

**Untersuchungen zur Darstellung und
zum photochemischen Verhalten von
2-Acylcyclohex-2-enonen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Leticia Oliveira Ferrer

aus Oviedo

Hamburg 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Margaretha

2. Gutachter: Prof. Dr. W. A. König

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Mai 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1997 bis Oktober 2000 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Margaretha im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Herr Prof. Dr. P. Margaretha danke ich für die Überlassung des Themas und für seine stete Unterstützung im Verlauf dieser Arbeit.

Dedicado a
mis padres
Maite y Toni

Für Bernd

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung

1. Allgemeiner Teil	1
2. Aufgabestellung	9

B. Hauptteil

1. Synthese der Photoedukte	11
1.1 Planung der Synthese	11
1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen	12
1.2.1 Darstellung von 2,2-Dimethylcyclohexanon (4a)	12
1.2.2 Darstellung von 2,2,4,4-Tetramethylcyclohexanon (4b)	12
1.3 Darstellung der 2-Acyl-6,6-dimethyl- und 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanone	14
1.3.1 Darstellung der 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohexanone 5a-7a und von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohexanon (14)	14
1.3.2 Darstellung der 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanone 5b-7b	19
1.4 Darstellung der 2-Acyl-6,6-dimethyl- und 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enone	21
1.4.1 Darstellung der 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone 1a-3a und von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (19)	21
1.4.2 Darstellung der 2-Acyl-4,4,6,6-dimethylcyclohex-2-enone 1b-3b	25
2. Thermische Reaktionen.....	28
2.1 Enolisierung der 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone 1a - 3a	28
2.2 Epoxidierung der 2-Acylcyclohexenone 1a, 2a und 2b	29
2.3 Hydratisierung der 2-Trifluoracetylcyclohex-2-enone 3a und 3b	32
2.4 Reaktion der 2-Trifluoracetylcyclohex-2-enone 3a und 3b mit Methan.....	34
3. Photochemische Untersuchungen	36
3.1 Theoretische Grundlagen der Photochemie	36
3.2 Photochemische Untersuchungen der 2-Acyl-4,4,6,6-	

tetramethylcyclohex-2-enone 1b-3b	41
3.3 Photochemische Untersuchungen der 2-Acyl-6,6-dimethyl- cyclohex-2-enone 1a-3a	42
3.3.1 Photochemische Untersuchungen von 6,6-Dimethyl-2-pivaloyl- cyclohex-2-enon (1a)	42
3.3.1.1 Bestrahlung in Propan-2-ol	42
3.3.1.2 Bestrahlung in Benzen	43
3.3.2 Photochemische Untersuchungen von 2-Acetyl-6,6-dimethyl- cyclohex-2-enon (2a)	43
3.3.2.1 Bestrahlung in Propan-2-ol	43
3.3.2.2 Bestrahlung in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en	45
3.3.2.3 Bestrahlung in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in	49
3.3.3 Photochemische Reaktionen von 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethyl- cyclohex-2-enon (3a)	52
3.3.3.1 Bestrahlung in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en	53
3.3.3.2 Bestrahlung in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in	55
3.4 Photochemische Untersuchungen von 2-Formyl-6,6-dimethyl- cyclohex-2-enon (19)	58
3.4.1 Bestrahlung in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en	58
3.4.2 Bestrahlung in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in	62
C. Zusammenfassung	63
D. Abstract	69
E. Experimenteller Teil	73
F. Literaturverzeichnis	111
G. Sicherheitsdaten	115

A. Einleitung

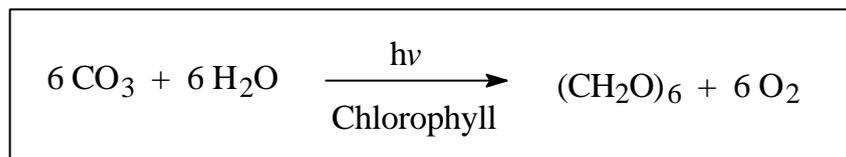
1. Allgemeiner Teil

Photochemie und Leben

Die Photochemie beschreibt einzigartige chemische Reaktionen, bei denen die notwendige Energie für die Umsetzung eines Moleküls durch Strahlung, in Form von sichtbarem oder ultraviolettem Licht, zugeführt wird.

Die Sonne liefert auf der Erde die benötigte Energie für zahlreiche photochemische Prozesse, ohne die das Leben unmöglich wäre.

Ein wichtiges Beispiel dafür ist die Photosynthese in den Blättern von Pflanzen. Die Strahlungsenergie des Lichts wird in Gegenwart von Chlorophyll in chemische Energie umgewandelt. Dabei findet die photoinitierte Synthese von Kohlenhydraten und Sauerstoff aus Kohlendioxid und Wasser in den Pflanzen statt (*Schema 1*)^[1].

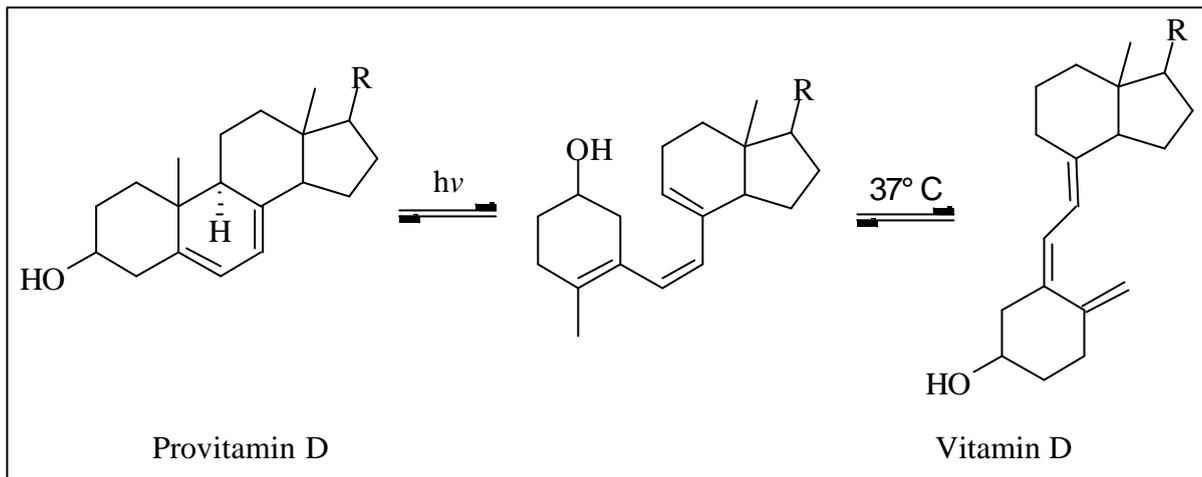


Schema 1: Photosynthese

Im Gegensatz zu pflanzlichen Organismen sind tierische nicht in der Lage, Kohlenhydrate auf diesen Weg aufzubauen und müssen sie in der Nahrung (Pflanzen oder Pflanzenfresser) zu sich nehmen. Die Kohlenhydrate stellen die wichtigste Kohlenstoffatom-Quelle für Menschen und alle Tiere dar und wirken außerdem als chemisches Energiespeichersystem in dem Stoffwechsel. Daher ist die Photosynthese der zentrale Prozeß für Energie und Nahrung.

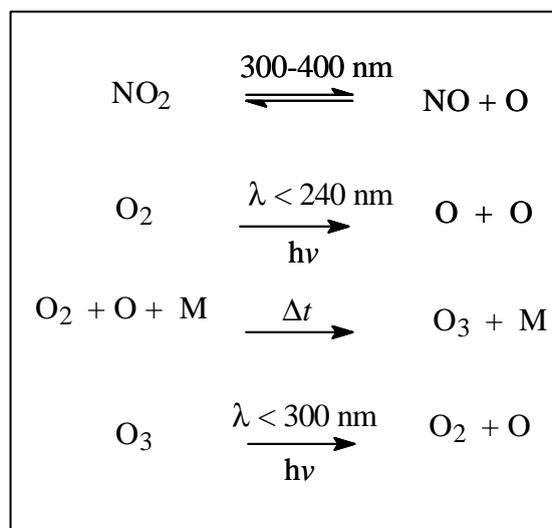
In lebenden Organismen finden jedoch andere Photoreaktionen statt, die für die Bildung von lebenswichtigen Substanzen verantwortlich sind.

Ende der zwanziger Jahre wurden die ersten Vitamin D- Kristalle durch Bestrahlung von Ergosterol isoliert. Man konnte dadurch den Zusammenhang zwischen Sonneneinstrahlung und der Krankheit Rachitis (Vitamin D Mangel) aufzeigen. Der erste Schritt dieser Reaktion ist die lichtinduzierte electrocyclische Ringöffnung des Provitamins D (Ergosterol), gefolgt von einer 1,7-H-Verschiebung zum Vitamin D (*Schema 2*)^[2].



Schema 2: Vitamin D- Synthese

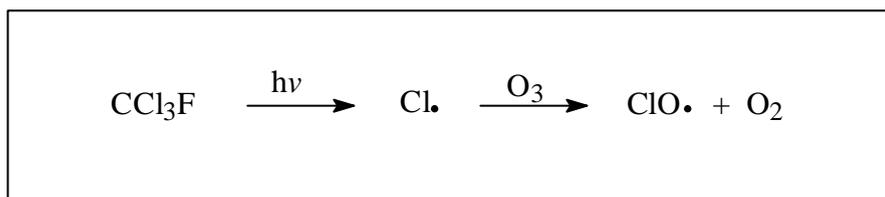
In bezug auf die Wechselwirkungen zwischen der Sonne und dem Leben auf der Erde hat die Atmosphäre eine sehr wichtige Funktion. Hier laufen infolge der intensiven Sonneneinstrahlung zahlreiche Photoreaktionen ab, die eine Schutzfunktion ausüben. Verbindungen wie O_2 , CO_2 , N_2 und H_2O absorbieren im kurzwelligen UV-Bereich und wirken somit als Filter für harte UV-Strahlen. Wasser und CO_2 sind wegen ihrer IR-Absorption für den Wärmehaushalt der Erde wichtig. Bei photochemischen Reaktionen dieser Stoffe entstehen in der Stratosphäre vor allem *Ozon*, Singulett-Sauerstoff und Stickstoffoxide (*Schema 3*). Zwischen ihrer Bildung und Vernichtung besteht ein dynamisches Gleichgewicht, das die Gefahr für die Lebensprozesse durch UV-Strahlung auf der Erde reduziert^[3].



Schema 3: Photoreaktionen in der Atmosphäre

Schadstoffe wie z.B. Kohlenstoffoxide, Stickstoffoxide und Schwefeldioxid aber auch andere Verbindungen wie Olefine, Aromaten, Aldehyde, Ketone, vor allem Treibgase aus Spraydosen (FCKW) werden von den Menschen in die Atmosphäre freigesetzt. Das oxidative Milieu der Atmosphäre bewirkt einen Selbstsäuberungsprozess, in dem o.g. Verbindungen stufenweise zu polarerer und weniger volatilen Produkten oxidiert werden. Diese Degradationsprodukte werden auf der Erdoberfläche deponiert und die Atmosphäre entledigt sich so derartiger Schadstoffe. Es kann aber auch zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen. So führen die Abbauprodukte und die Intermediate direkt oder indirekt zu Umweltbelastungen auf lokaler (Smog), regionaler (Saurer Regen) oder globaler Ebene^[4].

Die Gefährlichkeit dieser Emissionen auf globaler Ebene liegt an der Zersetzung des Ozons in der Stratosphäre durch die Photolyseprodukte von Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen und der damit einhergehenden Radikalreaktionen^[3].



Schema 4: Ozon Zersetzung in Gegenwart von FCKW

Die Folgen solcher Emissionen bestehen in der Schädigung unserer stratosphärischen UV-Filter (*Ozonloch*) und in der Erhöhung der kurzwelligen UV-Strahlung auf der Erde, was wiederum pathologische Effekte in den lebenden Organismen verursachen kann.

Das Meeresplankton ist extrem empfindlich gegen harte UV-Strahlung, da diese Organismen keine schützende Membran besitzen. Die DNA wird geschädigt und viele enzymatische Prozesse werden nachteilig beeinflusst, wie z.B. die Photosynthese oder die Aufnahme von Stickstoff. Ein Verlust solcher Wasserökosysteme würde ernsthafte Konsequenzen in der Nahrungskette und für das globale Klima haben^[2].

Für die Bevölkerung sind die Konsequenzen der Verringerung der stratosphärischen Ozonkonzentration schwer vorherzusagen. Es wird jedoch wahrscheinlich zu einem erhöhten Hautkrebs-Risiko und einer beschleunigten Hautalterung kommen. Die DNA ist aufgrund des Absorptionsmaximums bei ~ 260 nm ein sehr wichtiger Chromophor. Pyrimidinbasen können ein Photon absorbieren und zu unterschiedlichen Photoprodukten weiter reagieren. Beispiele hierfür sind in *Abbildung 1* zusammengefasst.

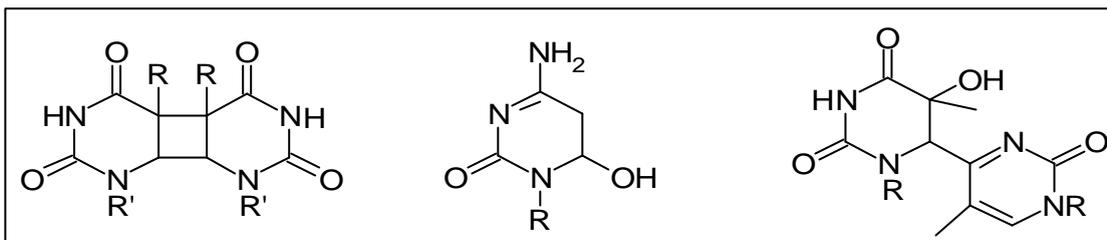
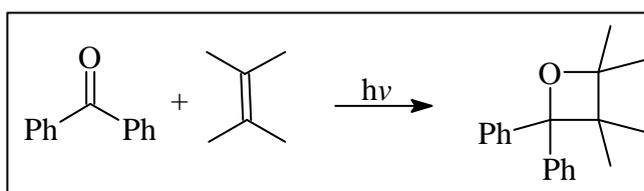


Abbildung 1: Cyclobutyl-Pyrimidin-Dimer; Cytosin-Photohydrat; Pyrimidin-Pyrimidinon[6-4]-Photoprodukt

Dimerisierung, Reduktion oder Addition sind einige Beispiele von photoinitierten Reaktionen, die zur Schädigung der DNA führen können. Wenn diese Schädigung nicht repariert wird, kann es zu Fehlern in der Replikation der DNA kommen (Mutation). Die biologischen Folgen (u.a. Mißbildung von Proteinen) sind von der Art der Schädigung und der Region des Genoms abhängig^[2].

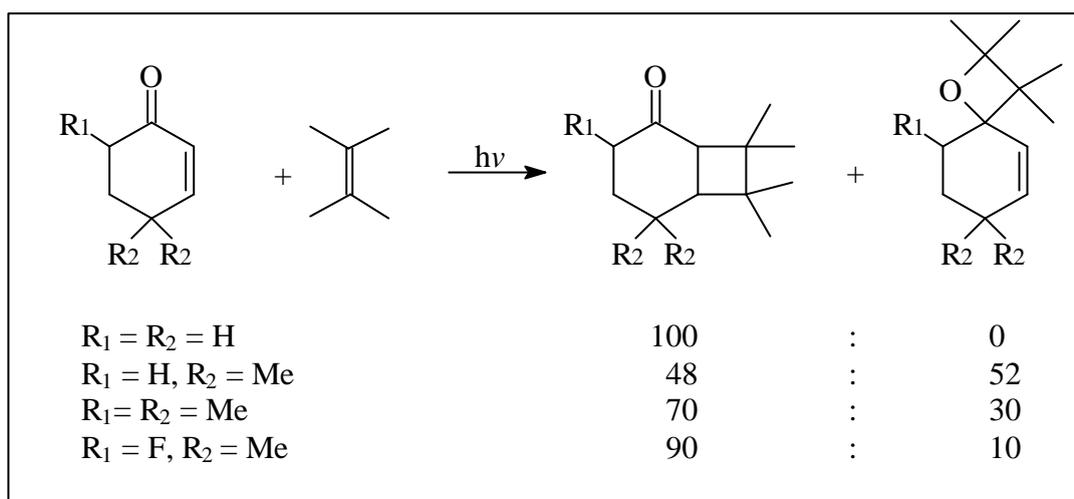
Photochemie der Cyclohexenone

Die Photodimerisierung, die in der DNA stattfindet, ist ein Beispiel für intermolekulare [2+2]-Photocycloadditionsreaktionen. Diese lichtinduzierten Cycloadditionen werden seit Anfang des 19. Jahrhunderts intensiv erforscht. Ein Anwendungsfeld dieser photochemischen Reaktionen spielt sich in dem Bereich der Addition von angeregten Ketonen an Olefinen unter Bildung von Oxetanen ab. 1909 wurde erstmals eine solche Cycloaddition von Paterno beschrieben und 1954 von Büchi weiter untersucht (*Schema 5*)^[5].



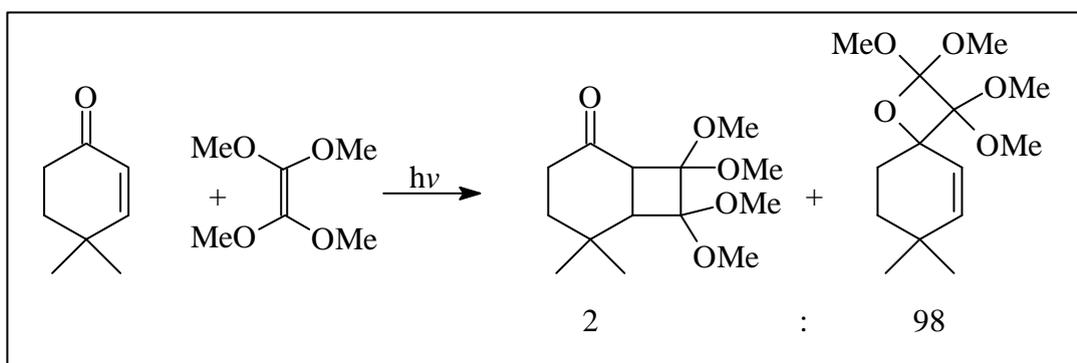
Schema 5: [2+2]-Photocycloaddition eines Ketons an ein Alken

Das photochemische Verhalten von α,β -ungesättigten Ketonen in Gegenwart von Alkenen unterscheidet sich von dem aliphatischer Ketone insofern als bei den ersten sich neben Oxetanen hauptsächlich Cyclobutanaddukte bilden. Das Verhältnis beider Isomere ist von dem Substitutionsmuster des Enons und dem des Alkens abhängig. Wie in *Schema 6* dargestellt wird, haben Substituenten an C-4 und C-6 durch ihren induktiven sowie sterischen Effekt einen großen Einfluß auf die Produktverteilung^[6].



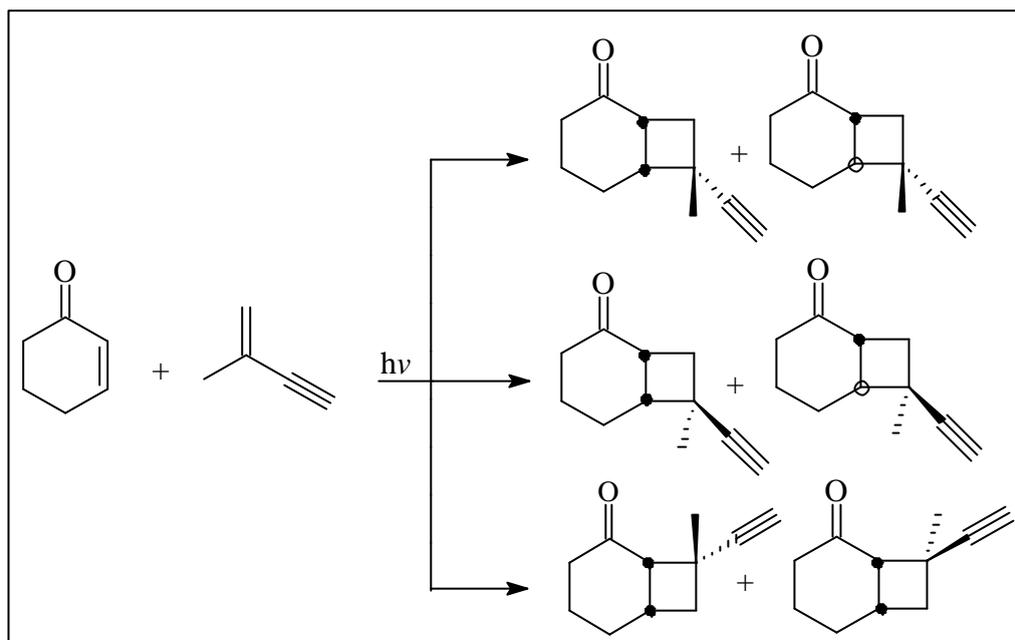
Schema 6 : Produktverteilung bei unterschiedlichem Substitutionsmuster an Cyclohexenon

Die Photoadditionsreaktionen von Cyclohexenonen wurden mit unterschiedlichen Olefinen untersucht. Es hat sich herausgestellt, daß Alkene mit einer hohen Elektrondichte die Bildung von Oxetanen begünstigen (*Schema 7*)^[7].



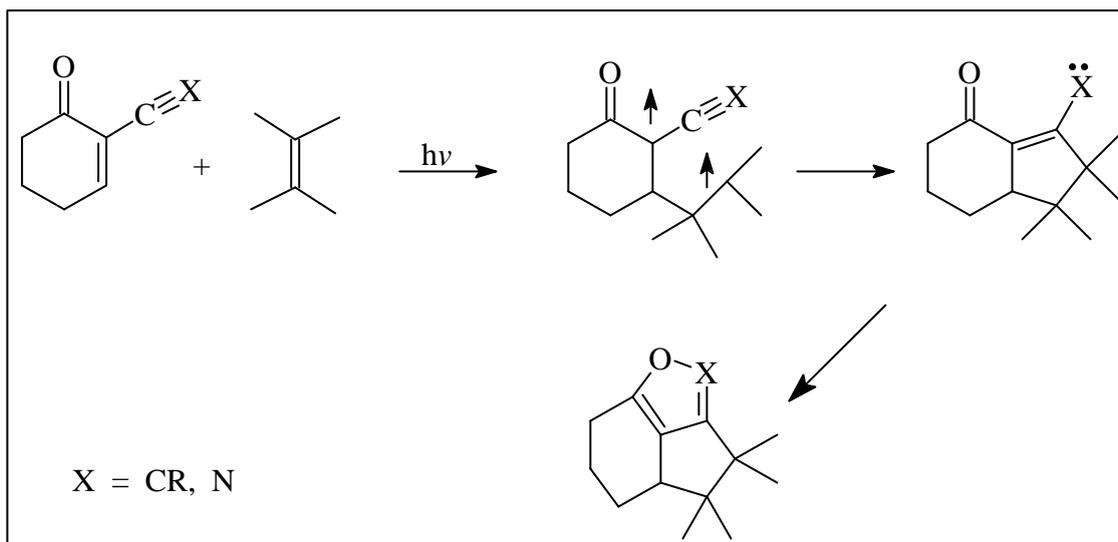
Schema 7: [2+2]-Photocycloaddition von 4,4-Methylcyclohex-2-enon an Tetramethoxyethylen

Eine andere Variante ist die Reaktion mit α,β -ungesättigten Alkenen, wie die von Serebryakov 1976 beschriebene Addition von Cyclohex-2-enon an 2-Methylbut-1-en-3-in. Trotz der Konjugation des Systems verhält sich das Enin wie ein isoliertes Alken und führt zu sechs isomeren Cyclobutanderivaten (Schema 8)^[8].



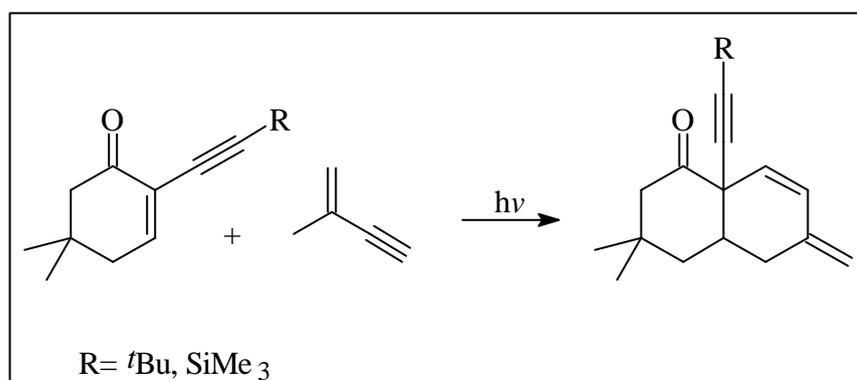
Schema 8: [2+2]-Photocycloaddition von Cyclohex-2-enon an 2-Methylbut-1-en-3-in.

Durch die Einführung eines Substituenten am C-2 ergeben sich neue Additionsmöglichkeiten. Bei der Bestrahlung von 2-(Alk-1-ynyl)-cyclohex-2-enonen und 6-Oxocyclohex-1-en-1-carbonitrilen in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten wurden ausschließlich [3+2]-Cycloadditionsprodukte erhalten. Der in Schema 8 postulierte Mechanismus beschreibt die Addition des angeregten Enons an das Alken unter Bildung eines Alkyl-Propargyl- bzw. Alkyl-Cyanoalkyl-1,4-Biradikals, das anschließend einen 1,5-Ringschluß zum Vinylcarben bzw. Vinylnitren eingeht. Zuletzt findet ein electrocyclischer Ringschluß statt, der zum tricyclischen Indenofuran bzw. Indeno-1,2-oxazol führt^[9].



Schema 9: [3+2]-Photocycloaddition von 2-(Alk-1-ynyl)-cyclohex-2-enone und 6-Oxo-cyclohex-1-en-1-carbonitrile an 2,3-Dimethyl-2-buten

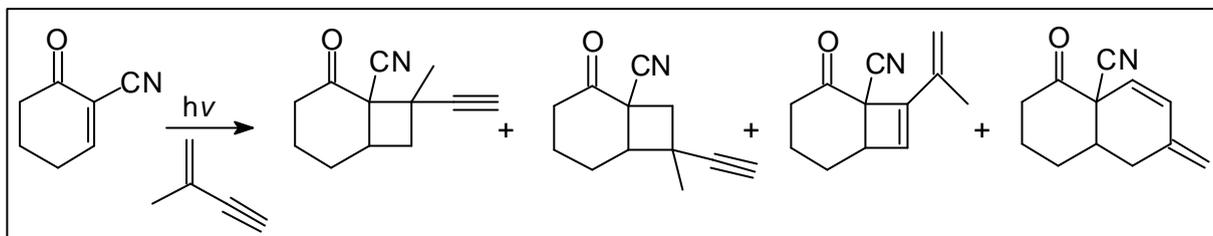
Der Einfluss eines Substituenten am C-2 macht sich ebenfalls bemerkbar in der photochemischen Untersuchung von 2-(Alk-1-ynyl)-cyclohex-2-enonen in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in. Bei dieser Bestrahlung entstanden in einer neuen schrittweise [4+2]-Photocycloaddition 6-Methylenhexahydronaphtalen-1-one als Hauptprodukte (*Schema 10*)^[10].



Schema 10: [4+2]-Photocycloaddition von 2-Alkynylcyclohex-2-enonen an 2-Methylbut-1-en-3-in

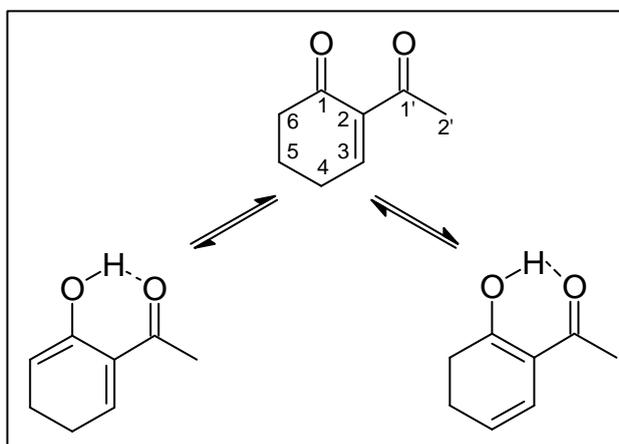
Die photochemische Untersuchung von 6-Oxocyclohex-1-en-1-carbonitrilen in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in führte ebenfalls zu neuen Additionsprodukten. Neben den erwarteten Cyclobutanen wurde als Hauptprodukt ein Bicycloocten-1-carbonitril erhalten, resultierend aus der [2+2]-Cycloaddition der Dreifachbindung des Enins an die Doppelbindung des angeregten Enons.

Die Bildung eines Naphtalenons, das bereits bei vorherigen photochemischen Untersuchungen von 2-(Alk-1-ynyl)-cyclohex-2-enon (der Alkinylanologa) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in als Hauptprodukt entstand, wurde hier in geringeren Mengen beobachtet (Schema 11)^[11].



Schema 11: Bestrahlung von 6-Oxocyclohex-1-en-1-carbonitril mit 2-Methylbut-1-en-3-in

2-Acylcyclohexenone stellen in der Literatur wenig beschriebene Verbindungen dar. Die wenigen Beispiele beschränken sich auf Acetylcyclohexenone^[12]. Diese Verbindungen weisen Stabilitätsprobleme auf, da sie in Gegenwart von Säuren oder Basen sehr leicht enolisieren. Durch die Verwendung gewisser Substitutionsmuster, die die Isomerisierungsmöglichkeiten eines 2-Acylcyclohexenons einschränken, kann man stabile Moleküle erhalten (Schema 12).



Schema 12: Enolautomere des 2-Acetylcyclohex-2-enon

Durch die Einführung u.a. von Alkylgruppen am C-6 bzw. C-2' des 2-Acetylcyclohexenons, wird eine Enolisierung der Carbonylfunktion am C-1 bzw. C-1' vermieden. Eine Substitution an der allylischen Position verhindert eine Tautomerisierung im Ringsystem.

2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von 2-Acylcyclohexenonen (*Abbildung 2*) und die Untersuchung des photochemischen Verhaltens bei Bestrahlung in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten und 2-Methylbut-1-en-3-in.

Von besonderem Interesse ist hierbei die Darstellung von nicht enolisierbaren Strukturen unter Berücksichtigung des Einflusses einer Acylgruppe am C-2 eines Enons in der Photoaddition mit Olefinen.

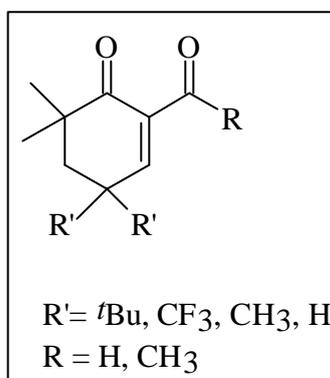


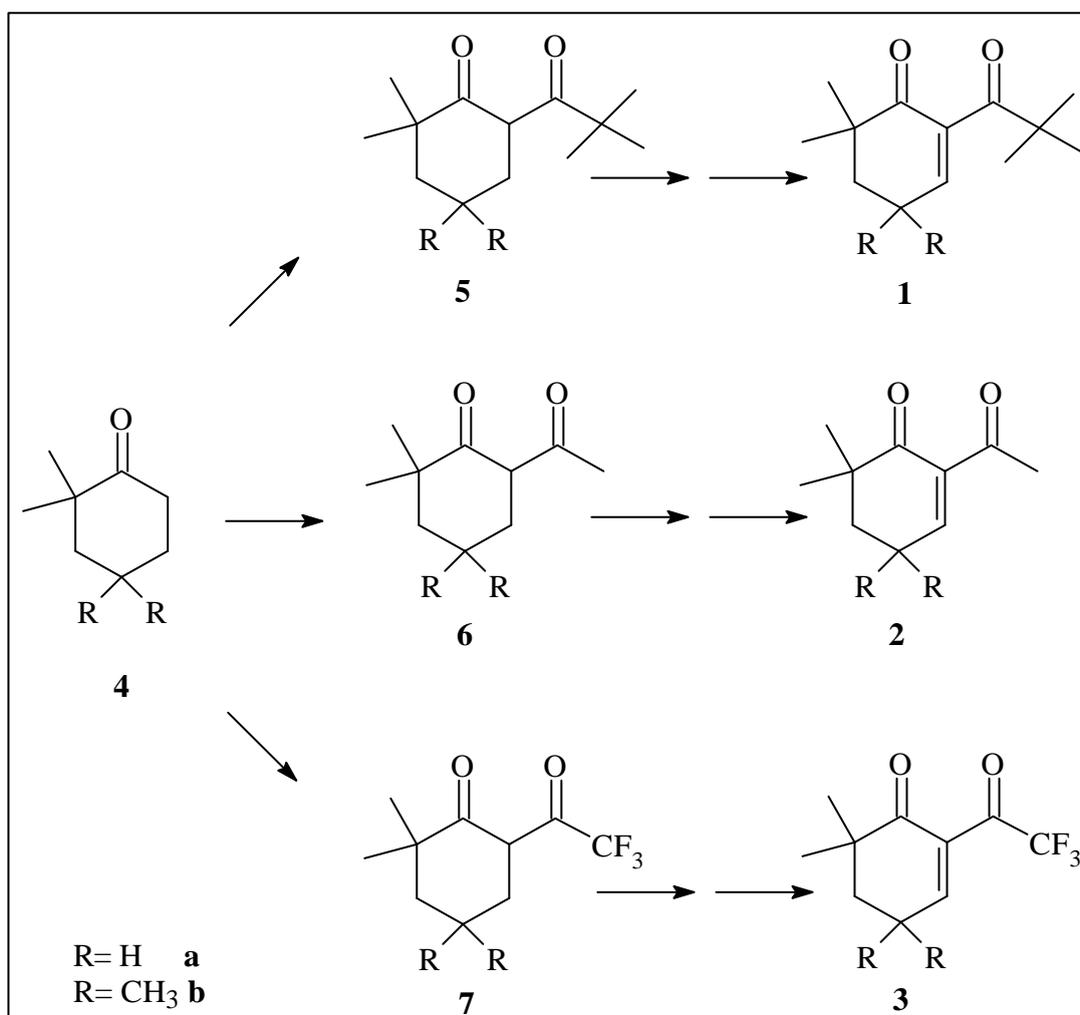
Abbildung 2: Im Rahmen der Arbeit zu untersuchende Verbindungen

B. Hauptteil

1. Synthese der Photoedukte

1.1 Planung der Synthese

Die Darstellung der 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone **1a-3a** und 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enone **1b-3b** erfolgt in einer dreistufigen Synthese. Ausgehend von 2,2-Dimethylcyclohexanon (**4a**) bzw. 2,2,4,4-Tetramethylcyclohexanon (**4b**), werden die Diketone **5-7** durch eine Acylierungsreaktion erhalten. Anschließend findet eine zweistufige Dehydrierung statt, die zu den gewünschten Cyclohex-2-enonen führt.

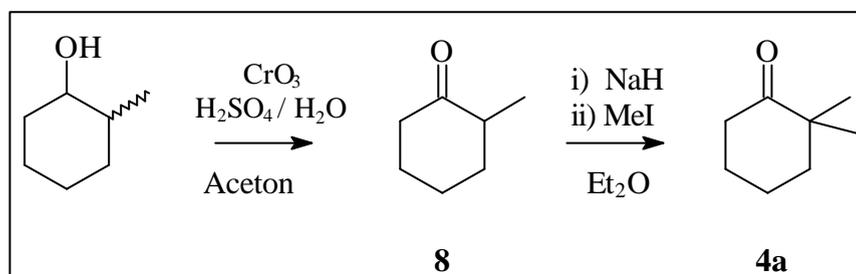


Schema 13: Synthese der 2-Acylcyclohex-2-enone

1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

1.2.1 Darstellung von 2,2-Dimethylcyclohexanon (4a)

Das 2,2-Dimethylcyclohexanon (**4a**) wurde über zwei Reaktionsstufen aus 2-Methylcyclohexanol hergestellt (Schema 14). Der Alkohol wurde mit Jones-Reagenz zu 2-Methylcyclohexanon (**8**) oxidiert (Ausbeute: 95 %)^[13]. Die darauffolgende Methylierung des Ketons erfolgte unter Verwendung von Natriumhydrid und Methyljodid. Die regioselektive Einführung der Methylgruppe am C-2, unter Ausbildung des gewünschten Produkts **4a**, wird bei langsamem Eintropfen des Reagenzes bevorzugt. Für diese Reaktion konnte eine Ausbeute von 65 % erzielt werden, gegenüber einer Literatursausbeute von 70 %^[14].

