



Synthese und Untersuchung des photochemischen Verhaltens von cyclischen Enonen in Gegenwart von Alkenylisocyanaten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
an der Fakultät für Mathematik,
Informatik und Naturwissenschaften
im Department Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Maryam Bahaji

Hamburg, Februar 2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2005 bis Februar 2010 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Margaretha im Department für Chemie der Universität Hamburg, im Fachbereich für Organische Chemie durchgeführt.

Allen voran möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Paul Margaretha für die Möglichkeit zur Bearbeitung des interessanten und abwechslungsreichen Themas danken. Er hat mir den nötigen kreativen Spielraum gelassen, um selbstständig und eigenverantwortlich experimentieren zu können, stand mir andererseits stets mit fachlichen Hilfestellungen und Diskussionen zur Seite. Für die guten experimentellen Bedingungen und die fortwährende Unterstützung bedanke ich mich herzlich bei Ihnen.

1. Gutachter: Prof. Dr. Paul Margaretha

2. Gutachter: Prof. Dr. Bernd Meyer

Datum der Disputation: 30.04.2010

Meiner lieben Mutter

und

Meinem lieben Vater

gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Photochemische Reaktionen	1
1.2	[2+2]-Photocycloadditionen an cyclischen Enonen	2
1.3	Stereo- und Regiochemie der Photoprodukte aus [2+2]-Photocycloadditionen	8
2	Aufgabenstellung	12
3	Ergebnisse und Diskussion	14
3.1	Darstellung der Photoedukte	14
3.1.1	Darstellung der cyclische Enone	14
3.1.2	Darstellung der Isocyanate	17
3.1.3	Darstellung der α - <i>tert</i> -Butylacrylsäure (16)	21
3.2	Photochemische Untersuchungen	24
3.2.1	Photochemische Untersuchungen von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4-on (1)	25
3.2.2	Photochemische Untersuchungen von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2)	45
3.2.3	Photochemische Untersuchungen von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (3)	57
3.2.4	Vergleich der Ergebnisse aus den photochemischen Umsetzungen der drei α,β -ungesättigten Enone (1-3) mit den jeweiligen Isocyanaten (4-6)	64
3.3	Umwandlung der Photoprodukte zu Aminen	68
3.3.1	Umsetzung der Photoprodukte 29a-c und 32a	69
3.3.2	Umsetzung der Photoprodukte 30a-c und 33a-b	70
3.3.3	Umsetzung der Photoprodukte 31a-c und 34a-b	71
3.4	Derivatisierung der Amine	72
3.4.1	Derivatisierung mit Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat	72
3.4.2	Derivatisierung mit Trifluoroessigsäureanhydrid	73
4	Zusammenfassung und Summary	76
4.1	Zusammenfassung	76
4.2	Summary	79
5	Experimenteller Teil	81
5.1	Allgemeine Methoden und Geräte	81
5.1.1	Chromatographie	81
5.1.2	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	82
5.1.3	Ultraviolettspektroskopie (UV)	83
5.1.4	Massenspektrometrie (MS)	83

5.1.5	Bestrahlungsapparatur.....	83
5.1.6	Schmelzpunkte.....	83
5.1.7	Röntgen Strukturanalyse.....	83
5.2	Synthese der Photoedukte	84
5.2.1	Darstellung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4on (1).....	84
5.2.2	Darstellung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2).....	85
5.2.3	Darstellung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (3).....	87
5.2.4	Darstellung von 2-Propenylisocyanat (4).....	88
5.2.5	Darstellung von Ethenylisocyanat (5).....	90
5.2.6	Darstellung von 3-Methylpropenyl-1-isocyanat (6).....	92
5.2.7	Versuch der Darstellung von 1- <i>tert</i> -Butylethenyl-1-isocyanat (7).....	94
5.3	Photochemische Untersuchungen.....	99
5.3.1	Bestrahlung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4-on in (1)Gegenwart ungesättigter Isocyanate. 100	
5.3.2	Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2) in Gegenwart ungesättigten Isocyanate.	115
5.3.3	Bestrahlung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (3) in Gegenwart ungesättigten Isocyanate.	127
5.4	Umwandlung der Bestrahlungsprodukte in Amine	137
5.4.1	Umsetzung der Bestrahlungsprodukte aus den photochemischen Reaktionen von 2,2-Dimethyl-3,4-dihydro-4 <i>H</i> -pyran (1).....	138
5.4.2	Umsetzung der Bestrahlungsprodukte aus den photochemischen Reaktionen von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2).....	139
5.4.3	Umsetzung der Bestrahlungsprodukte aus den photochemischen Reaktionen von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (4).....	147
5.5	Derivatisierung der Aminogruppe durch Di-<i>tert</i>-butyldicarbonat	155
5.5.1	Derivatisierung der Amine aus den photochemischen Reaktionen von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2)	156
5.5.2	Derivatisierung der Amine aus den photochemischen Reaktionen von 4,4-Dimethylcyclohexenon (3)	160
5.6	Derivatisierung der Aminogruppe durch Trifluoressigsäureanhydrid	164
5.6.1	Derivatisierung der Amine aus den photochemischen Reaktionen von 5,5-Dimethylcyclohexenon (2)	165
5.6.2	Derivatisierung der Amine aus den photochemischen Reaktionen mit 4,4-Dimethylcyclohexenon (3)	174
6	Literatur.....	186
7	Gefahrstoffverzeichnis.....	189
8	Verbindungsliste	192
9	Abbildungsverzeichnis	196

<i>10 Tabellenverzeichnis</i>	<i>200</i>
<i>Danksagung.....</i>	<i>202</i>
<i>Lebenslauf</i>	<i>204</i>
<i>Erklärung über frühere Promotionsversuche</i>	<i>206</i>
<i>Eidesstattliche Versicherung.....</i>	<i>206</i>

1 Einleitung

Eine chemische Reaktion kann auf verschiedene Arten initiiert werden. Am weitesten verbreitet sind thermische Reaktionen. Des Weiteren kann die Initiierung durch Licht erfolgen. Hierbei handelt es sich um eine photochemische Reaktion. Bei dieser dient die Natur der Wissenschaft als Vorbild und es wurde schon sehr früh erkannt, dass durch den Einfluss der Sonnenstrahlen verschiedenste Reaktionen ablaufen können. Ein für den Menschen sehr wichtiges Beispiel stellt der Sehvorgang dar, bei dem es durch die Einstrahlung von Licht in das Auge zu einer photochemisch induzierten *Z/E*-Isomerisierung von 11-*Z*-Retinal-Opsin zum *all-E*-Retinal-Opsin kommt (Abb.1).

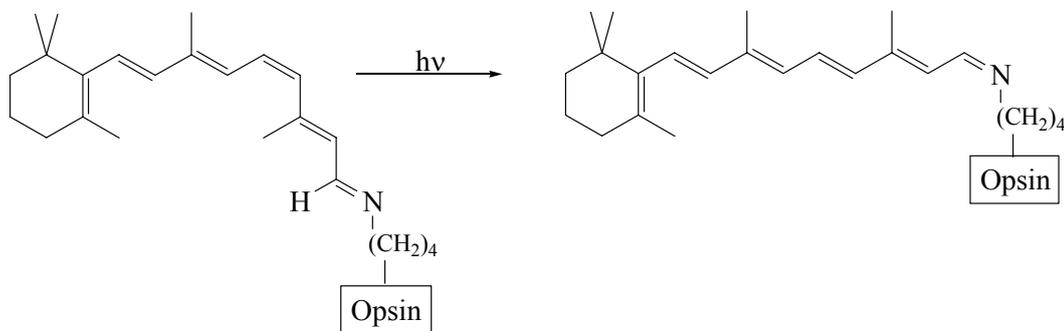


Abb. 1: Photochemische Isomerisierung des 11-*Z*-Retinal-Opsin.

Im Labor dient monochromatisches Licht als Energiequelle für photochemische Reaktionen, das je nach Bedarf mit geeigneten Wellenlängen eingesetzt wird. Als erstes Beispiel sei die Blitzlicht-Photolyse genannt, bei der die Bestrahlungsdauer lediglich 10^{-6} bis 10^{-15} s beträgt. Im Gegensatz hierzu dauert die Bestrahlungszeit einer präparativen Photoreaktion zwischen einigen Minuten bis hin zu mehreren Tagen.

Im Nachfolgenden wird auf die zuletzt genannte Art der photochemischen Reaktion näher eingegangen.

1.1 Photochemische Reaktionen

Unter diesem Begriff werden alle Reaktionen zusammengefasst, die durch den Einfluss von Licht (Photonen) ablaufen bzw. initiiert werden. Dabei trifft ein Photon auf ein Molekül, welches dadurch in einen angeregten Zustand versetzt wird und aus diesem durch Energietransfer mit Molekülen im Grundzustand reagieren kann.

Lichtinduzierte Reaktionen sind in vielen Bereichen vertreten, so ist wohl die berühmteste photochemische Reaktion im Bereich der Biologie die Photosynthese. Hier wird der Kohlenstoff aus dem Kohlenstoffdioxid der Luft im biologischen Material der Pflanzen gebunden und gleichzeitig Sauerstoff freigesetzt. Dies ist nur ein Beispiel, bei dem natürliches Sonnenlicht zu einer wichtigen, ubiquitären Reaktion führt. Auch die Medizin weiß um den wertvollen Nutzen des Sonnenlichts. So wurde bereits im alten Ägypten vor mehr als 3000 Jahren die Weißfleckenkrankheit (Vitiligo) mit Pflanzensaft und Licht behandelt und auch heute noch kommt Licht bei der Behandlung von Schuppenflechte (Psoriasis) zum Einsatz^[1].

Im Labor bzw. in der Industrie kommen ebenfalls photochemisch initiierte Reaktionen zum Einsatz, doch im Gegensatz zu oben genannten Beispielen wird nicht die gesamte Bandbreite des Lichts genutzt, sondern einzelne Wellenlängen gezielt zur Anregung bestimmter Moleküle eingesetzt.

Durch die Möglichkeit, monochromatische Lichtquellen zu nutzen, konnten neue Synthesewege zur Darstellung thermisch sehr schwer bzw. nicht zugänglicher Moleküle entwickelt werden. In vielen Arbeiten wurden die Mechanismen photochemischer Reaktionen untersucht, in denen sowohl inter- als auch intramolekulare Reaktionen ablaufen. Dabei konnte festgestellt werden, dass es sich in vielen Fällen um Cycloadditionsreaktionen handelt, von denen hier die [2+2]-Cycloaddition beschrieben wird.

1.2 [2+2]-Photocycloadditionen an cyclischen Enonen

Zu den ältesten und auch am besten untersuchten Photocycloadditionen zählt die Oxetanbildung durch Reaktion von Aldehyden bzw. Ketonen mit Alkenen, wie z.B. die Umsetzung von Aceton mit 2,3-Dimethylbut-2-en. Diese Reaktion wird als Paterno-Büchi-Reaktion bezeichnet^[2] (Abb. 2). Hierbei kommt es zu einer Addition des Alkens an die Carbonylgruppe unter Bildung eines sauerstoffhaltigen Vierringes.

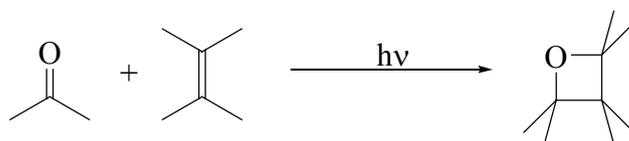


Abb. 2: Paterno-Büchi-Reaktion

Werden nun statt aliphatischer, gesättigter Ketone bzw. Aldehyde zyklische α,β -ungesättigte Ketone eingesetzt, ergeben sich neue Produktmuster. Hier kann neben der Oxetanbildung durch eine Addition des Alkens an die C-C-Doppelbindung des angeregten cyclischen Enons ein Cyclobu-

tanring gebildet werden (Abb. 3). Das Verhältnis der beiden Produkte hängt vom Substitutionsmuster der beiden Komponenten ab^[3,4].

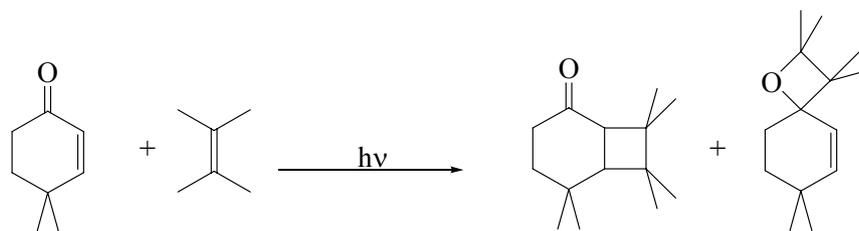


Abb. 3: [2+2]-Cycloaddition eines Cyclohexenons mit 2,3-Dimethyl-but-2-en.

Eine weitere sehr früh bekannt gewordene [2+2]-Cycloaddition wurde Anfang des letzten Jahrhunderts (1908) von *Ciamician* beschrieben. Hier handelt es sich um eine intramolekulare Reaktion, bei der durch das Einwirken von Sonnenlicht auf Carvon über einen längeren Zeitraum Carvoncampher gebildet wird^[5] (Abb. 4).

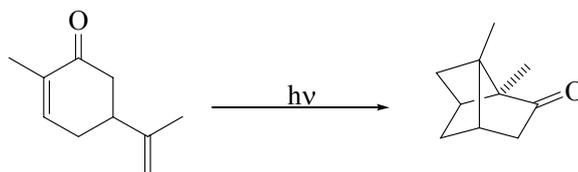


Abb. 4: Darstellung von Carvoncampher durch Photocycloaddition.

Diese Erkenntnis wurde durch *Büchi* in den 1950er Jahren bestätigt^[6].

Die vorangegangenen Beispiele zeigen deutlich den besonderen Wert dieser Reaktion, die die Knüpfung neuer C-C-Bindungen und die Entstehung von bis zu vier stereogenen Zentren ermöglicht^[7].

In umfassenden weiterführenden Untersuchungen wurden alle Aspekte der [2+2]-Cycloadditionsreaktion beleuchtet in denen *Corey*^[8], *Eaton*^[9] und *de Mayo*^[10,11] Pionierarbeiten für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus leisteten.

Sie haben sich intensiv mit der intermolekularen Enon-Olefin-Photocycloaddition beschäftigt und dabei den Mechanismus der Licht induzierten [2+2]-Cycloaddition aufgeklärt, der allgemein als *Corey-de Mayo-Mechanismus* bekannt wurde^[10]. Er wurde an Cyclohexenonen in Gegenwart von Alkenen postuliert und wird wie folgt beschrieben:

Zu Beginn der Reaktion kommt es zur Absorption eines Photons durch ein im Grundzustand vorliegenden Enons E^0 , welches dabei durch einen $n \rightarrow \pi^*$ oder $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang in einen angeregten Singulett-Zustand übergeht. An dieser Stelle kann das angeregte Enon $^1E^*$ entweder (1) mit einem Alken im Grundzustand zu einem Singulett-Exiplex [$^1E^* \cdots A^0$] reagieren, (2) einem

Intersystemcrossing unterliegen und dabei einen angeregten Triplett-Zustand ${}^3\mathbf{E}^*$ bilden oder (3) einfach in den Grundzustand \mathbf{E}° zurückrelaxieren. Da der angeregte Singulett-Zustand ${}^1\mathbf{E}^*$ eine sehr kurze Lebensdauer hat, ist er für die [2+2]-Photocycloaddition von geringer Bedeutung, genau wie die Relaxation in den Grundzustand. Beide werden an dieser Stelle nicht weiter beschrieben. Daher gilt das Interesse dem angeregten Triplett-Zustand ${}^3\mathbf{E}^*$, der durch ein Intersystemcrossing (ISC) aus dem angeregten Singulett-Zustand ${}^1\mathbf{E}^*$ entsteht. Der Triplett-Zustand ${}^3\mathbf{E}^*$ kann mit einem im Grundzustand vorliegendem Alken reagieren um ein Triplett Exiplex $[{}^3\mathbf{E}^*\cdots\mathbf{A}^\circ]$ auszubilden. Hierbei handelt es sich um einen Komplex, über den sich eine C-C-Bindung am C_α oder C_β des angeregten Cyclohexenons und Alkens ausbilden kann. Es entsteht ein 1,4-Biradikal im Triplett-Zustand, das nachdem es ebenfalls ein ISC unterlaufen hat, durch Ringschluss einen Cyclobutan-Ring ausbildet. Neben diesem Verlauf kann es in jedem Stadium der Reaktion zu einem Zerfall mit Relaxation in den Grundzustand kommen, wobei sich die Edukte zurückbilden. Viele Untersuchungen zeigen, dass sich besonders Fünf- und Sechsring-Enone gut für den Ablauf der Reaktion eignen. Der Mechanismus der Photocycloaddition wird in Abb. 5 zusammengefasst.

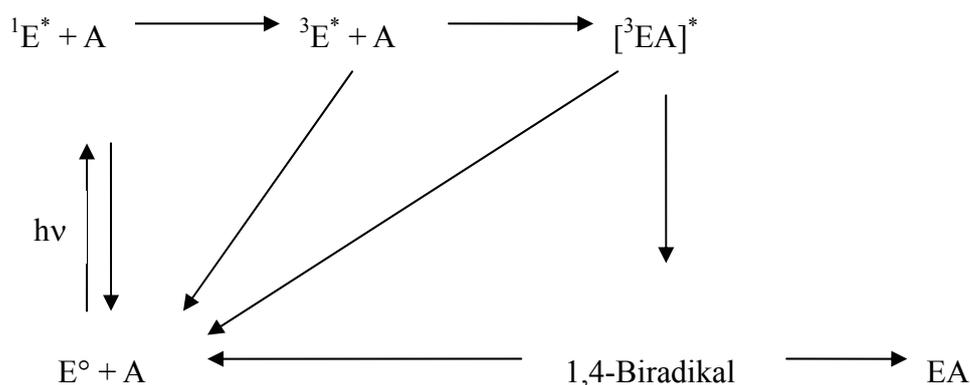


Abb. 5: Corey-de Mayo-Mechanismus.

Bevor auf die verschiedenen Möglichkeiten der [2+2]-Photocycloaddition eingegangen wird, sollen hier anhand des Jablonski-Diagramms (Abb. 6) die photophysikalischen Prozesse bei der Lichtabsorption eines Moleküls im Grundzustand \mathbf{E}° dargestellt werden^[7, 12, 13, 14].

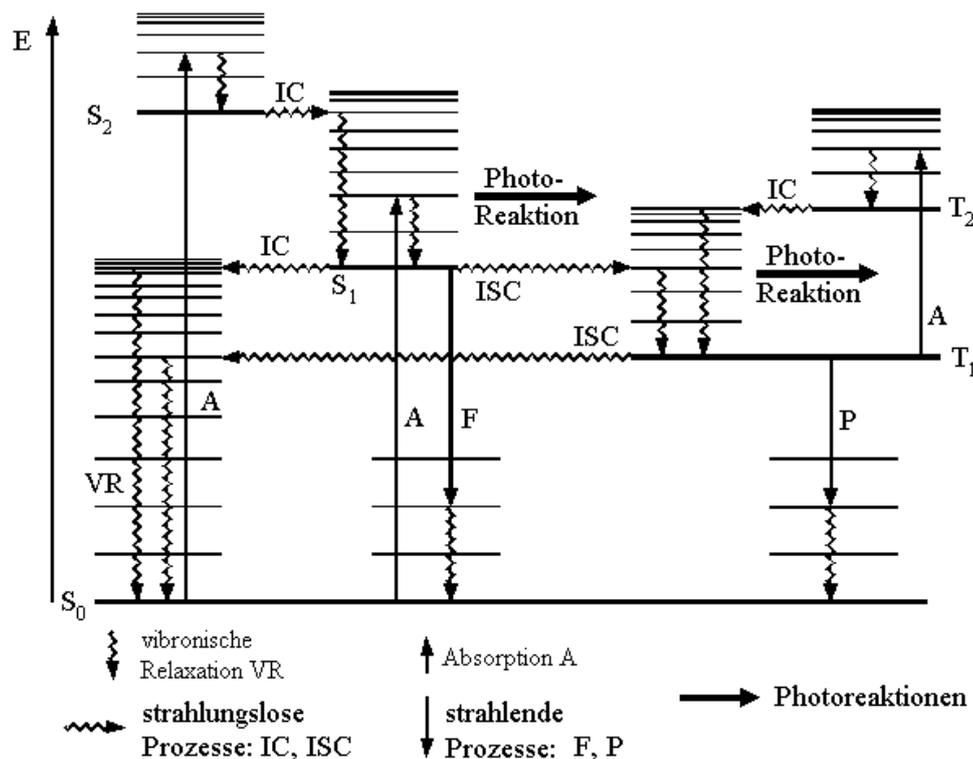


Abb. 6: Jablonski-Diagramm mit einer Veranschaulichung der Elektronenübergänge und Deaktivierungsprozesse (IC: Internal Conversion, ISC: Intersystem Crossing, A: Absorption, F: Fluoreszenz, P: Phosphoreszenz)^[15].

Der charakteristische Unterschied zwischen einer thermischen und einer photochemischen Reaktion besteht im elektronischen Zustand der reaktiven Spezies. So reagiert das Molekül bei einer thermischen Reaktion aus seinem Grundzustand und bei einer photochemischen Reaktion aus dem elektronisch angeregten Zustand. Die Übergänge zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen werden durch eine Lichtquelle hervorgerufen. Dabei wird durch Absorption (A) eines Lichtquants, dessen Energie sich aus dem Planck'schen Gesetz $\Delta E = h \cdot \nu$ ergibt, ein Elektron eines Elektronenpaares aus einem bindenden oder einem nicht bindenden Orbital des Moleküls in ein antibindendes Orbital promoviert, je nachdem, aus welchem bzw. in welchen Bindungstypus angeregt wird: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ oder $n \rightarrow \pi^*$. Der elektronische Grundzustand eines Moleküls ist in den meisten Fällen ein Singulett-Zustand S₀, d.h. die Spins der Elektronen des HOMO (*highest occupied molecular orbital*) sind gepaart. Durch Aufnahme der passenden Photoenergie wird ein Elektron in ein höheres MO (Molekülorbital), meist das LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) angehoben. Der Elektronenübergang aus dem Grundzustand unter Beibehaltung der Multiplizität, gemäß den Übergangsregeln der Quantenmechanik, ist immer ein Singulett-Zustand S_x. Meist ist es der erste angeregte Zustand S₁, nie jedoch ein Triplett-Zustand T_x. Die energetische Lage der jeweiligen Schwingungsniveaus dieser Zustände ist durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben.

Ein durch ein Lichtquantum induzierter Elektronenübergang sowie die Größe der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO, werden sowohl von der Struktur als auch von den funktionellen Gruppen des Moleküls, die als Chromophore bezeichnet werden, bestimmt. Mit Hilfe eines UV/VIS-Spektrometers ist es möglich die Absorption von eingestrahltm Licht zu messen, dabei wird ein UV/VIS-Spektrum erhalten. Die Auswertung dieser Spektren erfolgt nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz:

$$E_{\lambda} = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

E_{λ} ist die Extinktion, sie wird aus dem Logarithmus des Quotienten aus der Eingangsintensität I_0 und der absorbierten Intensität I gebildet und ist gleich dem Produkt aus dem Extinktionskoeffizienten ε (wellenlängenabhängige Stoffkonstante), der Konzentration c und der Schichtdicke d der Probe.

Die durch Absorption aufgenommene Energie wird von dem betrachteten Molekül, wie bereits erwähnt, wieder abgegeben. Dies ist zum einen durch eine chemische Reaktion möglich, zum anderen kann das Molekül auch verschiedenen physikalischen Prozessen unterliegen, welche wie folgt beschrieben werden:

- interne Umwandlung (IC, *internal conversion*): strahlungsloser Übergang, bei dem das angeregte Molekül seine Energie aus dem S_1 -Zustand in ein höheres Schwingungsniveau des S_0^* -Niveaus (S_0^*) in Form von Wärme durch kleine Übergänge der Schwingungszustände (vr, *vibrational relaxation*) an die Umgebung abgibt.
- Fluoreszenz ($h\nu_f$): hierbei emittiert das angeregte Molekül spontan Licht aus dem S_x -Zustand mit anschließender Schwingungsrelaxation und gelangt so direkt in den S_0 -Zustand.
- Intersystem-Übergang (ISC, *intersystem crossing*): strahlungsloser Übergang, vom S_1 -Zustand in einen (schwingungsenergetisch höheren) Triplett-Zustand T_1^* . Hierbei handelt es sich um einen normalerweise „verbotenen“ Übergang.
- Phosphoreszenz ($h\nu_p$): auch hier verliert das angeregte Molekül seine komplette Energie durch Abgabe eines Lichtquants und fällt aus dem T_1 -Zustand direkt in den Grundzustand S_0 zurück. Bei dieser Rückkehr in den Grundzustand kommt es erneut zu einer Spinumkehr (ISC, *intersystem crossing*), der ebenfalls ein „verbotener“ Übergang ist. Die Energieabgabe des T_1 -Zustandes kann auch durch Wärme anstatt von Licht erfolgen, was ebenfalls einem ISC entspricht.

Chemische Reaktionen können sowohl aus dem S_1 - als auch aus dem T_1 -Zustand heraus stattfinden, doch aufgrund des langlebigeren T_1 -Zustands verlaufen die bimolekularen Reaktionen überwiegend aus diesem^[16, 17, 18].

Abschließend soll bezüglich der Anregung von Molekülen im folgenden Energieniveaudiagramm (Abb. 7) veranschaulicht werden, welche Elektronenübergänge für α,β -ungesättigte Ketone erwartet werden^[19].

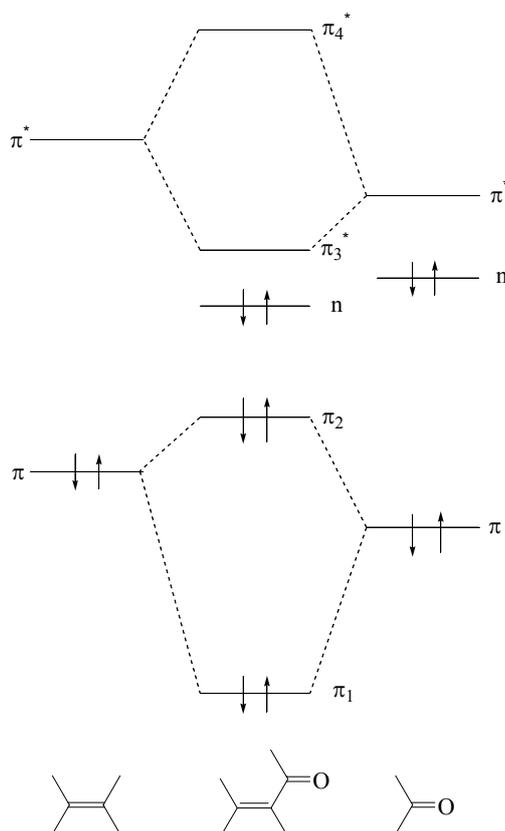


Abb. 7: Energieniveaudiagramm für α,β -ungesättigte Ketone.

Aus Abbildung 7 kann entnommen werden, dass für α,β -ungesättigte Ketone der Übergang mit der geringsten Energie aus dem nicht bindenden n -Orbital des Sauerstoffs in das π_3^* -Orbital führt. Er wird bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 300-350$ nm beobachtet. Da die involvierten Orbitale bei einer planaren Carbonylgruppe nahezu orthogonal aufeinander stehen, ist der Übergang spin-verboden und hat einen sehr kleinen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{\max} \approx 50-100 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$).

Der nächst höhere Elektronenübergang ist ein $\pi_3^* \leftarrow \pi_2$ -Übergang, bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 220-250$ nm und einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{\max} > 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$.

1.3 Stereo- und Regiochemie der Photoprodukte aus [2+2]-Photocycloadditionen

An dieser Stelle wird der Zusammenhang zwischen dem Substitutionsmuster von unsymmetrischen Alkenen und Cyclohexenonen sowie der Produktverteilung vorgestellt. Bereits *Corey et al.*^[20] fanden einen Zusammenhang zwischen dem Substitutionsmuster der Alkene und der Regiochemie der entstehenden Produkte. Bei der Totalsynthese von Caryophyllen und Isocaryophyllen wurde bei der Bestrahlung von 2-Cyclohexenon in Gegenwart von Isobutylen überwiegend 7,7-Dimethylbicyclo[4.2.0]octan erhalten (Abb. 8). Aus den NMR-Daten wurde entnommen, dass es sich um zwei Stereoisomere des bicyclischen Ketons handelt. Hierbei stellt das *trans*-Isomer das Hauptprodukt dar und überwiegt gegenüber dem *cis*-Isomer um den Faktor vier. Jedoch war es möglich, das Hauptprodukt durch Isomerisierung in Gegenwart verdünnter Base in das *cis*-Nebenprodukt umzuwandeln.

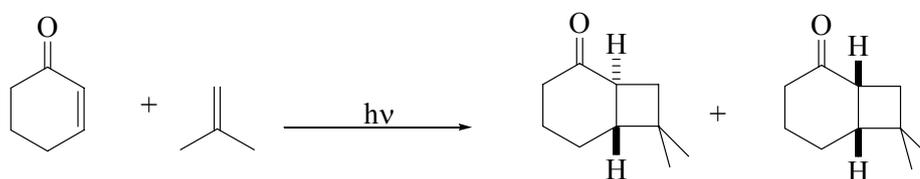


Abb. 8: Bestrahlung von 2-Cyclohexenon in Gegenwart von Isobutylen.

So konnte festgestellt werden, dass die dominierenden Cycloadditionsprodukte durch die Elektronen-Verteilung im Enon und in den asymmetrischen Olefinen dirigiert werden. Bei Olefinen mit elektronenliefernden Substituenten kommt es somit zur Addition am α -C-Atom des angeregten Enons. Diese Alkene bilden bei einer Photocyclisierung mit einem Cyclohex-2-enon vorwiegend Kopf-Schwanz-Produkte. Im Gegenzug ergeben elektronenziehende Substituenten ein entgegengesetztes Bild, da dort vor allem überwiegend Kopf-Kopf-Produkte entstehen^[21,22]. Da hier die Regioselektivität durch die elektronischen Einflüsse der Substituenten bestimmt wird, geht man von einem orientierten π -Komplex aus, in dem die Regiochemie bereits festgelegt ist. (Abb. 9).

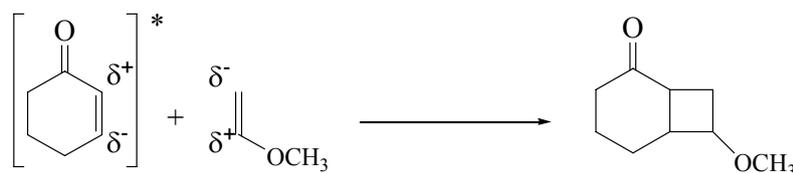


Abb. 9: Orientierter π -Komplex.

Neben den elektronischen Einflüssen der asymmetrischen Olefine, stellt auch die Ringgröße einen entscheidenden Faktor für den Verlauf der Reaktion dar. So konnten die besten Umsätze mit

fünf- und sechsgliedrigen Ringen erzielt werden. Bei größeren Ringen wurden entweder keine oder nur sehr geringe Umsätze beobachtet.

Die Ergebnisse von *Corey* wurden von *Cantrell et al.* aufgenommen und durch weiterführende Untersuchungen untermauert. Die Arbeitsgruppe um *Cantrell*^[23] zeigte, dass die Bestrahlungen von β -substituierten Cyclohexenonen in Gegenwart unsymmetrischer Olefine überwiegend zu den gleichen Ergebnissen führen. Auch wurde der *Corey-de Mayo*-Mechanismus bestätigt, bei dem es zur Annäherung von einem angeregten Enon und einem im Grundzustand vorliegenden Olefin kommt. Dabei bildet sich zunächst ein Exiplex bzw. orientierter π -Komplexe aus, der zu einem Biradikal führt. Anschließend bilden sich entweder die Cycloaddukte oder aber die gebildete Spezies zerfällt in die Edukte.

Weiterführende Untersuchungen von *Swapna* haben am Beispiel von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon gezeigt, dass bei der Bestrahlung in Gegenwart von Acrylonitril jeweils die Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Isomere entstehen. Die Entstehung der Kopf-Kopf-Isomere wird auf die Bildung des Exiplexes im *Cory-de Mayo*-Mechanismus zurückgeführt. Darauf folgt ein Biradikal, das anschließend zu den Produkten führt. Die Entstehung der Kopf-Schwanz-Isomere, die auch die Hauptprodukte darstellen, wird dagegen auf den orientierten π -Komplex zurückgeführt. Dieser entsteht vor der Ausbildung des Biradikals. Eine Erklärung für die *cis-trans*-Stereoselektivität wird durch die Verdrillung des angeregten Enons sowie die Geschwindigkeit des Ringschlusses geliefert. Hierdurch entsteht überwiegend, wenn nicht sogar ausschließlich, das *trans*-Produkt (Abb.10)^[24]. Somit kann festgehalten werden, dass die *trans*-Produkte zwar die kinetischen Hauptprodukte darstellen, jedoch die thermodynamisch stabileren die *cis*-Produkte sind, was durch die Isomerisierung der *trans*-Hauptprodukte zu den *cis*-Nebenprodukten in Gegenwart verdünnter Base bestätigt wird.

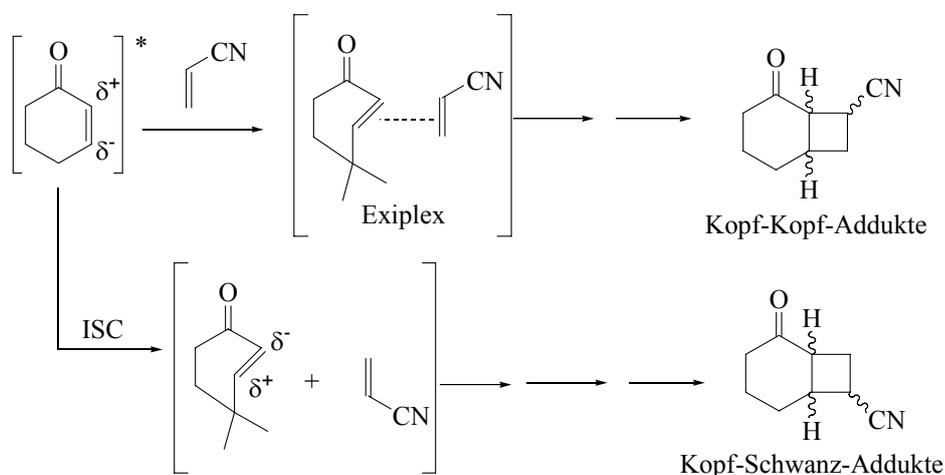


Abb. 10: Reaktionsweg zur Entstehung der Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Produkte.

Die Existenz der 1,4-Diradikale wurde durch *Weedon et al.*^[25] in zahlreichen Bestrahlungsexperimenten bestätigt in denen die entstandenen Radikale durch eine Abbruchreaktion abgefangen wurden. Dies wird in der folgenden Abbildung 11 am Beispiel von Cyclopent-2-enon in Gegenwart von Ethylvinylether dargestellt.

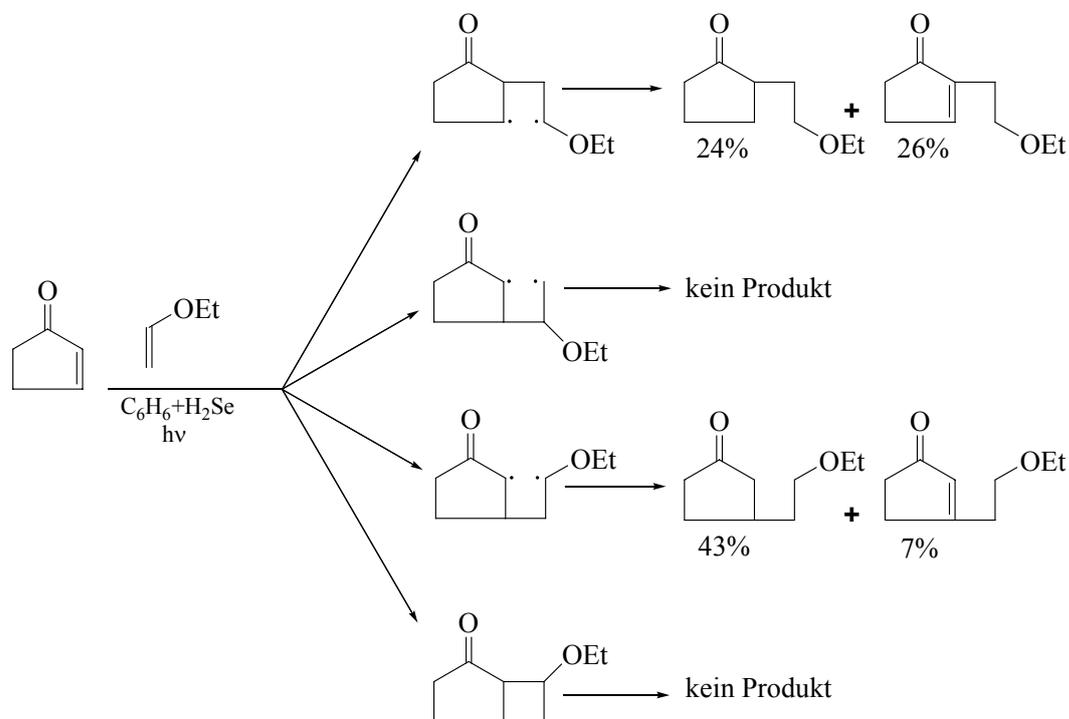


Abb. 11: Abfangen der Triplet 1,4-Diradikale mit H₂Se.^[25]

Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die Addition der Olefine sowohl am C_α als auch C_β des angeregten Enons stattfindet. Zudem wurde festgestellt, dass sich die Olefine im ersten Schritt überwiegend mit der weniger substituierten Seite an das angeregte Enon addieren und sich anschließend die Biradikale ausbilden, wobei jeweils das stabilere Biradikal auch zum Hauptprodukt führt^[25]. Aus dem Vorgegangenen und aus den Untersuchungen von *Broeker et al.* kann festgehalten werden, dass der entscheidende Schritt im Mechanismus für die Bildung der Kopf-Kopf- bzw. Kopf-Schwanz-Produkte die Entstehung der 1,4-Biradikale ist und somit die Regiochemie einer Photocycloaddition bestimmt. Dies wird auch in Abbildung 12 unter Berücksichtigung der elektronischen Verhältnisse zusammengefasst. Hierbei werden die elektronenziehenden Substituenten durch EWG und die elektronenschiebenden Substituenten durch EDG in der Abbildung dargestellt^[25, 26].

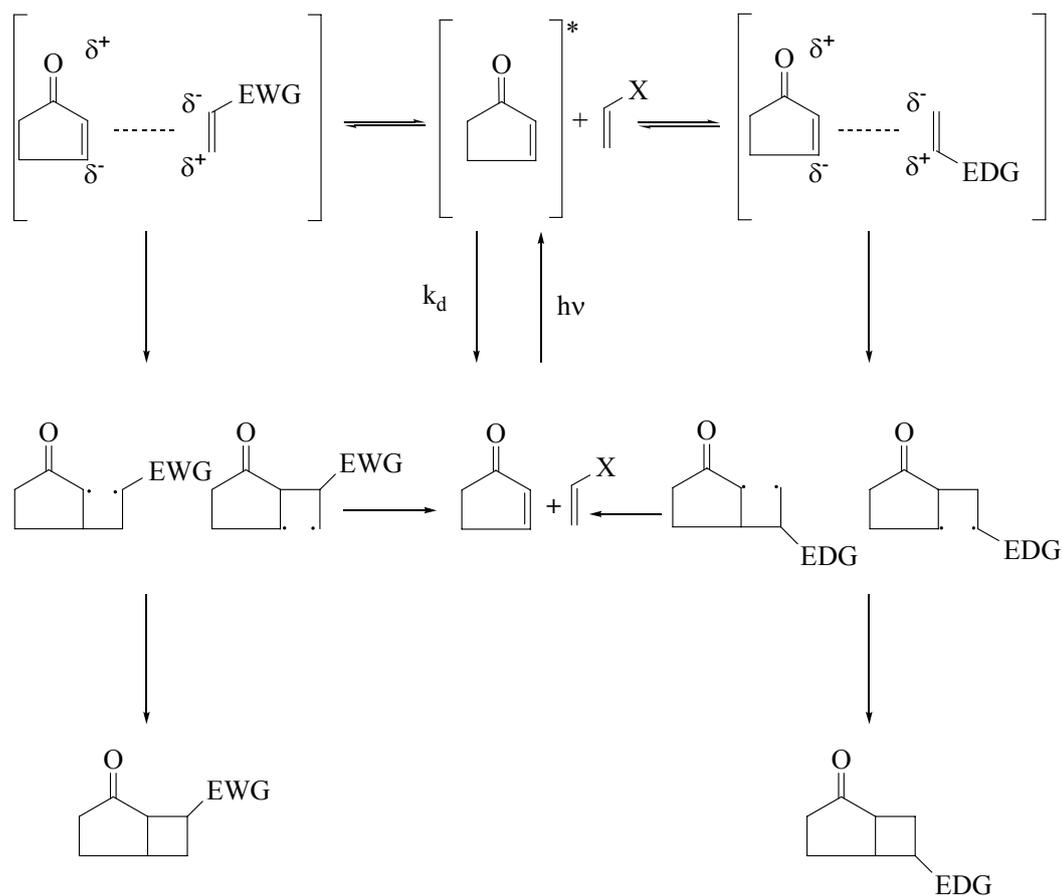


Abb. 12: Photocyclische Additionsreaktion an 2-Cyclopentenon mit asymmetrischen Alkenen.

2 Aufgabenstellung

In vielen vorangegangenen Arbeiten wurde der Mechanismus von [2+2]-Photocycloaddition untersucht. *Valenta et al*^[27] konnte 7-Acetoxy-4,4,6,7-tetramethylbicyclo[4.2.0]octanon-2-on (Abb. 13) darstellen, welches als Diastereomerengemisch vorliegt und nach Verseifung mit methanolischer Natronlauge ein Stereoisomerengemisch der entsprechenden Alkohole liefert.

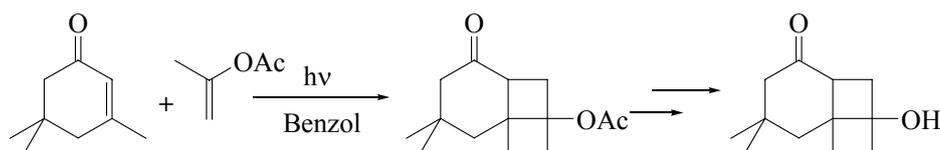


Abb. 13: Photoinduzierte [2+2]-Cycloaddition von Isophoron an Propenylacetat.

Analoge Amine sind auf diesem Wege nicht zugänglich, da die entsprechenden Enamine in Lösung wenig stabil und schwer zugänglich sind. Zudem reagieren sie bevorzugt mit dem angeregten Enon über Elektronentransfer. Kürzlich konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Verbindungen über Isocyanate dargestellt werden können^[28,29]. Dabei ergab die photochemische Reaktion von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat ein Gemisch aus Stereo- und Regioisomeren der entsprechenden Photoprodukte. Diese werden in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure in die Amine umgesetzt, wobei die Kopf-Kopf-Produkte sich zersetzen und nur die Kopf-Schwanz-Produkte erhalten werden (Abb. 14).

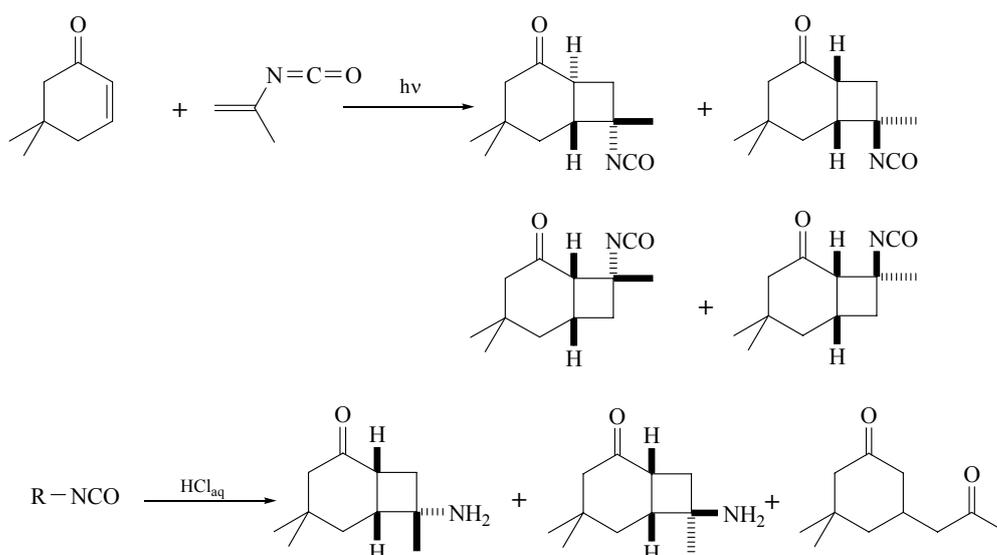


Abb. 14: [2+2]-Cycloaddition von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat mit anschließender Umsetzung zu Aminen.

Ziel dieser Arbeit war es, weitere photochemische Reaktionen mit verschiedenen Cyclohexenonen in Gegenwart verschiedener Isocyanate durchzuführen. Es sollte festgestellt werden, ob und inwieweit sich das Substitutionsmuster der einzelnen Verbindungen auf die Reaktivität, Stereoselektivität und Regioselektivität auswirkt (Abb.15). Anschließend sollten die Photoprodukte zu Aminen umgesetzt und diese isoliert werden.

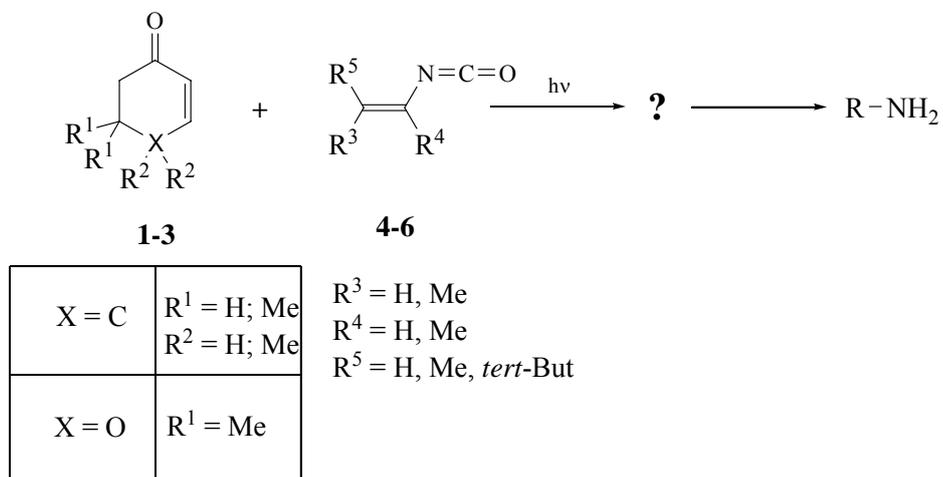


Abb. 15: Photochemische Reaktionen verschiedener Cyclohex-2-enone in Gegenwart von unterschiedlich substituierten Isocyanaten.

3 Ergebnisse und Diskussion

Für die Synthese der Photoedukte konnte auf literaturbekannte Darstellungsmethoden zurückgegriffen werden. Die Isocyanate wurden ausgehend von α,β -ungesättigten Carbonsäuren über ihre Säurehalogenide dargestellt.

3.1 Darstellung der Photoedukte

3.1.1 Darstellung der cyclische Enone

3.1.1.1 Darstellung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-pyran-4-on (**1**)

Die Darstellung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-pyran-4-on (**1**) wurde nach der Methode von Kosower und Sorensen durchgeführt (Abb. 16)^[30]. Bei dem in der genannten Publikation beschriebenen Mechanismus handelt es sich um eine säurekatalysierte Umlagerungsreaktion mit anschließender Ringausbildung.

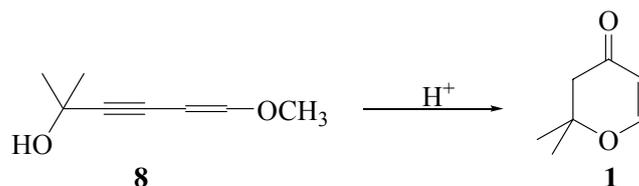


Abb. 16: Darstellung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-pyran-4-on (**1**)

3.1.1.2 Darstellung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**)

Das 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) wurde in einer zweistufigen Synthese, wie in Abb. 17 dargestellt, erhalten. Ausgehend vom Dimedon (**8**) lässt sich durch die Darstellung des Enol-ethers **9** die Doppelbindung in den Ring einführen^[31] und im zweiten Schritt in einer Hydridtransferreaktion die gewünschte Verbindung 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) darstellen^[32].

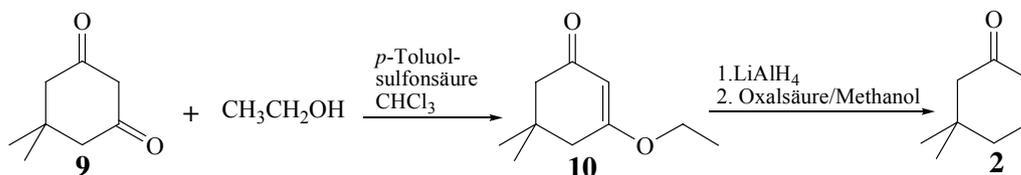


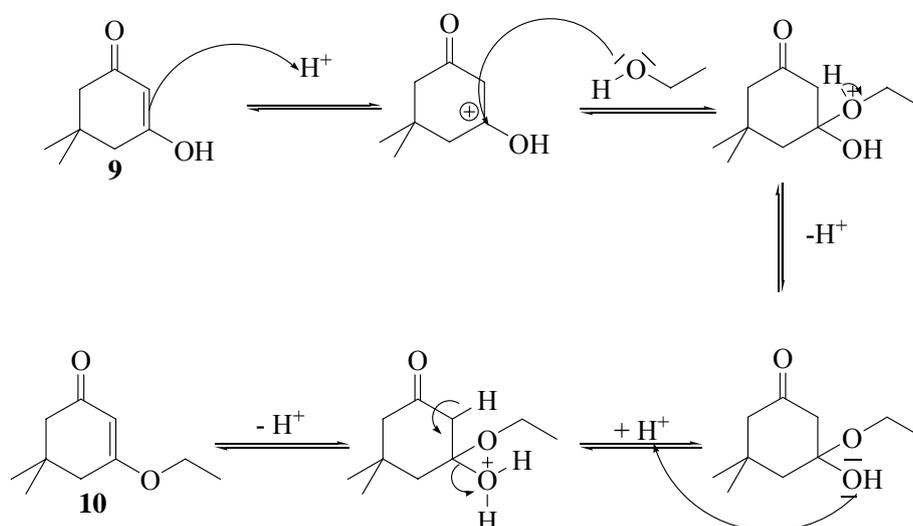
Abb. 17: Darstellung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon.

Für die Darstellung von 3-Ethoxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**10**) wird Dimedon (**9**), das in Lösung als Keto-Enol-Tautomer vorliegt (Abb. 18), mit Ethanol unter saurer Katalyse durch *p*-Toluolsulfonsäure zur Reaktion gebracht.



Abb. 18: Keto-Enol-Tautomerie bei Dimedon.

Der Reaktionsmechanismus dieser Stufe entspricht einer Additions-Eliminierungs-Reaktion. Im ersten säurekatalysierten Schritt wird, bevorzugt in der Enol-Form, Ethanol an die β -Dicarbonylverbindung addiert, wobei sich ein Halbacetal ausbildet. Dieses wird im nächsten Schritt protoniert und abschließend durch Wasserabspaltung zu 3-Ethoxy-5,5-dimethyl-cyclohex-2-enon (**10**) umgesetzt (Abb.19).

Abb. 19: Reaktionsmechanismus zur Darstellung von 3-Ethoxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon. (**10**).

Die Verbindung 3-Ethoxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**10**) wird durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid an der ungeschützten Carbonylgruppe zum Alkohol reduziert. Durch anschließende saure Aufarbeitung mit Oxalsäure wird der Enolether hydrolysiert und das 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon durch Eliminierung von Wasser erhalten. Der Reaktionsmechanismus ist in Abb. 20 zusammengefasst. Die Ausbeute betrug 70% (Lit.: 70-75%).

