analyse) **107**.

4.4.4.3 7-Phenyl-6b,8a-dihydrocyclobut[a]acenaphthylen (**110**)

Eine Probe von 0.85 g (3.1 mmol) **108** wurde an einer Kolonne mit 0.42 g (3.1 mmol) Kaliumhydrogensulfat erst langsam und dann etwas kräftiger auf 250 °C erhitzt. Man erhielt ein dunkelbraunes Öl. Zur Reinigung des Produktes wurden Reste von Kaliumhydrogensulfat durch Auskochen mit Ether abgetrennt. Das Filtrat wurde eingeeengt und das verbleibende rote Öl an einer Kieselgelplatte mit n-Hexan/Ethylacetat (10:1) aufgearbeitet. Das Produkt **110** wurde als Gemisch mit nicht identifizierten Produkten isoliert und mittels ¹H NMR Spektroskopie charakterisiert.

300 MHz ¹H NMR (C₆D₆): δ = 4.38 (d, 1H, ³J = 2.8 Hz, 6b-H), 4.83 (d, 1H, ³J = 2.9 Hz, 8a-H), 6.30 (d, 1H, ⁴J ~ 1.0 Hz, 8-H)

4.4.4.4 9-(1-Phenylvinyl)-phenanthren (**114**)

Eine Probe von 0.41 g (1.4 mmol) **112** (Sdp.: 175 °C/5.5·10⁻² mbar) wurde an einer Kolonne als Luftkühler mit 0.18 g (1.3 mmol) Kaliumhydrogensulfat erst langsam und dann etwas kräftiger auf 200-250 °C erhitzt. Man erhielt ein dunkelbraunes Öl. Zur Reinigung des Produktes wurden Reste von Kaliumhydrogensulfat durch Auskochen mit Ether abgetrennt. Das aus dem nach Abdestillieren des Ethers verbleibenden Öl auskristallisierende Rohprodukt

wurde durch Umkristallisation aus Ether gereinigt. Das Ausbeute betrug 0.22 g (58%) graue Kristalle, Schmp.: 131-133 °C, lit.: 103-105 °C⁹⁰⁾, 136-137 °C⁷⁸⁾.

300 MHz ¹H NMR ((CD₃)₂CO): AB ($\delta_A = 6.08$, $\delta_B = 5.49$, $^2J_{AB} = 1.4$ Hz); 7.27-7.77 (m, 13 H, arom. H); 7.81 (s, 1H, 10-H)

75 MHz ¹³C NMR ((CD₃)₂CO): $\delta = 116.57$ (C-2); 123.51, 123.86, 127.30 (2C), 127.35, 127.43, 127.76, 127.84, 128.00, 128.58, 128.72, 129.35 (2C), 129.57 (aryl CH); 131.17, 131.51, 131.78, 132.63, 139.19, 141.57 (quart. aryl C); 149.70 (C-1)

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3059, 1610, 1596, 1569, 1525, 1490, 1440, 1425, 1288, 1265, 1244, 1198, 1158, 1147, 1095, 1075, 1000, 918, 906, 874, 869, 796, 781, 758, 748, 706, 692, 668, 643, 616, 556, 520, 507$

EI-MS (70 eV/115 °C): $m/z = 280$ (M⁺, 100), 263 (10), 252 (7), 239 (2), 203 (18), 202 (30), 178 (11), 138 (21), 131 (11), 113 (9), 40 (13)

C₂₂H₁₆ (280.22)	Ber.: 94.28 % C	5.71 % H
	Gef.: 94.22 % C	5.72 % H

4.4.4.4.1 Reaktion von 9-(1-Phenylvinyl)-phenanthren (114) mit Tetracyanethylen

Eine Lösung von 0.024 g (0.19 mmol) Tetracyanethylen in trockenem Toluol wurde bei Raumtemperatur mit 0.051 g (0.18 mmol) **114** versetzt. Die Mischung wurde bei 90 °C 5 Tage gerührt. Man dampfte Toluol am Rotationsverdampfer ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels aus dem verbleibenden Öl konnte sowohl durch Kristallisation als auch durch chromatographische Trennung kein analysereines Produkt isoliert werden. Der Rückstand wurde mittels ¹H NMR Spektrum (DMSO-D₆) analysiert. Anhand der Signale bei $\delta_A = 3.53$ ppm und $\delta_B = 4.62$ ppm sowie der relativ hohen Kopplungskonstanten $^2J_{AB} = 19.5$ Hz wird auf ein Cyclobutanderivat **116** geschlossen.

4.4.4.5 11-Phenyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen (118)

Zu einer ethanolischen Lösung (5 ml) von 0.14 g (0.5 mmol) **117** in 7.2 ml Heptan/THF (1:1) wurde 0.14 g (1 mmol) P₂O₅ gegeben und der Ansatz 36-48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde filtriert, der Rückstand mit THF gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedunstet und das verbleibende farblose Öl (R_f = 0.83) an einer Kieselgelplatte chromatographiert (Laufmittel: Toluol). Man erhielt 0.07 g (52%) eines Feststoffes, Schmp.: 118-121 °C, lit.: 105-107 °C⁸⁰), 129-130 °C⁷⁹).