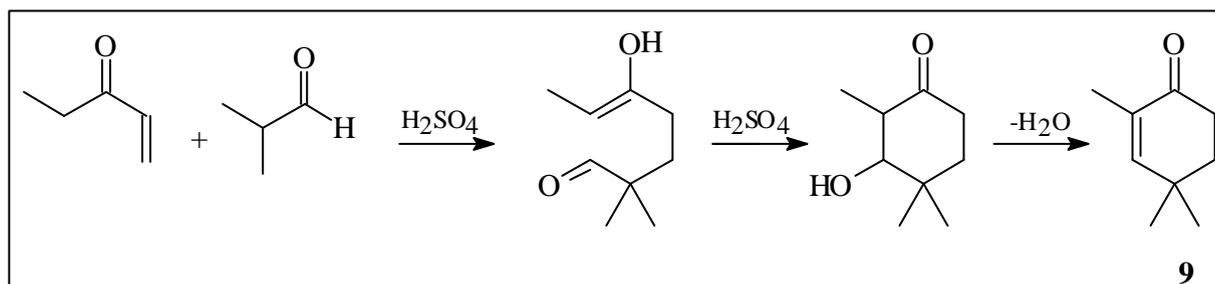


Schema 14: Darstellung von 2,2-Dimethylcyclohexanon

1.2.2 Darstellung von 2,2,4,4-Tetramethylcyclohexanon (4b)

Darstellung von 2,2,4,4-Trimethylcyclohex-2-enon (**9**)

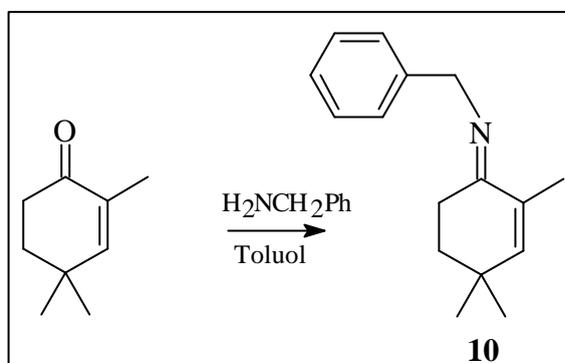
Das 2,4,4-Trimethylcyclohex-2-enon (**9**) wurde, wie in Schema 15 abgebildet, aus Pent-4-en-3-on und 2-Methylpropionaldehyd unter saurer Katalyse synthetisiert. Der erste Reaktionsschritt ist eine Michael-Addition des Aldehyds in der Enolform an das β -Kohlenstoffatom der ungesättigten Carbonylverbindung. Das erhaltene Produkt geht eine intramolekulare Aldoladdition mit anschließender Eliminierung von Wasser zum Enon **9** ein. Die Ausbeute betrug 68 % gegenüber einer Literatursausbeute von 63 %^[15].



Schema 15: Darstellung von 2,4,4-Trimethylcyclohex-2-enon.

Darstellung von (2,4,4-Trimethylcyclohex-2-enyliden)-benzylamin (10)

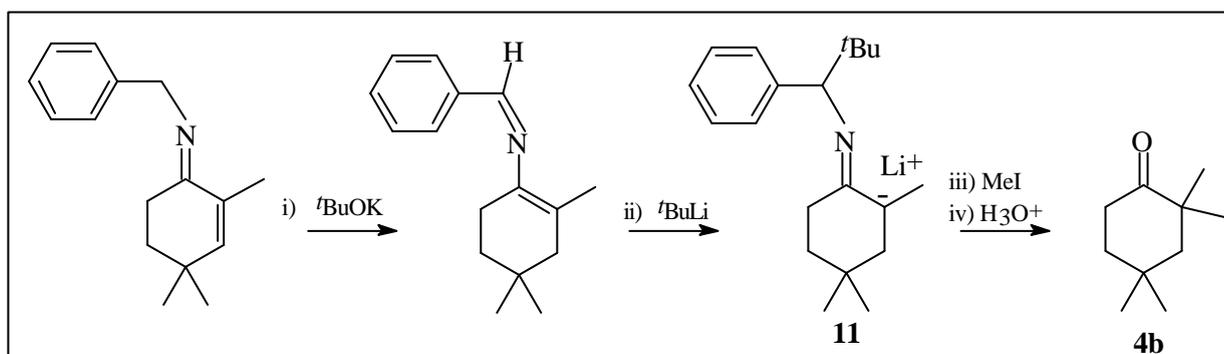
Die Kondensation von 2,4,4-Trimethylcyclohex-2-enon mit Benzoylamin zum Imin **10** ergibt eine Ausbeute von 90 % (Schema 16)^[16].



Schema 16: Darstellung von (2,4,4-Trimethylcyclohex-2-enyliden)-benzylamin

Darstellung von 2,2,4,4-Tetramethylcyclohexanon (4b)

Die reduktive Alkylierung von (2,4,4-Trimethylcyclohex-2-enyliden)-benzylamin (**10**) erfolgt nach Wender *et al* (Schema 17). Der erste Reaktionsschritt besteht in einer durch Kalium*tert*butanolat katalysierte Tautomerisierung des Imins **10**. Im zweiten Reaktionsschritt greift das *tert*-Butyllithium an der benzylic Position an. Es entsteht das metallierte Enamin **11**. Nach Methylierung und saurer Hydrolyse erhält man das Keton **4b**. Während nach früheren Untersuchungen^[17] die Deprotonierung von unsymmetrischen Iminen am niedrigst substituierten Kohlestoffatom bevorzugt wird, findet hier eine effektive und regiospezifische Methylierung am C-2 statt. Die Ausbeute betrug 92 % bei einer Literatursausbeute von 92 %^[18].



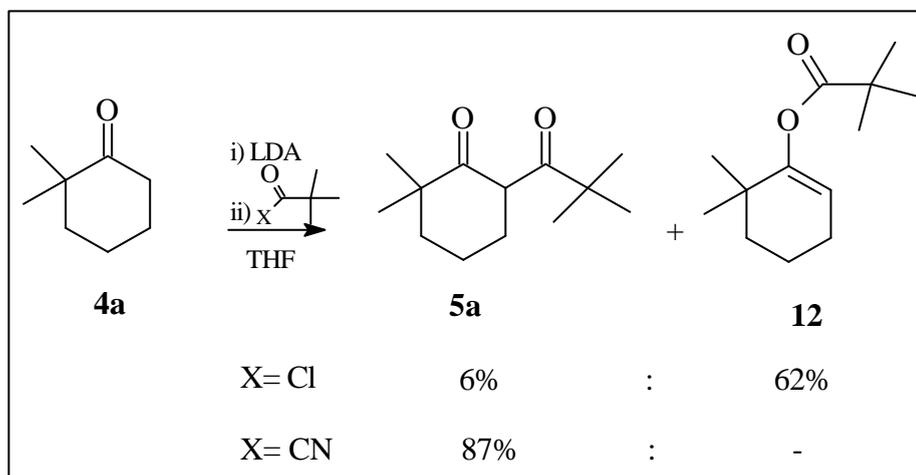
Schema 17: Darstellung von 2,2,4,4-Tetramethylcyclohexanon

1.3 Darstellung der 2-Acyl-6,6-dimethyl- und 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanone

1.3.1 Darstellung der 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohexanone 5a–7a und von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohexanon (14)

Darstellung von 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohexanon (5a)

Das 2,2-Dimethylcyclohexanon (**4a**) wird zunächst mit Hilfe von Lithiumdiisopropylamid in α -Position zur Carbonylgruppe deprotoniert. Das entstehende Enolat-Ion greift anschließend über das Kohlenstoff- oder Sauerstoffatom das Pivaloylreagenz nucleophil an. Dabei entsteht durch einen Additions-Eliminierungsmechanismus, ein C-acyliertes bzw. O-acyliertes Produkt. Es wurde festgestellt, daß die Regioselektivität der Reaktion stark vom verwendeten Acylierungsreagenz abhängig ist. So entstehen bei Verwendung von Pivaloylchlorid^[19] Verbindungen **5a** und **12** in Verhältnis 1:10. Im Gegensatz dazu erfolgt die Einführung der Acylgruppe mit Pivaloylcyanid^[20] selektiv am Kohlenstoffatom. Hier konnte eine Ausbeute von 87 % erzielt werden (*Schema 18*).



Schema 18: GC-Produktverteilung bei der Darstellung von 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohexanon

Das Diketon **5a** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) ein Signal bei 4.19 ppm (H-2), das charakteristisch ist für ein Wasserstoffatom in α -Position zu zwei Carbonylgruppen. Die vicinale Kopplung zu den Kernen H-3a und H-3e beträgt 5.6 und 12.8 Hz. Die Signale der Wasserstoffatome H-3, H-4 und H-5e treten im Bereich von 1.8 und 2.1 ppm als Multipllett

auf. Das Signal von H-5a liegt bei 1.65 ppm und wird zu einem ddd-System aufgespalten. Die Kopplungskonstanten sind 3.5, 13 und 13.5 Hz. Diese Werte entsprechen einer axialen Position des Wasserstoffatoms H-5a. Die Kernresonanzsignale der diastereotopen Methylgruppen H-10 und H-11 erscheinen bei 1.26 und 1.05 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **5a** liegen die charakteristischen Signale der Carbonylkohlenstoffatome bei 213.4 und 212.8 ppm. Das Kohlenstoffatom C-2 hat eine chemische Verschiebung von 53.4 ppm, da es durch die α -Stellung zu beiden Carbonylgruppen tieffeld-verschoben ist. Die beiden Signale bei 46.2 und 44.8 ppm gehören zu den alkylsubstituierten quartären Kohlenstoffatomen C-6 und C-4. Ferner erscheinen die Signale für die Methylenkohlenstoffkerne C-3, C-4 und C-5 bei 31.3, 20.6, 41.2 ppm. Für die Kohlenstoffatome C-5 und C-3 ist die Tieffeld-Verschiebung der Kohlenstoffkernresonanzsignale durch die Alkylgruppe bzw. Carbonylgruppe in β -Position zu erklären. Auch hier haben die Kohlenstoffatome der beiden Methylgruppen unterschiedliche chemische Verschiebungen, die bei 25.3 und 25.1 ppm liegen. Das Signal der *tert*Butylgruppe erscheint bei 25.7 ppm.

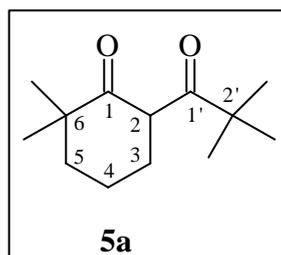
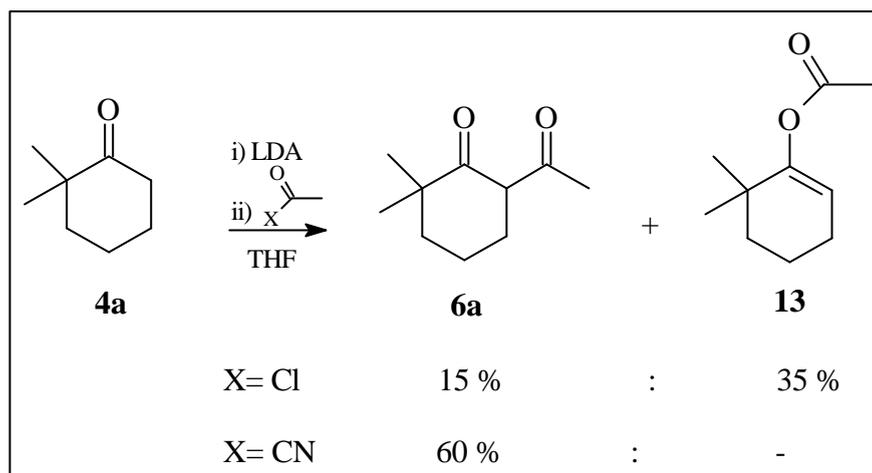


Abbildung 3: 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohexanon

Darstellung von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohexanon (**6a**)

Die Darstellung von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohexanon wurde ebenfalls mit Lithiumdiisopropylamid und den beiden Acylierungsreagenzien Acetylcyamid und Acetylchlorid durchgeführt. Es wurde eine ähnliche Tendenz beobachtet wie bei der Synthese von **5a**. Wie im *Schema 19* gezeigt wird, entstand mit Acetylchlorid^[19] die Verbindung **13** als Hauptprodukt und das Diketon **6a** als Nebenprodukt. Das Verhältnis beträgt hier 2 zu 1, während bei **5a** ein Verhältnis von 10:1 erzielt wurde. Die Acylierung mit Acetylcyamid^[20] lieferte **6a** als einziges Produkt. Die Ausbeute lag bei 60 %.



Schema 19: GC-Produktverteilung bei der Darstellung von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohexanon

Verbindung **6a** liegt in CDCl_3 vollständig enolisiert vor. Das Signal der Kernresonanz des Enol-Wasserstoffatoms liegt bei 16.27 ppm. Die Signale der Wasserstoffkerne H-4 und H-5 treten im Bereich von 1.5 bis 1.66 ppm als Multipllett auf. Das Diketon **6a** zeigt ein Triplet bei 2.32 ppm, das den Wasserstoffkernen H-3 zugeordnet wird. Die vicinale Kopplung zu den Kernen H-4 beträgt 6.1 Hz.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) zeigt charakteristische Signale für eine enolisierte β -Dicarbonylstruktur bei 199.4, 188.1 und 105.4 ppm, die den quartären Kohlenstoffkernen C-1, C-1' und C-2 zugeordnet werden können. Die Signale der Kohlenstoffatome C-3, C-4 und C-5 erscheinen bei 37.6, 25.3 und 19.2 ppm. Ferner findet man das Signal für C-6 bei 36.9 ppm und die Signale für die Methylgruppen C-2' und am C-6 bei 25.2 bzw. 27.1 ppm.

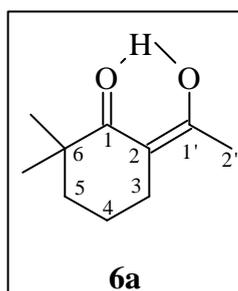
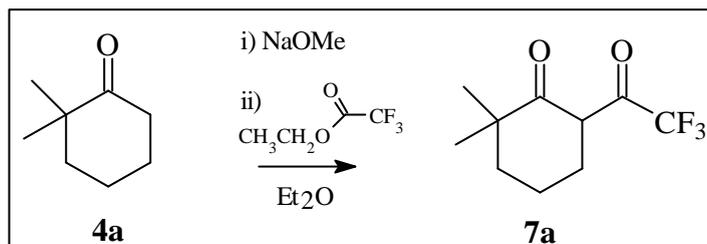


Abbildung 4: 2-Acetyl-6,6,-dimethylcyclohexanon

Darstellung von 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohexanon (7a)

2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohexanon wurde durch die selektive Einführung einer Trifluoracetylgruppe^[21] am Kohlenstoffatom C-2 des 6,6-Dimethylcyclohexanons dargestellt. Die Umsetzung erfolgte nach Levine *et al.* unter Verwendung von Natriummethanolat und Trifluoressigsäureethylester in Diethylether. Die Ausbeute betrug 60 %.



Schema 20: Darstellung von 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohexanon

Verbindung **7a** liegt ebenfalls in CDCl₃ vollständig enolisiert vor. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man das Signal des Enol-Wasserstoffkerns bei 15.53 ppm. Die Methylenwasserstoffe H-3 erscheinen bei 2.48 ppm als ein dt-System. Die vicinale Kopplungskonstante beträgt 6.3 Hz und die Kopplungskonstante mit dem Enol-Wasserstoffkern 1.2 Hz. Darüber hinaus sind die Signale für die Wasserstoffe H4 und H5 bei 1.69 und 1.60 ppm zu einem Multiplett aufgespalten.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) wird das Signal bei 195.8 ppm dem Kohlenstoffatom C-1 zugeordnet. Die Signale für C-1' und C-2' liegen bei 179.5 bzw. 117.5 ppm und sind zum Quartett aufgespalten. Der Kohlenstoffkern C-1' koppelt mit den Fluoratomen mit einer Kopplungskonstanten von 33.91 Hz. Die direkte Kopplungskonstante von C-2' beträgt 287.01 Hz. Von den beiden quartären Kohlenstoffatomen bei 103.4 und 38.2 ppm wird das stärker tieffeldverschobene Signal dem Kohlenstoffatom C-2 zugeordnet. Die Signale der Methylenkohlenstoffatome erscheinen bei 37.0, 22.7 und 18.8 ppm. Ferner liegt das Signal der Methylgruppen bei 27.3 ppm.

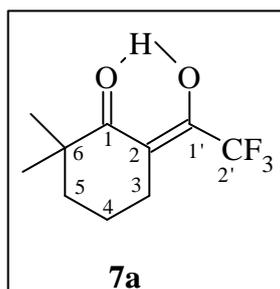
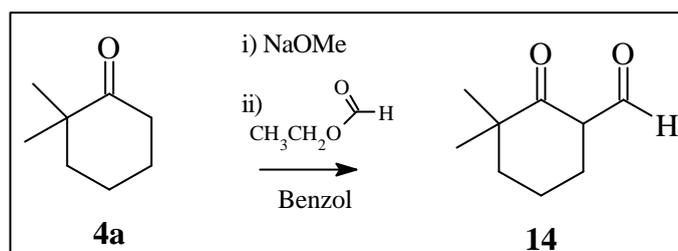


Abbildung 5: 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohexanon

Darstellung von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohexanon (14)

Das 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohexanon wird nach Johnson und Posvic dargestellt. Dabei entsteht durch Deprotonierung mit Natriummethanolat ein Enolat-Ion, das anschließend eine Additions-Eliminierungsreaktion am Ethylformiat eingeht. Es konnte eine Ausbeute von 68 % erzielt werden gegenüber einer Literatursausbeute von 79,5 %^[22].



Schema 21: Darstellung von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohexanon

Die Verbindung **14** liegt in CDCl_3 vollständig enolisiert vor. Das Signal des Enol-Wasserstoffkerns liegt bei 14.7 ppm und das des olefinischen Wasserstoffkerns bei 8.65 ppm. Die Signale der Wasserstoffatome H-4, und H-5 sind bei 1.66 –1.55 ppm als Multiplett aufgespalten. Die Wasserstoffatome H-3 erscheinen als Triplet bei 2.33 ppm. Die vicinale Kopplungskonstant zu den Kernen H-4 beträgt 6.36 Hz. Ferner treten die Signale der Methylgruppen bei 1.19 ppm als Singulett auf.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) zeigt charakteristische Signale für eine enolisierte β -Carbonylstruktur bei 193, 191 und 109.7 ppm, die den Kohlenstoffatomen C-1, C-1' und C-2 zugeordnet werden. Die Signale der Kohlenstoffatomkerne C-3, C-4 und C-5 erscheinen bei 39.9, 26.8 und 22 ppm. Das Signal des Kohlenstoffatoms C-6 liegt bei 40 ppm und das der Methylgruppen am C-6 bei 29.5 ppm.

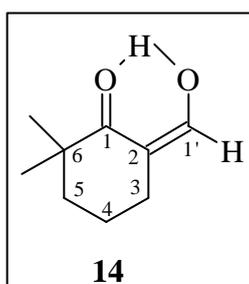


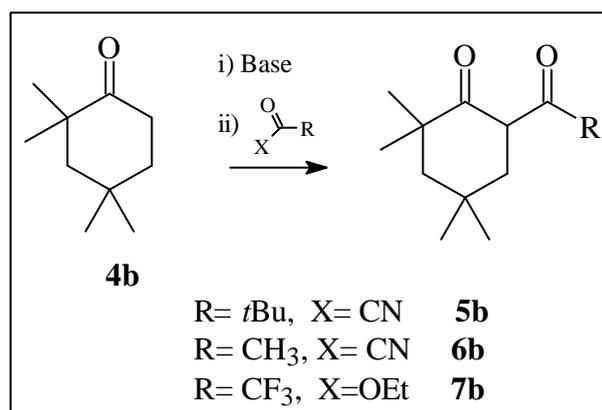
Abbildung 6: 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohexanon

1.3.2 Darstellung der 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanone **5b-7b**

Die Darstellung der 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanone **5b-7b** wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die Synthese der entsprechenden disubstituierten Verbindungen **5a-7a** durchgeführt (Schema 22).

Das 4,4,6,6-Tetramethyl-2-pivaloylcyclohexanon (**5b**) und 2-Acetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanon (**6b**) wurden, ausgehend von 2,2,4,4-Tetramethylcyclohexanon (**4b**), durch Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid und Acylierung mit Pivaloylcyamid bzw. Acetylcyamid hergestellt^[20]. Die Ausbeute beträgt für **5b** 40 % und 48 % für **6b**.

Für die Darstellung von 2-Trifluoracetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanon (**7b**) wurde zunächst das 2,2,4,4-Tetramethylcyclohexanon (**4b**) mit Hilfe von Natriummethanolat deprotoniert und anschließend mit Trifluoressigsäureethylester acyliert^[21]. Es konnte eine Ausbeute von 54 % erzielt werden.



Schema 22: Darstellung von 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanonen

Die Verbindung **5b** zeigt im ¹N-NMR-Spektrum ein Kernresonanzsignal bei 4.34 ppm, das dem Wasserstoffatom H₂ zugeordnet wird. Das Signal ist zu einem dd-System aufgespalten und die vicinalen Kopplungskonstanten betragen 13.7 und 5.1 Hz. Bei 2.11 ppm findet man das Signal der axialen Wasserstoffkerne H₃ als ein Triplett, da beide Kopplungskonstanten (vicinal und geminal) zufällig bei 13.7 Hz liegen. Ein Multiplett erscheint bei 1.62 ppm und wird den restlichen Methylenwasserstoffkernen H_{3e} und H₄ zugeordnet. Die Signale der Methyl- und ⁴Butylgruppen tauchen bei 1.29, 1.25, 1.12, 1.06, 1.01 ppm auf.

Im ¹³C-NMR-Spektrum sind, bei 213.8 und 213.2 ppm, zwei charakteristischen Signale der Carbonylkohlenstoffkerne zu erkennen. Das Signal des Kohlenstoffatoms C-2 erscheint bei 50.2 ppm. Die sekundären Kohlenstoffatomkerne liegen bei 53.1 und 42.7 ppm. Das Signal

bei tieferem Feld wird dem Kohlenstoffatom in β -Stellung zu beiden Carbonylgruppen zugeordnet. Die Signale der Kohlenstoffatome C-6 und C-2', die sich in α -Stellung zu den Carbonylgruppen befinden, erscheinen bei 45.2, 42.7 ppm. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms C-4 taucht bei höherem Feld (30.3 ppm) auf. Die Signale der Methyl- und ¹Butylgruppen erscheinen in dem Bereich von 27.8 bis 25.7 ppm.

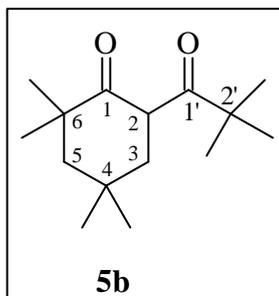


Abbildung 7: 4,4,6,6-Tetramethyl-2-pivaloylcyclohexanon

In den ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) ist für die Verbindungen **6b** und **7b** das Signal des Enol-Wasserstoffatoms bei 16.41 ppm und 15.7 ppm charakteristisch. Die Signale der Wasserstoffkerne H-3 sind durch die Allyl-Stellung zur Enol-Doppelbindung tieffeldverschoben und erscheinen bei 2.14 bzw. 2.27 ppm als Singulett. Auch das Signal der Methylgruppe von Verbindung **6b** liegt bei 2.14 ppm. Die Methylenwasserstoffatome am C-5 liegen bei 1.47 und 1.52 ppm auch als ein Singulett vor. Ferner tauchen bei 1.22 und 1.26 ppm die Wasserstoffatome der Methylgruppen in α -Stellung zu der Carbonylgruppe auf. Die Signale der Methylgruppen am C-4 haben ebenfalls die gleichen chemischen Verschiebungen. Sie liegen bei 1 ppm für Verbindung **6b** und 1.01 ppm für Verbindung **7b**.

Die Signale im ¹³C-NMR Spektrum sind für beide Produkte sehr ähnlich. Einzig die Kohlenstoffatome in α - und β -Position zu den Fluoratomen unterscheiden sich. Das Signal des Kohlenstoffatoms C-2' ist bei Verbindung **7b** zu tieferem Feld verschoben (118.8 ppm) und zu einem Quartett aufgespalten. Die Kopplungskonstante beträgt 285.8 Hz. Bei Verbindung **6b** liegt das Signal des Kohlenstoffatoms C-2' bei 29.4 ppm. Sowohl Verbindung **6b** als auch **7b** zeigen charakteristische Signale für eine enolisierte β -Carbonylstruktur bei 197.7 / 197.9, 189.4 / 177.5 (²J= 33.91 Hz) und 104.4 / 103.1 ppm, die den Kohlenstoffatomen C-1, C-1' und C-2 zugeordnet werden. Die Kernresonanzsignale der Kohlenstoffatome C-3 und C-5 erscheinen in den Bereichen 50 ppm und 36-39 ppm, wobei das Signal bei tieferem Feld dem C-Atom in β -Stellung zu beiden Carbonylgruppen zugeordnet wird. Ferner sind die Signale für den Kohlenstoffatome C-6 und C-4 bei 37 / 38.2

und 30 / 29.8 ppm zu erkennen. Die Signale für die Methylgruppen liegen für beide Verbindungen in dem Bereich von 25- 29 ppm.

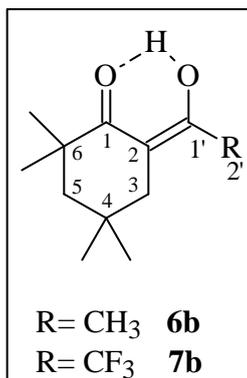


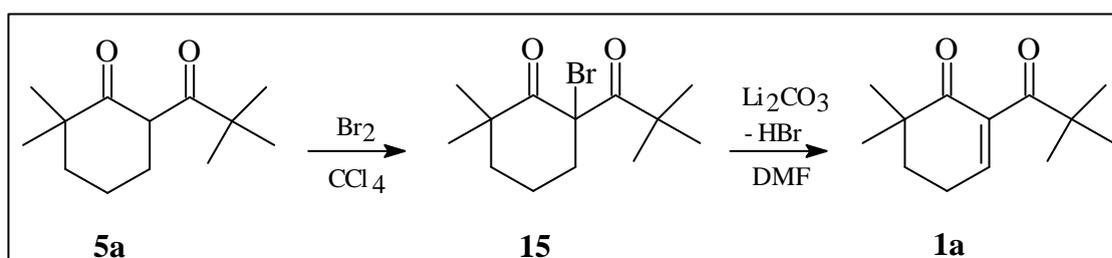
Abbildung 8: 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanone

1.4 Darstellung der 2-Acyl-6,6-dimethyl- und 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enone

1.4.1 Darstellung der 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone **1a-3a** und von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**19**)

Darstellung von 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon (**1a**)

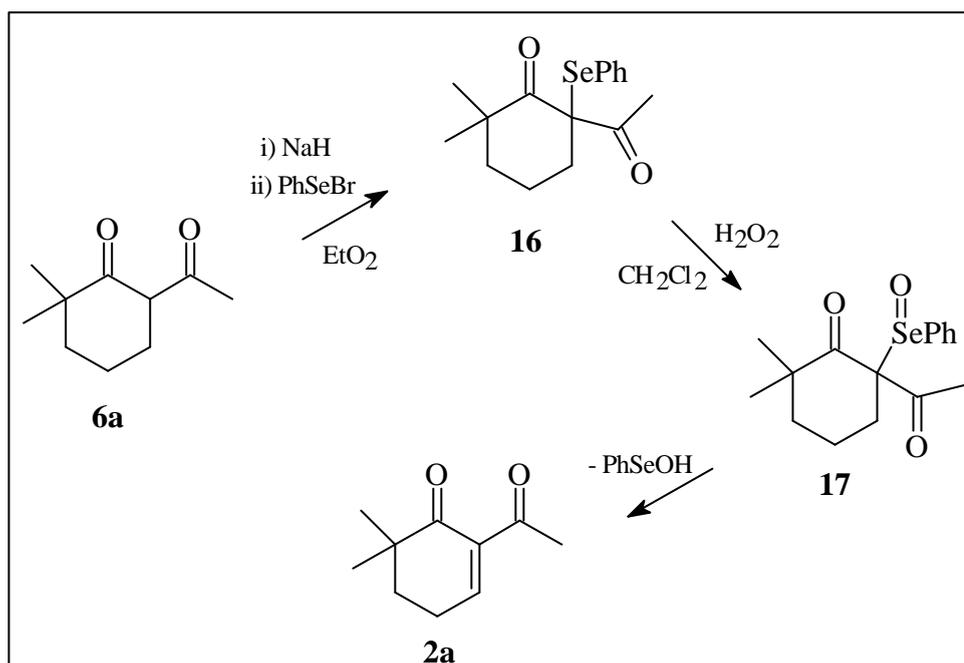
Die Darstellung von 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon (**1a**)^[23] erfolgt über eine Bromierungs-Dehydrobromierungs-Sequenz^[24], ausgehend vom Diketon **5a** (Schema 23). Im ersten Schritt wird ein Bromatom in α -Stellung zu den Carbonylgruppen eingeführt. Die Umsetzung erfolgt quantitativ. Aus Verbindung **15** wird in Gegenwart von Li₂CO₃, HBr eliminiert. Dabei entsteht das gewünschte Produkt **1a**. Es konnte eine Gesamtausbeute von 79 % erzielt werden.



Schema 23: Darstellung von 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon

Darstellung von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (2a)

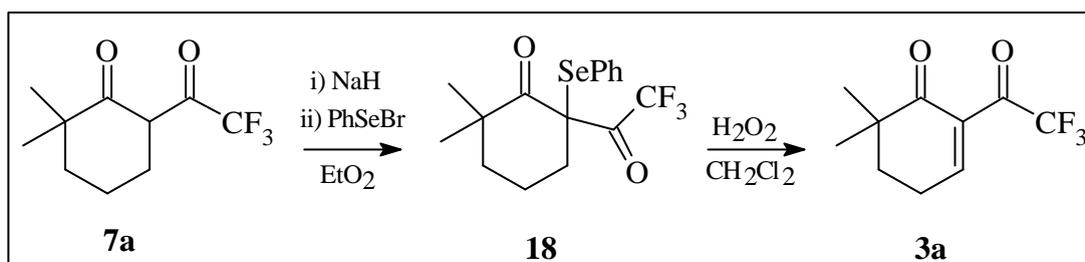
Die zweistufige Reaktion zur Darstellung von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**2a**)^[25] wird in *Schema 24* gezeigt. Die Dicarbonylverbindung **6a** wird im ersten Schritt mit Natriumhydrid unter Bildung eines Enolat-Ions deprotoniert. Das entstehende α -Carbanion greift anschließend das Phenylselenidbromid nucleophil an. Es entsteht das Alkylphenylselenid **16**. Die Oxidation mit Wasserstoffperoxid führt zum Alkylphenylselenoxid **17**, das unter Bildung einer Doppelbindung Benzylselenensäure eliminiert. Die Gesamtausbeute beträgt 97 %^[12a].



Schema 24: Darstellung von 2-Acetylcyclohex-2-enon

Darstellung von 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (3a)

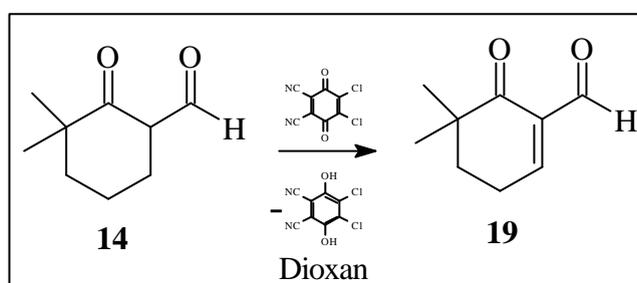
2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**3a**)^[25] wurde über den im *Schema 25* beschriebenen zweistufigen Syntheseweg hergestellt. Der Reaktionsmechanismus entspricht dem für Verbindung **2a** beschriebenen. Nach der Bildung eines α -Carbanion in Gegenwart von Natriumhydrid entsteht das Alkylphenylselenid **18**. Verbindung **18** wird anschließend mit Wasserstoffperoxid umgesetzt. Dabei entsteht ein Oxidationsprodukt, das unter Eliminierung von Benzylselenensäure sofort zu Produkt **3b** weiterreagiert. Bei dieser Reaktion konnte eine Ausbeute von 90 % erzielt werden^[12a].



Schema 25 : Darstellung von 2-Trifluoroacetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon

Darstellung von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (19)

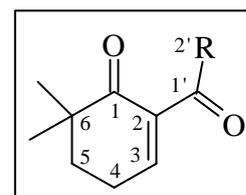
Die Darstellung von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon wurde nach Meyer *et al.* unter Verwendung von 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzoquinon (DDQ) in Dioxan durchgeführt. Es konnte eine Ausbeute von 70 % erzielt werden^[12c].



Schema 26: Darstellung von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon

Spektroskopische Daten der 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-ene 1a-3a und von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (19)

In den ¹H-NMR-Spektren findet man zunächst die charakteristischen Signale des Wasserstoffatoms H-3 in dem Bereich 6.07–7.13 ppm. Der Wasserstoffkern koppelt mit den Wasserstoffatomen H-4 und spaltet zu einem Triplett auf. Die Kopplungskonstante beträgt 4Hz.



Wie in der Tabelle 1 zu sehen ist, zeigt Verbindung **1a** eine außergewöhnliche Verschiebung des olefinischen Signals zu höherem Feld, vergleichbar mit dem entsprechenden Signal des 2,6,6-Trimethylcyclohex-2-enons. Diese Verschiebung ist ein Zeichen dafür, dass die Pivaloylgruppe nicht in einer Ebene mit der Doppelbindung des Enons steht.

Das Signal für die Wasserstoffatome H-4 erscheint als Dublett eines Triplets bei 1.54-1.65 ppm. Die Kopplungskonstanten sind für alle 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-ene ähnlich ($J = 4 \text{ Hz}, 6 \text{ Hz}$). Im Bereich von 1.11 bis 1.27 ppm spaltet das Signal der Wasserstoffkerne H-5 zu einem Triplett ($J = 6 \text{ Hz}$) auf. Die Signale der Methylgruppen am C-6 liegen für **1a-3a** und **19** zwischen 0.82 und 0.9 ppm als Singulett vor. Ferner findet man das Singulett der

*tert*Butylgruppe in Verbindung **1a** bei 1.1 ppm. Die Methylgruppe des Cyclohexenons **2a** taucht bei 2.41 ppm ebenfalls als Singulett auf. Zuletzt ist das Wasserstoffatom der Formylgruppe als Singulett bei 10.78 ppm zu erkennen.

¹ H-NMR (C ₆ D ₆)	3	4	5	1'	2'
1a	6.07	1.65	1.27	1.1	0.9
2a	7.13	1.65	1.18	2.41	0.88
3a	6.73	1.65	1.23	--	0.94
19	7.12	1.54	1.11	10.28	0.82

Tabelle 1: ¹H-NMR-Daten der 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone in C₆D₆

Das ¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆) der Verbindung **1a** bestätigt, dass die Stellung der Pivaloylgruppe gegenüber der Doppelbindung nicht coplanar ist. Das Signal des Kohlenstoffatoms C-1' in dieser Verbindung liegt bei 211.1 ppm. Dagegen erscheinen die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome in konjugierten Enon-Systemen bei höherem Feld, wie z.B. das Signal vom C-1 bei 201.4 ppm. Darüber hinaus entsprechen die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C-3 und C-2 bei 144.3 bzw. 142.5 ppm, dem charakteristischen Muster eines nicht substituierten Enons.

Das Trifluoracetyledukt **3a** zeigt einen starken Einfluß der Fluoratome in den chemischen Verschiebungen von C-2', C-1' und C-2. Das α-C-Atom wird zu tieferem Feld verschoben; das Signal für C-2' spaltet bei 126.6 ppm zu einem Quartett (J= 289.4 Hz) auf. Für die β-Position und die entfernteren Kohlenstoffatome wird dagegen eine Hochfeld-Verschiebung beobachtet. Demzufolge erschienen die Signale für C-1' und C-2 bei 184.8 bzw. 135.2 ppm. Der Kohlenstoffkern C-1' koppelt ebenfalls mit den Fluoratomen und erzeugt ein Quartett mit J= 37.5 Hz.

¹³ C-NMR (C ₆ D ₆)	1	2	3	4	5	6	1'	2'		Methyl- gruppe am C-6
1a	201.4	142.5	144.3	22.9	36.1	41.9	211.1	44.7	27.2 <i>t</i> Butyl	24.2
2a	201.5	138.8	153.7	23.5	35.9	42.1	197.7	30.8		24.2
3a	199.5	135.2	156.3	23.8	35.3	41.8	184.8	126.6		23.5
19	201.7	133.3	154.3	23.4	35.4	41.2	189	---		23.8

Tabelle 2: ¹³C-NMR-Daten der 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone in C₆D₆

Die Massenspektren der 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone zeigen neben den erwarteten Molekül-Ionenpeaks eine Abspaltung der Acylgruppen bei Verbindungen **1a**, **2a**.