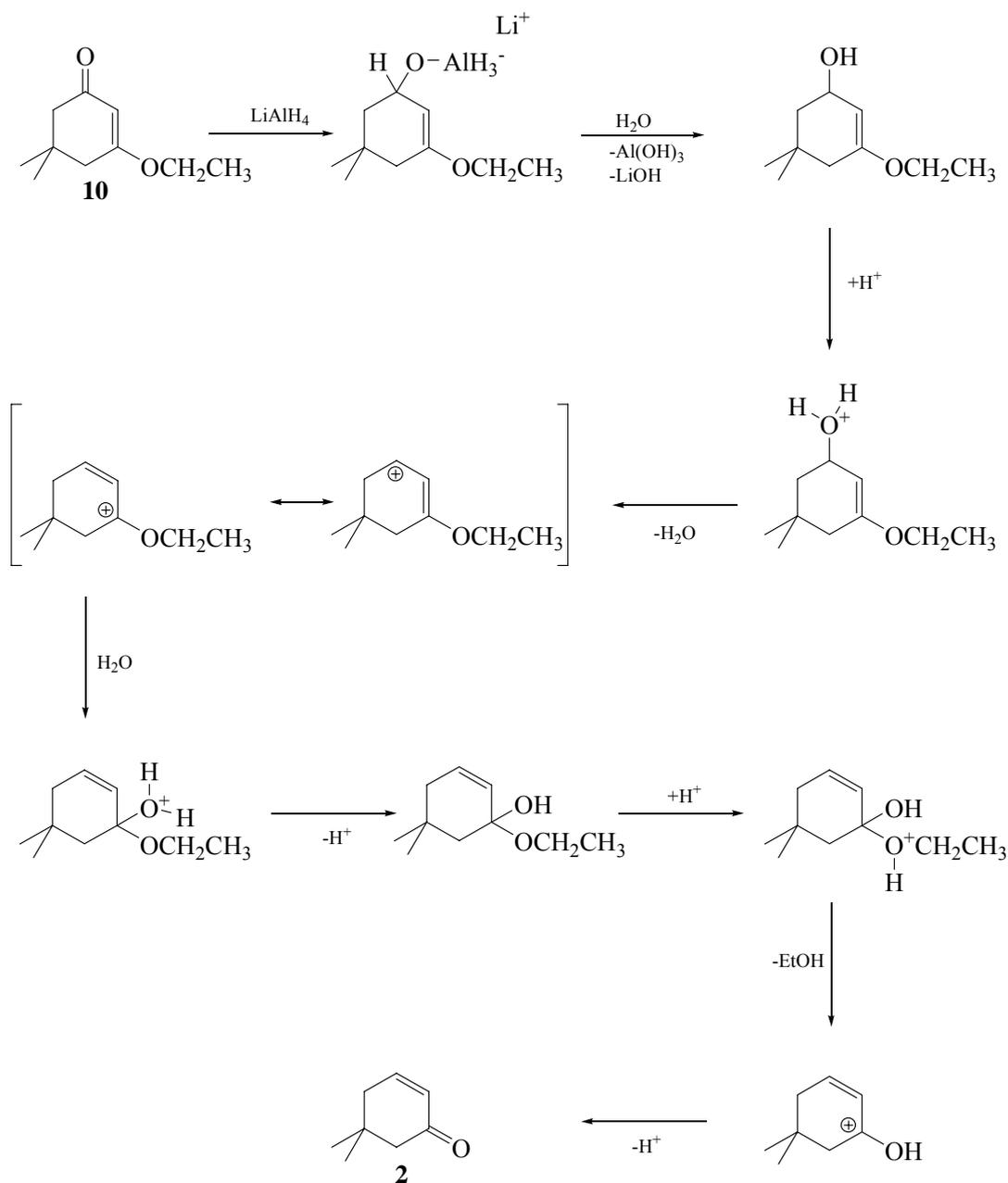


Abb. 20: Reaktionsmechanismus zur Darstellung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**).

3.1.1.3 Darstellung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**)

Die Darstellung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**) wurde nach der Methode von *Flaugh* durchgeführt^[33]. Dabei wurden 2-Methylpropionaldehyd (**10**) und But-3-en-2-on (**11**) unter Säurekatalyse umgesetzt. Im ersten Schritt der Reaktionssequenz enolisiert zunächst der Aldehyd **10** und greift dann das Keton **11** in der β -Position an. Anschließend lagert sich die entstandene Verbindung in ihre terminale Enolform um und cyclisiert in einer intramolekularen Aldolreaktion. Im letzten Schritt wird durch Eliminierung von Wasser das gewünschte Produkt **3** gebildet (Abb. 21). Die Ausbeute betrug 67% bei einer Literatursausbeute von 71%.

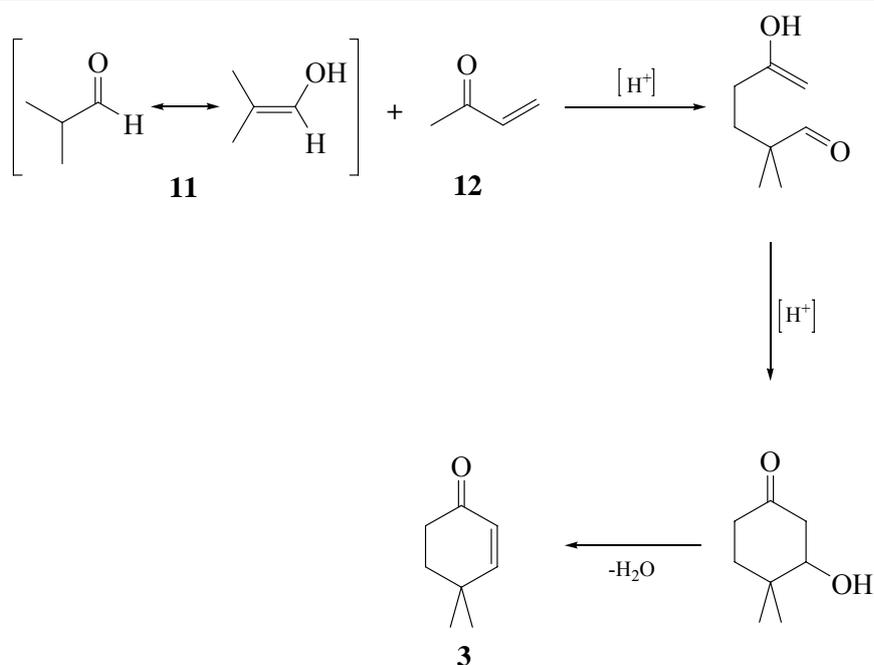


Abb. 21: Darstellung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**).

3.1.2 Darstellung der Isocyanate

In diesem Abschnitt wird die Darstellung der Isocyanate beschrieben. Der in der Industrie übliche Syntheseweg stellt die Reaktion mit Phosgen dar. Aufgrund der hohen Toxizität von Phosgen, wurde auf eine alternative Darstellungsmöglichkeit zurückgegriffen. Bei dieser handelt es sich um die von *Mormann* und *Schmalz* beschriebene Methode^[34]. Die Synthese wurde in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wurde aus einer α,β -ungesättigten Säure (**13-16**) das entsprechende Säurechlorid (**17-20**) dargestellt, welches über ein Azid in das gewünschte Isocyanat umgewandelt wurde (Abb. 22).

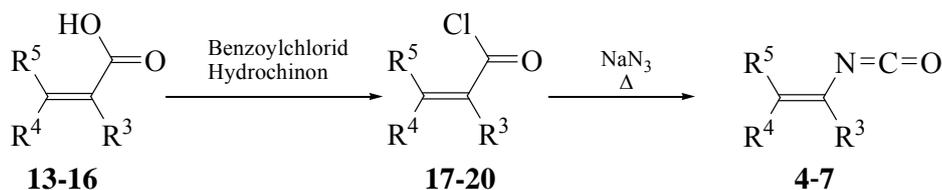


Abb. 22: Syntheseweg zur Darstellung der Isocyanate **4-7**.

Bei der Reaktion zur Darstellung der Säurechloride wird in einer Gleichgewichtsreaktion die Säurechloridfunktion ausgetauscht. Es handelt sich um eine Acidolyse, bei der Benzoylchlorid nucleophil von der Hydroxygruppe der β -ungesättigten Säure (**13-16**) angegriffen wird. Nachfolgend bildet sich durch Abspaltung eines Chlorid-Ions zwischenzeitlich ein gemischtes Anhydrid aus. Im letzten Schritt kommt es zu einer Umlagerung bei der sich das entsprechende α,β -ungesättigte Säurechlorid **17-20** ausbildet (Abb. 23).

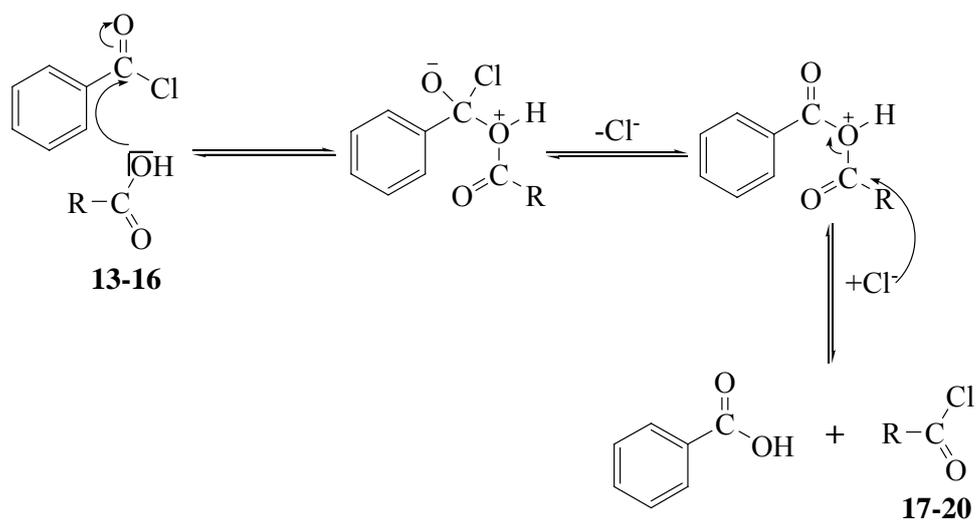


Abb. 23: Reaktionsmechanismus zur Darstellung der α,β -ungesättigten Säurechloride.

In der Literatur wurde die Methode lediglich für die Umsetzung von Methacrylsäure beschrieben, daher erfolgt der Vergleich von experimenteller Ausbeute und Literaturausbeute nur für die Umsetzung von Methacrylsäure (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Ausbeute der jeweiligen Säurechloride

Säurechlorid:	Praktische Ausbeute:	Literatur Ausbeute:
<p>17</p>	66%	60%
<p>18</p>	77%	-
<p>19</p>	81%	-

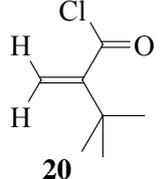
 <p style="text-align: center;">20</p>	18%	-
--	-----	---

Tabelle 1 verdeutlicht, dass die Umsetzung der Edukte zufriedenstellend verlaufen ist. Bei den Produkten **18** und **19** konnten gute Ausbeuten erzielt werden. Die geringe Ausbeute für das Säurechlorid **20**, kann mit den hohen Temperaturen begründet werden die für die destillative Reinigung nötig sind, da sich ein Teil des Säurechlorids in der Reaktionslösung zersetzen kann. Die Säurechloride **17-20** wurden zügig weiter umgesetzt, da sich herausstellte, dass Verbindung **19** schnell an der Luft zum Edukt hydrolysiert und daher unter Schutzgasatmosphäre gelagert werden muss.

Die Säurechloride wurden zu Säureaziden umgesetzt und diese wurden anschließend über einen Curtius-Abbau in die Isocyanate überführt. Dabei wurden unter milden Bedingungen die Säurechloride (**17-20**) mit Natriumazid umgesetzt. Das Azid-Ion fungiert als Nucleophil und greift das Kohlenstoff-Atom der Säurechlorid-Gruppe an. Im Folgeschritt wird das Chlorid-Ion abgespalten und es bilden sich die Säureazide aus. Die Anordnung der drei Stickstoffatome in der Azid-Gruppe ist linear und mesomerie stabilisiert (Abb. 24)^[35].

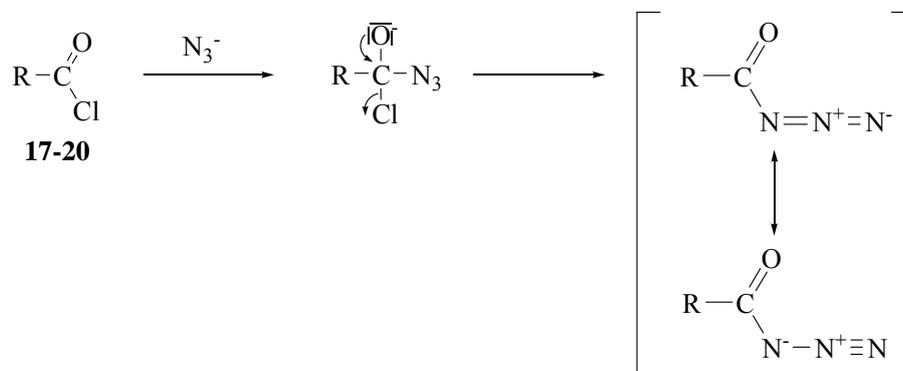


Abb. 24: Mechanismus zur Darstellung der Säureazide.

Der eigentliche Curtius-Abbau^[36] erfolgt über eine thermische Zersetzung der Azide unter Stickstoffabspaltung (Abb. 25). Durch eine anschließende Umlagerung des Alkenyl-Restes bildeten sich die Isocyanate.

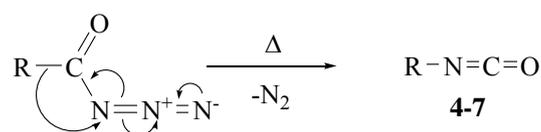


Abb. 25: Umlagerungsreaktion zum Isocyanat.

Die Ausbeuten der verschiedenen Isocyanate variieren stark, die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ausbeuten der dargestellten Isocyanate

Isocyanate:	Praktische Ausbeute:	Literatur Ausbeute:
<p style="text-align: center;">4</p>	70%	69%
<p style="text-align: center;">5</p>	34%	-
<p style="text-align: center;">6</p>	38%	-
<p style="text-align: center;">7</p>	-	-

Aus der Tabelle 2 wird deutlich, dass die besten Ergebnisse bei der Darstellung von 2-Propenylisocyanat (**4**) erzielt werden konnten. Hiervon wurden 70 % in reiner Form isoliert. Vinylisocyanat (**5**) konnte lediglich zu 34 % isoliert werden. Diese wird mit der stark polymerisierenden Eigenschaft von **5** erklärt werden, da die Substanz bereits bei der destillativen Reinigung polymerisiert. Die Darstellung von 3-Methylpropen-1-isocyanat (**6**) verlief ebenfalls bis zur Isolierung problemlos, jedoch konnte trotz mehrmaligem Destillieren das Produkt **6** nicht vom Lösungsmittel befreit werden. Auch der Einsatz verschiedener Lösungsmittel konnte das Resultat nicht verbessern. Daher wurde das Produkt **6** mit den Resten an Lösungsmittel für die Bestrahlungen eingesetzt, da dieses die photochemischen Umsetzungen nicht beeinträchtigt.

Bei der Darstellung von 1-*tert*-Butylethenyl-1-isocyanat (**7**) konnte kein positives Ergebnis erzielt werden. Die Reaktion wurde zunächst wie bei den vorangegangenen Isocyanaten unter milden Bedingungen durchgeführt (-12°C), doch konnte bei dieser Temperatur kein Umsatz beobachtet werden. Das Edukt **20** wurde zurückgewonnen. Im nächsten Versuch wurde die Temperatur auf 0°C erhöht, was zur Zersetzung des Eduktes führte. Eine Erklärung für die beiden negativen Ergebnisse, könnte einerseits im möglicherweise sterisch gehinderten Säurechlorid **20** gefunden werden, das einen Angriff der Azid-Gruppe bei niedrigen Temperaturen erschwert.

Auf Grund der schweren Zugänglichkeit der α -*tert*-Butylacrylsäure (**16**) wurde von weiteren Versuchen, das Isocyanat **7** darzustellen, Abstand genommen.

3.1.3 Darstellung der α -*tert*-Butylacrylsäure (**16**).

Da α -*tert*-Butylacrylsäure (**16**) kommerziell nicht erhältlich ist, musste die Ausgangssubstanz zur Darstellung des Isocyanates im Vorfeld synthetisiert werden. Dies konnte in vier Stufen aus Aceton und Malonsäurediethylester erreicht werden (Abb. 26).

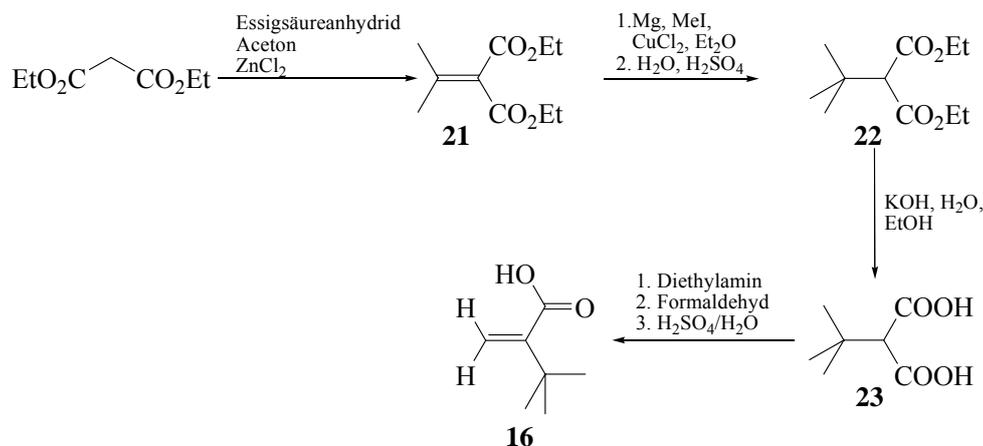


Abb. 26: Syntheseweg für α -*tert*-Butylacrylsäure (**16**).

Die erste Stufe bei diesem Syntheseweg ist die Darstellung von Diethylisopropylidenmalonat (**21**)^[37]. Die Reaktion verläuft nach dem Mechanismus der säurekatalysierten Aldolkondensation, einer Standardmethode zur Darstellung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen. Der Malonsäureester stellt die Enolkomponente dar, er weist eine deutlich höhere CH-Acidität als Aceton auf, welches als Carbonylkomponente in der Reaktion fungiert. Die Lewis-Säure Zink(II)chlorid katalysiert nicht nur die Enolbildung, sondern steigert auch die Elektrophilie des Aceton-Carbonylkohlenstoffs durch Koordination am Carbonylsauerstoff (Abb. 27).

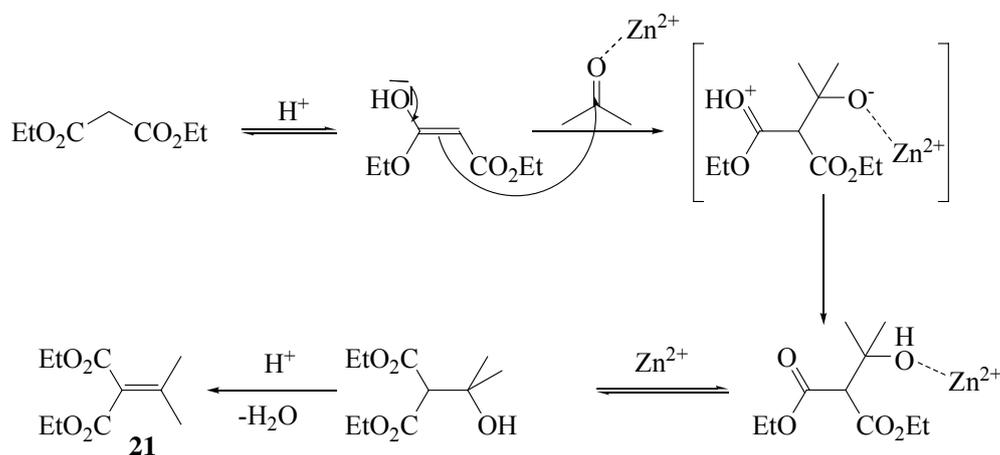


Abb. 27: Reaktionsmechanismus zur Darstellung von Diethylisopropylidenmalonat (**21**).

In der zweiten Stufe wurde Diethyl-*tert*-butylmalonat (**22**) (Abb. 28) dargestellt. Hierzu wurde eine Methylierung am β -Kohlenstoffatom durchgeführt. Dies wurde über eine 1,4-Addition eines Alkylanions an Diethylisopropylidenmalonat (**21**) erreicht^[38,39]. Hierzu wurde die Cu(I)-katalysierte 1,4-Addition von Grignardverbindungen gewählt. Über die Mechanismen selektiver 1,4-Additionen von Metallorganen an α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen ist wenig bekannt^[39]. Erst kürzlich konnten *Harutyunyan et al.* auf Basis kinetischer- und NMR-spektroskopischer Daten einen ersten Mechanismus der enantioselektiven, Cu(I)-katalysierten konjugierten Addition von Grignardverbindungen an α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen vorschlagen^[40]. Ähnlich wie der in dieser Publikation vorgeschlagene Mechanismus könnte die in dieser Arbeit durchgeführte Reaktion ablaufen.

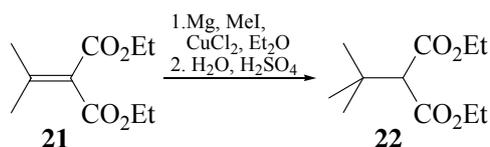


Abb. 28: Darstellung von Diethyl-*tert*-butylmalonat (**22**).

Das Diethyl-*tert*-butylmalonat (**22**) konnte mit einer Ausbeute von 63 % erhalten werden, die Literaturausbeute liegt bei 46-49 %.

Als nächstes wurde *tert*-Butylmalonsäure (**23**) aus Diethyl-*tert*-butylmalonat (**22**) dargestellt. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Ester-Hydrolyse mit Kaliumhydroxid in einem Ethanol/Wasser-Gemisch^[41]. Die Methode ist literaturbekannt^[42, 43, 44].

Im ersten Schritt kommt es zu einem nukleophilen Angriff des Hydroxidions am elektrophilen C-Atom der Estergruppe der Verbindung **22**. Durch Abspaltung von Ethanolat wird eine Carbon-

säurefunktion ausgebildet, die im nächsten Schritt durch das Ethanolat-Ion deprotoniert wird und als Kaliumsalz ausfällt. Da es sich um eine Disäure handelt, wird diese Sequenz zweimal durchlaufen. Abschließend wird bei der sauren Aufarbeitung die Säure freigesetzt und isoliert. (Abb. 29)

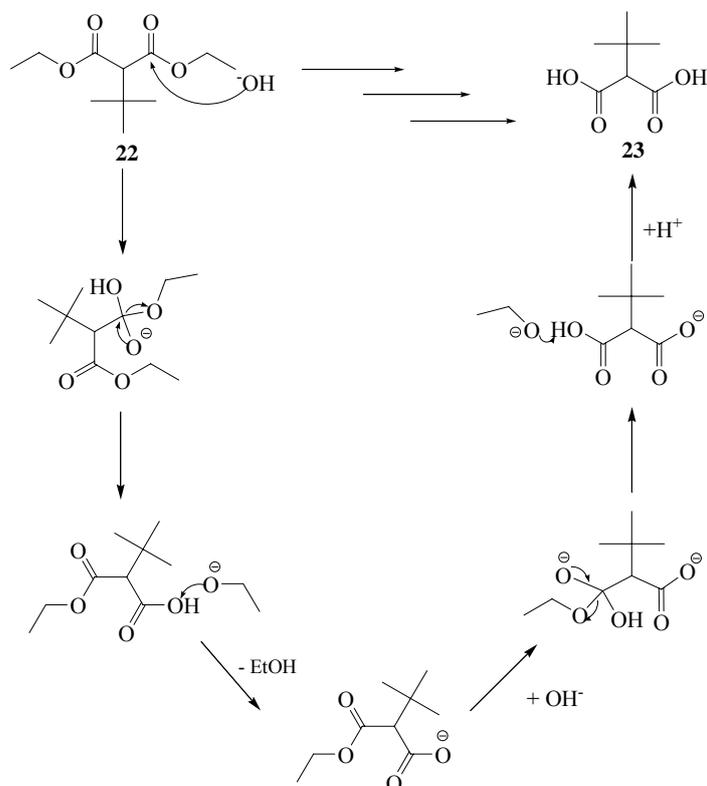


Abb. 29: Reaktionsmechanismus zur Darstellung von *tert*-Butylmalonsäure (**23**).

Die *tert*-Butylmalonsäure (**23**) wurde mit einer Ausbeute von 85% erhalten, die Literaturausbeute liegt bei 81%.

Im letzten Schritt dieser Synthesesequenz wird das Zielmolekül α -*tert*-Butylacrylsäure (**16**) dargestellt. Die Synthese verläuft über eine Mannich-Reaktion der Disäure (**23**) mit anschließender Decarboxylierung des Salzes der Mannichbase (Abb. 30). Im ersten Schritt wird die Malonsäure (**23**) aminalkyliert und das Salz der Mannichbase gebildet. Beim anschließenden Erhitzen decarboxyliert dieses. Im letzten Schritt wird ein Proton und Dimethylamin unter Ausbildung einer Doppelbindung eliminiert^[45].

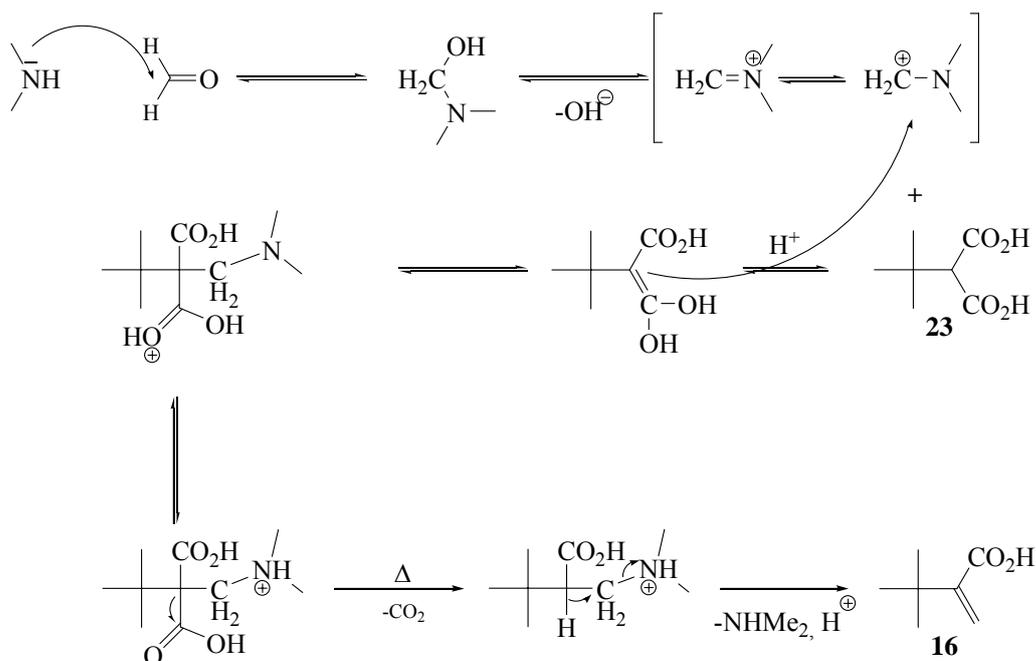


Abb. 30: Reaktionsmechanismus zur Darstellung von α -tert-Butylacrylsäure (**16**)

Die Reaktion wurde mit einer Ausbeute von 12% durchgeführt. Die Literaturausbeute beträgt 9.5%. Die geringe Ausbeute wird auf eine unvollständig ablaufende Mannich-Reaktion zurückgeführt nach der das Edukt wieder zurückgewonnen und mehrfach umgesetzt wurde. Zusätzlich kommt es zur Bildung von 3,3-Dimethylbutansäure als Nebenprodukt. Dieses entsteht in einem Verhältnis von 1:2 neben dem Zielmolekül (**16**).

3.2 Photochemische Untersuchungen

In diesem Abschnitt werden die einzelnen photochemischen Untersuchungen vorgestellt, die in dieser Arbeit durchgeführt worden sind. Neuartig in diesem Kontext ist die Umsetzung diverser Cyclohex-2-enon Systeme mit ungesättigten Isocyanaten. Hierbei wird auf erste Ergebnisse aufgebaut^[28], die dieser Arbeit vorangegangen sind. Darin konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass die Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat [2+2]-Photocycloaddukte liefert. Mit diesen Photoprodukten ist es möglich, durch einen hydrolytischen Abbau Verbindungen darzustellen, die eine an dem Vierring gebundene Aminogruppe besitzen. Diese waren bisher aufgrund der Instabilität der entsprechenden Enamine in Lösung nicht zugänglich. Somit versprochen die ersten Ergebnisse, einen Weg für neue bislang unzugängliche Verbindungen zu ebnen. Für weitergehende Untersuchungen ist die Kenntnis der Reaktionswege von großer Bedeutung. Im Folgenden werden Ergebnisse der Variation des Substitutionsmusters an den Isocyanaten und den Cyclohexenonen beschrieben.

Als erstes wird auf die Bestrahlungen von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**) mit den synthetisierten ungesättigten Isocyanaten eingegangen, sowie der Reaktionsmechanismus beschrieben, die Photoprodukte charakterisiert und die Ergebnisse diskutiert.

3.2.1 Photochemische Untersuchungen von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**)

3.2.1.1 Bestrahlung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**) mit 2-Propenylisocyanat (**4**)

Die Bestrahlung der Verbindung **1** in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**) wurde in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt. Die verwendete Lichtquelle emittiert ultraviolettes Licht mit einer mittleren Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 350$ nm. Die Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt. Hierbei wurde die Bildung von fünf Produkten im Verhältnis 1 : 1 : 0.5 : 0.4 : 0.24 beobachtet, wie in Abb. 31 dargestellt.

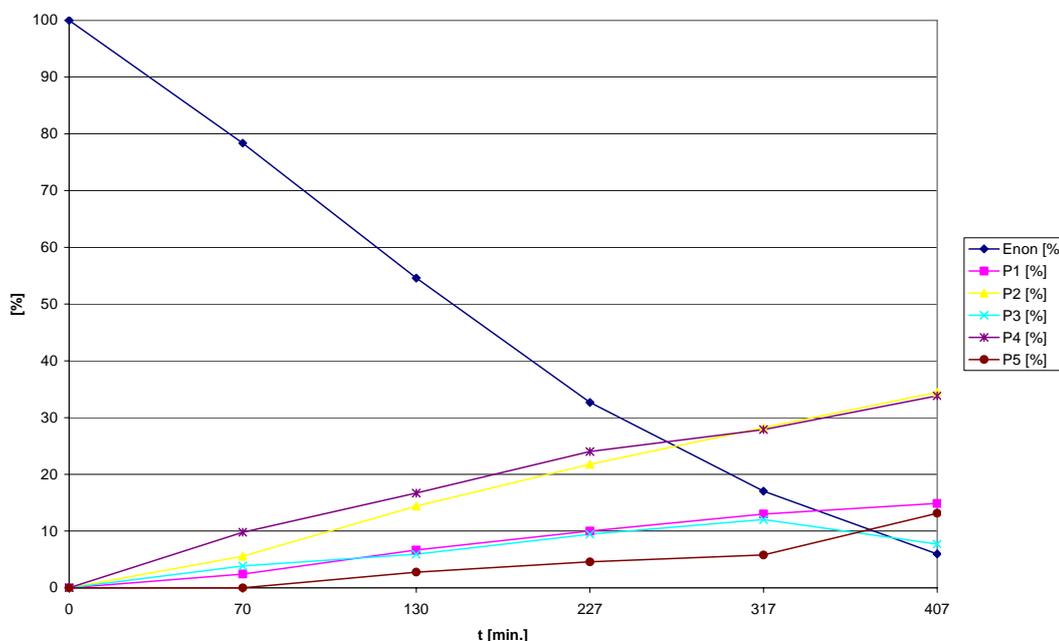


Abb. 31: Zeitlicher Reaktionsverlauf der mit Licht induzierten Reaktion von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**).

Aus dem Diagramm wird deutlich, dass sich bereits nach 70 Minuten zwei Hauptprodukte gebildet hatten und ihre Bildung ähnlich schnell zunahm, während der Aufbau der drei Nebenprodukte bis zum Ende nur langsam fortschritt. Weiter ist zu beobachten, dass das Edukt eine fast lineare Abnahme erfährt. Die Bestrahlung wurde nach etwa 7 Stunden bei einem Umsatz von 96 % des Photoeduktes **1** abgebrochen.

Die entstandenen Photoprodukte konnten nicht isoliert werden. Es zeigte sich, dass sie sich bei der säulenchromatischen Reinigung zersetzten. Daher erfolgte die Charakterisierung aus dem

Roh-NMR sowie der GC/MS-Korrelation. Die Auswertung der Massenspektren ergab, dass es sich bei den Produkten **24 a-e** um 1:1 Addukte aus den Verbindungen **1** und **4** handelt. Die Fragmente aus den Spektren weisen auf 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**) sowie auf 2-Propenyl-isocyanat (**4**) hin. Abbildung 32 zeigt das Massenspektrum für Verbindung **24d**.

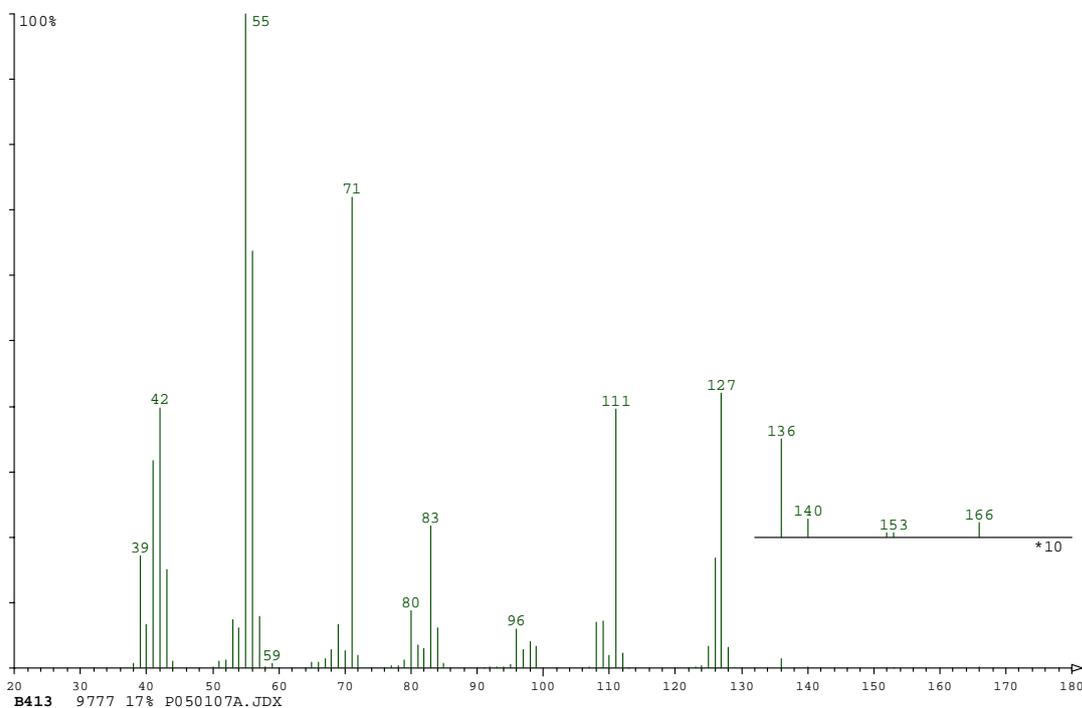


Abb. 32: EI-Massenspektrum des Photoproduktes **24d** aus der photochemischen Umsetzung von Verbindung **1** in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**).

Aus dem Massenspektrum kann mit dem Fragment $m/z = 166$ die Abspaltung der Isocyanatgruppe beobachtet werden. Des Weiteren wird mit dem Fragment $m/z = 127$ die Spaltung des durch die [2+2]-Photocycloaddition gebildeten Cyclobutanrings beobachtet, das dem Edukt **1** mit H-Übertragung zugeordnet werden kann und 2-Propenylisocyanat (**4**) dem Fragment $m/z = 83$. Der Massenpeak $m/z = 210$ wird im EI-Spektrum nicht beobachtet, daher wurde ein CI-Spektrum aufgenommen und in diesem wurde der Massenpeak bestätigt.

Weitere Indizien, dass es sich bei den Produkten um [1+1]-Addukte **24a-f** handelt, liefert das HSQC-Spektrum (Abb. 33).

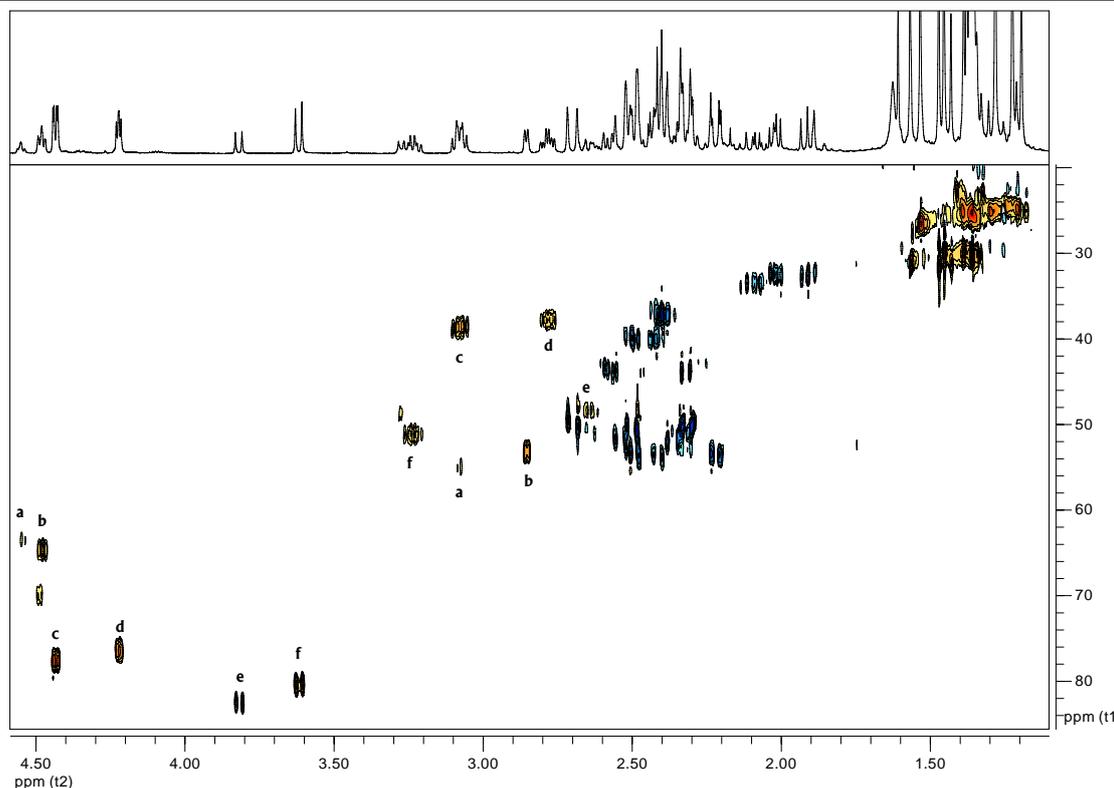


Abb. 33: HSQC-Spektrum der photochemischen Umsetzung von **1** in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**).

Aus dem Spektrum wird deutlich, dass es sich bei den Photoprodukten jeweils um [2+2]-Addukte handelt. Hierbei weisen die Brückenprotonen, gelbe Signale im Bereich $\delta = 4.51$ - 2.50 ppm in Abb. 33, auf CH-Protonen hin. Die blauen Signale im Bereich $\delta = 2.80$ - 1.80 ppm stellen die CH_2 -Protonen dar und die Signale im Bereich $\delta = 1.60$ - 1.10 ppm weisen auf die CH_3 -Protonen in den Verbindungen hin. Des Weiteren wird deutlich, dass sich sechs Produkte gebildet haben, was dem Ergebnis des Gaschromatogramms widerspricht, da dort nur fünf Produkte festgestellt werden konnten. Dies kann damit erklärt werden, dass zwei Produkte die gleiche bzw. so dicht beieinander liegende Retentionszeiten besitzen, dass sie ein gemeinsames Signal im GC aufweisen.

Die weitere Auswertung des NMR-Spektrensatzes lässt auf bicyclische Systeme mit einem Sechsring und einem Vierring schließen, die folgende Strukturmerkmale haben:

- zwei *cis*- verknüpfte Kopf-Kopf-Verbindungen
- zwei *cis*- verknüpfte Kopf-Schwanz-Verbindungen
- zwei *trans*- verknüpfte Kopf-Schwanz-Verbindungen

Diese sind in Abb. 34 dargestellt.

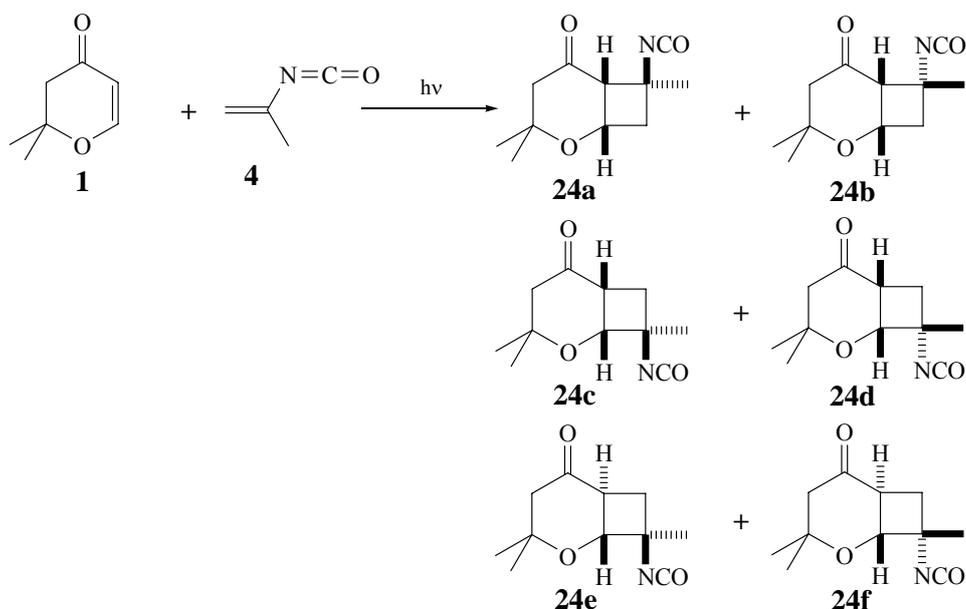


Abb. 34: Photoprodukte aus der photochemischen Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-pyran-4-on (1) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (4).

Um die Produktverteilung bestimmen zu können, wurden die Integrale von produktspezifischen Signalen bestimmt, wobei sich folgende Mengenverhältnisse aus dem ^1H -Roh-NMR-Spektrum (Abb. 35) ergeben: 5 (24c): 4 (24d): 3 (24f): 3 (24b): 1.5 (24e): 1 (24a).

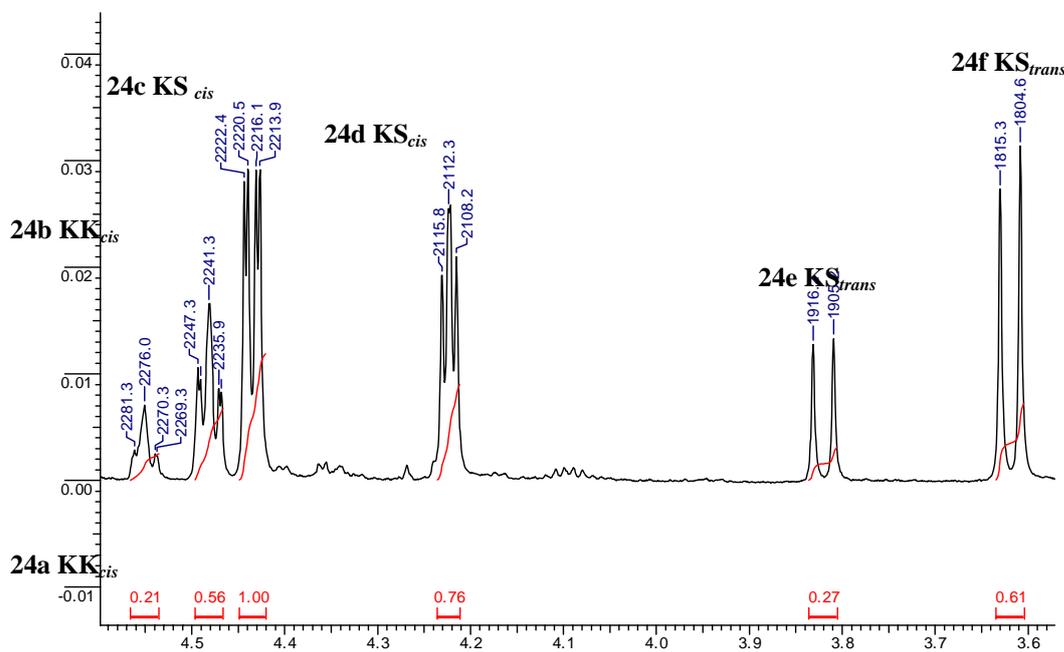


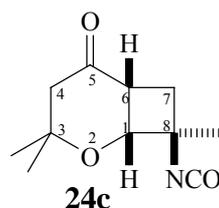
Abb. 35: Mengenverhältnis der Photoprodukte im ^1H -Roh-NMR anhand der Signale der H-1-Protonen.

Die Unterschiede in den Kopplungskonstanten der Brückenprotonen ermöglicht die Zuordnung der *cis*-, *trans*-Produkte. Diese liegen im Bereich 6.9-4.6 Hz für die *cis*-Produkte und 11.0-

10.8 Hz für die *trans*-Produkte. Zudem kann aus den Integralen entnommen werden, dass überwiegend Kopf-Schwanz-Addukte gebildet wurden und diese im Verhältnis 2.6 : 0.8 zu den Kopf-Kopf-Addukten stehen. Bei den Kopf-Schwanz-Addukten wiederum wurden überwiegend die *cis*-Produkte gebildet. Die *trans*-Kopf-Schwanz-Produkte entstanden in einem ähnlichen Mengenverhältnis wie die *cis*-Kopf-Kopf-Produkte.

Die weitere Charakterisierung der einzelnen Verbindungen wird im Folgenden besprochen. Da wie bereits erwähnt, eine Isolierung der Produkte nicht erreicht werden konnte, wurde die Charakterisierung aus dem Spektrensatz des Rohgemisches durchgeführt. Dieser besteht aus dem ^1H -NMR-Spektrum, ^1H , ^1H -COSY-, HMBC-, HSQC-Spektrum sowie den GC/MS-Chromatogrammen. Bei dieser Auswertung problematisch ist die starke Überlagerung der CH_2 -Signale der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum.

Charakterisierung des Photoproduktes 24c

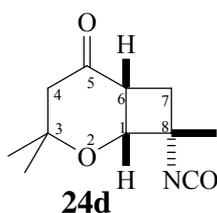


Die Verbindung **24c** stellt mit einem Massenanteil von 30% das Hauptprodukt dar. Charakteristisch für diese Struktur ist das Signal H-1. Hierbei handelt sich um ein doppeltes Dublett, das im ^1H -NMR eine Verschiebung von $\delta = 4.43$ ppm aufweist und welches anhand der Kopplung zu H-6 mit $^3J_{\text{H}1,\text{H}6} = 6.7$ Hz auf eine *cis*-Verknüpfung des Bicyclus hinweist. Dieser Wert liegt im Bereich literaturbekannter Beispiele. Neben der Kopplung zwischen H-1 und H-6, gilt auch die Verschiebung von C-5 dem Carbonylkohlenstoffatom mit $\delta = 208.6$ ppm, als Hinweis auf die *cis*-Verknüpfung der beiden Bicyclen. Die zweite Kopplung $^4J_{\text{H}1,\text{H}7\text{ax}} = 6.7$ Hz gehört zu Proton H-7ax und zeigt, dass sich H-1 nicht in direkter Nachbarschaft zu H-7ax steht und es sich somit um ein Kopf-Schwanz-Produkt handelt. Die Auswertung der Spektren ergibt, dass das H-1-Atom am C-1-Atom mit $\delta = 77.3$ ppm geknüpft ist. Diese Tieffeldverschiebung lässt auf die direkte Nachbarschaft des C-1 zum Sauerstoff-Atom des Sechsrings schließen. Weiter ist zu beobachten, dass die Methylgruppe aus dem 2-Propenylisocyanat (**4**) an C-8 mit $\delta = 59.8$ ppm gebunden ist und C-1 in direkter Nachbarschaft zu C-8 steht. Die Isocyanatgruppe für **24c** kann in den NMR-Spektren nicht identifiziert werden. Ein Indiz auf diese Gruppe kann dem Massenspektrum entnommen werden. Dieses zeigt das Fragment $m/z = 42$, das der abgespaltenen Isocyanatgruppe zugeordnet werden kann und außerdem ein Fragment mit $m/z = 166$, das auf den Bicyclus nach

Abspaltung der Isocyanatgruppe hinweist. Die Massenpeaks $m/z = 127$ und $m/z = 83$ sind ein Hinweis darauf, dass das Molekölion des Photoproduktes in seine Edukte zerfällt. Doch auch der Massenpeak $m/z = 210$, welcher aus dem CI-Spektrum zu entnehmen ist, bestätigt, dass es sich hier um ein (1+1)-Addukt handelt.

Weiter ist dem Spektrensatz zu entnehmen, dass H-6 eine Kopplung im HMBC-Spektrum zu der Carbonylgruppe mit der Verschiebung $\delta = 208.6$ ppm aufweist. Neben dieser Kopplung wird eine weitere zu dem C-7-Atom beobachtet. Zudem weist das Kopplungsmuster von H-6 im ^1H -NMR auf eine benachbarte CH_2 -Gruppe hin und untermauert die Kopf-Schwanz-Struktur. Um die Ausrichtung der Isocyanatgruppe bzw. der CH_3 -Gruppe am C-8 bestimmen zu können, wurde das NOESY-Spektrum hinzugezogen. Die Auswertung ergab, dass die Isocyanatgruppe in *exo*-Stellung ausgerichtet ist. Dies wird an der fehlenden Kopplung zwischen dem H-1-Proton und der Methylgruppe am C-8 im NOESY deutlich.

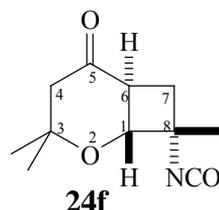
Charakterisierung des Photoproduktes 24d



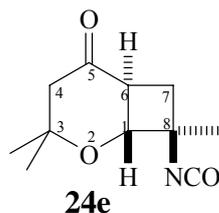
Verbindung **24d** wurde in einem Massenanteil von 23 % gebildet und tritt als das zweithäufigste Produkt auf. Wie bei der ersten Struktur wurden auch hier die charakteristischen Merkmale der Verbindung im Spektrensatz identifiziert und diese interpretiert. So wurde durch die Kopplungskonstante $^3J_{\text{H}1,\text{H}6} = 4.6$ Hz zwischen den beiden Brückenprotonen H-1 und H-6 festgestellt, dass es sich auch hier um einen *cis*-verknüpften Bicyclus handelt. Das Kopplungsmuster im ^1H -NMR für H-1, ein doppeltes Dublett mit der zweiten Kopplung zum H-7_{ax} $^4J_{\text{H}1,\text{H}7\text{ax}} = 3.3$ Hz deutet darauf hin, dass es sich auch bei dieser Struktur um ein Kopf-Schwanz-Addukt handelt. Bereits in Verbindung **24c** konnte diese Kopplung beobachtet werden und ist charakteristisch für starr fixierte Vierringe und wird auch „W-Kopplung“ bezeichnet. Für die *exo*-/*endo*-Zuordnung werden das HMBC- und das NOESY-Spektrum hinzugezogen. Die Annahme, dass es sich bei **24d** um das *endo*-Isomer handelt, wird durch das NOESY-Spektrum bestätigt. In diesem kann die Kopplung zwischen dem H-1-Atom und der Methylgruppe am C-8 beobachtet werden. Die Anwesenheit einer Isocyanatgruppe wird auch bei dieser Struktur durch die Fragmentierung im Massenspektrum nachgewiesen. Im CI-Spektrum wurde der Molekülpeak $m/z = 210$ beobachtet. Im EI-Spektrum konnten die Fragmente $m/z = 127$ und $m/z = 83$ sowie das Fragment $m/z = 42$,

das auf die Abspaltung einer Isocyanatgruppe deutet, beobachtet werden. Somit konnte die Struktur für Verbindung **24d** aus den vorhandenen Informationen abgeleitet werden kann.

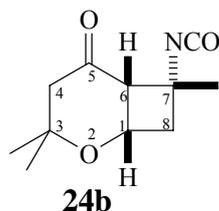
Charakterisierung des Photoproduktes 24f



Die Verbindung **24f** wurde zu 18% in dem Produktgemisch gebildet. Die Zuordnung der Struktur erfolgte auch hier aus dem vorhandenen Datensatz wie bei den vorangegangenen Verbindungen. Das Massenspektrum von **24f** weist eine vergleichbare Fragmentierung auf, wie die von **24c** und **24d**. Auch hier traten die Fragmente $m/z = 127$ und $m/z = 83$ auf, welche darauf hinweisen, dass das Molekülion des Photoproduktes ebenfalls in seine Edukte zerfallen ist. Der Massenpeak $m/z = 210$ wurde ebenfalls beobachtet. Die weitere Charakterisierung erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektren. So kann aus dem $^1\text{H-NMR}$, dem HSQC und dem HMBC das Signal für H-1 einem Dublett mit einer Verschiebung von $\delta = 3.62$ ppm zugeordnet werden. Die Kopplungskonstante $^3J_{\text{H1H6}} = 10.8$ Hz ist als Indiz für eine *trans*-Verknüpfung der beiden Bicyclen zu betrachten, so dass aus diesen beiden Überlegungen die oben dargestellte Struktur resultiert. Ein weiteres Indiz, dass es sich um eine *trans*-Verbindung handelt, wurde aus der Verschiebung von C-5, dem Carbonylkohlenstoffatom mit $\delta = 202.1$ ppm entnommen, die im Vergleich zu den *cis*-Produkten hochfeldverschoben ist. Dass es sich auch hier um ein Kopf-Schwanz-Produkt handelte, konnte durch das Kopplungsmuster von H-6, einem ddd mit der Verschiebung $\delta = 3.23$ ppm festgestellt werden, welches neben der Kopplung zu H-1 auch eine Kopplung zu den beiden Protonen der CH_2 -Gruppe im Vierring aufweist. Somit ist das H-6-Proton zu der CH_2 -Gruppe benachbart. Aus dem HMBC konnte ebenfalls entnommen werden, dass H-6 eine Kopplung mit C-5 aufweist und somit diese beiden in nächster Nachbarschaft stehen. Für H-1 kann eine Kopplung zu der CH_3 -Gruppe am C-8 mit der Verschiebung $\delta = 26.3$ ppm im HMBC beobachtet werden. Eine Kopplung zur Isocyanatgruppe lag nicht vor, daher wird nur das Fragment $m/z = 42$ als Hinweis auf die Isocyanatgruppe in der oben dargestellten Struktur genannt. Um die Frage zu klären, ob es sich bei diesem Isomer um eine *endo*-/*exo*-Verbindung handelt, wurde auf das NOESY-Spektrum zurückgegriffen. Bei der Auswertung konnte durch die vorhandene Kopplung der CH_3 -Gruppe am C-8 mit dem H-1-Proton festgestellt werden, dass es sich bei **24f** um das *endo*-Isomer handelt.