300 MHz ¹H NMR (CDCl₃): δ = 5.13 (d, 1H, 9-H), 5.47 (d, 1H, 10-H), 7.01 (dd, 1H, ³J_{9,12} = 6.1 Hz, ⁴J_{10,12} = 1.9 Hz, 12-H); 6.87-6.92, 7.12-7.41 (m, 13 H, arom. H)

75 MHz ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 51.30 (C-9), 53.98 (C-10); 122.98 (2C), 123.15 (2C), 124.57 (2C), 124.75 (2C), 124.89 (2C), 127.49, 128.55 (2C), 133.55 (aryl CH); 137.29 (2C), 145.87, 146.15, 152.01 (2C) (quart. aryl C)

IR (KBr): ν[cm⁻¹] = 3016, 1613, 1596, 1445, 1427, 1420, 1305, 1246, 1178, 1150, 1073, 830, 785, 773, 750, 574

4.4.5 Charakterisierung der Dehydratisierungsprodukte der Alkohole 121, 122, 124

4.4.5.1 Versuch zur Dehydratisierung von *endo*-1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclo- buta[a]naphthalin-2-ol (121)

Eine Probe von 0.13 g (0.75 mmol) **121** wurde mit 0.11 g (0.81 mmol) Kaliumhydrogensulfat vermischt und auf 250 °C erhitzt. Das verbleibende gelbe Öl wurde aus kaltem n-Hexan kristallisiert. Man erhielt 0.073 g gelbes Pulver.

EI-MS (70 eV/90 °C): m/z = 154 (M⁺, 6, Dehydratisierungsprodukt), 128 (46, Naphthalin), 56 (100), 43 (78)

Eine Probe von 0.13 g (0.75 mmol) **121** wurde an einer Kolonne auf 250 °C erhitzt. Das 500 MHz ¹H NMR in CD₃CN zeigte ein nicht identifizierbares Produktgemisch.

4.4.5.2 Versuch zur Dehydratisierung von *endo*-6b,7,8,8a-Tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen-7-ol (**122**)

Eine Probe von 0.093 g (0.47 mmol) **122** wurde an einer Kolonne als Luftkühler mit 0.065 g (0.48 mmol) Kaliumhydrogensulfat auf 250 °C erhitzt. Man erhielt ein dunkelrotes Öl. Das 500 MHz ¹H NMR Spektrum (CDCl₃) des Ansatzes ließ die Zuordnung der Signale des Dehydratisierungsproduktes 7-Vinylacenaphthylen⁸¹⁾ (**123**) zu, so dass der Umsatz über die Menge an verbliebenem nicht dehydratisierten Alkohol **122** berechnet wird. Dieser lag im Durchschnitt bei 52%.

500 MHz ¹H NMR (CDCl₃): AMX ($\delta_X = 5.32$, $\delta_M = 5.96$, $\delta_A = 6.96$, $^3J_{AM} = 9.7$ Hz, $^3J_{AX} = 9.4$ Hz, $^2J_{XM} = 3.6$ Hz); 7.14-7.68 (arom. H)

4.4.5.3 Versuch zur Dehydratisierung von *endo*-4b,5,6,6a-Tetrahydrocyclobuta[l]phenanthren-5-ol (**124**)

Eine Probe von 0.06 g (0.27 mmol) **124** wurde an einer Kolonne als Luftkühler mit 0.044 g (0.32 mmol) Kaliumhydrogensulfat auf 250 °C erhitzt. Man erhielt ein dunkelbraunes Öl. Der Ansatz wurde in 1 ml Ether gelöst, auf eine Kieselgelsäule (2×10) aufgetragen und mit Toluol/Ethylacetat (5:1) entwickelt. Man erhielt ein Gemisch aus Dehydratisierungsprodukt 9-Vinylphenanthren (**126**)⁹¹⁾ und Ausgangsalkohol, der Umsatz wurde zu 21% bestimmt.

500 MHz ¹H NMR (CDCl₃): AMX ($\delta_X = 5.51$, $\delta_M = 5.85$, $\delta_A = 6.67$, $^3J_{AM} = 17.3$ Hz, $^3J_{AX} = 11.0$ Hz, $^2J_{XM} = 1.7$ Hz); 7.01-8.01 (arom. H)

4.4.6 Darstellung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen

4.4.6.1 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-on-dinitrophenylhydrazon (99)

Zu 0.039 g (0.2 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin gab man 0.2 ml konz. Schwefelsäure und anschließend unter Rühren tropfenweise 0.3 ml Wasser. Der warmen Lösung setzte man 1 ml Ethanol zu. Zur Herstellung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons wurde zu dieser frisch hergestellten Lösung unter Rühren eine ethanolische Lösung (0.3 ml) von 0.044 g (0.2 mmol) Carbonylverbindung **56** zugegeben. Das Hydrazon fiel nach 4 h aus. Das ausgefallene 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 0.05 g (63%) gelbes Pulver, Schmp.: 171-173 °C.