Eine Spaltung in α -Position zur Ring-Carbonylgruppe, gefolgt von einer Radikal-Spaltungsreaktion führt zum Basispeak in den Verbindungen **1a** ($m/z=57$), **2a** ($m/z=43$) und **3a** ($m/z=56$).

Das Formyladdukt **19** spaltet leicht Kohlenstoffmonoxid ab ($m/z=124$).

Das IR-Spektrum zeigt in der Verbindung **1a** zwei starke Banden bei ca. 1667 und 1698 cm^{-1} .

Im UV-Spektrum (Cyclohexan) sind die π - π^* - und n - π^* -Übergänge bei $\lambda \sim 222$ nm ($\epsilon \sim 11700$) bzw. $\lambda \sim 316$ nm ($\epsilon \sim 81$) zu erkennen. Verbindung **1a** besitzt zusätzlich eine Absorptionsbande bei $\lambda \sim 255$ nm mit einem Extinktionskoeffizient von $\epsilon \sim 700$. Da die Pivaloylgruppe nicht coplanar zum Enon-System liegt, wird diese Bande als ein π - π^* -Übergang der Carbonylgruppe definiert. Verbindung **2a** (Cyclohexan) zeigt im UV-Spektrum einen π - π^* -Übergang bei $\lambda \sim 227$ nm mit $\epsilon \sim 5578$. Die n - π^* -Absorptionsbande liegt bei $\lambda \sim 287$ nm mit einem Extinktionskoeffizient von $\epsilon \sim 377$. Das UV-Spektrum von Verbindung **3a** wurde in Acetonitril und Wasser gemessen. Dabei werden zwei Absorptionsbanden bei $\lambda \sim 230$ ($\epsilon = 8385$) und $\lambda \sim 310$ nm ($\epsilon = 911$) beobachtet, die den π - π^* - und n - π^* -Übergängen entsprechen.

1.4.2 Darstellung der 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enonen **1b-3b**

Die Darstellung von 4,4,6,6-Tetramethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon (**1b**) erfolgt, wie bei dem dimethylierten Analogon, über eine Bromierungs-Dehydrobromierungs-Sequenz^[24] aus 4,4,6,6-Tetramethyl-2-pivaloylcyclohexanon. Nach der Einführung eines Bromatoms in α -Stellung zu der Carbonylgruppe mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff, findet eine unerwartete Wasserstoffbromid-Eliminierung statt. Nach der Aufarbeitung wird das ungesättigte Produkt **1b** mit einer Ausbeute von 94 % erhalten.

Der Mechanismus der Selenylierungsreaktion mit anschließender Oxidation der Verbindungen **6b** und **7b** verläuft analog dem der Verbindungen **6a** und **7a** (Schema 22 bzw. Schema 23)^[12b]. Auch wenn die Geschwindigkeit der Reaktionen bei den tetramethylsubstituierten Verbindungen geringer ist, wurden Ausbeuten zwischen 70 und 93 % erhalten.

Kohlenstoffkerns C-3 liegt in der Verbindung **1b** bei 148.0 ppm vor. Wie erwartet, ist die Verschiebung im Vergleich zu 161.5 ppm für Verbindung **2b** zu höherem Feld verschoben. Dies macht sich auch bei dem Kohlenstoffatom C-4 bemerkbar. Sein Signal ist im Vergleich zu **2b** mit 27.8 ppm deutlich tieffeldverschoben

Das Trifluoracetyledukt **3b** zeigt einen starken Einfluß der Fluoratome, die in den chemischen Verschiebungen von C-2', C-1' und C-2 zum Ausdruck kommen. Das α -C-Atom wird zu tieferem Feld verschoben; das Signal für C-2' spaltet bei 116.7 ppm auf. Für die β -Position und die entfernteren Kohlenstoffatome wird im Gegensatz dazu eine Hochfeldverschiebung beobachtet, so erscheinen die Signale für C-1' und C-2 bei 185.2 bzw. 132.7 ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$	1	2	3	4	5	6	1'	2'	Methylgruppen am C4 / C-6
1b (CDCl_3)	207.1	133.2	148.0	27.8	44.0	36.6	197.2	39.8 t Butyl 21.8	22.3 , 25.3
2b (CDCl_3)	202.9	136.7	161.5	33.76	49.8	43.2	198.5	30	27.9 , 30
3b (C_6D_6)	199.9	132.7	163.7	33.5	48.5	42.4	185.2	116.7	26.5 , 30.1

Tabelle 4: $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enone

Das Massenspektrum von 4,4,6,6-Tetramethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enonen **1b** zeigt neben dem erwarteten Molekül-Ionenpeak eine Abspaltung der tButylgruppe, die zum Basispeak ($m/z=179$) führt. In Verbindung **2b** findet eine Spaltung in α -Position zur Ringcarbonylgruppe statt, gefolgt von einer Radikal-Spaltungsreaktion. Dabei entsteht der Basispeak mit $m/z=43$.

Das UV-Spektrum (Cyclohexan) von Verbindung **1b** zeigt einen π - π^* -Übergang bei $\lambda \sim 223$ nm mit $\epsilon \sim 14249$. Analog der Verbindung **1a** liegt eine zusätzliche π - π^* -Absorptionsbande der Pivaloylgruppe bei $\lambda \sim 254$ nm ($\epsilon \sim 837$). Des weiteren ist der n - π^* -Übergang mit $\lambda \sim 315$ nm und $\epsilon \sim 130$ zu erkennen. Verbindung **2b** (Cyclohexan) zeigt im UV-Spektrum einen π - π^* -Übergang bei $\lambda \sim 228$ nm mit $\epsilon \sim 10148$. Die n - π^* -Absorptionsbande liegt bei $\lambda \sim 286$ nm mit einem Extinktionskoeffizient von $\epsilon \sim 172$. Ebenfalls wurde das UV-Spektrum der Verbindung **3b** in Acetonitril und Wasser gemessen. Bei $\lambda \sim 231$ nm liegt ein π - π^* -Übergang mit $\epsilon \sim 12715$. Die n - π^* -Absorptionsbande ist bei $\lambda \sim 314$ nm mit einem Extinktionskoeffizient von $\epsilon \sim 188$ zu erkennen.

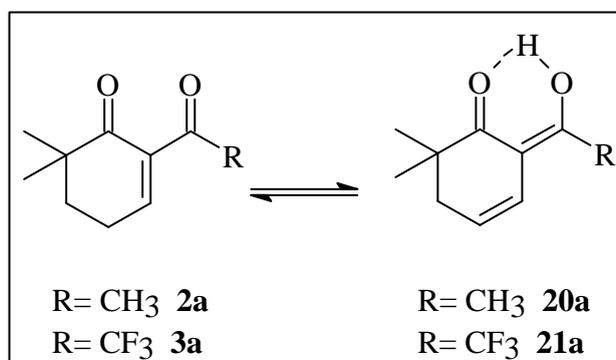
2. Thermische Reaktionen

2.1 Enolisierung der 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone **1a** - **3a**

Die 2-Acylcyclohex-2-enone stellen sehr gute Michael-Akzeptoren dar. Durch die Einführung einer Acylgruppe am C-2 des cyclischen Enonsystems verfügt das β -Kohlenstoffatom über eine zusätzliche Positivierung. Darüber hinaus besitzen die allylischen Wasserstoffatome eine sehr hohe Acidität, da das erzeugte Anion im Enonsystem resonanzstabilisiert ist. Auf diese Weise entsteht bei den in der Literatur beschriebenen 2-Acetylcyclohex-2-enonen ein cyclisches Enolsystem, wobei der Enol-Anteil im Gleichgewicht 84 % beträgt^[12b].

Die in dieser Arbeit untersuchenden 2-Acylcyclohex-2-enone **2a** und **3a** liegen ebenfalls im Gleichgewicht mit den jeweiligen Dienolen **20a** bzw. **21a**. Da unter neutralen Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung sehr langsam verläuft, konnten Verbindungen **2a** und **3a** photochemisch untersucht werden. In saurem Milieu wird die Einstellung des Gleichgewichts beschleunigt. Bei den über Molsieb getrockneten Proben werden Gemische mit einem Verhältnis der Keto- / Enol-Tautomeren von 1:2 gebildet. Die erhaltenen Strukturen **20a** und **21a** konnten durch Kernresonanzspektroskopie charakterisiert werden.

Im Gegensatz dazu zeigt das 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon (**1a**) keine Enolisierung. Begründen lässt sich die Stabilität der Verbindung **1a** anhand der spektroskopischen Daten. Die zeigen, dass die Pivaloylgruppe nicht in einer Ebene mit der Doppelbindung des Enonsystems liegt^[23]. Aus diesem Grund ist eine Konjugation in dieser Richtung nicht möglich.



*Schema 28: Enolisierung der
2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone **2a** und **3a***

Spektroskopische Daten von 20a, 21a :

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **20a** und **21a** wurden über Molekularsieb in deuteriertem Benzol gemessen. Das Signal des Enolwasserstoffatoms bei Verbindung **21a** liegt als breites Singulett bei 16.03 ppm vor. Bei Verbindung **20a** konnte das Signal des Enolwasserstoffatoms nicht lokalisiert werden. Das Signal des olefinischen Wasserstoffkernes H-3 erscheint zwischen 5.93 und 6.52 ppm und zeigt in beiden Verbindungen verschiedene Multiplizitäten. Das Signal des Acetylenons **2a** spaltet zu einem Dublett eines Triplett. Die vicinale Kopplungskonstante beträgt 9.5 Hz und die allylische ^4J -Kopplungskonstante ergibt einen Wert von 1.53 Hz. Verbindung **3a** zeigt ein Dublett eines Quartetts, wobei die allylische ^4J -Kopplungskonstante und die Kopplungskonstante mit dem Enolwasserstoffatom zufällig gleich sind ($J = 1.9$ Hz). Die vicinale Kopplungskonstante beträgt 10.17 Hz. Das Wasserstoffatom H-4 zeigt bei beiden Verbindungen ein Dublett eines Triplett in dem Bereich von 5.48 bis 5.25 ppm. Die Kopplungskonstante für die Wechselwirkung mit H3 beträgt bei Verbindungen **20a** und **21a** 9.5 bzw. 10.17 Hz. Die Kopplungskonstante mit H5 beträgt 4.3 bzw. 4.5 Hz. Die Signale der Methylenwasserstoffkerne spalten bei 1.89–1.90 ppm zu einem Dublett eines Dubletts auf ($^2J = 4.5$ Hz, $^4J =$ zwischen 1.5 und 1.9 Hz). Für die Methylwasserstoffatome der Acetylgruppe liegt ein Singulett bei 1.62 ppm vor. Das Signal beider Methylgruppen am C-6 erscheint im Bereich von 1.07 bis 1.0 ppm.

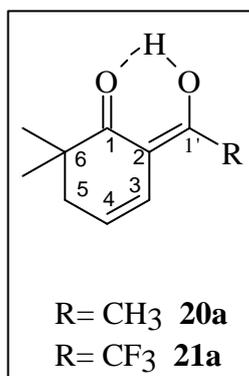


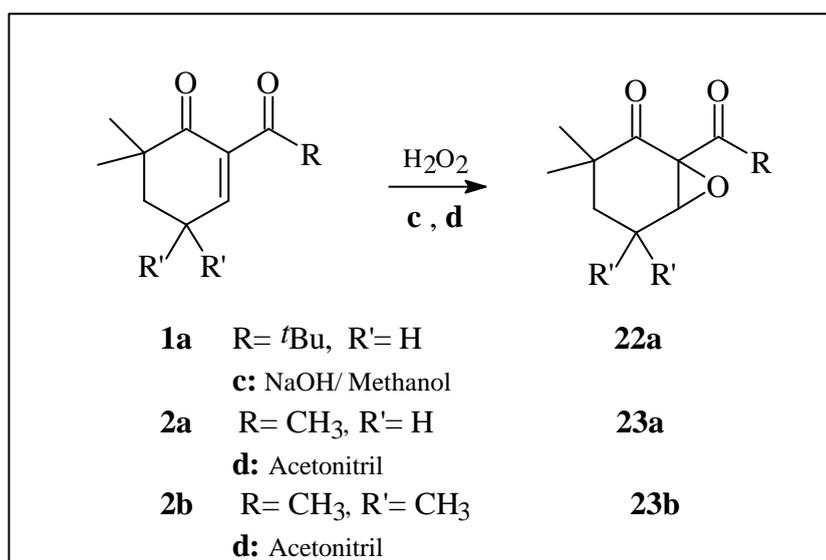
Abbildung 9: Enolautomere der Verbindungen **2a** und **3a**

2.2 Epoxidierung der 2-Acylcyclohexenone 1a, 2a und 2b.

Bei photochemischen Untersuchungen von Cyclohexenonen mit Olefinen wurde in den mit Luft gesättigten Proben die Bildung von Epoxiden beobachtet. Es wird vermutet, daß bei einer Verzögerung des Umsatzes mit dem Alken die Oxigenierungsreaktion bedeutsamer wird^[26].

Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, vor der Bestrahlung die Epoxidierungsreaktionen der 2-Acylcyclohexanone zu untersuchen. Als Oxigenierungsmittel wird Wasserstoffperoxid (5 Äquivalente) in Acetonitril verwendet^[27]. Die Oxidation von Acetylcyclohexenon **2a** findet mit dieser Lösung statt, wobei eine Zugabe von weiteren 5 Äquivalenten Wasserstoffperoxid notwendig war, um eine vollständige Epoxidierung (24 Stunden) zu erreichen. Es konnte eine Ausbeute von 73% erzielt werden. Die Reaktion der tetramethylsubstituierten Verbindung **2b** erfolgte bedeutend langsamer. Unter den gleichen Bedingungen (10 Äquivalenten, 24 Stunden) wurden 20% des Epoxids erhalten.

Die Epoxidierung von 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon (**1a**) konnte nicht unter den obengenannten Bedingungen durchgeführt werden. Dagegen wurde unter Anwendung einer methanolischen Lösung von Natronlauge und Wasserstoffperoxid^[28] eine Ausbeute von 33% erhalten.



Schema 29: Epoxidierung der 2-Acylcyclohex-2-enone **1a**, **2a** und **2b**

Spektroskopische Daten von **22a**, **23a** und **23b**:

In den ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) der Verbindungen **22a** und **23a** ist das Signal des Wasserstoffatoms am Oxiranring zwischen 3.48 und 3.54 ppm zu erkennen. Bei dem Epoxid **22a** ist das Signal zu einem Dublett eines Dubletts aufgespalten. Die Kopplungskonstante mit den vicinalen Wasserstoffkernen beträgt 1.2 Hz. Bei Verbindung **23a** liegt dieses Signal als Singulett vor. Die diastereotopen Methylenwasserstoffatome bei beiden Verbindungen zeigen unterschiedliche chemische Verschiebungen. Bei Verbindung **22a** erscheinen die Signale für die Wasserstoffkerne in α -Stellung zum Oxiranring bei 2.20 und 2.10 ppm als Multiplett. Die

übrigen Wasserstoffatome treten bei 1.81 ppm und 1.40 ppm als ddd-Systeme auf. Neben den charakteristischen vicinalen Kopplungskonstanten ($J_{(ax-eq)} = 5$ Hz, $J_{(ax-ax)} = 13.5$ Hz, $J_{(eq-ax)} = 5$ Hz, $J_{(eq-eq)} = 2$ Hz) ist eine geminale Kopplungskonstante, die 13 Hz beträgt, zu erkennen. Verbindung **23a** zeigt ein ähnliches Muster. In dem Bereich von 2.25- 2.10 ppm liegen zwei Signale vor, die zu einem dddd-System aufgespalten sind. Ferner erscheinen die restlichen Wasserstoffkerne zwischen 1.77-1.42 ppm jeweils als ddd-System. Die Methylgruppen sind ebenfalls aufgrund des Oxiranringes nicht äquivalent und zeigen jeweils bei beiden Verbindungen **22a** und **23a** unterschiedliche chemische Verschiebungen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) verändern sich die chemischen Verschiebungen der Carbonylkohlenstoffatome kaum im Vergleich zu denen der entsprechenden Photoedukte **1a**, **2a** und **2b**. Der Oxiranring bewirkt eine Erhöhung der Abschirmung der Kohlenstoffatome C-1 und C-6. Die resultierenden charakteristischen Signale liegen bei 59.4-63.0 bzw. 57.2-59.1 ppm.

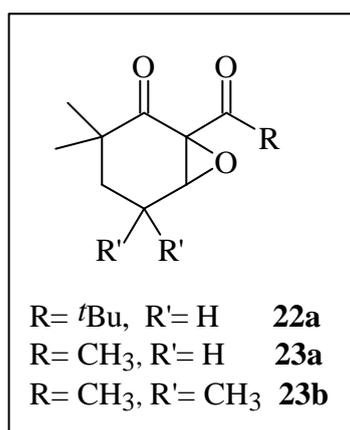
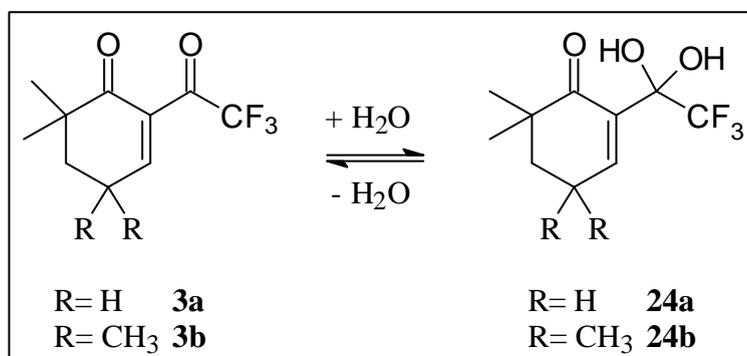


Abbildung 10: 1-Acyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-one **22a**, **23a** und **23b**

Die Massenspektren der Verbindungen **22a**, **23a** und **23b** zeigen neben dem Molekül-Ionenpeak den Verlust der Acylgruppe mit $m/z = 140$, $m/z = 139$ bzw. $m/z = 167$. Als Basispeak zeigt Verbindung **22a** das *t*Butyl-Ion mit m/z von 57. Verbindung **23b** geht eine charakteristische Fragmentierungsreaktion unter Abspaltung eines Sauerstoffatoms ($m/z = 194$) ein.

2.3 Hydratisierung der 2-Trifluoracetylcyclohex-2-enone **3a** und **3b**

Die Hydratisierung der Carbonylgruppe ist in der Literatur bekannt, besonders für Verbindungen, bei denen die Carbonylgruppe elektronenziehende Substituenten (Halogenalkylgruppe) oder Wasserstoffatome (Aldehyde) besitzt^[29]. Die Verbindungen **3a** und **3b** liegen bei Raumtemperatur in einem Gleichgewicht mit den Hydratprodukten **24a** und **24b** vor. Die NMR-Spektren in Benzen zeigen isolierte Signale für die Keto- und Hydratform. Es wird dabei beobachtet, daß mit der Entfernung des Kerns von der Trifluoracetyl- bzw. Dihydroxygruppe sich die entsprechenden chemischen Verschiebungen der beiden Formen **3a/24a** bzw. **3b/24b** annähern.



Schema 30: Hydratisierung der 2-Trifluoracetylcyclohex-2-enone

Die spektroskopischen Daten in deuteriertem Toluol zeigen bei Raumtemperatur eine Mischung der Verbindungen **3a** und **24a** im Verhältnis 1:1. Um die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts zu testen, wurden Messungen bei 27, 70 und 95 °C durchgeführt. Nach diesem Experiment zeigt das ¹H-NMR-Spektrum bei 70 °C ausschließlich die Signale der Ketoform **3a**. Gleich nachdem die Probe die Raumtemperatur wieder erreicht hatte, wird noch eine Messung durchgeführt. Das Spektrum zeigt erneut die Anwesenheit beider Verbindungen, wobei das Verhältnis zwischen **3a** und **24a** 5:1 beträgt.

Das NMR-Spektrum, gemessen in d₃-Acetonitril, zeigt die charakteristischen Signale der Keto- und Hydratform **3a** bzw. **24a**. Durch die Zugabe von deuteriertem Wasser wird eine Gleichgewichtsverschiebung auf die Seite des Produkts **24a** erwartet. Im ¹³C-NMR-Spektrum, gemessen in d₃-Acetonitril und d₂-H₂O, taucht ausschließlich das Signal bei 95 ppm auf, das dem Kohlenstoffkern C-1' der Verbindung **24a** zugeordnet wird.

Spektroskopische Daten von 24a, 24b:

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) von **3a** zeigt das Signal des sp^2 -hybridisierten Wasserstoffkerns als ein Triplett bei 6.73 ppm. Im Vergleich dazu spaltet das entsprechende Signal beim Hydrat **24a** ebenfalls als Triplett ($J= 4.1 \text{ Hz}$) bei 7.31 ppm auf. Für die benachbarten Methylenwasserstoffatome erscheint das Signal der Verbindung **24a** bei 1.81 ppm, als Dublett eines Triplets ($J= 4 \text{ Hz}$ und $J= 6 \text{ Hz}$). Dem Triplett bei 1.29 ppm ($J= 6 \text{ Hz}$) werden die Wasserstoffkerne H-5 zugeordnet. Das Signal der Methylgruppen liegt für **24a** als Singulett bei 0.96 ppm vor.

Bei Verbindung **24b** wird eine ähnliche Tendenz in den Werten der chemischen Verschiebungen wie bei **24a** beobachtet. Die Signale der Wasserstoffatome H-3 für die Keto- und die Enolform liegen mit 6.65 und 7.10 ppm weit auseinander. In beiden Fällen wird ein Singulett beobachtet. Die Methylenwasserstoffkerne sind bei 1.21 und 1.29 ppm ebenfalls als Singulett zur erkennen. Ferner erscheinen die Signale der Methylgruppe am C-4 bei 0.64 ppm bzw. 0.78 ppm. Die chemischen Verschiebungen der Methylgruppe am C-6 liegen mit 0.98 und 0.99 ppm sehr nah beieinander.

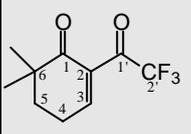
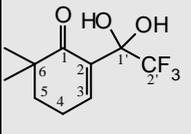
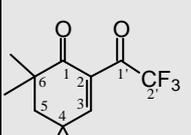
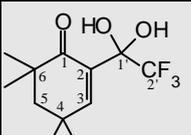
$^1\text{H-NMR}$ $\text{C}_6\text{D}_6 / \text{RT}$	H-3	H-4	H-5	-Me C-4	-Me C-6
 3a	6.73	1.65	1.23	---	0.94
 24a	7.31	1.81	1.29	---	0.96
 3b	6.65	---	1.21	0.64	0.98
 24b	7.10	---	1.29	0.78	0.99

Tabelle 5: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Keto- und Hydrat-Form der 2-Trifluoracetylcyclohex-2-enone

Auch in den ^{13}C -Spektren (C_6D_6) sind die Signale für beide Verbindungen, **3a/24a** bzw. **3b/24b**, zu erkennen. Eine Unterscheidung von Keto- und Enolform ist anhand der Signale

Kopplungskonstante mit beiden diastereotopen Wasserstoffatomen H-4 ist zufällig gleich und beträgt 4 Hz. Das Signal der Methylenwasserstoffatome H-4 erscheint als Multipllett bei 2.65 ppm. Die Signale der Wasserstoffkerne H-5 liegen bei 1.98 und 1.92 ppm und werden jeweils zu einem Dublett eines Triplettts aufgespalten. Die gemeinsame geminale Kopplungskonstante beträgt 13.8 Hz und die vicinalen Kopplungskonstanten betragen 6.8 bzw. 5.6 Hz.. Für die Methylgruppen am C-6 liegen zwei Singulettts bei 1.18 und 1.17 ppm vor.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **25a** bestätigt den chiralen Charakter des Moleküls, da die Signale der Kohlenstoffatome am C-6 mit 24.4 und 23.9 ppm verschiedene chemische Verschiebungen besitzen. Auch das Signal des Kohlenstoffkerns C-1' bei 98.1 ppm ist charakteristisch für solche Halbacetale.

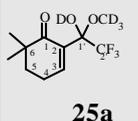
 25a	1	2	3	4	5	6	1'	2'	-Me C-6
$^1\text{H-NMR}$ CD_3OD			7.43	2.65	1.98 1.92				1.18 1.17
$^{13}\text{C-NMR}$ CD_3OD	208.9	128.3	156.5	24.5	36.3	43.3	98.1	124.2	24.4 23.9

Tabelle 7: NMR-Daten des Halbacetal **25a**

Verbindung **25b** zeigt ein ähnliches Muster. In d_4 -Methanol ist das Signal des sp^2 -hybridisierten Wasserstoffatoms H-3 als ein breites Singulett zu erkennen. Die diastereotopen Methylenwasserstoffkerne H-5 zeigen jeweils ein dd-System bei 1.91 und 1.87 ppm. Die geminale Kopplungskonstante beträgt 13 Hz und die Kopplungskonstanten der Wechselwirkung beider H-5 Kerne mit dem Wasserstoffatom H-3 liegen bei 1 Hz bzw. 0.8 Hz.

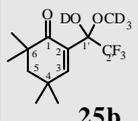
 25b	1	2	3	4	5	6	1'	2'	-Me C-4	-Me C-6
$^1\text{H-NMR}$ CD_3OD			7.08		1.91 1.87				1.28 1.26	1.22 1.18

Tabelle 8: NMR-Daten des Halbacetal **25b**

3. Photochemische Untersuchungen

3.1 Theoretische Grundlagen der Photochemie

Voraussetzung für eine photoinitierte Reaktion ist die Lichtabsorption durch ein Molekül in dem Emissionsbereich der Licht-Quelle. Diese Absorption findet dann statt, wenn der Energieunterschied zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand der Energie des Lichtquants entspricht ($\Delta E = h \nu$). Angeregte Zustände entstehen unter Promotion eines Elektrons aus einem bindenden oder nicht bindenden Orbital in ein antibindendes Orbital. Die benötigte Energie für diese elektronische Anregung hängt von dem Chromophor eines Moleküls ab. In diesem Zusammenhang absorbieren organische Verbindungen im sichtbarem oder ultravioletten ($\lambda = 750\text{-}200\text{ nm}$) Bereich des elektromagnetischen Spektrums.

Das Absorptionsspektrum eines Moleküls weist auf die Energie (λ) und Intensität (ϵ) der elektronischen Übergänge hin. Die Absorptionsbanden beschreiben nicht nur den Elektronenübergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand sondern auch die erlaubten Übergänge auf die unterschiedlichen Schwingungsenergieniveaus des angeregten Zustands. Deshalb werden, wie in der *Abbildung 11* dargestellt, anstelle von scharfen Linien breite Banden beobachtet^[30].

Da eine elektronische Anregung sehr schnell erfolgt (10^{-15} s), bleibt dabei die Geometrie des Moleküls unverändert (Franck-Condon-Prinzip). Angesichts dessen können in der *Abbildung 11* alle Energieübergänge vertikal (gleiche Kernabstände) gezeichnet werden^[30].

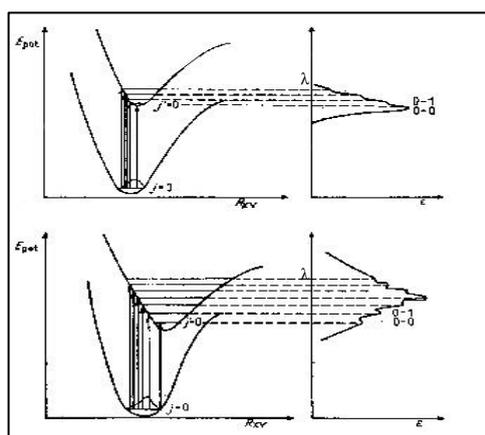


Abbildung 11: Elektronenübergang und Absorptionsspektren

Wenn die Kernabstände im Grundzustand und im angeregten Zustand gleich sind, so daß die Potentialkurven übereinander liegen, ergibt sich eine schmale und asymmetrische Bande. Oft

kommt es jedoch bei der elektronischen Anregung zu einer Lockerung der Bindung, wodurch eine breite symmetrische Bande entsteht^[30].

Ein angeregtes Molekül kann nun entweder chemische Reaktionen eingehen, der Bereich der Photochemie, oder die aufgenommene Energie in Form von Wärme oder Licht abgeben und zum Grundzustand zurückkehren. Die unterschiedlichen physikalischen Prozesse für die Abgabe von Energie werden in dem Jablonski Diagramm (*Abbildung 12*) dargestellt.

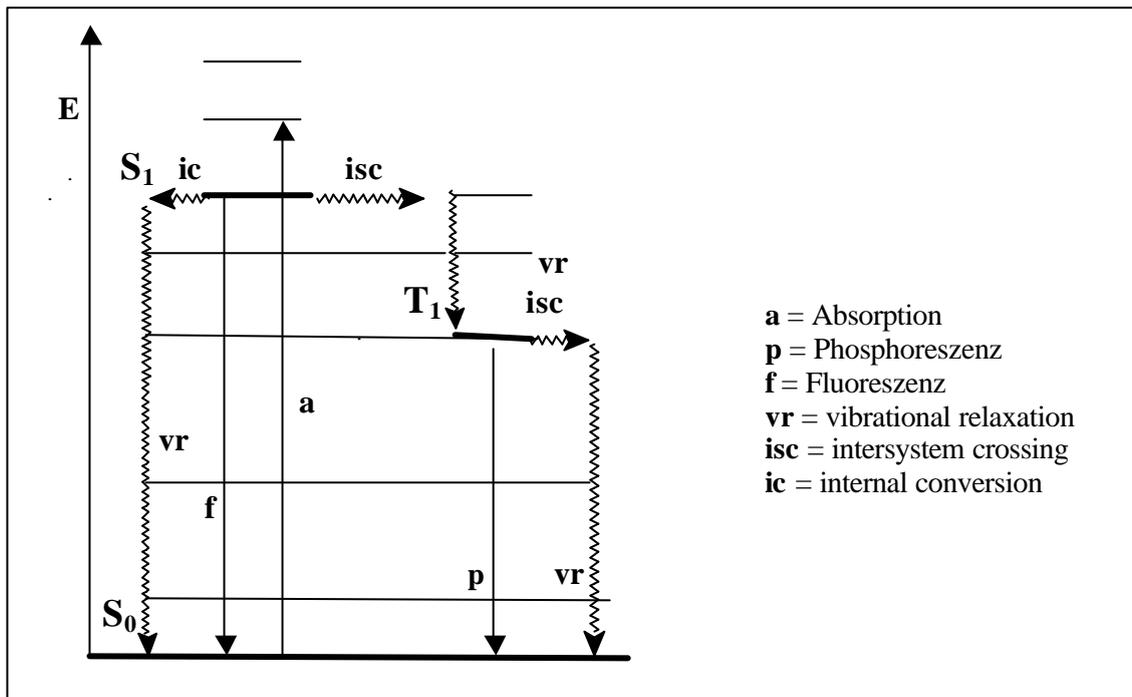
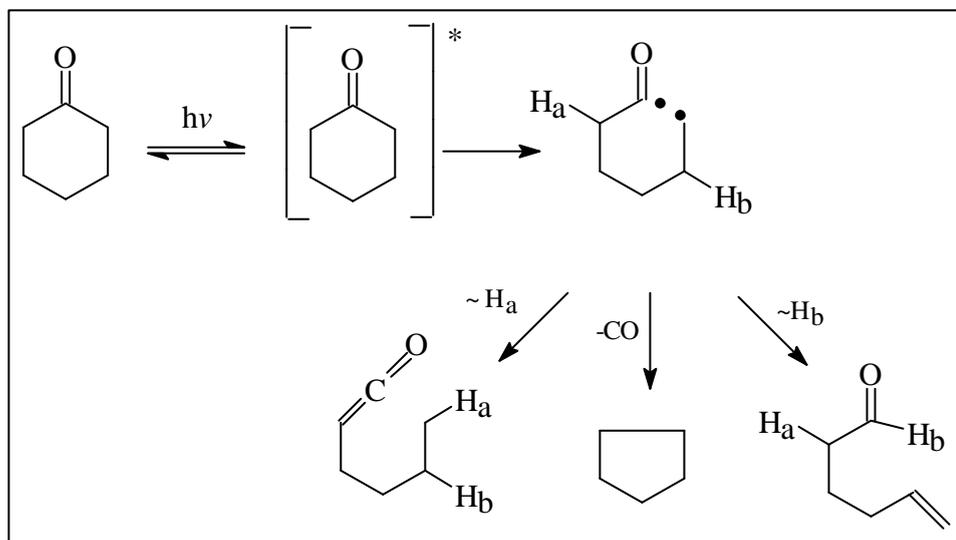


Abbildung 12: Jablonski Diagramm

Nach der elektronischen Anregung wird die Energie sehr schnell wieder abgegeben. Der Schwingungsgrundzustand vom angeregten Zustand S_1 wird durch einen strahlungslosen Prozess, der sogenannten *Schwingungsrelaxation*, erreicht. Andere Möglichkeiten sind die Aussendung eines Lichtquants (*Fluoreszenz*) die zum Grundzustand führt oder der strahlungslose Übergang zu anderen Zuständen mit der gleichen Multiplizität (*internal conversion*). Durch Spinumkehr eines ungepaarten Elektrons entsteht ein Triplett-Zustand (T). Dieser Übergang zwischen Zuständen mit verschiedenen Multiplizitäten wird als *intersystem crossing* bezeichnet. Aus dem T_1 -Zustand besteht wiederum die Möglichkeit, durch *intersystem crossing* den Grundzustand S_0 zu erreichen oder unter Aussendung eines Photons, Phosphoreszenz, das Molekül zu deaktivieren^{[31][32]}.

Nach der Lichtanregung eines Moleküls können verschiedene photochemische Prozesse stattfinden. Im Wesentlichen unterscheidet man monomolekulare und bimolekulare Photoreaktionen^[31]. Prinzipiell sollte man erwarten, daß monomolekulare Prozesse, u. a. die homolytische Bindungsspaltung, Extrusion von Molekülen (N₂, CO, CO₂) oder Isomerisierungsreaktionen, aus dem S₁-Zustand stattfinden. Der T₁-Zustand sollte dagegen wegen seiner größeren Lebensdauer bimolekulare Reaktionen bevorzugt eingehen. Zu letzterem gehören Wasserstoffabstraktionen, Photodimerisierungen, Photoadditionen und Elektrontransfer-Reaktionen. Im Folgenden werden einige Beispiele der obengenannten Reaktionen erläutert^[30].

Bei der Lichtanregung von Ketonen geht ein Elektron aus einem nichtbindenden Orbital am Sauerstoff in ein höheres antibindendes Orbital des π -Elektronensystems der Carbonylgruppe über. Wie im *Schema 32* anhand des Cyclohexanon dargestellt, geht das angeregte Molekül zunächst in α -Position zur Carbonylgruppe eine homolytische Bindungsspaltung ein. Anschließend kann das so gebildete Biradikal durch eine Wasserstoffübertragung zum Aldehyd oder Keten weiterreagieren oder zum Cyclopentan decarbonylieren^[30].



Schema 32: Monomolekulare Photoreaktionen von Cyclohexanon

Bei cyclischen α,β -ungesättigten Ketonen wird nach Lichtanregung ein Elektron am Sauerstoff auf ein antibindendes Orbital des π -Enonsystems promoviert. Dieser $n \rightarrow \pi^*$ Übergang entspricht der Absorptionsbande mit der geringsten Energie, bei 300-350 nm. Der $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang wird bei kleineren Wellenlängen (λ_{\max} 220-250 nm) beobachtet.

Bei der Photocycloaddition von cyclischen α,β -ungesättigten Ketonen an Alkenen (Abbildung 13) wird nach der Lichtanregung des Enons ein Übergang zum Triplett-Zustand (T_1) durch intersystem crossing postuliert. Anschließend bildet sich ein π -Komplex (Exciplex) zwischen dem angeregten Enon und dem Alken, aus dem unter Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ein 1,4-Biradikal entsteht. Der Exciplex wie auch das Biradikal können unter Zerfall zum Grundzustand der Edukte abreagieren. Eine Spinumkehr des Triplett Biradikals zum Singulett Biradikal und anschließender Ringschluß des 1,4-Biradikals ergeben die gewünschte Cyclobutanaddukte^[33].