Charakterisierung des Photoproduktes 24e

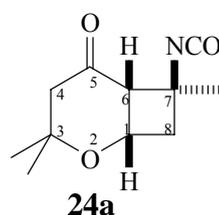
Bei Verbindung **24e** konnten lediglich 7.5% des Gesamtanteils im Roh-NMR festgestellt werden. Auch für diese Verbindung sind besonders die Signale H-1 und H-6 von Interesse, die ein Dublett mit der Verschiebung $\delta = 3.82$ ppm für H-1 sowie ein doppeltes Dublett mit der Verschiebung $\delta = 2.64$ ppm für H-6 aufweisen. Die Kopplungskonstante $^3J_{H1,H6} = 11.0$ Hz zwischen diesen beiden Protonen und das jeweilige Kopplungsmuster weisen auf eine *trans*-Verknüpfung der Ringe hin sowie auf das Kopf-Schwanz-Produkt. Bei der Betrachtung des NOESY-Spektrums wurde das Fehlen der Kopplung zwischen dem H-1-Proton und der Methylgruppe am C-8 festgestellt. Daraus konnte gefolgert werden, dass es sich bei **24e** um das *exo*-Isomer handelt. Für weitere Hinweise auf die oben vorgestellte Verbindung **24e** wurde das Massenspektrum hinzugezogen. Dieses weist eine ähnliche Fragmentierung auf wie die vorangegangenen Isomere **24c**, **24d** und **24f**.

Charakterisierung des Photoproduktes 24b

Die hier vorliegende Verbindung **24b** wurde zu 17 % Gesamtanteil im Rohprodukt gebildet und stellt ein Kopf-Kopf-Isomer dar. Dies wird aus dem Kopplungsmuster der Signale von H-11 und H-6 entnommen, welche ein anderes Muster aufweisen als die der vorangegangenen Verbindungen **24c**, **24d**, **24f** und **24e**. Für H-1 wurde ein doppeltes Triplet bei $\delta = 4.48$ ppm beobachtet, das eine Kopplung zu H-6 mit $^3J_{H1,H6} = 5.0$ Hz, einer Kopplung zu H-8ax mit $^3J_{H1,H8ax} = 6.1$ Hz und einer Kopplung zu H-8eq mit $^3J_{H1,H8eq} = 1.5$ Hz besitzt. Hieraus wurde geschlossen, dass dem Brückenproton H-1 die CH₂-Gruppe aus dem Vierring benachbart ist. Diese Aussage wurde durch das HMBC-Spektrum bestätigt. Dieses zeigt die Kopplungen von H-1 zu C-8 bei $\delta = 43.5$ ppm sowie von H-6 zu der CH₃-Gruppe an C-7 bei $\delta = 30.8$ ppm. Neben der Kopplung von H-6 zu H-1 wird eine weitere Kopplung beobachtet. Hierbei handelt es sich um die Kopplung zu

H-8ax mit $^4J_{\text{H6,H8ax}} = 1.8 \text{ Hz}$ die eine „W-Kopplung“ darstellt und charakteristisch für diese starren Vierringsysteme ist. Bereits in Verbindung **24d** konnte solch eine Kopplung beobachtet werden. Wie oben bereits erwähnt, beträgt die Kopplungskonstante zwischen H-1 und H-6 $^3J_{\text{H1,H6}} = 5.0 \text{ Hz}$. Somit wird deutlich, dass es sich hier um einen *cis*-verknüpften Bicyclus handelt. Einen weiteren Hinweis liefert die C-Verschiebung der Carbonylgruppe, die mit $\delta = 206.0 \text{ ppm}$ stärker tieffeldverschoben ist als die *trans*-verknüpften Isomere. Das NOESY-Spektrum lässt erkennen, dass es sich um ein *endo*-Isomer handelt. Des Weiteren gibt das Massenspektrum ein ähnliches Bild wieder, wie bereits die vorherigen Verbindungen, der Massenpeak $m/z = 210$ sowie die charakteristischen Fragmente $m/z = 127$, $m/z = 83$ und $m/z = 42$ sind ebenfalls zu beobachten.

Charakterisierung des Photoproduktes 24a

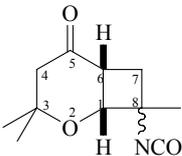
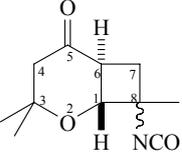
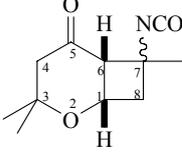


Als letzte Verbindung wird hier **24a** vorgestellt, die mit 4.5 % den geringsten Anteil im Rohgemisch besitzt. Charakteristisch für Verbindung **24a** ist ebenfalls das Signal H-1. Es handelt sich hierbei um ein ddd, das im $^1\text{H-NMR}$ eine Verschiebung von $\delta = 4.55 \text{ ppm}$ aufweist und aufgrund seines Kopplungsmusters neben H-6 mit $^3J_{\text{H1,H6}} = 6.9 \text{ Hz}$ und den beiden H-8-Protonen mit je $^3J_{\text{H1,H8ax}} = 6.8 \text{ Hz}$ und $^3J_{\text{H1,H8eq}} = 1.3 \text{ Hz}$ liegen muss. Die Kopplungskonstante $^3J_{\text{H1,H6}} = 6.9 \text{ Hz}$ weist auf einen *cis*-verknüpften Bicyclus hin. Des Weiteren zeigt das Kopplungsmuster von H-1, dass es sich bei **24a** ebenfalls wie bei **24b** um ein Kopf-Kopf-Produkt handelt. Hierbei wurde angenommen, dass es sich für **24a** um das *exo*-Isomer handeln muss. Diese Aussage wurde durch das NOESY-Spektrum bestätigt, das keine Kopplung zwischen H-6-Proton und der CH_3 -Gruppe am C-7 zeigt. Aus dem HSQC-Spektrum wurde deutlich, dass C-8 mit der Verschiebung $\delta = 42.9 \text{ ppm}$ zu einer CH_2 -Gruppe gehört. Dem HMBC-Spektrum konnte entnommen werden, dass C-8 mit H-1 koppelt und sie daher in nächster Nachbarschaft zueinander stehen. Auch das Kopplungsmuster von H-6, welches ein Dublett aufweist, bestätigte **24a** als ein Kopf-Kopf-Produkt. Als letzten Hinweis auf die vorhandene Verbindung **24a** wird das Massenspektrum hinzugezogen, dass wie alle anderen ein vergleichbares Spektrum aufweist mit einer ähnlichen Fragmentierung wie bereits die anderen Isomere sie gezeigt haben.

Diskussion der Ergebnisse

Aus den erhaltenen Ergebnissen wird deutlich, wie wichtig die Unterscheidung von Kopf-Kopf-/Kopf-Schwanz-Isomeren und *cis*-/*trans*-Isomeren für die Charakterisierung der erhaltenen Produkte **24a-24f** ist. Zusätzlich ist aber auch die Bestimmung der Orientierung der Isocyanatgruppe im Vierring entscheidend (*endo*-/*exo*-Orientierung). So konnte festgestellt werden, dass alle Verbindungen mit einer *endo*-Orientierung die Hauptprodukte gegenüber ihren *exo*-Isomeren darstellen. Dies kann mit der kinetischen Stabilität der *endo*-Produkte gegenüber den thermodynamisch stabileren *exo*-Produkten erklärt werden. Des Weiteren kann beobachtet werden, dass die Kopf-Schwanz-Produkte überwiegen, die wiederum überwiegend als *cis*-Isomere vorlagen. Bei den Kopf-Kopf-Produkten konnten nur die *cis*-Isomere festgestellt werden. In Tabelle 3 werden die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 3: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ¹H-Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-pyran-4-on (**1**) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**).

Produkte	<i>endo</i>	<i>exo</i>
 <p>24c + 24d</p> <p><i>cis</i>-Kopf-Schwanz</p>	30 %	23 %
 <p>24f + 24e</p> <p><i>trans</i>-Kopf-Schwanz</p>	18 %	7.5 %
 <p>24b + 24a</p> <p><i>cis</i>-Kopf-Kopf</p>	17 %	4.5 %

Aus Tabelle 3 wird nochmals deutlich, dass von allen Photoprodukten die *endo*-Form bevorzugt gebildet wird. Um die bevorzugte Bildung der Kopf-Schwanz-Photoprodukte zu erklären, soll im Folgenden der Reaktionsmechanismus der zu den entsprechenden Produkten führt, beschrieben werden. In Abbildung 36 wird die Reaktionssequenz für die Bildung der Photoprodukte **24a-f** vorgestellt. Darin wird vorgeschlagen, dass im angeregten Zustand das Cyclohexenon **1** sowohl in Position-3 als auch in Position-4 mit dem Isocyanat **4** zu zwei unterschiedlichen 1,4-Biradikalen (**25**), (**26**) reagieren kann. Die so gebildeten Biradikale gehen eine 1,4-Cyclisierung zum Cyclobutanring ein oder reagieren wieder zu den Edukten ab.

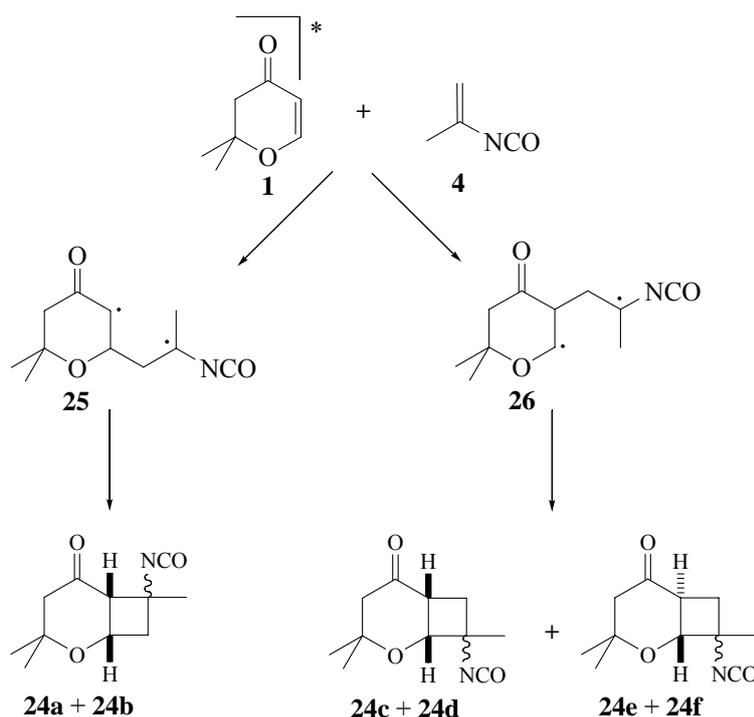
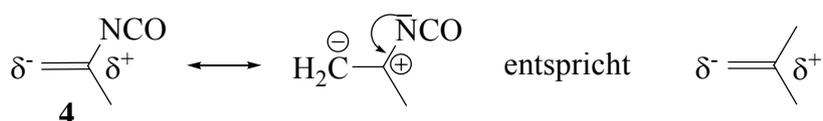


Abb. 36: Mechanismus zur Photocycloaddition von Verbindung (**1**) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**).

Das Biradikal, das zu den Kopf-Kopf-Addukten führt, ist durch Mesomerie mit der Carbonylgruppe stabilisiert. Die Tatsache, dass sich bei den Kopf-Kopf-Addukten nur *cis*-verknüpfte Cyclobutane finden ließen, deutet auf eine hohe Stabilität der intermediären 1,4-Biradikale hin. Dies hat zur Folge, dass es bei der Reaktion zu einer Relaxation des Biradikals und zur Ausbildung der thermodynamisch günstigeren *cis*-Konfiguration kommt.

Aus der Produktverteilung konnte entnommen werden, dass überwiegend die Kopf-Schwanz-Addukte gebildet werden. Dies kann mit der Polarisierung im 2-Propenylisocyanat (**4**) begründet werden. Sie entspricht der des 2-Methylpropens, die zu den „elektronenreichen“ Alkenen gehört. Diese bilden bevorzugt Kopf-Schwanz-Addukte mit den Cyclohexenonen.



Die Auswertung ergab, dass sich unter den Kopf-Schwanz-Produkten *cis*- und *trans*-verknüpfte Cyclobutane befinden. Dabei stellen die *cis*-Isomere die Hauptprodukte. Der Grund dafür liegt in der Anwesenheit des Sauerstoff-Atoms im Sechsring, durch dieses ist der Sechsring unflexibler, was zu einem starren Gerüst führt welches das Durchschwingen des Biradikals erschwert. Die Bildung der *trans*-Isomere wird darauf zurückgeführt, dass es sich bei ihnen um kinetische Produkte handelt und sie sich durch einen schnellen Ringschluss der Biradikale bilden bevor es zur Relaxation des Biradikals kommen kann. Die *trans*-Produkte werden im Allgemeinen als Hauptprodukte erwartet, doch steht hier wie bereits erwähnt die geringe Flexibilität des Sechsrings, die zu einem starren Gerüst des Biradikals führt, einem schnellen Ringschluss des Biradikals entgegen. Dies erklärt schließlich die erhaltene Produktverteilung.

Die niedrige Stereoselektivität dieser Reaktion warf die Frage auf, ob es möglich ist, durch Veränderung des Substitutionsmusters der Isocyanate diese Selektivität zu erhöhen.

3.2.1.2 Bestrahlung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-pyran-4-on (**1**) in Gegenwart von Vinylisocyanat (**5**)

Die photochemische Umsetzung der Verbindung **1** in Gegenwart von Vinylisocyanat (**5**) wird unter denselben Bedingungen durchgeführt wie bei der Umsetzung in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**). Auch hier wird der zeitliche Reaktionsverlauf gaschromatographisch verfolgt. Die Reaktion verläuft quantitativ. Dabei wird die Bildung von drei Produkten im Verhältnis 2.2 : 1.4 : 1 beobachtet. Auch hier stimmt das Bild der Produktverteilung des Gaschromatogramms nicht mit dem der NMR-Spektren überein. Aus den NMR-Spektren können fünf Produkte im Verhältnis 2.1(**27a**): 1.8(**27b**): 1.8(**27c**): 1(**27e**): 0.6(**27d**) entnommen werden. Aus dem zeitlichen Reaktionsverlauf wird deutlich, dass die Abnahme des Edukts in den ersten 300 Minuten annähernd linear abnimmt und danach abflacht (Abb.37).

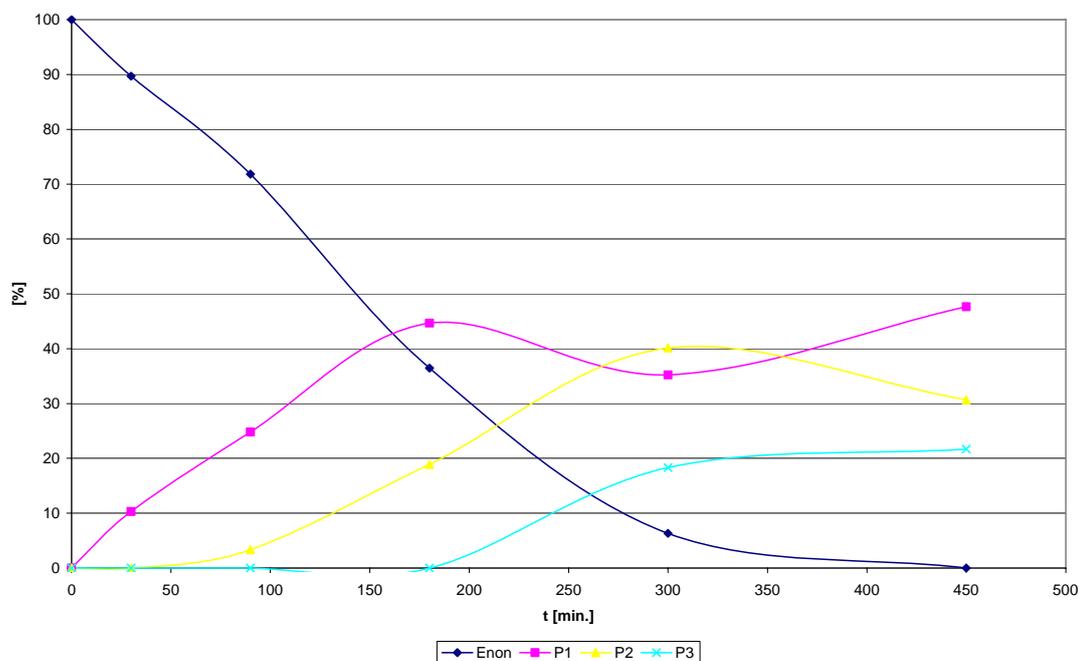


Abb. 37: Zeitlicher Reaktionsverlauf der mit Licht induzierten Reaktion von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**) mit Vinylisocyanat (**5**).

Die einzelnen Produkte konnten nicht isoliert werden und werden daher wie im vorangegangenen Abschnitt aus den Roh-NMR-Spektren und der GC/MS-Korrelation charakterisiert. So liefert die Auswertung der Spektren ein ähnliches Bild wie die vorangegangene Bestrahlung, es wurden ebenfalls je zwei *trans*-Kopf-Schwanz-Addukte, zwei *cis*-Kopf-Schwanz-Addukte und ein *cis*-Kopf-Kopf-Addukt bestimmt (Abb. 38).

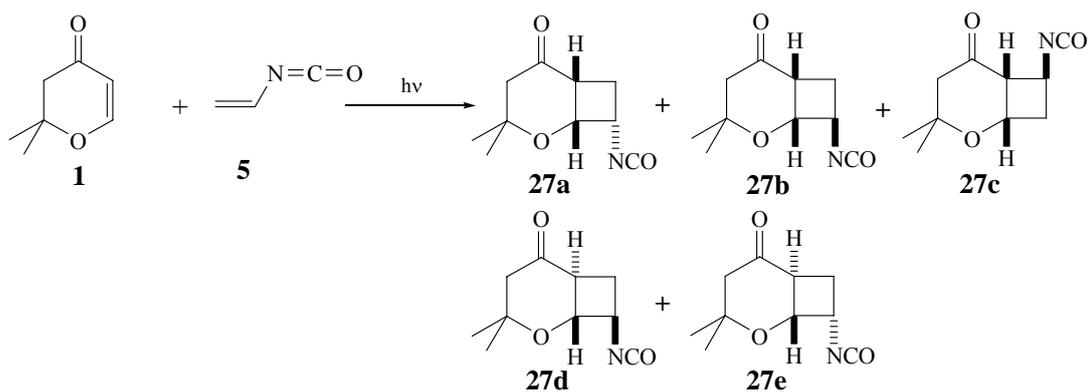


Abb. 38: Photochemische Produkte aus der Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**) in Gegenwart von Vinylisocyanat (**5**).

Das Mengenverhältnis der einzelnen Produkte zueinander wurde aus dem entsprechenden ^1H -Roh-NMR-Spektrum entnommen. Die weitere Auswertung ergab, dass auch hier die Kopf-Schwanz-Addukte überwiegend gebildet wurden. Die *cis*-Produkte stellen ebenfalls die Hauptprodukte gegenüber den *trans*-Produkten dar. Des Weiteren wurde festgestellt, dass sich nur ein

Kopf-Kopf-Addukt bildet. Aus der Produktverteilung wird deutlich, dass die *cis*-Produkte (Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Addukte zusammen) die Hauptprodukte (**27a-c**) darstellen und die *trans*-Produkte (**27d-e**) lediglich als Nebenprodukte auftreten. Die *endo*-/*exo*-Isomere haben sich ebenfalls in den entsprechenden Verhältnissen gebildet wie im ersten Beispiel. Bei den Kopf-Schwanz-Produkten stellen die *endo*-Isomere die Hauptprodukte dar, doch bei den Kopf-Kopf-Produkten, wurde nur das *exo*-Isomer gebildet, welches die thermodynamisch stabilere Verbindung ist. Für die Charakterisierung wurden die Signale der Protonen H-1, H-6, H-7 und H-8 bzw. der entsprechenden C-Atome sowie die C-Atome der Carbonylgruppen und Isocyanatgruppen hinzugezogen. Anders als bei der ersten Umsetzung, ist hier in den Produkten ein Proton direkt zu der Isocyanatgruppe benachbart. Daher weisen alle Produkte **27a-e** bis auf **27b** eine Kopplung im HMBC zwischen dem C-Atom der Isocyanatgruppe und diesem Proton auf. Das ^{13}C -Atom der Isocyanatgruppe weist im Bereich $\delta = 122.3\text{-}122.7$ ppm eine Kopplung mit dem benachbarten H-8 (**27a-e**) bzw. H-7 (**27c**) auf. Den Hinweis, dass es sich bei den in Abbildung 38 dargestellten Produkten um die entsprechenden Ringsysteme handelt, gibt das Kopplungsmuster der Protonen am Vierring. Besonders problematisch für diese Auswertung erwies sich die Tatsache, dass die überwiegenden charakteristischen Signale im ^1H -NMR überlappen und somit die Zuordnung der Kopplungskonstanten erschwert wird. Die 2D-Spektren (Abb. 39-41) stellen daher die Grundlage für die Auswertung und Charakterisierung der Produkte **27a-e**.

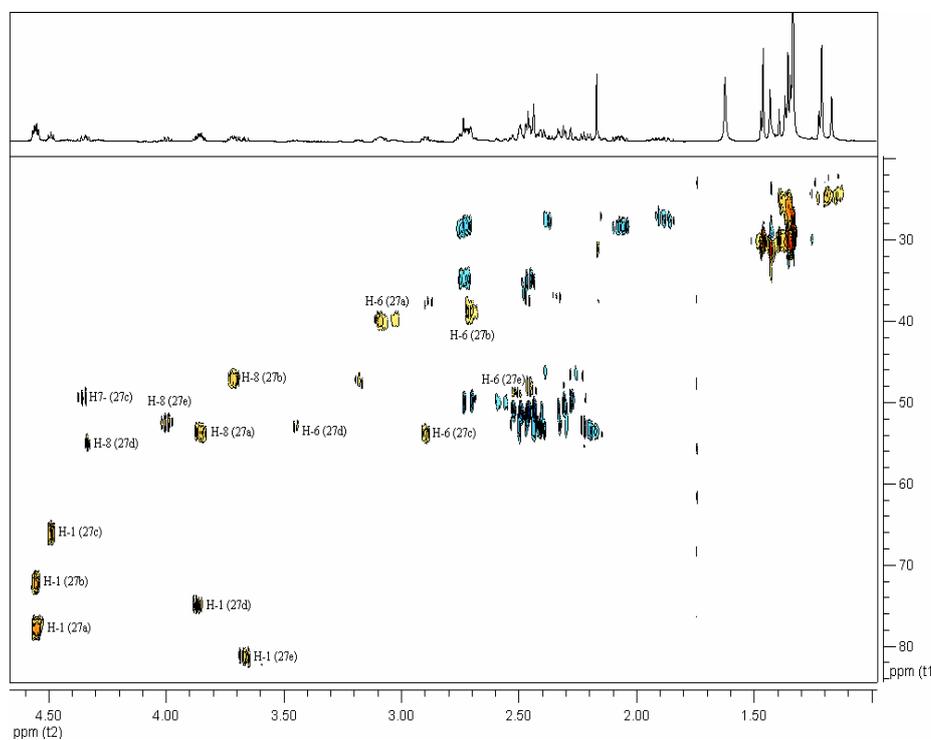


Abb. 39: HSQC-Spektrum aus der Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**) mit Vinylisocyanat (**5**).

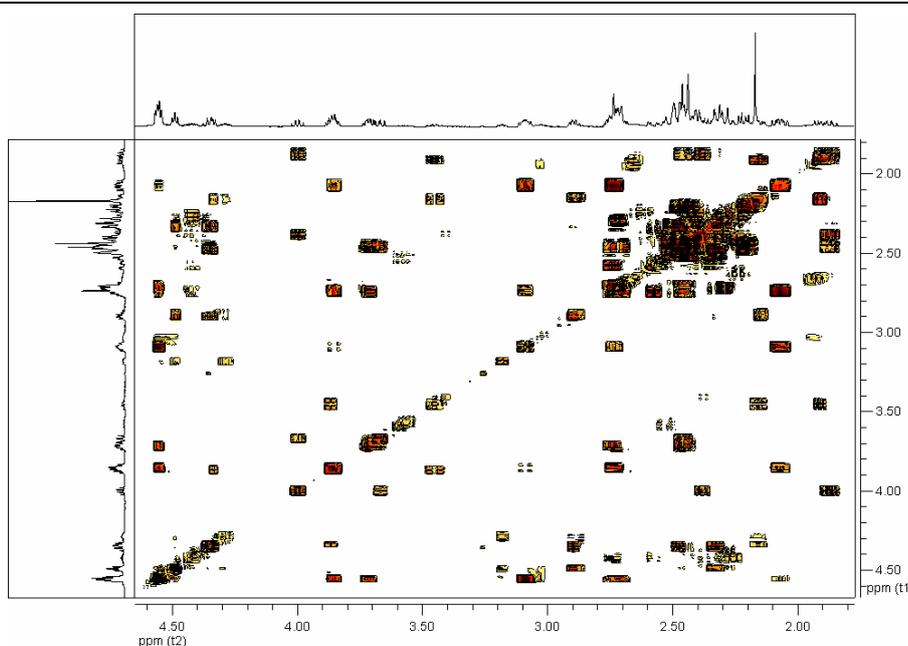


Abb. 40: H,H-Cosy-Spektrum der Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-pyran-4-on (**1**) mit Vinylisocyanat (**5**).

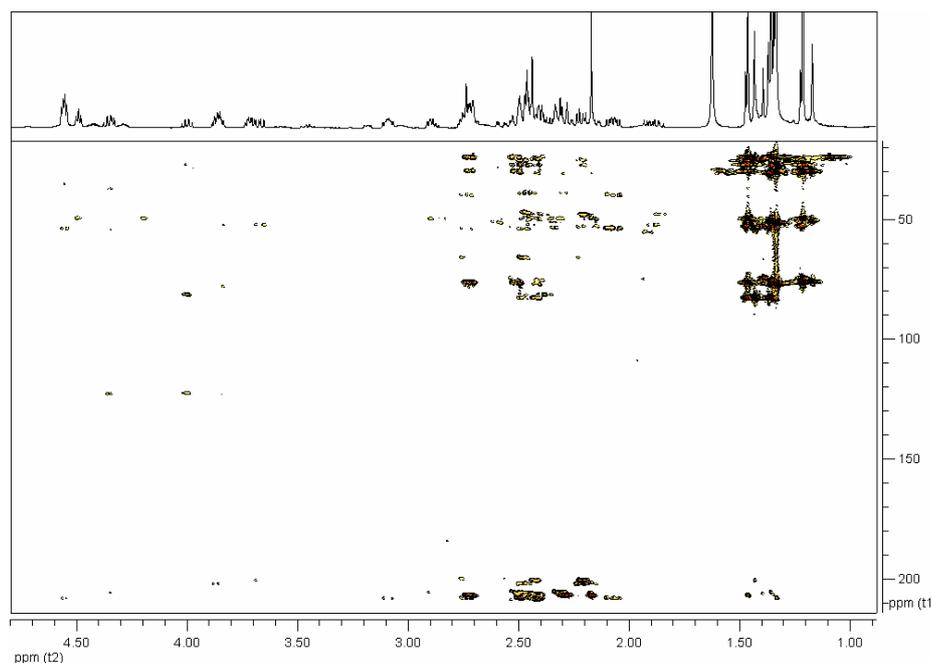


Abb. 41: HMBC-Spektrum der Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-pyran-4-on (**1**) mit Vinylisocyanat (**5**).

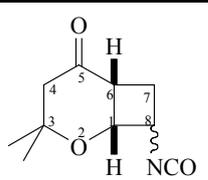
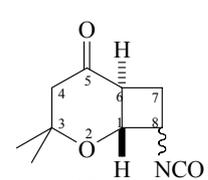
Aus den Spektren ist gut zu erkennen, dass die Protonen im Bereich $\delta = 4.56\text{-}3.58$ ppm mit den C-Atomen im Bereich $\delta = 66.2\text{-}81.6$ ppm diejenigen sind, die in direkter Nachbarschaft zu dem O-Atom im Sechsring liegen, aufgrund der starken Tieffeldverschiebung die diese Protonen haben. Zudem wird deutlich, dass die H-1-Protonen aus den *cis*-verknüpften Produkten, stärker tieffeldverschoben sind als die der *trans*-Isomere. Für die H-6 Protonen wird beobachtet, dass sie eine Verschiebung von $\delta = 3.45\text{-}2.51$ ppm aufweisen. Dies entspricht dem Bild, welches bereits

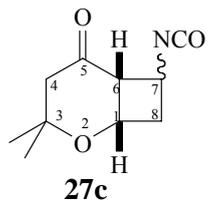
bei der ersten Bestrahlung gefunden wurde. Daraus kann gefolgert werden, dass die Abwesenheit der Methylgruppe an C-7 bzw. C-8 keinen Einfluss auf die Verschiebung der Brücken-Protonen H-1 und H-6 nimmt. Die Protonen mit der chemischen Verschiebung im Bereich $\delta = 4.35\text{-}3.71$ ppm und der chemischen Verschiebung der C-Atome im Bereich $\delta = 55.0\text{-}47.1$ ppm werden der Position H-7/H-8 bzw. C-7/C-8 zugeordnet. Zur weiteren Unterscheidung der *cis*-/*trans*-Isomere wird die Verschiebung der C-Atome aus der Carbonylgruppe hinzu gezogen. So wird für die *cis*-Produkte eine Verschiebung für die Carbonylkohlenstoffe im Bereich $\delta = 207.3\text{-}207.9$ ppm beobachtet, welche stärker tieffeldverschoben sind als die *trans*-Isomere mit einer Verschiebung im Bereich von $\delta = 200.2\text{-}201.6$ ppm.

Die Massenspektren zeigen eine Fragmentierung, die das Gerüst der Produkte bestätigt, so sind sowohl der Massenpeak $m/z = 196$ und die charakteristischen Fragmente $m/z = 126$ und $m/z = 69$ zu beobachten.

Die Ergebnisse zeigen deutlich den unselektiven Verlauf der Reaktion. In Tabelle 4 ist die Produktverteilung zur Übersicht zusammengefasst.

Tabelle 4: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ^1H -Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**) in Gegenwart von Vinylisocyanat (**5**).

<u>Produkte</u>	<u>endo</u>	<u>exo</u>
 <p>27a + b</p> <p><i>cis</i>-Kopf-Schwanz</p>	29%	24.5%
 <p>27e + d</p> <p><i>trans</i>-Kopf-Schwanz</p>	14%	8%

 <p>27c</p> <p><i>cis</i>-Kopf-Kopf</p>	-	24.5%
---	---	-------

3.2.1.3 Bestrahlung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-pyran-4-on (**1**) mit 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**)

Die Bestrahlung des Pyranons (**1**) mit 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**) verlief analog zu den beiden vorangegangenen. Auch hier entspricht die Produktverteilung aus der gaschromatographischen Reaktionsverfolgung nicht der im NMR-Experiment beobachteten. Hier werden fünf Produkte **28a-e** im Verhältnis 1.2 (**28d**): 1.1 (**28e**): 1 (**28a**): 0.4 (**28b**): 0.3 (**28c**) gefunden. Aus bereits erwähnten Gründen können bei dieser Umsetzung die Produkte nicht isoliert werden (Abb. 42).

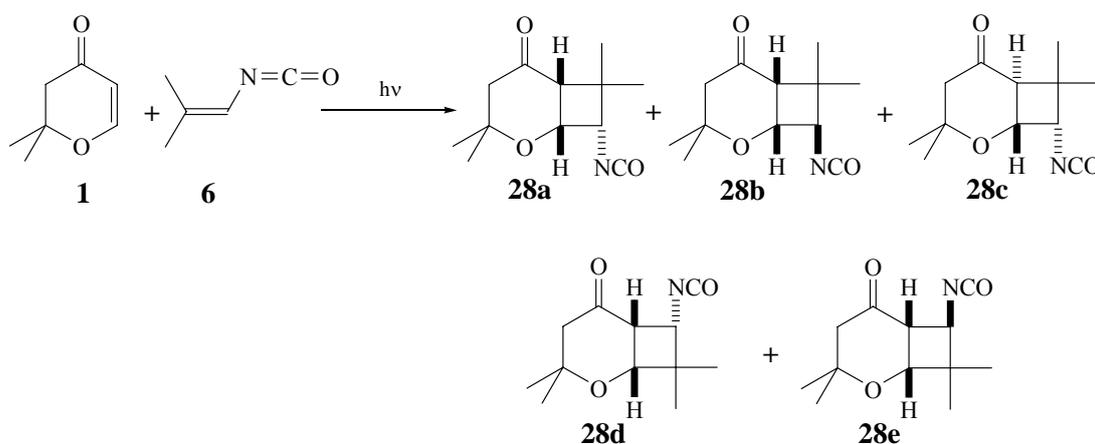


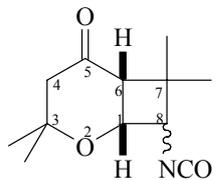
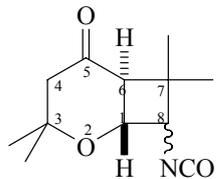
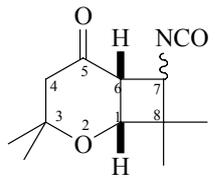
Abb. 42: Photochemische Produkte aus der Umsetzung von 3,4-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-pyran-4-on (**1**) in Gegenwart von 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**).

Die Reaktion verlief nach dem gleichen Mechanismus wie die Umsetzung mit 2-Propenylisocyanat (Abb. 36), auf Grund der neu eingeführten Substituenten hat sich die Produktverteilung verändert. So haben sich, im Gegensatz zu den beiden vorangegangenen Beispielen, die Kopf-Kopf-Addukte als Hauptprodukte gebildet. Wie im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben, wird die Bildung von Kopf-Kopf-Produkten durch elektronenziehende Substituenten dirigiert. Dies bedeutet für die hier vorliegende Photoreaktion, dass die Einführung der beiden Methylgruppen eine Umpolarisierung des Isocyanats verursacht hat womit die Bildung der Kopf-Kopf-Produkte als Hauptprodukte (**28d** & **28e**) erklärt werden kann. Des Weiteren wird beobachtet,

dass auch hier die *cis*-Isomere die Hauptprodukte **28a**, **28b**, **28d**, **28e** darstellen. Zusätzlich fällt bei dieser Umsetzung auf, dass bei den *trans*-Isomeren ausschließlich das *endo*-Produkt **28c** mit lediglich 7% Gesamtanteil gebildet wurde. Dieses kann darauf zurückgeführt werden, dass das Biradikal durch die beiden Methylgruppen stabilisiert wird, neben der Tatsache, dass das Biradikal relativ unflexibel ist durch den starren Ring, was zu dem geringen Anteil an *trans*-Isomeren führt.

Bezüglich der *endo*/*exo*-Orientierung, kann auch hier wieder festgestellt werden, dass die *endo*-Isomere überwiegen und somit die Hauptprodukte stellen. Einen Überblick der relativen Produktverteilung wird in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ¹H-Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**) in Gegenwart von 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**).

<u>Produkte</u>	<u>endo</u>	<u>exo</u>
 <p>28a + b</p> <p><i>cis</i>-Kopf-Schwanz</p>	25 %	10 %
 <p>28c</p> <p><i>trans</i>-Kopf-Schwanz</p>	7 %	-
 <p>28d + e</p> <p><i>cis</i>-Kopf-Kopf</p>	30 %	28 %

Verglichen mit den beiden vorherigen Umsetzungen, wurden bei dieser Reaktion die Eduktmengen verdoppelt, die Reaktionszeit betrug $t = 775$ Minuten und ergab einen Umsatz von 94%. Bezogen auf die eingesetzte Eduktmenge und die Reaktionszeit scheinen beide Reaktionen vergleichbar (Abb. 43).

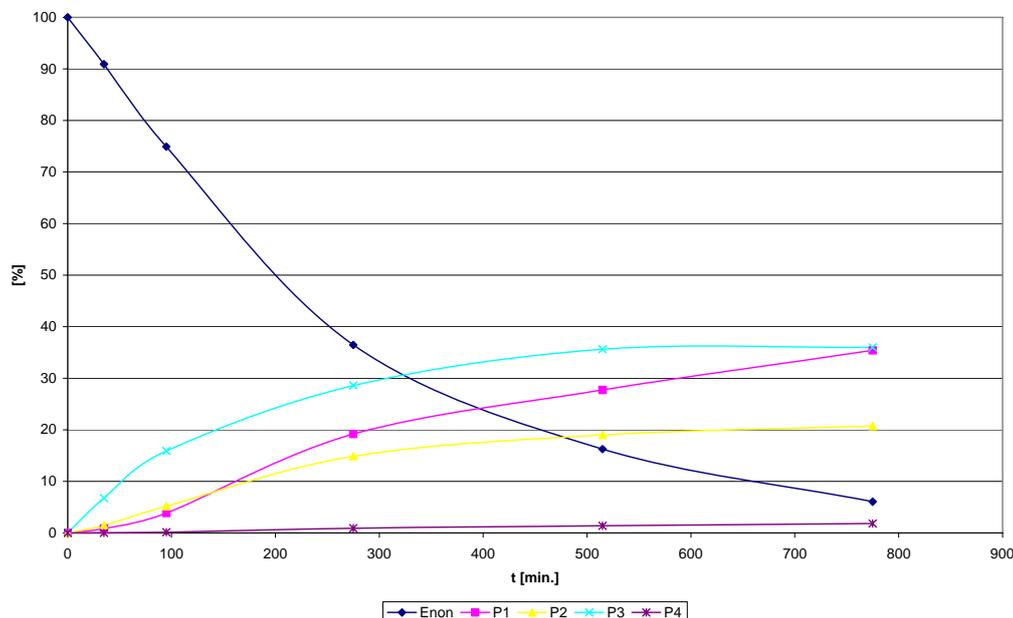


Abb. 43: Zeitlicher Reaktionsverlauf der mit Licht induzierten Reaktion von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**) mit 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**).

Bei dieser Auswertung wurde analog den vorherigen Beispielen verfahren. Durch die beiden Methylgruppen im Vierring vereinfacht sich das Kopplungsmuster der beiden Brückenprotonen und dem Proton H-7 bzw. H-8. Aus dem Spektrum ist zu entnehmen, dass das H-1-/H-6-Proton aller Produkte eine Verschiebung im Bereich von $\delta = 4.55$ - 4.00 ppm besitzt. Auffällig für diese Umsetzung jedoch ist, dass die Verschiebung für das H-1-Proton bei den Kopf-Kopf-Produkten (**28d&e**) um 0.6 ppm stärker hochfeldverschoben ist, verglichen mit den vorherigen Umsetzungen. Auch für das *trans*-Isomer der Kopf-Schwanz-Produkte (**28c**) fällt eine Veränderung der H-1-Verschiebung auf. So wird hier eine Verschiebung in Richtung Tieffeld um 0.4 ppm beobachtet. Die *cis*-Isomere der Kopf-Schwanz-Produkte zeigten hierin keine Änderung (Abb. 44).

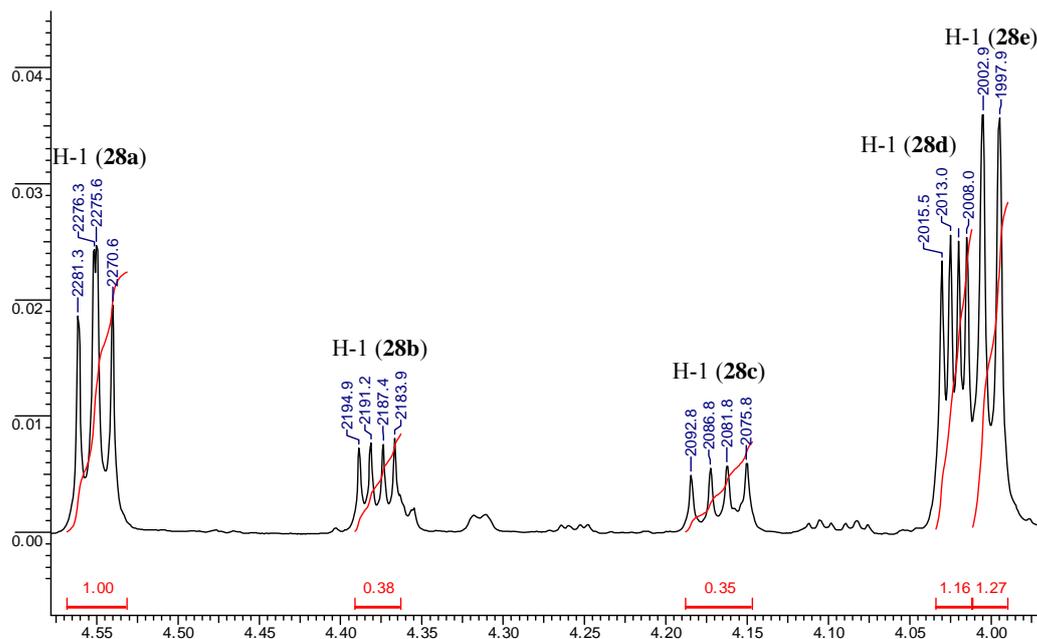


Abb. 44: Ausschnitt für die ^1H -Verschiebung des H-1-Protons aus den Produkten **28a-e**.

Für das H-8- bzw. H-7-Proton der Produkte **28a-e** wurde ebenfalls eine Veränderung der Verschiebung festgestellt. Das H-7-Proton der beiden Kopf-Kopf-Produkte war um 0.5 ppm zum Hochfeld verschoben während das H-8-Proton des *trans*-Isomers der Kopf-Schwanz-Produkte um $\delta = 0.3$ ppm weiter im Tieffeld lag.

Das letzte charakteristische Proton H-6 wies keine auffälligen Veränderungen der Verschiebung für die einzelnen Produkte **28a-e** auf. (Abb. 45)

Des Weiteren wird bei der Auswertung festgestellt, dass als einzige Verbindung nur **28d** die für diese Systeme typische „W-Kopplung mit $^4J_{\text{H}_1, \text{H}_7} = 2.6$ Hz zwischen den Protonen H-1 und H-7 aufweist.

Alle ^{13}C -Signale der Isocyanatgruppe zeigen im HMBC-Spektrum eine Kopplung zu den jeweiligen H-8-/H-7-Protonen. Ihre chemische Verschiebungen liegen im Bereich $\delta = 127.1$ - 122.4 ppm. Die chemische Verschiebung der ^{13}C -Signale für die Carbonylgruppen liegt wie erwartet für die *cis*-verknüpften Verbindungen bei $\delta = 207.2$ - 206.2 ppm und für das *trans*-verknüpfte Isomer bei $\delta = 202.1$ ppm. Für die ^{13}C -Signale der C-1-Kohlenstoffe fällt auf, dass die chemischen Verschiebungen der *cis*-verknüpften Kopf-Kopf-Produkte weiter tieffeldverschoben sind als in den bisherigen Verbindungen. Sie liegen hier für **28d** bei $\delta = 74.1$ ppm und **28e** bei $\delta = 72.6$ ppm, während sie für **27c** bei $\delta = 66.1$ ppm, für **24a** $\delta = 63.2$ ppm und für **24b** bei $\delta = 64.4$ ppm liegen. Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale der C-6-Kohlenstoffe weisen ebenfalls daraufhin, dass für **28a-e** eine Verschiebung in Richtung Tieffeld auf. Dieser Trend setzt sich auch für C-7 und C-8 in **28a-e** fort.

Die Massenspektren aller Isomere zeigen neben dem Moleküllionen-Peak $m/z = 223$ die Abspaltung der Isocyanatgruppe mit $m/z = 42$ sowie die Fragmentierung in die Edukte $m/z = 127$ und $m/z = 97$.

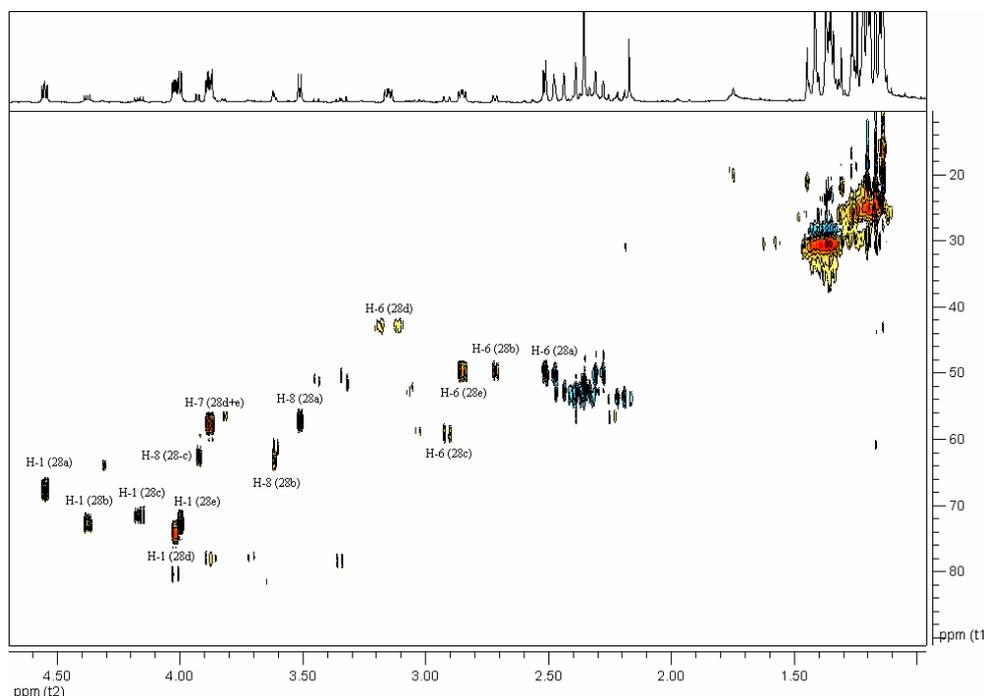


Abb. 45: HSQC-Spektrum der Produkte **28a-e**.

Aus den Ergebnissen wurde entnommen, dass auch das Einführen zweier Methylgruppen als Substituenten keine Erhöhung der Selektivität herbeiführt. Lediglich die Verteilung ändert sich hierbei von den üblicherweise überwiegenden Kopf-Schwanz-Produkten hin zu den Kopf-Kopf-Produkten.

3.2.2 Photochemische Untersuchungen von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**)

3.2.2.1 Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) mit 2-Propenylisocyanat (**5**)

Diese literaturbekannte Umsetzung ^[29] gehört zu den ersten Ergebnissen, die mit ungesättigten Isocyanaten erzielt wurden sind. Sie verläuft analog den mit 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**) durchgeführten photochemischen Umsetzungen die im vorangegangenen Abschnitt besprochen worden sind. So ist über die photochemische Reaktion von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) in Gegenwart von 2-Propenyl-isocyanat (**5**) bekannt, dass vier Photoprodukte im Verhältnis 6 (**29a**): 3 (**29c**): 2 (**29b**): 1 (**29d**) auftraten (Abb. 46). Hierbei entstanden zwei Kopf-Schwanz-Addukte, von denen das *trans*-Isomer mit 50% Gesamtanteil das Hauptprodukt darstellt. Das *cis*-Isomer bildete sich zu 17%. Wie erwartet handelte es sich bei der *trans*-Verbindung um das *endo*-Isomer, im Gegensatz zu dem *cis*-Isomer, welches unerwartet als

exo-Produkt auftrat. Für die Kopf-Kopf-Addukte konnten zwei *cis*-Produkte identifiziert werden. Die Auswertung ergab, dass das *endo*-Isomer mit 25 % Gesamtanteil entsteht. Es stellte das zweite Hauptprodukt nach dem *trans*-Kopf-Schwanz-Produkt dar. Das *exo*-Kopf-Kopf-Isomer stellte mit lediglich 10 % Gesamtanteil den geringsten Anteil an Produkt dar und trat neben dem *cis*-Kopf-Schwanz-Produkt auch als Nebenprodukt auf.

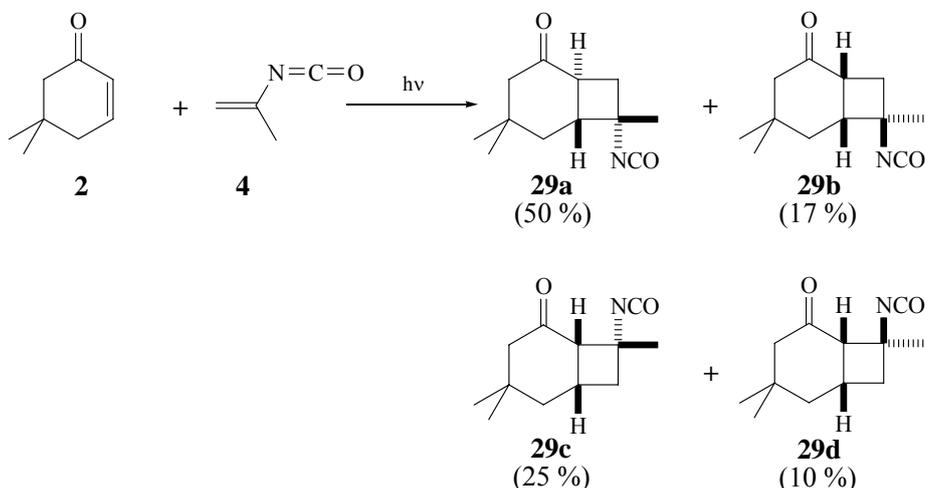
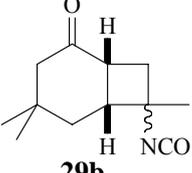
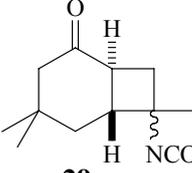
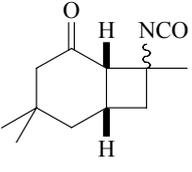


Abb. 46: Produkte der photochemischen Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**).

Die Massenspektren zeigten eine Fragmentierung, die neben dem Moleküllionen-Peak $m/z = 207$ den Zerfall der Photoprodukte in die Edukte $m/z = 127$ und $m/z = 97$ dokumentiert.

Die Reaktionsdauer bei dieser Reaktion betrug durchschnittlich sechs Stunden bei einem Umsatz von 96% für das 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**). Anders als bei den Umsetzungen mit 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**), stellt hier das *trans*-Kopf-Schwanz-Isomer das Hauptprodukt. Dies lässt annehmen, dass der Ringschluss des Biradikals schneller verläuft als die Relaxation des Biradikals, wie es beim 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**) der Fall ist. Der Reaktionsmechanismus selbst verläuft analog dem in Abb. 36 gezeigten. Ein Überblick der relativen Produktverteilung wird in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ^1H -Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**).

<u>Produkte</u>	<u>endo</u>	<u>exo</u>
 <p>29b</p> <p><i>cis</i>-Kopf-Schwanz</p>	-	17%
 <p>29a</p> <p><i>trans</i>-Kopf-Schwanz</p>	50%	-
 <p><i>cis</i>-Kopf-Kopf</p>	25%	10%

3.2.2.2 Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) mit Vinylisocyanat (**5**)

Diese Umsetzung benötigte eine Reaktionszeit von 480 Minuten bei einem Umsatz von 86% des 5,5-Dimethylcyclohex-2-enons (**2**). Die gaschromatographische Reaktionsverfolgung wies für die ersten 250 Minuten einen linearen Verlauf der Kurven auf. Anschließend flachten sowohl die Kurven des Eduktes als auch die der Produkte langsam ab, bis kein Umsatz mehr zu beobachten war (Abb.47).