300 MHz ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.64 (s, 2H, 12-CH₂), 4.69 (s, 1H, 9-H), 5.10 (s, 1H, 10-H); 7.18-7.41 (m, 8H, arom. H), 7.98 (d, 1H, aryl. H), 8.29 (d, 1H, aryl. H), 9.09 (d, 1H, aryl. H), 10.76 (1H, NH)

75 MHz ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 40.18 (C-12), 41.68 (C-10), 41.87 (C-9); 122.97 (2C), 123.02 (2C), 123.96 (2C), 124.74 (2C), 125.06 (2C), 126.73 (aryl CH); 127.65 (2C), 127.74, 130.06, 131.75, 134.18 (2C) (quart. aryl C); 146.71 (C=N)

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3105, 2963, 2334, 1616, 1592, 1515, 1457, 1424, 1336, 1279, 1231, 1138, 1113, 1074, 1049, 973, 924, 831, 798, 783, 762, 742, 707, 658, 642, 628, 510

EI-MS (70 eV/115 °C): m/z = 400 (M⁺, 38), 189 (3), 178 (100), 152 (7), 89 (7), 76 (8), 44 (3)

C₂₂H₁₆N₄O₄ (400.18)	Ber.: 65.97 % C	3.99 % H	13.99 %N
	Gef.: 65.89 % C	4.02 % H	13.88 %N

4.4.6.2 7-(2,4-Dinitrophenylhydrazono)-6b,7,8,8a-tetrahydrocyclobut[a]-acenaphthylen (101)

Zu 0.082 g (0.4 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin gab man 0.4 ml konz. Schwefelsäure und tropfenweise 0.6 ml Wasser. Die warme Mischung wurde 5 min gerührt. Dann wurde langsam

eine ethanolische Lösung (0.4 ml) von 0.079 g (0.4 mmol) **100** zugegeben und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Das Hydrazon fiel nach 4 h aus. Man goss die Mischung in Wasser und reinigte das Produkt durch Umkristallisation aus Ethanol. Die Ausbeute betrug 0.09 g (59%), Schmp.: 249-251 °C.

300 MHz ¹H NMR (CDCl₃): A(8-H_{endo}) B(8-H_{exo}) P(8a-H) X(6b-H) ($\delta_A = 2.91$, $\delta_B = 3.71$, $\delta_P = 4.40$, $\delta_X = 5.27$, $|^2J_{AB}| = 18.1$ Hz, $^4J_{AX} \sim 4$ Hz, $^3J_{AP} = 9.4$ Hz, $^3J_{BP} \sim 4$ Hz); 7.41-7.57 (m, 3H, arom. H), 7.70-7.84 (m, 4H, arom. H), 8.25 (dd, 1H, aryl. H), 9.14 (d, 1H, aryl. H), 11.4 (1H, NH)

75 MHz ¹³C NMR (CDCl₃): $\delta = 38.82$ (C-8), 56.01 (C-8a), 57.28 (C-6b); 116.39, 120.16, 121.04, 123.55, 124.00, 124.22, 124.57, 128.55, 130.07 (aryl CH); 132.25, 138.07, 138.82, 139.40, 141.27, 144.80, 145.97 (quart. aryl C); 159.82 (C=N)

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1615$ (C=N), 1592, 1515, 1422, 1334, 1312, 1278, 1222, 1142, 1081, 822, 786, 741, 715

EI-MS (70 eV/225 °C): $m/z = 374$ (20), 357 (14), 327 (4), 281 (2), 192 (20), 165 (27), 152 (100), 126 (2)

C₂₀H₁₄N₄O₄ (374.16)	Ber.: 64.17 % C	3.74 % H	14.96 %N
	Gef.: 64.14 % C	3.79 % H	14.89 %N

4.4.6.3 *rel*(1*R*,4*R*)-1-[1-(2,4-Dinitrophenylhydrazono)ethyl]-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (**102**)

Zu 0.21 g (1.1 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin gab man 1 ml konz. Schwefelsäure, danach unter Rühren tropfenweise 1.5 ml Wasser und eine ethanolische Lösung (5 ml) von 0.21 g (1 mmol) **25** dazu. Man ließ die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur etwa 3 h rühren. Das Gemisch wurde gekühlt, der Niederschlag abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 0.065 g (17%), Schmp.: 158-161 °C.

300 MHz ^1H NMR (CDCl_3): AB ($\delta_{\text{A}} = 2.53$, $\delta_{\text{B}} = 2.68$, $|^2J_{\text{AB}}| = 16.2$ Hz); 2.62 (s, 3H, CH_3); A(2-H) B(3-H) X(4-H) ($\delta_{\text{A}} = 7.41$, $\delta_{\text{B}} = 7.05$, $\delta_{\text{X}} = 4.78$, $^3J_{\text{AB}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{AX}} = 3.6$ Hz, $^3J_{\text{BX}} = 3.9$ Hz); 6.88 (d, 2H, arom. H), 7.21-7.23 (m, 2H, arom. H), 7.95 (d, 1H, aryl. H), 8.29 (2d, 1H, aryl. H), 9.08 (d, 1H, aryl. H), 10.51 (1H, NH)

75 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 28.76$ (CH_3), 33.45 (C-10), 50.94 (C-1), 60.43 (C-4); 116.44, 121.55, 123.42, 124.73, 126.79, 127.01, 129.23, 129.90, 134.28 (CH, olefinisch und aryl); 135.88, 137.88, 138.95, 141.86, 145.09 (quart. aryl C); 158.41 (C=N), 206.42 (C=O)

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1708$ (C=O), 1615 (C=N), 1591, 1517, 1501, 1423, 1358, 1336, 1280, 1228, 1140, 1077, 1047, 921

