

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-Tautomerengleichgewicht 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.

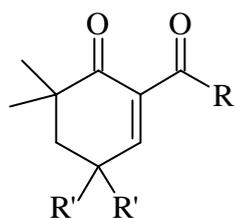
Die Bestrahlung von 2-Acylcyclohex-2-enon **2a** in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in führt zu den Verbindungen **31** und **32**. Dabei reagiert die Dreifachbindung des Enins mit der Doppelbindung des Enons in einer [2+2]-Photocycloaddition.

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.

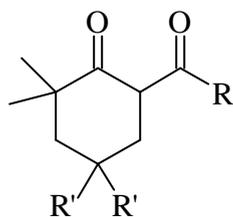
Die Bestrahlung von Verbindung **3a** in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en führte zur Bildung des Hexahydrobenzopirans **33** und der cis/trans-verknüpften Bicyclooctanone **34** und **35**. Das cis-Cyclobutanaddukt **34** reagiert unter Licht-Anregung weiter zu dem Aldehyd **36**.

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**.

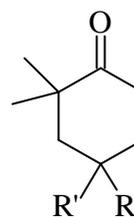
Vergleichend wurde die photochemische Reaktivität von 2-Formyl-6,6-dimethylcyclohex-2-enon (**19**) untersucht. Die Bestrahlung in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en führte zur Bildung von sechs Produkten im Verhältnis 1: 1.3 : 6 : 7.3 : 1.6 : 1.2. Isoliert und charakterisiert werden konnten nur die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



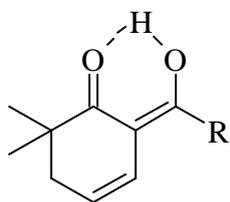
- $R = \textit{t}\text{Bu}, R' = \text{H}$ **1a**
 $R = \textit{t}\text{Bu}, R' = \text{CH}_3$ **1b**
 $R = \text{CH}_3, R' = \text{H}$ **2a**
 $R = \text{CH}_3, R' = \text{CH}_3$ **2b**
 $R = \text{CF}_3, R' = \text{H}$ **3a**
 $R = \text{CF}_3, R' = \text{CH}_3$ **3b**
 $R = \text{H}, R' = \text{H}$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



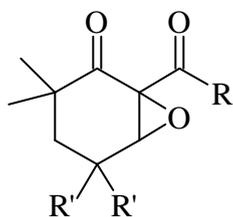
- $R = \textit{t}\text{Bu}, R' = \text{H}$ **5a**
 $R = \textit{t}\text{Bu}, R' = \text{CH}_3$ **5b**
 $R = \text{CH}_3, R' = \text{H}$ **6a**
 $R = \text{CH}_3, R' = \text{CH}_3$ **6b**
 $R = \text{CF}_3, R' = \text{H}$ **7a**
 $R = \text{CF}_3, R' = \text{CH}_3$ **7b**
 $R = \text{H}, R' = \text{H}$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



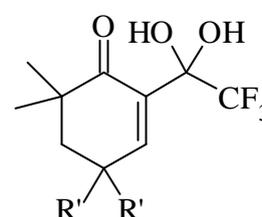
- $R' = \text{H}$ **4a**
 $R' = \text{CH}_3$ **4b**



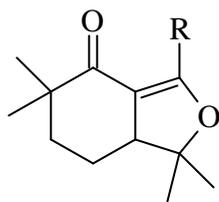
- $R = \text{CH}_3$ **20a**
 $R = \text{CF}_3$ **21a**



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

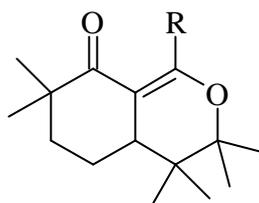
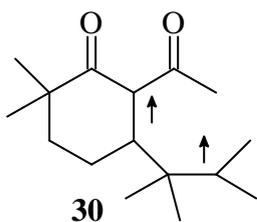


- $R' = \text{H}$ **24a**
 $R' = \text{CH}_3$ **24b**



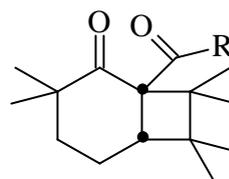
R= *t*Bu **25**

R= CH₃ **26**



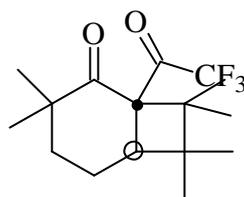
R= CH₃ **28**

R= CF₃ **33**

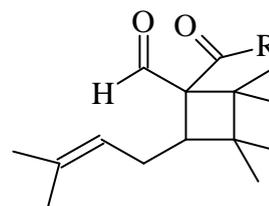


R= CH₃ **27**

R= CF₃ **34**

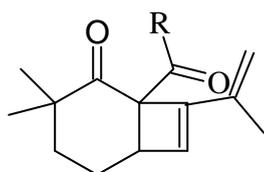


35



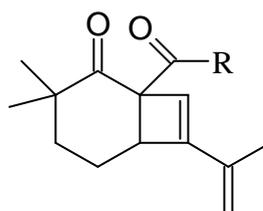
R= CH₃ **29**

R= CF₃ **36**



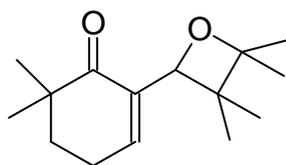
R= CH₃ **31**

R= CF₃ **37**

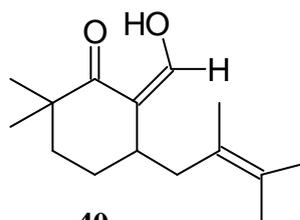


R= CH₃ **32**

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.