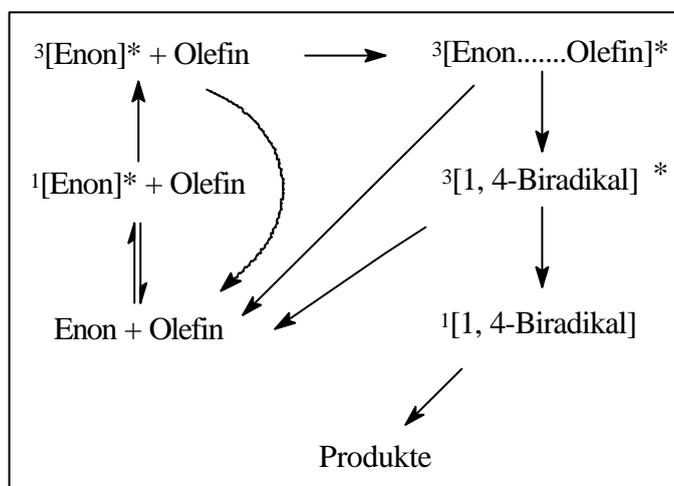
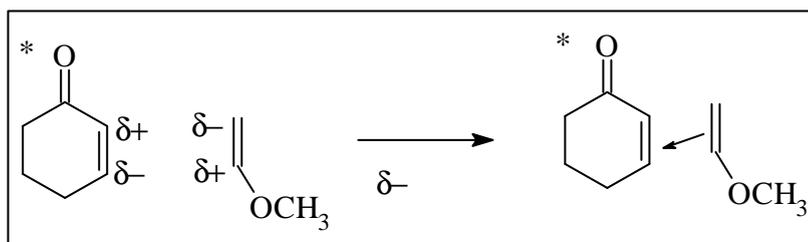


Abbildung 13: Corey-de Mayo Mechanismus für die Addition von Cyclohexenonen an Alkene

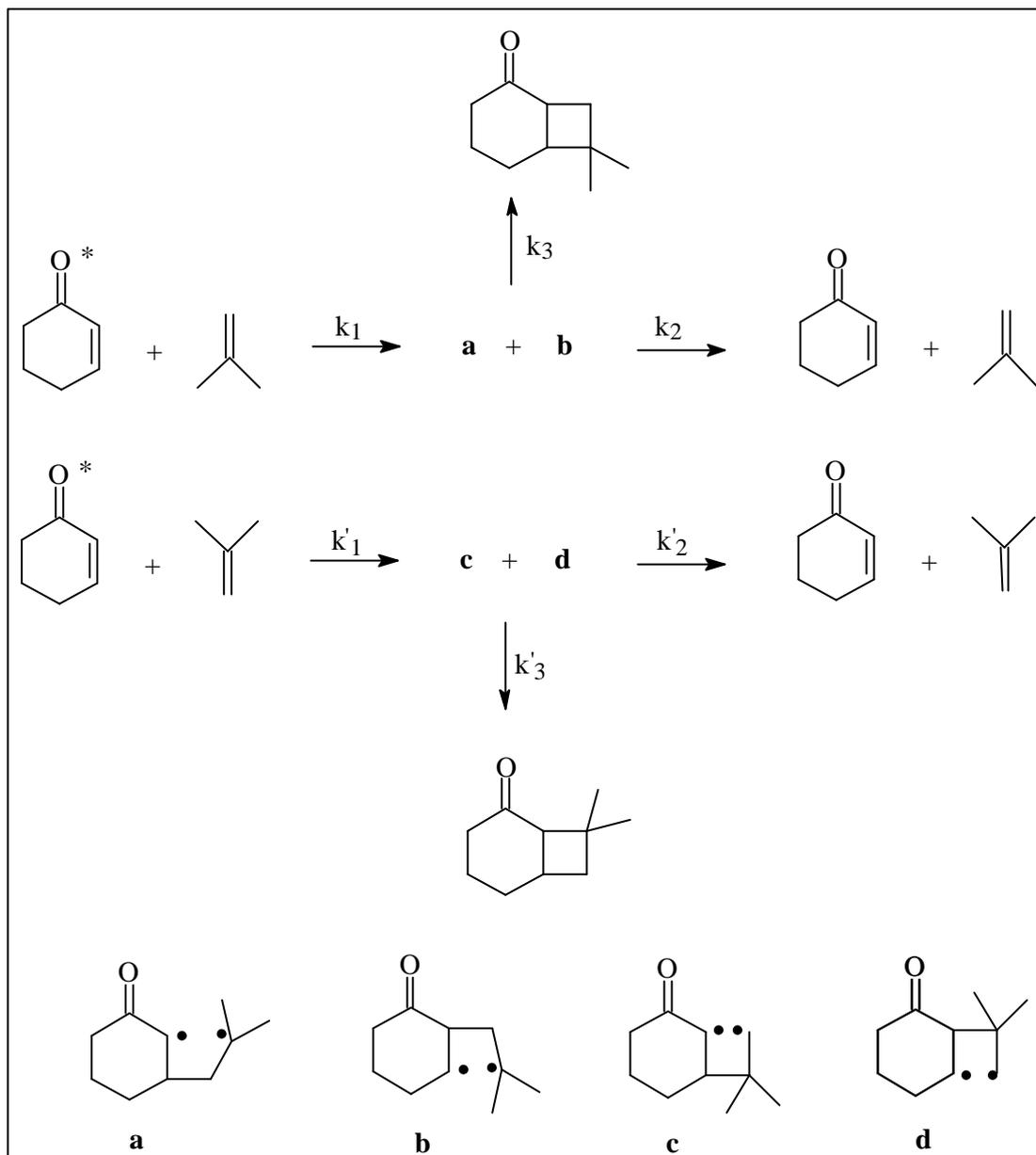
Nach dem von Corey-de Mayo postulierten Mechanismus wird angenommen, daß die Orientierung des π -Komplexes (Exciplex) die Regioselektivität der Photocycloaddition beeinflusst. In der Reaktion von Cyclohexenon mit Methoxyethylen (Schema 33) wurde die Polarisierung des Enons im angeregten Zustand ($n \rightarrow \pi^*$ Übergang) und die des Alkens im Grundzustand berechnet. Dabei ergibt sich als die bevorzugte Orientierung des Exciplexes, die im Schema 33 dargestellt wird^[32].



Schema 33: Orientierung des π -Komplexes zwischen Cyclohexenon und Methoxyethylen

Die Regioselektivität der Photocycloaddition von unsymmetrischen Alkenen an Enonen wird dagegen von Bauslaugh ohne Berücksichtigung eines Exciplexes erklärt.

Entscheidende Faktoren für die Regioselektivität der Reaktion sind demnach die Stabilität der unterschiedlichen intermediären Biradikale sowie die Geschwindigkeit von deren Cyclisierung und Rückreaktion zum Enon und Olefin^[32].



Schema 34: Cycloadditionsreaktion von Cyclohexen an 2-Methylpropen

Bei der Addition von 2-Methylpropen an Cyclohex-2-enon (Schema 34) bilden sich die vier 1,4-Biradikale **a**, **b**, **c** und **d**. Aufgrund der Radikal-Stabilisierung (primäre < sekundäre <

tertiäre und resonanzstabilisierte Radikale) wird angenommen, dass die Geschwindigkeit der Bildung von **a** am größten und von **b** am kleinsten ist. Während das Biradikal **b** praktisch nicht gebildet wird, spielt bei Biradikal **a** die Rückreaktion, aufgrund der langen Lebensdauer, eine sehr wichtige Rolle. Wenn die Cyclisierung hauptsächlich aus den Biradikalen **c** und **d** resultiert ($k_3/k_2 > k'_3/k'_2$), bilden sich, wie in den experimentellen Untersuchungen beobachtet, die Kopf-Schwanz-Regioisomere als Hauptprodukte^[32].

3.2 Photochemische Untersuchungen der 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enone **1b-3b**

Die Verbindungen **1b-3b** wurden in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en bzw. 2-Methylbut-1-en-3-in in Benzen mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 340$ nm bestrahlt. Diese photochemischen Versuche zeigten eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit der 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enone **1b-3b** gegenüber beiden Alkenen und führten meistens zur Zersetzung der Photoedukte **1b-3b**. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Bestrahlung der Verbindungen **1b** und **2b** bei Abwesenheit von Alkenen in Propan-2-ol beobachtet.

Das Substitutionsmuster der Verbindungen **1b-3b** garantiert einerseits eine gewisse Stabilität gegenüber jeglichen Tautomerisierungen im Molekül, schränkt aber andererseits die Annäherung des Alkens an die Doppelbindung bzw. Carbonylgruppen durch sterische Hinderung ein und verlangsamt dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Substitution an der allylischen Position der Enone **1b-3b** verhindert eine Tautomerisierung im Ringsystem, verlangsamt jedoch die Cycloaddition von Olefinen an die Doppelbindung des Cyclohexenons.

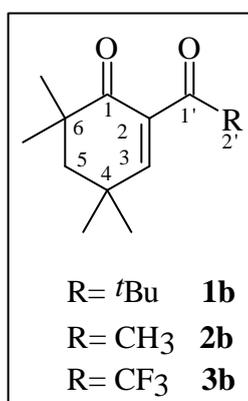


Abbildung 14: 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enone

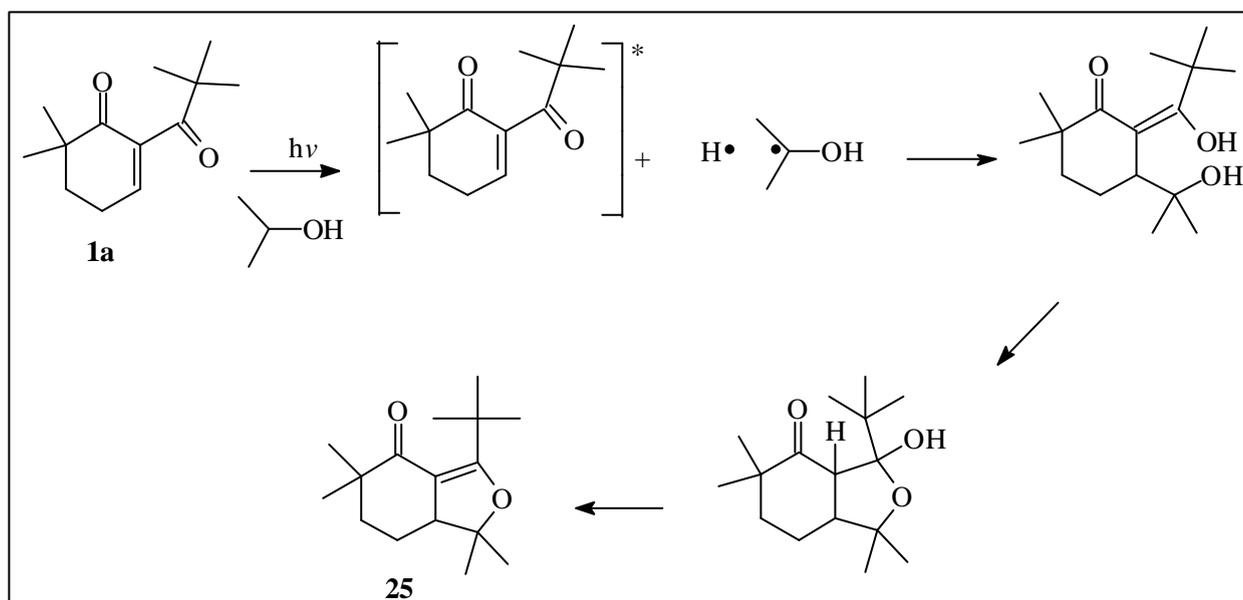
3.3 Photochemische Untersuchungen der 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone 1a-3a

3.3.1 Photochemische Untersuchungen von 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon (1a):

Bestrahlung von Verbindung 1a in Propan-2-ol:

Die Bestrahlung von 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon (**1a**) in Propan-2-ol mit Licht der Wellenlänge 254 nm führte zur Bildung des 3-(1,1-Dimethylethyl)-1,1,5,5-tetramethyl-1,6,7,7a-tetrahydrobenzo[c]furan-4(5H)-ons (**25**) mit einer Ausbeute von 40%^[23].

Der im *Schema 35* dargestellte Mechanismus postuliert im ersten Schritt eine reduktive Addition eines Lösungsmittelmoleküls in β -Stellung zu beiden Carbonylgruppen. Ein Sauerstoffatom des angeregten Enons **1a** abstrahiert ein Wasserstoffatom vom Propan-2-ol und bildet ein 2-Hydroxypropylradikal, das dann an das allylische C-Atom des angeregten Enons addiert wird. Im zweiten Schritt findet eine Cyclisierung zum 2-Hydroxytetrahydrofuran statt, das unter Wasserabspaltung zum Produkt **25** reagiert.



Schema 35: Reaktionsmechanismus der Addition von Propan-2-ol am Pivaloylcyclohexenon 1a

Spektroskopische Daten von Verbindung 25:

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von Verbindung **25** ist das Signal des Brückenkopf Wasserstoffkerns bei 2.98 ppm als ein Dublett eines Dubletts zu erkennen. Die vicinalen Kopplungskonstanten betragen 11.9 Hz und 4.8 Hz. Bei 1.66 ppm erscheint ein Multipllett, das den vier Methylenwasserstoffatomen zugeordnet wird. Das Signal der *t*Butylgruppe liegt bei 1.21 ppm vor. Ferner tauchen die Signale der diastereotopen Methylgruppen bei 1.44, 1.16, 1.12 und 1.09 ppm auf.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt das charakteristische Signal des Carbonylkohlenstoffkerns bei 201.7 ppm. Die beiden sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome liegen bei 174.8 und 107.4 ppm, wobei das Signal bei tieferem Feld dem Kohlenstoffatom in α -Stellung zum Sauerstoffatom zugeordnet wird. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms am Furanring erscheint bei 87.7 ppm. Der Kohlenstoffkern am Brückenkopf zeigt ein Signal bei 54.0 ppm. Ferner sind die Signale der Methylgruppen bei 27.8, 27.6, 27.3, 26.4 und 21.7 ppm zu erkennen.

Das Massenspektrum von Verbindung **25** zeigt den erwarteten Molekül-Ionenpeak mit $m/z=250$. Dabei ist der Verlust einer Methylgruppe zu erkennen ($m/z=235$).

Bestrahlung von Verbindung 1a in Benzen:

Verbindung **1a** wurde in Benzen in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en bzw. 2-Methylbut-1-en-3-in bestrahlt. Die photochemischen Untersuchungen mit Licht verschiedener Wellenlängen ($\lambda_{\text{max}}=254\text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}=300\text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}}=350\text{ nm}$) zeigten keine Umsetzung des Photoedukts. Es wird angenommen, dass die Größe der Pivaloylgruppe eine Annäherung und damit auch eine Addition des Alkens an die Doppelbindung verhindert.

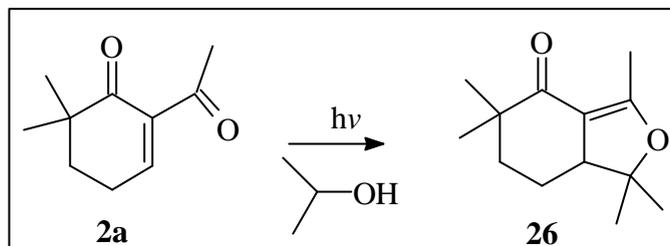
3.3.2 Photochemische Untersuchungen von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (2a):

Bestrahlung von Verbindung 2a in Propan-2-ol:

Die Bestrahlung von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**2a**) in Propan-2-ol bei $\lambda_{\text{max}}>350\text{ nm}$ liefert als einziges Produkt das 1,1,3,5,5-Pentamethyl-1,6,7,7a-tetrahydrobenzo[c]furan-4(5H)-on (**26**). Die Ausbeute nach der Isolierung betrug 20%. Eine mögliche Erklärung für die geringe Ausbeute ist die Bildung von Folgeprodukten. In

Verbindung **26** ist ein delokalisiertes π -System vorhanden, das bei einer ähnlichen Wellenlänge Licht absorbiert wie das Edukt.

Für den Reaktionsmechanismus wird wie bei Verbindung **1a** eine reduktive Addition eines Lösungsmittels an das C- β des Enons mit darauffolgendem Ringschluss postuliert.



Schema 36: Addition von Propan-2-ol am Acetylcyclohexenon **2a**

Spektroskopische Daten von Verbindung **26**:

Verbindung **26** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) das Signal des Wasserstoffatoms am Brückenkopf H-7a bei 2.97 ppm. Die vicinalen Kopplungen mit den Methylenwasserstoffkernen H7 betragen 7.8 und 8.8 Hz. Weiterhin beträgt die allylische Kopplungskonstante mit der Methylgruppe am C-3 1.7 Hz. Bei 2.17 ppm erscheint ein Duplett mit einer Kopplungskonstante von 1.7 ppm, das der Methylgruppe am C-3 zugeordnet wird. Das Signal des Wasserstoffkerns H-6 spaltet bei 1.75 ppm zu einem dt-System auf. Die geminale Kopplungskonstante beträgt 13.5 Hz. Die vicinalen Kopplungskonstanten mit den Methylenwasserstoffatomen H7 sind zufällig gleich und betragen 3.4 Hz. Bei 1.64 ppm liegt ein Multipllett für die drei verbliebenen Methylenwasserstoffkerne. Die Signale der Methylgruppen erscheinen bei 1.48, 1.20, 1.13 und 1.11 ppm als Singulett.

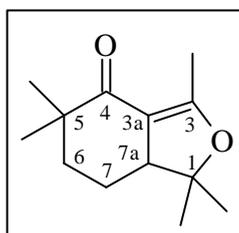


Abbildung 15: 1,1,3,5,5-Pentamethyl-
1,6,7,7a-tetrahydrobenzo[c]furan-4(5H)-on (**26**)

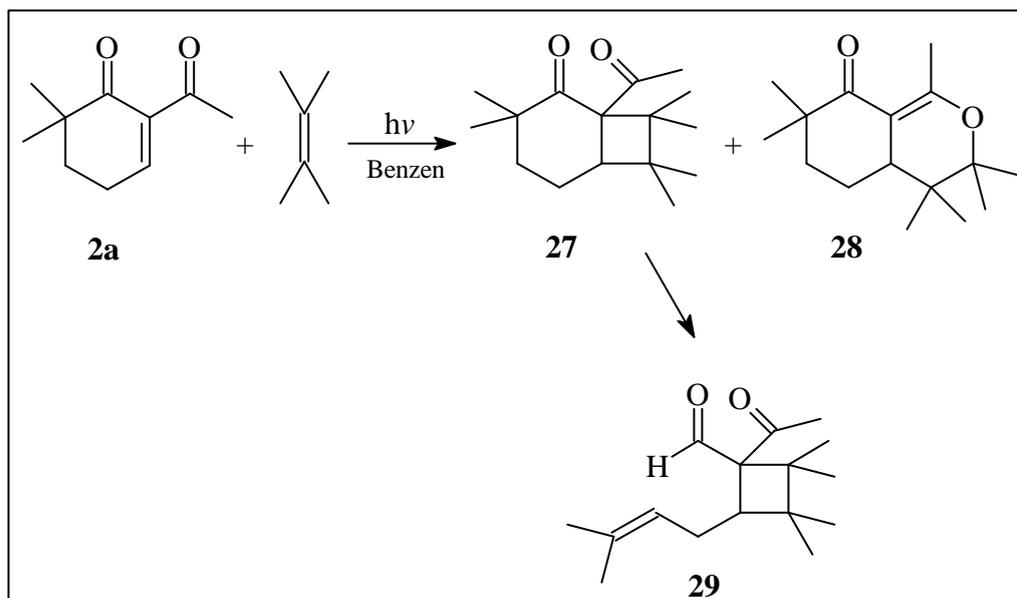
Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) liegt das charakteristische Signal des Carbonylkohlenstoffatoms bei 202.4 ppm. Zwei Signale bei 166.4 und 109.0 ppm werden den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen C-3 und C-3a zugeordnet. Das Signal des sp^3 -

hybridierten Kohlenstoffatomkerns in α -Stellung zum Sauerstoffatom erscheint bei 90.3 ppm. Für den Kohlenstoffkern am Brückenkopf wird ein Signal bei 52.1 ppm beobachtet. Die tertiären Signale erscheinen zwischen 38.5 und 21.2 ppm, während die quartären bei 27.4, 26.0, 22.0 und 14.6 ppm liegen.

Das Massenspektrum von Verbindung **26** zeigt den erwarteten Molekül-Ionenpeak mit $m/z=208$.

Bestrahlung von Verbindung **2a** in Benzen in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en

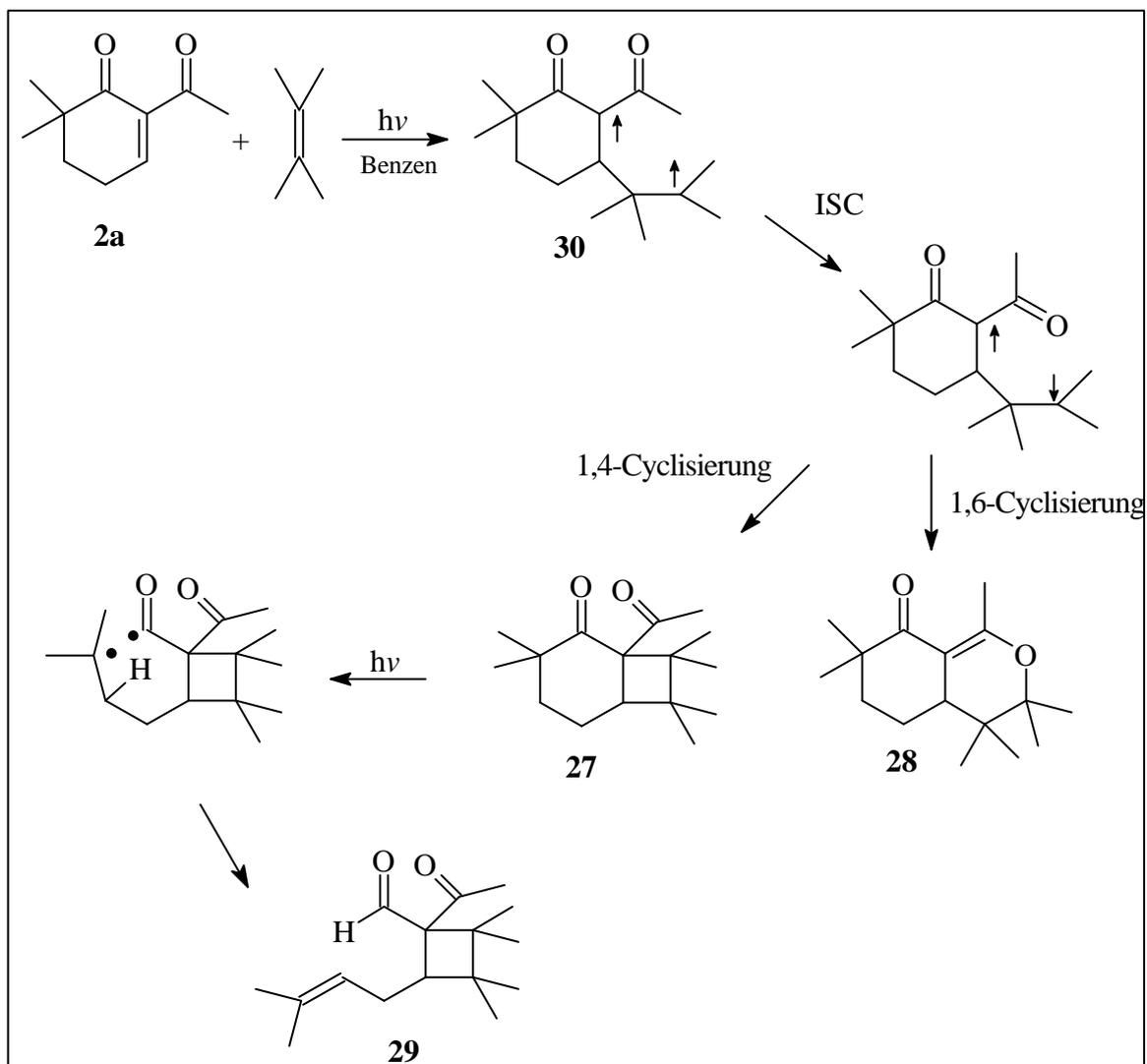
Bei der Bestrahlung von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**2a**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en entstehen mit Licht der Wellenlänge 350 nm das Cyclobutan **27** und das [4+2]-Cycloaddukt **28** im Verhältnis 3:1^[25]. Durch eine gaschromatographische Verfolgung der Reaktion konnte die Bildung der Verbindungen **27** und **28** festgestellt werden, wobei im Verlauf der Bestrahlung der Anteil an Cyclobutan abnahm und die Bildung des Folgeproduktes **29** beobachtet wurde.



Schema 37: Addition von 2,3-Dimethylbut-2-en an
2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**2a**)

Der Reaktionsmechanismus (Schema 38) verläuft über den angeregten Triplett-Zustand des Enons **2a**, das das Alken in β -Stellung unter Bildung eines Biradikals **30** addiert. Das Triplett-Biradikal **30** kann nach Spinumkehr durch eine 1,4-Cyclisierung das Cyclobutan **27** bilden oder eine 1,6-Cyclisierung eingehen, die zum Hexahydrobenzopyranon **28** führt. Letzteres

entspricht einer formalen [4+2]-Cycloadditionsreaktion. Darüber hinaus kann Verbindung **27** Licht im gleichen Wellenlänge-Bereich absorbieren, was zu einer homolytischen Spaltung in α -Stellung zur Carbonylgruppe führt. Das gebildete Biradikal kann nun durch eine Wasserstoffübertragung zum Aldehyd **29** weiterreagieren.

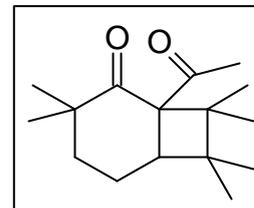


Schema 38: Reaktionsmechanismus zur Addition von 2,3-Dimethylbut-2-en an 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**2a**)

Das Cyclobutan **27** wurde säulenchromatographisch isoliert und anschließend charakterisiert. Im Gegensatz dazu konnten die Verbindungen **28** und **29** nicht getrennt werden. Die entsprechende Charakterisierung beider Produkte erfolgte aus einer Mischfraktion, wobei das Verhältnis zwischen Aldehyd **28** und [4+2]-Cycloaddukt 3:1 betrug.

Spektroskopische Daten der Verbindungen 27, 28 und 29 :

Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **27** erscheint das Signal des Wasserstoffatoms am Brückenkopf bei 3.35 ppm. Das Signal spaltet zu einem dd-System auf. Die vicinalen Kopplungskonstanten mit den diastereotopen Methylenwasserstoffkernen betragen 8.0 und 4.8 Hz.

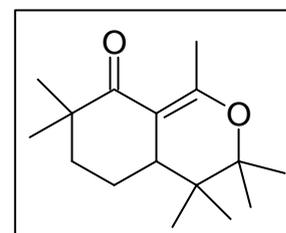


Bei den Methylenwasserstoffatomen liegen die Signale bei 1.71, 1.59, 1.43 und 1.33 ppm als Multipletts vor. Die Signale der Methylgruppen erscheinen bei 1.95, 1.20, 1.18, 1.11, 0., 0.76 und 0.72 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die charakteristischen Signale der Carbonylkohlenstoffatome bei 213.4 und 202.5 ppm zu erkennen. Der quartäre Kohlenstoffkern in α -Stellung zu beiden Carbonylgruppen zeigt ein Signal bei 71.2 ppm. Das Signal des tertiären Kohlenstoffatoms am Brückenkopf liegt bei 43.1 ppm. Die Signale bei 50.3 und 40.6 ppm konnten über HMBC den quartären sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffkernen zugeordnet werden. Die Methylenkohlenwasserstoffatome erscheinen bei 17.5 und 36.8 ppm. Die Signale der Methylgruppen am Cyclobutanring tauchen bei 21.9, 22.4, 22.8, und 24.1 ppm auf. In dem Bereich von 26 bis 27 ppm liegen die drei Signale der verbliebenen Methylgruppen vor.

Das Massenspektrum der Verbindung **27** zeigt neben den Molekül-Ionenpeak mit $m/z = 250$, die Abspaltung von 2,3-Dimethylbut-2-en ($m/z = 83$) und dem Basispeak mit $m/z = 84$.

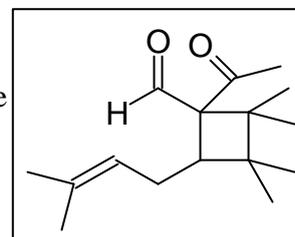
Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **28** liegt das Signal der Methylgruppe am C-1 bei 2.4 ppm. Es spaltet zu einem Dublett auf. Die allylische Kopplungskonstante mit dem Wasserstoffatom am Brückenkopf beträgt 1.58 Hz. Das Signal dieses Wasserstoffkerns liegt bei 2.3 ppm als Multiplett vor. Ebenfalls sind zwei Multiplett-Signale für die Methylenwasserstoffatome bei 1.60 und 1.45 ppm zu erkennen. Die Signale der Methylgruppen am C-7 erscheinen bei 1.39 und 1.18 ppm. Ferner liegen vier Signale für die restlichen Methylgruppen bei 0.70, 0.79, 1.02 und 1.20 ppm vor.



Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnte das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms bei 204.3 ppm zugeordnet werden. Aus dem HMBC konnten die Signale der beiden sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffkerne bei 109 und 161 ppm identifiziert und C-8a und C-1 zugeordnet werden. Ein charakteristisches Signal dieser Struktur ist das bei 81.4 ppm, das dem Kohlenstoffkern in α -Stellung zum Sauerstoffatom (C-3) zugeordnet wird.

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekül-Ionenpeak mit $m/z=250$ einen Peak mit $m/z=166$, der einer Abspaltung von 2,3-Dimethylbut-2-en ($m/z=84$) entspricht. Der Basispeak beträgt $m/z=84$.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **29** zeigt bei 10.6 ppm ein Singulett-Signal, das charakteristisch für Aldehyd-Wasserstoffatome ist. Das Signal des Wasserstoffatoms am sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom spaltet bei 5.26 ppm zu einem dddd-System auf.



Die vicinalen Kopplungskonstanten sind zufällig gleich und betragen 7.1 Hz. Darüberhinaus sind zwei kleine Kopplungskonstanten von jeweils 1.2 Hz zu erkennen. Für das Wasserstoffatom am Brückenkopf ist ein dd-System bei 3.08 ppm zu erkennen. Die Kopplungskonstanten für die vicinale Kopplung betragen 9.7 und 6.6 Hz. Die Signale der Methylenwasserstoffatome liegen bei 2.34 und 2.25 ppm als Multiplett vor. Mit Hilfe des HMBC-Spektrums werden die Singulett Signale bei 0.99, 0.94, 0.87 und 0.85 ppm den Methylgruppen am Cyclobutanring zugeordnet. Die Methylgruppe der Acetylgruppe zeigt ein Singulett bei 1.97 ppm. Die Signale der beiden restlichen Methylgruppen erscheinen bei 1.72 und 1.64 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die beiden Carbonylkohlenstoffatome bei 202.0 und 202.9 ppm zu erkennen. Die Signale der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome liegen bei 123.5 und 132.4 ppm. Weitere charakteristische Signale gehören dem Kohlenstoffatom in α -Stellung zu den Carbonylgruppen bei 72.8 ppm und dem tertiären Kohlenstoffatom am Brückenkopf bei 45.7 ppm.

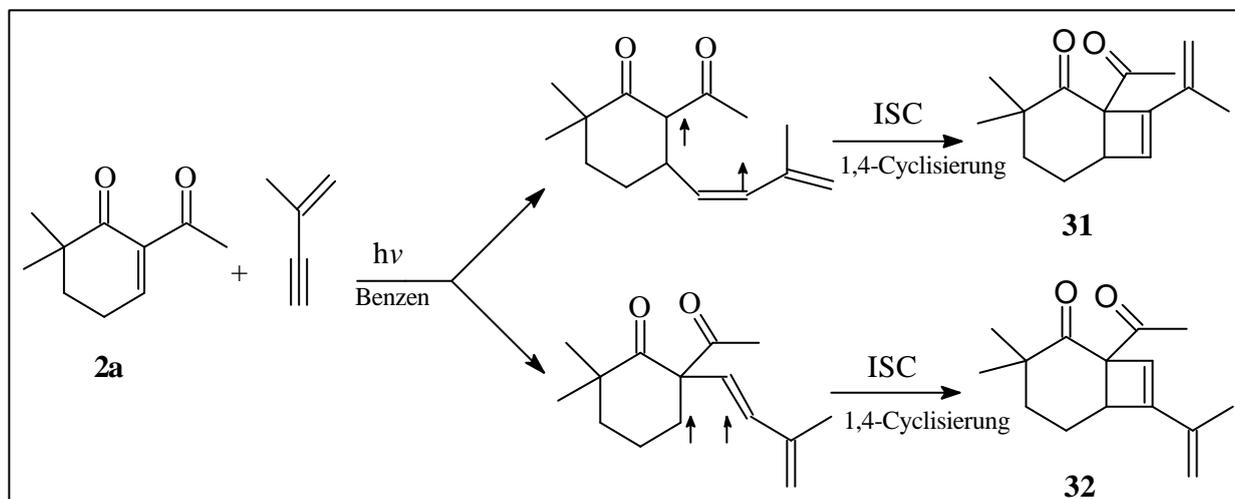
Im Massenspektrum ist der Molekül-Ionenpeak nicht zu erkennen. Das Spektrum zeigt jedoch die Abspaltung einer Methylgruppe mit einem Fragmentierungspeak von $m/z=235$. Der Basispeak erscheint bei $m/z=123$.

Bestrahlung von Verbindung 2a in Benzen in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in :

Die Bestrahlung von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon^[25] in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in bei $\lambda > 340$ nm zeigt die Bildung von vier Produkten. Nach einem Reaktionsumsatz von 45% nach GC beträgt das Verhältnis der Photoprodukte 1:1:2.5:2.5. Die gaschromatographische Verfolgung der Reaktion zeigt, dass bei längeren Bestrahlungszeiten der Zerfall der Hauptprodukte zu unerwünschten Nebenprodukten führt. Die Hauptprodukte konnten säulenchromatographisch isoliert und als Cyclobuten **31** und **32** vollständig charakterisiert werden. Von den beiden Nebenprodukten sind nur die Massenspektren bekannt.

Die Bildung der beiden Bicyclooctenone **31** und **32** entspricht einer [2+2]-Photocycloaddition der Dreifachbindung von 2-Methylbut-1-en-3-in an die Doppelbindung des Enons.

Als Reaktionsmechanismus wird die Addition des Kohlenstoffatoms C-4 des Enins in α - bzw. β -Stellung zu den Carbonylgruppen des angeregten Enons angenommen. Das dabei entstandene Biradikal geht nach Spinumkehr eine 1,4-Cyclisierung zu den Regiosomeren **31** und **32** ein.



Schema 39: [2+2]-Cycloaddition von 2-Methylbut-1-en-3-in an 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon

Spektroskopische Daten der Verbindungen 31 und 32 :

Entscheidend für die Aufklärung beider Strukturen ist die *long range* Kopplung (HMBC) zwischen den Methylenwasserstoffatomen am C-5 und dem tertiären olefinischen

Kohlenstoffatom C-8. Diese Art Kopplung wurde ausschließlich bei einem von beiden Produkten beobachtet, dem die Struktur von Verbindung **31** zugeordnet wurde.

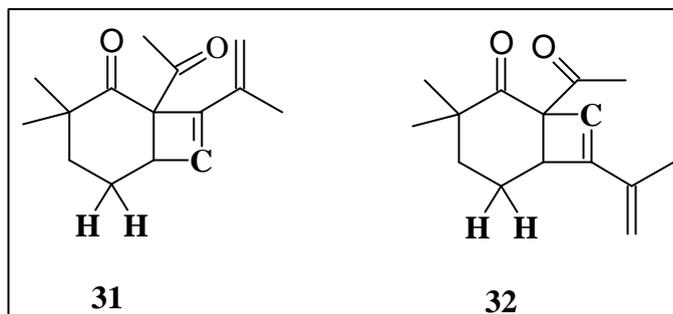


Abbildung 16: Cyclobutenderivate **31** und **32**

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **31** und **32** (Tabelle 9) zeigen die charakteristischen Signale der olefinischen Wasserstoffatome am Cyclobutenring zwischen 5.90 und 5.81 ppm. Die vinylicischen Wasserstoffatome von Verbindung **31** erscheinen bei 4.90 und 4.92 ppm. Die Nähe der Carbonylgruppe beeinflusst in Verbindung **32** die chemische Verschiebung eines der Wasserstoffatome. Das entsprechende Signal ist zu tieferem Feld verschoben (5.71 ppm). Das Signal des Wasserstoffatoms am Brückenkopf ist bei Verbindung **31** als ein breites Singulett bei 2.85 ppm zu erkennen. Verbindung **32** zeigt bei 3.55 ppm ein dd-System mit zwei vicinalen Kopplungskonstanten von 6.10 und 3.05 Hz. Die Signale der diastereotopen Methylenwasserstoffatome liegen im Bereich von 1.75 bis 1.25 ppm als Multiplett vor.