EI-MS (70 eV/215 °C): $m/z = 392$ (M^+ , 36), 377 (9), 346 (1), 210 (9), 181 (11), 170 (60), 155 (100), 127 (29), 43 (61)

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_5$ (392.16)	Ber.: 61.19 % C	4.08 % H	14.28 % N
	Gef.: 61.14 % C	4.18 % H	14.23 % N

4.4.7 Thermisches Verhalten polycyclischer ungesättigter Ketone

4.4.7.1 Abspaltung von Keten in der Schmelze aus 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-on (83)

Eine Probe von 100 mg (0.6 mmol) **83** wurde im Röhrchen auf über 300 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Schmelzprodukt isoliert und mittels ^1H NMR Spektroskopie analysiert. Es lag Naphthalin vor.

4.4.7.2 Abspaltung von Keten in der Schmelze aus 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-on (56)

Eine Probe von 100 mg (0.5 mmol) **56** wurde im Röhrchen auf über 300 °C erhitzt. Nachdem die Substanz geschmolzen war, wurde die Probe abgekühlt. Das ¹H NMR Spektrum des Schmelzproduktes zeigte nur die charakteristischen Signale von Anthracen.

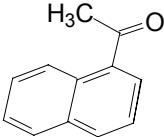
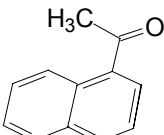
4.4.8 Photochemisches Verhalten polycyclischer ungesättigter Ketone

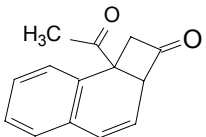
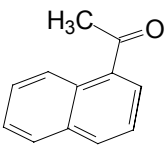
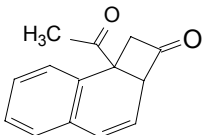
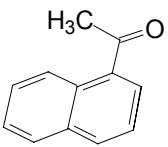
4.4.8.1 Photolysen von *rel*-(1*R*,4*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (25)

4.4.8.1.1 Allgemeine Arbeitsweise

Die Lösungen des Ketons **25** wurden jeweils 5 h belichtet. Anschließend wurden die Lösungen am Rotationsverdampfer eingengt und Umsatz sowie Ausbeute ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Konzentration sowie die Lichtdurchlässigkeit der NMR Röhrchen (Q = Quarz, D = Duran) und die verwendeten Lösungsmittel sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1 : Photolysen von *rel*-(1*R*,4*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (**25**)

LM	Q/D	λ[nm]	c[10 ⁻⁷ M]	Umsatz, %	Produkt(e)	[%]
Aceton "Sens."	Q	254	3.15	15	 128	100
C ₆ H ₁₂	Q	254	6.16	35	 128	91

					 140	9
C ₆ H ₁₂	D	254	0.31	22	 128	64
					 140	36
C ₆ H ₁₂	D	≥ 280	0.31	22	 128	100

4.4.8.1.2 8b-Acetyl-1,2,2a,8b-tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-on (140)

Eine Lösung von 0.05 g (0.23 mmol) **25** in 13 ml Cyclohexan wurde 6 h durch einen Duranschacht belichtet ($\lambda = 254$ nm). Der Verlauf der Reaktion wurde mittels analytischer Dünnschichtchromatographie überwacht. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Rückstand ($R_f = 0.61$) wurde an einer Kieselgelplatte mit Toluol/Ethylacetat (5:1) aufgearbeitet. Das ölige Produkt wurde mit Ausbeute 5 mg (36% bez. auf den Umsatz) isoliert.

300 MHz ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 2.12$ (s, 3H, CH_3), AB ($\delta_{\text{A}} = 3.17$, $\delta_{\text{B}} = 4.16$, $|^2J_{\text{AB}}| = 17.8$ Hz); A(4-H) B(3-H) X (2a-H) ($\delta_{\text{A}} = 6.34$, $\delta_{\text{B}} = 5.82$, $\delta_{\text{X}} = 4.44$, $^3J_{\text{AB}} = 9.7$ Hz, $^4J_{\text{AX}} = 1.2$ Hz, $^3J_{\text{BX}} = 5.7$ Hz); 6.97-7.72 (m, 4H, arom. H)

75MHz ^{13}C NMR(CDCl_3): $\delta = 29.70$ (CH_3), 61.05(C-1), 64.26 (C-2a); 118.27, 127.50, 128.67 (2C), 128.80, 129.29 (CH, olefinisch und aryl); 130.87, 131.09, 132.65 (quart. aryl C); 201.89 (C2=O), 204.91 (C=O)

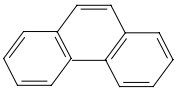
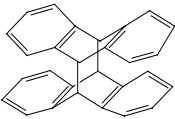
IR (Film): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2925, 1786$ (C2=O), 1709 (C=O), 1488, 1357, 1279, 1075

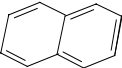
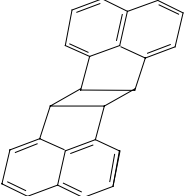
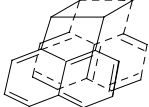
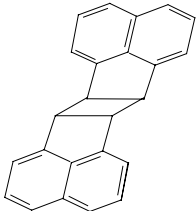
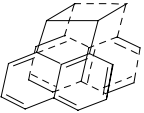
4.4.8.2 Photolysen anderer polycyclischer ungesättigter Ketone