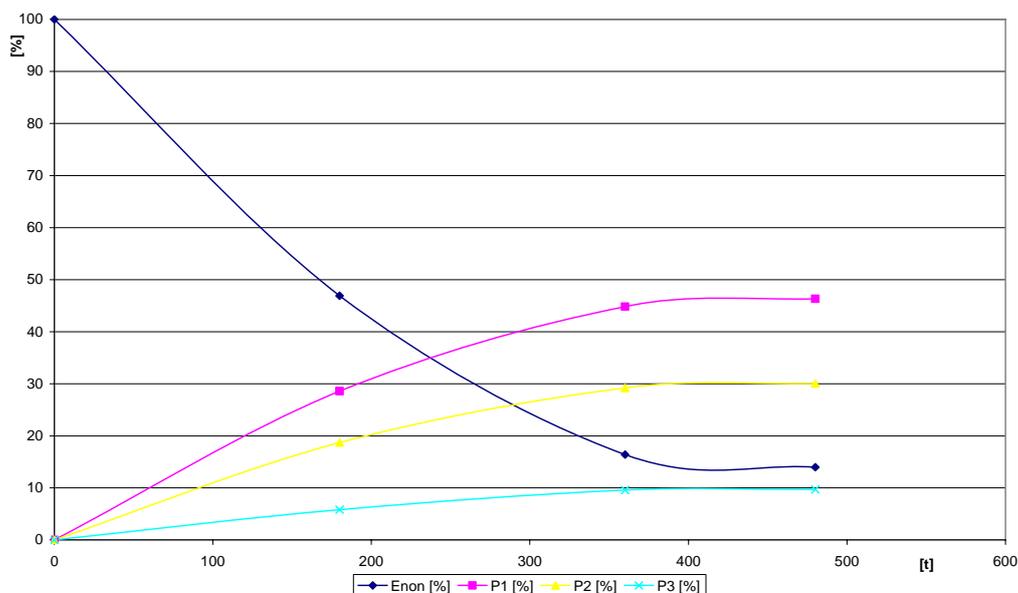


Abb. 47: Zeitlicher Reaktionsverlauf der mit Licht induzierten Reaktion von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) in Gegenwart von Vinylisocyanat (**5**).

Aus dem zeitlichen Reaktionsverlauf zu beobachten, dass sich drei Produkte im Verhältnis 1 (**30a**): 0.7 (**30b**): 0.2 (**30c**) gebildet haben. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem, welches bei der Auswertung der NMR-Spektren erhalten wurde. Hier wurden ebenfalls drei Produkte charakterisiert, in einem Verhältnis von 1 (**30a**): 0.89 (**30b**): 0.66 (**30c**). Die Auswertung der Spektrensatzes ergab folgende Produkte, die in Abbildung 48 dargestellt sind.

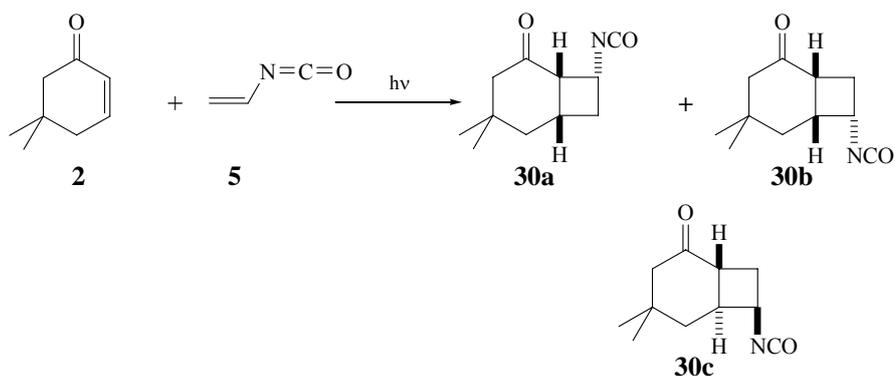


Abb. 48: Produkte der photochemischen Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) in Gegenwart von Vinylisocyanat (**5**).

Wie bereits beschrieben, wurde für die Strukturaufklärung nach charakteristischen Signalen gesucht.

Aus dem ^1H -Roh-NMR-Spektrum (Abb. 49) wird deutlich, dass eine Charakterisierung auch hier nur teilweise möglich ist. So konnten lediglich die Protonen an den Positionen H-7, H-8, H-1 und eines der H-6 Protonen zweifelsfrei identifiziert werden.

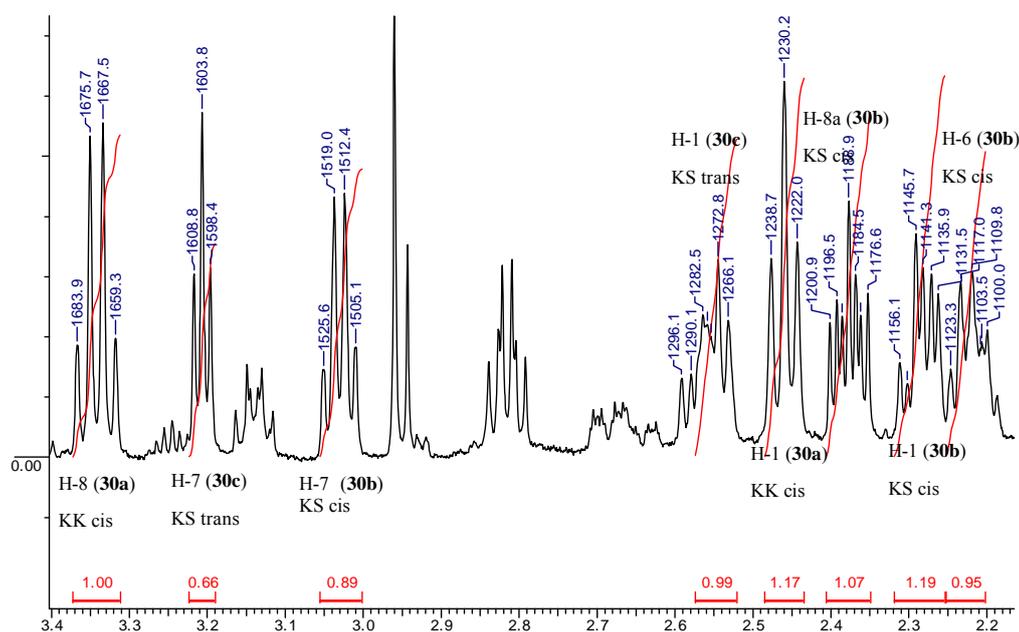


Abb. 49: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung mit 5,5-Dimethyl-cyclohex-2-enon (**2**) in Gegenwart von Vinylisocyanat (**5**).

Aus dem ^1H -Spektrum ist zu entnehmen, dass sich die H-6 Protonen der Verbindungen **30a** und **30b** mit den Signalen des H-3-Protons und der CH_2 -Gruppe der H-7 bzw. H-8 Protonen überschneiden. Daher wird auch hier wieder auf die Kombination der 2D-Spektren (Abb. 50 zeigt das HSQC-Spektrum und Abb. 51 einen Ausschnitt aus dem HMBC) mit dem ^1H -NMR-Spektrum zurückgegriffen.

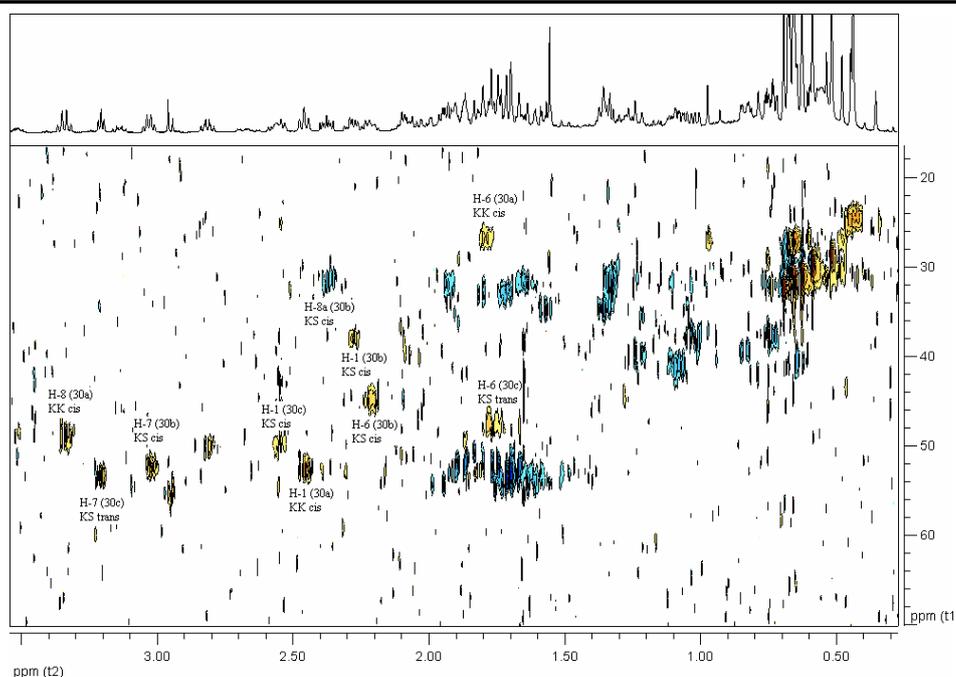


Abb. 50: HSQC-Spektrum der Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) in Gegenwart von Vinylisocyanat (**5**).

Anders als bei den Produkten aus 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**) haben hier die H-8 und H-7 Protonen die höchste Tieffeldverschiebung, sie liegt im Bereich $\delta = 3.37\text{-}3.01$ ppm. Des Weiteren wurde festgestellt, dass sich durch das Fehlen des Sauerstoffs im Sechsring auch die Verschiebung der beiden Brückenprotonen H-1 sowie H-6 sich verändert hat. Diese wurden weiter in Richtung Hochfeld verschoben. Für die H-1-Protonen gilt nun der Bereich $\delta = 2.59\text{-}2.26$ ppm (wobei zu beachten ist, dass H-1 in den Produkten **30a-c** dem H-6-Proton in den Photoprodukten aus Verbindung **1** entsprechen und Umgekehrtes gilt für H-6), für die H-6-Protonen in **30a-c** gilt nun der Bereich von $\delta = 2.25\text{-}1.73$ ppm. In diesen Verbindungen ist H-1 der Carbonylgruppe benachbart und erfährt somit eine stärkere Entschirmung als H-6, das hier eine CH_2 -Gruppe in seiner Nachbarschaft hat.

Die H-6-Protonen für **30a** und **30c**, sowie die H-3-Protonen aus dem Sechsring fallen in den Bereich, in dem auch die CH_2 -Gruppen der H-8 und die H-7-Protonen aus dem Vierring liegen. Dies führt dazu, dass ein Kopplungsmuster im ^1H -NMR für diese Protonen nur schwer abzulesen war. Ihre Zugehörigkeit konnte durch das H,H-COSY-Spektrum bestimmt und bestätigt werden.

Das HSQC-Spektrum ermöglichte die Unterscheidung der CH_2 -Protonen der H-7- bzw. H-8-Protonen im Vierring von den CH_2 -Protonen H-3 im Sechsring, die sich durch ihre zugehörigen ^{13}C -Verschiebungen unterscheiden. So liegen die ^{13}C -Verschiebungen für die H-3-Protonen im Bereich $\delta = 53.9\text{-}52,6$ ppm, welche charakteristisch für diese Verbindungen ist. Dies wird durch

die starke Entschirmung der benachbarten Carbonylgruppe verursacht. Dagegen liegt die Verschiebung der CH₂-Gruppe der C-7- und C-8-Atome im Bereich $\delta = 35.0\text{-}31.7$ ppm.

Die Zuordnung sowohl der ¹³C-Atome aus den Carbonylgruppen, als auch der Isocyanat-gruppe der jeweiligen Verbindung fand über die Kopplung des H-1-Proton aus **30a** und der H-3ax-Protonen aus **30b** und **30c** mit der Carbonylgruppe und für die Kopplung der H-7 und H-8-Protonen mit den ¹³C-Atomen aus der Isocyanatgruppe im HMBC-Spektrum statt. Dies soll über die beiden Ausschnitte des Spektrums in den Abbildungen 51 und 52 verdeutlicht werden.

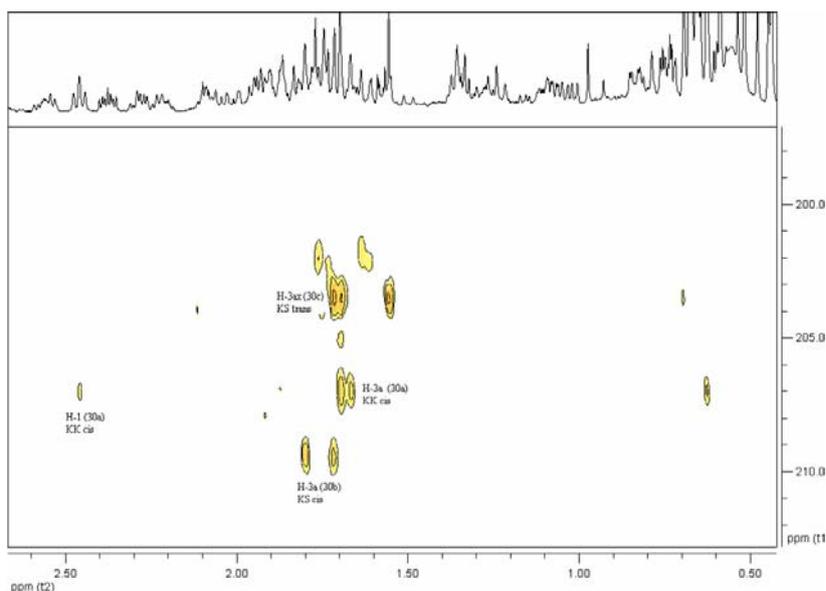


Abb. 51: Ausschnitt aus dem HMBC-Spektrum für den Kopplungsbereich der Carbonyl-C-Atome.

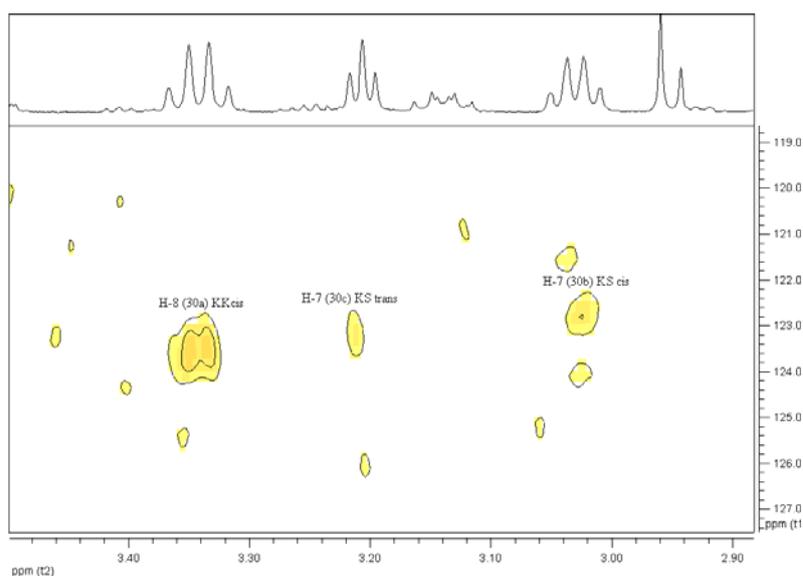


Abb. 52: Ausschnitt aus dem HMBC-Spektrum für den Kopplungsbereich der Isocyanat-C-Atome.

Das Kopplungsmuster der H-6-Protonen in den Photoprodukten **30a-c** aus 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) wird durch die zusätzliche CH₂-Gruppe an der Position 5 im Sechsring komplexer, da zu den Kopplungen für die H-6-Protonen mit den Protonen im Vierring noch die Kopplung der CH₂-Gruppe in Position 5 hinzukommt.

Des Weiteren ergab die Auswertung der Spektren, dass das *endo-cis*-Kopf-Kopf Produkt (**30a**) mit 39% das Hauptprodukt darstellt. Dass es sich hierbei um eine Kopf-Kopf-Verbindung handelt, kann aus dem Kopplungsmuster des H-1-Protons entnommen werden, welches ein doppeltes Dublett darstellt und eine Kopplung zu den Protonen H-6 und H-8 aufweist. Den Hinweis auf eine *cis*-Verknüpfung liefert die Kopplungskonstante $^3J_{H1,H6} = 8.8$ Hz zwischen den beiden Brückenprotonen H-1 und H-6. Bei der *endo*-Zuordnung dient die Kopplungskonstante $^3J_{H1,H8} = 8.8$ Hz als Hinweis auf die Ausrichtung der Isocyanatgruppe.

Für die Produkte **30b** und **30c** werden ebenfalls zunächst die Kopplungsmuster der beiden Brückenprotonen H-1 und H-6 hinzugezogen. Dabei weist im Produkt **30b** das Proton H-6 ein dddd-System auf, welches je eine Kopplung zu den Protonen H-1, H-8, H5ax und H5eq hat. Für das Produkt **30c** konnte das H-6 Proton nur als Multiplett gelesen werden. Daher konnte nur aus dem H,H-COSY-Spektrum das Kopplungsmuster bestimmt werden. Eine Aussage über die Kopplungskonstanten war nicht möglich. So konnte aus dem H,H-COSY-Spektrum festgestellt werden, dass H-6 mit den Protonen H-1, H-7, H-5ax und H-5eq koppelt. Dass es sich bei **30b** um eine *cis*-verknüpfte Verbindung handelt, konnte aus der Kopplungskonstante $^3J_{H1,H6} = 9.8$ Hz aus dem H-1-Signal entnommen werden. Dass es sich um eine *endo*-orientierte Verbindung handelt, wurde aus der Kopplungskonstante $^3J_{H1,H6} = 6.4$ Hz entnommen. Aus der Produktverteilung wird deutlich, dass **30b** zu 35% gebildet wurde und somit das zweite Hauptprodukt hinter **30a** bildet. Die Information, dass es sich bei **30b** um ein Kopf-Schwanz-Produkt handelt, ergibt sich aus dem Signal des H-1-Protons, das je eine Kopplung zu den Protonen H-6, H-8ax und H-8eq hat. Nebenprodukt **30c**, das sich zu 26% gebildet hat, konnte als *exo-trans*-Kopf-Schwanz-Produkt identifiziert werden. Die Hinweise ergeben sich aus der Kopplungskonstanten $^3J_{H1,H6} = 13.6$ Hz der Protonen H-1 und H-6, die für eine *trans*-Verknüpfung der Ringe spricht. Das Signal für H-1 ein ddd, weist je eine Kopplung zu der CH₂-Gruppe am C-8-Atom sowie die bereits erwähnte zu H-6 auf. Für die *exo*-Zuordnung wurde die Kopplung $^3J_{H6,H7} = 5.4$ Hz hinzugezogen, die aus dem Signal für H-7 erhalten wurde.

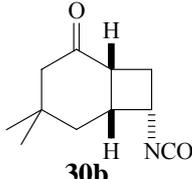
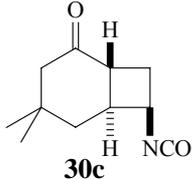
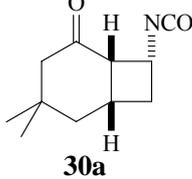
Anders als erwartet, haben sich bei dieser photochemischen Umsetzung die *cis*-verknüpften Produkte als Hauptprodukte gebildet. Dies bestätigt die Annahme, dass das Biradikal vor dem Ringschluß relaxiert und somit die Bildung der *cis*-Produkte ermöglicht. Da sich die beiden *cis*-Produkte in annähernd gleichen Verhältnissen gebildet haben, das Kopf-Kopf-Produkt **30a** zu

39% und das Kopf-Schwanz-Produkt **30b** zu 35%, kann angenommen werden, dass das Biradikal für die beiden Produkte gleich stabil ist.

Da der Reaktionsverlauf gaschromatographisch verfolgt wurde und auch hier eine Isolierung der Stoffe nicht möglich war, wurden die Massen der jeweiligen Produkte mit der GC/MS-Methode bestimmt. In allen Massenspektren konnte neben dem Massenpeak $m/z = 193$ der Zerfall der Produkte in die Edukte $m/z = 123$ und $m/z = 68$ beobachtet werden, sowie die Abspaltung der Isocyanatgruppe durch das Fragment $m/z = 42$.

Einen Überblick der relativen Produktverteilung wird in Tabelle 7 gegeben.

Tabelle 7: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ^1H -Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) in Gegenwart von 2-Vinylisocyanat (**5**).

<u>Produkte</u>	<u>endo</u>	<u>exo</u>
 <p>30b</p> <p><i>cis</i>-Kopf-Schwanz</p>	35%	-
 <p>30c</p> <p><i>trans</i>-Kopf-Schwanz</p>	26%	-
 <p>30a</p> <p><i>cis</i>-Kopf-Kopf</p>	39%	-

3.2.2.3 Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) mit 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**).

Eine weitere photochemische Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) wurde mit 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**) durchgeführt. Hierbei wurden während der gaschromatographischen Verfolgung der Reaktion und bei der Auswertung der NMR-Spektren vier Produkte charakterisiert. Die Reaktionsdauer betrug 630 Minuten. Somit lag die Reaktionsgeschwindigkeit im mittleren Bereich bezogen auf die beiden vorangegangenen Umsetzungen mit dem Photoedukt 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) bzw. etwas höher im Vergleich zu den Reaktionszeiten mit dem Pyranon **1**. Als Produktverteilung wurde im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Verhältnis von 0.5 (**31a**): 0.6 (**31b**): 0.9 (**31c**): 1 (**31d**) festgestellt. Dabei wurden jeweils zwei Kopf-Kopf-Addukte und zwei Kopf-Schwanz-Addukte, wie in Abbildung 53 dargestellt, charakterisiert.

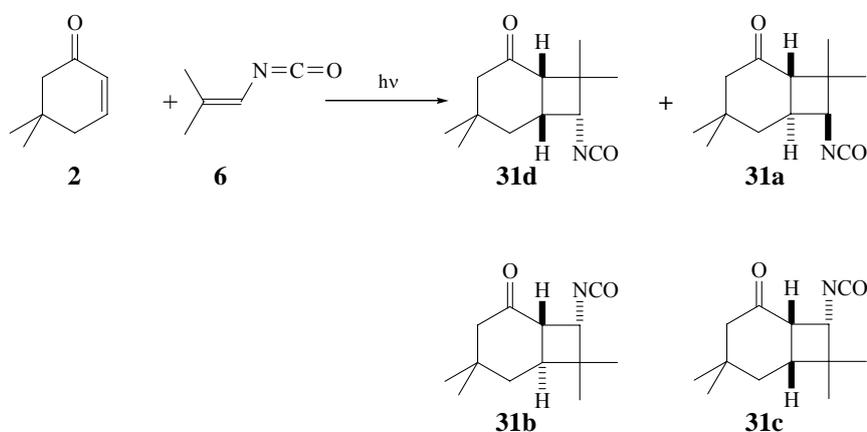


Abb. 53: Photochemische Produkte aus der Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) in Gegenwart von 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**).

Erleichternd wirkt sich die Anwesenheit der beiden Methylgruppen im Vierring auf die Auswertung aus, da sich hierdurch das Kopplungsmuster der Brückenprotonen sowie das des Protons neben der Isocyanatgruppe vereinfacht und die stereochemische Charakterisierung vereinfacht wird.

Wie aus Abbildung 52 deutlich wird, haben sich *cis-trans*-Isomere sowie *endo*- und *exo*-Isomere gebildet. Dass es sich bei **31a** und **31b** um *trans*-Isomere handelt bzw. bei **31c** und **31d** um *cis*-Isomere, kann aus den jeweiligen Kopplungskonstanten der H-1-Protonen zu den H-6-Protonen entnommen werden. So hat das Proton H-1 für **31a** eine Kopplung von $^3J_{\text{H1,H6}} = 14.0$ Hz, daneben kann aus dem HMBC die Kopplung zwischen H-1 und dem Carbonylkohlenstoffatom beobachtet werden, wobei dem C-Atom eine Verschiebung im Bereich $\delta = 206.5$ ppm zugeordnet wird. Dass es sich bei diesem Produkt zudem um ein Kopf-Schwanz-Addukt handelt, leitet sich aus dem Signal des H-1-Protons ab, das ein Dublett bei einer Verschiebung von $\delta = 2.63$ ppm aufweist. Für die *endo*-Zuordnung wird das Signal H-6 hinzugezogen. Es weist bei $\delta =$

2.71 ppm ein ddd auf, welches eine Kopplung zu den Protonen H-1, H-7 und H-5ax hat. Die Kopplungskonstante zwischen H-6 und H-7 beträgt ${}^3J_{\text{H6,H7}} = 5.6$ Hz, was als Indiz für die *endo*-Ständigkeit gewertet wird. Die Verschiebung des C-Atoms aus der Isocyanatgruppe wurde ebenfalls aus dem HMBC-Spektrum entnommen, so zeigt das H-7-Proton eine Kopplung im Bereich von $\delta = 122.4$ ppm.

Ähnliche Werte wurden für **31b** beobachtet. So beträgt die Kopplungskonstante zwischen H-1 und H-6 ${}^3J_{\text{H1,H6}} = 14.3$ Hz. Die Verschiebung für den Carbonylkohlenstoff beträgt $\delta = 204.7$ ppm. Da es sich jedoch hier um eine Kopf-Kopf-Verbindung handelt, wurde aus dem Kopplungsmuster der Protonen H-1 und H-6 deutlich. Für H-1 wurde bei $\delta = 2.82$ ppm ein dd gefunden, welches neben der Kopplung zu H-6 eine Kopplung zu einem Proton am C-8 aufweist. Zudem wurde für H-6 bei $\delta = 2.53$ ppm nur noch ein dd gefunden, welches mit H-1 und H-5ax koppelt. Ein weiterer Hinweis für ein Kopf-Kopf-Produkt ist die Kopplung im HMBC für H-1 mit dem C-Atom der Isocyanatgruppe bei $\delta = 123.2$ ppm.

Bei der Charakterisierung von **31c** und **31d** wurde auf dieselbe Art vorgegangen. Für die *cis*-Verknüpfung der Verbindung **31d**, die das Hauptprodukt darstellt, weist das HMBC eine ${}^{13}\text{C}$ -Verschiebung der Carbonylgruppe von $\delta = 211.6$ ppm auf, welche charakteristisch für *cis*-verknüpfte Ringe ist. Auch die Kopplungskonstante ${}^3J_{\text{H1,H6}} = 10.3$ Hz zwischen den Protonen H-1 und H-6 bestätigt diese Aussage. Das Kopplungsmuster dieser beiden Protonen lässt ebenfalls darauf schließen zu, dass es sich um ein Kopf-Schwanz-Addukt handelt. So wurde für H-1 im ${}^1\text{H}$ -NMR bei $\delta = 2.58$ ppm ein Dublett beobachtet. Das Signal $\delta = 2.76$ ppm für H-6 kann nur als Multiplett beschrieben werden, aber im H,H-Cosy-Spektrum ist die Kopplung von H-6 zu den Protonen H-1, H-5ax, H-5eq und H-7 erkennbar. Das Proton H-7 zeigt bei $\delta = 3.43$ ppm ein Dublett mit einer Kopplungskonstante ${}^3J_{\text{H6,H7}} = 6.9$ Hz, diese wird zum einen als Bestätigung der Kopf-Schwanz-Verknüpfung der Ringe gesehen, zum anderen als *endo*-Zuordnung gewertet. Die Kopplung zwischen H-7 und dem C-Atom im HMBC bei $\delta = 122.2$ ppm bestätigt die Anwesenheit der Isocyanatgruppe an der C-7 Position.

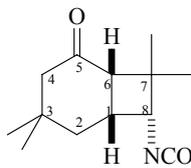
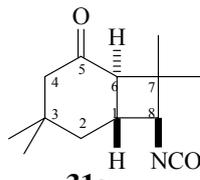
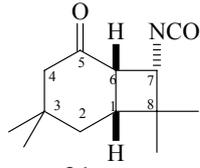
Für **31c**, das sich mit 31% als zweites Hauptprodukt gebildet hat, geben die NMR-Spektren Werte wieder, die ebenfalls auf eine *cis*-verknüpfte Verbindung schließen lassen. Doch handelt es sich bei dieser Verbindung um eine Kopf-Kopf-Verbindung, was durch das Kopplungsmuster von H-1 untermauert wird, da es bei $\delta = 2.89$ ppm mit einem doppeltes Dublett eine Kopplung zu H-6 mit ${}^3J_{\text{H1,H6}} = 8.8$ Hz und H-8 mit ${}^3J_{\text{H1,H6}} = 9.5$ Hz zeigt.

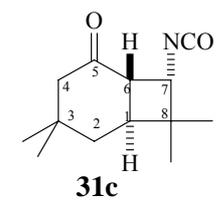
Eine weitere Bestätigung, dass sich die beschriebenen Produkte gebildet haben, ergibt sich aus den erhaltenen Massenspektren der Produkte. Sie weisen alle neben dem Massenpeak $m/z = 221$ Fragmente auf, die den Zerfall der Produkte in die Edukte $m/z = 123$ und $m/z = 96$ erkennen las-

sen. Auch Fragmente, die die Abspaltung der Isocyanatgruppe belegen, werden mit den Fragmenten $m/z = 179$ und $m/z = 42$ beobachtet. Die Abspaltung der Methylgruppen kann in den Fragmenten $m/z = 206$, $m/z = 192$, $m/z = 177$ und $m/z = 163$ beobachtet werden.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass sich bei dieser Umsetzung, anders als erwartet, überwiegend die *cis*-Produkte gebildet haben. Dies lässt den Rückschluss zu, dass auch bei dieser Reaktion das Biradikal ausreichend Zeit zum Relaxieren hat bevor es zum Ringschluss kommt. Außerdem zeigt das ausgeglichene Verhältnisse der Produkte, dass beide Biradikale, die zu den jeweiligen Kopf-Kopf- bzw. Kopf-Schwanz-Addukten führen, eine ähnliche Stabilisierung erfahren. Ein Überblick der Produktverteilung wird in Tabelle 8 gegeben.

Tabelle 8: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ^1H -Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) in Gegenwart von 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**).

<u>Produkte</u>	<u>endo</u>	<u>exo</u>
 <p>31d <i>cis</i>-Kopf-Schwanz</p>	34%	-
 <p>31a <i>trans</i>-Kopf-Schwanz</p>	16%	-
 <p>31c <i>cis</i>-Kopf-Kopf</p>	31%	-

 <p style="text-align: center;">31c</p> <p style="text-align: center;"><i>trans</i>-Kopf-Kopf</p>	19%	
---	-----	--

Aus den durchgeführten photochemischen Reaktionen von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon wird deutlich, dass auch mit diesem Cyclohexenon keine höhere Stereo- bzw. Regioselektivität erzielt werden konnte. In allen drei Fällen bildeten sich Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Produkte. Durch die Variation der eingesetzten Isocyanate konnte die Produktverteilung gezielt gesteuert werden. Die Reduzierung auf ein einziges Produkt war mit dieser Methode nicht möglich.

3.2.3 Photochemische Untersuchungen von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**)

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der photochemischen Umsetzung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**) in Gegenwart der drei Isocyanate (**4**, **5**, **6**) vorgestellt. Wie bereits bei den ersten beiden Cyclohexenonen wird zunächst die Umsetzung mit 2-Propenylisocyanat (**4**) besprochen.

3.2.3.1 Bestrahlung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**) mit 2-Propenylisocyanat (**4**)

Die Reaktion wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, wie schon bei den Umsetzungen mit **1** und **2**. Die gaschromatographische Reaktionsverfolgung zeigt, dass sich fünf Photoprodukte im Verhältnis 23 (**32a**): 16 (**32b**): 7 (**32c**): 4 (**32d**): 1 (**32e**) gebildet haben. Besonders auffällig war die lange Reaktionszeit. Nach 420 Minuten lag der Umsatz bei lediglich 60% und erst nach weiteren 480 Minuten konnte der Umsatz auf 91% gesteigert werden (Abbildung 54). Der Grund für die längere Reaktionszeit, könnte eine sterische Hinderung durch die zwei Methylgruppen an der Position 4 im Sechsring sein.

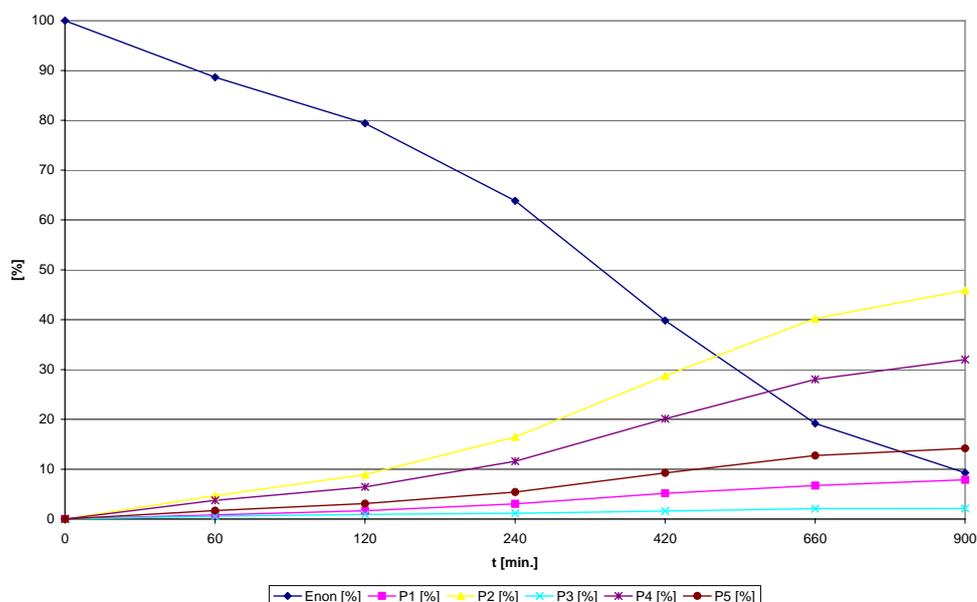


Abb. 54: Zeitlicher Reaktionsverlauf der mit Licht induzierten Reaktion, von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**).

Ein weiteres unerwartetes Ergebnis ergab die Auswertung der NMR-Spektren. So konnten hier lediglich zwei Photoprodukte charakterisiert werden (Abb. 55).

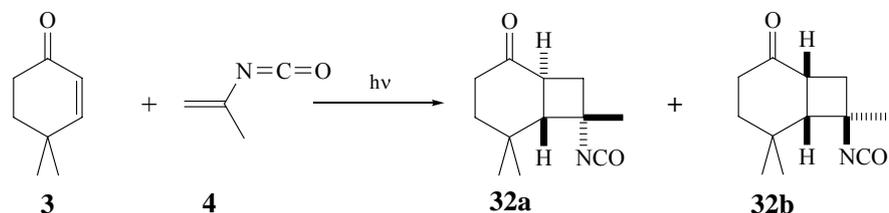


Abb. 55: Photochemische Produkte aus der Umsetzung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**).

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den erhaltenen Ergebnissen aus den GC/MS-Spektren, die bei gleicher Massenzahl fünf ähnliche Fragmentierungen aufweisen und somit auf fünf verschiedene Verbindungen hindeuten. So kann in allen Massenspektren neben dem Massenpeak $m/z = 207$ der Zerfall der Produkte in die Edukte durch die Fragmente $m/z = 125$ und $m/z = 82$ beobachtet werden, sowie die Abspaltung der Isocyanatgruppe durch die Fragmente $m/z = 41$ und $m/z = 164$. In den Fragmenten $m/z = 163$ und $m/z = 192$ wird die Abspaltung der Methylgruppen an den Positionen C-5 und C-8 beobachtet.

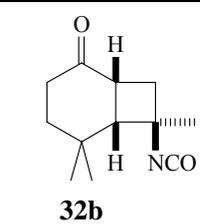
Der Hauptgrund für die so stark abweichenden Resultate zwischen GC/MS-Analyse und NMR-Auswertung liegt in der zu schwachen Intensität der Signale in den NMR-Spektren, die eine

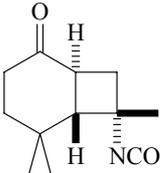
Charakterisierung der Nebenprodukte unmöglich machte. Dies zeigt sich auch in der Produktverteilung im ^1H -NMR-Spektrum der beiden Verbindungen, die charakterisiert werden konnten. So wurde ein Verhältnis von 1 (**32a**): 0.4 (**32b**) festgestellt.

Die Charakterisierung der beiden Photoprodukte **32a** und **32b** erwies sich als sehr kompliziert, da alle Signale der beiden Verbindungen im ^1H -NMR-Spektrum im Bereich $\delta = 2.50\text{-}1.60$ ppm auftreten. Ausgenommen sind die jeweiligen H-1-Protonen, die jeweils ein ddd bei $\delta = 3.33$ ppm für **32a** und $\delta = 2.78$ ppm für **32b** aufweisen, sowie die Signale der Methylgruppen. Zudem zeigt das Kopplungsmuster der H-1-Protonen und der H-6-Protonen (beide Verbindungen **32a** und **32b** weisen ein Dublett für H-6 auf), dass es sich um Kopf-Schwanz-Produkte handelt. Über die Kopplungskonstante $^3J_{\text{H1,H6}} = 14.2$ Hz für **32a** und $^3J_{\text{H1,H6}} = 11.7$ Hz für **32b** zeigt sich, dass **32a** ein *trans*-Addukt und **32b** ein *cis*-Addukt ist. Untermuert wird die Aussage durch die Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms der jeweiligen Verbindungen. So findet sich für **32a** eine Verschiebung von $\delta = 209.2$ ppm, welche charakteristisch für *trans*-verknüpfte Verbindungen ist und für **32b** eine Verschiebung von $\delta = 213.0$ ppm, die auf *cis*-verknüpfte Verbindungen hinweist.

Einen Überblick der relativen Produktverteilung wird in Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ^1H -Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**).

<u>Produkte</u>	<u>endo</u>	<u>exo</u>
 <p>32b <i>cis</i>-Kopf-Schwanz</p>	-	29%

 <p style="text-align: center;">32a</p> <p style="text-align: center;"><i>trans</i>-Kopf-Schwanz</p>	71%	-
--	-----	---

Aus dem HMBC kann die *endo-exo*-Orientierung für die beiden Produkte bestimmt werden. Die Kopplung im HMBC von H-1 mit dem C-Atom der Isocyanatgruppe in **32a** lässt auf das *endo*-Isomer schließen. Für die Bestätigung dieser Zuordnung wurde das NOESY-Spektrum hinzugezogen, welches eine Kopplung zwischen H-6 und der Methylgruppe im Vierring aufweist. Ebenfalls kann auf diesem Weg die *exo*-Orientierung von **32b** nachgewiesen werden.

Wie bereits bei der Umsetzung des 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) mit 2-Propenylisocyanat (**4**) bildet sich erwartungsgemäß bei der Reaktion mit 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**) das *trans*-Produkt **32a** mit 71% als Hauptprodukt. Daraus lässt sich schließen, dass hier der Ringschluß des Biradikals schneller abläuft als seine Relaxation.

3.2.3.2 Bestrahlung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon(**3**) mit Vinylisocyanat (**5**)

Zusammenfassend kann über diese Umsetzung berichtet werden, dass sie mit einer Bestrahlungszeit von 345 Minuten bei einem Umsatz des Edukts (**3**) von 91%, im gleichen Zeitrahmen liegt, wie auch die Umsetzungen der Cyclohexenone **1** und **2**. Eine Stereoselektivität ist auch hier nicht vorhanden. Es können fünf Photoprodukte charakterisiert werden, die im Verhältnis 1.1 (**33e**): 1 (**33d**): 0.9 (**33b**): 0.4 (**33a**): 0.4 (**33c**) zueinander stehen. Dabei können drei Kopf-Kopf-Addukte (**33c**, **33d**, **33e**) und zwei Kopf-Schwanz-Addukte (**33a**, **33b**) zugeordnet werden (Abb. 56).

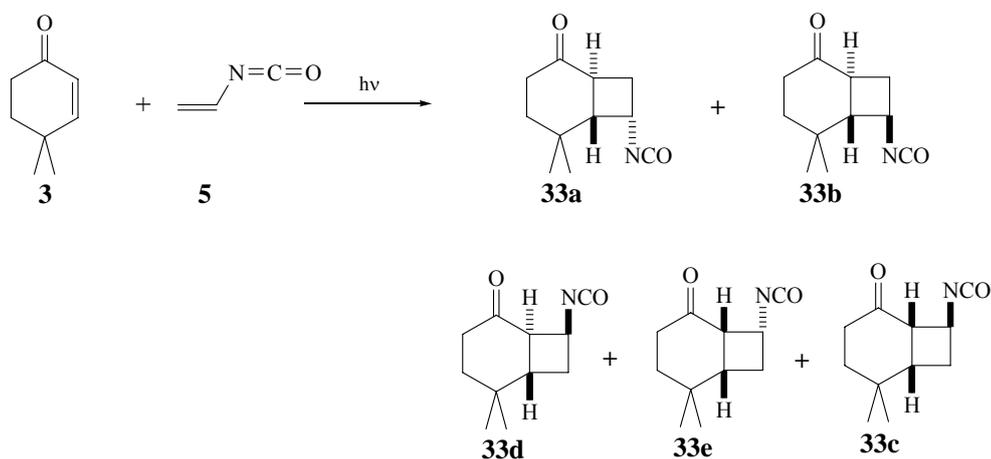


Abb. 56: Photochemische Produkte aus der Umsetzung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**) in Gegenwart von Vinylisocyanat (**5**).

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, haben sich bei dieser Umsetzung die Kopf-Kopf-Addukte überwiegend gegenüber den Kopf-Schwanz-Addukten gebildet. Doch bei Betrachtung der Produktverteilung wird deutlich, dass sich vier Produkte (**33a**, **33b**, **33d**, **33e**) in annähernd ähnlichen Verhältnissen gebildet haben. Zudem können bei den Kopf-Schwanz-Addukten **33a** und **33b** nur *trans*-Isomere charakterisiert werden, was für einen sehr raschen Ringschluß des Biradikals spricht. Dabei hat sich das *endo*-Isomer **33a** (11%) nur halb soviel gebildet, als das *exo*-Isomer **33b** (24%).

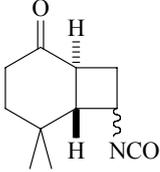
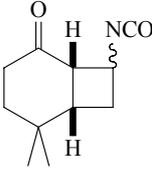
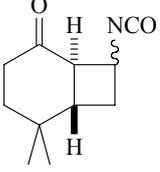
Bei den Kopf-Kopf-Addukten zeichnet sich ein anderes Bild ab. Hier haben sich zwei Hauptprodukte gebildet **33d** und **33e**, davon ist **33d** ein *endo-trans*-Isomer (26%) und **33e** ein *endo-cis*-Isomer (29%). Das dritte Produkt **33c** hat sich lediglich zu 10% gebildet und ist ein *exo-cis*-Isomer, diese Isomere treten erwartungsgemäß als Nebenprodukte auf.

Die charakteristischen Protonen und C-Atome konnten in den erwarteten Bereichen gefunden werden. Die Kopplungsmuster sowie die Kopplungskonstanten ermöglichen die Zuordnung der jeweiligen Orientierungen für die jeweiligen Verbindungen. Auch die Fragmentierung der Massenspektren gibt die Bestätigung, dass die entstandenen Verbindungen aus den beiden Edukten **3** und **5** zusammengesetzt sind.

Dass die Produkte in der entsprechenden Verteilung auftreten, deutet darauf hin, dass die Biradikale die zu den jeweiligen Kopf-Kopf- bzw. Kopf-Schwanz-Addukten führen, ähnlich stabil sind und somit das erhaltene Bild (Abb. 56) liefern.

Ein Überblick der Produktverteilung wird in Tabelle 10 wiedergegeben.

Tabelle 10: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ^1H -Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**) in Gegenwart von Vinylisocyanat (**5**).

<u>Produkte</u>	<u>endo</u>	<u>exo</u>
 <p>33a+b</p> <p><i>trans</i>-Kopf-Schwanz</p>	10%	24%
 <p>33e+c</p> <p><i>cis</i>-Kopf-Kopf</p>	29%	10%
 <p>33d</p> <p><i>trans</i>-Kopf-Kopf</p>	24%	

3.2.3.3 Bestrahlung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**) mit 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**).

Für die letzte Umsetzung gelten die selben Bedingungen wie bei den vorangegangenen Reaktionen. Die Reaktionszeit betrug 26 Stunden bei einem Umsatz von 80%. Die lange Reaktionszeit zeigt, ähnlich wie schon beim 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**), dass durch das flexible Gerüst des reinen Kohlenstoffsechsrings sich die Reaktionszeit deutlich erhöht. Dieses steht im Gegensatz zu dem Pyranon-Ring aus 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**), der durch sein starres Gerüst zu einer kürzeren Reaktionszeit führte.

Bei der aus den NMR-Spektren erhaltenen Produktverteilung, konnten drei Photoprodukte charakterisiert werden, die in einem Verhältnis von 1.1 (**34b**): 1 (**34a**): 0.7 (**34c**) zueinander stehen. Somit ist diese Umsetzung diejenige, bei der sich die geringste Anzahl an Produkten gebildet hat. Die Auswertung der Spektren ergab zwei Kopf-Schwanz-Produkte, die auch die Hauptprodukte

darstellen mit je 39% für **34b** und 35% für **34a**. Als Nebenprodukt entstand ein Kopf-Kopf-Produkt **34c** mit 26% (Abb. 57).

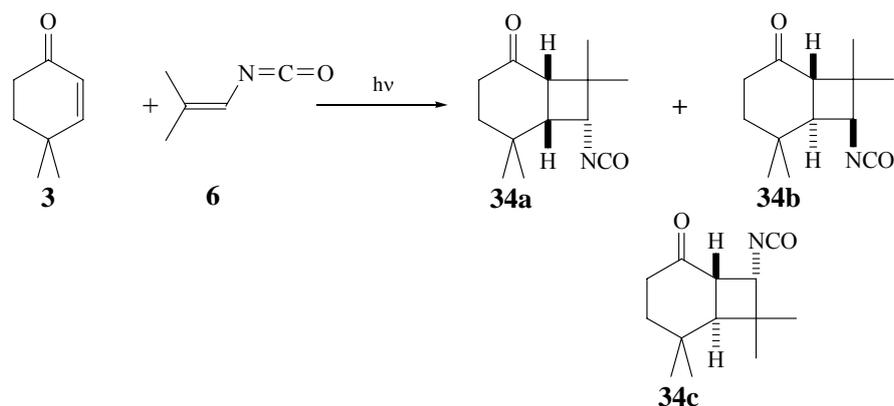


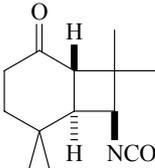
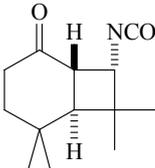
Abb. 57: Photochemische Umsetzung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**) in Gegenwart von 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**).

Die Ergebnisse zeigen, dass alle drei Produkte (**34a**, **34b**, **34c**) in der *endo*-Form vorliegen. Für die Verbindung **34a** konnte zudem eine *cis*-Konfiguration sowie für **34b** und **34c** eine *trans*-Konfiguration zugeordnet werden, somit haben sich überwiegend *trans*-Produkte gebildet. Dass sich zu einem relativ hohen Anteil auch das *cis*-Addukt **34a** gebildet hat, untermauert den bereits beschriebenen Reaktionsmechanismus, der eine Relaxation des Biradikals ermöglicht.

Eine Übersicht der Produktverteilung wird in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ^1H -Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) in Gegenwart von 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**).

Produkte	<i>endo</i>	<i>exo</i>
<p>34a</p> <p><i>cis</i>-Kopf-Schwanz</p>	-	35%

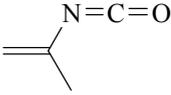
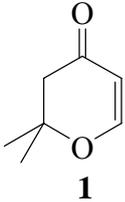
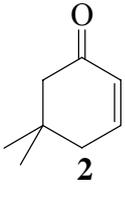
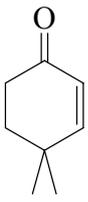
 <p>34b</p> <p><i>trans</i>-Kopf-Schwanz</p>	39%	-
 <p>34c</p> <p><i>trans</i>-Kopf-Kopf</p>	-	26%

3.2.4 Vergleich der Ergebnisse aus den photochemischen Umsetzungen der drei α,β -ungesättigten Enone (**1-3**) mit den jeweiligen Isocyanaten (**4-6**).

3.2.4.1 Vergleich der Ergebnisse aus den photochemischen Umsetzungen der drei α,β -ungesättigten Enone (**1-3**) mit 2-Propenylisocyanat (**4**)

Aus den Ergebnissen kann entnommen werden, dass bei den photochemischen Reaktionen der α,β -ungesättigten Enone in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat das Edukt **1** die Tendenz zeigt überwiegend das *endo-cis*-Kopf-Schwanz-Photoprodukt zu bilden. Im Gegensatz dazu zeigen die Umsetzungen der Edukte **2** und **3** beide die Bildung von *endo-trans*-Kopf-Schwanz-Photoprodukte als Hauptprodukte. Bezüglich der Orientierung der Addition der Enone **1-3** das Isocyanat **4**, haben sich die Kopf-Schwanz-Addukte als Hauptprodukte gebildet. Dies kann auf die Polarisierung im Edukt **4** zurückgeführt werden, wie bereits im Abschnitt 3.2.1.1 erläutert wurde. Zur Übersicht werden die Ergebnisse in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Ergebnisse der photochemischen Umsetzungen der drei α,β -ungesättigten Enone (**1-3**) mit 2-Propenylisocyanat

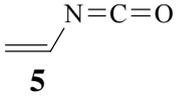
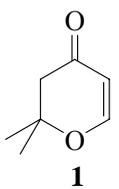
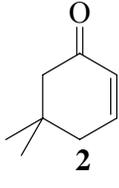
	 4							
	KS				KK			
	<i>trans</i>		<i>cis</i>		<i>trans</i>		<i>cis</i>	
	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>
 1	18%	7.5%	30%	23%	-	-	17%	4.5%
 2	50%	-	-	17%	-	-	25%	10%
 3	71%	-	-	29%	-	-	-	-

3.2.4.2 Vergleich der Ergebnisse aus den photochemischen Umsetzungen der drei α,β -ungesättigten Enone (**1-3**) mit Vinylisocyanat (**5**)

Die Reaktion der Edukte **1-3** in Gegenwart des Isocyanats **5** verlief bezüglich der Orientierung unselektiv. So ergab die photochemische Umsetzung von Verbindung **1** und **3** mit **5** je fünf Photoprodukte. Hierbei hat sich für Verbindung **1** in Gegenwart des Isocyanats **5** mit einem geringen Überschuss das *endo-cis*-Kopf-Schwanz-Produkt mit 29% gebildet. Neben diesem Produkt haben sich in gleicher Menge mit 24.5% das *exo-cis*-Kopf-Schwanz-Produkt und das *exo-cis*-Kopf-Kopf-Produkt gebildet. Für die Reaktion von **3** in Gegenwart des Isocyanats **5** hat sich das *endo-*

cis-Kopf-Kopf-Produkt mit 28% als Hauptprodukt gebildet. Neben diesem haben sich noch das *endo-trans*-Kopf-Kopf-Produkt und das *exo-trans*-Kopf-Schwanz-Produkt in nicht vernachlässigten Verhältnissen gebildet. Im Vergleich zu diesen beiden Reaktionen haben sich bei der Umsetzung des α,β -ungesättigten Enons **2** lediglich drei Photoprodukte gebildet, die in relativ hohen Menge auftreten. Als Hauptprodukt konnte mit einem geringen Überschuss das *endo-cis*-Kopf-Kopf-Photoprodukt mit 39% charakterisiert werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Enone **2-3** mit dem Vinylisocyanat **5** bevorzugt *endo-cis*-Kopf-Kopf-Photoprodukte bilden, wobei das Dihydropyranon mit **5** eher das *endo-trans*-Kopf-Schwanz-Photoprodukt bildet. Da die Produktverteilung bei allen drei Umsetzungen, relativ ausgeglichen ist, kann angenommen werden, dass es für dieses Isocyanat keine Rolle spielt welches der drei Edukte verwendet wird.

Tabelle 13: Ergebnisse der photochemischen Umsetzungen der drei α,β -ungesättigten Enone (**1-3**) mit Vinylisocyanat (**5**)

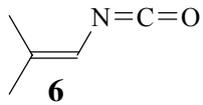
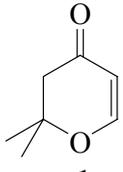
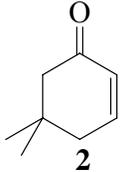
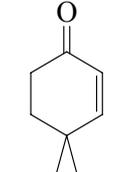
	 5							
	KS				KK			
	<i>trans</i>		<i>cis</i>		<i>trans</i>		<i>cis</i>	
	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>
 1	14%	8%	29%	24.5%	-	-	-	24.5%
 2	26%	-	35%	-	-	-	39%	-

 3	11%	24%	-	-	26%	-	29%	10%
---	-----	-----	---	---	-----	---	------------	-----

3.2.4.3 Vergleich der Ergebnisse aus den photochemischen Umsetzungen der drei α,β -ungesättigten Enone (**1-3**) mit 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**).

Bei dem Isocyanat **6** wurde ein Produktbild erhalten, das ähnlich dem des Isocyanats **4** ist. So konnte für die Umsetzung von Dihydropyranon **1** mit 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**) das *endo-cis*-Kopf-Kopf-Produkt als Hauptprodukt charakterisiert werden und für 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon wurde das *endo-trans*-Kopf-Schwanz-Produkt charakterisiert, wobei sich die Zuordnung Kopf-Schwanz hier auf die Orientierung der Isocyanatgruppe bezieht, die hier nicht mit der Carbonylgruppe auf der gleichen Seite ist. Für das 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) wurde das *endo-cis*-Kopf-Schwanz-Produkt als Hauptprodukt charakterisiert, an dieser Stelle wurde das *endo-trans*-Kopf-Schwanz-Produkt erwartet. Des Weiteren fällt auf, dass die Umsetzung von Verbindung **3** mit dem Isocyanat **6** lediglich drei Produkte ergibt und somit die geringsten Anzahl an Isomeren ergibt und im Vergleich zu der α,β -ungesättigten Enonen **1+2** eine höher Selektivität aufweist. Damit kann angenommen werden, dass die Selektivität bei der Reaktion von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**) mit Isocyanaten die einen sperrigen Substituenten enthalten zunimmt. Des Weiteren kann für das Dihydropyranon (**1**) festgehalten werden, dass es mit die niedrigste Selektivität aufweist. Ob sich die Selektivität für das 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) mit sperrigen Substituenten am Isocyanat zunimmt, kann aus diesen Ergebnissen nicht gefolgert werden.