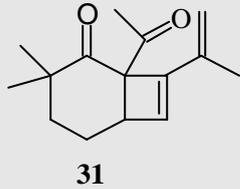
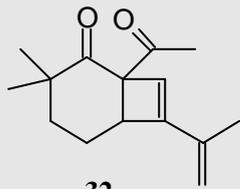
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	H-6	H-7	H-8	Vinylicische Wasserstoffatome	
 31	2.85	5.81	---	5.71	5.08
 32	3.55	---	5.90	4.92	4.90

Tabelle 9: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **31** und **32**

Die ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung **31** und **32** (Tabelle 10) zeigen jeweils zwei charakteristische Signale für die Carbonylkohlenstoffatome bei 212.0, 203.7 und 211.4, 204.3 ppm. Die Signale der olefinischen Kohlenstoffatome am Cyclobutenring sind bei 134.2 und 128 ppm zu erkennen. Ebenfalls charakteristisch sind die Signale der vinyllischen Kohlenstoffatome, die bei 117.7 und 115.7 ppm erscheinen. Für die restlichen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome zeigen die Verbindungen **31** und **32** jeweils zwei Signale bei 148.8 / 135.6 bzw. 153.7 / 137.5 ppm, die aber nicht zugeordnet werden konnten.

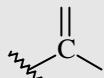
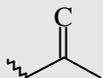
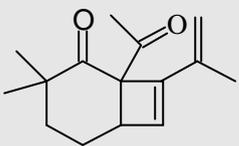
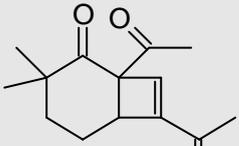
^{13}C -NMR (C_6D_6)	C-7	C-8		
 31	134.2	148.8	135.6	117.7
 32	153.7	128	137.5	115.7

Tabelle 10: ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **31** und **32**

Die Massenspektren der Cyclobutene **31** und **32** zeigen neben dem erwarteten Molekül-Ionenpeak mit $m/z = 232$, die Abspaltung der Methylethenylgruppe ($m/z = 190$). Der Basispeak liegt bei $m/z = 43$.

3.3.3 Photochemische Untersuchungen von 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**3a**):

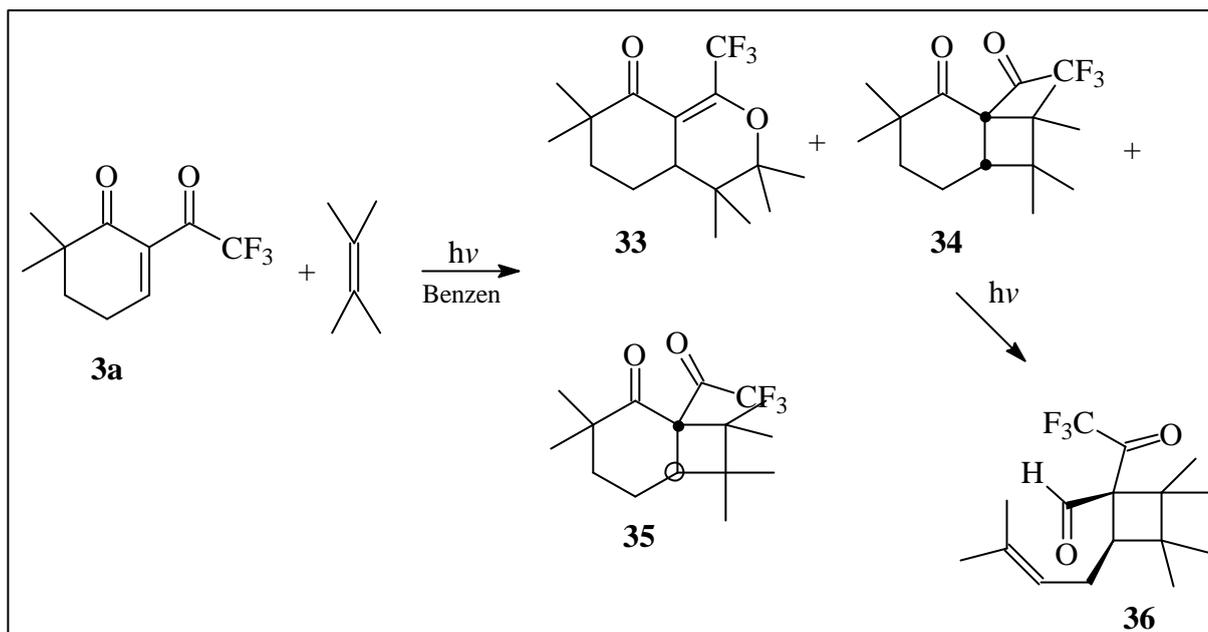
Bestrahlung von Verbindung **3a** in Propan-2-ol:

Bei der Bestrahlung von 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**3a**) in Propan-2-ol bei $\lambda > 340$ nm entstehen nach einem Umsatz von 70% nach GC vier neue Produkte P1, P2, P3 und P4 im Verhältnis von 1.7 : 1 : 2.2 : 12 (nach Retentionszeit im GC angeordnet).

Bei der massenspektroskopischen Untersuchung der Photoprodukte P1 und P4 sind jeweils Molekül-Ionenpeaks mit $m/z = 280$ zu erkennen. Dieser Wert deutet auf eine Addition von Isopropan-2-ol an Verbindung **3a** hin. Es konnte jedoch nicht festgestellt werden, ob es sich um eine Addition an die Carbonylgruppe (Halbacetal-Bildung) oder an das Kohlenstoffatom C-3 wie bei Verbindungen **25** und **26** handelt. Das Photoprodukt P2 zeigt einen Molekül-Ionenpeak mit $m/z = 262$. Diese Masse deutet auf ein 1:1-Addukt nach Abspaltung von Wasser hin. Es könnte sich in diesem Fall um ein Cycloadditionsprodukt analog zu **25** bzw. **26** handeln. Das Hauptprodukt P3 zeigt einen Peak von $m/z = 222$.

Bestrahlung von Verbindung **3a** in Benzen in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en:

Die Bestrahlung von 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon^[25] (**3a**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en bei $\lambda > 340$ nm erfolgte analog zu der Bestrahlung der Verbindung **2a**. Allerdings wurden bei einem Umsatz von 60% nach GC drei Additionsprodukte im Verhältnis von 1:1.1:1 erhalten. Es handelt sich dabei um Hexahydrobenzopiranon **33** und die cis bzw. trans-verknüpften Bicyclooctanone **34** und **35**. Die Reaktion verlief nach dem gleichen Mechanismus wie die Umsetzung von Acetylcyclohexenon **2a** mit 2,3-Dimethylbut-2-en. Die gaschromatographische Verfolgung der Reaktion zeigte bei kurzen Bestrahlungszeiten die Bildung der drei Verbindungen **33**, **34** und **35** im Verhältnis 1:1:3. Es wird vermutet, daß das cis-Cyclobutanaddukt **34** Licht absorbiert und zum Aldehyd **36** weiterreagiert.

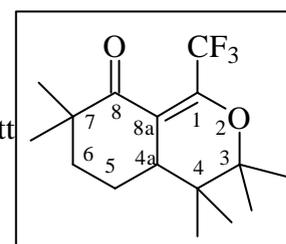


Schema 40: Cycloaddition von 2,3-Dimethylbut-2-en an
2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**3a**)

Die Verbindungen **33**, **34** und **35** wurden säulenchromatographisch isoliert und charakterisiert. Der Aldehyd **36** konnte nicht isoliert werden, es sind jedoch im NMR-Spektrum der Reaktionsmischung einige charakteristische Signale zu erkennen.

Spektroskopische Daten der Verbindungen **33**, **34** und **35** :

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) ist das Signal des Wasserstoffatoms am Brückenkopf bei 1.95 ppm als Multipllett zu erkennen. Die diastereotopen Methylenwasserstoffatome spalten jeweils zu einem Multipllett bei 1.49, 1.40, 1.36 und 1.26 ppm auf. Ferner liegen die Signale der Methylgruppen bei 1.24, 1.13, 1.06, 0.94, 0.71 und 0.51 ppm.

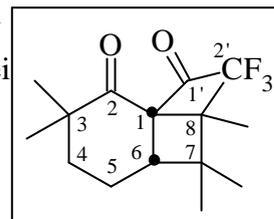


Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) zeigt das Signal eines Carbonylkohlenstoffatoms bei 203.6 ppm. Die Signale der Kohlenstoffatome in α - und β -Stellung zu den Fluoratomen verlieren aufgrund der Kopplung mit den Fluoratomen an Intensität. Das Signal des Kohlenstoffatoms der Trifluormethylgruppe konnte nicht lokalisiert werden. Dagegen konnte mit Hilfe des HMBC-Spektrums das Signal bei 142 ppm dem Kohlenstoffatom C-1 zugeordnet werden.

Die Kopplungskonstante mit den Fluoratomen beträgt 26.3 Hz. Weitere charakteristische Signale dieser Struktur liegen bei 119 und 83 ppm, sie entsprechen den Kohlenstoffatomen C-8a bzw. C-3.

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekül-Ionenpeak mit $m/z = 304$ die Abspaltung von Tetramethylethen ($m/z = 84$).

Bei dem cis-verknüpften Bicyclooctanon **34** ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das charakteristische Signal des Wasserstoffatoms am Brückenkopf bei 3.4 ppm zu erkennen. Das Signal spaltet zu einem dd-System auf und die vicinalen Kopplungskonstanten betragen 3.5 und 4.1 Hz. Die diastereotopen Methylenwasserstoffatome am C-5 erscheinen bei 1.70

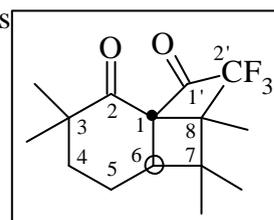


und 1.34 ppm als Multipletts. Die Wasserstoffatome am C-4 haben ebenfalls verschiedene chemische Verschiebungen und liegen als Multipletts jeweils bei 1.70 und 1.34. Die Signale der Methylgruppen erscheinen bei 1.27, 1.13, 0.91, 0.9, 0.76 und 0.63 ppm.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) konnten nicht alle Signale des Bicyclooctanons **35** lokalisiert werden. Mit Hilfe eines HMBC-Spektrums wird das Signal bei 207 ppm dem Carbonylkohlenstoffatom zugeordnet. Die Signale der beiden Brückenkopf-Kohlenstoffatome am C-1 und C-6 liegen bei 69 bzw. 44.0 ppm, wobei das Signal bei 69 ppm nur im HMBC-Spektrum zu erkennen ist. Bei 42.2 und 54.1 ppm liegen die Signale der Kohlenstoffatome C-8 und C-7. Die Methylenkohlenstoffatome zeigen zwei Signale bei 17.2 (C-5) und 37.1 (C-4) ppm. Die Signale der Kohlenstoffatome C-1' und C-2' sind im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht zu erkennen. Aus diesem Grund konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob die Verbindung **35** in der Keto- oder Hydrat-Form vorlag.

Das Massenspektrum zeigt das Signal des Molekül-Ionenpeaks mit $m/z = 304$ und den Verlust von Tetramethylethylen ($m/z = 84$).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) von Verbindung **35** zeigt das Signal des Wasserstoffatoms am Brückenkopf bei 1.62 ppm. Das Signal ist zu einem dd-System aufgespalten und die vicinalen Kopplungskonstanten betragen 12.7 und 3.8 Hz. Die Methylenwasserstoffatome am C-5 erscheinen bei 1.70 und 1.18 ppm. Das zu tieferem Feld verschobene



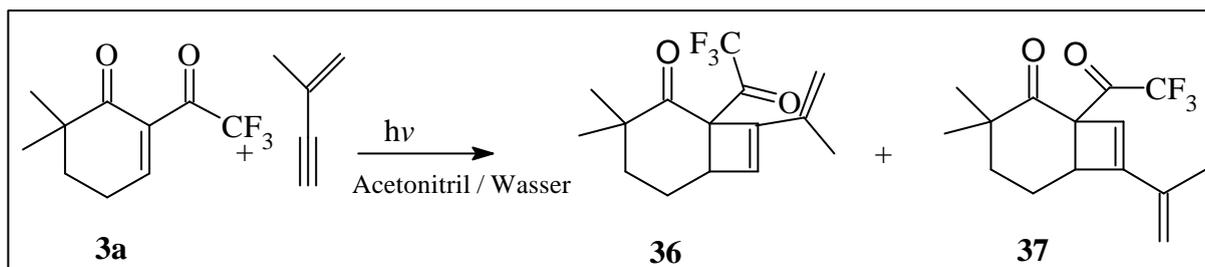
Signal spaltet zu einem dddd-System auf und wird dem Wasserstoffatom H-5ax zugeordnet. Die vicinalen Kopplungskonstanten mit H-6, H-4ax und H-4äq betragen 12.7, 12.8 und 3.4 Hz. Die geminale Kopplungskonstante beträgt 12.7 Hz. Die Signale der Wasserstoffatome am C-4 sind bei 1.48 und 1.30 ppm zu erkennen, jeweils als ein ddd-System. Beide haben eine geminale Kopplungskonstante von 13.4 ppm. Für das Signal des Wasserstoffatoms H-4ax betragen die vicinalen Kopplungskonstanten 12.8 und 3.6 Hz. Das H-4äq hat dagegen zwei kleine Kopplungskonstanten mit 3.4 und 3.2 Hz. Die Signale der Methylgruppen liegen bei 1.16, 1.19, 1.10, 0.99, 0.97 und 0.58 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6) ist nur das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms C-2 bei 203.0 ppm zu erkennen. Für das Kohlenstoffatom C-1' konnte kein Signal lokalisiert werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Trifluoracetylgruppe als hydratisierter Form vorliegt. Wiederum spricht das zu tieferem Feld verschobene Signal des Kohlenstoffatoms C-2' (124.5 ppm) für eine Carbonylgruppe in der benachbarten Position. Das Signal des Kohlenstoffatoms am Brückenkopf liegt im Vergleich zu einer cis-verknüpften Struktur bei tieferem Feld (51 ppm).

Das Massenspektrum zeigt den Molekül-Ionenpeak mit $m/z=304$. Ferner weist das Spektrum auch hier auf den Verlust von Tetramethylethylen ($m/z=84$) hin.

Bestrahlung von Verbindung 3a in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in :

Die Bestrahlung von 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon^[25] (**3a**) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in bei $\lambda > 340$ nm führt sowohl in Benzen als auch in Acetonitril und Acetonitril / Wasser zu den Cyclobutenen **36** und **37**. Die Reaktionsgeschwindigkeit war in allen verwendeten Lösungsmitteln vergleichbar. Das Produkt-Verhältnis beider Photoprodukte dagegen variierte stark in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel. Bei der Bestrahlung in Benzen und Acetonitril bildeten sich die Verbindungen **36** und **37** im Verhältnis 2:1. In Acetonitril / Wasser führte die Bestrahlung zu einer 1 : 1 Mischung beider Produkte. Darüber hinaus wurde in Acetonitril / Wasser eine geringere Bildung von Folgeprodukten beobachtet.



Schema 41: Addition von 2-Methylbut-1-en-3-in an das 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon

Der Mechanismus dieser [2+2]-Cycloaddition verläuft analog der Reaktion von Verbindung **2a** mit 2-Methylbut-1-en (Schema 39). Die Bestrahlung von Verbindung **3a** findet jedoch in Acetonitril / Wasser statt. Es wird demzufolge angenommen, daß sowohl das Photoedukt als auch die entstandenen Produkte **36** und **37** in ihrer Hydrat-Form vorliegen. Die Cyclobutene wurden säulenchromatographisch isoliert und anhand ihrer NMR-Daten anschließend charakterisiert.

Spektroskopische Daten der Verbindungen **36** und **37** :

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **36** und **37** sind drei sp^2 -hybridisierte Wasserstoffatome zu erkennen. Zwischen 5.8 und 5.6 ppm erscheint bei beiden Verbindungen das Signal des Wasserstoffatoms am Cyclobutenring. Wie in der *Tabelle 11* zu sehen ist, unterscheiden sich beide Strukturen durch die chemische Verschiebungen der beiden Vinylwasserstoffatome. Bei Verbindung **36** kommt es aufgrund der Wechselwirkung eines vinylicischen Wasserstoffatoms mit dem Sauerstoffatom der Trifluoracetylgruppe zu chemischen Verschiebungen, die weit auseinander liegen und zwar bei 5.40 und 4.90 ppm. Bei dem Cyclobuten **36** dagegen liegen die chemischen Verschiebungen für beide Alkenyl-Wasserstoffatome mit 4.90 und 4.80 ppm dicht beieinander. Das Signal der Methylgruppe am Ethenylrest erscheint bei Verbindung **36** bei 1.70 ppm und bei Verbindung **37** bei 1.58 ppm. Die Signale des Wasserstoffatoms am Brückenkopf liegen in beiden Verbindungen zwischen 3.00 und 3.47 ppm als Singulets vor. Die diastereotopen Methylenwasserstoffatome spalten in beiden Verbindungen in dem Bereich von 1.2 bis 1.7 ppm jeweils zu einem Multipllett auf.

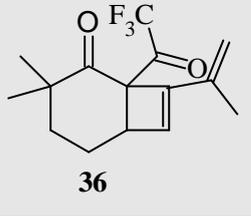
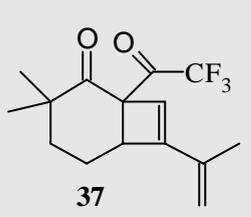
¹ H-NMR (C ₆ D ₆)	H-6	H-7	H-8	Vinylische Wasserstoffatome	
 <p>36</p>	3.00	5.60	---	4.90	5.40
 <p>37</p>	3.47	---	5.80	4.90	4.80

Tabelle 11: ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **36** und **37**

Die ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **36** und **37** zeigen ein ähnliches Muster wie bei den Cyclobutenen **31** und **32**. Bei beiden Verbindungen **36** und **37** ist ausschließlich der Carbonylkohlenstoff am Ring zu erkennen bei 212.4 und 211.1 ppm. Die Signale der Kohlenstoffatome C-1' und C-2' konnten aufgrund der Kopplungskonstante mit den Fluoratomen nicht erkannt werden. Das HMBC zeigt für Verbindung **36** eine *long range* Kopplung des Wasserstoffatoms H-3 mit einem Kohlenstoffatom, vermutlich das C-1', bei 90 ppm. Das würde der Hydrat-Form des Produkts entsprechen. Für Verbindung **37** wird weder im Bereich von 90 ppm (Kohlenstoffatom C-1' der Hydrat-Form) noch bei 180 (Kohlenstoffatom C-1' der Keto-Form) eine Kopplung mit dem Wasserstoff H3 beobachtet. Es kann dementsprechend nicht festgestellt werden, ob die Verbindung **37** als Keto- oder Hydrat-Form vorliegt. Bei Verbindungen **36** und **37** liegen die Signale der sp²-hybridisierten tertiären Kohlenstoffatome C-7 bzw. C-8 bei 133.6 und 123.7 ppm. Das vinylische Kohlenstoffatom zeigt bei beiden Verbindungen ein Signal bei 117.9 bzw. 117.1 ppm. Bei Verbindung **36** und **37** sind zwei weitere Signale bei 144.3/135.6 und 154.2/137.0 zu erkennen, die charakteristisch für sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome sind. Allerdings konnten sie nicht zugeordnet werden.

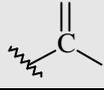
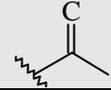
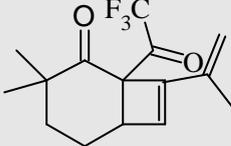
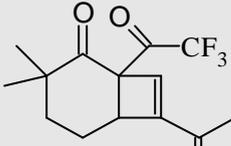
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6)	C-7	C-8		
 36	133.6	144.3	135.6	117.9
 37	154.2	123.7	137.0	117.1

Tabelle 12: $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Verbindungen **36** und **37**

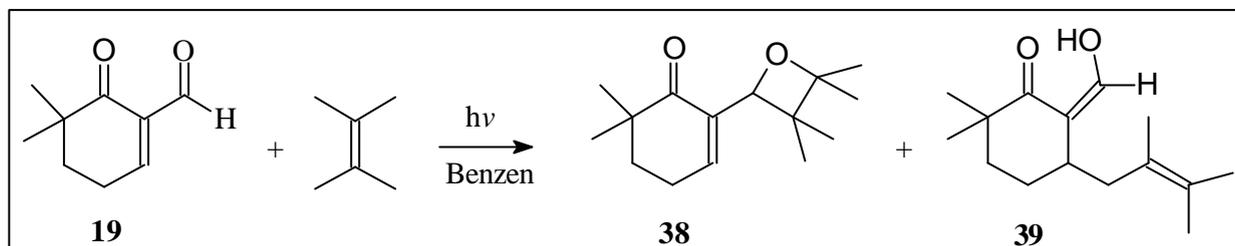
Die Massenspektren beider Verbindungen zeigen neben dem erwarteten Molekül-Ionenpeak mit $m/z = 286$ den Verlust der Trifluoracetylgruppe ($m/z = 189$).

3.4 Photochemische Untersuchungen von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**19**)

Bestrahlung von Verbindung **19** in Benzen in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en

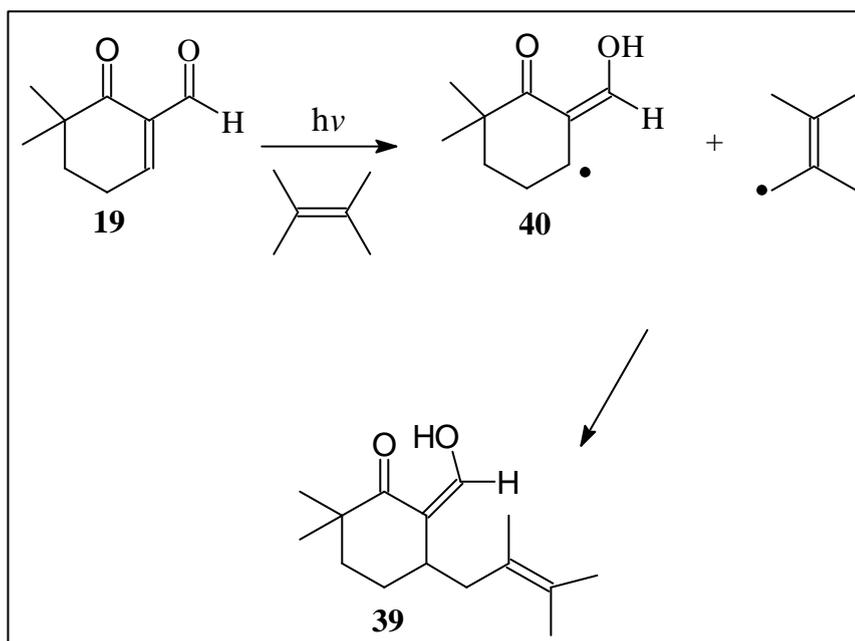
Die Bestrahlung von Verbindung **19** in Benzen in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en bei $\lambda > 340$ nm führt zu sechs neuen Produkten **P1-P6** im Verhältnis 1: 1.3 : 6 : 7.3 : 1.6 : 1.2 (nach Retentionszeit im GC angeordnet). Die massenspektrometrische Untersuchung zeigte, dass es sich bei allen Verbindungen um 1:1-Addukte handelte. Allerdings konnten nur die Hauptprodukte **P3** und **P4** säulenchromatographisch isoliert und vollständig als Verbindungen **38** und **39** charakterisiert werden. Während die Bestrahlungen der Verbindungen **2a** und **3a** in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en vergleichbare Ergebnisse ergaben, zeigte das Formyl-Analogon **19** ein anderes photochemisches Verhalten. Die Bildung des Oxetans **38** und die reduktive Addition von 2,3-Dimethylbut-2-en in β -Stellung des Enons sind ein Zeichen dafür, dass das angeregte Cyclohex-2-enon **19** leichter reduziert wird als die Verbindungen **2a** und **3a**. Auch sterische Effekte haben hier eine dirigierende Wirkung auf die Regioselektivität der [2+2]-Cycloadditionsreaktion. So wird bei den 2-

Acylcyclohex-2-enonen **2a-3a** das 2,3-Dimethylbut-2-en an die C-C-Doppelbindung des Enons addiert. Dagegen kommt es beim 2-Formylcyclohex-2-enon **19** zu einer [2+2]-Cycloaddition an der Carbonylgruppe des Formylrestes.



Schema 42: Bestrahlung von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**19**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en

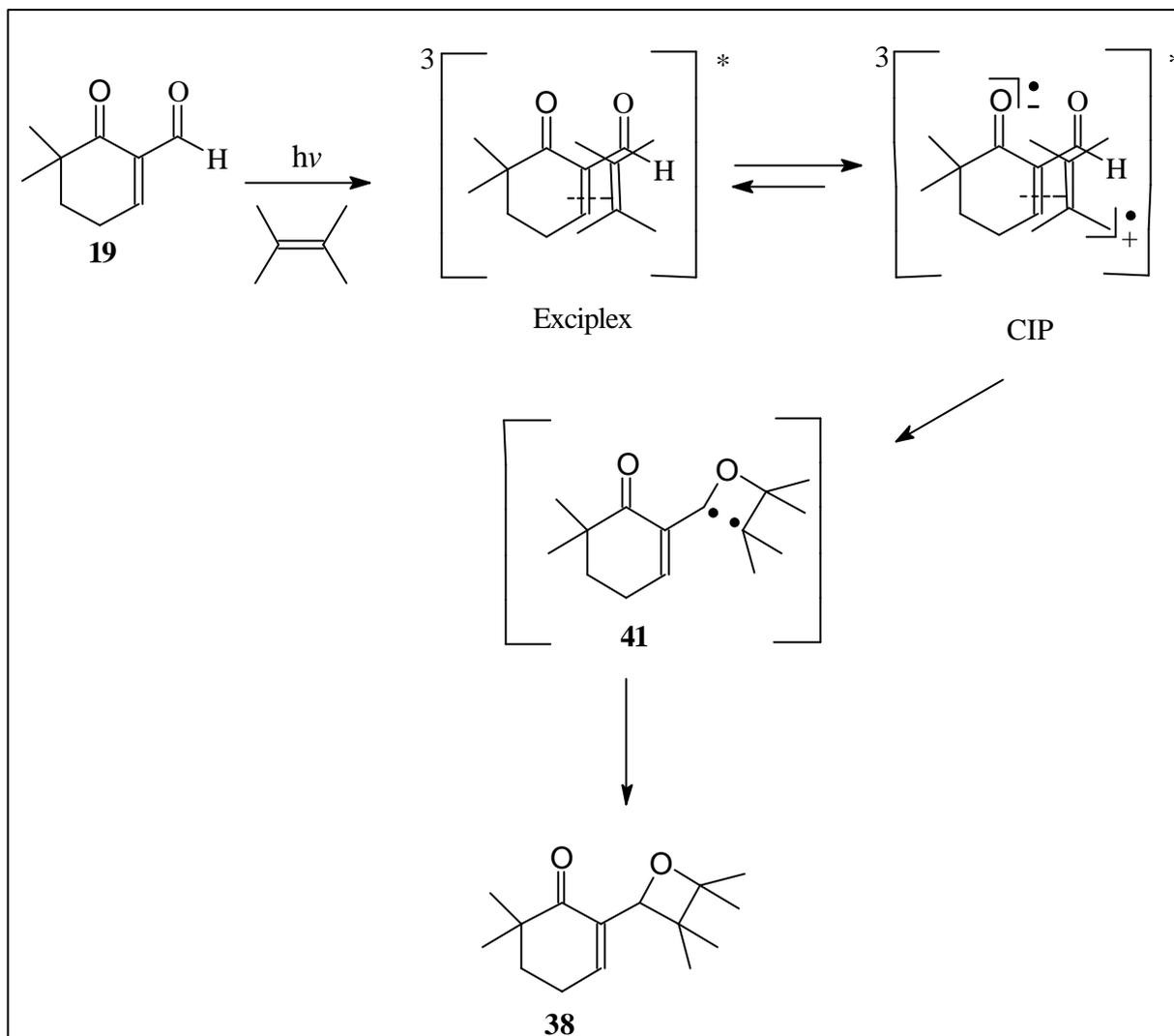
Für die Bildung von Verbindung **39** wird folgender Mechanismus postuliert. Das Enon **19** wird angeregt und abstrahiert ein Wasserstoffatom vom 2,3-Dimethylbut-2-en. Das entstandene Radikal **40** kombiniert anschließend mit dem allylischen Radikal zum Aldehyd **39**.



Schema 43: Postulierter Mechanismus für die Addition von 2,3-Dimethylbut-2-en an Verbindung **19**

Der Mechanismus zur Bildung des Oxetans **38** verläuft über einen polaren Exciplex. Nach der Lichtanregung bildet das Enon **19** einen Exciplex mit dem Alken. Dieser Komplex kann, aufgrund der unterschiedlichen Redoxpotentiale beider Verbindungen, stark polarisiert werden und zu einem Kontaktionenpaar (CIP)^[34] führen. Während Cyclobutane aus dem

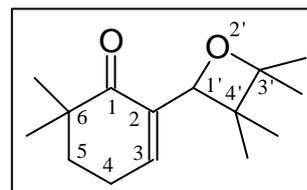
Exciplex gebildet werden, entstehen Oxetane bevorzugt aus dem CIP^[35]. So entstehen aus der CIP-Zwischenstufe das 1,4-Diradikal **41**, das nach Spinumkehr zum Oxetan cyclisiert.



Schema 44: Reaktionsmechanismus zur Bildung von Oxetanen **38**

Spektroskopische Daten der Verbindungen **38** und **39** :

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) des Oxetans **38** zeigt das charakteristische Signal eines Wasserstoffatoms an einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom bei 6.81 ppm. Das Signal spaltet zu einem ddd-System. Die vicinalen Kopplungs-Konstanten mit den diastereotopen Wasserstoffatomen H-4 sind



zufällig gleich und betragen 3.94 Hz. Darüber hinaus ist eine allylische Kopplungskonstante mit dem Wasserstoffatom H-1' von 1.58 Hz zu erkennen. Bei 5.25 ppm spaltet das Signal des Wasserstoffatoms H-1' zu einem Multiplett auf. Die Signale der Methylenwasserstoffatome H-4 erscheinen bei 1.82 und 1.74 ppm als Multipletts. Bei 1.28 ppm liegt ein Triplet mit einer Kopplungskonstante von 5.64 Hz, das den Wasserstoffatomen H-5 zugeordnet wird.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6) erscheint das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms bei 204 ppm. Bei 137.9 und 142.7 ppm liegen die Signale der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome C-2 bzw. C-3. Die Signale der beiden Kohlenstoffatome in α -Position zum Sauerstoff sind in dem Bereich von 83.5 bis 85.1 ppm zu erkennen. Die Signale der Methylenkohlenstoffatome C-4 und C-5 liegen bei 23.2 bzw. 36.9 ppm vor.

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekül-Ionenpeak mit $m/z = 236$ die Abspaltung von Propan-2-on ($m/z = 178$), gefolgt von dem Verlust einer Methylgruppe ($m/z = 163$).

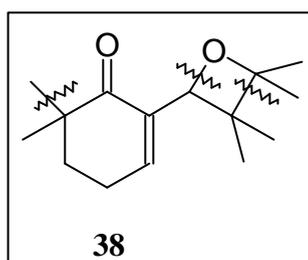
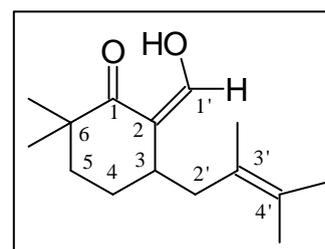


Abbildung 17: Fragmentierungsmuster des Oxetans **38**

Im ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) der Verbindung **39** ist das typische Signal eines Enolwasserstoffatoms bei 15.61 ppm zu erkennen. Das Signal spaltet zu einem Dublett auf. Das Wasserstoffatom am C-1', dessen Signal bei 8.48 ppm erscheint, koppelt mit dem Enolwasserstoffatom. Die Kopplungskonstante beträgt 2.5 Hz.



Das Signal des Wasserstoffatoms am Brückenkopf liegt bei 2.3 ppm als Multiplett vor. Die beiden diastereotopen Methylenwasserstoffatome am C-2 bei 2.07 und 1.85 ppm spalten jeweils zu einem Dublett eines Dubletts auf. Die Kopplungskonstante mit dem Wasserstoff H-3 beträgt 8.5 bzw. 7.2 Hz. Die geminale Kopplungskonstante beträgt 13.4 Hz. Für die diastereotopen Wasserstoffatome H-4 sind zwei Multipletts bei 1.51 und 1.25 ppm zu erkennen. Die Methylenwasserstoffatome H-5 bei 1.52 und 1.16 ppm spalten ebenfalls zu zwei Multipletts auf.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die charakteristischen Signale der Carbonylkohlenstoffatome C-1 und C-1' bei 188.9 und 190.3 ppm. Bei 127.3 und 125.7 ppm erscheinen die Signale der Kohlenstoffatome C-3' und C-4'. Das Signal bei 111.2 ppm wird dem Kohlenstoffatom C-2 zugeordnet. Bei 41.8, 33.7 und 24.5 ppm liegen die Signale der Methylenkohlenstoffatome, wobei das Signal bei tieferem Feld dem allylischen Kohlenstoffatom C-2' zugeordnet wird. Das Signal des Kohlenstoffatoms am Brückenkopf liegt bei 32.3 ppm.

Das Massenspektrum zeigt neben dem erwarteten Molekül-Ionenpeak mit $m/z = 236$, die Abspaltung von 2,3-Dimethylbut-2-enylradikal ($m/z = 83$), die zum Basispeak von $m/z = 153$ führt.

Die Massenspektren der bleibenden Nebenprodukte **P1** und **P2** zeigen keinen Molekül-Ionenpeak. Dagegen findet die Abspaltung von Kohlenmonoxid statt mit $m/z = 126$. Der Basispeak liegt bei $m/z = 83$.

Die beiden Produkte mit größeren Retentionszeiten **P5** und **P6** zeigen dagegen den Molekül-Ionenpeak ($m/z = 236$) und einen Basispeak mit $m/z = 84$.

Bestrahlung von Verbindung 19 in Benzen in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in

Die Bestrahlung von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**19**) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in bei $\lambda > 340$ nm führt hauptsächlich zum gesättigten 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohexanon (**14**). Die gaschromatographische Verfolgung der Reaktion zeigte außerdem die Bildung von sechs neuen Produkten im Verhältnis 2 : 2 : 2 : 2.7 : 1 : 1. Die entstandenen Verbindungen konnten nicht isoliert werden.

In den Massenspektren wurde bei allen Verbindungen kein Molekül-Ionenpeak beobachtet sondern die Abspaltung von Kohlenmonoxid mit $m/z = 190$.

C. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone **1a-3a** und die 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enone **1b-3b** erstmalig dargestellt.

Als Edukte wurden 2,2-Dimethylcyclohexanon (**4a**) bzw. 2,2,4,4-Tetramethylcyclohexanon (**4b**) eingesetzt. Über eine Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid und anschließender Acylierung mit Pivaloylcyanid bzw. Acetylcyanid wurden die 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohexanone **5a-6a** und 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanone **5b-6b** erhalten. Verbindungen **7a-7b** wurden ausgehend von **4a** bzw. **4b** mit Hilfe von Natriummethanolat und Trifluoressigsäureethylester erhalten.

Unter Anwendung einer Bromierung-Dehydrobromierungssequenz wurden **5a** und **5b** in die 2-Pivaloylcyclohex-2-enone **1a** bzw. **1b** überführt. Die 2-Acylcyclohexanone **6a-6b**, **7a-7b** wurden mit Phenylselenylbromid umgesetzt und die Selenide anschließend mittels Wasserstoffperoxid oxidiert. Die dabei entstandenen Alkylarylselenoxide reagierten unter Eliminierung von Phenylselenensäure zu den 2-Acylcyclohex-2-enonen **2-3**.

Die 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone **2a-3a** liegen im Gleichgewicht mit den jeweiligen Dienolen **20a-21a** vor. Die Gleichgewichtseinstellung verläuft jedoch unter neutralen Bedingungen sehr langsam, so dass Verbindungen **2a-3a** photochemisch untersucht werden konnten. In saurem Milieu wird die Einstellung des Gleichgewichts beschleunigt. So wurden bei den Proben, die über Molsieb getrocknet wurden, Gemische mit einem Keto- / Enol-Tautomerungsverhältnis von 1:2 gebildet.