4.4.8.2.1 Allgemeine Arbeitsweise

Je eine Lösung der Ketone in Cyclohexan wurde für die angegebene Zeit durch einen Duranschacht belichtet. Anschließend wurden die Lösungen am Rotationsverdampfer eingedampft und Umsatz sowie Ausbeute ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Konzentration der Ketone sowie die Belichtungsdauern sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2 : Photolysen anderer polycyclischer ungesättigter Ketone

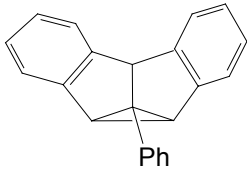
$\lambda[\text{nm}]$	Photolyse von	$c[10^{-6}\text{M}]$	Belichtungsdauer	Umsatz, %	Produkt(e)	[%]
254	111	3.12	7h	36		100
≥ 280		2.32		67		100
254	56	1.97	7h	16		100
≥ 280		1.59		46		100

254	103	5.27	12h	10		100
≥ 280		0.88		80	82	100
254	100	2.31	28h	11		42
					144	
						58
					145	
≥ 280	100	2.06	28h	19		37
					144	
						63
					145	
254	26	3.27	48h	-	Keine definierten Produkte	-

4.4.8.3 Untersuchung des photochemischen Verhaltens von 11-Phenyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen (**118**)

Es wurde 0.023 g (0.08 mmol) **118** in 0.8 ml CD₃CN gelöst und 18 h durch einen Duranschacht im NMR Röhrchen von 17 cm Länge und 5 mm äußerem Durchmesser bei $\lambda \geq 280$ nm und 254 nm bestrahlt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ¹H NMR Spektroskopie überwacht. Umsätze und Ausbeuten s. Tab. 3.

Tabelle 3 : Di- π -methan-Umlagerung von 11-Phenyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen (**118**)

λ [nm]	Umsatz, %	Produkt	[%]
254	29		100
≥ 280	100	142	100

4.4.8.3.1 1-Phenyldibenzotricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-dien (**142**)

Nach Beendigung der Belichtung bei $\lambda \geq 280$ nm wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der erhaltene Rückstand wurde aus Toluol/Ethylacetat umkristallisiert. Man enthielt 0.021 g (91%), Schmp.: 82-84 °C.

300MHz ¹H NMR(CDCl₃): $\delta = 3.51$ (s, 2H), 4.83 (s, 1H), 7.04-7.35 (arom. H)

75MHz ¹³C NMR(CDCl₃): $\delta = 45.91$ (C-8a;b), 59.35 (C-4b), 66.45 (C-8c); 122.41 (2C), 125.69 (2C), 126.34 (2C), 127.37 (2C), 127.43, 127.69 (2C), 129.66 (2C) (aryl CH); 138.38 (2C), 141.53, 151.64 (2C) (quart. aryl C)

EI-MS (70 eV/90 °C): $m/z = 280$ (M⁺, 100), 203 (38), 178 (55), 76 (2)

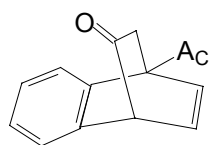
C₂₂ H₁₆ (280.22)

Ber.: 94.28 % C 5.71 % H

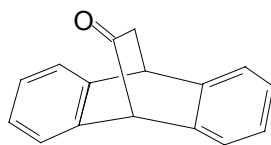
Gef.: 94.24 % C 5.73 % H

5. Zusammenfassung

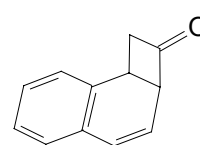
Die Photocycloaddition von α -Morpholinopropennitril an mehrkernige Aromaten, gefolgt von der Hydrolyse der dabei gebildeten polycyclischen α -Aminonitrile, hatte die polycyclischen β,γ -ungesättigten Ketone *rel*-(1*R*,4*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (**25**), 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-on (**56**), 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-on (**83**), 6b,7,8,8a-Tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen-7-on (**100**), 1,2,2a,8b-Tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-1-on (**103**) und 4b,5,6,6a-Tetrahydrocyclobuta[l]phenanthren-5-on (**111**) ergeben. Diese Ketone wurden unter verschiedenen Bedingungen auf ihre Reaktionsfähigkeit untersucht.