Tabelle 14: Ergebnisse der photochemischen Umsetzungen der drei α,β -ungesättigten Enone (**1-3**) mit 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**)

	 6							
	KS				KK			
	<i>trans</i>		<i>cis</i>		<i>trans</i>		<i>cis</i>	
	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>
 1	7%	-	25%	10%	-	-	30%	28%
 2	16%	-	34%	-	19%	-	31%	-
 3	39%	-	35%	-	26%	-	-	-

3.3 Umwandlung der Photoprodukte zu Aminen

Da es bedingt durch die Zersetzung der Isocyanate über SiO_2 nicht möglich ist, die Photoprodukte säulenchromatographisch zu trennen, sollten diese in Amine umgewandelt werden. Hierzu wurden die Rohgemische der Photoprodukte direkt durch Hydrolyse in Amine umgesetzt. Dies sollte nach der Methode von J.Hinz et al. durchgeführt werden. Dabei wurde ein Gemisch aus konzentrierter HCl und Benzol-Photoprodukt-Lösung 5 Stunden unter Rückfluss gerührt^[46].

3.3.1 Umsetzung der Photoprodukte **29a-c** und **32a**

Für **29a** und **29b** ergab sich ein Amin-Gemisch mit der Verteilung 1 (**35a**): 0.4 (**35b**), zudem wird nach der Aufreinigung in der organischen Phase das Umwandlungsprodukt **35c** von **29c** aufgefunden. (Abb. 58)

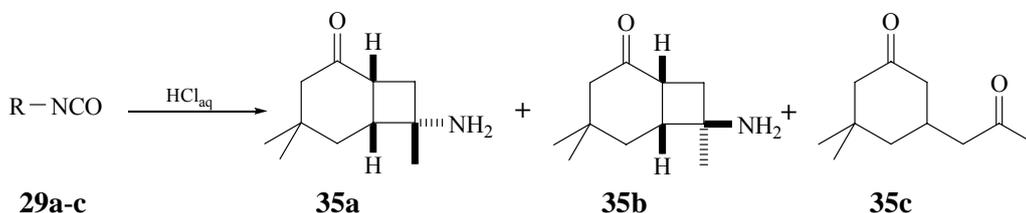


Abb. 58: Umsetzung der Photoprodukte **29a-c** in Amine.

Es zeigt sich, dass bei der Umwandlung des *trans*-Photoprodukts **29a** in das Amin, dieses durch Isomerisierung in das *cis*-verknüpfte Amin **35a** überführt wird. Die Isomerisierung des *trans*-verknüpften Photoproduktes in das *cis*-verknüpfte Isomer war zu erwarten. Es ist bekannt, dass die Isomerisierung von (thermodynamisch instabilen) *trans*-verknüpften Bicyclo[4.2.0]octan-2-on in das weniger gespannte *cis*-verknüpfte Diastereomer leicht durch Basen und auch saure Katalyse erreicht wird. Eine Trennung der Produkte konnte an dieser Stelle nicht erfolgen, daher erfolgte die Charakterisierung auch hier aus dem Rohproduktgemisch.

Die Umwandlung von **29c** in **35c** kann wie folgt erklärt werden: Das Kopf-Kopf-Photoprodukt wurde durch Hydrolyse der Isocyanat-Gruppe in ein Amin umgewandelt. Durch eine Retro-Mannich-Reaktion kam es zur Ringöffnung, dabei entstand ein Iminium-Ion. Anschließend wurde das entstandene Ion durch Hydrolyse in eine Carbonylgruppe umgewandelt und somit das Produkt **35c** erhalten.

Bei der zweiten Umsetzung wurde lediglich das Umsetzungsprodukt **36** für **32a** gefunden. Dabei wurde der gleiche Vorgang beobachtet wie in der ersten Umwandlung. Der *trans*-verknüpfte Bicyclus wird durch die saure Katalyse in den *cis*-verknüpften Bicyclus **32a** isomerisiert (Abb. 59).

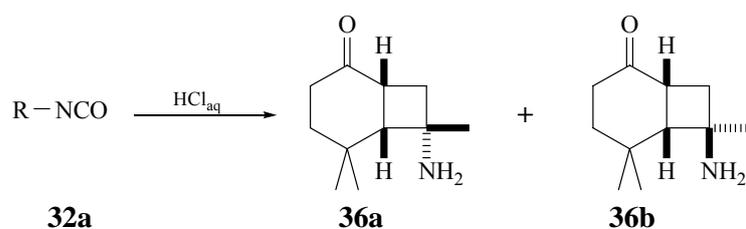


Abb. 59: Umsetzung der Photoprodukte **32a-b** in Amine.

Des Weiteren konnten bei dieser Umsetzung für das Produkt **32a** Kristalle erhalten werden, die eine Röntgenstruktur ermöglichten. Diese bestätigten die NMR-spektroskopische Charakterisie-

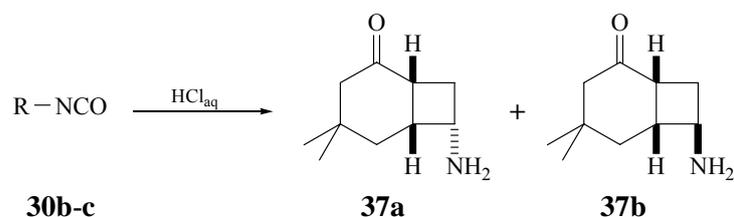
rung. Die Tatsache, dass bei der Umwandlung das Amin **36b** aus **32b** nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte, kann auf die geringe Menge an gebildetem Amin zurückgeführt werden. Diese ist für einen NMR-spektroskopischen Nachweis nicht ausreichend, so dass die Verbindung weder im Rohprodukt noch nach der Umkristallisation des Hauptprodukts **36a** charakterisiert werden kann. Den Beweis, dass sich das Produkt aus dem Isocyanat **32b** gebildet hat, liefert lediglich ein Massenspektrum, das eine ähnliche Fragmentierung aufweist wie das Produkt **36a**. Zu dem wird nach der Einführung einer Schutzgruppe das Folgeprodukt isoliert.

Für die Umsetzung der Photoprodukte **24a-e** konnte kein Ergebnis erzielt werden. Zunächst wurde die Reaktion nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift von J. Hinz et al. durchgeführt^[46]. Doch die Auswertung der Spektrensatz zeigten, dass sich die Photoprodukte zersetzen. Somit stellen sich die Bedingungen bei dieser Reaktion als zu drastisch dar. Daher wurde nach einer anderen Methode gesucht, um zu den gewünschten Aminen zugelangt. In der Literatur wird eine sehr milde Methode von C. Malanga et al.^[47] beschrieben, die für die Umwandlung der Isocyanate in ihre Amine als geeignet schien.

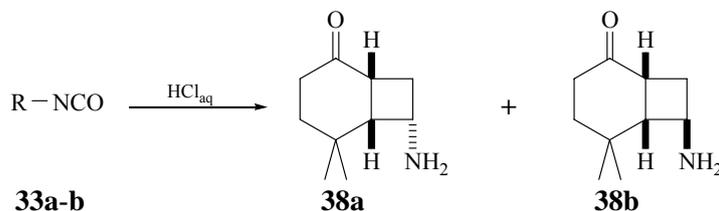
Bei dieser Reaktion wurden die Isocyanate zunächst in einem Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisch mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ umgesetzt, anschließend wurde das überschüssige Hg^{2+} durch NaBH_4 in einer 5 % NaOH -Lösung zu Hg^0 reduziert. Das Reaktionsgemisch wurde durch Extraktion mit Diethylether aufgearbeitet. In der organischen Phase sollen sich nun die Amine befinden, doch nach der üblichen Aufarbeitung, konnten die Amine nicht charakterisiert werden. Es wurden erneut nur Zersetzungsprodukte gefunden. Damit stellt auch diese Methode sich als ungeeignet für die Umsetzung dieser Isocyanat-Systeme heraus. Die weitere Verfolgung der Umsetzung der Photoprodukte mit dem Dihydropyranon-Ring wurde somit verworfen und wurde auch nicht bei den anderen Isocyanaten durchgeführt, die aus der Umsetzung mit dem Edukt **1** erhalten wurden.

3.3.2 Umsetzung der Photoprodukte **30a-c** und **33a-b**

Die Umsetzung der Photoprodukte **30a-c** führte zu vergleichbaren Ergebnissen wie im Abschnitt 3.3.1. Die Kopf-Schwanz-Photoprodukte lieferten erneut *cis*-verknüpfte Amine. (Abb. 60) Dabei konnte nur eines der beiden Produkte **37a** charakterisiert werden. Die Existenz des zweiten Amins **37b** konnte erst durch Einführen der Schutzgruppe nachgewiesen werden. Das Amin **37a** ist wie erwartet das durch saure Katalyse erhaltene *cis*-verknüpfte Umwandlungsprodukt von **30b**. Bei diesem Produkt war eine Umkristallisation nicht möglich, es kann lediglich ein Öl isoliert werden. Für **30c** konnte kein Umwandlungsprodukt nachgewiesen werden. In der organischen Phase wurde nur die Zersetzung des Kopf-Kopf-Photoprodukts **30a** festgestellt.

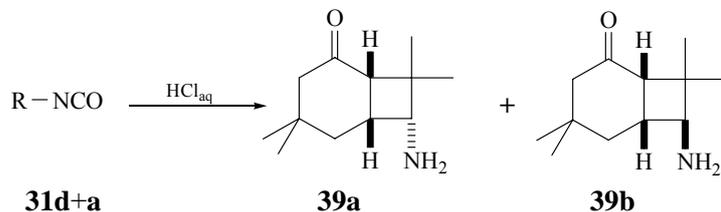
Abb. 60: Umsetzung der Photoprodukte **30b-c** in Amine.

Neben der Umsetzung von **30b-c** wurde auch die Umwandlung von **33a-b** in die entsprechenden Amine durchgeführt. Hierbei wurde ein Rohgemisch mit zwei Produkten im Verhältnis 1 (**38a**): 0.7 (**38b**) erhalten. Wie erwartet konnten hier die durch saure Katalyse isomerisierten *cis*-verknüpften Amine **38a-b** charakterisiert werden (Abb. 61). Eine Trennung der Diastereomere konnte an dieser Stelle nicht erreicht werden. Wie bei der ersten Reaktion zersetzten sich auch hier die Kopf-Kopf-Photoprodukte **33c-e**.

Abb. 61: Umsetzung der Photoprodukte **33a-b** in Amine.

3.3.3 Umsetzung der Photoprodukte **31a-c** und **34a-b**

Auch bei diesen Umsetzungen wurden die erwarteten Ergebnisse erhalten. Für **31d+a** konnten die beiden *cis*-verknüpften Amine **39a-b** charakterisiert werden (Abb. 62). Die Produkte wurden in einem Verhältnis von 0.4 (**39b**): 1 (**39a**) erhalten, dies entspricht annähernd dem Verhältnis der eingesetzten Isocyanate 0.5(**31a**): 1 (**31d**).

Abb. 62: Umsetzung der Photoprodukte **31d-a** in Amine.

Für **34a-b** wurden die beiden Amine **40a-b**, welche ebenfalls *cis*-verknüpft sind, charakterisiert (Abb. 63). Das erhaltene Produktverhältnis 0.5 (**40b**): 1 (**40a**) wich von dem der Edukte (**34a-b**) ab bzw. wurde zusätzlich ein weiteres Produkt erhalten, welches bei den Photoprodukten nicht

charakterisiert werden konnte. Es handelte sich dabei um das *exo-cis*-Amin (**40b**). Wie im Vorangegangenen beschrieben, konnten nur die *endo*-Isocyanate **34a** und **34b** charakterisiert werden. Der Grund für das Auftauchen eines neuen Isomers an dieser Stelle kann damit erklärt werden, dass das *exo*-Isocyanat einen zu geringen Mengenanteil im Rohgemisch verglichen mit den anderen Produkten hatte, und somit die Signale zu schwach für eine Charakterisierung waren.

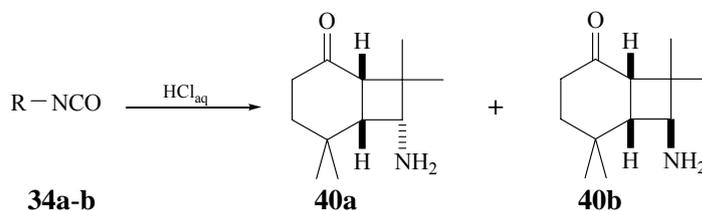


Abb. 63: Umsetzung der Photoprodukte **34d-a** in Amine.

3.4 Derivatisierung der Amine

3.4.1 Derivatisierung mit Di-*tert*-butyldicarbonat

Mit Hilfe der Derivatisierung der Amine durch Di-*tert*-butyldicarbonat sollten die Trennung der jeweiligen Isomere erreicht werden. Die Edukte wurden nach einer Vorschrift von P. Ferreire et al.^[48] mit Di-*tert*-butyldicarbonat unter milden Bedingungen umgesetzt.

Mit dieser Methode wurden die Amine **35a-b** (Abb. 64) und **36a-b** (Abb. 65) umgesetzt. Die R_f -Werte aller Produkte in den gängigen Laufmittelgemischen lagen so dicht beieinander, dass eine säulenchromatographische Trennung der Produkte nicht möglich war.

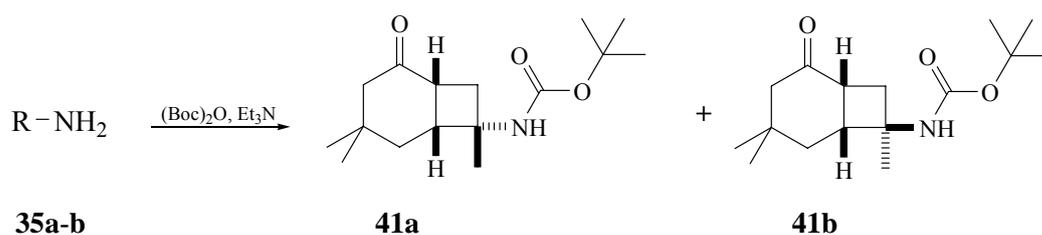


Abb. 64: Umsetzung der Amine **35a-b** zu Boc-geschützten Derivaten.

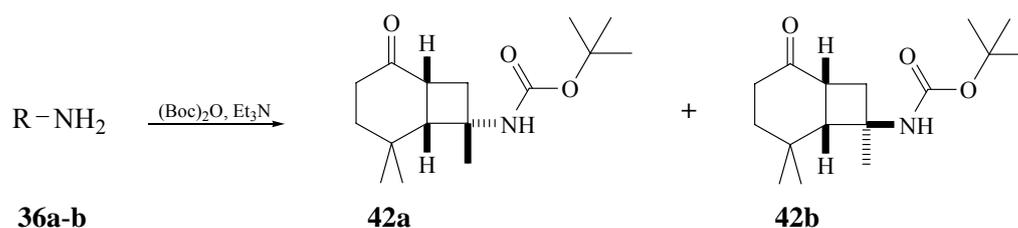


Abb. 65: Umsetzung der Amine **36a-b** zu Boc-geschützten Derivaten.

Für **41a-b** ($R_f(\mathbf{41a}) = 0.34$, $R_f(\mathbf{41b}) = 0.39$, Laufmittel PE/DE 1:1) konnte das Hauptprodukt **41a** erst nach mehreren säulenchromatographischen Durchgängen angereichert werden. Durch Umkristallisation konnten Einkristalle gezüchtet werden mit denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde. Dabei wurde die Struktur der Verbindung **41a** bestätigt, die NMR-spektroskopisch bestimmt wurde.

Auch bei den Produkten **42a-b** konnte nur die Verbindung **42b** isoliert und **42a** angereichert werden, da auch hier die R_f -Werte sehr dicht beieinander lagen ($R_f(\mathbf{42a}) = 0.10$, $R_f(\mathbf{42b}) = 0.13$). Auch hier konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden, doch anders als erwartet konnte hier das Nebenprodukt **42b** in kristalliner Form erhalten werden. Die Röntgenstruktur bestätigt auch hier die durch NMR-Daten zugeordnete Struktur für **42b**.

Da die Trennung der Diastereomere mit der Boc-Schutzgruppe nicht sehr effektiv war, wurden keine weiteren Derivatisierungen mit Di-*tert*-butyldicarbonat durchgeführt.

3.4.2 Derivatisierung mit Trifluoroessigsäureanhydrid

Um eine bessere Trennung der Diastereomere durchführen zu können, lag die Überlegung nahe, eine neue Schutzgruppe an die Amine einzuführen. Als vielversprechend stellte sich daher die Umsetzung mit Trifluoroessigsäureanhydrid dar. Die Schützung wurde nach einer Vorschrift von A.R. Katrizky et al.^[49] durchgeführt.

Mit dieser Methode wurden alle Amine derivatisiert. Doch auch hier konnten nicht alle Diastereomere voneinander getrennt werden. Bei der Umsetzung der Verbindungen **35a-b** und **36a-b** gelang die Trennung der jeweiligen Diastereomere **43a-b** und **44a-b** (Abb. 66 und Abb. 67). Auch hier konnte eine Röntgenstrukturanalyse für eines der jeweiligen Isomere durchgeführt werden. Für **43a-b** gelang es, mit **43a** das Hauptprodukt zu kristallisieren, welches das *endo*-Isomer ist. Für **44a-b** konnte **44b** kristallisiert werden, hier handelte es sich um das Nebenprodukt welches das *exo*-Isomer darstellt. Dieses Ergebnis entspricht dem der *Boc*-Schützung, bei denen die entsprechenden Isomere auskristallisiert werden konnten.

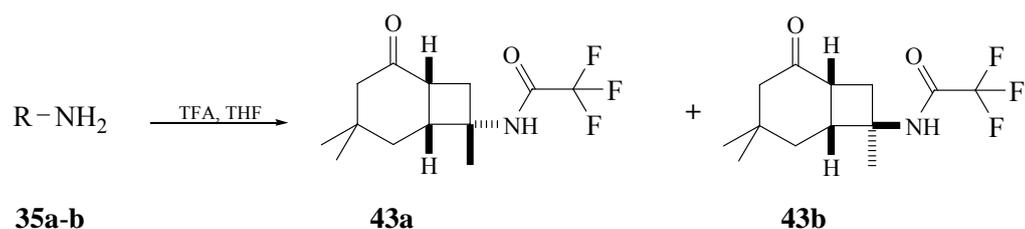


Abb. 66: Derivatisierung der Amine **35a-b** mit Trifluoroessigsäureanhydrid.

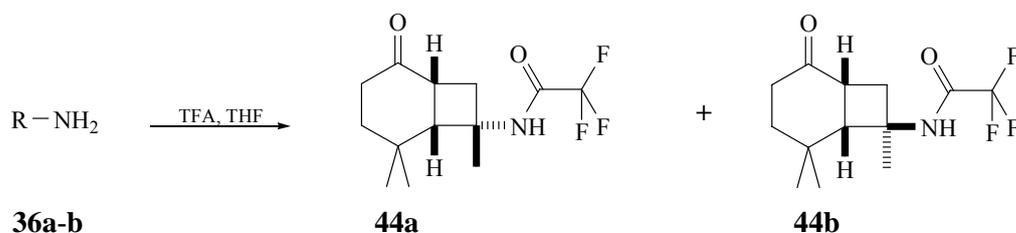


Abb. 67: Derivatisierung der Amine **36a-b** mit Trifluoressigsäureanhydrid.

Für die Derivate **45a-b** und **46a-b** aus den Aminen **37a-b** und **38a-b** konnte kein Isomer getrennt bzw. angereichert werden, ihre R_F -Werte lagen zu dicht beieinander, um eine Trennung erzielen zu können. Somit konnte für die Charakterisierung nur auf die NMR-Daten der Gemische zurückgegriffen werden.

Wie bereits erwähnt konnte bei den Aminen nur **37a** charakterisiert werden. Dass sich nach der Derivatisierung zwei Isomere **45a-b** (Abb. 68) zuordnen ließen, wird mit dem Mengenverhältnis der beiden Isomere **37a-b** und mit einer zu schwachen Signalintensität der Verbindung **37b** erklärt, die eine Charakterisierung verhinderten.

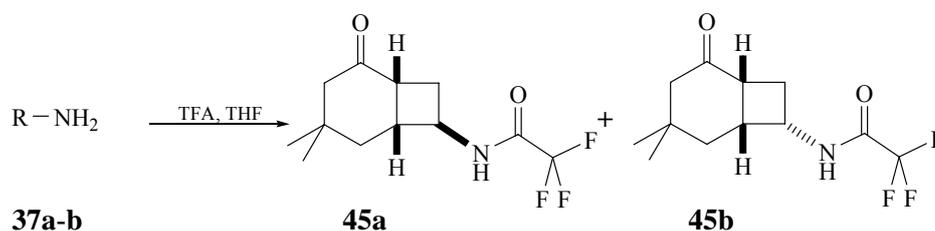


Abb. 68: Derivatisierung der Amine **37a-b** mit Trifluoressigsäureanhydrid.

Für die Isomere **46a-b** (Abb. 69) wurde ein Verhältnis von 0.6 (**46b**): 1 (**46a**) gefunden. Dies ist fast identisch mit dem der Edukte 0.7 (**38b**): 1 (**38a**).

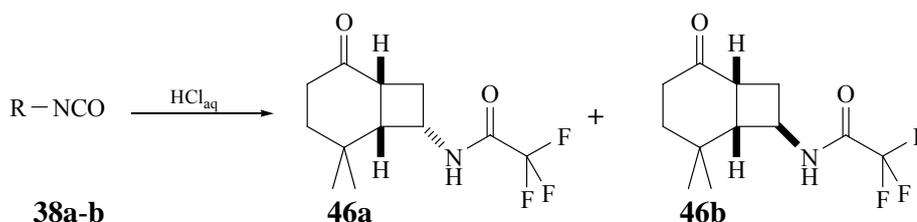


Abb. 69: Derivatisierung der Amine **38a-b** mit Trifluoressigsäureanhydrid.

Bei der Umsetzung der Amine **39a-b** konnte ebenfalls keine Trennung der Derivate **47a-b** (Abb. 70) erzielt werden. Die Produktverteilung 0.34 (**47b**): 1 (**47a**) und die Zuordnung aus den NMR-Spektren bestätigten das Ergebnis für **39a-b**.

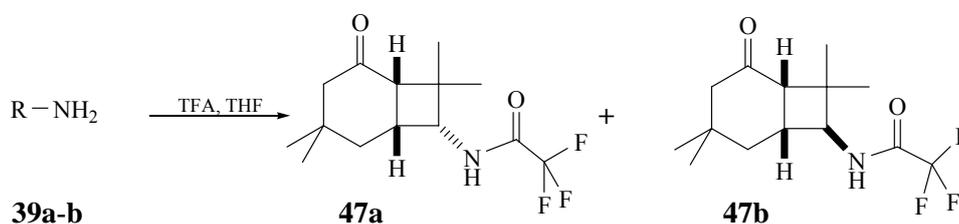


Abb. 70: Derivatisierung der Amine **39a-b** mit Trifluoressigsäureanhydrid.

Bei der letzten Derivatisierung der Amine **40a-b** konnte eine Trennung der Diastereomere **48a-b** (Abb. 71) erreicht werden. Auch hier spiegelt das Ergebnis die vorherigen wieder. Es wurde festgestellt, dass das *exo*-Produkt **48a** das Nebenprodukt ist und dieses auch in kristalliner Form erhalten werden kann. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte die zugeordnete Struktur aus den NMR-Daten und somit auch die des Amins **40a**. Durch Rückfolgerung konnte hierdurch die Struktur des *endo*-Isomers **48b** bestätigt werden.

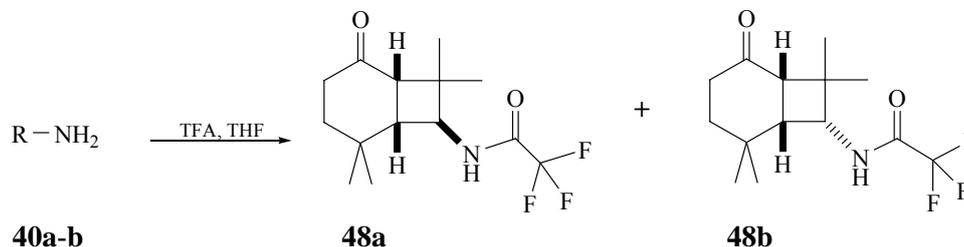


Abb. 71: Derivatisierung der Amine **40a-b** mit Trifluoressigsäureanhydrid.

4 Zusammenfassung und Summary

4.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, das photochemische Verhalten der cyclischen Sechsring-Enone (**1**, **2**, **3**) in Gegenwart der unterschiedlich substituierten Isocyanate (**4**, **5**, **6**, **7**) zu untersuchen. Im ersten Schritt werden die Photoedukte synthetisiert. Alle Verbindungen sind literaturbekannt und werden nach den üblichen Methoden dargestellt, mit Ausnahme von Verbindung **7** welche nicht dargestellt werden konnte.

Die photochemischen Untersuchungen von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**) in Gegenwart der drei Isocyanate (**4-6**) ergaben ausschließlich [2+2]-Photoaddukte. Die Reaktionen verlaufen über eine 1,4-Cyclisierung und sind wenig selektiv. Anders als erwartet, stellten bei allen drei Umsetzungen die *cis*-Isomere die Hauptprodukte.

Für die Umsetzung von **1** in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**) wurden sechs Produkte **24a-f** im Verhältnis 5 : 4 : 3 : 3 : 1.5 : 1 vorgefunden. Bei der Umsetzung von **1** in Gegenwart von Vinylisocyanat (**5**) konnten fünf Produkte (**27a-e**) im Verhältnis 2.1 : 1.8 : 1.8 : 1 : 0.6 gefunden werden. Bei diesen Reaktionen dominieren die *cis*-Kopf-Schwanz-Addukte. Dies wird auf den wenig flexiblen sauerstoffhaltigen Sechsring zurückgeführt. Für die Umsetzung von **1** in Gegenwart von 2-Methylpropen-1-isocyanat (**6**) können auch fünf Produkte (**28a-e**) charakterisiert werden. Dabei fällt auf, dass hier die *cis*-Kopf-Kopf-Addukte gegenüber den *cis*-Kopf-Schwanz-Produkten dominieren. Für die *endo*-/*exo*-Konfiguration wurden wie erwartet die *endo*-Produkte als Hauptprodukte festgestellt.

Als nächstes wurden die Umsetzungen von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) in Gegenwart der drei Isocyanate untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass auch diese Reaktionen wenig selektiv sind. Für die Umsetzung von (**2**) mit 2-Propenylisocyanat (**4**) wurden vier Photoprodukte gefunden. Dabei stellte sich das *endo-trans*-Kopf-Schwanz-Isomer **29a** als Hauptprodukt heraus, alle anderen Produkte sind *cis*-Isomere, eines davon ist ein Kopf-Schwanz-Addukt (**29b**) und die letzten beiden Kopf-Kopf-Addukte (**29c** und **29d**). Bei der Umsetzung von **2** in Gegenwart von Vinylisocyanat (**5**) konnten drei Produkte (**30a-c**) im Verhältnis 1 : 0.9 : 0.7 charakterisiert werden. Eine weitere Umsetzung wurde durchgeführt, in der **2** und 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**) miteinander reagierten. Die Auswertung ergab ein Gemisch aus vier Produkten (**31a-c**) im Verhältnis 1 : 0.9 : 0.6 : 0.5. Die Hauptprodukte waren hier *cis*-Isomere, wobei sich nur geringfügig mehr Kopf-Schwanz-Produkt **31d** gebildet hat. Dass sich die *trans*-Isomere nur als Neben-

produkte gebildet haben, bestätigt die Annahme, dass sich ein stabiles Biradikal bei der photochemischen Umsetzung gebildet hat.

Als letztes wurden die photochemischen Reaktionen von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon **3** mit den Isocyanaten untersucht. Für die erste Umsetzung von **3** mit 2-Propenylisocyanat (**4**), konnten zwei Produkte **32a-b** im Verhältnis 1 : 0.4 bestimmt werden. Beide Produkte sind Kopf-Schwanz-Isomere. Als Hauptprodukt wurde das *endo-trans*-Kopf-Schwanz-Produkt **32a** gefunden. In der Umsetzung von **3** mit Vinylisocyanat (**5**) wurden fünf Produkte (**33a-d**) im Verhältnis 1.1 : 1 : 0.9 : 0.4 : 0.4 gefunden. Die Reaktion liefert zwei *trans*-Kopf-Schwanz-Produkte und drei Kopf-Kopf-Produkte, wobei zum ersten Mal ein *trans*-Kopf-Kopf-Produkt charakterisiert werden konnte. In der letzten Umsetzung von **3** wird die Bestrahlung in Gegenwart von 2-Methyl-propenyl-1-isocyanat (**6**) untersucht. Dabei liefert diese Reaktion drei Produkte (**34a-c**) im Verhältnis 1.1: 1: 0.7. Als Hauptprodukte wurden das *exo-trans*-Kopf-Schwanz-Isomer **34b** und das *endo-cis*-Kopf-Schwanz-Isomer **34a** gefunden. Als Nebenprodukt *trans*-Kopf-Kopf-Produkt **34c**.

Alle Photoprodukte konnten nicht säulenchromatographisch getrennt werden, daher wurden sie aus den Rohgemischen direkt in Amine umgesetzt. Dabei stellte sich heraus, dass die Photoprodukte aus 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-on (**1**) nicht in die Amine umgesetzt werden konnten, da sie sich während der Reaktion zersetzten. Für die Umsetzung aller anderen Photoprodukte konnte beobachtet werden, dass nur die Kopf-Schwanz-Produkte in Amine umgesetzt werden konnten. Dabei wurden die *trans*-Produkte zu *cis*-verknüpften Aminen isomerisiert. Die Kopf-Kopf-Produkte ergaben Zersetzungsprodukte, mit Ausnahme von **29c-d**, die durch eine Retro-Mannich-Reaktion in ein Diketon **35b** umgesetzt wurde. Für alle Amine **35a-b** bis **40a-b** konnten je zwei Isomere beobachtet werden, ein *endo*- und ein *exo*-Isomer. Da auch an dieser Stelle die Diastereomere nicht getrennt werden konnten, wurden sie durch Einführen einer Schutzgruppe derivatisiert.

Mit den eingeführten Schutzgruppen gelang es, einige der Isomere zu trennen bzw. sie anzureichern. Durch Umkristallisation einiger Verbindungen konnten Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden, welche die vorangegangenen Ergebnisse bestätigten.

In dieser Arbeit konnte durch die erstmalige Synthese und Charakterisierung der Verbindungen **24a-f** – **34a-c** gezeigt werden, dass photochemische Reaktionen α,β -ungesättigten Enonen in Gegenwart ungesättigter Isocyanate möglich ist. Dabei werden Photoprodukte mit einer Isocyanatfunktion am Vierring gebildet, die durch saure Hydrolyse in Amine umgewandelt werden können. Dies ist eine neue Methode, um Amine in dieser Position darzustellen. Da sie auf ther-

mischem Wege bisher nicht möglich war, bietet dieser photosynthetische Weg neue Möglichkeiten um an Amine als Substituenten in Vierringen zu gelangen.

4.2 Summary

This thesis deals with the photochemical behaviour of six-membered cyclic enones **1-3** in the presence of alkenylisocyanates **4-7**. The synthesis of both the cyclic enones and the alkenyl isocyanates has been reported in the literature.

Irradiation (350 nm) of 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-one (**1**) in presence of any of the three isocyanates **4-6** affords [2+2]-photocycloadducts exclusively. In the reaction of **1** with 2-propenylisocyanate (**4**), the six products **24a-f** are formed in a ratio of 5: 4: 3: 3: 1.5: 1. In the reaction of **1** with vinylisocyanate (**5**), five products (**27a-e**) in a ratio of 2.1: 1.8: 1.8: 1: 0.6 are formed, the *cis*-fused *head-to-tail*-cycloadducts being obtained as main products. In the conversion of **1** in presence of 2-methylpropen-1-ylisocyanate (**6**) again five products (**28a-e**) can be characterized. It is noticeable that here the *cis*-fused *head-to-head*-cycloadducts predominate. In general, in all these reactions the *endo*-diastereomers are formed in larger amounts than their *exo*-counterparts.

Next, the reaction of 5,5-dimethylcyclohex-2-enone (**2**) in the presence of the same three isocyanates was investigated. Comparison of the product analyses here shows that the reactions occur with less regio- and diastereoselectivities than those observed for **1**. Four photoproducts are formed in the reaction of **2** with 2-propenylisocyanate (**4**), the *endo-trans-head-to-tail*-isomer **29a** being the main product. All other cycloadducts are *cis*-fused. One of it is a *head-to-tail*-cycloadduct (**29b**) and the last two are *head-to-head*-cycloadducts (**29c** and **29d**). In the reaction of **2** in the presence of vinylisocyanate (**5**), three products (**30a-c**) in a ratio of 1: 0.9: 0.7 could be detected. In the reaction of (excited) **2** with isocyanate **6** a mixture of four products (**31a-d**) in a ratio of 1: 0.9: 0.6: 0.5 is obtained. The main products here are *cis*-fused diastereomers, with a small preference of formation for the *head-to-tail*-cycloadduct **31d**.

Finally the photochemical behaviour of 4,4-dimethylcyclohex-2-enone (**3**) in the presence of the same three isocyanates was examined. In the reaction of **3** with **4**, two products (**32a-b**) are formed in a ratio of 1: 0.4, both being *head-to-tail*-regioisomers, and the *endo-trans-head-to-tail*-cycloadduct **32a** representing the main product. In the conversion of **3** with **5**, five products (**33a-e**) in a ratio of 1.1: 1: 0.9: 0.4: 0.4 were characterized. In this reaction the formation of a *trans-head-to-head*-cycloadduct was observed for the first time. Last but not least, in the reaction of (excited) **3** with **6**, three products (**34a-c**) in a ratio of 1.1: 1: 0.7 are formed, the main products being the *exo-trans-head-to-tail*-cycloadduct **34b** and the *endo-cis-head-to-tail*-cycloadduct **34a**.

Chromatographic work-up of all product mixtures failed, as none of the photoproducts could be separated and isolated. Therefore the product mixtures were directly hydrolyzed in order to obtain the corresponding bicyclic amines. Whereas this conversion was successful for the carbocyclic cycloadducts deriving from enones **2** and **3**, the photoproducts from 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4-one (**1**) decomposed under these conditions. For the conversion of all other photoproducts it was observed that (a) the *trans*-fused cycloadducts isomerised to the more stable *cis*-fused amines, and (b) only *head-to-tail*-cycloadducts could be converted into corresponding amines, as the *head-to-head*-cycloadducts underwent (cyclobutane)-ring opening reactions, as shown for compounds **29c-d**, which are converted into diketone **35b** via a retro-Mannich reaction. All amines **35a-b** to **40a-b** constitute *endo-exo* mixtures. As the separation of these diastereomers could not be achieved on the amine level, protection groups, e.g. BOC or trifluoroacetyl, were introduced.

With the now modified N-functionalities, chromatographic separation and isolation of the single diastereomers was successful and several structures were now additionally established by means of X-ray structure analyses.

In summary, it has been shown for the first time in this work that it is possible to accomplish photocycloadditions of cyclic enones to alkenylisocyanates, and that the resulting 7- or 8-isocyanatobicyclo[4.2.0]octan-2-ones can be cleanly converted into the corresponding amines.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Methoden und Geräte

5.1.1 Chromatographie

5.1.1.1 Dünnschichtchromatographie

Zur Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel 60 beschichtete Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator (F₂₅₄ Merck Nr. 5554 Schichtdicke 0.2 mm) verwendet. Alle R_F-Werte wurden bei Kammersättigung ermittelt. Die Detektion UV-aktiver Verbindungen erfolgte mit einer UV-Lampe bei Wellenlängen von 254 nm bzw. 350 nm. Alternativ wurden sie mit Hilfe eines Sprühreagenzes nachgewiesen, das aus einer 0.5%igen Kaliumpermanganat-Lösung in 1N Natronlauge bestand. Dazu wurden die DC-Karten mit dem Reagenz eingesprüht und an der Luft getrocknet. Die Verbindungen führten zu einer Entfärbung des Sprühreagenzes.

5.1.1.2 Mitteldrucksäulenchromatographie

Die Substanzgemische wurden über eine Säule mit mittlerem Überdruck (max. 4 mbar) durch eine Pumpe vom Type Duram 80 (Fa. CFG ProMinent) getrennt. Als Trennmaterial wurde Kieselgel 60 mit einer Korngröße von 40-63 µm, mesh 230-400 (Merck) benutzt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor dem Gebrauch destilliert.

5.1.1.3 Gaschromatographie (GC)

Die Gaschromatographie wurde an einem 8420 Capillary Gaschromatographen von Perkin Elmer durchgeführt.

- Integrator: C-R3A Chromatopac.
- Säule: 30 m Fused-Silica Kapillarsäule belegt mit SE-30.
- Trägergas: Helium
- Detektion: FID (Flame Ionisation Detektor).
- Temperaturprogramm: Aufheizen: 100-200°C mit 10°C/min., dann 2 Minuten isotherm bei 220°C.

5.1.2 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

^1H -NMR

Die Messung der ^1H -NMR-Spektren erfolgte an den Geräten Bruker AMX 400 (400MHz), Bruker AV 400 (400 MHz) und Bruker DRX 500 (500 MHz).

Die Standardisierung erfolgte gegen CDCl_3 ($\delta = 7.25$ ppm), Benzol- d_6 (7.24 ppm) bzw. gegen das Referenzsignal des deuterierten Lösungsmittels oder Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm) als internem Standard.

^{13}C -NMR

Die Messung der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte an den Geräten Bruker AMX 400 (100.9 MHz) und Bruker DRX 500 (125.8 MHz).

Die Standardisierung erfolgte gegen CDCl_3 (77.0 ppm) und Benzol- d_6 ($\delta = 128.0$ ppm).

Alle ^{13}C -Spektren sind Protonen-Breitband entkoppelt. Die Multiplizität der ^{13}C -Signale wurde mit Hilfe von DEPT- bzw. PENDANT-Spektren ermittelt. Die Zuordnung der Signale erfolgte gegebenenfalls über ^1H - ^1H - und ^1H - ^{13}C -Korrelationen [Correlation Spektroskopie (COSY) bzw. Heteronuclear Multiple Quantum Correlation (HMQC)], Heteronuclear Multiple Bond Correlation (HMBC)-Spektren sowie über NOESY-Aufnahmen (Konnektivität der Bindungen durch den KERN-OVERHAUSER-Effekt).

2D-Experimente

HH-COSY-, CH-COSY-, HMQC- und HMBC-Spektren wurden mit einem Bruker DRX 500 aufgenommen.

Die chemischen Verschiebungen (δ) wurden in ppm angegeben, die Kopplungskonstanten (J) in Hertz (Hz) angegeben/gemessen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur. Messfrequenz und Lösungsmittel wurden in Klammern angegeben. Die Feinstruktur der Signale wurde mit „s“ für Singulett, „d“ für Dublett, „t“ für Triplet, „q“ für Quartett, „m“ für Multiplett, „dd“ für Doppeldublett, „ddd“ für Dublett vom Doppeldublett, „dddd“ für Doppeldublett vom Doppeldublett, „dt“ für Dublett vom Triplet und „tt“ für Triplet vom Triplet als zentrierte Signale angegeben.

5.1.3 Ultraviolett-spektroskopie (UV)

Die UV-Spektren wurden an einem Perkin Elmer Lambda 20 UV/VIS-Spektrometer aufgenommen. Angegeben wurden die Maxima in [nm] der Absorption.

5.1.4 Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektren wurden auf einem Gerät Varian MAT 311A-Massenspektrometer (70 eV) gekoppelt mit einem FratoVap 2400 T-Gaschromatographen (Carlo Erba) 25 m Quarzkapillare mit SE-54 gemessen.

5.1.5 Bestrahlungsapparatur

Die Photoreaktionen wurden in einem Rayonet RPR-100 Photometer (The Southern N.E. Ultraviolet Co.) mit 350 nm Lampen (16) durchgeführt.

5.1.6 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Electrothermal Melting Point Apparatus (unkorrigiert) bestimmt. Sowie über ein Olympus BH 2 Polarisationsmikroskop mit einem Mettler FP 82 Heiztisch und einem Mettler FP 80 Zentralprozessor.

Bulbs (Glühbirnen): MES. 6.5 V 0.3 A

Element: 100 W

Thermometer: 20 °C bis 360 °C

Draughtscreen: Borosilicate Ground Glass Tube

Bulb: LES. 6.5 V IW

5.1.7 Röntgen Strukturanalyse

Die Röntgenstrukturen wurden an einem Bruker Smart APEX CCD Diffraktometer gekoppelt mit einer Oxford Cryosystem (700 series Cryostream Cooler) Tieftemperaturenanlage und einer Mo K α -Strahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 0.71073$ nm vermessen.

Die Substanzen **36a** und **41a** wurden bei 153 K und die Substanzen **42b**, **43a**, **44b** und **48a** wurden bei 100 K vermessen.

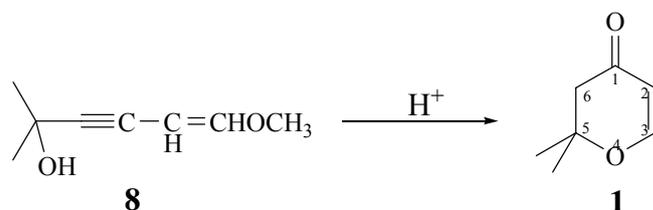
Die Datenverarbeitung wurde mit folgender Software durchgeführt:

- zur Messung der Röntgenstruktur wurde mit SMART von Bruker gearbeitet
- die Datenreduktion wurde mit SAINT von Bruker durchgeführt

- die Berechnungen wurden mit SHELXL-97 (Sheldrick) und PLATON (Spek, 1990) durchgeführt.

5.2 Synthese der Photoedukte

5.2.1 Darstellung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-pyran-4on (**1**)



Es wurden 30.7 g (0.219 mol) des Alkohols mit 0.75 g (4.0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in einer Lösung aus 23 mL Wasser und 225 mL Tetrahydrofuran gelöst und 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Tetrahydrofuran destillativ entfernt und der Rückstand in Ether aufgenommen. Das in der Lösung verbliebene Wasser wurde abgetrennt und die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, zurück blieb ein leicht rötliches Öl. Durch Vakuumdestillation konnte das Produkt gereinigt werden.

Charakterisierung:

Ausbeute: 21.6 g (0.171 mol, 78%)

Reinigung: Destillation im Vakuum

Farblose Flüssigkeit

Sdp.: 67-68 °C bei 8 mbar

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

7.22 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_2,\text{H}_3} = 6.0$ Hz, H3); 5.38 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_2,\text{H}_3} = 6.0$ Hz, H2); 2.52 (s, 2H, H6); 1.44 (s, 6H, 2x- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

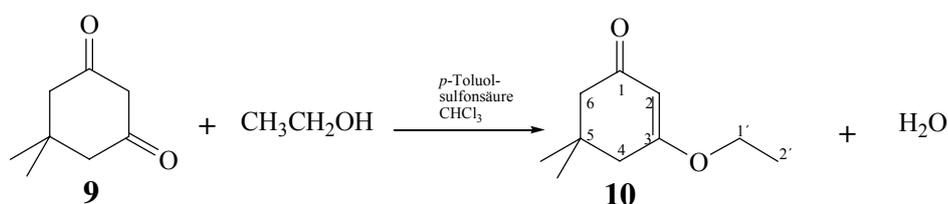
192.3 (C1); 161.4 (C3); 105.4 (C2); 81.4 (C5); 48.0 (C6); 26.1 (2x- CH_3).

Kopplungskonstante:

$${}^3J_{\text{H}_2,\text{H}_3} = 6.0 \text{ Hz.}$$

5.2.2 Darstellung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**)

5.2.2.1 Synthese von 3-Ethoxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**10**)



Es wurden 20.3 g (145 mmol) 5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion (**9**) und 1.0 g (5.0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in einem Gemisch aus 100 mL Ethanol und 400 mL Chloroform gelöst und 19 h unter Rückfluss bei 70°C gerührt. Das entstehende Wasser wurde mit Hilfe eines Wasserabscheiders für Lösungsmittel mit hoher spezifischer Dichte aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde zweimal mit je 100 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 100 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde direkt weiter umgesetzt.

Charakterisierung:

Ausbeute: 21.0 g (125 mmol, 86%); (Lit.: 70-75%)

Farbloser, kristalliner Feststoff

Schmp.: 60-61°C (Lit.: 62°C)

${}^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

5.35 (s, 1H, H2); 3.91 (q, 2H, ${}^3J_{\text{H}1',\text{H}2'} = 7.0 \text{ Hz}$, H1'); 2.27 (s, 2H, H4); 2.21 (s, 2H, H6); 1.37 (t, 3H, ${}^3J_{\text{H}1',\text{H}2'} = 7.0 \text{ Hz}$, H2'); 1.07 (s, 6H, CH_3).

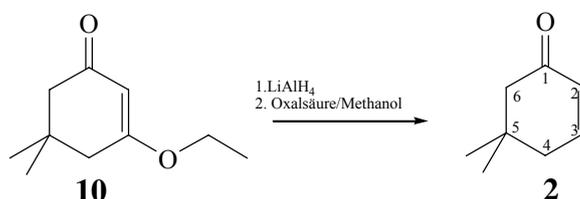
${}^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

199.6 (C1); 176.2 (C3); 101.5 (C2); 64.2 (C1'); 50.7 (C6); 42.9 (C4); 32.5 (C5); 28.3 (2x $-\text{CH}_3$); 14.1 (C2').

Kopplungskonstanten:

$${}^3J_{\text{H1}',\text{H2}'} = 7.0 \text{ Hz.}$$

5.2.2.2 Synthese von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**)



Die Reaktion wurde unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Es wurden 21.0 g (125 mmol) 3-Ethoxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**10**) in 100 mL wasserfreiem Diethylether gelöst. Dazu wurden 19.0 g (500 mmol) Lithiumaluminiumhydrid gegeben. Anschließend wurde die Suspension 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde mit Wasser hydrolysiert und die Suspension nochmals zum Sieden erhitzt bis der Niederschlag vollständig farblos war. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand abfiltriert. Im Vakuum wurde das Filtrat vom Lösungsmittel getrennt. Der Rückstand wurde in Methanol aufgenommen, mit 24 mL einer gesättigten wässrigen Oxalsäure-Lösung versetzt und 13 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in einem Wasser/Petrolether-Gemisch aufgenommen. Die organische Phase wurde von der wässrigen Phase getrennt, die wässrige Phase zweimal mit je 100 mL Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden je zweimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Im Vakuum wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt, 12.5 g (99.0 mmol, 79%), wurde durch Vakuumdestillation gereinigt.

Charakterisierung:

Ausbeute: 10.87 g (87.54 mmol, 70%); (Lit.: 62-75%)

Reinigung: Destillation im Vakuum

Farblose Flüssigkeit

Sdp.: 83 °C bei 26 mbar (Lit.: 66-68.5 °C/0.53 hPa)

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

6.87 (dt, 1H, $^3J_{\text{H}_3,\text{H}_4} = 4.1$ Hz, $^3J_{\text{H}_2,\text{H}_3} = 10.1$ Hz, H3); 6.03 (dt, 1H, $^4J_{\text{H}_2,\text{H}_4} = 1.9$ Hz, $^3J_{\text{H}_2,\text{H}_3} = 10.1$ Hz, H2); 2.28 (s, 2H, H6); 2.25 (dd, 2H, $^4J_{\text{H}_2,\text{H}_4} = 1.9$ Hz, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_4} = 4.1$ Hz, H4); 1.06 (s, 6H, 2x CH_3).

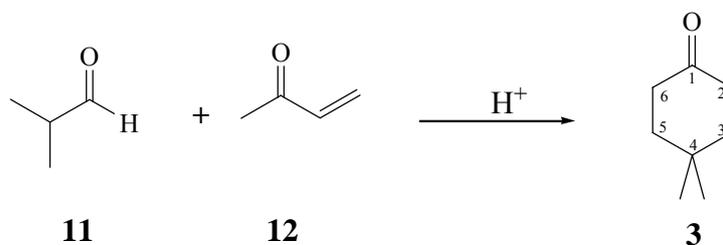
$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

199.9 (C1); 148.4 (C3); 129.0 (C2); 51.7 (C6); 39.9 (C4); 33.9 (C5); 28.3 (2x - CH_3).

Kopplungskonstanten:

$^4J_{\text{H}_2,\text{H}_4} = 1.9$ Hz, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_4} = 4.1$ Hz, $^3J_{\text{H}_2,\text{H}_3} = 10.1$ Hz.

5.2.3 Darstellung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**)



Es wurden 72.0 g (1.00 mol) Isobutyraldehyd (**11**), 70.0 g (1.00 mol) Methylvinylketon (**12**) und 1 mL H_2SO_4 in 400 mL Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss gerührt und mit Hilfe eines Wasserabscheiders das entstehende Wasser aus der Reaktionslösung entfernt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde mit 100 mL 10%iger NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Anschließend wurde die wässrige Phase mit 50 mL Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 mL ges. NaCl -Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt wurde destillativ im Vakuum gereinigt.

Charakterisierung:

Ausbeute: 84.0 g (0.7 mol, 67%); (Lit.: 71%)

Reinigung: Destillation im Vakuum

Farblose Flüssigkeit

Sdp.: 76 °C bei 25 mbar (Lit.: 78-80 °C/ 26 mbar)

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

6.66 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_2} = 10.2$ Hz, H3); 5.83 (d, 1H, H2); 2.45 (dd, 2H, H6, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6} = 7.1$ Hz); 1.87 (dd, 2H, H5); 1.17 (s, 6H, 2x - CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

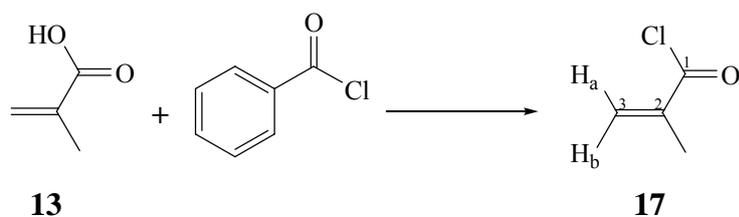
199.5 (C1); 159.8 (C3); 126.8 (C2); 36.1 (C5); 34.4 (C6); 32.8 (C4); 27.7 (2x - CH_3).

Kopplungskonstanten:

$^3J_{\text{H}_3\text{H}_2} = 10.2$ Hz; $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6} = 7.1$ Hz

5.2.4 Darstellung von 2-Propenylisocyanat (**4**)

5.2.4.1 Synthese von 2-Methyl-2-propenylchlorid (**17**)



In 116 mL (140 g, 0.996 mol) Benzoylchlorid wurden 0.25 g (2.2 mmol) Hydrochinon gelöst. Unter Rühren wurden 42 mL (43 g, 0.50 mol) Methacrylsäure (**13**) langsam zugetropft. Anschließend wurde das Gemisch zum Sieden erhitzt und das Produkt bei 92-110 °C destilliert. Das Rohprodukt wurde durch Destillation gereinigt.

Charakterisierung:

Ausbeute: 34.5 g (0.330 mol, 66%); (Lit.: 60%)

Reinigung: Destillation unter Normaldruck

Farblose Flüssigkeit

Sdp.: 95 °C (Lit.: 95 °C)

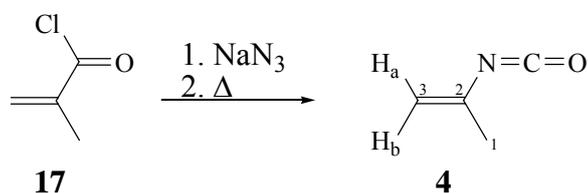
$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

6.51 (s, 1H, H3a); 6.04 (s, 1H, H3b); 2.02 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

168.9(C1); 140.7 (C2); 133.4 (C3); 18.6 (CH₃).

5.2.4.2 Synthese von 2-Propenylisocyanat (**4**)



Es wurden 30.5 g (0.469 mol) Natriumazid in 150 mL Wasser gelöst und auf -12 °C gekühlt. Zu der Lösung wurden 32.7 g (0.313 mol) Methacrylsäurechlorid (**17**), gelöst in 110 mL Xylol, langsam zugegeben und 1 Stunde bei 0°C gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt, die organische Phase einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit Eiswasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die erhaltene Lösung wurde zu 50 mL auf 80 °C vorgewärmtem Xylol getropft, so dass das Produkt direkt destilliert werden konnte.