Im Gegensatz dazu wird beim 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon (**1a**) keine Tautomerisierung beobachtet.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit lag in der Untersuchung des Epoxidierungsverhaltens der 2-Acylcyclohexenone **1a**, **2a** und **2b**. Die Epoxidierung der Acetylcyclohexenone **2a** und **2b** erfolgte mit Hilfe von Wasserstoffperoxid (10 Äquivalenten) in Acetonitril und führte zu den Oxiranen **23a** bzw. **23b**. Allerdings reagierte die tetramethylsubstituierte Verbindung **2b** unter den gleichen Bedingungen deutlich langsamer als **2a**. Das 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon (**1a**) wird mit Natronlauge und Wasserstoffperoxid in Methanol in das Epoxid **22a** umgewandelt.

Die 2-Trifluoracetylcyclohex-2-enone **3a** und **3b** liegen bei Raumtemperatur in einem Gleichgewicht mit den Hydraten **24a** bzw. **24b** vor. Wird die Temperatur erhöht, verschiebt sich das Gleichgewicht zur Seite der Keto-Verbindungen **3a** und **3b**. In Anwesenheit von Wasser werden ausschließlich die Verbindungen **24a** und **24b** beobachtet. Erwartungsgemäß reagieren die 2-Trifluoracetylcyclohex-2-enone **3a** und **3b** mit Methanol zu den Halbacetalen **25a** bzw. **25b**.

Die 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enone **1b-3b** wurden als Modellsubstanzen für die photochemischen Untersuchungen in Gegenwart von Olefinen getestet, da die Alkylgruppen in α -Stellung zu der Carbonylgruppe bzw. in allylischer Position jedwede Tautomerisierung im Molekül verhindern. Allerdings wird aufgrund der sterischen Effekte eine nur sehr geringe Umsatzgeschwindigkeit bei der Bestrahlung der Verbindungen **1b-3b** in Gegenwart von Alkenen beobachtet.

Bei den Bestrahlungen von 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon (**1a**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en bzw. 2-Methylbut-1-en-3-in wurde keine Bildung von Photoprodukten beobachtet. Dagegen reagierte Verbindung **1a** bei der Bestrahlung in 2-Propanol mit dem Lösungsmittel zum 3-(1,1-Dimethylethyl)-1,1,5,5-tetramethyl-1,6,7,7a-tetrahydrobenzo[c]-furan-4(5H)-on (**25**). Der Mechanismus dieser Reaktion beinhaltet eine reduktive Addition eines 2-Propanol-Moleküls in β -Position zu der Carbonylgruppe des Enonsystems, gefolgt von einer Cyclisierung und nachfolgender Wasser-Eliminierung.

Ein ähnliches Verhalten bei der Bestrahlung in 2-Propanol zeigte das 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**2a**). Dabei entstand das 1,1,3,5,5-Pentamethyl-1,6,7,7a-tetrahydrobenzo[c]furan-4(5H)-on (**26**).

Bei Bestrahlung von Verbindung **2a** in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en wurden das Cyclobutan **27** und das [4+2]-Cycloaddukt **28** erhalten. Als gemeinsame Zwischenstufe kann das Biradikal **30** angenommen werden. Dieses kann eine 1,4-Cyclisierung zu dem Cyclobutan **27** oder eine 1,6-Cyclisierung zu **28** eingehen. Darüber hinaus reagierte Verbindung **27** zum Aldehyd **29** weiter. Das Entstehen des Aldehyds **29** wird durch eine lichtinduzierte homolytische Spaltung in α -Position zur Carbonylgruppe, gefolgt von einer Wasserstoffübertragung, erklärt.

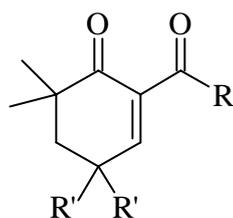
Die Bestrahlung von 2-Acylcyclohex-2-enon **2a** in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in führt zu den Verbindungen **31** und **32**. Dabei reagiert die Dreifachbindung des Enins mit der Doppelbindung des Enons in einer [2+2]-Photocycloaddition.

Bei der Bestrahlung von 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**3a**) in 2-Propanol entstehen vier Produkte in etwa gleichen Mengen. Die Auswertung der Massenspektren läßt den Schluss zu, dass bei der Reaktion sowohl thermische Produkte (Halbacetale) als auch photochemische Additionsaddukte entstehen.

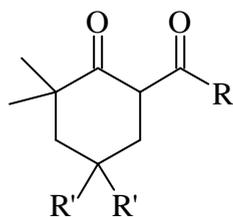
Die Bestrahlung von Verbindung **3a** in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en führte zur Bildung des Hexahydrobenzopiranons **33** und der cis/trans-verknüpften Bicyclooctanone **34** und **35**. Das cis-Cyclobutanaddukt **34** reagiert unter Licht-Anregung weiter zu dem Aldehyd **36**.

Die Bestrahlung von 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**3a**) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in in wässrigen Acetonitril ergab die Cyclobutene **37** und **38**.

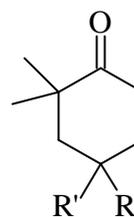
Vergleichend wurde die photochemische Reaktivität von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**19**) untersucht. Die Bestrahlung in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en führte zur Bildung von sechs Produkten im Verhältnis 1: 1.3 : 6 : 7.3 : 1.6 : 1.2. Isoliert und charakterisiert werden konnten nur die beiden Hauptprodukte, das Oxetan **39** und das Additionsprodukt **40**.



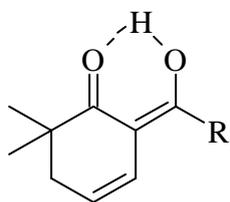
- $R = \textit{t}\text{Bu}, R' = \text{H}$ **1a**
 $R = \textit{t}\text{Bu}, R' = \text{CH}_3$ **1b**
 $R = \text{CH}_3, R' = \text{H}$ **2a**
 $R = \text{CH}_3, R' = \text{CH}_3$ **2b**
 $R = \text{CF}_3, R' = \text{H}$ **3a**
 $R = \text{CF}_3, R' = \text{CH}_3$ **3b**
 $R = \text{H}, R' = \text{H}$ **19**



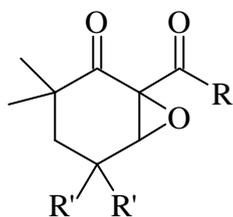
- $R = \textit{t}\text{Bu}, R' = \text{H}$ **5a**
 $R = \textit{t}\text{Bu}, R' = \text{CH}_3$ **5b**
 $R = \text{CH}_3, R' = \text{H}$ **6a**
 $R = \text{CH}_3, R' = \text{CH}_3$ **6b**
 $R = \text{CF}_3, R' = \text{H}$ **7a**
 $R = \text{CF}_3, R' = \text{CH}_3$ **7b**
 $R = \text{H}, R' = \text{H}$ **14**



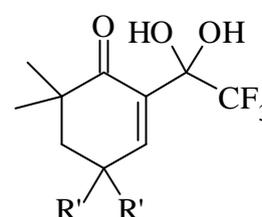
- $R' = \text{H}$ **4a**
 $R' = \text{CH}_3$ **4b**



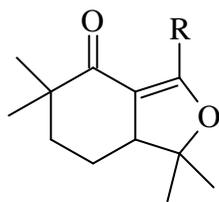
- $R = \text{CH}_3$ **20a**
 $R = \text{CF}_3$ **21a**



- $R = \textit{t}\text{Bu}, R' = \text{H}$ **22a**
 $R = \text{CH}_3, R' = \text{H}$ **23a**
 $R = \text{CH}_3, R' = \text{CH}_3$ **23b**

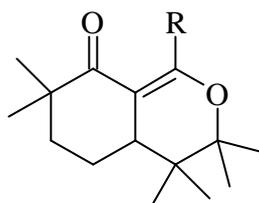
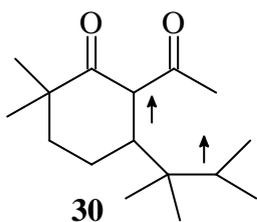


- $R' = \text{H}$ **24a**
 $R' = \text{CH}_3$ **24b**



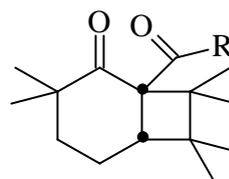
R= *t*Bu **25**

R= CH₃ **26**



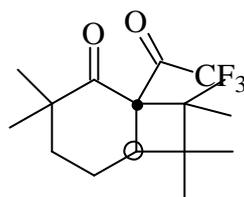
R= CH₃ **28**

R= CF₃ **33**

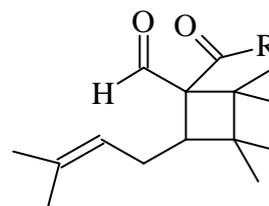


R= CH₃ **27**

R= CF₃ **34**

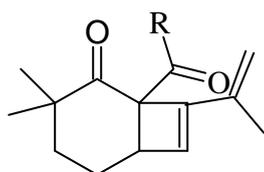


35



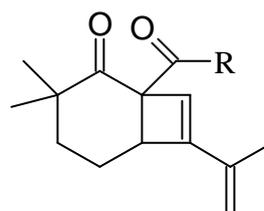
R= CH₃ **29**

R= CF₃ **36**



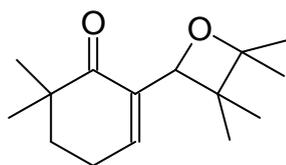
R= CH₃ **31**

R= CF₃ **37**

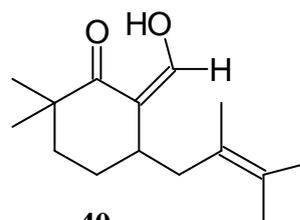


R= CH₃ **32**

R= CF₃ **38**



39



40

D. Abstract

Within the scope of this work 2-acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enones **1a-3a** and 2-acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enones **1b-3b** were newly prepared.

Starting from 2,2-dimethylcyclohexanone (**4a**) or 2,2,4,4-tetramethylcyclohexanone (**4b**) compounds **1a-3a** and **1b-3b** were synthesized in three reaction steps, respectively.

Deprotonation of **4a-4b** in the presence of lithium diethyl amide (LDA) and subsequent acylation with pivaloyl cyanide/acetyl cyanide affords 2-acyl-6,6-dimethylcyclohexanones **5a-6a** and 2-acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanones **5b-6b**. Treatment of **4a-4b** with NaOMe and ethyl trifluoroacetate leads to compounds **7a-7b**, respectively.

2-Pivaloylcyclohex-2-enones **1a** and **1b** are obtained in a bromination/dehydrobromination sequence from **5a** and **5b**, respectively. 2-Acylcyclohexanones **6a-6b**, **7a-7b** are converted into phenyl selenides and subsequently oxidized. The resulting selenoxides afford 2-acylcyclohex-2-enones **2-3** by elimination of benzeneselenenic acid.

Compounds **2a** and **3a** isomerize to their dienolic tautomers **20a** and **21a**, respectively. Under neutral conditions the equilibrium is reached very slowly so that the photochemistry of **2a** and **3a** can be investigated. In the presence of acid the equilibrium is reached much faster. Solutions, dried with molecular sieves lead to 1:2 mixtures of keto and enol forms.

In contrast, no enolization of compound **1a** is observed.

Moreover behaviour of 2-acylcyclohex-2-enones **1a**, **2a** and **2b** towards epoxidation was investigated. The reaction of compounds **2a** and **2b** with H₂O₂ (10 equiv.) in MeCN yields oxiranes **23a** and **23b**, respectively. Compound **2a** however reacts much slower under the same conditions. On treatment with NaOH and H₂O₂ in methanol, **1a** affords epoxide **22a**.

At room temperature 2-trifluoroacetylcyclohex-2-enones **3a** and **3b** are in equilibrium with their hydrates **24a** and **24b**, respectively. By increasing the temperature the equilibrium is shifted to the side of the keto compounds **3a** and **3b**. In the presence of water only the hydrates **24a** and **24b** are observed. As expected, 2-trifluoroacetylcyclohex-2-enones **3a** and **3b** in the presence of methanol give hemiacetals **25a** and **25b**, respectively.

The 2-acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enones **1b-3b** were selected as model substances for the photochemical investigations in the presence of alkenes because alkyl groups in allylic position or in α -position to the carbonyl groups prevent any enolization. Due to steric effects however a very low rate of conversion is observed on irradiation of compounds **1b-3b** in presence of alkenes.

On irradiation of 6,6-dimethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enone (**1a**) no reaction is observed in the presence of 2,3-dimethylbut-2-ene and 2-methylbut-1-en-3-yne, respectively. Nevertheless compound **1a** reacts on irradiation with propan-2-ol to 3-(1,1-dimethylethyl)-1,1,5,5-tetramethyl-1,6,7,7a-tetrahydrobenzo[*c*]-furan-4(5*H*)-one (**25**). The mechanism of formation of **25** involves a reductive addition of a solvent molecule to the β -C-atom of the enone, followed by cyclization and elimination of water.

2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone (**2a**) shows a similar behaviour on irradiation in propan-2-ol. In this case 1,1,3,5,5-pentamethyl-1,6,7,7a-tetrahydro-benzo[*c*]furan-4(5*H*)-one (**26**) is formed.

Irradiation of compound **2a** in the presence of 2,3-dimethylbut-2-ene affords cyclobutane **27** and [4+2]-cycloadduct **28**. The proposed mechanism involves the formation of biradical **30**, followed by 1,4-cyclization to cyclobutane **27** or 1,6-cyclization to **28**. Moreover compound **27** yields aldehyde **29** via light induced α -cleavage and subsequent hydrogen shift.

Compounds **31** and **32** are obtained on irradiation of 2-acetylcyclohex-2-enone **2a** in the presence of 2-methylbut-1-en-2-yne. The formation of these products is explained by a [2+2] cycloaddition involving the triple bond of the enyne and the double bond of the enone.

Irradiation of 2-trifluoroacetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone (**3a**) in 2-propanol affords four products in a 1.7 : 1 : 2.2 : 1 ratio. Analysis of the mass spectra shows the formation of thermal products (hemiacetals) and photochemical cycloadducts.

The light induced reaction of **3a** in the presence of 2,3-dimethylbut-2-ene gives hexahydrobenzopiranone **33**, as well as the *cis*- and *trans*-fused bicyclooctanones **34** and **35**. Compound **34**, once formed, can undergo consecutive photolysis to aldehyde **36**.

On irradiation of 2-trifluoroacetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone (**3a**) in the presence of 2-methylbut-1-en-3-yne in a mixture of acetonitrile and water as solvent, cyclobutenes **37** and **38** are obtained.

Furthermore, the photochemical behaviour of 2-formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone (**19**) was investigated. Irradiation of **19** in the presence of 2,3-dimethylbut-2-ene affords six products in a 1: 1.3 : 6 : 7.3 : 1.6 : 1.2 ratio. Only the two main products, oxetane **39** and adduct **40**, were isolated and fully characterized.

Experimenteller Teil:

1. Allgemeine Methoden:

¹H-NMR-Spektren: 400 MHz, WM 400 (Bruker)

500 MHz, DRX 500 (Bruker)

¹³C-NMR-Spektren: 100.63 MHz, WM 400 (Bruker)

125.77 MHz, DRX 500 (Bruker)

Alle chemischen Verschiebungen werden in δ -Einheiten

angegeben und beziehen sich auf $\delta = 0.00$ ppm für

Tetramethylsilan, $\delta = 7.24 / 77.0$ ppm für Chloroform oder $\delta = 7.2 / 128.0$ ppm für Benzen.

Für die Multiplizität der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett) und m (Multipllett). Die Einheit für die Kopplungskonstanten J ist Hz.

Für *Heteronuclear multiple bond correlation* wird die Abkürzung **HMBC** verwendet.

IR-Spektren: 1720 X (Perkin Elmer)

Alle Absorptionen sind in cm^{-1} angegeben.

UV-Spektren: PE Lambda 20 (Perkin Elmer)

Einheit des Extinktionskoeffizienten ϵ : [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

Wellenlänge λ : 500-190 nm

Massenspektren (GC/MS): 311 A, 70 eV (Varian MAT) gekoppelt mit

Gaschromatograph Fraktovap 2101 (Carlo Erba)

: 25 m Quarzglas kapillare, belegt mit SE 54

Massenspektren (CI): 250 J (VG Instruments)

Reaktandgas: Ammoniak

Gaschromatographie (GC): PE 8420 und PE 8600 (Perkin Elmer): FID, 30 m

Quarzglaskapillare, belegt mit SE 30, Trägergas: He, Integrator:
C-R6A und C-R3A (Shimadzu)

Temperaturprogramm: von 100 °C bis 220 °C bei 10 °C /
Minute

Dünnschichtchromatographie:

Polygram SIL G/UV 254 (Macherey-Nagel, Düren)

Säulenchromatographie: Kieselgel 60, 40-63 mesh (Merck)

Schmelzpunkte: Electrothermal Melting Point Apparatus, Schmelzpunktangaben
sind unkorrigiert

Photolysen:

a) Rayonet RPR 100 Photochemical Reaktor
(the Southern N.E. Ultraviolet Co.)

Lampen : $\lambda_{\max} \sim 350 \text{ nm}$

$\lambda_{\max} \sim 300 \text{ nm}$

$\lambda_{\max} \sim 254 \text{ nm}$

b) Tauchschtapparat mit Quecksilberdampf-
hochdrucklampe 250 Watt

Lösungsmittel: Uvasol Qualität (Merck)

Filterlösung: $\text{PbNO}_3 / \text{NaBr}$ ($\lambda > 340 \text{ nm}$)

Trocknung der verwendeten Lösungsmittel:

Tetrachlorkohlenstoff und Acetonitril werden über Phosphor-
pentoxid destilliert.

Diethylether und Tetrahydrofuran werden über Natrium und
Benzophenon destilliert.

2. Darstellung der Photoedukte

2.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

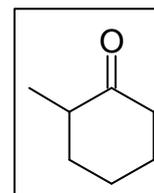
2.1.1 Darstellung von 2,2-Dimethylcyclohexanon (4a)

Darstellung von 2-Methylcyclohexanon (8)

Zu einer Lösung aus 2-Methylcyclohexanol (10 g, 0.087 mol) in 150 ml Aceton wird langsam Jones-Reagenz (40 ml Wasser, 23 ml Konz. Schwefelsäure und 26.7 g Cr₂O₃ werden mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt) zugetropft bis sich eine braune Farbe bildet, die mehrere Minuten bestehen bleibt. Zur Aufarbeitung wird der Überschuß an Jones-Reagenz mit Isopropanol versetzt und die Lösung mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat vorsichtig vom Lösungsmittel befreit. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen.

Ausbeute: 8.7 g; 0.077 mol; 90%

Farblose Flüssigkeit



¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.40 (m, 2H), 2.30 (m, 1H), 2.08 (m, 2H), 1.85 (m, 1H), 1.67 (m, 2H), 1.40 (dq, J = 12.21 Hz, J = 3.56 Hz, 1H), 1.03 (d, J = 6.61 Hz, 3H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 213.6 (s), 45.3 (d), 41.8 (t), 36.2 (t), 27.9 (t), 25.2 (t), 14.7 (q) ppm.

MS m/z = 112 (M⁺, 68%), 84 (30%), 68 (100%), 56 (80%), 41 (86%).

Darstellung von 2,2-Dimethylcyclohexanon (4a)

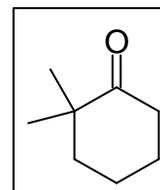
Zu einer Suspension von Natriumhydrid (0.94 g, 0.039 mol) in 50 ml abs. Diethylether wird unter Rückfluß 2-Methylcyclohexanon (4 g, 0.036 mol) in 10 ml abs. Diethylether innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Die Reaktionsmischung wird weitere 30 Minuten erhitzt und dann tropfenweise mit einer Lösung aus Methyljodid (5.6 g, 0.04 mol) und 10 ml Diethylether versetzt. Die Lösung wird 12 Stunden unter Rückfluß weitergerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wird mit Eis versetzt und mit 80 ml einer 5 %igen Natriumthiosulfatlösung gewaschen. Die wäßrige Phase wird 3 mal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 ml einer ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer

abdestilliert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel, als Laufmittel wird ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether in Verhältnis 10:1 verwendet.

Ausbeute: 2.9 g ; 0.023 mol; 65% (Lit.^[14]: 70%)

Farblose Flüssigkeit

R_f-Wert: 0.4 (Petrolether / Diethylether, 10:1)



¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.40 (t, J = 6.61 Hz, 2H), 1.83 (m, 2H), 1.74 (m, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.12 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 216.3 (s), 45.3 (s), 41.1 (t), 38.4 (t), 27.6 (t), 25.2 (q), 21.5 (t) ppm.

MS: m/z = 126 (M⁺, 50%), 82 (100%), 56 (82%), 41 (90%).

2.1.2 Darstellung von 2,2,4,4-Tetramethylcyclohexanon (4b)

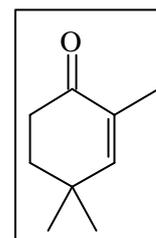
Darstellung von 2,4,4-Trimethylcyclohex-2-enon (9)

Ethylvinylketon (25 g, 0.29 mol) und Isobutyraldehyd (31.9 g, 0.44 mol) werden unter Rühren innerhalb von einer Stunde mit je drei Portionen 0.5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird weitere 5 Stunden gerührt und anschließend am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Das Produkt wird unter vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 27,18 g ; 0.19 mol; 68 % (Lit^[15]: 63%)

Farbloses Öl

Siedepunkt (15 Torr): 25 °C



¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.41 (d, J = 1.02 Hz, 1H), 2.46 (dt, J = 6.61, 2H), 1.84 (dt, J = 6.61 Hz, J = 1.02 Hz, 2H), 1.73 (d, J = 1.52 Hz, 3H), 1.14 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 199.9 (s), 155.2 (d), 132.6 (s), 36.4 (t), 34.5 (t), 32.9 (s), 28.0 (q), 15.9 (q) ppm.

MS: m/z = 138 (M⁺, 72%), 123 (M⁺ - CH₃, 34%), 110 (42%), 96 (100%), 81 (54%), 67 (70%), 41 (60%).

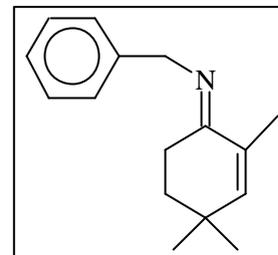
Darstellung von (2,4,4-Trimethylcyclohex-2-enyliden)-benzylamin (10)

2,4,4-Trimethylcyclohex-2-enon (27.18 g, 0.19 mol), Benzylamin (21.1 g, 0.19 mol) und 300 ml Toluol werden zusammengegeben und am Wasserabscheider erhitzt bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 40,5 g ; 0.17 mol; 90 %

Farblose Flüssigkeit

Siedepunkt (5 mbar): 146 °C



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.2\text{--}7.4$ (m, 5H), 5.97 (s, 1H), 4.65 (s, 2H), 2.47 (t, $J = 6.61$ Hz, 2H), 1.9 (d, $J = 1.02$ Hz, 3H), 1.65 (t, $J = 6.61$ Hz, 2H), 1.06 (s, 6H) ppm.

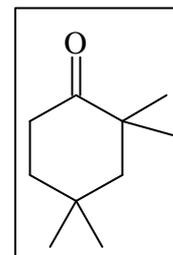
MS: $m/z = 227$ (M^+ , 2%), 225 (46%), 134 ($\text{M}^+ - \text{Bn}$, 70%), 91 (100%).

Darstellung von 2,2,4,4-Tetramethylcyclohexanon (4b)

Zu einer Lösung aus Kalium *tert*-butanolat (0.49 g, 4.4 mmol) in 100 ml abs. THF wird bei Raumtemperatur (2,4,4-Trimethylcyclohex-2-enyliden)-benzylamin (10 g, 0.044 mol) getropft. Nach 30 Minuten wird die Reaktionsmischung auf -78 °C abgekühlt und mit *tert*-Buthyllithium (44 ml, 0.066 mol) versetzt. Nach weiteren 30 Minuten wird Methyljodid (6.3 ml, 0.1 mol) zugetropft und anschließend, bis zum Erreichen der Raumtemperatur, gerührt. Zur Aufarbeitung werden 84 ml einer 2N Salzsäure-Lösung zu der Reaktionsmischung gegeben. Die wäßrige Phase wird 3 mal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml einer verdünnten Säure gewaschen, über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch eine Vakuumdestillation.

Ausbeute : 5.6 g; 0.037 mol; 92% (Lit.^[18]: 92%)

Siedepunkt (20 mbar): 80 °C



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.44$ (t, $J = 6.61$ Hz, 2H), 1.70 (t, $J = 6.61$ Hz, 2H), 1.59 (s, 2H), 1.13 (s, 6H), 1.09 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 217.4$ (s), 53.3 (t), 44.2 (s), 38.6 (t), 35.2 (t), 30.6 (s), 30.1 (q), 27.8

(q) ppm.

MS: $m/z = 154 (M^+, 20\%), 97 (100\%), 57 (98\%).$

2.2 Darstellung der 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohexanone 5a-7a und von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohexanon (14)

2.2.1 Darstellung von 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohexanon (5a)

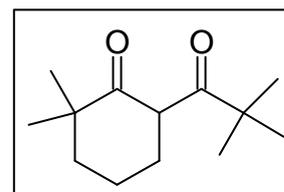
Diisopropylamid (1.76 g, 17.4 mmol, 2.45 ml) wird in 100 ml abs. THF gelöst auf 0° C gekühlt und sehr langsam mit einer 1.6M BuLi-Lösung in Hexan (10.9 ml, 17.4 mmol) versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung für 30 Minuten gerührt wurde, werden 2,2-Dimethylcyclohexanon (2 g, 15.8 mmol) tropfenweise zugegeben und noch weitere 30 Minuten bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend werden Pivaloylcyanid (1.93 g, 17.4 mmol) in 5 ml abs. THF hinzugefügt und bis zum Erreichen der Raumtemperatur weiter gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung mit 50 ml Wasser versetzt und die wäßrige Phase 3 mal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 ml einer ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt; als Laufmittel wird ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 2:1 verwendet.

Ausbeute: 2.8 g ; 13.6 mol; 87%

Farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 70° C

Rf-Wert: 0.6 (Petrolether / Diethylether, 2:1)



¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.19$ (dd, $J = 5.6$ Hz, $J = 12.8$ Hz, 1H), 2.07 (m, 1H), 1.87 (m, 1H), 1.80 (m, 3H), 1.65 (ddd, $J = 3.5$ Hz, $J = 13$ Hz, $J = 13.5$ Hz, 1H), 1.26 (s, 3H), 1.11 (s, 9H), 1.05 (s, 3H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 213.4$ (s), 212.8 (s), 53.4 (d), 46.2 (s), 44.8 (s), 41.2 (t), 31.3 (t), 25.7 (q), 25.3 (q), 25.1 (q), 20.6 (t) ppm.

MS: $m/z = 210 (M^+, 2\%), 153 (M^+ - ^t\text{Bu}, 15\%), 126 (M^+ - \text{CO}^t\text{Bu}, 42\%), 57 (100\%).$

IR (KBr): 1688 (C=O) cm⁻¹, 1715 (C=O) cm⁻¹.

UV(Hexan): $\lambda = 201 \text{ nm}$ ($\epsilon=14042$), $\lambda = 289 \text{ nm}$ ($\epsilon=55$).

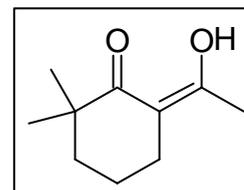
2.2.2 Darstellung von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohexanon (6a)

Diisopropylamid (0.88 g, 8.7 mmol, 1.2 ml) wird in 80 ml abs. THF gelöst und auf 0° C abgekühlt und sehr langsam mit einer 1.6 M-Lösung- BuLi in Hexan (5.4 ml, 8.7 mmol) versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung für 30 Minuten gerührt wurde, wird 2,2-Dimethylcyclohexanon (1 g, 7.93 mmol) tropfenweiser zugegeben und weitere 30 Minuten bei der gleichen Temperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mit Acetylcyanid (0.2 ml, 8.7 mmol) in 5 ml abs. THF versetzt und bis zum Erreichen der Raumtemperatur weiter gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 25 ml Wasser versetzt und die wäßrige Phase 3 mal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 ml einer ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohrprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt; als Laufmittel wird ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 9:1 verwendet.

Ausbeute: 0.8 g ; 4.7 mmol; 60%

Gelbe Flüssigkeit

Rf-Wert: 0.6 (Petrolether / Diethylether, 9:1)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.27$ (s, 1H), 2.32 (t, $J = 6.1 \text{ Hz}$, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.66 (m, 2H), 1.55 (m, 2H), 1.19 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 199.4$ (s), 188.1 (s), 105.4 (s), 37.6 (t), 36.9 (s), 27.1 (q), 25.3 (t), 25.2 (q), 19.2 (t) ppm.

MS: $m/z = 168$ (M^+ , 22%), 153 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 10%), 125 ($\text{M}^+ - \text{COCH}_3$, 20%), 99 (40%), 43 (100%).

2.2.3 Darstellung von 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohexanon (7a)

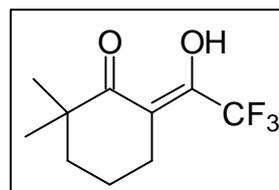
Zu einer Lösung aus Natriummethanolat (0.69 g, 0.0127 mol) in 50 ml abs. Diethylether wird unter Rückfluß eine Lösung bestehend aus 2,2-Dimethylcyclohexanon (1.6 g, 0.0127 mol) in 5 ml abs. Diethylether langsam zugetropft. Anschließend wird tropfenweise Trifluoressigsäureethylester (1.8 g, 0.0127 mol) in 5 ml abs. Diethylether dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird noch 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt und weitere 24 Stunden bei

Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 1.1 ml Eisessig in 20 ml dest. Wasser versetzt und die wässrige Phase wird 4 mal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt, als Laufmittel wird ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether in Verhältnis 4:1 verwendet.

Ausbeute: 1.69 g ; 7.6 mmol; 60%

Rote Flüssigkeit

Rf-Wert: 0.8 (Petrolether / Diethylether, 4:1)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.53$ (s, 1H), 2.48 (dt, $J = 6.3$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 2H), 1.60 (m, 2H), 1.69 (m, 2H), 1.27 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 195.8$ (s), 179.5 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 33.91$ Hz), 117.5 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 287.01$ Hz), 103.4 (s), 38.2 (s), 37.0 (t), 27.3 (q), 22.7 (t), 18.8 (t) ppm.

MS: $m/z = 222$ (M^+ , 22%), 179 (30%), 153 (45%), 69 (CF_3 , 100%), 43 (90%).

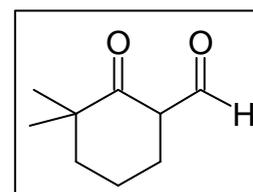
2.2.4 Darstellung von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohexanon (14)

Über einer auf 0 °C gekühlten Lösung von Natriummethanolat (2.16 g, 0.04 mol) in 40 ml Benzen, werden 2,2-Dimethylcyclohexanon (2.52 g, 0.02 mol) und Ethylformiat (2.96 g) in 20 ml Benzen dazugegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt und mit Eiswasser (20 ml) versetzt. Die Benzen-Phase wird 3 mal mit je 20 ml einer gekühlten 2N NaOH-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Diethylether gewaschen und mit einer 2N HCl-Lösung neutralisiert. Anschließend wird die wässrige Phase 4 mal mit 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt durch Destillation gereinigt.

Ausbeute: 2.1 g ; 13.6 mmol; 68%

Gelbe Flüssigkeit

Siedepunkt (23 Torr): 90 °C (Lit.^[22]: 79-80 / 11 Torr)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.7$ (s, 1H), 8.65 (s, 1H), 2.33 (t, $J = 6.36$ Hz, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.55 (m, 2H), 1.19 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 193$ (s), 191 (d), 109.7 (s), 40 (s), 39.9 (t), 29.5 (q), 26.8 (t), 22 (t) ppm

MS: $m/z = 154$ (M^+ , 70%), 126 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 15 %), 111 (80%), 69 (100%)

2.3 Darstellung der 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanone 5b-7b

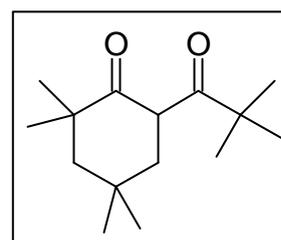
2.3.1 Darstellung von 4,4,6,6-Tetramethyl-2-pivaloylcyclohexanon (5b)

Diisopropylamid (1.45 g, 4.3 mmol, 2 ml) wird in 100 ml abs. THF gelöst auf -10°C gekühlt und mit einer 1.6 M BuLi-Lösung in Hexan (8.9 ml, 14.3 mmol) versetzt. Nach 30 Minuten bei -10°C , wird 2,2,4,4-Tetramethylcyclohexanon (2 g, 12.9 mmol) tropfenweise zugegeben und noch weitere 30 Minuten bei der gleichen Temperatur gerührt. Die Lösung wird mit Pivaloylcyanid (1.8 ml, 14.3 mmol) in 6 ml abs. THF versetzt und bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 100 ml Wasser versetzt und die wäßrige Phase wird 3 mal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 25 ml einer ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt; als Laufmittel wird ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 9:1 verwendet.

Ausbeute : 1.4 g ; 5.9 mmol; 40%

Farblose Feststoff

Rf-Wert: 0.4 (Petrolether / Diethylether, 9:1)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.34$ (dd, $J = 13.7$ Hz, 5.1 Hz, 1H), 2.11 (t, $J = 13.7$ Hz, 1H), 1.62 (m, 3H), 1.29 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 1.12 (s, 9H), 1.06 (s, 3H), 1.01 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 213.8$ (s), 213.2 (s), 53.1 (t), 50.2 (d), 45.2 (s), 45.1 (s), 42.7 (t), 30.3 (s), 27.8 (q), 27.7 (q), 27.5 (q), 27.3 (q), 25.7 (q) ppm.

MS: $m/z = 238$ (M^+ , 2%), 181 (50%), 154 ($\text{M}^+ - \text{COC}(\text{CH}_3)_3$, 40%), 98 (80%), 57 (100%).

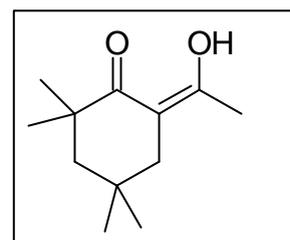
2.3.2 Darstellung von 2-Acetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanon (6b)

Diisopropylamid (1.45 g, 14.2 mmol, 2 ml) wird in 100 ml abs. THF gelöst, auf -10°C gekühlt und sehr langsam mit einer 1.6 M BuLi-Lösung in Hexan (8.86 ml, 14.2 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über 30 Minuten gerührt. Anschließend wird 2,2,4,4-Tetramethylcyclohexanon (2 g, 12.9 mmol) tropfenweise zugegeben und noch weitere 30 Minuten bei der gleichen Temperatur gerührt. Die Lösung wird mit Acetylcyanid (1 ml, 14.2 mmol) in 6 ml abs. THF versetzt und bis zum Erreichen der Raumtemperatur weiter gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 100 ml Wasser versetzt und die wäßrige Phase 3 mal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 25 ml einer ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt; als Laufmittel wird ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 4:1 verwendet.

Ausbeute: 1.2 g ; 6.2 mmol ; 48%

Gelbe Flüssigkeit

Rf-Wert: 0.63 (Petrolether / Diethylether, 4:1)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.41$ (s, 1H), 2.14 (s, 5H), 1.47 (s, 2H), 1.22 (s, 6H), 1 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 197.7$ (s), 189.4 (s), 104.4 (s), 50.8 (t), 39.3 (t), 37.0 (s), 30.0 (s), 29.4 (q), 29.37 (q), 25.0 (q) ppm.

MS: $m/z = 196$ (M^+ , 30%), 140 (70%), 97 (70%), 43 (100%).

2.3.3 Darstellung von 2-Trifluoracetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanon (7b)

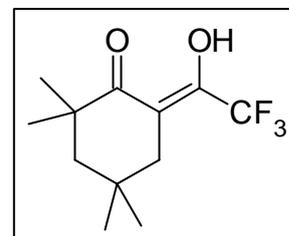
Zu einer, auf -10°C gekühlten Lösung aus Diisopropylamid (0.43 g, 4.3 mmol, 0.6 ml) in 20 ml abs. THF, wird sehr langsam 1.6 M BuLi-Lösung in Hexan (2.7 ml, 4.3 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird über 30 Minuten gerührt. Anschließend wird 2,2,4,4-Tetramethylcyclohexanon (0.6g, 3.9 mmol) tropfenweise zugegeben und weitere 30 Minuten bei der gleichen Temperatur gerührt. Die Lösung wird mit Trifluoressigsäureethylester (0.6 g, 4.29 mmol, 0.5 ml) in 2 ml abs. THF versetzt und bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 20 ml Wasser versetzt und die wäßrige Phase 3 mal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen werden mit 25 ml einer ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt; als Laufmittel wird ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 4:1 verwendet.