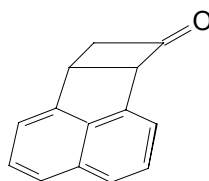
25



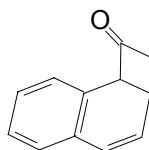
56



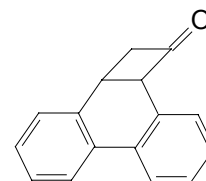
83



100



103



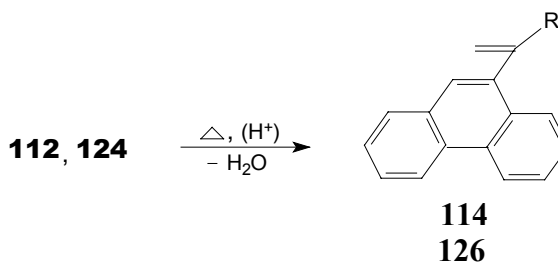
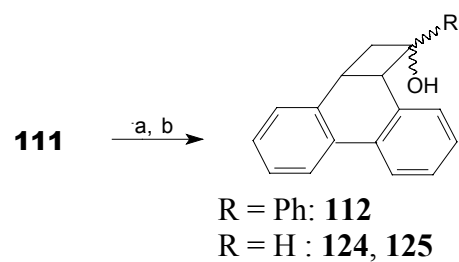
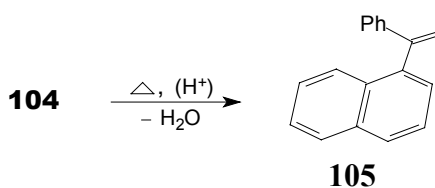
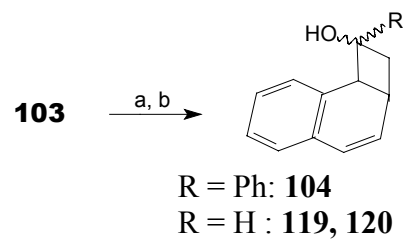
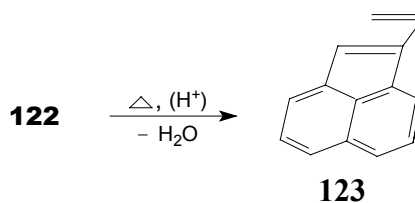
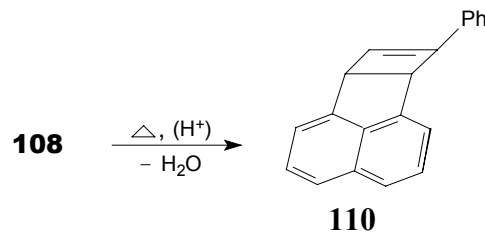
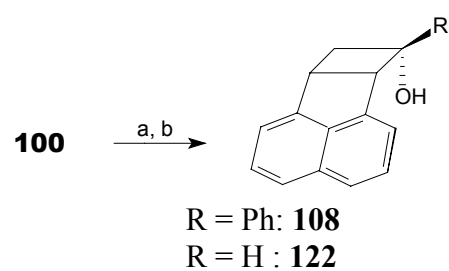
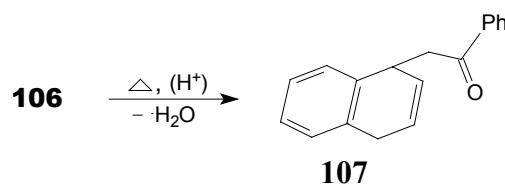
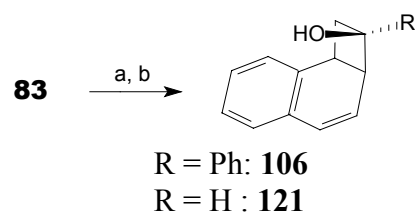
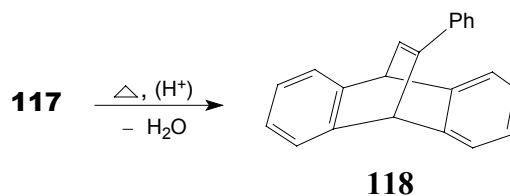
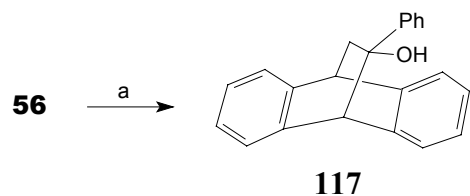
111

Eine einfache Derivatisierungsreaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zeigt an den Ketonen **56** und **100** die prinzipiell vorhandene Derivatisierbarkeit der zumindest von einer Seite sterisch abgeschirmten Carbonylgruppen. Bei **25** ist jedoch die Derivatisierbarkeit der frei drehbaren Acetylgruppe deutlich größer als die der in der Ethanobrücke.

Das Ziel, aus den Ketonen nicht biogene polycyclische α -Aminosäuren durch *Bucherer*-Reaktion zu gewinnen, konnte nicht verwirklicht werden. Das Keton **103** sowie Perinaphthenon und 1-Acenaphthenon reagierten nicht, und **83** zersetzte sich unter Keten-Abspaltung zu Naphthalin. Lediglich das Diketon **25** reagierte, vermutlich an der Acetylgruppe, zu 2-Amino-2-(9-oxo-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphth-1-yl)propionsäure.

Generell zeigt sich eine Tendenz zu leichter thermischer Keten-Abspaltung unter Freisetzung des oligocyclischen Arens.

Die Addition von Phenylmagnesiumbromid (a) erbringt die tertiären Alkohole **104**, **106**, **108**, **112**, **117**, die Reduktion mittels Lithiumaluminiumhydrid (b) die sekundären Alkohole **119**, **120**, **121**, **122**, **124**, **125**, **127**.



Generell überwiegen unter den Produkten diejenigen, die durch Angriff der Grignard-Verbindung bzw. des Hydridlieferanten von der weniger gehinderten Seite der C=O Gruppe gebildet werden, also die mit *endo*-ständiger OH Gruppe.