Charakterisierung:

Ausbeute: 18.4 g (0.221 mol, 70%); (Lit.: 69%)

Reinigung: Destillation bei Normaldruck

Farblose Flüssigkeit

Sdp.: 64 °C (Lit.: 64 °C)

¹H-NMR: δ [ppm] (400 MHz, CDCl₃) =

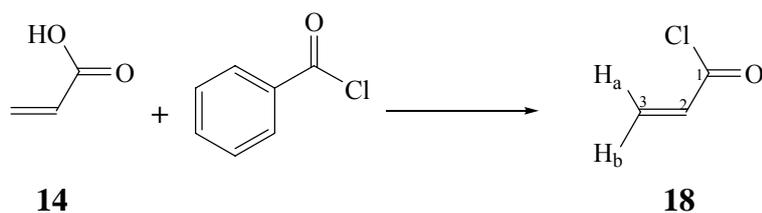
4.71 (s, 1H, H1a); 4.58 (s, 1H, H1b); 1.98 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

134.7 (C2); 124.5 (NCO); 106.7 (C3); 23.9 (C1).

5.2.5 Darstellung von Ethenylisocyanat (**5**)

5.2.5.1 Synthese von Acrylsäurechlorid (**14**)



Es wurden 0.5 g (4 mmol) Hydrochinon in 232 mL (281 g, 2.00 mol) Benzoylchlorid gelöst. Unter Rühren wurden 70.0 mL (73.5 g, 1.02 mol) Acrylsäure (**14**) langsam zutropft. Durch Destillation wurde das Produkt aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Um das Rohprodukt zu reinigen wurde eine weitere Destillation durchgeführt.

Charakterisierung:

Ausbeute: 71.9 g (0.79 mol, 77%)

Reinigung: Destillation bei Normaldruck

Farblose Flüssigkeit

Sdp.: 77 °C (Lit.: 74-76 °C)

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

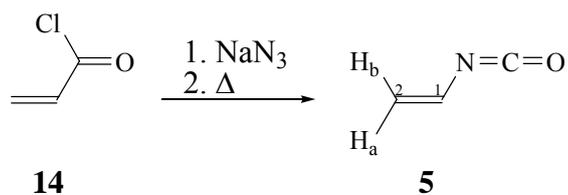
6.64 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 16.8$ Hz, H3b); 6.35 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_{3a}, \text{H}_{3b}} = 16.8$ Hz, $^3J_{\text{H}_{3a}, \text{H}_2} = 10.7$ Hz, H3a);
6.18 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_{3a}, \text{H}_2} = 10.7$ Hz, H2).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

166.3 (C1); 136.5 (C3); 133.1 (C2).

Kopplungskonstanten:

$^3J_{\text{H}_{3a}, \text{H}_{3b}} = 16.8$ Hz; $^3J_{\text{H}_{3a}, \text{H}_2} = 10.7$ Hz.

5.2.5.2 Synthese von Ethenylisocyanat (**5**)

Es wurden 39 g (0.59 mol) Natriumazid in 140 mL Wasser gelöst und auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren wurden 71.9 g (0.794 mol) Acrylsäurechlorid (**18**), gelöst in 140 mL Xylol, langsam zutropft und es wurde 1 Stunde bei 0°C gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die organische Phase dreimal mit 100 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert, zweimal mit Eiswasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die erhaltene Lösung wurde zu 50 mL auf 80 °C vorgewärmten Xylols getropft, so dass das Produkt direkt destilliert werden konnte.

Charakterisierung:

Ausbeute: 18.6 g (0.270 mol, 34%)

Reinigung: Destillation bei Normaldruck

Farblose Flüssigkeit

Sdp.: 43 °C (Lit.: 39-40 °C)

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

6.14 (dd, 1H, $^3J_{\text{H1,H2b}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{H1,H2a}} = 15.0$ Hz, H1); 5.05 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H2a}} = 15.0$ Hz, H2a);

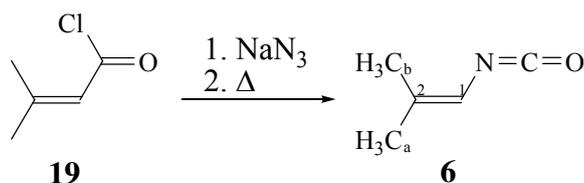
4.81 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H2b}} = 7.4$ Hz, H2b).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

124.6 (C1); 124.4 (NCO); 110.9 (C2).

Kopplungskonstanten:

$^3J_{\text{H1,H2b}} = 7.4$ Hz; $^3J_{\text{H1,H2a}} = 15.0$ Hz.

5.2.6.2 Synthese von 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**)

Es wurden 17.6 g (0.265 mol) Natriumazid in 70 mL Wasser gelöst und auf -10 °C gekühlt. In einem Tropftrichter wurden unter Stickstoff-Atmosphäre 19.6 mL (20.9 g; 0.176 mol) des Säurechlorids (**19**) in 80 mL Mesitylen gelöst und unter starkem Rühren zu der wässrigen Lösung getropft. Anschließend wurde 1 Stunde bei 0 °C gerührt. Nach der Reaktion wurden die Phasen getrennt und die organische Phase einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, zweimal mit Eiswasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die erhaltene Lösung wurde zu 50 mL auf 100 °C vorgewärmtes Mesitylen getropft, so dass das Produkt direkt destilliert werden konnte. Es wurden drei Fraktionen erhalten. Alle Fraktionen waren Mischfraktionen aus Produkt und Lösungsmittel. Ein nochmaliges Destillieren ergab ebenfalls Mischfraktionen. Daher wurde das erhaltene Isocyanat nicht weiter aufgereinigt.

Charakterisierung:

Ausbeute*: 6.49 g (0.067 mol; 38%)

Reinigung: Destillation

Farblose Flüssigkeit

Sdp.: Konnte nicht bestimmt werden (Lit.: 106 °C)

*: Wert wurde aus den NMR-Spektren ermittelt.

¹H-NMR: δ [ppm] (400 MHz, CDCl₃) =

5.68 (dd, 1H, ³J_{H1,H2b} = 1.5 Hz, ³J_{H1,H2a} = 1.5 Hz, H1); 1.71 (d, 3H, H₃C-C2a); 1.66 (d, 3H, H₃C-C2b).

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

130.7 (C2); 122.9 (NCO); 111.2 (C1); 21.1 (CH₃a); 17.4 (CH₃b).

Kopplungskonstante:

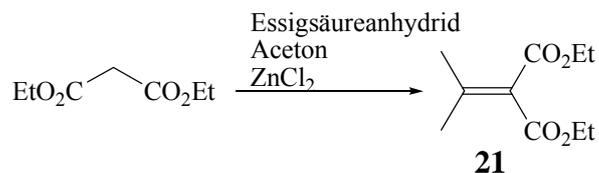
³J_{H1,H2b} = 1.5 Hz; ³J_{H1,H2a} = 1.5 Hz.

GC/MS (70 eV):

97 (100%); 82 (83%); 68 (42%); 54 (78%).

5.2.7 Versuch der Darstellung von 1-*tert*-Butylethenyl-1-isocyanat (**7**)

5.2.7.1 Darstellung von Diethyl-*iso*-propylidenmalonat (**21**)



Es wurden 239. g (1.49 mol) Diethylmalonat, 177 mL (191 g; 1.87 mol) Essigsäureanhydrid, 163 mL (129 g; 2.22 mol) Aceton und 30 g (0.22 mol) Zinkchlorid zusammengegeben, unter Wasserausschluss mit einem Calciumchlorid-Rohr zum Sieden erhitzt und 40 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Lösung mit 200 mL Benzol verdünnt, viermal mit 250 mL Wasser extrahiert und die wässrige Phase abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit 100 mL Benzen extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde, konnte das Rohprodukt durch Destillation im Ölpumpenvakuum gereinigt werden.

Charakterisierung:

Ausbeute: 187 g (0.932 mol; 63%); (Lit.: 46-49%)

Reinigung: Destillation im Ölpumpenvakuum

Farblose Flüssigkeit

Std.: 66-67 °C bei 0.4 mbar (Lit.: 110-115 °C bei 9-10 mbar)

¹H-NMR: δ [ppm] (400 MHz, CDCl₃) =

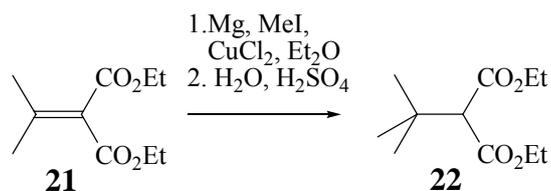
4.24 (q, 4H, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, ³J_{H,H} = 14.0 Hz, CH₂); 2.07 (s, 6H, CH₃-C=); 1.29 (t, 6H, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, ³J_{H,H} = 14.0 Hz, CH₃)

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

165.6 (C1); 154.9 (C2); 124.7 (C=O); 60.8 (O-CH₂-); 23.0 (CH₃); 14.0 (CH₃).

Kopplungskonstante:

³J_{H,H} = 7.3 Hz, ³J_{H,H} = 14.0 Hz

5.2.7.2 Darstellung von *tert*-Butylmalonsäurediethylester (**22**)

Die Reaktion wurde unter Wasserausschluß durchgeführt. Für die Darstellung des Grignard-Reagenzes, wurden 20.3 g Magnesiumspäne mit etwas Iod angeätzt. Anschließend wurden 55.3 mL (126 g; 0.888 mol) Methyljodid und 1.11 g (0.123 mol) Kupfer(I)-chlorid in Diethylether gelöst und unter Kühlung zum angeätztem Magnesium getropft. Danach wurde auf -5 °C gekühlt und 111 g (0.554 mol) Diethyl-iso-propylidenmalonat (**21**) und 1.11 g (0.123 mol) Kupfer(I)-chlorid gelöst in Diethylether langsam der Suspension zugetropft. Anschließend wurde 90 Minuten bei -5 °C gerührt und 30 min. bei Raumtemperatur. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Suspension vorsichtig zu einer Mischung aus 400 g Eis und 400 g 10%iger Schwefelsäure gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit 100 mL Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde destillativ gereinigt.

Charakterisierung:

Ausbeute: 102 g (0.473 mol; 85%) (Lit.: 81%)

Reinigung: Destillation im Ölpumpenvakuum

Farblose Flüssigkeit

Sdp.: 81-82 °C bei 1.5 mbar (Lit.: 60-61 °C/0.9 mbar)

¹H-NMR: δ [ppm] (400 MHz, CDCl₃) =

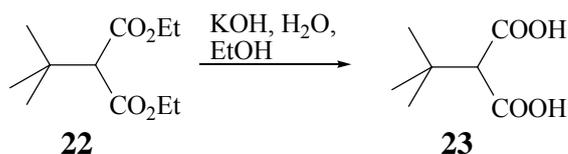
4.18 (q, 4H, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, -CH₂-); 3.22 (s, 1H, H₁); 1.27 (t, 6H; ³J_{H,H} = 7.3 Hz, -CH₃); 1.13 (s, 9H, -CH₃).

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

168.4 (C=O); 61.33 (C₁); 60.8 (CH₂); 34.0 (C₂); 28.0 (CH₃); 14.1 (CH₃).

Kopplungskonstante:

³J_{H,H} = 7.3 Hz

5.2.7.3 Darstellung von *tert*-Butylmalonsäure (**23**)

Es wurden 220.4 g (1.019 mol) *tert*-Butylmalonsäurediethylester (**22**), 500 mL Ethanol, 250 mL Wasser (darin gelöst 196 g (3.50 mol) KOH) zusammengegeben und unter Rückfluss 6 h gerührt. Anschließend wurde der Ethanol im Vakuum entfernt, unter Rühren wurde der Rückstand mit konz. Salzsäure versetzt und auf pH = 1 gebracht, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Ether gewaschen. Das Filtrat wurde fünfmal mit 100 mL Diethylether extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde aus Toluol umkristallisiert.

Charakterisierung:

Ausbeute: 101 g (0.632 mol; 62%); (Lit.: 67%)

Reinigung: Umkristallisation aus Toluol

Farblose kristalline Nadeln

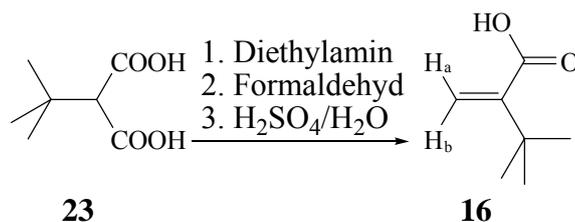
Schmp.: 152-156 °C (Lit.: 152-153 °C)

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, D_2O) =

3.29 (bs, 1H, H1); 1.09 (s, 9H, 3x CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, D_2O) =

173.0 (C=O); 61.3 (C1); 33.3 (C2); 27.4 (CH_3).

5.2.7.4 Darstellung von α -*tert*-Butylacrylsäure (**16**)

In einem Kolben wurden 152 g (0.722 mol) *tert*-Butylmalonsäure (**23**) vorgelegt, dazu wurden 166 mL einer wässrigen Diethylamin-Lösung (25.4 g/100 mL) langsam zugetropft. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Temperatur 30°C nicht übersteigt. Zu der erhaltenen kristallinen Paste wurden 80 g einer 37%igen Formaldehyd-Lösung zugetropft und bei der Zugabe wurde die Temperatur unter 20°C gehalten. Es wurde 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde 16 h unter Rückfluss gerührt. Die Temperatur wurde erneut unter 30 °C gehalten und unter Rühren 52 g konz. Schwefelsäure zugetropft und 480 mL Wasser zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Um das Produkt zu erhalten wurde viermal mit 250 mL Petrolether extrahiert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Da die Reaktion nicht quantitativ verläuft, wurde das verbliebene Edukt durch Extrahieren mit Ether zurückgewonnen und erneut eingesetzt. Das Produkt war mit 3,3-Dimethylbutansäure verunreinigt, das als Nebenprodukt anfällt. Eine Reinigung des gewünschten Produkts war nicht möglich.

Charakterisierung:

Ausbeute: 86.4 g (0.674 mol, 71%) (Lit: 10%).

Reinigung Produkt wurde direkt weiter umgesetzt.

Farbloser kristalliner Feststoff.

Schmp.: Konnte nicht bestimmt werden (Lit.: 44-44.5 °C).

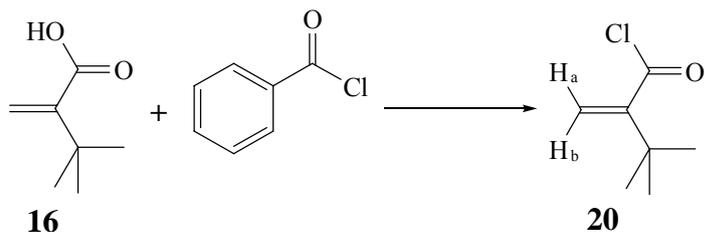
$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

6.18 (s, 1H, H_{2b}), 5.67 (s, 1H, H_{2b}), 1.23 (s, 9H, 3x CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

173.4 (C=O); 148.9 (C₁); 124.2 (C₂); 47.8 (C(CH₃)₃); 29.3 (3x CH₃).

5.2.7.5 Darstellung von α -*tert*-Butylacrylsäurechlorid (**20**)



Für die Umsetzung wurden 86 g (0.67 mol) *tert*-Butylacrylsäure (**16**) mit 0.35 g (0.0032 mol) Hydrochinon und 189g (1.34 mol) Benzoylchlorid zusammen gegeben. Das Gemisch wurde erhitzt und das Produkt im Vakuum aus der Reaktionslösung destilliert. Da das Edukt ohne Aufreinigung eingesetzt wurde, war das Produkt mit Nebenprodukt verunreinigt. Eine zweite Destillation konnte das Produkt nur anreichern jedoch nicht ganz reinigen.

Charakterisierung:

Ausbeute : 18 g* (0.12 mol; 18%)

Reinigung: Destillation im Vakuum.

Farblose Flüssigkeit

Sdp.: 80-86 °C bei 0.8 mbar

* Wert wurde aus dem ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

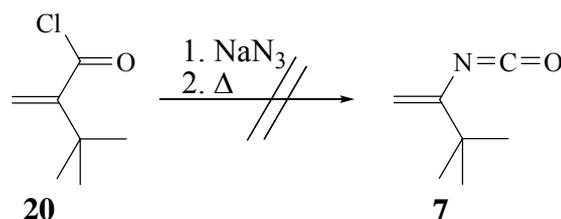
¹H-NMR: δ [ppm] (400 MHz, CDCl₃) =

6.55 (s, 1H, H_{2b}); 6.07 (s, 1H, H_{2a}); 1.22 (s, 9H, CH₃).

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

167.4 (C=O); 153.9 (C1); 130.7 (C2); 36.2 (C-(CH₃)₃); 29.0 (3x CH₃).

5.2.7.6 Versuche der Darstellung von 1-tert-Butylethenyl-1-isocyanat (7)

**Erster Versuch:**

Für die Durchführung der Reaktion wurden 12 g (0.18 mol) Natriumazid in 50 mL Wasser gelöst und auf -12 °C gekühlt. Unter starkem Rühren wurden 18 g (0.12 mol) Säurechlorid (**20**), gelöst in 50 mL Xylol, langsam der wässrigen Phase zugetropft. Anschließend wurde 1 Stunde bei 0 °C gerührt. Die Aufarbeitung wurde analog den Isocyanaten **4-6** durchgeführt. Nach der Destillation wurde das Edukt quantitativ zurückgewonnen.

Zweiter Versuch:

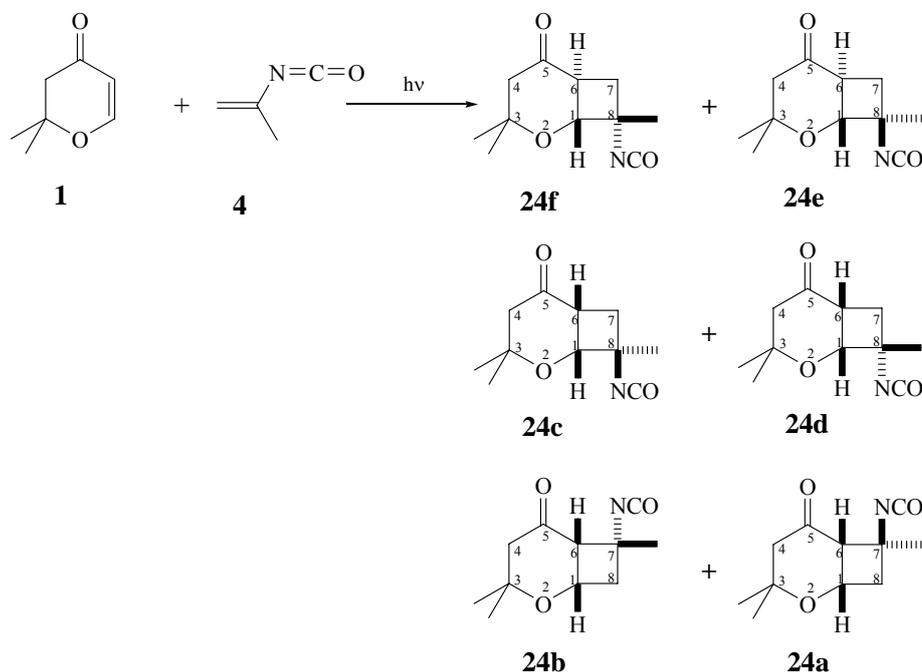
Es wurden 12 g (0.18 mol) Natriumazid in 50 mL Wasser gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter starkem Rühren wurden 18 g (0.12 mol) Säurechlorid (**20**), gelöst in 50 mL Xylol, langsam der wässrigen Phase zugetropft. Anschließend wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung wurde wie bei den andern Isocyanaten durchgeführt. Die NMR-Spektren wiesen lediglich Zersetzungsprodukte auf.

5.3 Photochemische Untersuchungen**Allgemeine Arbeitsvorschrift:**

Für die jeweiligen Bestrahlungen wurde eine 0.1 M Benzol-Lösung des jeweiligen Cyclohex-2-enons hergestellt. Die Proben wurden 10 min mit Argon begast. Anschließend wurde das jeweilige Isocyanat in einem bis zu 20-fachen Molaren Überschuss zugegeben. Daraufhin wurde die Probe in einem Bestrahlungsreaktor zur Reaktion gebracht. Die Reaktion wurde mit Licht einer mittleren Wellenlänge von $\lambda = 350$ nm durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt, bis kein weiterer Umsatz mehr beobachtet wurde und die Bestrahlungsdauer danach variiert. Nach der Bestrahlung wurden die Lösungen filtriert, das Lösungsmittel und überschüssiges Isocyanat im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung der Proben erfolgte wie angegeben. Die Produktverteilung ergab sich aus den Roh-¹H-NMR-Spektren, durch die Integrale geeigneter Protonensignale.

5.3.1 Bestrahlung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-pyran-4-on in (1)Gegenwart ungesättigter Isocyanate.

5.3.1.1 Bestrahlung in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat(4)



Ansatz: 53.8 mg (0.427 mmol) 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-pyran-4-on (1), 713.1 mg (8.582 mmol) 2-Methylpropen-1-isocyanat (6), 6.3 mL Benzen.

Bestrahlungszeit: 407 min (94% Umsatz).

GC-Produktverteilung: 5 Produkte im Verhältnis 4.3: 4.3: 2: 1.6: 1.

Reinigung: Entfernen des Lösungsmittels sowie überschüssigem Isocyanats im Vakuum.

Isolierung: Nicht möglich

Ausbeute: 80.9 mg (91%).

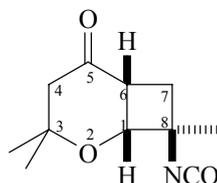
Gelbes Öl

NMR-Produktverteilung: 6 Produkte im Verhältnis 5: 4: 3: 3: 1.5: 1.

Charakterisierung:

Produkt: (1 α , 6 α , 8 α)-3,3,8-Trimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-8-isocyanat (**24c**)

Anteil im NMR-Spektrum: 30%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

4.43 (dd, 1H; $^3J_{\text{H1,H6}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{H1,H7ax}} = 2.0$ Hz, H1); 3.08 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7ax}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 6.7$ Hz, H6); 2.51 (AB, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 16.7^*$ Hz, H4ax); 2.44-2.33 (m, 2H, H7ax, H7eq); 2.31 (AB, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 16.7^*$ Hz, H4eq); 1.37 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$); 1.36 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$); 1.28 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$).

*: Wert wurde aus dem HSQC entnommen

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

208.6 (C5); 77.3 (C1); 76.0 (C3); 59.8 (C8); 50.2 (C4); 38.4 (C6); 36.8 (C7); 30.3 ($\text{CH}_3\text{-C3}$); 30.0 ($\text{CH}_3\text{-C8}$); 25.3 ($\text{CH}_3\text{-C3}$).

Kopplungskonstanten:

$^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 16.7^*$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 10.0$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7ax}} = 7.5$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 6.7$ Hz; $^4J_{\text{H1,H7ax}} = 2.0$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

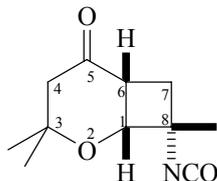
210 (M^+ , 0%); 127 (50%); 111 (44%); 83 (26%); 71 (78%); **55** (100%); 42 (43%).

GC/MS (70 eV) (m/z) [CI/MS]:

210 (M^+ , 100%); 154 (36%); 127 (28%); 111 (46%).

Produkt: (1 α , 6 α , 8 β)-3,3,8-Trimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-8-isocyanat (**24d**)

Anteil im NMR-Spektrum: 23%



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

4.22 (dd, 1H; $^3J_{\text{H1,H6}} = 4.6$ Hz, $^4J_{\text{H1,H7ax}} = 3.3$ Hz, H1); 2.78 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 4.6$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7ax}} = 1.0$ Hz, H6); 2.70 (AB, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 15.2$ Hz, H4ax); 2.50 (dd, 1H; $^2J_{\text{H7ax,H7eq}} = 11.5$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 9.4$ Hz, H7eq); 2.41 (ddd, 2H, $^2J_{\text{H7ax,H7eq}} = 11.5$ Hz, $^3J_{\text{H1,H7ax}} = 3.3$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7ax}} = 1.0$ Hz, H7ax); 2.31 (AB, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 15.2$ Hz, H4eq); 1.46 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$); 1.38 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$); 1.22 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

207.5 (C5); 76.3 (C3); 76.0 (C1); 55.9 (C8); 49.7 (C4); 39.6 (C7); 37.7 (C6); 29.8 ($\text{CH}_3\text{-C3}$); 29.8 ($\text{CH}_3\text{a-C8}$); 24.8 ($\text{CH}_3\text{b-C3}$).

Kopplungskonstanten:

$^4J_{\text{H1,H7ax}} = 3.3$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 9.4$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 4.6$ Hz; ; $^3J_{\text{H6,H7ax}} = 1.0$ Hz $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 15.2$ Hz; $^2J_{\text{H7ax,H7eq}} = 11.5$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

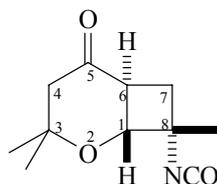
210 (M^+ , 0%); 127 (58%); 111 (50%); 83 (30%); 71 (85%); **55** (100%); 42 (34%).

GC/MS (70 eV) (m/z) [CI/MS]:

210 (M^+ , 100%); 154 (38%); 127 (30%); 111 (46%).

Produkt: (1 β , 6 α , 8 β)-3,3,8-Trimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-8-isocyanat (**24f**)

Anteil im NMR-Spektrum: 18%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

3.62 (d, 1H; $^3J_{\text{H1,H6}} = 10.8$ Hz, H1); 3.23 (dd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 10.8$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7ax}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 6.8$ Hz, H6); 2.50 (AB, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 14.6$ Hz, H4ax); 2.22 (AB, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 14.6$ Hz, H4eq); 2.03 (dd, 1H; $^2J_{\text{H7ax,H7eq}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7ax}} = 7.5$ Hz, H7ax); 1.91 (dd, 2H, $^2J_{\text{H7ax,H7eq}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{H1,H7ax}} = 6.8$ Hz, H7eq); 1.54 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$); 1.47 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$); 1.35 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

202.1 (C5); 82.8 (C3); 80.1 (C1); 64.8 (C8); 53.2 (C4); 51.0 (C6); 32.3 (C7); 30.8 ($\text{CH}_3\text{-C3}$); 25.0 ($\text{CH}_3\text{a-C3}$); 26.3 ($\text{CH}_3\text{b-C8}$).

Kopplungskonstanten:

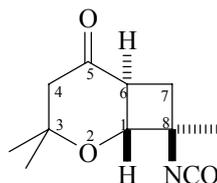
$^3J_{\text{H1,H6}} = 10.8$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7ax}} = 7.5$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 6.8$ Hz; $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 14.6$ Hz; $^2J_{\text{H7ax,H7eq}} = 11.0$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

210 (M^+ , 0 %); 127 (6%); 111 (17%); 83 (8%); 71 (16%); **55** (100%); 42 (18%).

Produkt: (1 β , 6 α , 8 α)-3,3,8-Trimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-8-isocyanat (**24e**)

Anteil im NMR-Spektrum: 7.5%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

3.82 (d, 1H; $^3J_{\text{H1,H6}} = 11.0$ Hz, H1); 2.64 (dd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7ax}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 6.4$ Hz, H6); 2.42 (AB, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 13.6$ Hz, H4ax); 2.22 (AB, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 13.6$ Hz,

Experimenteller Teil

H4eq); 2.10 (dd, 1H; $^2J_{H7ax,H7eq} = 11.0$ Hz, $^3J_{H6,H7ax} = 7.8$ Hz, H7ax); 2.06 (dd, 2H, $^2J_{H7ax,H7eq} = 11.0$ Hz, $^3J_{H1,H7ax} = 6.4$ Hz, H7eq); 1.61 (s, 3H, CH₃-C8); 1.43 (s, 3H, CH₃-C3); 1.37 (s, 3H, CH₃-C3).

^{13}C -NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

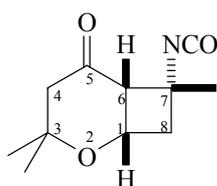
201.2 (C5); 82.8 (C3); 82.3 (C1); 60.1 (C8); 53.4 (C4); 48.2 (C6); 33.4 (C7); 30.8 (CH_{3a}-C3); 25.0 (CH_{3b}-C3).

Kopplungskonstanten:

$^3J_{H1,H6} = 11.0$ Hz; $^3J_{H6,H7ax} = 7.8$ Hz; $^3J_{H6,H7eq} = 6.4$ Hz; $^2J_{H4ax,H4eq} = 13.6$ Hz; $^2J_{H7ax,H7eq} = 11.0$ Hz.

Produkt: (1 α , 6 α , 7 β)-3,3,8-Trimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-7-isocyanat (**24b**)

Anteil im NMR-Spektrum: 17%.



^1H -NMR: δ [ppm] (500 MHz, CDCl₃) =

4.48 (ddt, 1H; $^3J_{H1,H8ax} = 6.1$ Hz, $^3J_{H1,H6} = 5.0$ Hz, $^3J_{H1,H8eq} = 1.5$ Hz, H1); 2.85 (dt, 1H, $^3J_{H1,H6} = 5.0$ Hz, $^4J_{H6,H8ax} = 1.8$ Hz, $^4J_{H6,H8eq} = 0.8$ Hz, H6); 2.56 (d, 1H, $^2J_{H8ax,H8eq} = 13.5$ Hz, $^3J_{H1,H8ax} = 6.1$ Hz, $^4J_{H6,H8ax} = 1.8$ Hz, H8ax); 2.54 (d, 1H, $^2J_{H4ax,H4eq} = 14.6^*$ Hz, H4ax); 2.36 (d, 1H, $^2J_{H4ax,H4eq} = 14.6^*$ Hz, H4eq); 2.32 (d, 1H, $^2J_{H8ax,H8eq} = 13.5$ Hz, $^4J_{H6,H8eq} = 0.8$ Hz, H8eq); 1.57 (s, 3H, CH₃-C7); 1.39 (s, 3H, CH₃-C3); 1.19 (s, 3H, CH₃-C3).

*: Wert wurde aus dem HSQC entnommen

^{13}C -NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

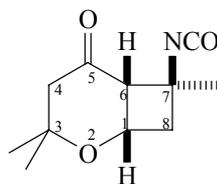
206.0 (C5); 74.3 (C3); 64.4 (C1); 58.9 (C7); 52.9 (C6); 51.7 (C4); 43.5 (C8); 30.8 (CH₃-C7); 29.8 (CH₃-C3); 24.8 (CH₃-C3).

Kopplungskonstanten:

$^4J_{H6,H8ax} = 1.8$ Hz; $^4J_{H6,H8eq} = 0.8$ Hz; $^3J_{H1,H8ax} = 6.1$ Hz; $^3J_{H1,H6} = 5.0$ Hz; $^3J_{H1,H8eq} = 1.5$ Hz; $^2J_{H4ax,H4eq} = 14.6^*$ Hz; $^2J_{H8ax,H8eq} = 13.5$ Hz.

Produkt: (1 α , 6 α , 7 α)-3,3,8-Trimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-7-isocyanat (**24a**)

Anteil im NMR-Spektrum: 4.5%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

4.55 (ddd, 1H; $^3J_{\text{H1H6}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{H1H8ax}} = 6.8$ Hz, $^3J_{\text{H1H8eq}} = 1.3$ Hz, H1); 3.08 (d, 1H, $^3J_{\text{H1H6}} = 6.9^*$ Hz, H6); 2.64 (d, 1H, $^2J_{\text{H4axH4eq}} = 14.6^*$ Hz, H4ax); 2.61 (dd, $^2J_{\text{H8axH8eq}} = 8.4^*$ Hz, $^3J_{\text{H1H8ax}} = 6.8$ Hz, H8ax); 2.36 (d, 1H, $^2J_{\text{H4axH4eq}} = 14.6^*$ Hz, H4eq); 1.47 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$); 1.35 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$).

*: Wert wurde aus dem HSQC entnommen

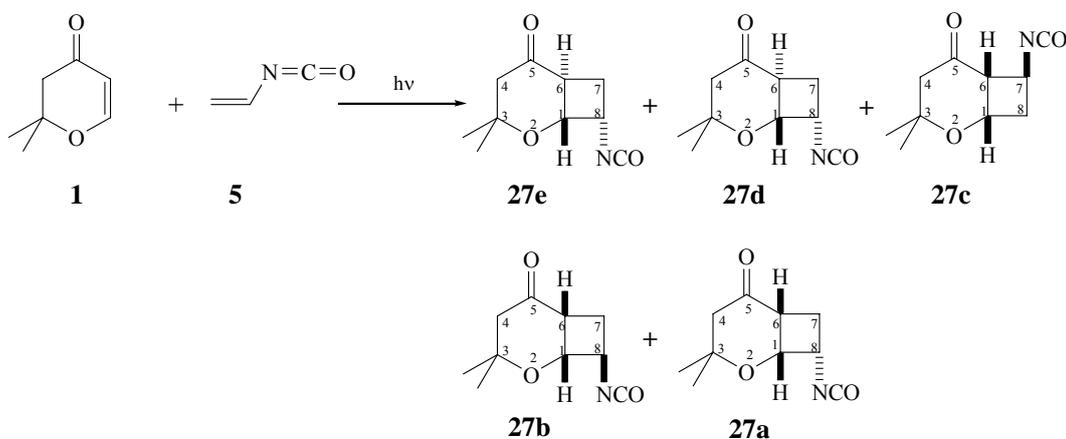
$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

206.2 (C5); 82.8 (C3); 63.2 (C1); 54.9 (C6); 50.4 (C4); 42.9 (C8); 30.9 ($\text{CH}_3\text{a-C3}$); 25.7 ($\text{CH}_3\text{b-C3}$).

Kopplungskonstanten:

$^3J_{\text{H1,H6}} = 6.9$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8ax}} = 6.8$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8eq}} = 1.3$ Hz; $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 14.6^*$ Hz; $^2J_{\text{H8ax,H8eq}} = 8.4^*$ Hz.

5.3.1.2 Bestrahlung in Gegenwart von Vinylisocyanat (**5**)



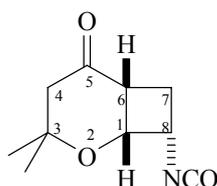
Ansatz: 57.1 mg (0.453 mmol) 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-pyran-4-on (**1**), 598.5 mg (8.666 mmol) Vinylisocyanat (**5**), 4.5 mL Benzen.

Bestrahlungszeit:	450 min (100% Umsatz).
GC-Produktverteilung:	3 Produkte im Verhältnis: 2.2 (A): 1.4 (B): 1 (C).
Reinigung:	Entfernen des Lösungsmittels sowie überschüssigem Isocyanate im Vakuum
Isolierung:	Nicht möglich
Ausbeute:	85.6 mg (97%).
	Gelbes Öl
NMR-Produktverteilung:	fünf Produkte im Verhältnis: 2.1 (27a): 1.8 (27b): 1.8 (27c): 1 (27e): 0.6 (27d).

Charakterisierung:

Produkt: (1 α , 6 α , 8 β)-3,3-Dimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-8-isocyanat (**27a**)

Anteil im NMR-Spektrum: 29%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

4.56 (dd, 1H; $^3J_{\text{H1,H8}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 4.5$ Hz, H1); 3.85 (ddd, $^3J_{\text{H7ax,H8}} = 13.6$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H7eq,H8}} = 6.9$ Hz, 1H, H8); 3.09 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 18.3$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7ax}} = 5.4$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 4.5$ Hz, H6); 2.74 (ddd, $^3J_{\text{H7ax,H8}} = 13.6$ Hz, $^2J_{\text{H7ax,H7eq}} = 11.3$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7ax}} = 5.4$ Hz, 1H, H7ax); 2.49 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 15.8^*$ Hz, H4ax); 2.41 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 15.8^*$ Hz, H4eq); 2.09 (ddd, $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 18.3$ Hz, $^2J_{\text{H7ax,H7eq}} = 11.3$ Hz, $^3J_{\text{H7eq,H8}} = 6.9$ Hz, H7eq); 1.47 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$); 1.35 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$).

*: Wert wurde aus dem HSQC entnommen.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

207.9 (C5); 122.4 (NCO); 77.1 (C3); 78.0 (C1); 53.7 (C8); 51.0 (C4); 40.2 (C6); 29.5 ($\text{CH}_3\text{-C3}$); 28.4 (C7); 27.4 ($\text{CH}_3\text{-C3}$).

Kopplungskonstanten:

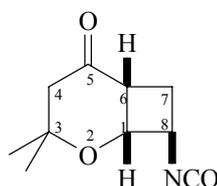
$^3J_{H6,H7eq} = 18.3 \text{ Hz}$; $^3J_{H7ax,H8} = 13.6 \text{ Hz}$; $^3J_{H1,H8} = 7.0 \text{ Hz}$; $^3J_{H7eq,H8} = 6.9 \text{ Hz}$; $^3J_{H6,H7ax} = 5.4 \text{ Hz}$;
 $^3J_{H1,H6} = 4.5 \text{ Hz}$; $^2J_{H4ax,H4eq} = 15.8^* \text{ Hz}$; $^2J_{H7ax,H7eq} = 11.3 \text{ Hz}$.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

196 (M^+ , 0.1%); 126 (18%); 111 (24%); 71 (82%); **55** (100%); 41 (27%).

Produkt: (1 α , 6 α , 8 α)-3,3-Dimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-8-isocyanat (**27b**)

Anteil im NMR-Spektrum: 24.5%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

4.55 (dd, 1H; $^3J_{H1,H8} = 7.2 \text{ Hz}$, $^3J_{H1,H6} = 3.6 \text{ Hz}$, H1); 3.71 (ddd, $^3J_{H7eq,H8} = 9.2 \text{ Hz}$, $^3J_{H1,H8} = 7.2 \text{ Hz}$, $^3J_{H7ax,H8} = 5.1 \text{ Hz}$, 1H, H8); 2.74 (dd, $^3J_{H7ax,H6} = 17.5 \text{ Hz}$, $^3J_{H7ax,H8} = 5.1 \text{ Hz}$, 1H, H7ax); 2.71 (ddd, 1H, $^3J_{H6,H7ax} = 17.5 \text{ Hz}$, $^3J_{H6,H7eq} = 6.8^* \text{ Hz}$, $^3J_{H1,H6} = 3.6 \text{ Hz}$, H6); 2.70 (d, 1H, $^2J_{H4ax,H4eq} = 15.1^* \text{ Hz}$, H4ax); 2.46 (dd, $^3J_{H7eq,H8} = 9.2 \text{ Hz}$, $^3J_{H6,H7eq} = 6.8^* \text{ Hz}$, H7eq); 2.30 (d, 1H, $^2J_{H4ax,H4eq} = 15.1^* \text{ Hz}$, H4eq); 1.46 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$); 1.21 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$).

*: Wert wurde aus dem HSQC entnommen.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

206.7 (C5); 76.2 (C3); 72.3 (C1); 49.5 (C4); 47.1 (C8); 38.8 (C6); 34.9 (C7); 29.8 ($\text{CH}_3\text{-C3}$); 24.1 ($\text{CH}_3\text{-C3}$).

Kopplungskonstanten:

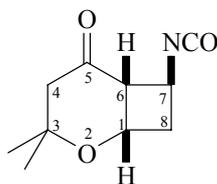
$^3J_{H7ax,H6} = 17.5 \text{ Hz}$; $^3J_{H7eq,H8} = 9.2 \text{ Hz}$; $^3J_{H1,H8} = 7.2 \text{ Hz}$; $^3J_{H6,H7eq} = 6.8^* \text{ Hz}$; $^3J_{H7ax,H8} = 5.1 \text{ Hz}$;
 $^3J_{H1,H6} = 3.6 \text{ Hz}$; $^2J_{H4ax,H4eq} = 15.1^* \text{ Hz}$.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

196 (M^+ , 0.2%); 126 (56%); 111 (61%); 71 (86%); **55** (100%); 41 (36%).

Produkt: (1 α , 6 α , 7 α)-3,3-Dimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-7-isocyanat (**27c**)

Anteil im NMR-Spektrum: 24.5%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

4.59 (dd, 1H; $^3J_{\text{H1,H8eq}} = 5.5$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 5.4$ Hz, H1); 4.35 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H7,H8ax}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7}} = 6.3$ Hz, $^3J_{\text{H7,H8eq}} = 5.4$ Hz, 1H, H7); 2. (dd, 1H, $^3J_{\text{H6,H7}} = 6.3$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 5.4$ Hz, 1H, H6); 2.51 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 15.8^*$ Hz, H4ax); 2.48 (dd, 1H, $^3J_{\text{H7,H8ax}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{H8ax,H8eq}} = 7.9$ Hz, H8ax); 2.34 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H8eq,H8ax}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8eq}} = 5.5$ Hz, $^3J_{\text{H7,H8eq}} = 5.4$ Hz, H8eq); 2.32 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 15.8^*$ Hz, H4eq); 1.36 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$); 1.17 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$).

*: Wert wurde aus dem HSQC entnommen.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

205.3 (C5); 122.6 (NCO); 75.9 (C3); 66.2 (C1); 53.9 (C6); 50.8 (C4); 49.4 (C7); 37.2 (C8); 30.0 ($\text{CH}_3\text{-C3}$); 24.6 ($\text{CH}_3\text{-C3}$).

Kopplungskonstanten:

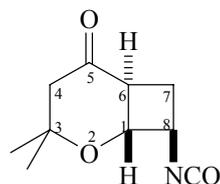
$^3J_{\text{H7H8ax}} = 12.6$ Hz; $^3J_{\text{H8axH8eq}} = 7.9$ Hz; $^3J_{\text{H6H7}} = 6.3$ Hz; $^3J_{\text{H1H8eq}} = 5.5$ Hz; $^3J_{\text{H1H6}} = 5.4$ Hz; $^3J_{\text{H7H8eq}} = 5.4$ Hz; $^2J_{\text{H4axH4eq}} = 15.8^*$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

196 (M^+ , 0.1%); 195 (1%); 126 (48%); 111 (50%); 96 (96%); 71 (70%); **56** (100%); 41 (43%).

Produkt: (1 β , 6 α , 8 β)-3,3-Dimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-8-isocyanat (**27d**)

Anteil im NMR-Spektrum: 8%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

4.34 (dd, 1H; $^3J_{\text{H1,H8}} = 5.4$ Hz, $^3J_{\text{H7ax,H8}} = 4.7$ Hz, H8); 3.87 (dd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8}} = 5.4$ Hz, H1); 3.45 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7ax}} = 7.0$ Hz, H6); 2.47 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 15.8^*$ Hz, H4ax); 2.21 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 15.8^*$ Hz, H4eq); 2.16 (dd, 1H, $^3J_{\text{H7eq,H7ax}} = 12.0$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 7.0$ Hz, H7ax); 1.91 (dd, 1H, $^3J_{\text{H7ax,H7eq}} = 12.0$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 7.0$ Hz, H7eq); 1.47 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$); 1.36 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$).

*: Wert wurde aus dem HSQC entnommen.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

201.6 (C5); 122.6 (NCO); 82.4 (C3); 74.8 (C1); 55.0 (C8); 53.4 (C4); 53.1 (C6); 30.8 ($\text{CH}_3\text{-C3}$); 30.0 ($\text{CH}_3\text{-C3}$); 27.5 (C7).

Kopplungskonstanten:

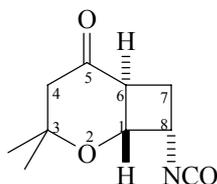
$^3J_{\text{H7eq,H7ax}} = 12.0$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 11.0$ Hz; $^3J_{\text{H7eq,H6}} = 7.0$ Hz; $^3J_{\text{H7ax,H6}} = 7.0$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8}} = 5.4$ Hz; $^3J_{\text{H7ax,H8}} = 4.7$ Hz; $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 15.8^*$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

196 (M^+ , 0.5%); 126 (75%); 111 (64%); **71** (100%); 55 (96%); 41 (26%).

Produkt: (1 β , 6 α , 8 β)-3,3-Dimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-8-isocyanat (**27e**)

Anteil im NMR-Spektrum: 14%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

4.00 (ddd, 1H; $^3J_{\text{H}7\text{ax},\text{H}8} = 15.1$ Hz, $^3J_{\text{H}7\text{eq},\text{H}8} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H}1,\text{H}8} = 7.4$ Hz, H8); 3.76 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}1,\text{H}6} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{H}1,\text{H}8} = 7.4$ Hz, H1); 2.46 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}1,\text{H}6} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{H}7\text{eq},\text{H}6} = 8.6$ Hz, H6); 2.43 (d, 1H, $^2J_{\text{H}4\text{ax},\text{H}4\text{eq}} = 15.8^*$ Hz, H4ax); 2.38 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}7\text{ax},\text{H}8} = 15.1$ Hz, $^3J_{\text{H}7\text{ax},\text{H}7\text{eq}} = 6.8$ Hz, H7ax); 2.21 (d, 1H, $^2J_{\text{H}4\text{ax},\text{H}4\text{eq}} = 15.8^*$ Hz, H4eq); 1.87 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H}6,\text{H}7\text{eq}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H}7\text{eq},\text{H}8} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H}7\text{ax},\text{H}7\text{eq}} = 6.8$ Hz, H7eq); 1.43 (s, 3H, CH_3 -C3); 1.36 (s, 3H, CH_3 -C3).

*: Wert wurde aus dem HSQC entnommen.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

200.2 (C5); 122.3 (NCO); 82.7 (C3); 81.4 (C1); 53.3 (C4); 52.6 (C8); 48.0 (C6); 31.1 (CH_3 -C3); 27.5 (C7); 25.5 (CH_3 -C3);.

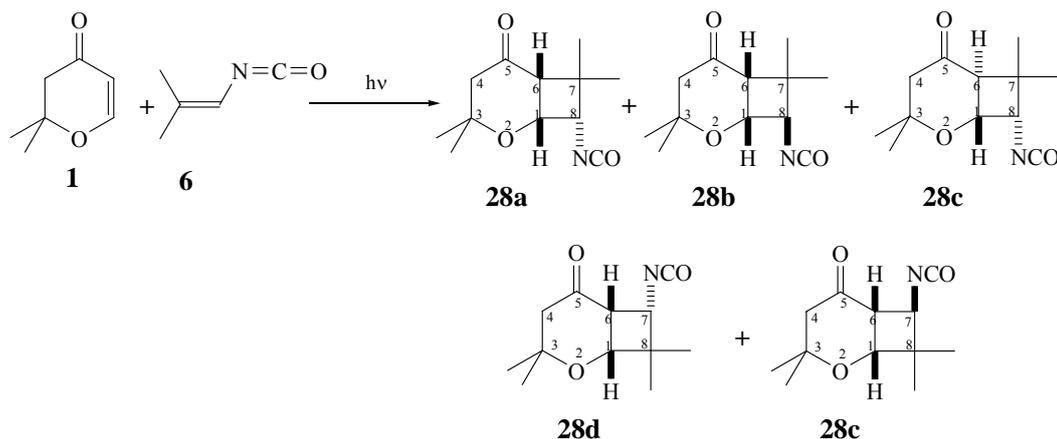
Kopplungskonstanten:

$^3J_{\text{H}7\text{ax},\text{H}8} = 15.1$ Hz; $^3J_{\text{H}1,\text{H}6} = 10.5$ Hz; $^3J_{\text{H}6,\text{H}7\text{eq}} = 8.6$ Hz; $^3J_{\text{H}7\text{eq},\text{H}8} = 7.9$ Hz; $^3J_{\text{H}1,\text{H}8} = 7.4$ Hz; $^3J_{\text{H}7\text{ax},\text{H}7\text{eq}} = 6.8$ Hz; $^2J_{\text{H}4\text{ax},\text{H}4\text{eq}} = 15.8^*$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

196 (M^+ , 0.4%); 126 (63%); 111 (57%); 71 (75%); **55** (100%); 41 (34%).

5.3.1.3 Bestrahlung in Gegenwart von 2-Methylpropen-1-isocyanat(6)



Ansatz: 113.9 mg (9.029 mmol) 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-pyran-4-on (**1**),
1.71 g (17.6 mmol) Vinylisocyanat (**6**), 4.4 mL Benzen.

Bestrahlungszeit: 775 min (94% Umsatz).

GC-Produktverteilung: vier Produkte im Verhältnis: 1 (A): 0.6 (B): 1 (C): 0.06 (D).

Reinigung: Entfernen des Lösungsmittels sowie des überschüssigem Isocyanats
im Vakuum.

Isolierung: Nicht möglich

Ausbeute: 159.9 mg (79%).

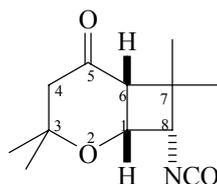
Gelbes Öl

NMR-Produktverteilung fünf Produkte im Verhältnis: 1 (**28a**): 0.4 (**28b**): 0.3 (**28c**): 1.2 (**28d**):
1.1 (**28e**).

Charakterisierung:

Produkt: (1 α , 6 α , 8 β)-3,3,7,7-Tetramethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-8-isocyanat (**28a**)

Anteil im NMR-Spektrum: 25%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

4.55 (dd, 1H, $^3J_{\text{H1,H8}} = 5.7$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 5.0$ Hz, H1); 3.51 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H8}} = 5.7$ Hz, H8); 2.51 (d,
1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 5.0$ Hz, H6); 2.45 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 17.2$ Hz, 1H, H4ax); 2.37 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} =$

17.2 Hz, H4eq); 1.41 (s, 3H, CH₃-C3); 1.26 (s, 3H, CH₃-C7); 1.22 (s, 3H, CH₃-C3); 1.20 (s, 3H, CH₃-C7).

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

206.5 (C5); 127.1 (NCO); 74.5 (C3); 67.6 (C1); 57.3 (C8); 52.7 (C4); 49.7 (C6); 46.8 (C7); 30.6 (CH₃-C7); 29.8 (CH₃-C3); 25.3 (CH₃-C3); 20.6(CH₃-C7).

Kopplungskonstanten:

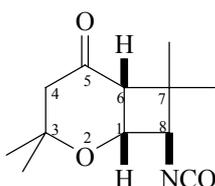
³J_{H1,H8} = 5.7 Hz; ³J_{H1,H6} = 5.0 Hz; ²J_{H4ax,H4eq} = 17.2 Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

223 (M⁺, 5%); 139 (3%); 126 (5%); 111 (7%); **83** (100%); 71 (48%); 55 (29%); 41 (35%).

Produkt: (1α, 6α, 8α)-3,3,7,7-Tetramethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-8-isocyanat (**28b**)

Anteil im NMR-Spektrum: 10%.



¹H-NMR: δ [ppm] (500 MHz, CDCl₃) =

4.38 (dd, 1H; ³J_{H1,H6} = 7.2 Hz, ³J_{H1,H8} = 3.7 Hz, H1); 3.62 (d, 1H, ³J_{H1,H8} = 3.7 Hz, H8); 2.72 (d, 1H, ³J_{H1,H6} = 7.2 Hz, H6); 1.24 (s, 3H, CH₃-C7); 1.24 (s, 3H, CH₃-C7).

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

207.2 (C5); 122.4 (NCO); 72.6 (C1); 63.1 (C8); 49.7 (C6); 41.1 (C7); 25.7 (CH₃-C7); 24.3 (CH₃-C7).

Kopplungskonstanten:

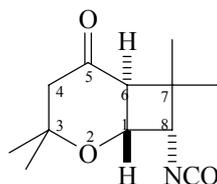
³J_{H1,H6} = 7.2 Hz; ³J_{H1,H8} = 3.7 Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

223 (M⁺, 0.3%); 139 (11%); 126 (26%); **111** (100%); 83 (34%); 71 (50%); 55 (55%); 41 (34%).

Produkt: (1 α , 6 β , 8 α)-3,3,7,7-Tetramethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-8-isocyanat (**28c**)

Anteil im NMR-Spektrum: 7%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

4.16 (dd, 1H; $^3J_{\text{H1,H6}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8}} = 6.0$ Hz, H1); 3.92 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H8}} = 6.0$ Hz, H8); 2.91 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 11.1$ Hz, H6); 2.38 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 14.6$ Hz, 1H, H4ax); 2.21 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 14.6$ Hz, H4eq); 1.44 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$); 1.36 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$); 1.31 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C7}$); 1.19 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C7}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

202.1 (C5); 124.2 (NCO); 81.7 (C3); 71.4 (C1); 62.6 (C8); 59.2 (C6); 53.6 (C4); 41.4 (C7); 30.9 ($\text{CH}_3\text{-C3}$); 30.4 ($\text{CH}_3\text{-C3}$); 24.3 ($\text{CH}_3\text{-C7}$); 21.6 ($\text{CH}_3\text{-C7}$).

Kopplungskonstanten:

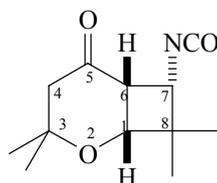
$^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 14.6$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 11.1$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8}} = 6.0$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

223 (M^+ , 0.03%); 139 (3%); 126 (3%); 111 (20%); 83 (18%); 71 (12%); **55** (100%); 41 (15%).

Produkt: (1 α , 6 α , 7 β)-3,3,8,8-Tetramethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-7-isocyanat (**28d**)

Anteil im NMR-Spektrum: 30%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

4.02 (dd, 1H; $^3J_{\text{H1,H6}} = 5.1$ Hz, $^4J_{\text{H1,H7}} = 2.6$ Hz, H1); 3.88 (d, 1H, $^4J_{\text{H1,H7}} = 2.6$ Hz, H7); 3.15 (dd, 1H, $^3J_{\text{H6,H7}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 5.1$ Hz, H6); 2.46 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 17.2$ Hz, 1H, H4ax); 2.37 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 17.2$ Hz, H4eq); 1.37 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$); 1.19 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C3}$); 1.17 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$); 1.14 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$).

^{13}C -NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

206.7 (C5); 122.7 (NCO); 74.0 (C3); 74.1 (C1); 57.7 (C7); 52.6 (C4); 43.1 (C8); 42.9 (C6); 29.9 (CH₃-C4); 25.0 (CH₃-C4); 20.8 (CH₃-C8); 20.1 (CH₃-C8).