Ausbeute: 0.53 g; 2.12 mol; 54%

Rote Flüssigkeit

Rf-Wert: 0.34 (Petrolether / Diethylether, 4:1)



¹H-NMR (CDCl₃): δ = 15.70 (s, 1H), 2.27 (s, 2H), 1.52 (s, 2H), 1.26 (s, 6H), 1.01 (s, 6H)
ppm

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 197.9 (s), 177.5 (q, ²J_(C,F) = 33.91 Hz), 118.8 (q, ¹J_(C,F) = 285.8 Hz),
103.1 (s), 50.2 (t), 38.2 (s), 36.3 (t), 29.8 (s), 29.6 (q), 28.9 (q) ppm.

MS: m/z = 250 (M⁺, 30%), 207 (30%), 181 (60%), 97(50%), 41(100%).

2.4 Darstellung der 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone 1a-3a und 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (19)

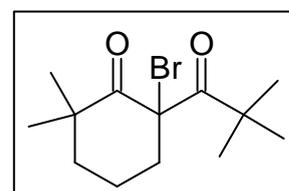
2.4.1 Darstellung von 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon (1a)

Darstellung von 2-Brom-2-pivaloyl-6,6-dimethylcyclohexanon (15)

Zu einer Lösung aus 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohexanon (1g, 0.76 mmol) in 40 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff werden unter Rückfluß Brom (0.76 g, 4.76 mmol, 0.25 ml) in 5 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff sehr langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über eine Stunde weiter erhitzt. Nach Abkühlung der Lösung, wird das Lösungsmittel in der Ölpumpe abdestilliert. Die gaschromatographische Untersuchung des Rückstandes zeigt eine vollständige Umsetzung des Edukts zum gewünschten Produkt. Es wird ohne weitere Reinigung verwendet.

Gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 40-45 °C



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.80$ (m, 1H), 2.21 (m, 1H), 1.92 (m, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.39 (s, 3H), 1.29 (s, 9H), 1.16 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 206.2$ (s), 205.5 (s), 75.8 (s), 46 (s), 45.6 (s), 41 (t), 39.6 (t), 29.7 (t), 29.3 (q), 26.4 (q), 19.1 (q) ppm.

MS(FAB): $m/z = 289$ (M^+ , 100%), 209 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 60%).

IR (KBr): 1689 (C=O), 1711 (C=O) cm^{-1} .

Darstellung von 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon (1a)

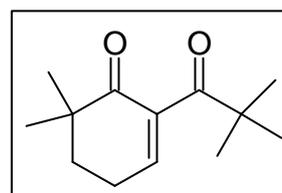
Eine Lösung aus 2-Brom-6,6-dimethyl-2-(2,2-dimethyl-1-propanoyl)cyclohexanon (0.53 g, 1.83 mmol) und Li_2CO_3 (0.15 g, 2 mmol) in 40 ml abs. DMF wird für 7 Stunden bei 120 °C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 100 ml Wasser versetzt und 3 mal mit je 50 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 ml einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt; als Laufmittel wird ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether in Verhältnis 4:1 verwendet.

Ausbeute: 0.3 g; 1.4 mmol; 79%

Farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 29-30 °C

Rf-Wert: 0.2 (Petrolether / Diethylether, 4:1)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.68$ (t, $J = 4.06$ Hz, 1H), 2.44 (dt, $J = 4.06$ Hz, 6.11 Hz, 2H), 1.87 (t, $J = 6.11$ Hz, 2H), 1.16 (s, 6H), 1.15 (s, 9H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 212.4$ (s), 201.9 (s), 144.5 (d), 141.59 (s), 44.5 (s), 41.7 (s), 35.8 (t), 26.6 (q), 23.9 (q), 22.7 (t) ppm.

MS : $m/z = 208$ (M^+ , 4%), 152 (50%), 151 ($\text{M}^+ - \text{tBu}$, 95%), 124 ($\text{M}^+ - \text{COtBu}$, 60%), 57 (100%).

IR (KBr): 1667 (C=O), 1698 (C=O) cm^{-1} .

UV (Hexan): $\lambda = 222$ nm ($\epsilon = 11700$), 255 nm ($\epsilon = 700$), 316 nm ($\epsilon = 81$).

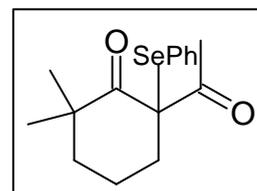
2.4.2 Darstellung von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (2a)

Darstellung von 2-Acetyl-6,6-dimethyl-2-phenylselenocyclohexanon (16)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension aus NaH (93.6 mg, 3.9 mmol) in 25 ml abs. THF, wird langsam 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohexanon (0.5 g, 3mmol) zugegeben. Das Gemisch wird 30 Minuten bei 0 °C gerührt und auf einmal mit einer Lösung aus Phenylselenidchlorid (0.63 g, 3.3mmol) in 2 ml abs. THF versetzt. Nach weiteren 30 Minuten bei 0 °C wird die Reaktionsmischung auf ein Gemisch aus 25 ml Diethylether, 25 ml Pentan, 10 ml einer 7 %igen Natriumhydrogencarbonatlösung und Eis gegossen. Die wässrige Phase wird abgetrennt und 3 mal mit je 10 ml einer Diethylether-Petrolethermischung (1:1) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Eine Gaschromatographische Untersuchung des Rückstandes zeigt eine vollständige Umsetzung des Edukts zum gewünschten Produkt. Das erhaltene Rohprodukt wird ohne Reinigung weiterverwendet.

Gelbes Öl

MS: $m/z = 324$ (M^+ , 10%), 282 ($M^+ - COCH_3$, 15%), 157 (SePh, 30%),
 78 (40%), 43 (100%).

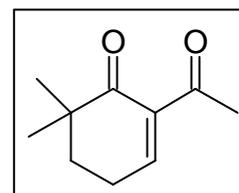


Darstellung von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (2a)

2-Acetyl-6,6-dimethyl-2-phenylselenocyclohexanon (0.95 g) wird in 40 ml Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird eine 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung (0.62 ml) in 4 ml Wasser langsam dazugetropft. Die Reaktionsmischung wird bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die organische Phase 2 mal mit je 20 ml einer 7 %igen NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Produkt 30 Minuten im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.48 g ; 2.9 mmol; 96%

Gelbe Flüssigkeit



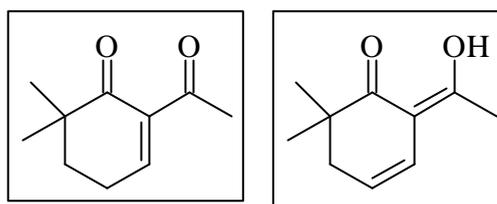
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.13$ (t, $J = 4.07\text{Hz}$, 1H), 2.41 (s, 3H), 1.65 (dt, $J = 4.07\text{ Hz}$, 6.1 Hz, 2H), 1.18 (t, $J = 6.1\text{ Hz}$, 2H), 0.88 (s, 6H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 201.4$ (s), 197.6 (s), 153.6 (d), 138.8 (s), 42.0 (s), 35.7 (t), 30.7 (q), 24.1 (q), 23.4 (t) ppm.

MS: $m/z = 168$ (M^+ , 22%), 153 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 10%), 125 ($\text{M}^+ - \text{COCH}_3$, 20%), 99 (40%), 43 (100%).

UV(Cyclohexan): $\lambda = 227\text{ nm}$ ($\epsilon = 5578$), 287 nm ($\epsilon = 377$)

In CDCl_3 findet eine Enolisierung der Verbindung **2a** statt. Die NMR-Spektren zeigen eine Mischung aus Keto- und Enolform in Verhältnis 1:4.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Ketoform: $\delta = 7.52$ (t, $J = 4.07\text{ Hz}$, 1H), 2.53 (dt, $J = 4.07\text{ Hz}$, 6.1 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.86 (t, $J = 6.1\text{ Hz}$, 2H), 1.14 (s, 6H) ppm.

Enolform: 15.96 (s, 1H), 6.22 (dt, $J = 1.52\text{Hz}$, 9.66 Hz, 1H), 5.50 (dt, $J = 4.58\text{ Hz}$, 9.66 Hz, 1H), 2.12 (s, 3H), 2.11 (dd, $J = 1.52\text{ Hz}$, 4.58 Hz, 2H), 1.15 (s, 6H) ppm.

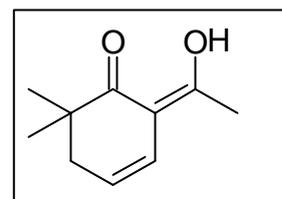
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):Ketoform: $\delta = 202$ (s)*, 199 (s)*, 154.2 (d), 138.5 (s), 42.0 (s), 37.9 (t), 35.7 (t), 30 (q)*, 23.8 (q)* ppm.

Enolform: $\delta = 205.2$ (s), 179.9 (s), 122.3 (d), 118.1(d), 106.9 (s), 40.1 (s), 24.7(q), 24.7 (q), 24 (t)* ppm.

* Daten aus dem **HMBC**

Das Produkt wird in C_6D_6 über Molekularsieb getrocknet, nach 24 Stunden erhält man die enolisierte Verbindung **20a**.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.93$ (dt, $J = 9.5\text{ Hz}$, $J = 1.53\text{ Hz}$, 1H), 5.25 (dt, $J = 9.5\text{ Hz}$, $J = 4.3\text{ Hz}$, 1H), 1.90 (dd, $J = 4.3\text{ Hz}$, $J = 1.53\text{ Hz}$, 2H), 1.62 (s, 3H), 1.07 (s, 6H) ppm.

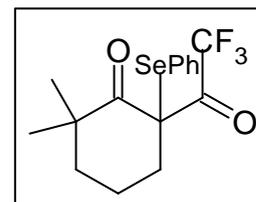


2.4.3 Darstellung von 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (3a)

Darstellung von 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethyl-2-phenylselencyclohexanon (18)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension aus Natriumhydrid (68 mg, 2.83 mmol) in 25 ml abs. THF, wird langsam 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohexanon (0.45 g, 2.02 mmol) getropft. Das Gemisch wird 20 Minuten bei 0 °C gerührt und auf einmal mit einer Lösung von Phenylselenidbromid (0.25 g, 2.05 mmol) in 3 ml abs. THF versetzt. Nach weiteren 30 Minuten bei 0 °C wird die Reaktionsmischung auf ein Gemisch aus 30 ml Diethylether, 30 ml Pentan, 15 ml einer 7 %igen Natriumhydrogencarbonatlösung und Eis gegossen. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und 3 mal mit je 10 ml einer Diethylether-Petrolethermischung (1:1) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer abgetrennt. Eine gaschromatographische Untersuchung des Rückstandes zeigt eine vollständige Umsetzung des Edukts zum gewünschten Produkt. Das erhaltene Rohprodukt wird ohne Reinigung weiterverwendet.

MS: $m/z = 314$ (M^+ , 15%), 222 ($M^+ - \text{SePh}$, 12%),
57 (45%), 69 (CF_3 , 100%).

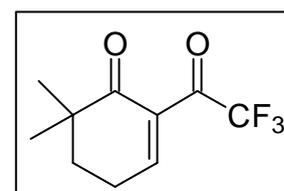


Darstellung von 2-Trifluoracetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (3a)

2-Trifluoracetyl-6,6-dimethyl-2-phenylselencyclohexanon (0.58 g) wird in 40 ml Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird eine 30 %igen Wasserstoffperoxidlösung (0.41 ml) in 4 ml Wasser langsam dazugetropft und die Reaktionsmischung bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die organische Phase 2 mal mit je 20 ml einer 7 %igen NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Produkt 30 Minuten im Ölpumpvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.4 g; 1.8 mmol; 90%

Gelbes Öl

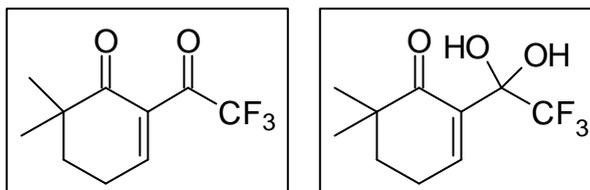


Das ^1NMR -Spektrum der Verbindung **3a** wurde in d_8 -Toluol bei 350 K gemessen.

$^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8 / 350 K): $\delta = 6.65$ (t, $J = 4.1$ Hz, 1H), 1.66 (dt, $J = 5.8$ Hz, $J = 4.1$ Hz, 2H), 1.22 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H), 0.85 (s, 6H) ppm.

MS: $m/z = 220$ (M^+ , 10%), 164 (45%), 95 (60%), 56 (100%).

Bei Raumtemperatur wird die Trifluoracetylgruppe hydratisiert. Es entsteht ein Gleichgewicht zwischen Verbindung **3a** und dem Hydratform **23a**.



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): Ketoform: $\delta = 6.73$ (t, 4.1 Hz, 1H), 1.65 (dt, $J = 4.1$ Hz, $J = 6.0$ Hz, 2H), 1.23 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 0.94 (s, 6H) ppm.

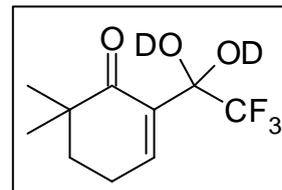
Hydratform: $\delta = 7.31$ (t, $J = 4.1$ Hz, 1H), 1.81 (dt, $J = 4.1$ Hz, $J = 6.0$ Hz, 2H), 1.29 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 0.96 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): Ketoform: $\delta = 199.5$ (s), 184.8 (q, $J = 37.5$ Hz), 156.3 (d), 135.2 (s), 126.6 (q, $J = 289.4$ Hz), 41.8 (s), 35.3 (t), 23.8 (t), 23.5 (q), ppm.

Hydratform: $\delta = 207.8$ (s), 153.6 (d), 130.8 (s), 116.7 (q, $J = 290.6$ Hz), 94.4 (q, $J = 32.7$ Hz), 42.2 (s), 35.5 (t), 23.9 (q), 23.4 (t) ppm.

Die NMR-Spektren der Verbindung **23a** wurden in d_3 -Acetonitril und d_2 -Wasser gemessen.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 7.45$ (t, $J = 4.0$ Hz, 1H), 2.50 (dt, $J = 4.0$ Hz, $J = 5.99$ Hz, 2H), 1.82 (t, $J = 5.99$ Hz, 2H), 1.06 (s, 6H) ppm.



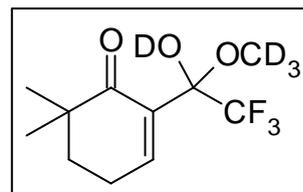
$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 205^*$ (s), 128^{*} (s), 154.7 (d), 22.8 (t), 34.6 (t), 41.6 (s), 91^{*} (q), 111.5^{*} (q), 22.9 (q) ppm.

UV ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$): $\lambda = 230$ nm ($\epsilon = 8385$), $\lambda = 310$ nm ($\epsilon = 911$)

* Daten aus dem **HMBC**

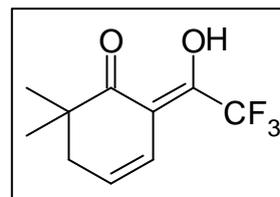
In d_4 -Methanol bildet sich das Halbacetal **24a**.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 7.43$ (t, $J = 3.94$ Hz, 1H), 2.65 (m, 2H), von 1.98 bis 1.92 (m, 2H), 1.18 (s, 6H), (s, 6H) ppm.



Das Produkt wird in C_6D_6 über Molekularsieb getrocknet, nach 24 Stunden erhält man die enolisierte Verbindung **21a**.

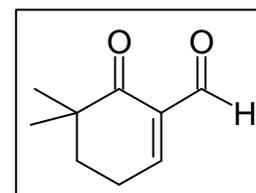
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 16.03$ (s, 1H), 6.52 (dq, $3 \times J = 1.9$ Hz, $J = 10.17$ Hz, 1H), 5.48 (dt, $J = 4.57$ Hz, $J = 10.17$ Hz, 1H), 1.89 (dd, $J = 1.9$ Hz, $J = 4.57$ Hz, 2H), 1.07 (s, 6H) ppm.



2.4.4 Darstellung von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (19)

Zu einer Lösung bestehend aus 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohexanon (0.3 g, 1.95 mmol) in 6 ml abs. Dioxan wird 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (0.44 g, 1.95 mmol) (DDQ) gegeben. Es wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand 10 mal mit je 10 ml Pentan gespült. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und das Produkt ohne Reinigung weiterverwendet.

Ausbeute: 0.21 g ; 1.4 mmol; 71% (Lit.^[36]: 84%)



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 10.28$ (s, 1H), 7.12 (t, $J = 4.07$ Hz, 1H), 1.54 (dt, $J = 40.7$ Hz, $J = 6.1$ Hz, 2H), 1.1 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 0.82 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 201.7$ (s), 189 (d), 154.3 (d), 133.3 (s), 41.4 (s), 35.4 (t), 23.8 (q), 23.4 (t) ppm.

MS: $m/z = 152$ (M^+ , 30%), 124 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 90%), 109 (50%), 96 (40%), 68 (100%).

2.5 Darstellung der 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enone 1b-3b

2.5.1 Darstellung von 4,4,6,6-Tetramethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon (1b)

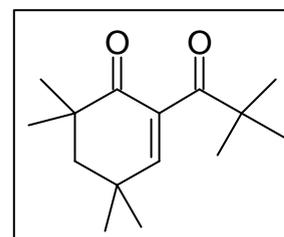
Zu einer Lösung von 4,4,6,6-Tetramethyl-2-pivaloylcyclohexanon (1.4 g, 5.9 mmol) in 60 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff wird unter Rückfluß Brom (0.93 g, 5.8 mmol, 0.3 ml) in 5 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff sehr langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird weitere 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung der Lösung wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Die gaschromatographische Untersuchung des Rückstandes zeigt eine vollständige Umsetzung des Edukts zum gesättigten Produkt, das säulenchromatographisch (Laufmittel : PE : DE; 9:1) gereinigt wurde.

Ausbeute : 1.3 g; 5.5 mmol; 94%

Farblose Feststoff

Schmelzpunkt: 83-85 °C

Rf-Wert: 0.4 (Petrolether / Diethylether, 9:1)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.29$ (s, 1H), 1.85 (s, 2H), 1.21 (s, 6H), 1.20 (s, 6H), 1.16 (s, 9H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 207.1$ (s), 197.2 (s), 148.0 (d), 133.2 (s), 44.0 (t), 39.8 (s), 36.6 (s), 27.8 (s), 25.6 (q), 22.3 (q), 21.9 (q) ppm.

MS: $m/z = 236$ (M^+ , 3%), 179 (M^+ - *tert*Butyl, 100%).

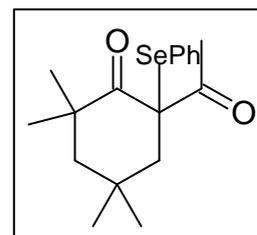
UV (Cyclohexan): $\lambda = 223$ nm ($\epsilon = 14249$), 254 nm ($\epsilon = 837$), 315 nm ($\epsilon = 130$).

2.5.2 Darstellung von 2-Acetyl-4,4,6,6-dimethylcyclohex-2-enon (2b)

Darstellung von 2-Acetyl-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenylselenocyclohexanon

Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension aus Natriumhydrid (17.1 mg, 0.71 mmol) in 10 ml abs. THF, wird langsam 2-Acetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanon (0.1 g, 0.51 mmol) zugetropft. Das Gemisch wird 30 Minuten bei 0 °C gerührt und auf einmal mit einer Lösung aus Phenylselenidchlorid (0.1 g, 0.53 mmol) in 1 ml abs. THF versetzt. Nach weiteren 30 Minuten bei 0 °C wird die Reaktionsmischung auf ein Gemisch aus 10 ml Diethylether, 10 ml

Pentan, 5ml einer 7 %igen Natriumhydrogencarbonatlösung und Eis gegossen. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und 3 mal mit je 10 ml einer Diethylether-Petrolethermischung (1:1) extrahiert. Die organische Phasen werden vereint, mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt. Eine gaschromatographische Untersuchung des Rückstandes zeigt eine vollständige Umsetzung des Edukts zum gewünschten Produkt. Das erhaltene Rohprodukt wird ohne Reinigung weiterverwendet.



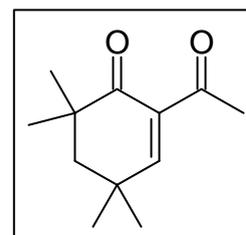
Gelbes Öl

Darstellung von 2-Acetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enon (2b)

2-Acetyl-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenylselenocyclohexanon (0.18 g) wird in 10 ml Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird eine 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung (0.1 ml) in 1 ml Wasser langsam dazugetropft. Die Reaktionsmischung wird bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die organische Phase 2 mal mit je 10 ml einer 7 %igen NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Produkt 30 Minuten im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 92 mg ; 0.47 mmol; 93%

Gelbes Öl



¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.20 (s, 1H), 2.43 (s, 3H), 1.80 (s, 2H), 1.24 (s, 6H), 1.20 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 202.9 (s), 198.5 (s), 161.5 (d), 136.7 (s), 49.8 (t), 43.2 (s), 33.8 (s), 30.9 (q), 30.6 (q), 27.9 (q) ppm

MS: *m/z* = 194 (M⁺, 10%), 138 (50%), 96 (40%), 43 (100%).

UV (Cyclohexan): λ = 228 nm (ε = 10148), 286 nm (ε = 172).

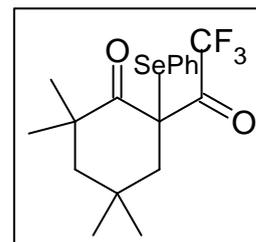
2.5.3 Darstellung von 2-Trifluoracetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enon (3b)

Darstellung von 2-Trifluoracetyl-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenylselenocyclohexanon

Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension aus Natriumhydrid (22.4 mg, 0.56 mmol) in 10 ml abs. THF, wird langsam 2-Trifluoracetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohexanon (0.1 g, 0.4 mmol) zutropft. Das Gemisch wird 20 Minuten bei 0 °C gerührt und auf einmal mit einer Lösung aus Phenylselenidchlorid (80 mg, 0.42 mmol) in 0.5 ml abs. THF versetzt. Nach weiteren 30 Minuten bei 0 °C wird die Reaktionsmischung auf ein Gemisch aus 10 ml Diethylether, 10 ml Pentan, 5 ml einer 7 %igen NaHCO₃-Lösung und Eis gegossen. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und 3 mal mit je 10 ml einer Diethylether-Petrolethermischung (1:1) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt. Eine gaschromatographische Untersuchung des Rückstandes zeigt eine vollständige Umsetzung des Edukts zum gewünschten Produkt. Das erhaltene Rohprodukt wird ohne Reinigung weiterverwendet.

Gelbes Öl

MS: $m/z = 314$ (40%), 157 (90%), 77 (100%).



Darstellung von 2-Trifluoracetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enon (3b)

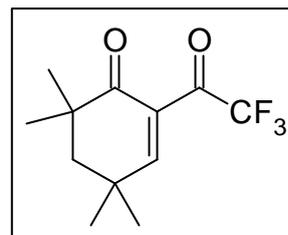
2-Trifluoracetyl-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenylselenocyclohexanon (0.17 g) wird in 6 ml Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird eine 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung (0.08 ml) in 1 ml Wasser langsam dazutropft und die Reaktionsmischung bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die organische Phase 2 mal mit je 10 ml einer 7 %igen NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Produkt säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt; als Laufmittel wird ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 4:1 verwendet.

Ausbeute: 70 mg; 0.28 mmol; 70%

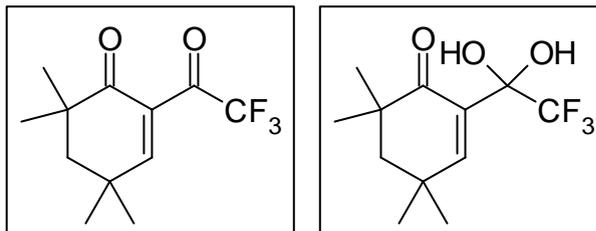
Farbloser Feststoff

Rf-Wert: 0.2 (Petrolether / Diethylether, 4:1)

MS: $m/z = 248 (M^+, 5\%), 192 (70\%), 123 (100\%).$



Die in d_6 -Benzen bei Raumtemperatur gemessene Probe zeigt eine Mischung aus Verbindung **3b** und ihre Hydratform **23b**.



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):Ketoform: $\delta = 6.65$ (s, 1H), 1.21 (s, 2H), 0.98 (s, 6H) 0.64 (s, 6H) ppm.

Hydratform: $\delta = 7.10$ (s, 1H), 1.29 (s, 2H), 0.99 (s, 6H), 0.78 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):Ketoform: $\delta = 199.9$ (s), 185.2 (q, $J = 33.1\text{Hz}$), 163.4 (d), 132.7 (s), 124.3 (q, $J = 289\text{ Hz}$), 48.5 (t), 42.4 (s), 33.5 (s), 30.1 (q), 26.5 (q) ppm.

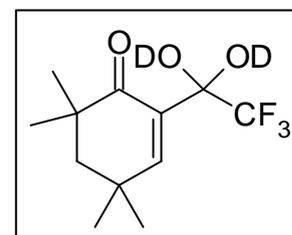
Hydratform: $\delta = 208.1$ (s), 161.1 (d), 127.6 (s), 116.7 (q, $J = 291\text{ Hz}$), 94.4 (q, $J = 37.5\text{ Hz}$), 48.3 (t), 42.0 (s), 32.9 (s), 30.5 (q), 26.9 (q)ppm.

Die NMR-Spektren der Verbindung **23b** wurden in d_3 -Acetonitril und d_2 -Wasser gemessen .

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 7.16$ (s, 1H), 1.83 (s, 2H), 1.20 (s, 6H), 1.15 (s, 6H) ppm.

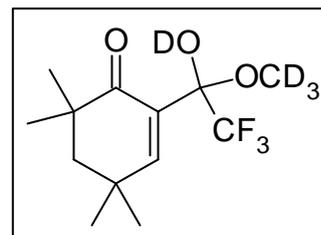
$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 208.8$ (s), 162.0 (d), 127.4 (s), 104.5 (q) 98* (q), 47.7 (t), 42.4 (s), 32.9 (s), 29.6 (q), 26.4 (q) ppm.

UV ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$): $\lambda = 231\text{ nm}$ ($\epsilon = 12715$), $\lambda = 314$ ($\epsilon = 188$).



In d_4 -Methanol bildet sich das Halbacetal **24b**.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 7.08$ (s, 1H), 1.91 (dd, $J = 13$ Hz, $J = 0.5$, 1H), 1.87 (dd, $J = 13$ Hz, $J = 1$ Hz, 1H), 1.28 (s, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.18 (s, 3H) ppm



3 Epoxidierung der 2-Acylcyclohexenone **1a**, **2a** und **2b**

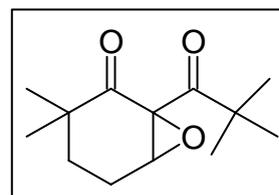
3.1 Darstellung von 3,3-Dimethyl-1-(2,2-dimethylpropanoyl)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on:

Zu einer Lösung bestehend aus 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon **1a** (100 mg, 0.48 mmol) und 30 %igem Wasserstoffperoxid (0.08 ml, 0.72 mmol) in 7 ml Methanol wird bei 15 °C 5N-Natronlauge (0.024 ml, 0.12 mmol) innerhalb von 15 Minuten tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung in 20 ml dest. Wasser gegossen und 3 mal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Produkt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt; als Laufmittel wird ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether in Verhältnis 4:1 verwendet.

Farblose Flüssigkeit

Ausbeute: 36 mg; 0.16 mmol; 34%

Rf-Wert: 0.2 (Petrolether / Diethylether, 4:1)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.48$ (dd, $J = 1.2$ Hz, 1H), 2.20 (m, 1H), 2.10 (m, 1H), 1.81 (ddd, $J = 5$ Hz, $J = 13$ Hz, $J = 13.5$ Hz, 1H), 1.40 (ddd, $J = 2$ Hz, $J = 5$ Hz, $J = 13$ Hz, 1H), 1.20 (s, 9H), 1.13 (s, 3H), 1.12 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 210.1$ (s), 206.5 (s), 63.0 (s), 59.1 (d), 44.7 (s), 42.1 (s), 29.3 (t), 25.2 (q), 24.6 (q), 23.7 (q) ppm.

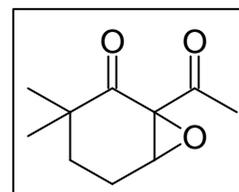
MS: $m/z = 224$ (M^+ , 1%), 140 (16%), 97 (24%), 57 (100%).

3.2 Darstellung von 3,3-Dimethyl-1-acetyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on:

Zu einer Lösung bestehend aus 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon **2a** (50 mg, 0.3 mmol) in 3ml Acetonitril wird 30 %iges Wasserstoffperoxid (0.15 ml, 1.45 mmol) hinzutropft. Die Reaktionslösung wird während 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden weitere 0.15 ml 30 %iges Wasserstoffperoxid hinzugegeben und für 24 Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung in 10 ml einer 10 %igen NaHSO₃-Lösung gegossen und 3 mal mit je 5 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt wird 30 Minuten im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Gelbe Flüssigkeit

Ausbeute: 40 mg; 0.22mmol; 73%



¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.54 (s, 1H), 2.25(dddd, J = 15 Hz, J = 5 Hz., J = 2 Hz, J = 2 Hz, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.10 (dddd, J = 15 Hz, J = 13 Hz, J = 5 Hz, J = 2 Hz, 1H), 1.77 (dt, J = 13 Hz, J = 5 Hz, 1H), 1.42 (ddd, J = 13 Hz, J = 5 Hz, J = 2 Hz, 1H), 1.18 (s, 3H), 1.17 (s, 3H) ppm.

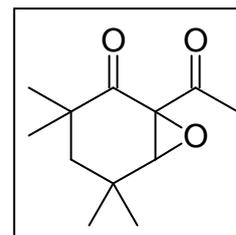
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 203.1 (s), 201.2 (s), 59.4 (s), 57.2 (d), 40.3 (s), 27.3 (t), 24.9 (q), 22.1(q), 20.8 (q), 18.4 (t) ppm.

MS: *m/z* = 182 (M⁺, 5%), 139 (M⁺ - COCH₃, 10%), 112 (20%), 97 (20%), 55 (100%).

3.3 Darstellung von 3,3,5,5-Tetramethyl-1-acetyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on:

Zu einer Lösung aus 2-Acetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enon **2b** (58.2 mg, 0.3 mmol) in 3 ml Acetonitril wird 30 %iges Wasserstoffperoxid (0.15 ml, 1.45 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden weitere 0.15 ml 30 %iges Wasserstoffperoxid zugegeben. Nach 24stündigem Rühren hat sich 20% eines neuen Produktes gebildet, dessen Masse auf das entsprechende Epoxid deutet. Zur Aufarbeitung wird die Lösung in 10 ml einer 10 %igen NaHSO₃-Lösung gegossen und 3 mal mit je 5 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet.

MS: $m/z = 210$ (M^+ , 7%), 194 (M^+-O , 5%), 167 (M^+-COCH_3 , 30%),
 125 (40%), 83 (90%), 43 (100%).



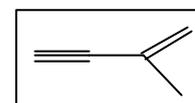
4 Darstellung von 2-Methylbut-1-en-3-in

Eine Lösung bestehend aus Essigsäureanhydrid (50 g, 0.49 mol) und Konz. Schwefelsäure (2 g) wird bei 50 °C zu 2-Methylbut-3-in-2-ol getropft. Die Reaktionsmischung wurde über eine Stunde weiter gerührt und dann durch fraktionierte Destillation das Produkt gereinigt.

Ausbeute: 9 g ; 0.14 mmol; 60% (Lit^[37] :72 %)

Farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 30-31 °C



¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.39$ (s, 1H), 5.30 (s, 1H), 2.87 (s, 1H), 1.9 (s, 3H) ppm

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 125.9$ (s), 123.4 (t), 84.9 (s), 76.1 (d), 23.2 (q) ppm.

5. Photochemische Untersuchungen

5.1 Photochemische Untersuchungen der 2-Acyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enone **1b-3b**

5.1.1 Bestrahlung von 4,4,6,6-Tetramethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon (**1b**) in Propan-2-ol:

Das Cyclohex-2-enon **1b** (20 mg, 0.1 mmol) wird in 3 ml Propan-2-ol gelöst und die Lösung wird mit Argon gesättigt. Nach einer Bestrahlungszeit von 24 Stunden bei $\lambda = 254$ nm wird sowohl gaschromatographisch als auch dünnschichtchromatographisch kein Photoprodukt beobachtet.

5.1.2 Bestrahlungen von 2-Acetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enon (**2b**)

Bestrahlung von 2-Acetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enon (**2b**) in Propan-2-ol:

Das Photoedukt **2b** (23 mg, 0.1 mmol) wird in 3 ml Propan-2-ol gelöst und mit Argon gesättigt. Anschließend wird bei $\lambda \geq 340$ nm 21 Stunden bestrahlt. Es wird ein Abbau des Edukts beobachtet, ohne daß sich ein Hauptprodukt bildet.

Bestrahlung von 2-Acetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enon (**2b**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en

Die Verbindung **2b** (23 mg, 0.1 mmol) wird in 3 ml Benzen gelöst und die Lösung wird 5 Minuten mit Argon gesättigt. Anschließend wird mit 2-Methylbut-1-en-3-in (0.9 ml, 10 mmol) versetzt und weitere 3 Minuten entgast. Nach einer Bestrahlungszeit von 20 Stunden bei $\lambda \geq 340$ nm hat sich, laut GC, kein Hauptprodukt gebildet.

5.1.3 Photochemische Untersuchungen von 2-Trifluoracetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enon (3b)

Bestrahlung von 2-Trifluoracetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enon (3b) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en:

Bestrahlung in Benzen

Das Photoedukt **3b** (10 mg, 0.04 mmol) wird in 2 ml Benzen gelöst und die Lösung wird 5 Minuten mit Argon gesättigt. Anschließend wird mit n-Decan als Standard und 2,3-Dimethylbut-2-en (33.9 mg, 0.05 ml, 0.4 mmol) versetzt. Nach einer Bestrahlungszeit von 20 Stunden bei $\lambda \geq 340$ nm wird ausschließlich die Zersetzung des Photoedukts **3b** gaschromatographisch beobachtet.

Bestrahlung in Acetonitril und Wasser

Verbindung **3b** (10 mg, 0.04 mmol) wird in 2 ml einer 10:1 Mischung aus Acetonitril und Wasser gelöst. Die Lösung wird 5 Minuten mit Argon gesättigt und anschließend mit n-Decan als Standard und 2,3-Dimethylbut-2-en (33.9 mg, 0.05 ml, 0.4 mmol) versetzt. Nach einer Bestrahlungszeit von 20 Stunden bei $\lambda \geq 340$ nm ergeben die gaschromatographischen Untersuchungen hauptsächlich eine Zersetzung des Photoedukts **3b**.

Bestrahlung von 2-Trifluoracetyl-4,4,6,6-tetramethylcyclohex-2-enon (3b) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in:

Bestrahlung in Benzen

Das Produkt **3b** (10 mg, 0.04 mmol) wird in 2 ml Benzen gelöst und die Lösung wird 5 Minuten mit Argon gesättigt. Anschließend wird mit n-Decan als Standard und 2-Methylbut-1-en-3-in (26.4 mg, 0.04 ml, 0.4 mmol) versetzt. Nach einer Bestrahlungszeit von 34 Stunden bei $\lambda > 340$ nm wird eine Zersetzung von 30 % des Photoedukts **3b** beobachtet. Die gaschromatographische Verfolgung der Reaktion zeigt die Bildung von vier Photoprodukten im Verhältnis 1:1.6:1:1 (Retentionszeiten: 6.8 min: 7.9 min: 9.0 min : 9.9 min). Die GC-Ausbeuten gegenüber dem Standard betragen 0.05 %: 0.08 %: 0.05% : 0.05%. Die entstandenen Produkte können nicht identifiziert werden.

Bestrahlung in Acetonitril und Wasser

Das Photoedukt **3b** (10 mg, 0.04 mmol) wird in 2 ml einer 10:1 Mischung aus Acetonitril und Wasser gelöst. Die Lösung wird 5 Minuten mit Argon gesättigt und anschließend mit *n*-Decan als Standard und 2,3-Dimethylbut-2-en (26.4 mg, 0.04 ml, 0.4 mmol) versetzt. Nach einer Bestrahlungszeit von 34 Stunden bei $\lambda \geq 340$ nm wird die Bildung von drei Photoproducte im Verhältnis 1.5:1:1.5 beobachtet (Retentionszeiten: 6.8 min: 9.0 min : 9.9 min). Aufgrund die geringe Löslichkeit des Standards in Acetonitril / Wasser sind die Daten bezüglich der GC-Ausbeuten nicht sehr verlässlich. Die entstandenen Produkte wurden nicht identifiziert.