Die Dehydratisierung der tertiären Alkohole **104**, **106**, **108**, **112**, **117** (thermisch, in Gegenwart von Kaliumhydrogensulfat) ergab die Kohlenwasserstoffe **105**, **107**, **110**, **114** und **118**. Das Produkt **110** ist als Cyclobuten stabil, es wird nicht zum Pleiadienderivat umgelagert. Die Alkohole **104**, **112** geben Vinylderivate, **106** wird saurekatalysiert in das Keton **107** umgelagert.

Die Dehydratisierung der sekundären Alkohole verlief nicht mit entsprechendem Erfolg, immerhin gaben die Alkohole **122** und **124** mäßige Ausbeuten an den entsprechenden Vinylnaphthalenen durch dehydratisierende Ringöffnung.

Photolysen der Ketone **56**, **100**, **103**, und **111** gaben die entsprechenden Ketten-Abspaltungsprodukte und im Falle der Photolysen von **56** und **100** Dimere der entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Keton **25** gab das 1,3-Acylwanderungsprodukt 8b-Acetyl-1,2,2a,8b-tetrahydrocyclobuta[a]naphthalin-2-on.

Das Dibenzobarrelderivat **118** unterlag bei $\lambda \geq 280$ nm-Einstrahlung einer sehr glatten "Di- π -methan" Umlagerung zu 1-Phenyldibenzotricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-dien (**142**).

6. Literaturverzeichnis

1. H. Labhart, G. Wagnière, *Helv. Chem. Acta* **42**, 2219 (1959)
2. R. Cookson, N. S. Wariyar, *J. Chem. Soc.* 2302 (1956)
3. C. Levin, R. Hoffmann, W. J. Hehre, J. Hudec, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 210 (1973)
4. J. N. Murrell, ''*The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*'', Wiley, New York, N.Y., pp. 164-168 (1963)
5. R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **4**, 1 (1971)
6. K. Heusler, A. Wettstein, *Helv.* **36**, 398 (1953); *Chem. Ber* **87**, 1301, (1954); R.C. Cookson, N. Levin, *Chemistry and Industry* 984 (1956)
7. H. E. Zimmerman, G. E. Samuelson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5971 (1967)
8. W. G. Dauben, W. A. Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 802 (1968)
9. J. C. Collins, *Tetrahedron Lett.* **30**, 3363 (1968)
10. L. C. Leitch, *Can. J. Chem.* **33**, 400 (1955); F. Hawthorne, *J. Am. Soc.* **79**, 2510 (1957)
11. W. C. Wildman, D. R. Saunders, *J. Org. Chem.* **19**, 381 (1954)
12. J. Hine, S.-M. Linden, A. Wang, *J. Org., Chem.* **45**, 2821 (1980)
13. J. Hine, V. M. Kanagasabapathy, P. Ng, *J. Org., Chem.* **47**, 2745 (1982)
14. J. Hine, M. J. Skoglund, *J. Org. Chem.* **47**, 4758 (1982)
15. N. Heap, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc.* 164 (1966)
16. D. L. Whalen, J. F. Weimaster, A. M. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7319 (1976)
17. H. J. Ringold, S. K. Malhotra, *Tetrahedron Lett.* 669 (1962)
18. J. B. Jones, D. S. Wigfield, *Can. J. Chem.* **47**, 4459 (1969)
19. W. R. Nes, E. Loesser, R. Kirdant, J. Marsh, *Tetrahedron* **19**, 299 (1963)
20. U. Westphal, J. Schmidt-Thome, *Chem. Ber.* **69**, 889 (1936)
21. S. K. Malhotra, H. J. Ringold, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3228 (1965)
22. D. S. Noyse, M. Evett, *J. Org. Chem.* **37**, 394 (1972)
23. D. S. Noyse, M. Evett, *J. Org. Chem.* **37**, 397 (1972)
24. A. Kergomard, L. Q. Xang, M. F. Renard, *Tetrahedron* **32**, 1989 (1976)
25. A. Kergomard, M. F. Renard, *Tetrahedron* **28**, 2111 (1972)
26. R. H. Kayser, R. M. Pollack, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 952 (1975)
27. R. H. Kayser, R. M. Pollack, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4174 (1976)
28. L. A. Paquette, G. J. Wells, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **24**, 7122 (1981)