Kopplungskonstanten:

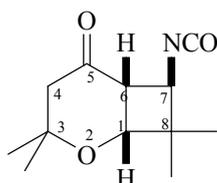
$^4J_{\text{H1,H7}} = 2.6$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 5.1$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7}} = 8.7$ Hz; $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 17.2$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

223 (M^+ , 0.5%); 139 (2%); 126 (39%); 111 (58%); 83 (23%); **71** (100%); 55 (85%); 41 (30%).

Produkt: (1 α , 6 α , 7 α)-3,3,8,8-Tetramethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-5-on-7-isocyanat (**28e**)

Anteil im NMR-Spektrum: 28%.



^1H -NMR: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

4.00 (d, 1H; $^3J_{\text{H1,H6}} = 5.1$ Hz, H1); 3.89 (d, 1H, $^3J_{\text{H6,H7}} = 8.5$ Hz, H7); 2.85 (dd, 1H, $^3J_{\text{H6,H7}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 5.1$ Hz, H6); 2.49 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 15.8$ Hz, 1H, H4ax); 2.29 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 15.8$ Hz, H4eq); 1.35 (s, 3H, CH₃-C3); 1.17 (s, 3H, CH₃-C8); 1.15 (s, 3H, CH₃-C3); 1.14 (s, 3H, CH₃-C8).

^{13}C -NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

206.2 (C5); 122.9 (NCO); 75.6 (C3); 72.6 (C1); 57.7 (C7); 50.4 (C4); 49.7 (C6); 43.1 (C8); 30.0 (CH₃-C4); 23.4 (CH₃-C4); 20.9 (CH₃-C8); 20.1 (CH₃-C8).

Kopplungskonstanten:

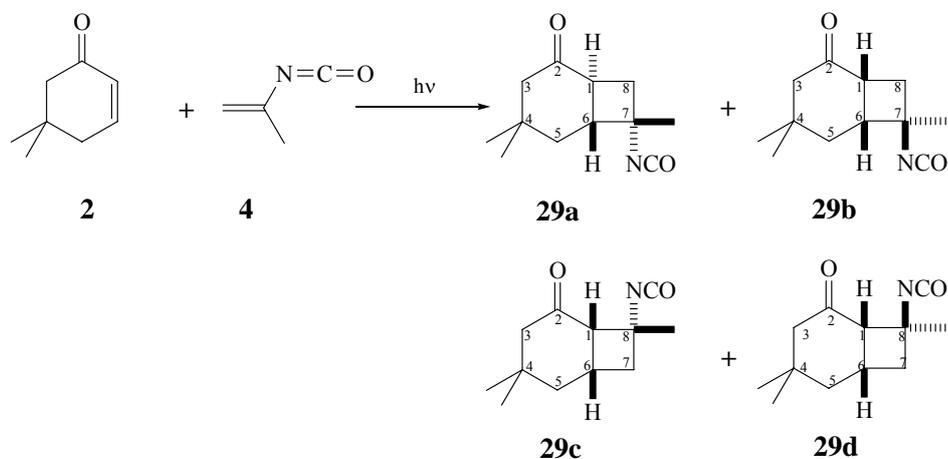
$^3J_{\text{H6,H7}} = 8.5$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 5.1$ Hz; $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 15.8$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

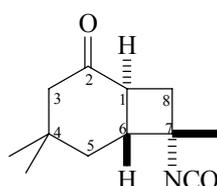
223 (M^+ , 0.3%); 139 (3%); 126 (21%); 111 (45%); 83 (19%); 71 (61%); **55** (100%); 41 (24%).

5.3.2 Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**) in Gegenwart ungesättigten Iso- cyanate.

5.3.2.1 Bestrahlung in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**)



- Ansatz: 22.2 mg (0.179 mmol) 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**),
0.294 g (3.54 mmol) 2-Propenylisocyanat (**4**), 1.8 mL Benzen.
- Bestrahlungszeit: 615 min. (Umsatz 89%).
- GC-Produktverteilung: 5 Produkte im Verhältnis 39 (A): 1 (B): 13 (C): 18 (D): 9 (E).
- Reinigung: Entfernen des Lösungsmittels sowie überschüssiges Isocyanat im Vakuum.
- Isolierung: Nicht möglich.
- Ausbeute: 35.9 mg (96% bezogen auf das Cyclohexenon)
Gelbes Öl.
- NMR-Produktverteilung: 4 Produkte im Verhältnis 6 (**29a**): 3 (**29c**): 2 (**29b**): 1 (**29d**).
- Charakterisierung:
- Produkt: (1 α ,6 β ,7 α)-4,4,7-Trimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-7-isocyanat (**29a**).
- Anteil im NMR-Spektrum: 50 %.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, Aceton- d_6) =

3.07 (dddd, 1H, $^3J_{H1,H6} = 13.2$ Hz, $^3J_{H1,H8a} = 10.8$ Hz, $^3J_{H1,H8b} = 6.0$ Hz, $^4J_{H1,H5eq} = 1.0$ Hz, H1); 2.43 (dd, 1H, $^2J_{H3eq,H3ax} = 13.3$ Hz, $^4J_{H3eq,H5eq} = 1.0$ Hz, H3eq); 2.30 (ddd, 1H, $^3J_{H1,H6} = 13.2$ Hz, $^3J_{H5ax,H6} = 11.5$ Hz, $^3J_{H5eq,H6} = 3.5$ Hz, H6); 2.14 (dd, 1H, $^3J_{H1,H8a} = 10.8$ Hz, $^2J_{H8a,H8b} = 10.7$ Hz, H8a); 1.95 (dd, 1H, $^2J_{H8a,H8b} = 10.7$ Hz, $^3J_{H1,H8b} = 6.0$ Hz, H8b); 1.83 (d, 1H, $^2J_{H3eq,H3ax} = 13.3$ Hz, H3ax); 1.73 (dd, 1H, $^2J_{H5ax,H5eq} = 12.3$ Hz, $^3J_{H5ax,H6} = 11.5$ Hz, H5ax); 1.57 (ddd, 1H, $^2J_{H5ax,H5eq} = 12.3$ Hz, $^3J_{H5eq,H6} = 3.5$ Hz, $^4J_{H3eq,H5eq} = 1.0$ Hz, $^4J_{H1,H5eq} = 1.0$ Hz, H5eq); 1.51 (s, 3H, CH_{3a}-C4); 1.00 (s, 3H, CH_{3b}-C4).

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, Aceton-d₆) =

204.2 (C2); 123.4 (N=C=O); 63.1 (C7), 54.8 (C3); 47.7 (C1); 38.6 (C6); 38.6 (C4); 38.4 (C5); 37.2 (C8); 31.9 (CH_{3a}-C4); 28.0 (CH_{3b}-C4); 27.5 (CH₃-C7).

¹H-NMR: δ [ppm] (400 MHz, C₆D₆) =

2.46 (dddd, 1H, $^3J_{H1,H6} = 13.2$ Hz, $^3J_{H1,H8a} = 10.8$ Hz, $^3J_{H1,H8b} = 6.0$ Hz, $^4J_{H1,H5eq} = 1.0$ Hz, H1); 1.86 (dd, 1H, $^3J_{H1,H8a} = 10.8$ Hz, $^2J_{H8a,H8b} = 10.7$ Hz, H8a); 1.79-1.76 (m, 2H, H3); 1.78 (ddd, 1H, $^3J_{H1,H6} = 13.2$ Hz, $^3J_{H5ax,H6} = 11.5$ Hz, $^3J_{H5eq,H6} = 3.5$ Hz, H6); 1.59 (dd, 1H, $^2J_{H8a,H8b} = 10.7$ Hz, $^3J_{H1,H8b} = 6.0$ Hz, H8b); 1.27 (dd, 1H, $^2J_{H5ax,H5eq} = 12.3$ Hz, $^3J_{H5ax,H6} = 11.5$ Hz, H5ax); 0.97 (ddd, 1H, $^2J_{H5ax,H5eq} = 12.3$ Hz, $^3J_{H5eq,H6} = 3.5$ Hz, $^4J_{H3eq,H5eq} = 1.0$ Hz, $^4J_{H1,H5eq} = 1.0$ Hz, H5eq); 0.98 (s, 3H, CH₃-C7); 0.73 (s, 6H, 2x CH₃-C4).

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, C₆D₆) =

204.0 (C2); 123.9 (N=C=O); 63.1 (C7); 54.5 (C3); 53.6 (C6); 47.6 (C1); 39.2 (C5); 38.6 (C4); 37.5 (C8); 32.1 (CH_{3a}-C4), 27.9 (CH_{3b}-C4); 27.4 (CH₃-C7).

¹H-NMR: δ [ppm] (400 MHz, CDCl₃) =

2.99 (dddd, 1H, $^3J_{H1,H6} = 13.2$ Hz, $^3J_{H1,H8a} = 10.8$ Hz, $^3J_{H1,H8b} = 6.0$ Hz, $^4J_{H1,H5eq} = 1.0$ Hz, H1); 2.30 (d, 1H, $^3J_{H3eq,H3ax} = 13.6$ Hz, H3eq); 2.18 (dd, 1H, $^3J_{H1,H6} = 13.2$ Hz, $^3J_{H5ax,H6} = 11.5$ Hz, $^3J_{H6,H8a} = 3.2$ Hz, H6); 2.18 (dd, 1H, $^3J_{H1,H8a} = 10.8$ Hz, $^2J_{H8a,H8b} = 10.7$ Hz, H8a); 2.01 (dd, 1H, $^2J_{H8a,H8b} = 10.7$ Hz, $^3J_{H1,H8b} = 6.0$ Hz, H8b); 1.96 (d, 1H, $^3J_{H3eq,H3ax} = 13.6$, H3ax); 1.70 (dd, 1H, $^2J_{H5ax,H5eq} = 12.3$ Hz, $^3J_{H5ax,H6} = 11.5$ Hz, H5ax); 1.52 (d, 1H, $^2J_{H5ax,H5eq} = 12.3$ Hz, H5eq); 1.48 (s, 3H, CH₃-C7); 1.15 (s, 3H, CH_{3a}-C4); 1.03 (s, 3H, CH_{3b}-C4).

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

206.6 (C2); 123.3 (N=C=O); 63.4 (C7); 54.7 (C3); 54.2 (C6); 48.0 (C1); 40.8 (C4); 39.4 (C5); 37.5 (C8); 32.1 (CH_{3a}-C4), 28.3 (CH_{3b}-C4); 27.8 (CH₃-C7).

Kopplungskonstanten:

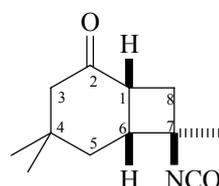
$^4J_{H1,H5eq} = 1.0$ Hz, $^4J_{H3eq,H5eq} = 1.0$ Hz, $^3J_{H1,H6} = 13.2$ Hz, $^3J_{H5ax,H6} = 11.5$ Hz, $^3J_{H1,H8a} = 10.8$ Hz, $^3J_{H1,H8b} = 6.0$ Hz, $^3J_{H5eq,H6} = 3.5$ Hz, $^2J_{H8a,H8b} = 10.7$ Hz, $^2J_{H5ax,H5eq} = 12.3$ Hz, $^2J_{H3eq,H3ax} = 13.3$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

207 (M^+ , 3%); 137 (19%); 125 (47%); 109 (23%); 83 (26%); **68** (100%); 55 (58%); 41 (41%).

Produkt: (1 α ,6 α ,7 α)-4,4,7-Trimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-7-isocyanat (**29b**).

Anteil im NMR-Spektrum: 17%



1H -NMR: δ [ppm] (400 MHz, Aceton- d_6) =

2.29 (dddd, 1H; $^3J_{H1,H6} = 11.9$ Hz, $^3J_{H1,H8eq} = 13.2$ Hz, $^3J_{H1,H8ax} = 3.5$ Hz, $^4J_{H1,H5eq} = 0.7$ Hz, H1).

^{13}C -NMR: δ [ppm] (100 MHz, Aceton- d_6) =

54.8 (C1).

Kopplungskonstanten:

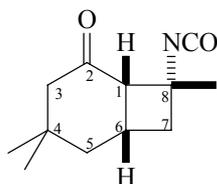
$^3J_{H1,H8eq} = 13.2$ Hz, $^3J_{H1,H6} = 11.9$ Hz, $^3J_{H1,H8ax} = 3.5$ Hz, $^4J_{H1,H5eq} = 0.7$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

207 (M^+ , 2%); 137 (9%); 125 (57%); 109 (14%); 83 (80%); 68 (79%); **55** (100%); 41 (84%).

Produkt: (1 α ,6 α ,8 β)-4,4,8-Trimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-8-isocyanat (**29c**).

Anteil im NMR-Spektrum: 25%



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, Aceton- d_6) =

2.96 (d, 1H; $^3J_{\text{H1,H6}} = 8.8$ Hz, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, Aceton- d_6) =

52.7 (s, C1)

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, C_6D_6) =

2.41 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 8.8$ Hz, H1); 2.25 (m, 1H, H3eq); 1.94 (m, 1H, H6); 1.79 (m, 1H, H7a); 1.43 (m, 1H, H5ax); 1.43 (m, 1H, H3ax); 1.35 (m, 1H, H5eq); 0.52 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, C_6D_6) =

208.2 (C2); 123.9 (N=C=O); 52.1 (C1); 46.6 (C3); 45.5 (C6); 41.6 (C7); 36.2 (C5); 32.6 (C8); 26.2 ($\text{CH}_3\text{-C8}$).

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

2.87 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 8.8$ Hz, H1), 2.63 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7a}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7b}} = 3.5$ Hz, H6); 2.46 (dd, 1H, $^2J_{\text{H7a,H7b}} = 12.9$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7a}} = 7.5$ Hz, H7a); 2.30 (d, 1H, $^2J_{\text{H3eq,H3ax}} = 13.6$ Hz, H3eq); 2.10 (d, 1H, $^2J_{\text{H3eq,H3ax}} = 13.6$ Hz, H3ax); 1.96 (d, 1H, $^2J_{\text{H7a,H7b}} = 12.9$ Hz, H7b); 1.88 (dd, 1H, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.0$ Hz, $^3J_{\text{H5ax,H7a}} = 9.0$ Hz, H5ax); 1.73 (d, 1H, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.0$ Hz, H5eq); 1.59 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$); 1.06 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{a-C4}$); 0.84 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{b-C4}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

210.7 (C2); 60.1 (C8); 54.5 (C3); 52.1 (C1); 45.0 (C6); 42.0 (C7); 41.8 (C5); 33.1 (C4); 31.5 ($\text{CH}_3\text{-C8}$), 31.3 ($\text{CH}_3\text{a-C4}$); 25.7 ($\text{CH}_3\text{b-C4}$).

Kopplungskonstanten:

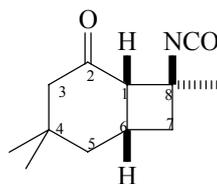
$^3J_{\text{H5ax,H7a}} = 9.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H1,H6}} = 8.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H6,H7a}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H6,H7b}} = 3.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H3eq,H3ax}} = 13.6 \text{ Hz}$,
 $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.0 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H7a,H7b}} = 12.9 \text{ Hz}$.

GC/MS (70 eV) (m/z):

207 (M+, 3%); 137 (9%); 125 (53%); 109 (14%); 83 (25%); **68** (100%); 55 (34%); 41 (23%).

Produkt: (1 α ,6 α ,8 α)-4,4,8-Trimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-8-isocyanat (**29d**).

Anteil im NMR: 10%



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, Aceton- d_6) =

3.12 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.2 \text{ Hz}$, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, Aceton- d_6) =

47.5 (s, C1).

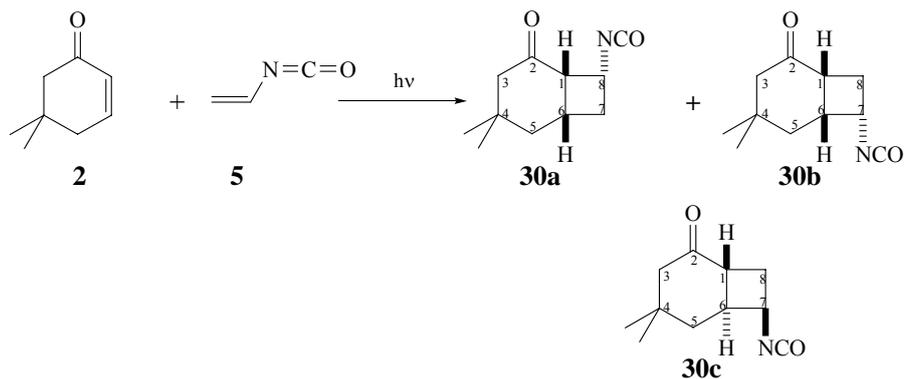
Kopplungskonstante:

$^3J_{\text{H1,H6}} = 9.2 \text{ Hz}$.

GC/MS (70 eV) (m/z):

207 (M+, 14%); 179 (22%); 137 (26%); 125 (60%); 109 (30%); 94 (23%); 83 (28%); **68** (100%);
 55 (78%); 41 (47%).

5.3.2.2 Bestrahlung in Gegenwart von Vinylisocyanat(5)



Ansatz: 119 mg (0.962 mmol) 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon,

1.3 g (16.0 mmol) Vinylisocyanat, 8.6 mL Benzen.

Bestrahlungszeit: 480 min (Umsatz 86%).

GC-Produktverteilung: 3 Produkte im Verhältnis 1 (A): 0.7 (B): 0.2 (C).

Reinigung: Entfernen des Lösungsmittels sowie überschüssiges Isocyanat im Vakuum.

Isolierung: Nicht möglich

Ausbeute: 123.1 mg (78% bezogen auf das Cyclohexenon).

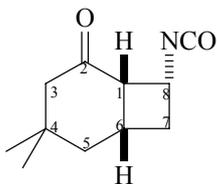
Gelbes Öl

NMR-Produktverteilung: 3 Produkte im Verhältnis 1 (A): 0.66 (C): 0.89 (B).

Charakterisierung:

Produkt: (1 α ,6 α ,8 β)-4,4-Dimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-8-isocyanat (**30a**)

Anteil im NMR-Spektrum: 39%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, C_6D_6) =

3.34 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H}7\text{b},\text{H}8} = 8.3$ Hz; $^3J_{\text{H}7\text{a},\text{H}8} = 8.3$ Hz; $^3J_{\text{H}1,\text{H}8} = 7.9$ Hz, H8); 2.45 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}1,\text{H}6} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H}1,\text{H}8} = 7.9$ Hz; H1); 1.88 (d, 1H, $^2J_{\text{H}3\text{ax},\text{H}3\text{eq}} = 16.0$ Hz, H3ax); 1.80 (m, 1H, $^3J_{\text{H}5\text{eq},\text{H}6} = 11.2$ Hz*, $^3J_{\text{H}1,\text{H}6} = 8.8$ Hz*, $^3J_{\text{H}5\text{ax},\text{H}6} = 5.6$ Hz*, H6); 1.68 (d, 1H, $^2J_{\text{H}3\text{ax},\text{H}3\text{eq}} = 16.0$ Hz, H3eq);

1.57 (dd, 1H, $^2J_{H7a,H7b} = 11.2$ Hz, $^3J_{H7a,H8} = 8.3$ Hz, H7a); 1.35 (dd, 1H, $^2J_{H7a,H7b} = 11.2$ Hz, $^3J_{H7b,H8} = 8.3$ Hz, H7b); 1.08 (dd, 1H, $^3J_{H5ax,H5eq} = 7.9$ Hz, $^3J_{H5ax,H6} = 5.6$ Hz, H5ax); 0.64 (dd, 1H, $^3J_{H5eq,H6} = 11.2$ Hz, $^3J_{H5ax,H5eq} = 7.9$ Hz, H5eq); 0.63 (s, 3H, CH_{3a}-C4); 0.44 (s, 3H, CH_{3b}-C4).

^{13}C -NMR: δ [ppm] (100 MHz, C₆D₆) =

207.4 (C2); 123.8 (NCO); 53.1 (C1); 52.6 (C3); 49.3 (C8); 47.7 (C6); 40.0 (C5); 35.0 (C7); 34.2 (C4); 31.2 (CH_{3a}-C4); 24.6 (CH_{3b}-C4).

Kopplungskonstante:

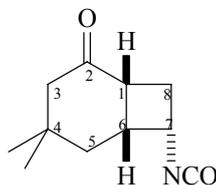
$^3J_{H5eq,H6} = 11.2$ Hz; $^3J_{H1,H6} = 8.8$ Hz; $^3J_{H7b,H8} = 8.3$ Hz; $^3J_{H7a,H8} = 8.3$ Hz; $^3J_{H1,H8} = 7.9$ Hz; $^3J_{H5ax,H5eq} = 7.9$ Hz; $^3J_{H5ax,H6} = 5.6$ Hz; $^2J_{H3ax,H3eq} = 16.0$ Hz; $^2J_{H7a,H7b} = 11.2$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

193 (M⁺, 26%); 137 (14%); 123 (22%); 109 (24%); 95 (34%); 82 (26%); **68** (100%); 55 (58%); 41 (28%).

Produkt: (1 α , 6 α , 7 β)-4,4-Dimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-7-isocyanat (**30b**)

Anteil im NMR-Spektrum: 35%.



^1H -NMR: δ [ppm] (500 MHz, C₆D₆) =

3.03 (ddd, 1H, $^3J_{H7,H8a} = 7.0$ Hz, $^3J_{H6,H7} = 6.4$ Hz, $^3J_{H7,H8b} = 6.8$ Hz, H7); 2.36 (ddd, 1H, $^3J_{H1,H8a} = 4.3$ Hz, $^2J_{H8a,H8b} = 12.3$ Hz, $^3J_{H7,H8a} = 7.0$ Hz, H8a); 2.28 (ddd, 1H, $^3J_{H1,H8a} = 4.3$ Hz, $^3J_{H1,H6} = 9.8$ Hz, $^3J_{H1,H8b} = 10.3$ Hz, H1); 2.23 (dddd, 1H, $^3J_{H5ax,H6} = 7.2$ Hz, $^3J_{H5eq,H6} = 6.2$ Hz, $^3J_{H6,H7} = 6.4$ Hz, H6); 1.76 (d, 1H, $^2J_{H3ax,H3eq} = 15.5$ Hz, H3ax); 1.68 (d, 1H, $^2J_{H3ax,H3eq} = 15.5$ Hz, H3eq); 1.66 (ddd, 1H, $^3J_{H1,H8b} = 10.3$ Hz, $^2J_{H8ax,H8b} = 12.3$ Hz, $^3J_{H7,H8b} = 6.7$ Hz, H8b); 1.03 (dd, $^2J_{H5ax,H5eq} = 7.9$ Hz, $^3J_{H5ax,H6} = 7.2$ Hz, H5ax); 0.75 (dd, 1H, $^2J_{H5ax,H5eq} = 7.9$ Hz, $^3J_{H5eq,H6} = 6.7$ Hz, H5eq); 0.59 (s, 3H, CH_{3a}-C4); 0.52 (s, 3H, CH_{3b}-C4).

^{13}C -NMR: δ [ppm] (100 MHz, C₆D₆) =

209.9 (C2); 123.0 (NCO); 52.7 (C3); 52.6 (C7); 45.1 (C6); 38.3 (C1); 38.1 (C5); 35.2 (C4); 32.2 (C8); 29.8 (CH_{3a}-C4); 29.1 (CH_{3b}-C4).

Kopplungskonstante:

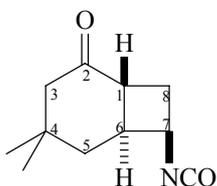
$^3J_{H1,H8b} = 10.3 \text{ Hz}$; $^3J_{H1,H6} = 9.8 \text{ Hz}$; $^3J_{H7,H8a} = 7.0 \text{ Hz}$; $^3J_{H5ax,H5eq} = 7.9 \text{ Hz}$; $^3J_{H5ax,H6} = 7.2 \text{ Hz}$;
 $^3J_{H7,H8b} = 6.8 \text{ Hz}$; $^3J_{H6,H7} = 6.4 \text{ Hz}$; $^3J_{H5eq,H6} = 6.2 \text{ Hz}$; $^3J_{H1,H8a} = 4.3 \text{ Hz}$; $^2J_{H3ax,H3eq} = 15.5 \text{ Hz}$;
 $^2J_{H8a,H8b} = 12.3 \text{ Hz}$.

GC/MS (70 eV) (m/z):

193 (M+, 5%); 136 (3%); 124 (30%); 96 (20%); 68 (100%); 55 (8%); 41 (12%).

Produkt: (1 α , 6 β , 7 α)-4,4-Dimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-7-isocyanat (**30c**)

Anteil im NMR-Spektrum: 26%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, C_6D_6) =

3.21 (dd, 1H, $^3J_{H7,H8a} = 5.1 \text{ Hz}$, $^3J_{H6,H7} = 5.4 \text{ Hz}$, H7); 2.56 (ddd, 1H, $^3J_{H1,H6} = 13.6 \text{ Hz}$, $^3J_{H1,H8b} = 6.6 \text{ Hz}$, $^3J_{H1,H8a} = 6.0 \text{ Hz}$, H1); 1.93 (ddd, 1H, $^2J_{H8a,H8b} = 11.3 \text{ Hz}$, $^3J_{H1,H8a} = 6.0 \text{ Hz}$, $^3J_{H7,H8a} = 5.1 \text{ Hz}$, H8a); 1.78 (m, 1H, H6); 1.70 (m, 2H, H3ax, H3eq); 1.33 (dd, $^2J_{H8a,H8b} = 11.3 \text{ Hz}$, $^3J_{H1,H8b} = 6.6 \text{ Hz}$, H8b); 1.24 (dd, 1H, $^2J_{H5ax,H6} = 12.6 \text{ Hz}$, $^2J_{H5ax,H5eq} = 12.3 \text{ Hz}$, H5ax); 0.84 (dd, 1H, $^2J_{H5ax,H5eq} = 12.3 \text{ Hz}$, $^3J_{H5ax,H6} = 2.9 \text{ Hz}$, H5eq); 0.69 (s, 3H, CH_{3a}-C4); 0.68 (s, 3H, CH_{3b}-C4).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, C_6D_6) =

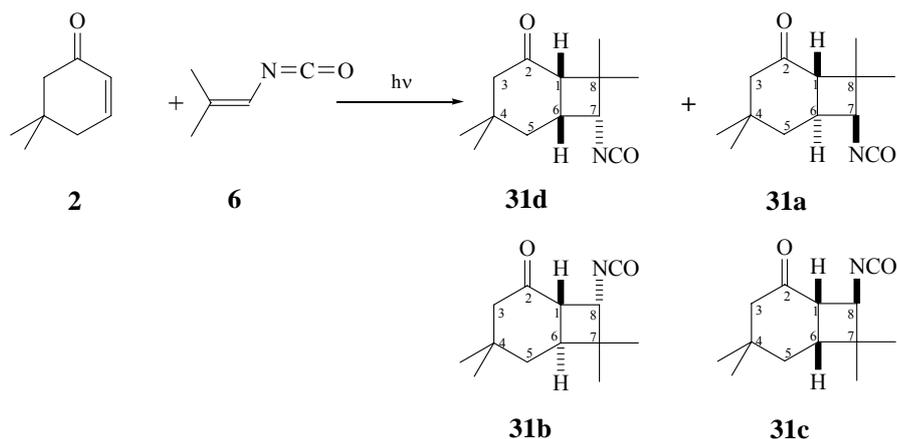
203.5 (C2); 123.2 (NCO); 53.9 (C3); 53.6 (C7); 49.7 (C1); 47.7 (C6); 41.4 (C4); 39.6 (C5); 32.2 (CH_{3a}-C4); 31.7 (C8); 27.6 (CH_{3b}-C4).

Kopplungskonstanten:

$^3J_{H1,H6} = 13.6 \text{ Hz}$; $^3J_{H5ax,H6} = 12.6 \text{ Hz}$; $^3J_{H6,H7} = 5.4 \text{ Hz}$; $^3J_{H1,H8b} = 6.6 \text{ Hz}$; $^3J_{H1,H8a} = 6.0 \text{ Hz}$;
 $^3J_{H7,H8a} = 5.1 \text{ Hz}$; $^3J_{H5eq,H6} = 2.9 \text{ Hz}$; $^2J_{H5ax,H5eq} = 12.3 \text{ Hz}$; $^2J_{H8a,H8b} = 11.3 \text{ Hz}$.

GC/MS (70 eV) (m/z):

193 (M+, 1%); 165 (1%); 124 (22%); 109 (6%); 96 (18%); **68** (100%); 55 (6%); 41 (11%).

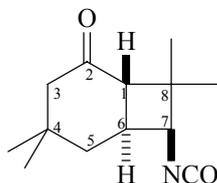
5.3.2.3 Bestrahlung in Gegenwart von 2-Methylpropen-1-isocyanat (**6**)

- Ansatz: 55.0 mg (0.443 mmol) 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**),
619 mg (6.37 mmol) 2-Methylpropen-1-isocyanat (**6**), 4.4 mL Benzen.
- Bestrahlungszeit: 630 min (100% Umsatz).
- GC-Produktverteilung: 4 Produkte im Verhältnis 8 (A): 9 (B): 11 (C): 11.5 (D).
- Reinigung: Entfernen des Lösungsmittels sowie überschüssigem Isocyanats im Vakuum.
- Isolierung: Nicht möglich
- Ausbeute: 95.7 mg (97%).
Gelbes Öl
- NMR-Produktverteilung: 4 Produkte im Verhältnis 0.5 (**31a**): 0.6 (**31b**): 0.9 (**31c**): 1 (**31d**).

Charakterisierung:

Produkt: (1 α , 6 β , 7 α)-4,4,8,8-Tetramethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-7-isocyanat (**31a**)

Anteil im NMR-Spektrum: 16%



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

3.77 (d, 1H; $^3J_{\text{H}_6, \text{H}_7} = 5.6$ Hz, H7); 2.71 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H}_1, \text{H}_6} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H}_6, \text{H}_7} = 5.6$ Hz, $^3J_{\text{H}_{5\text{ax}}, \text{H}_6} = 9.4$ Hz, H6); 2.63 (d, $^3J_{\text{H}_1, \text{H}_6} = 14.0$ Hz, H1); 2.18 (d, 1H, $^2J_{\text{H}_{3\text{ax}}, \text{H}_{3\text{eq}}} = 13.2$ Hz, H3ax); 1.91 (d, 1H, $^2J_{\text{H}_{3\text{ax}}, \text{H}_{3\text{eq}}} = 13.2$ Hz, H3eq); 1.72 (m, 1H, H5ax); 1.53 (m, 1H, H5eq); 1.34 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$); 1.13 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

206.5 (C2); 122.4 (NCO); 62.1 (C8); 56.8 (C1); 55.8 (C6); 55.0 (C3); 44.3 (C7); 39.4 (C4); 25.7 ($\text{CH}_3\text{-C8}$); 21.6 ($\text{CH}_3\text{-C8}$).

Kopplungskonstanten:

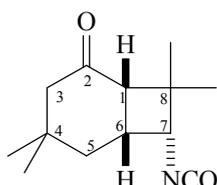
$^3J_{\text{H}_1, \text{H}_6} = 14.0$ Hz; $^3J_{\text{H}_6, \text{H}_7} = 5.6$ Hz; $^3J_{\text{H}_{5\text{ax}}, \text{H}_6} = 9.4$ Hz; $^2J_{\text{H}_{3\text{ax}}, \text{H}_{3\text{eq}}} = 13.2$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

221 (M^+ , 9%); 206 (5%); 193 (10%); 178 (12%); 164 (12%); 136 (10%); 123 (54%); 96 (60%); **83** (10%); 55 (40%); 41 (62%).

Produkt: (1 α , 6 α , 7 β)-4,4,8,8-Tetramethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-7-isocyanat (**31d**)

Anteil im NMR-Spektrum: 34%



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

3.43 (d, 1H; $^3J_{H6,H7} = 6.9$ Hz, H7); 2.76 (m, 1H, H6); 2.58 (d, $^3J_{H1,H6} = 10.3$ Hz, H1); 2.21 (m, 1H, H3ax); 2.69 (m, 1H, H3eq); 1.96 (m, 1H, H5ax); 1.47 (m, 1H, H5eq); 1.25 (s, 3H, CH₃-C8); 1.07 (s, 3H, CH₃-C8); 1.04 (s, 3H, CH₃-C4); 0.87 (s, 3H, CH₃-C4).

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

211.6 (C2); 122.2 (NCO); 63.6 (C7); 54.1 (C3); 48.5 (C1); 42.5 (C8); 39.9 (C5); 37.7 (C6); 33.6 (C4); 30.8 (CH₃-C4); 25.7 (CH₃-C8); 25.5 (CH₃-C4); 21.6 (CH₃-C8).

Kopplungskonstanten:

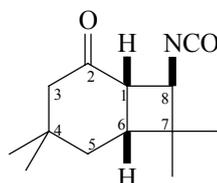
$^3J_{H1,H6} = 10.3$ Hz; $^3J_{H6,H7} = 6.9$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

221 (M⁺, 8%); 206 (2%); 164 (10%); 122 (10%); 110 (10%); **96** (100%); 79 (18%); 68 (16%); 55 (28%); 41 (66%).

Produkt: (1 α , 6 α , 8 α)-4,4,7,7-Tetramethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-8-isocyanat (**31c**)

Anteil im NMR-Spektrum: 31%.



¹H-NMR: δ [ppm] (500 MHz, CDCl₃) =

3.70 (d, 1H; $^3J_{H1,H8} = 9.5$ Hz, H8); 2.89 (dd, 1H, $^3J_{H1,H8} = 9.5$ Hz, $^3J_{H1,H6} = 8.8$ Hz, H1); 2.27 (d, $^3J_{H1,H6} = 8.8$ Hz, H6); 2.17 (m, 1H, H3ax); 2.05 (m, 1H, H3eq); 1.60 (m, 1H, H5ax); 1.49 (m, 1H, H5eq); 1.22 (s, 3H, CH₃-C7); 1.07 (s, 3H, CH₃-C7); 1.06 (s, 3H, CH₃-C4); 0.84 (s, 3H, CH₃-C4).

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

210.6 (C2); 122.7 (NCO); 57.5 (C8); 52.6 (C3); 48.7 (C1); 41.1 (C7); 38.4 (C6); 36.5 (C5); 34.0 (C4); 31.4 (CH₃-C4); 24.8 (CH₃-C4); 23.0 (CH₃-C8); 21.8 (CH₃-C8).

Kopplungskonstanten:

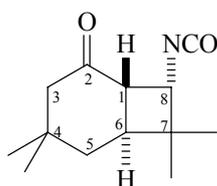
$^3J_{H1,H8} = 9.5$ Hz; $^3J_{H1,H6} = 8.8$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

221 (M^+ , 0.8%); 206 (1%); 193 (10%); 178 (4%); 123 (66%); 109 (12%); 98 (16%); **83** (100%); 68 (10%); 55 (22%); 41 (30%).

Produkt: (1 α , 6 β , 8 β)-4,4,7,7-Tetramethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-8-isocyanat (**31b**)

Anteil im NMR-Spektrum: 19%



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

3.73 (d, 1H; $^3J_{\text{H1,H8}} = 5.6$ Hz, H8); 2.82 (dd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 14.3^*$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8}} = 5.6$ Hz, H1); 2.53 (dd, $^3J_{\text{H1,H6}} = 14.3^*$ Hz, $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 4.4$ Hz, H6); 2.15 (m, 1H, H3ax); 1.96 (m, 1H, H3eq); 1.52 (m, 1H, H5ax); 1.16 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C7}$); 1.10 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C7}$).

*: Wert wurde aus dem HSQC entnommen

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

204.7 (C2); 123.2 (NCO); 59.5 (C8); 55.0 (C3); 48.9 (C1); 48.8 (C6); 39.7 (C5); 39.4 (C4); 38.9 (C7); 25.9 ($\text{CH}_3\text{-C7}$); 220.6 ($\text{CH}_3\text{-C7}$).

Kopplungskonstanten:

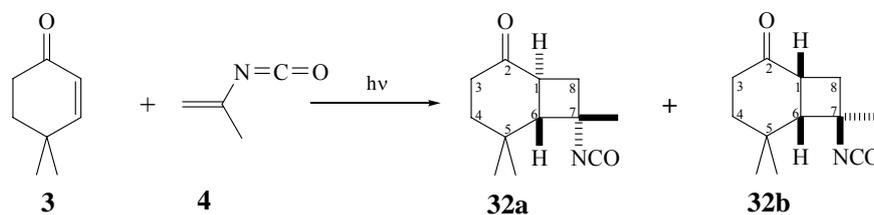
$^3J_{\text{H1,H6}} = 14.3^*$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8}} = 5.6$ Hz, $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 4.4$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

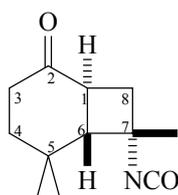
221 (M^+ , 8%); 206 (3.6%); 178 (12%); 163 (40%); 125 (58%); 110 (24%); 96 (46%); 83 (48%); 68 (72%); **55** (100%); 41 (94%).

5.3.3 Bestrahlung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**) in Gegenwart ungesättigten Iso- cyanate.

5.3.3.1 Bestrahlung in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**)



- Ansatz: 36.2 mg (0.292 mmol) 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**),
503 mg (6.06 mmol) 2-Methylpropen-1-isocyanat (**4**), 2.91 mL Ben-
zen.
- Bestrahlungszeit: 900 min (91% Umsatz).
- GC-Produktverteilung: fünf Produkte im Verhältnis 23 (A): 16 (B): 7 (C): 4 (D): 1 (E).
- Reinigung: Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigem
Isocyanats im Vakuum.
- Isolierung: Nicht möglich
- Ausbeute: 57.0 mg (94%)
Gelbes Öl
- NMR-Produktverteilung: zwei Produkte im Verhältnis: 1 (**32a**): 0.4 (**32b**).
- Charakterisierung:
- Produkt: (1 α ,6 β ,7 α)-5,5,7-Trimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-7-isocyanat (**32a**)
- Anteil im NMR-Spektrum: 71%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

3.33 (ddd, 1H; $^3J_{\text{H1,H6}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{H8ax,H1}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8eq}} = 6.6$ Hz, H1); 2.42-2.37 (m, 1H,
H3ax); 2.18 (dd, 1H, $^2J_{\text{H8ax,H8eq}} = 11.5$ Hz, $^3J_{\text{H8ax,H1}} = 9.7$ Hz, H8ax); 2.11 (dt, 1H, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} =$
14.5 Hz, $^3J_{\text{H3eq,H4a}} = 4.8$ Hz, $^3J_{\text{H3eq,H4b}} = 2.2$ Hz, H3eq); 2.02 (dd, 1H, $^2J_{\text{H8ax,H8eq}} = 11.5$ Hz,

$^3J_{H1,H8eq} = 6.6$ Hz, H8eq); 1.87 (d, 1H, $^3J_{H1,H6} = 14.2$ Hz, H6); 1.76-1.70 (m, 2H, H4ax, H4eq); 1.51 (s, 3H, CH₃-C7); 1.33 (s, 3H, CH₃-C5); 1.05 (s, 3H, CH₃-C5).

*: Wert wurde aus dem HSQC entnommen.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

209.2 (C2); 123.3 (NCO); 63.0 (C6); 45.9 (C4); 42.4 (C8); 42.2 (C1); 38.8 (C7); 38.0 (C3); 33.9 (C5); 29.2 (CH₃-C7); 27.5 (CH₃a-C5); 19.6 (CH₃b-C5).

Kopplungskonstanten:

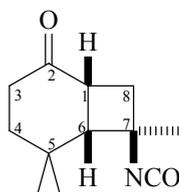
$^3J_{H1,H6} = 14.2$ Hz, $^3J_{H8ax,H1} = 9.7$ Hz; $^3J_{H1,H8eq} = 6.6$ Hz; $^3J_{H3eq,H4a} = 4.8$ Hz; $^3J_{H3eq,H4b} = 2.2$ Hz; $^2J_{H3ax,H3eq} = 14.5$ Hz; $^2J_{H8ax,H8eq} = 10.1$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

207 (M⁺, 7.3%); 192 (6.2%); 151 (30%); 125 (77%); 109 (34%); 96 (55%); 82 (50%); **67** (100%); 55 (66%); 41 (56%).

Produkt: (1 α ,6 α ,7 β)-5,5,7-Trimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-7-isocyanat (**32b**)

Anteil im NMR-Spektrum: 29%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl₃) =

2.78 (ddd, 1H; $^3J_{H1,H6} = 11.7$ Hz, $^3J_{H1,H8ax} = 7.2$ Hz, $^3J_{H1,H8eq} = 6.6$ Hz, H1); 2.42-2.37 (m, 2H, H3ax, H3eq); 2.32 (dd, 1H, $^2J_{H8ax,H8eq} = 11.5$ Hz, $^3J_{H8ax,H1} = 7.2$ Hz, H8ax); 2.19 (d, 1H, $^3J_{H1,H6} = 11.7$ Hz, H6); 2.03 (dd, 1H, $^2J_{H8ax,H8eq} = 11.5$ Hz, $^3J_{H1,H8eq} = 6.6$ Hz, H8eq); 1.76-1.70 (m, 2H, H4ax, H4eq); 1.51 (s, 3H, CH₃-C7); 1.24 (s, 3H, CH₃-C5); 1.11 (s, 3H, CH₃-C5).

*: Wert wurde aus dem HSQC entnommen.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

213.0 (C2); 122.4 (NCO); 65.4 (C6); 59.4 (C8); 45.9 (C4); 42.2 (C1); 39.2 (C7); 38.8 (C3); 33.9 (C5); 29.2 ($\text{CH}_3\text{-C7}$); 26.9 ($\text{CH}_3\text{a-C5}$); 20.1 ($\text{CH}_3\text{b-C5}$).

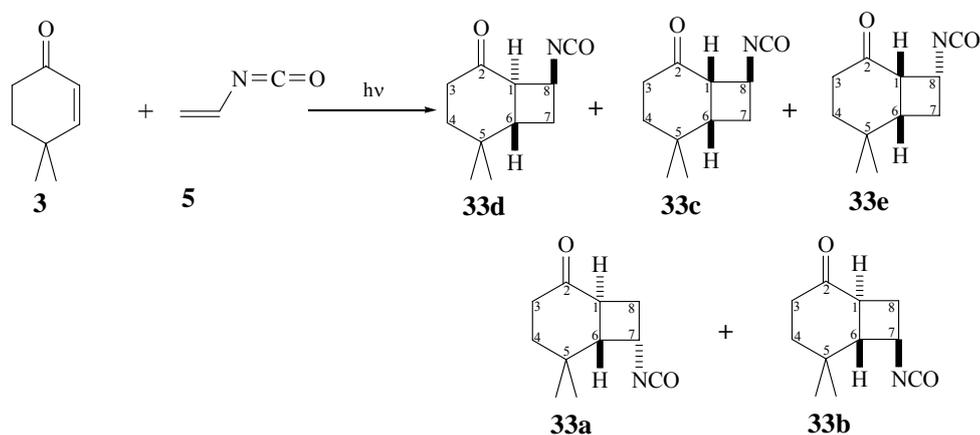
Kopplungskonstanten:

$^3J_{\text{H1,H6}} = 11.7 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{H1,H8ax}} = 7.2 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{H1,H8eq}} = 6.6 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{H8ax,H8eq}} = 11.5 \text{ Hz}$.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

207 (M^+ , 6.4%); 192 (7.7%); 151 (33%); 125 (76%); 109 (54%); 96 (75%); 82 (62%); 67 (49%); 55 (91%); **41** (100%).

5.3.3.2 Bestrahlung in Gegenwart von Vinylisocyanat



Ansatz: 65.3 mg (0.526 mmol) 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**),
924 mg (7.30 mmol) Vinylisocyanat (**5**), 5.25 mL Benzen.

Bestrahlungszeit: 345 min (91%).

GC-Produktverteilung: vier Produkte im Verhältnis 7 (A): 2 (B): 1.3 (C): 1 (D).

Reinigung: Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels sowie des überschüssigen Isocyanats im Vakuum.

Isolierung: Nicht möglich

Ausbeute: 97.3 mg (96%).

Gelbes Öl.

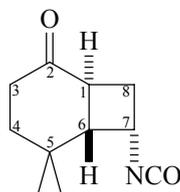
NMR-Produktverteilung: fünf Produkte im Verhältnis: 0.4 (**33a**): 0.9 (**33b**): 0.4 (**33c**): 1 (**33d**):

1.1 (33e).

Charakterisierung:

Produkt: (1 α ,6 β ,7 α)-5,5-Dimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-7-isocyanat (**33a**)

Anteil im NMR-Spektrum: 11%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

4.24 (dd, 1H; $^3J_{\text{H6,H7}} = 5.7$ Hz, $^3J_{\text{H7,H8ax}} = 5.7$ Hz, H7); 3.59 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8ax}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8eq}} = 6.0$ Hz, H1); 2.46 (m, 1H, H8ax); 2.42-2.37 (m, 2H, H3ax, H3eq); 2.10 (dd, $^3J_{\text{H1,H6}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7}} = 5.7$ Hz, H6); 1.91 (m, 1H, H8eq); 1.76-1.70 (m, 2H, H4ax, H4eq); 1.35 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$); 1.03 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

209.3 (C2); 122.7 (NCO); 57.3 (C6); 52.8 (C7); 45.5 (C4); 45.0 (C1); 37.4 (C3); 33.5 (C5); 33.3 (C8); 27.3 ($\text{CH}_3\text{a-C5}$); 20.0 ($\text{CH}_3\text{b-C5}$).

Kopplungskonstanten:

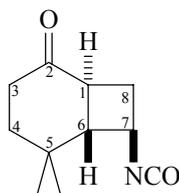
$^3J_{\text{H1,H6}} = 14.0$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8ax}} = 9.8$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8eq}} = 6.0$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7}} = 5.7$ Hz; $^3J_{\text{H7,H8ax}} = 5.7$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

193 (M^+ , 15.4%); 178 (14%); 137 (76%); 95 (84%); **82** (100%); 69 (48%); 55 (55%); 41 (72%).

Produkt: (1 α ,6 β ,7 β)-5,5-Dimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-7-isocyanat (**33b**)

Anteil im NMR-Spektrum: 24%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

4.22 (dd, 1H; $^3J_{\text{H7,H8a}} = 11$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7}} = 5.7$ Hz, H7); 2.95 (dd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H6,H8}} = 4.9$ Hz, H6); 2.74 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8b}} = 6.8$ Hz, H1); 2.38-2.31 (m, 2H, H3ax, H3eq); 2.05 (m, 1H, H8ax); 1.85 (m, 1H, H8eq); 1.76-1.70 (m, 2H, H4ax, H4eq).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

207.7 (C2); 124.5 (NCO); 51.5 (C1); 50.9 (C7); 48.3 (C6); 43.1 (C4); 37.7 (C3); 33.0 (C8); 32.5 (CH₃-C5); 27.2 (CH₃-C5).

Kopplungskonstanten:

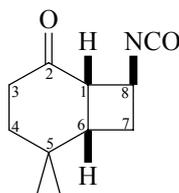
$^3J_{\text{H1,H6}} = 14.0$ Hz; $^3J_{\text{H7,H8a}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 10.7$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7}} = 5.6$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8b}} = 6.8$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7}} = 5.7$ Hz; $^3J_{\text{H7,H8ax}} = 5.7$ Hz; $^3J_{\text{H6,H8}} = 4.9$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

193 (M^+ , 9%); 178 (8%); 165 (11%); 137 (27%); 124 (33%); **96** (100%); 82 (74%); 69 (68%); 55 (38%); 41 (78%).

Produkt: (1 α ,6 α ,7 β)-5,5-Dimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-7-isocyanat (**33e**)

Anteil im NMR-Spektrum: 29%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

3.63 (ddd, 1H; $^3J_{\text{H1,H8}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H7eq,H8}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H7ax,H8}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{H6,H8}} = 1.5$ Hz, H8); 2.60 (dd, 1H, $^2J_{\text{H7ax,H7eq}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{H7ax,H8}} = 6.7$ Hz, H7ax); 2.53 (dt, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8}} = 8.8$ Hz, H1); 2.44 (m, 1H, H3ax); 2.08 (m, 1H, H3eq); 2.06 (dd, 1H, $^2J_{\text{H7ax,H7eq}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{H7eq,H8}} = 8.8$ Hz, H7eq); 2.03 (dd, 1H, $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 13.9$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.0$ Hz, H6); 1.85 (m, 1H, H8); 1.72 (m, 2H, H4ax, H4eq), 1,14 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$), 1.08 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

213.4 (C2); 122.2 (NCO); 64.4 (C6); 58.2 (C1); 47.2 (C8); 37.5 (C4); 37.5 (C3); 33.1 (C7); 32.5 (C5); 27.3 ($\text{CH}_3\text{a-C5}$); 19.5 ($\text{CH}_3\text{b-C5}$).

Kopplungskonstanten:

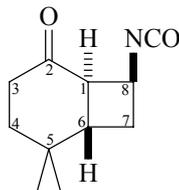
$^4J_{\text{H6,H8}} = 1.5$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 13.9$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.0$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8}} = 8.8$ Hz; $^3J_{\text{H7eq,H8}} = 8.8$ Hz; $^3J_{\text{H7ax,H8}} = 6.7$ Hz; $^2J_{\text{H7ax,H7eq}} = 11.0$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

193 (M^+ , 35%); 178 (19%); 165 (3%); 137 (99%); 124 (15%); 96 (87%); **82** (100%); 69 (54%); 55 (40%); 41 (57%).

Produkt: (1 α ,6 β ,8 β)-5,5-Dimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-8-isocyanat (**33d**)

Anteil im NMR-Spektrum: 26%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

3.87 (dt, 1H; $^3J_{\text{H7eq,H8}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H7ax,H8}} = 6.0$ Hz, H8); 2.93 (dd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 13.4$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8}} = 8.6$ Hz, H1); 2.34 (m, 1H, H7ax); 2.30-2.27 (m, 2H, H3ax, H3eq); 1.79 (m, 1H, H7eq); 1.77-1.72 (m, 2H, H4ax, H4eq); 1.66 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 13.4$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7ax}} = 6.6$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 4.5$ Hz, H6); 1.14 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$); 0.97 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$).

*: Wert wurde aus dem HSQC entnommen.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

206.4 (C2); 122.2 (NCO); 55.0 (C1); 47.9 (C6); 47.9 (C5); 45.3 (C8); 43.2 (C4); 38.0 (C3); 34.1 (C7); 27.3 ($\text{CH}_3\text{a-C5}$); 19.8 ($\text{CH}_3\text{b-C5}$).

Kopplungskonstanten:

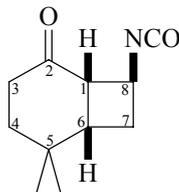
$^3J_{\text{H7eq,H8}} = 17.2$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 13.4$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8}} = 8.6$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7ax}} = 6.6$ Hz; $^3J_{\text{H7ax,H8}} = 6.0$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7eq}} = 4.5$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

193 (M^+ , 11.4%); 178 (12%); 137 (70%); 95 (81%); **82** (100%); 69 (67%); 55 (55%); 41 (82%).

Produkt: (1 α ,6 α ,8 α)-5,5-Dimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-8-isocyanat (**33c**)

Anteil im NMR-Spektrum: 10%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

4.02 (dt, 1H; $^3J_{\text{H}7_{\text{ax}},\text{H}8} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{H}7_{\text{eq}},\text{H}8} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{H}1,\text{H}8} = 8.5$ Hz, H8); 3.02 (dt, 1H, $^3J_{\text{H}1,\text{H}6} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H}1,\text{H}8} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{H}1,\text{H}7_{\text{ax}}} = 3.8$ Hz, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

211.2 (C2); 122.7 (NCO); 48.5 (C1); 45.3 (C8).

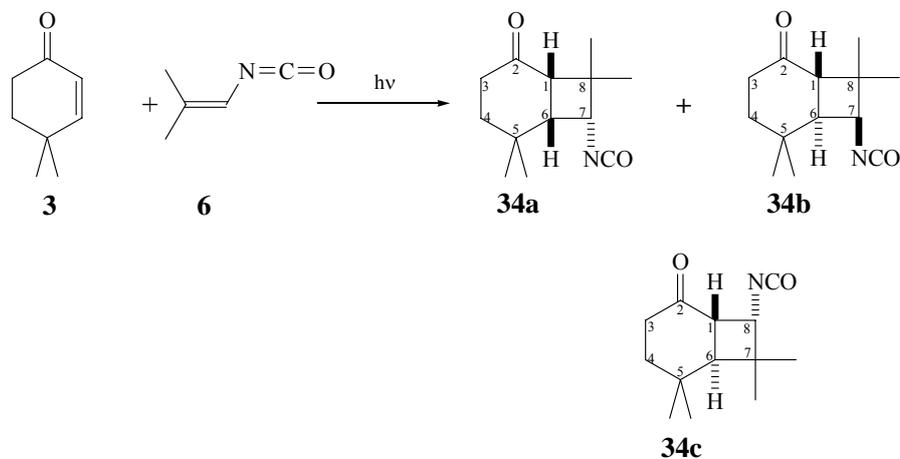
Kopplungskonstanten:

$^4J_{\text{H}1,\text{H}7_{\text{ax}}} = 3.8$ Hz; $^3J_{\text{H}7_{\text{ax}},\text{H}8} = 9.2$ Hz; $^3J_{\text{H}7_{\text{eq}},\text{H}8} = 9.2$ Hz; $^3J_{\text{H}1,\text{H}8} = 8.5$ Hz; $^3J_{\text{H}1,\text{H}6} = 8.5$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z) [EI/MS]:

193 (M^+ , 11%); 178 (9%); 165 (12%); 137 (30%); 124 (33%); **96** (100%); 82 (71%); 69 (63%); 55 (38%); 41 (66%).