5.2 Photochemische Untersuchungen der 2-Acyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enone 1a-3a

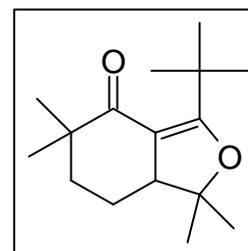
5.2.1 Bestrahlung von 6,6-Dimethyl-2-pivaloylcyclohex-2-enon (1a) in Propan-2-ol:

Das Cyclohexenon **1a** (0.208 g, 1 mmol) wird in 10 ml Propan-2-ol gelöst und die Lösung wird mit Argon gesättigt. Anschließend wird 45 Stunden bei $\lambda = 254$ nm bestrahlt. Nach Entfernung des Propan-2-ols am Rotationsverdampfer wird das Produkt säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Als Laufmittel wird ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 4:1 verwendet.

3-(1,1-Dimethylethyl)-1,1,5,5-tetramethyl-1,6,7,7a-tetrahydrobenzo[c]furan-4(5H)-on (25)

Ausbeute: 0.101 g (0.4 mmol) 40%

Farbloses Öl



¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 2.97$ (dd, $J = 11.9, 4.8$ Hz, 1H), 1.55 (s, 9H), 1.47 (m, 4H), 1.37 (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.05 (s, 3H) ppm.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.98$ (dd, $J = 11.9, 4.8$ Hz, 1H), 1.66 (m, 4H), 1.44 (s, 3H), 1.22 (s, 9H), 1.16 (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 1.09 (s, 3H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 201.71$ (s), 174.8 (s), 107.4 (s), 87.7 (s), 54 (d), 38.6 (t), 27.85 (q), 27.66 (q), 27.28 (q), 26.4 (q), 21.27 (q), 21.72 (t) ppm.

MS: $m/z= 250$ (M^+ , 40 %), 235 (M^+-CH_3 , 100%), 181 ($M^+-CH_2CH_2C(CH_3)_2$, 70 %), 57 (55%).

5.2.2 Photochemische Untersuchungen von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (2a)

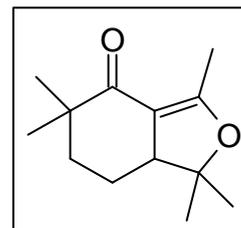
Bestrahlung von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (2a) in Propan-2-ol:

Verbindung **2a** (40 mg, 0.24 mmol) wird in 4 ml Propan-2-ol gelöst und die Lösung wird mit Argon gesättigt. Unter Verwendung einer Filterlösung (Natriumbromid, Bleinitrat; $\lambda \geq 340$ nm), wird 10 Stunden bestrahlt. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Produkt säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Als Laufmittel wird ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether in Verhältnis 4:1 verwendet.

1,1,3,5,5-Pentamethyl-1,6,7,7a-tetrahydrobenzo[c]furan-4(5H)-on (26)

Ausbeute: 10 mg (0.048 mmol) 20%

Farbloses Öl



1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta= 2.97$ (ddq, $J= 1.89$ Hz, $J= 7.8$ Hz, $J= 8.8$ Hz, 1H), 2.17 (d, $J= 1.57$ Hz, 3H), 1.75 (dt, $J= 3.4$ Hz, $J= 13.5$ Hz, 1H), 1.64 (m, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.2 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 1.11 (s, 3H) ppm.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta= 202.4$ (s), 166.4 (s), $109.$ (s), 90.3 (s), 52.1 (d), 42.6 (s), 38.5 (t), 28 (q), 27.4 (q), 26.0 (q), 22.0 (q), 21.2 (t), 14.6 (q) ppm.

MS: $m/z= 208$ (M^+ , 30%), 139 (100%), 111 (50 %), 43 (45%).

Bestrahlung von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (2a) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en :

Das Produkt **2a** (50 mg, 0.3 mmol) wird in 5 ml Benzol gelöst. Es werden noch zwei weitere Proben vorbereitet. Die Lösungen werden 5 Minuten mit Argon gesättigt, mit 2-Methylbut-1-en-3-in (0.7 ml, 6 mmol) versetzt und anschließend weitere 3 Minuten entgast. Nach einer Bestrahlungszeit von 32 Stunden ($\lambda \geq 340$ nm) entstehen drei Produkte im Verhältnis 2.5 :

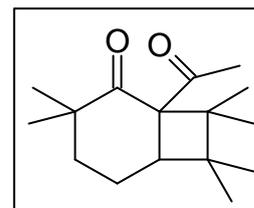
2.5 : 1. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und die Produkte säulenchromatographisch über Kieselgel getrennt. Als Laufmittel wird ein Gemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 9:1 verwendet. Die Photoprodukte werden als **27**, **29** und **28** charakterisiert.

Es wurden zwei Fraktionen erhalten:

Fraktion 1:

3,3-Dimethyl-1-ethanoylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (27)

Ausbeute: 5 mg; 0.02 mmol; 7%



¹H-NMR (C₆D₆): δ= 3.35 (dd, J= 8.0 Hz, J= 4.8 Hz, 1H), 1.95 (s, 3H), 1.71 (m, 1H), 1.59 (m, 1H), 1.43 (m, 1H), 1.33 (m, 1H), 1.20 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 0.82 (s, 3H), 0.76 (s, 3H), 0.72 (s, 3H) ppm.

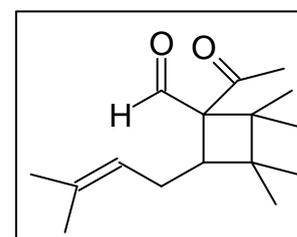
¹³C-NMR (C₆D₆): δ= 213.4 (s), 202.5 (s), 71.2 (s), 50.3 (s), 46.1 (s), 43.1 (d), 40.6 (s), 36.8 (t), 26 (q), 26 (q), 26 (q), 24.1 (q), 22.8 (q), 22.4 (q), 21.9 (q), 17.5 (t) ppm.

MS: *m/z*= 250 (M⁺, 2%), 167 (10%), 84 (100%), 43 (50%).

Fraktion 2:

Es werden 20 mg einer Mischung aus dem Aldehyd **29** und dem [4+2]-Cycloaddukt **28** in Verhältnis 3:1 erhalten.

1-Acetyl-2-(3-methylbut-2-enyl)-3,3,4,4-tetramethylcyclobutan-carbaldehyd

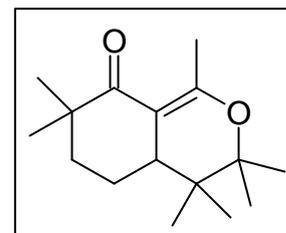


¹H-NMR (C₆D₆): δ= 10.60 (s, 1H), 5.26 (dddd, J= 7.1 Hz, J= 7.1 Hz, J= 1.2, J= 1.2 Hz, 1H), 3.08 (dd, J= 9.7 Hz, J= 6.6 Hz, 1H), 2.34 (m, 1H), 2.25 (m, 1H), 1.97 (s, 3H), 1.72 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 0.99 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 0.87 (s, 3H), 0.85 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 202.9$ (d), 202.0 (s), 132.4 (s), 123.5 (d), 72.8 (s), 46.7 (d), 45.7 (s), 39.9 (s), 29.9 (q), 26.2 (s), 25.2 (q), 25.2 (t), 23.2 (q), 21.2 (q), 20.2 (q), 18.6 (q) ppm.

MS: $m/z = 235$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 1%), 123 (100%), 84 (50%), 43 (70%).

1,3,3,4,4,7,7-Heptamethyl-3,4,4a,5,6,7-hexahydrobenzo[c]pyran-8-on



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.34$ (d, $J = 1.58$ Hz, 3H), 2.30 (m, 1H), 1.60 (m, 2H), 1.45 (m, 1H), 1.39 (s, 3H), 1.20 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 0.79 (s, 3H), 0.70 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 204.3$ (s), 161 (s), 109 (s), 81.4 (s), 43.4 (d), 43 (s), 38.4 (t), 36 (s), $7x$ zwischen $20-25$ (q) ppm.

MS: $m/z = 250$ (M^+ , 20%), 166 ($\text{M}^+ - \text{tetramethylethen}$, 30%), 84 (80%), 43 (100%)

Bestrahlung von 2-Acetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (2a) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in :

In 4 ml Benzol wird die Verbindung **2a** (30 mg, 0.180 mmol) gelöst und mit 2-Methylbut-1-en-3-in (118.8 mg, 1.8 mmol) versetzt. Es werden noch drei weitere Proben vorbereitet. Die Lösungen werden mit Argon gesättigt und für 13 Stunden bestrahlt ($\lambda > 340$ nm). Nach einem Umsatz von 75% entstehen vier Photoprodukte: Cb1, Cb2 und die Cyclobutenderivate **31** und **32** im Verhältnis 1: 1 :2.3 :2.3. Die beiden Hauptprodukte **31** und **32** werden säulenchromatographisch isoliert (Kieselgel ; Laufmittel : Petrolether/Diethylether in Verhältnis 4:1).

Cb1

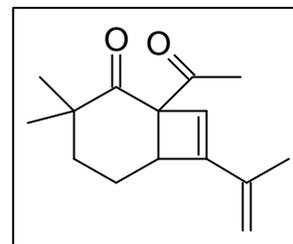
MS: $m/z = 232$ (M^+ , 10%), 217 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 12%), 189 ($\text{M}^+ - \text{COCH}_3$, 20%), 166 (30%), 110 (40%), 43 (100%).

Cb2

MS: $m/z = 232$ (M^+ , 5%), 217 ($M^+ - CH_3$, 15%), 189 ($M^+ - COCH_3$, 20%), 166 (35%), 110 (30%), 43 (100%).

1-Acetyl-3,3-dimethyl-7-(1-methylethenyl)bicyclo[4.2.0]oct-7-en-2-on (31)

Ausbeute: 15mg (0.06 mmol); 12%



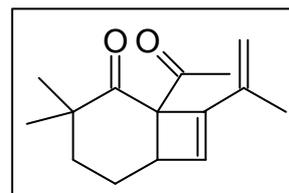
1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.90$ (s, 1H), 4.92 (s, 1H), 4.90 (s, 1H), 3.55 (dd, $J = 6.10$ Hz, $J = 3.05$ Hz, 1H), 2.12 (s, 3H), 1.75 (m, 2H), 1.65 (s, 3H), 1.33 (m, 2H), 1.18 (s, 3H), 1.10 (s, 3H) ppm.

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 211.4$ (s), 204.3 (s), 153.7 (s), 137.5 (s), 128^* (d), 115.7 (t), 68.5 (s), 47.0 (d), 45.8 (s), 34.0 (t), 28.2 (q), 26.8 (q), 25.1 (q), 22.0 (t), 18.3 (q) ppm.

MS: $m/z = 232$ (M^+ , 30%), 190 ($M^+ - H_2C=C-CH_3$, 50%), 161 (30%), 119 (40%), 43 (100%).

1-Acetyl-3,3-dimethyl-8-(1-methylethenyl)bicyclo[4.2.0]oct-7-en-2-on (32)

Ausbeute: 10 mg (0.04 mmol); 8%



1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.81$ (s, 1H), 5.71 (s, 1H), 5.08 (d, $J = 1.01$, 1H), 2.85 (breites s, 1H), 2.04 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 1.72 (m, 2H), 1.45 (m, 1H), 1.25 (m, 1H), 1.18 (s, 3H), 1.13 (s, 3H) ppm

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 212.0$ (s), 203.7 (s), 148.0 (s), 135.6 (s), 134.2 (d), 117.7 (t), 71.0 (s), 45.2 (s), 45.2 (d), 33.5 (t), 27.4 (q), 27.3 (q), 25.4 (q), 23.0 (q), 19.0 (q) ppm

MS: $m/z = 232$ (M^+ , 40%), 217 ($M^+ - CH_3$, 20%), 190 ($M^+ - H_2C=C-CH_3$, 25%), 161 (30%), 43 (100%).

* aus dem ^1H - ^{13}C -COSY

5.2.3 Photochemische Untersuchungen von 2-Trifluoroacetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**3a**)

Bestrahlung von 2-Trifluoroacetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**3a**) in Propan-2-ol:

Das Photoedukt **3a** (50 mg, 0.23 mmol) wird in 5 ml Propan-2-ol gelöst und die Lösung wird 5 Minuten mit Argon begast. Anschließend wird es 3 Stunden bei $\lambda \geq 340$ nm bestrahlt. Nach einem Umsatz von 70% sind vier Produkte entstanden im Verhältnis; 1.7 : 1 : 2.2 : 1 (GC%; P1:5% : P2:3% : P3:6% : P4:3%). Die Produkte können nicht isoliert werden.

P1:

MS: $m/z=$ 280 (M^+ , 1%), 262 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 30%), 219 (50%), 69 (100%).

P2:

MS: $m/z=$ 262 (M^+ , 20%), 219 (50%), 69 (100%).

P3:

MS: $m/z=$ 222 ($\text{M}^+ - \text{Isopropanol}$, 40%), 209 (60%), 153 (70%), 135 (60%)
69 (50%), 43 (100%).

P4:

MS: $m/z=$ 280 (M^+ , 3%), 207 (60%), 139 (50%), 69 (50%), 43 (100%).

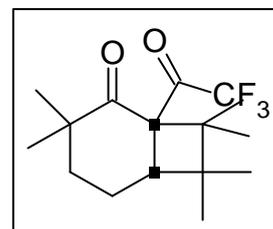
Bestrahlung von 2-Trifluoroacetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**3a**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en :

Das Photoedukt **3a** (100 mg, 0.45 mmol) wird in 6 ml Benzol gelöst. Es werden noch zwei weitere Proben vorbereitet. Die Lösung wird 5 Minuten mit Argon begast, mit 2,3-Dimethylbut-2-en (350 mg, 4.2 mmol) versetzt und weitere 3 Minuten begast. Anschließend wird die Lösung 15 Stunden bestrahlt ($\lambda \geq 340$ nm). Nach einem Umsatz von 60 % sind drei Produkte entstanden: die Cyclobutanderivate **34** und **35** und das [4+2]-Cycloaddukt **33** im Verhältnis: 1 : 1.1 : 1 (GC%; 13.5%:15%:13.5%). Das Lösungsmittel wird am

Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel ; Laufmittel : Petrolether/Diethylether im Verhältnis 9:1)

3,3-Dimethyl-1-trifluoracetylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (34)

Ausbeute: 4 mg (0.013 mmol); 2 %



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 3.30 (dd, J = 3.5 Hz, J = 4.1 Hz, 1H), 1.70 (m, 2H), 1.34 (m, 2H), 1.27 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 0.91 (s, 3H), 0.90 (s, 3H), 0.76 (s, 3H), 0.63 (s, 3H) ppm.

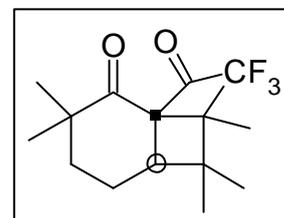
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 207*(s), 69*(s), 54.1(s), 47*(s), 44.0 (d), 42.2(s), 37.1 (t), 26.3 (q), 26.0 (q), 23.8 (q), 23.0 (q), 22.8 (q), 21.1(q), 17.2(t) ppm.

MS: m/z = 304 (M^+ , 3%), 220 (M^+ - $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 20%), 84 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 100%).

*aus dem ^1H - ^{13}C -COSY

3,3-Dimethyl-1-trifluoracetylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (35)

Ausbeute: 17 mg (0.056 mmol); 7 %



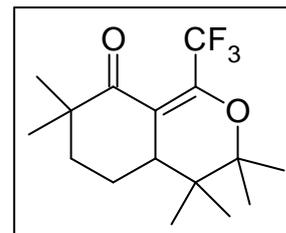
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.70 (dddd, J = 12.7 Hz, 12.7 Hz, 12.8 Hz, 3.4, 1H), 1.62 (dd, J = 12.7 Hz, 3.8 Hz, 1H), 1.48 (ddd, J = 13.4 Hz, 3.2 Hz, 3.4 Hz, 1H), 1.30 (ddd, J = 13.4 Hz, 12.8 Hz, 3.6 Hz, 1H), 1.19 (s, 3H), 1.18 (m, 1H), 1.16 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 0.99 (s, 3H), 0.97 (s, 3H), 0.58 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 203.0 (s), 124.5 (q, J = ?), 71.8 (s), 51.6 (d), 48.3 (s), 44.8 (s), 42.0 (s), 40.8 (t), 25.2 (q), 24.5 (q), 24.4 (q), 22.6 (q), 21.6 (q), 20.2 (t), 19.1 (q) ppm.

MS: m/z = 304 (M^+ , 15%), 289 (M^+ - CH_3 , 10%), 261 (20%), 207 (M^+ - OCH_3 , 25%), 69 (100%)

*1-Trifluoroacetyl-3,3,4,4,7,7-hexamethyl-3,4,4a,5,6,7-hexahydrobenzo
[c]pyran-8-on (33)*

Ausbeute: 9 mg (0.026 mmol); 4 %



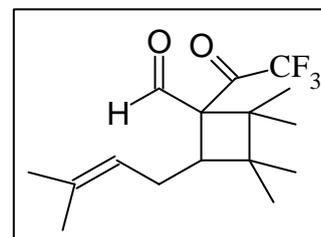
¹H-NMR (C₆D₆): δ= 1.95 (m, 1H), 1.49 (m, 1H), 1.40 (m, 1H), 1.36 (m, 1H), 1.26 (m, 1H), 1.24 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 0.71 (s, 3H), 0.51 (s, 3H) ppm.

¹³C-NMR (C₆D₆): δ= 203.6 (s), 142.5 (q, J= 26.3 Hz), 123.0 (q, J= 274.9 Hz), 119* (s), 83.1 (s), 45.4 (d), 45.0 (s), 38.9 (t), 36.3 (s), 25.4 (q), 24.1 (q), 23.0 (q), 22.5 (q), 21.5 (q), 20.5 (q), 17.5 (q) ppm.

MS: m/z= 304 (M⁺, 60), 247 (40%), 220 (M⁺ - (CH₃)₂C=C(CH₃)₂, 50%), 163 (80%), 84 (100%).

Verunreinigt:

*1-Trifluoroacetyl-2-(3-methylbut-2-enyl)-3,3,4,4-tetramethyl-
cyclobutancarbaldehyd (36)*



¹H-NMR (C₆D₆): δ= 9.93 (s, 1H), 5.07 (dddd, 2 x J= 7 Hz, 2 x J= 1.3 Hz, 1H), 3.03 (dd, J= 10.11 Hz, J= 6.0 Hz, 1H) ppm. Die restlichen Signale konnten wegen Verunreinigungen nicht zugeordnet werden.

¹³C-NMR (C₆D₆): δ= 200.4 (d), 122.1 (d) ppm. Die restlichen Signale konnten wegen Verunreinigungen nicht zugeordnet werden.

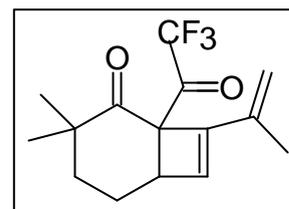
Bestrahlung von 2-Trifluoroacetyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (3a) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in :

Die Verbindung **3a** (80 mg, 0.36 mmol) wird in 5 ml Benzol gelöst. Es wird noch eine weitere Probe vorbereitet. Die Lösungen werden 5 Minuten mit Argon gesättigt und anschließend mit 2-Methylbut-1-en-3-in (350 mg, 5.3 mmol) versetzt. Die Proben werden danach weitere 3

Minuten entgast und 40 Stunden bei $\lambda \geq 340$ nm bestrahlt. Nach einem Umsatz von 60 % sind zwei Hauptprodukte entstanden: die Cyclobutenderivate **37** und **38**, im Verhältnis 1:1 (GC%; 17%:17%). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel ; Laufmittel : Petrolether /Diethylether in Verhältnis 9:1).

1-Trifluoracetyl-3,3-dimethyl-8-(1-methylethenyl)bicyclo[4.2.0]oct-7-en-2-on (37)

Ausbeute: 35 mg (0.12 mmol, 15 %)



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta =$ 5.60 (s, 1H), 5.40 (s, 1H), 4.90 (s, 1H), 3.00 (s, 1H), 1.73 (m, 2H), 1.70 (s, 3H), 1.37 (m, 1H), 1.20 (m, 1H), 1.10 (s, 1H), 1.00 (s, 1H) ppm.

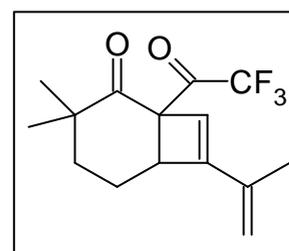
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta =$ 212.4 (s), 144.3 (s), 135.6 (s), 133.6 (d), 117.9 (t), 90*(q), 68.6 (s), 44.9 (s), 44.9 (s), 32.9 (t), 28.8 (q), 26.5 (q), 22.9 (t), 18.7 (q) ppm

MS: $m/z =$ 286 (M^+ , 80%), 243 (40%), 217 (40%), 189 ($\text{M}^+ - \text{COCF}_3$, 30%) 69 (100%).

* aus dem $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -COSY

1-Trifluoracetyl-3,3-dimethyl-7-(1-methylethenyl-bicyclo[4.2.0]oct-7-en-2-on (38)

Ausbeute: 20 mg (0.09 mmol, 9 %)



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta =$ 5.80 (s, 1H), 4.90 (s, 1H), 4.80 (s, 1H), 3.47 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H), 1.70 (m, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.2 (m, 1H), 1.11 (s, 3H), 1.09 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta =$ 211.1 (s), 154.2 (s), 137.0 (s), 123.7 (d), 117.1 (t), 65.1 (s), 47.2 (d), 44.9 (s), 32.8 (t), 28.5 (q), 26.3 (q), 21.5 (t) ppm.

MS: $m/z =$ 286 (M^+ , 30%), 243((50%), 215 (40%), 189 ($\text{M}^+ - \text{COCF}_3$, 30%) 69 (80%), 41 (100%).

5.2.4 Photochemische Untersuchungen von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (19)

5.4.1 Bestrahlung von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (19) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en :

Das Photoedukt **19** (40 mg, 0.26 mmol) wird in 5 ml Benzol gelöst und die Lösung wird 5 Minuten mit Argon begast. Es werden noch drei weitere Proben vorbereitet. Anschließend wird jeweils 2,3-Dimethylbut-2-en (210 mg, 2.5 mmol) zugegeben und die Proben weitere 3 Minuten mit Argon gesättigt. Die Lösungen werden dann 22 Stunden ($\lambda \geq 340$ nm) bestrahlt. Nach einem Gesamtumsatz von 75% entstehen 6 Produkte : P1, P2, P3, P4, P5, P6 im Verhältnis 1: 1.3 : 6 : 7.3 : 1.6 : 1.2. Die Hauptprodukte P3 und P4 können säulenchromatographisch isoliert werden (Kieselgel ; Laufmittel : Petrolether/Diethylether im Verhältnis 4:1) und als Verbindungen **39** und **40** charakterisiert werden.

P1

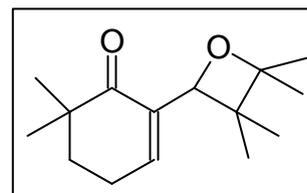
MS: $m/z = 126$ ($M^+ - CO - C_6H_{12}$; 70%), 83 (100%).

P2

MS: $m/z = 126$ ($M^+ - CO - C_6H_{12}$; 70%), 83 (100%).

2-(5,5-Dimethyl-6-oxocyclohex-1-enyl)-3,3,4,4-tetramethyl-oxetan (**39**)

Ausbeute: 5 mg ; 0.02 mmol; 3%



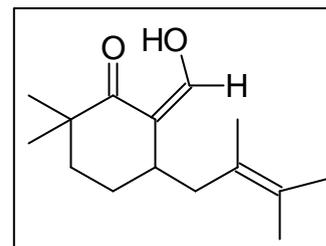
1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.81$ (dt, $J = 1.58$ Hz, $J = 1.58$ Hz, $J = 3.94$ Hz, 1H), 5.25 (dt, $J = 1.89$ Hz, $J = 1.89$ Hz, $J = 2.53$ Hz, 1H), 1.82 (m, 1H), 1.74 (m, 1H), 1.28 (t, $J = 5.64$ Hz, 2H), 1.22 (s, 3H), 1.19 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 0.88 (s, 3H), 0.85 (s, 3H), 0.70 (s, 3H) ppm.

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 203.2$ (s), 142.7 (d), 137.9 (s), 85.1 (s), 83.5 (d), 43.4 (s), 41.7 (s), 36.9 (t), 25.9 (q), 25.7 (q), 24.7 (q), 24.5 (q), 23.2 (t), 23.1 (q), 19.4 (q) ppm.

MS: $m/z = 236$ (M^+ , 1%), 178 ($M^+ - O - C(CH_3)_2$, 5%), 163 (20%), 84 (100%).

3-(2,3-Dimethylbut-2-enyl)-2-hydroxymethylen-6,6-dimethyl-cyclohexan-1-on (**40**)

Ausbeute: 7 mg ; 0.029 mmol; 4 %



¹H-NMR (C₆D₆): δ = 15.61 (d, J= 2.5 Hz, 1H), 8.48 (d, J= 2.5 HZ, 1H), 2.29 (m, 1H), 2.07 (dd, J= 13.4 HZ, J= 8.5 Hz, 1H), 1.85 (dd, J= 13.4 Hz, J= 7.2 Hz, 1H), 1.56 (s, 3H), 1.52 (m, 1H), 1.51 (m, 1H), 1.51 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 1.25 (m, 1H), 1.16 (m, 1H), 1.16 (s, 3H), 1.09 (s, 3H) ppm.

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 190.3 (d), 188.9 (s), 127.3 (s), 125.7 (s), 111.2 (s), 41.8 (t), 37.4 (s), 33.7 (t), 32.3 (d), 27.5 (q), 27.3 (q), 24.5 (t), 21.0 (q), 20.9 (q), 19.3 (q) ppm.

MS: m/z= 236 (M⁺, 2%), 153 (M⁺- CH₂C(CH₃)=C(CH₃)₂, 100%), 93 (50%).

P5

MS: m/z= 236 (M⁺, 25 %), 179 (10%), 152 (20%), 84 (100%).

P6

MS: m/z= 236 (M⁺, 5%), 196 (20%), 84 (100%).

5.4.2 Bestrahlung von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**19**) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in :

Das Produkt **19** (50 mg, 0.33 mmol) wird in 5 ml Benzol gelöst und die Lösung wird 5 Minuten mit Argon gesättigt. Anschließend wird zu der Lösung 2-Methylbut-1-en-3-in (435 mg, 0.61 ml, 6.6 mmol) gegeben und weiteren 2 Minuten mit Argon begast. Nach einer Bestrahlungszeit von 20 Stunden bei $\lambda \geq 340$ nm hat sich hauptsächlich das 2-Formyl-6,6-

dimethylcyclohexanon (14) gebildet. Neben dem gesättigten Produkt entstehen sechs Photoprodukte im Verhältnis 2 : 2 : 2 : 2.7 : 1 : 1. Die Produkte werden nicht isoliert.

P1:

MS: $m/z= 175$ ($M^+-(CO)-(CH_3)$, 20%), 91 (100%).

P2:

MS: $m/z= 190$ (M^+-CO , 40%), 119 (50%), 91 (100%).

P3:

MS: $m/z= 190$ (M^+-CO , 60%), 147 (70%), 122 (80%), 91 (100%).

P4:

MS: $m/z= 190$ (M^+-CO , 15%), 119 (25%), 91 (100%).

P5

MS: $m/z= 190$ (M^+-CO , 100%), 175 (30%), 147 (50%), 91 (50%), 41 (60%).

P6:

MS: $m/z= 190$ (M^+-CO , 60%), 147 (4%), 91 (90%), 41 (100%).

F. Literaturverzeichnis

- [1] BayerWalter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag Stuttgart **1991**.
- [2] H.J.C. Jacobs, W.H. Laarhoven, *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press, **1995**.
- [3] H.G.O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1983**.
- [4] T.J. Wallington, O.J. Nielsen, *The Handbook of Environmental Photochemistry*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg **1999**.
- [5] G.Büchi, C.G. Inman, E.S. Lipinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4327.
- [6] V. Desobry, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 2161.
- [7] G. Cruciani, H.-J. Rathjen, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 856.
- [8] A. K. Margaryan, E.P. Serebryakov, V.F. Kucherov, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* **1976**, 25, 840.
- [9] W.C. Agosta, P. Margaretha, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 179.
- [10] B. Witte, P. Margaretha, *Org. Letters* **1999**, 1, 173.
- [11] B. Witte, L. Meyer, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 554.
- [12] a) A.A. Akhrem, F.A. Lakhvich, A. N. Pyrko, *J. Org. Chem. USSR*, **1983**, 19, 2027.
b) J. M. Renga, H. J. Reich, *Org. Synth.* **1988**, Coll. Vol. VI, 23.
c) A.A. Akhrem, A. M. Moiseenkov, F. A. Lakhavich, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1972**, 21, 355.
d) W.L. Meyer, M. J. Brannon, C. G. Burgos, T.E. Goodwin, R.W. Howard, *J. Org. Chem.* **1985**, 60, 438.

- [13] S. Saito, M. Ito, H. Jamamoto, *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, 119, 611.
- [14] R. Z. Andriamialisoa, N. Langlois, Y. Langlois, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 3563.
- [15] L.A. Paquette, J.A. Oplinger, *Tetrahedron* **1989**, 45, 107.
- [16] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1986**.
- [17] a) E. J. Corey, D. Enders, M. G. Bock, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 7.
b) A. I. Meyers, D. R. Williams, M. A. Druelinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3032.
c) J. K. Whitesell, M. A. Whitesell, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 377.
- [18] P.A. Wender, M.A. Eissenstat, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 292.
- [19] a) C.R. Hauser, B. O. Linn, *J. Amer. Chem. Soc.* **1956**, 78, 6066.
b) A. K. Beck, M. S. Hoekstra, D. Seebach, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 13, 1187.
- [20] A. S. Howard, C. A. Meerholz, P. Michael, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1339.
- [21] a) L.B. Barkley, R. Levine, *J. Amer. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4625.
b) J. W. Lyga, R. N. Henrie, G. A. Meier, R.W. Creekmore, R. M. Patera, MRCHEG; *Magn.Reson.Chem.* **1993**; 31, 323.
- [22] W. S. Johnson, H. Posvic, *J. Amer. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1361.
- [23] L. Oliveira Ferrer, P. Margaretha, *J. Chem. Research (S)* **1999**, 204.
- [24] P. L. Stotter, K. A. Hill, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2576.
- [25] L. Oliveira Ferrer, P. Margaretha, *Chem. Commun.* **2001**, 481.
- [26] S. Reichow, *Dissertation*, Universität Hamburg **1995**.
- [27] T. Tsuno, K. Sugiyami, H. Ago, *Heterocycles* **1994**, 38, 2631.
- [28] H.O. House, R.J. Outcalt, J.L. Haack, D. VanDerweeer, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1654.
- [29] a) R. P. Bell, *Advan. Phys. Org. Chem.* **1966**, 4, 1.
b) E. Okada, R. Masuda, M. Hojo, *Heterocycles* **1992**, 34, 1927.

- [30] H.G.O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, VEB Deutsche Verlag Wissenschaften, Berlin **1976**.
- [31] P. Margaretha, *Preparative Organic Photochemistry*, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 103, 6.
- [32] D. Schuster, in *The Chemistry of Enones* Part 2, S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons, New York **1989**.
- [33] M.T. Crimmins, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1453.
- [34] G. Jones, *Org. Photochem.* **1981**, 5, 1.
- [35] a) G. Cruciani, H. J. Rathjen, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta*, **1990** 73, 856.
b) G. Cruciani, *Dissertation*, Universität Hamburg **1990**.
- [36] D. Liotta, C. Barnum, R. Puleo, G. Zima, C. Bayer, H. S. Kezar, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2920.
- [37] E. Defranq, T. Zesiger, R. Tabachi, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, 76, 425.
- [38] *Chemikalien Reagenzien*, Merk **1999**.
- [39] *Katalog Handbuch Feinchemikalien*, Aldrich **1999-2000**.

G. Sicherheitsdaten

Die Gefahrenabschätzung der erstmals synthetisierten Substanzen erfolgt auf der Grundlage von Daten, die für typische Vertreter der entsprechenden Verbindungsklassen zugänglich sind. Bei den erstmals hergestellten Verbindungen handelt es sich um nicht vollständig geprüfte Stoffe. Es konnte nicht in allen Fällen Vergleichssubstanzen gefunden werden. Außerdem ist die Vergleichbarkeit zwischen bekannter Substanz und neu hergestelltem Derivat nicht gewährleistet. Alle Verbindungen sollten daher wie Gefahrstoffe unter Berücksichtigung der üblichen Sicherheitsmaßnahmen gehandhabt werden.

Alkylphenylselenide

Für Phenylselenidbromid, das zur Synthese der Alkylphenylselenide verwendet wird, gelten die folgenden Gefahrenhinweisen: Giftig beim Einatmen und Verschlucken. Es besteht die Gefahr kumulativer Wirkungen.

Als Sicherheitsratschläge wird angegeben: Bei der Arbeit nicht essen, trinken und rauchen. Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).^[38]

Cyclohex-2-enone

Stellvertretend für die verwendeten Cyclohexenone sollen hier die Sicherheitsdaten von Cyclohex-2-enon aufgeführt werden. Es gelten die Gefahrhinweise: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.

Es werden folgende Sicherheitsratschläge angegeben: Dämpfe nicht einatmen. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, das Etikett vorzeigen).^[39]

7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-one

Für 7-Oxabicycloheptan als Stammverbindung wird als Gefahrenhinweise angegeben: Entzündlich. Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut. Verursacht Verätzungen.

Als Sicherheitshinweise gilt: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, das Etikett vorzeigen).^[38]

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. P. Margaretha möchte ich dafür danken, daß er sich für den wissenschaftlichen Austausch zwischen Spanien und Deutschland so herzlich eingesetzt hat.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mann Bernd für seine liebevolle Unterstützung.

Muy especialmente quiero agradecer a mis padres su cariño y apoyo, sin los cuales no habría llegado hasta aquí.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit. Für das angenehme Arbeitsklima im Labor 213 möchte ich mich besonders bei John Bethke und Birgit Witte bedanken. Kerstin Schmidt danke ich für die Darstellung einiger Verbindungen. Zuletzt danke ich Birgit Witte sehr herzlich für das Korrekturlesen dieser Arbeit sowie für ihre stete Hilfsbereitschaft nicht nur auf fachlichem Gebiet.

Herrn Prof. Dr. W. A. König gilt mein Dank für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. V. Sinnwell und seinen Mitarbeiterinnen danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Bei Herrn M. Preuße und Frau A. Meiners möchte ich mich für die Anfertigung der Massenspektren bedanken.

Lebenslauf

Leticia Oliveira Ferrer

Geboren am 13.10.1972 in Oviedo, Spanien

Staatsangehörigkeit: spanisch

Familienstand: verheiratet

Schulausbildung und Studium

Okt. 1978 - Juni 1986	Grundschule <i>Colegio Palacio de Granda</i> , Asturias (Spanien)
Okt. 1986 - Juni 1990	Gymnasium <i>Instituto la Asuncion del Seminario</i>
Okt. 1990 - Sept. 1995	Studium an der Universität Oviedo; <i>Licenciatura en Ciencias Quimicas</i>
Nov. 1995 - April 1996	<i>Tesina de Licenciatura</i> durchgeführt im Rahmen eines Erasmus-Projektes an der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Margaretha Thema: Zur Synthese von <i>t</i> -Butyl 2,2-Dimethyl-5-oxo-1,2,5,6-tetrahydropyridin-1-carboxylat
29. Nov. 1996	Disputation der <i>Tesina</i> und Zulassung zur Promotion an der Universität Oviedo
Februar 1997	Antrag auf Promotion an FB Chemie der Universität Hamburg
März 1997	Beginn der Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. Margaretha

Beruflicher Werdegang

März 1997 – März 1998	Lehrbeauftragter der Universität Hamburg
April 1998 – März 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

Veröffentlichungen

1. L. Oliveira Ferrer, P. Margaretha, "Synthesis and Photoreactivity of a 2-Pivaloyl-cyclohex-2-enone", *J. Chem. Research* **1999**, 204.
2. L.Oliveira Ferrer, P. Margaretha, "Photocycloaddition reactions of 2-acylcyclohex-2-enones", *Chem. Commun.* **2001**, 481.