29. W. von E. Doering, M. J. Goldstein, *Tetrahedron* **5**, 53 (1959)
30. M. Pies, *Dissertation*, Universität Duisburg (1989)
31. A. C. G. Gray, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2569 (1968)
32. H. Hart, G. M. Love, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4592 (1973)
33. Tomohiko Ohwada, Iwao Okamoto, Naoki Haga, *J. Org. Chem.* **59**, 3975 (1994)
34. G. Büchi, E. M. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4333 (1960)
35. K. N. Houk, *Chem. Rev.* **76**, 1 (1976)
36. M. Klessinger, J. Michl, ''*Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*''; Weinheim, New York, N.Y., VCH, pp. 386-390 (1989)
37. H. O. House, ''*Modern Synthetic Reactions*''; W. A. Benjamin, Inc., New York, N.Y., pp. 190-192 (1965)
38. L. A. Paquette, R. F. Eizember, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6205 (1967)
39. W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4537 (1964); G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3197 (1964)
40. J. G. Calvert, J. N. Pitts, ''*Photochemistry*''; J. Wiley, Sons, Inc., New York, N.Y., pp. 298 (1966); N. J. Turro, ''*Molecular Photochemistry*''; W. A. Benjamin, Inc., New York, N.Y., pp. 132-179 (1965)
41. R. F. Borkman, D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, **44**, 945 (1966)
42. E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1353 (1965)
43. L. A. Paquette, R. F. Eizember, O. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5153 (1968)
44. C. Bohne, ''*Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*''; ed. W. M. Horspool, P. -S. Song, CRC Press, New York, N.Y., pp. 416 (1995)
45. T.-H. Lee, P. D. Rao, C.-C. Liao, *Chem. Commun.* 801 (1999)
46. U. Stauss, H. P Härter, O. Schindler, *Chemia* **25**, 121 (1971)
47. O. L. Chapman, *Adv. Photochem.* **1**, 323 (1963);
R. O. Kan ''*Organic Photochemistry*''; Mc-Graw- Hill Book. Co., Inc., New York, N.Y., pp. 43-50 (1966)
48. L. A. Paquette, J. H. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1718 (1966)
49. O. L. Chapman, G. W. Borden, *J. Org. Chem.* **26**, 4185 (1961);
O. L. Chapman, D. J. Pasto, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1220 (1962)
50. R. Srinivasan, *Adv. Photochem.* **1**, 83 (1963)
51. K. Mislow, A. J. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3251 (1963)
52. D. I. Schuster, B. R. Sckolnick, F.-T. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1300 (1968)

53. G. O. Schenk, R. Steinmetz, *Chem. Ber.* **96**, 520 (1963)
54. G. Quinkert, B. Wegemund, E. Blanke, *Tetrahedron Lett.* 221 (1962)
55. G. Ciamician, P. Silber, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **41**, 1928 (1908);
G. Büchi, I. M. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4741 (1957)
56. R. C. Cookson, J. Hudec, R. O. Williams, *Tetrahedron Lett.* **22**, 29 (1960)
57. P. De Mayo, *Acc. Chem. Res.* **4**, 41 (1971)
58. H. Morrison, *Tetrahedron Lett.* 3653 (1964)
59. P. S. Engel, M. A. Schexnayder, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 9252 (1972)
60. W. G. Dauben, A. Spitzer, M. S. Kellog, J. J. Seeman, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1786 (1970)
61. H. E. Zimmerman, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1718 (1969)
62. E. Baggiolini, K. Schaffner, O. Jeger, *Chem. Commun.* 1103 (1969)
63. R. S. Givens, W. F. Oettle, *Chem. Commun.* 1164 (1969)
64. J. Ipaktschi, *Tetrahedron Lett.* 215 (1969)
65. R. S. Givens, W. F. Oettle, R. E. Coffin, R. G. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3957 (1971)
66. a) H. Hart, R. K. Murray, *Tetrahedron Lett.* 379 (1969);
b) J. R. Williams, H. Ziffer, *Chem. Commun.* 194 (1967)
67. H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1563 (1966)
68. Vishwakarma Singh, Uday Sharma, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 305 (1998)
69. J. Weber, *Dissertation*, Universität Duisburg (1995)
70. U. Neumann, *Dissertation*, Universität Duisburg (2000)
71. H. Hart, D. L. Dean, D. N. Buchanan, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6294 (1973)
72. B. V. Ioffe, L. M. Gershtein, *Zh. Org. Khim.* **5**, 268 (1969)
73. U. Mueller, H. J. Timpe, E. Kuestermann, K. Urban, *Zh. Chem.* **21**, 224 (1981)
74. A. J. Bellamy, J. Hunter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 456 (1976)
75. R. Pichon, J. Le Saint, P. Courtot, *Tetrahedron* **37**, 1517 (1981)
76. E. Bayer, C. Haefelinger, *Chem. Ber.* **99**, 1689 (1966)
77. W. Cabri, I. Candiani, A. Bedeschi, *J. Org. Chem.* **57**, 3559 (1992)
78. E. Ciganek, *J. Org. Chem.* **34**, 1923 (1969)
79. Bongkoch Tarnchompoo, Jodhathai Thebtaranonth, *Chem. Lett.* 1241 (1981)
80. S. Cossu, O. De Lucchi, *Gazz. Chim. Ital.* **120**, 569 (1990)
81. R. L. Petty, M. Ikeda, G. E. Samuelson, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2464 (1978)
82. G. Shtacher, S. Dayagi, *J. Med. Chem.* **15**, 1174 (1972)

83. R. S. Givens, W. F. Oettle, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3963 (1971)
84. S. C. Temin, *J. Org. Chem.* **22**, 1714 (1957)
85. H.-R. Memarian, *Dissertation*, Universität Duisburg (1986)
86. G. Ashworth, D. Berry, D. C. C. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 2995 (1977)
87. H. Quast, N. Schoen, *Liebigs Ann. Chem.* 381 (1984)
88. P. Boudjouk, P. Johnson, *J. Org. Chem.* **43**, 3979 (1978)
89. M. C Sajimon, D. Ramaiah, M. Muneer, *J. Org. Chem.* **64**, 6347 (1999)
90. W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **95**, 165 (1976)
91. M. Sianesi, *Gazz. Chim. Ital.* **89**, 1749 (1959)
92. K. S. Rehder, W. Reusch, *Tetrahedron* **47**, 7551 (1991)