5.3.3.3 Bestrahlung in Gegenwart von 2-Methylpropen-1-isocyanat(**6**)

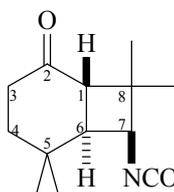


Ansatz: 107 mg (0.864 mmol) 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**),

900 mg (9.27 mmol) 2-Methylpropen-1-isocyanat (**6**), 8.6 mL Ben-

zen.

- Bestrahlungszeit: 1560 min (80% Umsatz).
- GC-Produktverteilung: sechs Produkte im Verhältnis: 0.3 (A): 1 (B): 0.1 (C): 0.2 (D): 0.2 (E): 0.3 (F).
- Reinigung: Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels sowie des überschüssigen Isocyanats im Vakuum.
- Isolierung: Nicht möglich
- Ausbeute: 173.6 mg (91%).
Gelbes Öl
- NMR-Produktverteilung: drei Produkte im Verhältnis: 1 (**34a**): 1.1 (**34b**): 0.7 (**33c**).
- Charakterisierung:
- Produkt: (1 α ,6 α ,7 β)-5,5,7-Tetramethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-7-isocyanat (**33b**)
- Anteil im NMR-Spektrum: 39%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, C_6D_6) =

2.95 (d, 1H; $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 8.8$ Hz, H7); 1.97 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 9.8^*$ Hz H1); 1.85 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 9.8^*$ Hz, $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 8.8^*$ Hz, H6); 1.88-1.67 (m, 2H, H3ax, H3eq); 1.20-1.06 (m, 2H, H4ax, H4eq); 0.95 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$); 0.86 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$); 0.67 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$); 0.51 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$).

*: Wert wurde aus dem HSQC entnommen.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, C_6D_6) =

208.2 (C2); 122.9 (NCO); 56.5 (C7); 50.2 (C6); 48.2 (C1); 44.1 (C4); 41.9 (C8); 31.6* (C5); 54.1 (C3); 27.1 ($\text{CH}_3\text{a-C5}$); 26.5 ($\text{CH}_3\text{b-C5}$); 25.0 ($\text{CH}_3\text{a-C8}$); 24.8 ($\text{CH}_3\text{b-C8}$).

Kopplungskonstanten:

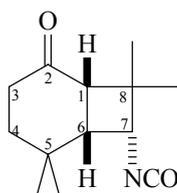
$^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 9.8$ Hz; $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 8.8$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

221 (M^+ , 16%); 193 (18%); 178 (7%); 138 (12%); 110 (73%); 97 (17%); **83** (100%); 55 (9%); 41 (12%).

Produkt: (1 α ,6 β ,7 α)-5,5,7-Tetramethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-7-isocyanat (**34a**)

Anteil im NMR-Spektrum: 35%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, C_6D_6) =

3.06 (d, 1H; $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 6.1$ Hz, H7); 2.50 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 14.5$ Hz H1); 1.86-1.70 (m, 2H, H3ax, H3eq); 1.79 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 14.5^*$ Hz, $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 6.1^*$ Hz, H6); 1.14-1.05 (m, 2H, H4ax, H4eq); 1.12 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$); 0.96 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$); 0.90 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$); 0.68 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$).

*: Wert wurde aus dem HSQC entnommen.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, C_6D_6) =

205.7 (C2); 122.9 (NCO); 61.2 (C7); 50.7 (C1); 49.7 (C6); 44.3 (C4); 43.6 (C8); 38.2 (C3); 32.3 (C5); 26.7 ($\text{CH}_3\text{a-C5}$); 23.5 ($\text{CH}_3\text{a-C8}$); 21.6 ($\text{CH}_3\text{b-C8}$); 19.9 ($\text{CH}_3\text{b-C5}$).

Kopplungskonstanten:

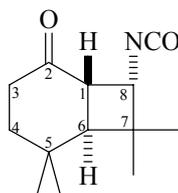
$^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 14.5$ Hz, $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 6.1$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

221 (M^+ , 6%); 193 (10%); 178 (4%); 138 (9%); 110 (69%); 97 (15%); **83** (100%); 55 (10%); 41 (6%).

Produkt: (1 α ,6 β ,8 β)-5,5,8-Tetramethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on-7-isocyanat (**34c**)

Anteil im NMR-Spektrum: 26%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, C_6D_6) =

2.68 (d, 1H; $^3J_{\text{H1,H8}} = 9.4$ Hz, H8); 1.86-1.70 (m, 2H, H3ax, H3eq); 1.76 (dd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8}} = 9.4$ Hz, H1); 1.57 (dd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 14.5^*$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7}} = 6.1^*$ Hz, H6); 1.14-1.05 (m, 2H, H4ax, H4eq); 1.23 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C7}$); 0.83 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C7}$); 0.70 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$); 0.55 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$).

*: Wert wurde aus dem HSQC entnommen.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, C_6D_6) =

204.3 (C2); 123.2 (NCO); 56.8 (C1); 56.5 (C8); 47.7 (C6); 45.3 (C7); 44.3 (C4); 38.2 (C3); 30.9 (C5); 27.2 ($\text{CH}_3\text{a-C5}$); 25.7 ($\text{CH}_3\text{a-C7}$); 19.6 ($\text{CH}_3\text{b-C5}$); 16.7 ($\text{CH}_3\text{b-C7}$).

Kopplungskonstanten:

$^3J_{\text{H1H6}} = 14.5$ Hz, $^3J_{\text{H1H8}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7}} = 6.1^*$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

221 (M^+ , 9%); 193 (4%); 178 (10%); 138 (3%); 110 (8%); **96** (100%); 83 (11%); 55 (47%); 41 (71%).

5.4 Umwandlung der Bestrahlungsprodukte in Amine



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Ausgangsgemische für die Umsetzung waren die Bestrahlungsprodukte aus den photochemischen Reaktionen der Dimethylcyclohexenone in Gegenwart von unterschiedlichen Isocyanaten.

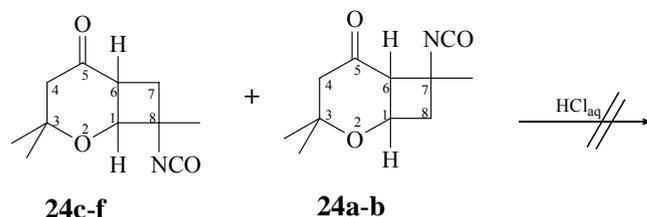
Nach der photochemischen Reaktion wurde das jeweils überschüssige Isocyanat durch Destillation im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Benzen bzw. Xylol aufgenommen und mit

konzentrierter Salzsäure versetzt. Anschließend wurden die Reaktionsgemische jeweils für mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt, bis keine CO₂-Entwicklung mehr zu beobachten war. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde dreimal mit 10%iger Salzsäure extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden unter Kühlung mit konzentrierter Natronlauge bis zu pH = 10 versetzt. Dann wurde sechsmal mit Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und danach über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte durch GC/MS-Analyse sowie NMR-spektroskopisch, da eine säulenchromatographische Trennung nicht möglich war.

Der Rückstand (benzenhaltige organische Phase, in der die Derivatisierung erfolgte) wurde säulenchromatographisch gereinigt.

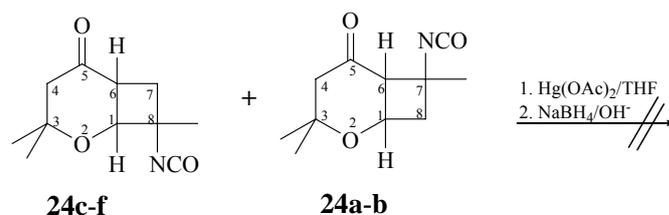
5.4.1 Umsetzung der Bestrahlungsprodukte aus den photochemischen Reaktionen von 2,2-Dimethyl-3,4-dihydro-4*H*-pyran (**1**)

Erster Versuch:



Bei dieser Umsetzung, die nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift durchgeführt wurde, konnte die Bildung von Aminen nicht beobachtet werden. Aus den NMR-Spektren konnte entnommen werden, dass die Bestrahlungsprodukte sich zersetzt hatten.

Zweiter Versuch:

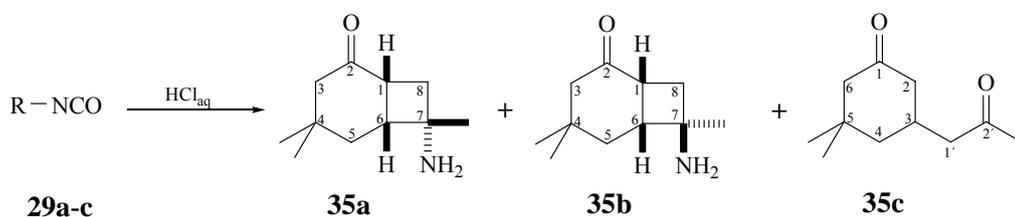


Da die allgemeine Arbeitsvorschrift hier zu keinem Ergebnis geführt hat, wurde nach einer anderen Möglichkeit gesucht, um zu den Aminen zu gelangen.

158.1 mg (0.7556 mmol) Rohprodukt aus der photochemischen Umsetzung wurden in 3 mL eines THF/H₂O-Gemischs gelöst. Unter Rühren wurden 242 mg (0.759 mmol) Hg(OAc)₂ gelöst in ebenfalls 3 mL eines THF/H₂O-Gemischs, langsam zugetropft. Nach 45 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurden 57.2 mg (1.51 mmol) Natriumborhydrid gelöst in einer 5%igen Natriumhydroxid-Lösung der Reaktionslösung zugetropft. Anschließend wurde sechsmal mit Diethylether extrahiert und die organische Phase über Kaliumhydroxid getrocknet. Auch bei dieser Methode konnte nur eine Zersetzung der Photoprodukte beobachtet werden.

5.4.2 Umsetzung der Bestrahlungsprodukte aus den photochemischen Reaktionen von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**2**)

5.4.2.1 Umsetzung aus der Bestrahlung in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**4**)



Ansatz: 315 mg (2.54 mmol) Rohgemisch (**29a-c**), 4.6 mL konz. HCl_{aq}, 8 mL Benzen.

Reinigung: Amine: Extraktion durch Petrolether/Ethylacetat (1:1); Diketon: Trocknung über Magnesiumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum.

Isolierung Amine: nicht möglich.

Diketon: Säulenchromatographisch.

Ausbeute: Amine: Rohgemisch: 182.3 mg (1.00 mmol) (30% bezogen auf 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon).

Diketon: 47.3 mg (10% bezogen auf 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon).

Amine: gelbes Öl

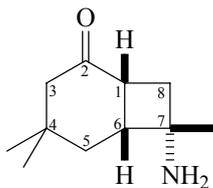
Diketon: farbloses Öl

NMR-Produktverteilung: Amine: zwei Produkte im Verhältnis: 1 (**35a**): 0.4 (**35b**).

Charakterisierung:

Produkt: (1 α , 6 α , 7 β)-7-Amino-4,4,7-trimethyl-2-oxobicyclo[4,2,0]octan (**35a**)

Anteil im NMR-Spektrum: 73%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

2.67 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8b}} = .8$ Hz, H1); 2.48 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{H6,H8a}} = 3.8$ Hz, H6); 2.28 (d, 1H, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 16.4$ Hz, H3ax); 2.23 (ddd, 1H, $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 10.8$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 9.2$ Hz, H8a); 2.10 (d, 1H, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 16.4$ Hz, H3eq); 1.96 (d, 1H, $^3J_{\text{H3eq,H3ax}} = 16.4$, H3eq); 2.05 (ddd, 1H, $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 10.8$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8b}} = 8.8$ Hz, H8b); 1.76 (bs, 2H, NH_2); 1.62 (dd, 1H, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 11.4$ Hz, $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 7.2$ Hz, H5ax); 1.52 (dd, 1H, $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 13.4$ Hz, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 11.4$ Hz, H5eq); 1.36 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C7}$); 1.09 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$); 0.87 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

213.8 (C2); 52.0 (C3); 51.4 (C7); 44.7 (C6); 39.6 (C8); 35.9 (C1); 35.2 (C5); 35.0 (C4); 31.3 ($\text{CH}_3\text{-C4}$), 28.0 ($\text{CH}_3\text{-C7}$); 25.1 ($\text{CH}_3\text{-C4}$).

Kopplungskonstanten:

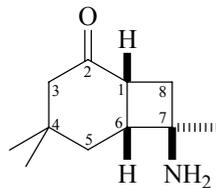
$^4J_{\text{H6,H8a}} = 3.8$ Hz, $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 13.4$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8a}} = 9.2$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 8.8$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8b}} = 8.8$ Hz; $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 7.2$ Hz; $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 16.4$ Hz; $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 11.4$ Hz; $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 10.8$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

182 (M^+ , 3%); 166 (12%); 138 (15%); 124 (52%); 121 (23%); 111 (10%); 70 (39%); **57** (100%); 42 (26%).

Produkt: (1 α , 6 α , 7 α)-7-Amino-4,4,7-trimethyl-2-oxobicyclo[4,2,0]octan (**35b**)

Anteil im NMR-Spektrum: 27%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

3.03 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8b}} = 8.8$ Hz, H1); 2.53 (dddd, 1H, $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 11.4$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.2$ Hz, $^4J_{\text{H6,H8b}} = 2.2$ Hz, H6); 2.34 (d, 1H, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 16.4$ Hz, H3ax); 2.20 (dd, 1H, $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 8.8$ Hz, H8a); 2.18 (d, 1H, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 16.4$ Hz, H3eq); 2.07 (ddd, 1H, $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8b}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H6,H8b}} = 2.2$ Hz, H8b); 1.76 (s breit, 2H, NH_2); 1.64 (dd, 1H, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.3$ Hz, $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 9.1$ Hz, H5ax); 1.51 (dd, 1H, $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 11.4$ Hz, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.3$ Hz, H5eq); 1.14 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C7}$); 1.05 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$); 0.93 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

215.0 (C2); 54.3 (C7); 52.0 (C3); 45.4 (C6); 38.8 (C8); 35.9 (C5); 37.4 (C1); 34.3 (C4); 31.5 ($\text{CH}_3\text{-C4}$), 31.0 ($\text{CH}_3\text{-C7}$); 26.1 ($\text{CH}_3\text{-C4}$).

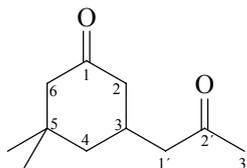
Kopplungskonstanten:

$^4J_{\text{H6,H8b}} = 2.2$ Hz; $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 9.1$ Hz; $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 11.4$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.2$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8a}} = 8.8$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8b}} = 8.8$ Hz; $^2J_{\text{H3eq,H3ax}} = 16.4$ Hz; $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.3$ Hz; $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 10.0$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

182 (M^+ , 0%); 166 (10%); 124 (35%); 111 (10%); 70 (43%); **57** (100%); 42 (27%).

Produkt: 5,5-Dimethyl-3-(2-oxopropyl)-cyclohexanon (**35c**)



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

2.46-2.43 (m, 3H, H3, H1'); 2.37 (dddd, 1H, $^2J_{\text{H2ax,H2eq}} = 13.3$ Hz, $^4J_{\text{H2eq,H4eq}} = 6.3$ Hz, $^4J_{\text{H2eq,H6eq}} = 4.2$ Hz, $^3J_{\text{H2eq,H3}} = 1.9$ Hz, H2eq); 2.16 (d, 1H, $^2J_{\text{H6ax,H6eq}} = 13.3$ Hz, H6ax); 2.14 (s, 3H, H3'); 2.10 (ddd, $^2J_{\text{H6ax,H6eq}} = 13.3$ Hz, $^4J_{\text{H2eq,H6eq}} = 6.3$ Hz, $^3J_{\text{H4eq,H6eq}} = 2.2$ Hz, H6eq); 1.92 (dd, 1H, $^2J_{\text{H2ax,H2eq}} = 13.3$ Hz, $^3J_{\text{H2ax,H3}} = 12.6$ Hz, H2ax); 1.63 (dddd, 1H, $^2J_{\text{H4eq,H4ax}} = 13.6$ Hz, $^3J_{\text{H3,H4eq}} = 5.9$ Hz, $^4J_{\text{H2eq,H4eq}} = 4.4$ Hz, $^4J_{\text{H4eq,H6eq}} = 2.2$ Hz, H4eq); 1.31 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 13.6$ Hz, H4ax); 1.06 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$); 0.92 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

210.7 (C1); 207.2 (C2'); 54.3 (C6); 50.4 (C1'); 46.6 (C2); 44.7 (C4); 35.0 (C5); 31.9 ($\text{CH}_3\text{-C5}$), 30.4 (C3'); 30.2 (C3); 25.6 ($\text{CH}_3\text{-C5}$).

Kopplungskonstanten:

$^2J_{\text{H4eq,H4ax}} = 13.6$ Hz; $^2J_{\text{H2ax,H2eq}} = 13.3$ Hz; $^2J_{\text{H6ax,H6eq}} = 13.3$ Hz; $^2J_{\text{H6ax,H6eq}} = 13.3$ Hz; $^3J_{\text{H2ax,H3}} = 12.6$ Hz; $^4J_{\text{H2eq,H4eq}} = 6.3$ Hz; $^3J_{\text{H3,H4eq}} = 5.9$ Hz; $^4J_{\text{H2eq,H6eq}} = 4.2$ Hz; $^3J_{\text{H4eq,H6eq}} = 2.2$ Hz; $^3J_{\text{H2eq,H3}} = 1.9$ Hz

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, C_6D_6) =

2.25 (dddd, 1H, $^2J_{\text{H2ax,H2eq}} = 13.3$ Hz, $^4J_{\text{H2eq,H4eq}} = 6.3$ Hz, $^4J_{\text{H2eq,H6eq}} = 4.2$ Hz, $^3J_{\text{H2eq,H3}} = 1.9$ Hz, H2eq), 2.20 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1',H3}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{H3,H4eq}} = 5.9$ Hz, $^3J_{\text{H2eq,H3}} = 1.9$ Hz, H3), 2.00 (ddd, 1H, $^2J_{\text{H6ax,H6eq}} = 13.3$ Hz, $^4J_{\text{H2eq,H6eq}} = 4.2$ Hz, $^4J_{\text{H4eq,H6eq}} = 2.2$ Hz, H6eq), 1.73 (d, 1H, $^2J_{\text{H6ax,H6eq}} = 13.3$ Hz, H6ax), 1.70 (dd, 2H, $^3J_{\text{H1',H3}} = 12.6$ Hz, $^2J_{\text{H1',H1'}} = 16.4$ Hz, H1'), 1.60 (s, 3H, H3'), 1.42 (dd, 1H, $^2J_{\text{H2ax,H2eq}} = 13.3$ Hz, $^3J_{\text{H2ax,H3}} = 12.6$ Hz, H2ax), 1.28 (dddd, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 13.6$ Hz, $^3J_{\text{H3,H4eq}} = 5.9$ Hz, $^3J_{\text{H2eq,H4eq}} = 4.4$ Hz, $^3J_{\text{H4eq,H6eq}} = 2.2$ Hz, H4eq), 1.31 (d, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 13.6$ Hz, H4ax), 0.73 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-C5}$), 0.72 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-C5}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, C_6D_6) =

208.6 (C1), 204.8 (C2'), 54.6 (C6), 50.4 (C1'), 47.0 (C2), 44.9 (C4), 35.0 (C5), 32.3 ($\text{CH}_3\text{a-C5}$), 30.7 (C3'), 30.1 (C3), 25.9 ($\text{CH}_3\text{b-C5}$).

* Wert wurde aus dem HMBC entnommen.

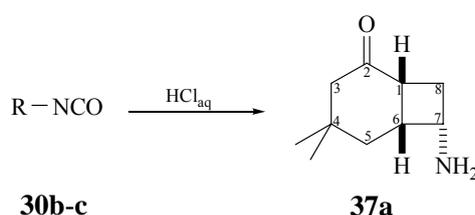
Kopplungskonstanten:

$^4J_{\text{H2eq,H6eq}} = 4.2 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{H4eq,H6eq}} = 2.2 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{H2eq,H4eq}} = 6.3 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{H2ax,H3}} = 12.6 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{H3,H4eq}} = 5.9 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{H2eq,H4eq}} = 4.4 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{H4eq,H6eq}} = 2.2 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{H2eq,H3}} = 1.9 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{H1',H3}} = 12.6 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{H1',H1'}} = 16.4 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 13.6 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{H2ax,H2eq}} = 13.3 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{H6ax,H6eq}} = 13.3 \text{ Hz}$.

GC/MS (70 eV) (m/z):

182 (M^+ , 32 %), 167 (46 %), 83 (23 %), 55 (32 %), **43** (100 %).

5.4.2.2 Umsetzung aus der Bestrahlung in Gegenwart von Vinylisocyanat (5)



Ansatz: 109 mg (0.566 mmol) Rohgemisch, 2 mL konz. HCl_{aq} , 5 mL Xylol.

Reinigung: Amine: Extraktion durch Petrolether/Ethylacetat-Gemisch (1:1).

Isolierung Amine: nicht möglich.

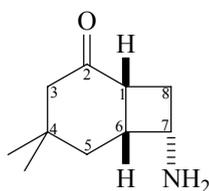
Ausbeute: Amine: Rohgemisch: 54.3 mg (0.325 mmol) (57%).

Amine: gelbes Öl.

NMR-Produktverteilung: ein Amin

Charakterisierung

Produkt: (1 α , 6 α , 7 β)-7-Amino-4,4Dimethyl-2-oxobicyclo[4,2,0]octan (**37a**)



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

3.39 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H7,H8eq}} = 12.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H6,H7}} = 6.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H7,H8ax}} = 6.8 \text{ Hz}$, H7); 3.02 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 10.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H1,H8ax}} = 5.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H1,H8eq}} = 4.3 \text{ Hz}$, H1); 2.89 (dddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 10.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H6,H7}} = 6.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 9.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 8.0 \text{ Hz}$, H6); 2.66 (ddd, 1H, $^2J_{\text{H8ax,H8eq}} = 16.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H7,H8ax}} = 6.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H1,H8ax}} = 5.0 \text{ Hz}$, H8ax); 2.34 (d, 1H, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 16.0 \text{ Hz}$, H3ax); 2.17 (m, 1H, H8eq);

2,09 (dd, 1H, $^2J_{H3ax,H3eq} = 16.0$ Hz, $^4J_{H3eq,H5eq} = 2.7$ Hz, H3eq); 1.83 (dd, 1H, $^2J_{H5ax,H5eq} = 13.3$ Hz, $^3J_{H5ax,H6} = 9.7$ Hz, H5ax); 1.58 (ddd, 1H, $^2J_{H5ax,H5eq} = 13.3$ Hz, $^3J_{H5eq,H6} = 8.0$ Hz, $^4J_{H3eq,H5eq} = 2.7$ Hz, H5eq); 1.11 (s, 3H, H_{3C}-C4), 0.86 (s, 3H, H_{3C}-C4).

^{13}C -NMR: δ [ppm] (100 MHz, C₆D₆) =

212.3 (C2), 52.1 (C7), 52.1 (C3), 43.3 (C6), 38.4 (C1), 34.3 (C5), 32.6 (C5), 30.9 (C8), 30.9 (CH_{3a}-C4), 24.5 (CH_{3b}-C4).

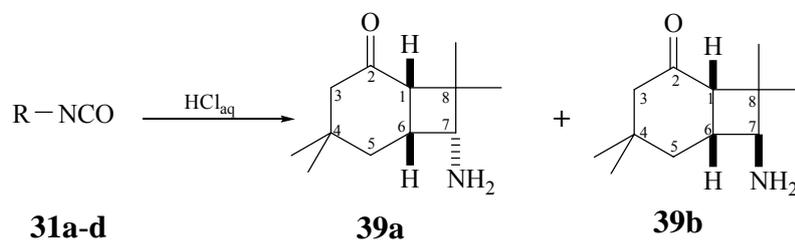
Kopplungskonstanten:

$^4J_{H3eq,H5eq} = 2.7$ Hz; $^3J_{H7,H8eq} = 12.6$ Hz; $^3J_{H1,H6} = 10.2$ Hz, $^3J_{H5ax,H6} = 9.7$ Hz, $^3J_{H5eq,H6} = 8.0$ Hz
 $^3J_{H6,H7} = 6.9$ Hz, $^3J_{H7,H8ax} = 6.8$ Hz; $^3J_{H1,H8ax} = 5.0$ Hz; $^3J_{H1,H8eq} = 4.3$ Hz; $^2J_{H8ax,H8eq} = 16.0$ Hz;
 $^2J_{H3ax,H3eq} = 16.0$ Hz; $^2J_{H5ax,H5eq} = 13.3$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

168 (M⁺, 21%), 153 (10%), **108** (100%), 93 (85%); 83 (11%); 67 (11%); 55 (14%), 41 (21%).

5.4.2.3 Umsetzung aus der Bestrahlung in Gegenwart von 2-Methylpropen-1-isocyanat (**6**)



Ansatz: 95.7 mg (0.432 mmol) Rohgemisch(**31a-d**), 2 mL konz. HCl_{aq}, 5 mL Xylol.

Reinigung: Amine: Extraktion durch Petrolether/Ethylacetat-Gemisch (1:1).

Isolierung Amine: nicht möglich.

Ausbeute: Amine: Rohgemisch: 43.2 mg (0.217 mmol) (51%).

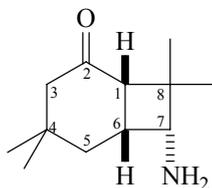
Amine: braunes Öl.

NMR-Produktverteilung: Zwei Amine im Verhältnis: 5(**39a**): 2 (**39b**).

Charakterisierung:

Produkt: (1 α , 6 β , 7 α)-7-Amino-4,4,8,8-tetramethyl-2-oxobicyclo[4,2,0]octan (**39a**)

Anteil im NMR-Spektrum 71%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

2.84 (d, 1H, $^3J_{\text{H6,H7}} = 6.5$ Hz, H7); 2.44 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 10.2$ Hz, H1); 2.36 (dddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7}} = 6.5$ Hz, $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 6.3$ Hz, H6); 2.16-2.11 (m, 2H, H3ax, H3eq); 1.90 (ddd, 1H, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{H3eq,H5ax}} = 2.1$ Hz, H5ax); 1.50 (dd, 1H, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 6.3$ Hz, H5eq); 1.11 (s, 3H; CH_3 -C8); 1.03 (s, 3H, CH_3 -C4); 1.01 (s, 3H, CH_3 -C8); 0.85 (s, 3H, CH_3 -C4).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

213.5 (C2); 63.8 (C7); 54.5 (C3); 48.5 (C1); 42.1 (C8); 40.2 (C5); 38.4 (C6); 33.8 (C4); 31.1 (CH_3 a-C5), 27.0 (CH_3 b-C5); 25.5 (CH_3 a-C8); 23.5 (CH_3 b-C8).

Kopplungskonstanten:

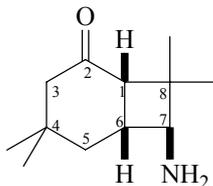
$^4J_{\text{H3eq,H5ax}} = 2.1$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 10.2$ Hz; $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 9.4$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7}} = 6.5$ Hz; $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 6.3$ Hz; $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.8$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

196 (M^+ , 16%); 181 (73%); 153 (26%); 136 (26%); 121 (66%); **110** (100%); 109 (71%); 95 (25%); 85 (62%); 70 (38%); 55 (45%); 41 (74%).

Produkt: (1 α , 6 α , 7 α)-7-Amino-4,4,8,8-tetramethyl-2-oxobicyclo[4,2,0]octan (**39b**)

Anteil im NMR-Spektrum: 28%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

3.35 (d, 1H, $^3J_{\text{H6,H7}} = 8.8$ Hz, H7); 2.86 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 4.7$ Hz, H6); 2.46 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 8.8$ Hz, H1); 2.18 (dd, 1H, $^4J_{\text{H3ax,H5eq}} = 2.5$ Hz, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 14.0$ Hz, H3ax); 1.97 (d, 1H, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 14.0$ Hz, H3eq); 1.64 (d, 1H, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.1$ Hz, H5ax); 1.56 (ddd, 1H, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.1$ Hz, $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 4.7$ Hz, $^4J_{\text{H3ax,H5eq}} = 2.5$ Hz, H5eq); 1.20 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-C8}$); 1.16 (s 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$); 1.01 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$); 0.95 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

212.6 (C2); 54.8 (C7); 54.8 (C3); 48.2 (C1); 46.3 (C8); 34.5 (C5); 32.6 (C4); 31.6 ($\text{CH}_3\text{-C8}$), 29.7 ($\text{CH}_3\text{-C8}$); 29.7 ($\text{CH}_3\text{-C5}$); 22.6 ($\text{CH}_3\text{-C5}$).

Kopplungskonstanten:

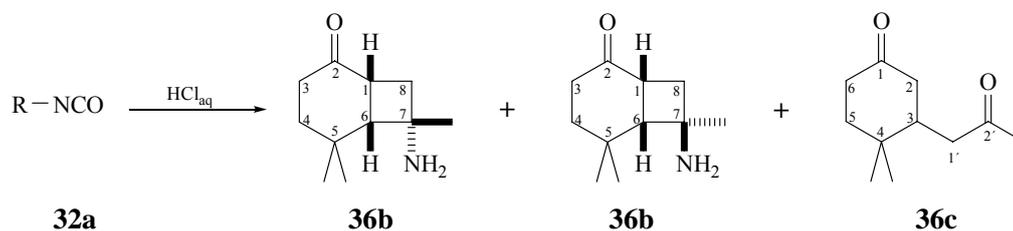
$^4J_{\text{H3ax,H5eq}} = 2.5$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 8.8$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7}} = 8.8$ Hz; $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 4.7$ Hz; $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 14.0$ Hz; $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.1$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

195(M^+ , 0%); 193 (16%); 178 (5%); 123 (65%); 109 (11%); 97 (33%); **83** (100%); 71 (19%); 56 (25%); 41 (20%).

5.4.3 Umsetzung der Bestrahlungsprodukte aus den photochemischen Reaktionen von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**4**)

5.4.3.1 Umsetzung der Bestrahlung in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (**3**)



Ansatz: 533 mg (2.57 mmol) 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon, 1.8 mL konz. HCl_{aq} , 10 mL Benzen.

Reinigung: Amine: Extraktion aus Petrolether.

Diketon: Trocknung über Magnesiumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum.

Isolierung: Amine: Umkristallisation durch Pentan

Diketon: Säulenchromatographisch, Eluent: EE/PE (10:3). R_f -Wert: 0.67.

Ausbeute: Amine: Rohgemisch: 175 mg (0.963 mmol) (22 % bezogen auf 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon).

Diketon: 39.0 mg (5% bezogen auf 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon).

Amine: Hauptprodukt: farblose Kristalle. Schmp: 81.7-91.0 °C.

Amine: Nebenprodukt: braunes Öl

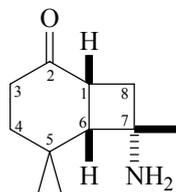
Diketon: gelbes Öl.

NMR-Produktverteilung: Amine: zwei Produkte im Verhältnis 1 (**36a**): 0.44 (**36b**).

Charakterisierung:

Produkt: (1 α , 6 α , 7 β)-7-Amino-5,5,7-trimethyl-2-bicyclo[4,2,0]octan-2-on (**36a**)

Anteil im NMR-Spektrum: 69%



¹H-NMR: δ [ppm] (400 MHz, CDCl₃) =

2.60 (ddd, 1H, ³ $J_{H1,H6}$ = 8.8 Hz, ³ $J_{H1,H8a}$ = 6.7 Hz, ³ $J_{H1,H8b}$ = 3.8 Hz, H1); 2.50 (dt, 1H, ² $J_{H4ax,H4eq}$ = 12.9 Hz, ³ $J_{H3eq,H4ax}$ = 5.3 Hz, H4ax); 2.32 (dt, 1H, ² $J_{H3ax,H3eq}$ = 14.5 Hz, ³ $J_{H3ax,H4eq}$ = 6.0 Hz, H3ax); 2.28 (m, 1H, H3eq); 2.13 (dd, 1H, ³ $J_{H1,H6}$ = 8.8 Hz, ³ $J_{H4eq,H6}$ = 2.0 Hz, H6); 1.89-1.88 (m, 2H, H8ax, H8eq); 1.44 (dddd, 1H, ² $J_{H4ax,H4eq}$ = 12.9 Hz, ³ $J_{H3eq,H4eq}$ = 8.2 Hz, ³ $J_{H3eq,H4ax}$ = 4.4 Hz, ⁴ $J_{H4eq,H6}$ = 2.0 Hz, H4eq); 1.52 (s breit, 2H, NH₂); 1.20 (s, 3H, CH₃-C7); 0.99 (s, 3H, CH₃-C5); 0.97 (s, 3H, CH₃-C5).

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

214.0 (C2); 58.2 (C7); 55.1 (C6); 38.8 (C1); 37.1 (C8); 36.0 (C3); 35.2 (C4); 31.9 (CH₃-C7), 30.1 (C5); 27.8 (CH₃-C5); 24.8 (CH₃-C5).

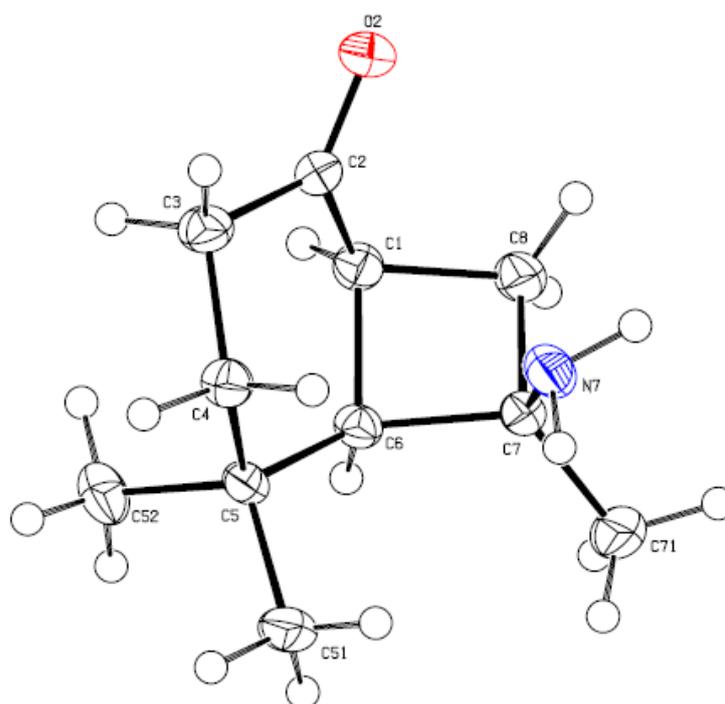
Kopplungskonstanten:

⁴ $J_{H4eq,H6}$ = 2.0; ³ $J_{H1,H6}$ = 8.8 Hz, ³ $J_{H3eq,H4eq}$ = 8.2 Hz; ³ $J_{H1,H8a}$ = 6.7 Hz; ³ $J_{H3ax,H4eq}$ = 6.0 Hz; ³ $J_{H3eq,H4ax}$ = 5.3 Hz; ³ $J_{H3eq,H4ax}$ = 4.4 Hz; ³ $J_{H1,H8b}$ = 3.8 Hz; Hz ² $J_{H3ax,H3eq}$ = 14.5 Hz; ² $J_{H4ax,H4eq}$ = 12.9 Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

181 (M⁺, 0%); 166 (0.3%); 146 (0.2%); 125 (1%); 110 (3%); 98 (15%); **57** (100%); 42 (26%).

Röntgenstrukturanalyse:



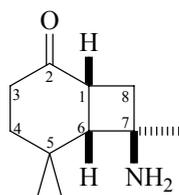
Kristalldaten und Strukturverfeinerung	Wert	Einheit
Summenformel	C ₁₁ H ₁₉ NO	-
Molmasse	181.27	g/mol
Kristallgröße	0.53 × 0.17 × 0.09	mm ³
Kristallsystem	monoclinic	-
Raumgruppe	C2/c	-
Moleküle/Elementarzelle-Z	2	-
Dichte (berechnet)-D _x	1.128	g/cm ³
Zelllänge	a = 6.7449 (7)	Å
	b = 8.1859 (8)	Å
	c = 10.9936 (11)	Å
Zellwinkel	α = 106.994 (3)	°
	β = 90.887 (3)	°
	γ = 111.756 (3)	°

Experimenteller Teil

Volumen (V)	533.87 (9)	Å ³
F(000)	200	
Messtemperatur (T)	153	K
Linearer Absorptionskoeffizient- μ (MolK α)	0.007	mm ⁻¹
Wellenlänge λ (MoK α)	0.71073	Å
Messbereich Θ_{\min} . bis Θ_{\max} .	2.0-27.5	°
Indexbereich	$h = -8 \rightarrow 8$	-
	$k = -10 \rightarrow 7$	-
	$l = -13 \rightarrow 14$	-
Anzahl gemessener Reflexe- Θ_{\max} .	6568	-
Anzahl unabhängiger Reflexe- N_{ref}	2377	
Anzahl Parameter- N_{par}	146	
R-Indizes [$I > 2.0$ sigma (I)]	$R[F_2 > 2\sigma(F_2)] = 0.047$ $\omega R(F_2) = 0.144$	
Gemessene Daten [$I > 2.0$ sigma (I)]	2050	
R (int)	0.033	
S	1.13	
Restelektronendichte (max. und min.)	-0.16 und 0.35	eÅ ⁻³

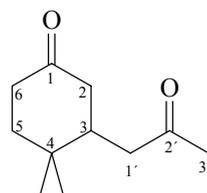
Produkt: (1 α , 6 α , 7 α)-7-Amino-5,5,7-trimethyl-2-bicyclo[4,2,0]octan-2-on (**36b**)

Anteil im NMR-Spektrum: 31%



Verbindung konnte NMR-spektroskopisch nicht charakterisiert werden.

GC/MS (70 eV) (m/z):

181 (M^+ , 0%); 166 (0.3%); 146 (0.3%); 125 (1%); 110 (4%); 98 (17%); **57** (100%); 42 (22%).Produkt: 4,4-Dimethyl-3-(2'-oxopropyl)-cyclohexanon (**36c**) $^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

2.60 (d, 1H, $^2J_{\text{H1}'a, \text{H1}'b} = 13.8$ Hz, H1'a), 2.43-2.32 (m, 2H, H6ax, H6eq); 2.37 (d, 1H, $^2J_{\text{H2ax}, \text{H2eq}} = 12.0$ Hz, $^3J_{\text{H2ax}, \text{H3}} = 1.8$ Hz, H2ax); 2.23 (d, 1H, $^3J_{\text{H2eq}, \text{H3}} = 11.0$ Hz, $^2J_{\text{H2ax}, \text{H3}} = 1.8$ Hz, H3); 2.18 (d, 1H, $^2J_{\text{H1}'a, \text{H1}'b} = 13.8$ Hz, H1'b); 2.13 (s, 3H, H3'); 1.98 (dd, 1H, $^2J_{\text{H2eq}, \text{H2ax}} = 12.0$ Hz, $^3J_{\text{H3}, \text{H2eq}} = 1.8$ Hz, H2eq); 1.75-1.63 (m, 2H, H5ax, H5eq); 1.03 (s, 3H, CH_3 -C4); 0.98 (s, 3H, CH_3 -C4).

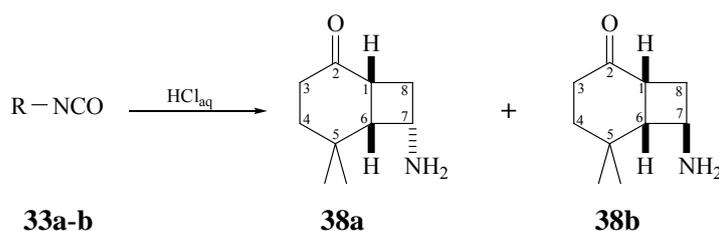
 $^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

210.6 (C1); 207.2 (C2'); 45.0 (C1'); 53.3 (C2); 41.4 (C3); 39.2 (C5); 38.1 (C6); 32.1 (C4); 30.6 (C3'); 28.2 (CH_3 -C5); 20.5 (CH_3 -C5).

Kopplungskonstanten:

 $^2J_{\text{H1}'a, \text{H1}'b} = 13.8$ Hz; $^2J_{\text{H2ax}, \text{H2eq}} = 12.0$ Hz; $^3J_{\text{H2eq}, \text{H3}} = 11.0$ Hz; $^2J_{\text{H2ax}, \text{H3}} = 1.8$ Hz

GC/MS (70 eV) (m/z):

182 (M^+ , 17%); 167 (5.4%); 125 (55%); 111 (32%); 83 (38%); 69 (33%); 55 (30%); **43** (100%).5.4.3.2 Umsetzung aus der Bestrahlung in Gegenwart von Vinylisocyanat (**5**)Ansatz: 84.3 mg (0.436 mmol) Rohgemisch (**33a-b**), 2 mL konz. HCl_{aq} , 5 mL

Xylol.

Reinigung: Amine: Extraktion durch Petrolether/Ethylacetat (1:1).

Isolierung: Amine: Nicht möglich.

Ausbeute: Amine: Rohgemisch: 40.0 mg (0.239 mmol) (55% bezogen auf Rohgemisch).

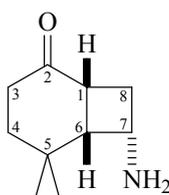
Amine: gelbes Öl

NMR-Produktverteilung: Amine: zwei Produkte im Verhältnis 1 (**38a**): 0.7 (**38b**).

Charakterisierung:

Produkt: (1 α , 6 α , 7 β)-7-Amino-4,4-dimethyl-2-bicyclo[4,2,0]octan-2-on (**38a**)

Anteil im NMR: 59%



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

3.27 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H6,H7}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H7,H8a}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{H7,H8b}} = 8.8$ Hz, H7); 2.65 (m, 1H, H1); 2.49 (m, 1H, H8a); 2.28 (m, 1H, H6); 1.86 (m, 1H, H8b); 1.11 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$); 1.02 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

58.2 (C6); 48.9 (C7); 38.0 (C1); 32.8 (C8); 30.4 ($\text{CH}_3\text{-C5}$); 29.7 ($\text{CH}_3\text{-C5}$).

Kopplungskonstanten:

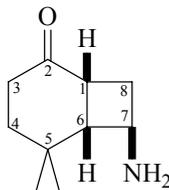
$^3J_{\text{H6,H7}} = 8.8$ Hz; $^3J_{\text{H7,H8a}} = 8.7$ Hz; $^3J_{\text{H7,H8b}} = 8.8$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

168 (M^+ , 17%); 153 (7%); 125 (3%); **108** (100%); 93 (75%); 82 (14%); 69 (63%); 55 (39%); 41 (52%).

Produkt B: (1 α , 6 α , 7 α)-7-Amino-4,4-dimethyl-2-bicyclo[4,2,0]octan-2-on (**38b**)

Anteil im NMR: 41%



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

3.44 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H6,H7}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{H7,H8}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{H7,H8}} = 7.9$ Hz, H7); 2.55 (m, 1H, H8a); 2.27 (m, 1H, H6); 1.21 (m, 1H, H8b).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

53.1 (C6); 48.7 (C7); 33.3 (C8).

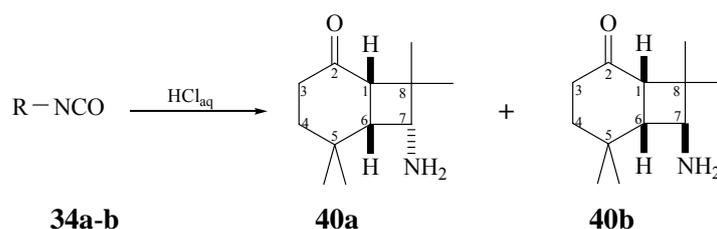
Kopplungskonstanten:

$^3J_{\text{H6,H7}} = 9.2$ Hz; $^3J_{\text{H7,H8}} = 9.2$ Hz; $^3J_{\text{H7,H8}} = 7.9$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

168 (M^+ , 41%); 153 (5%); 124 (23%); 108 (80%); 93 (50%); 81 (29%); **70** (100%); 55 (87%); 41 (90%).

5.4.3.3 Umsetzung aus der Bestrahlung in Gegenwart von 2-Methylpropen-1-isocyanat (**6**)



Ansatz: 204.1 mg (1.644 mmol) 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (**3**), 4 mL konz. HCl_{aq} , 16.45 mL Benzol.

Reinigung: Amine: Extraktion durch PE/DE (1:1).

Isolierung: Amine: nicht möglich.

Ausbeute: Amine: 117 mg (0.599 mmol) (37% bezogen auf 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon).

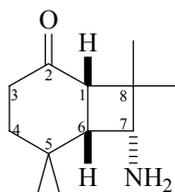
Amine: braunes Öl

NMR-Produktverteilung: Amine: zwei Produkte im Verhältnis 1(**40a**): 0.46 (**40b**).

Charakterisierung:

Produkt: (1 α , 6 α , 7 β)-7-Amino-5,5,8,8-tetramethyl-2-oxobicyclo[4,2,0]octan (**40a**)

Anteil im NMR-Spektrum 67%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

2.95 (d, 1H, $^3J_{\text{H6,H7}} = 9.5$ Hz, H7); 2.34 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.5$ Hz, H1); 2.29 (q, 2H, $^3J_{\text{H3,H4ax}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{H3,H4eq}} = 5.4$ Hz, H3ax, H3eq); 2.20 (dt, 1H, $^3J_{\text{H6,H7}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.5$ Hz, $^4J_{\text{H4eq,H6}} = 2.6$ Hz, H6); 1.91 (ddd, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{H3,H4ax}} = 9.7$ Hz, H4ax); 1.50 (dddd, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{H3,H4eq}} = 5.4$ Hz, $^4J_{\text{H4eq,H6}} = 2.6$ Hz, H4eq); 1.13 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-C8}$); 1.04 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$); 0.97 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$); 0.95 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

213.0 (C2); 56.7 (C7); 51.9 (C6); 49.2 (C1); 41.6 (C8); 36.7 (C3); 32.1 (C4); 29.7 (C5); 27.2 ($\text{CH}_3\text{-C5}$), 25.5 ($\text{CH}_3\text{-C5}$); 25.5 ($\text{CH}_3\text{-C8}$); 23.8 ($\text{CH}_3\text{-C8}$).

Kopplungskonstanten:

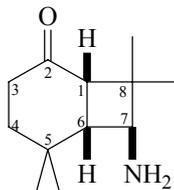
$^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 13.8$ Hz; $^3J_{\text{H3,H4ax}} = 9.7$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7}} = 9.5$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.5$ Hz; $^3J_{\text{H3,H4eq}} = 5.4$ Hz; $^4J_{\text{H4eq,H6}} = 2.6$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

195 (M^+ , 1%); 180 (0.3%); 124 (2%); 96 (3%); 84 (3%); 71 (75%); 67 (2%); 56 (30%); 41 (9%).

Produkt: (1 α , 6 α , 7 α)-7-Amino-5,5,8,8-tetramethyl-2-oxobicyclo[4,2,0]octan (**40b**)

Anteil im NMR-Spektrum: 31%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

3.37 (d, 1H, $^3J_{\text{H6,H7}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{H1,H7}} = 1.8$ Hz, H7); 2.48 (dt, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{H4eq,H6}} = 2.1$ Hz, H6); 2.41 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.2$ Hz, H1); 2.29 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H3,H4ax}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{H3,H4eq}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{H3,H4eq}} = 5.2$ Hz, $^3J_{\text{H3,H4ax}} = 4.4$ Hz, H3ax, H3eq); 1.91 (ddd, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 14.1$ Hz, $^3J_{\text{H3,H4ax}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{H3,H4ax}} = 4.4$ Hz, H4ax); 1.51 (dddd, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 14.1$ Hz, $^3J_{\text{H3,H4eq}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{H3,H4eq}} = 5.2$ Hz, $^4J_{\text{H4eq,H6}} = 2.1$ Hz, H4eq); 1.36 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-C8}$); 1.34 (s 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$); 1.08 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$); 1.02 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

212.8 (C2); 59.2 (C7); 51.1 (C6); 50.9 (C1); 38.0 (C8); 36.7 (C3); 32.1 (C4); 30.2 (C5); 32.1 ($\text{CH}_3\text{-C5}$), 32.1 ($\text{CH}_3\text{-C8}$); 26.7 ($\text{CH}_3\text{-C5}$); 26.2 ($\text{CH}_3\text{-C8}$).

Kopplungskonstanten:

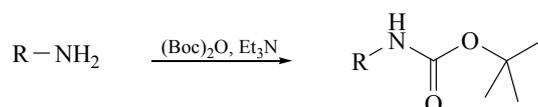
$^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 14.1$ Hz; $^3J_{\text{H3,H4ax}} = 9.7$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.2$ Hz; $^3J_{\text{H3,H4eq}} = 9.2$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7}} = 7.1$ Hz; $^3J_{\text{H3,H4eq}} = 5.2$ Hz; $^3J_{\text{H3,H4ax}} = 4.4$ Hz; $^4J_{\text{H4eq,H6}} = 2.1$ Hz; $^4J_{\text{H1,H7}} = 1.8$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

195 (M^+ , 12%); 180 (12%); 124 (8%); 96 (12%); **84** (100%); 55 (28%); 41 (58%).

5.5 Derivatisierung der Aminogruppe durch Di-*tert*-butyldicarbonat

Allgemeine Arbeitsvorschrift:



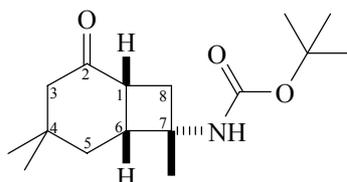
Die jeweilige Reaktion wurde in einer 1 M-Reaktionslösung durchgeführt. Dazu wurden die Amine in Dichlormethan gelöst, die Lösung mit Triethylamin versetzt und auf 0 °C gekühlt. Dann wurde Di-*tert*-Butyldicarbonat langsam dem Gemisch zugetropft und zunächst 30 Minuten

Hauptprodukt: farblose nadelförmige Kristalle.

Nebenprodukt: gelbes Öl.

Charakterisierung:

Produkt: (1 α ,6 α ,7 β)-7-[[tert-butoxyl]carbonyl]-amino}-4,4,7-trimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on
(**41a**)



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

4.63 (bs, 1H, NH); 2.80 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8b}} = 8.8$ Hz, H1); 2.63 (bs, 1H, H6); 2.27 (AB, d, 1H, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 16.1$ Hz, H3ax); 2.26 (m, 1H, H8a); 2.16 (m, 1H, H8b); 2.10 (AB, d, 1H, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 16.1$ Hz, H3eq); 1.71 (m, 1H, H5ax); 1.69 (m, 1H, H5eq); 1.55 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C7}$); 1.44 (s, 9H, $\text{Me}_3\text{-C}$); 1.07 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$); 0.85 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

213.1 (C2); 156.9 (C=O); 79.2 ($(\text{CH}_3)_3\text{-CO}$); 52.1 (C3); 51.5 (C7); 43.4 (C6); 37.5 (C1); 36.8 (C8); 34.8 (C4); 33.9 (C5); 31.4 ($\text{CH}_3\text{-C4}$), 28.3 ($(\text{CH}_3)_3\text{-C}$); 25.2 ($\text{CH}_3\text{-C4}$); 25.2 ($\text{CH}_3\text{-C7}$).

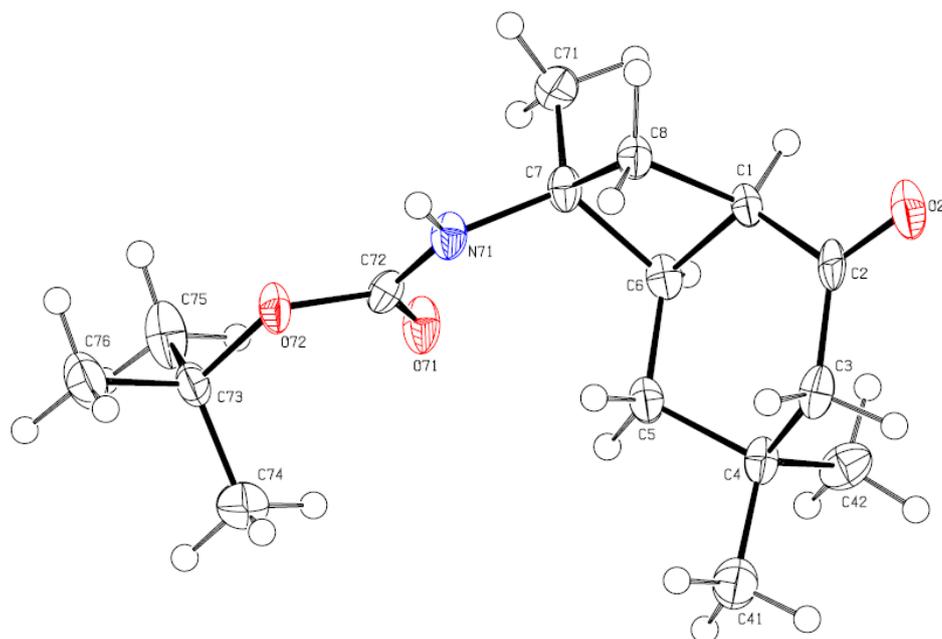
Kopplungskonstanten:

$^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 16.1$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 8.8$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8a}} = 8.8$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8b}} = 8.8$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

225 (M^+ , 0.1%); 211 (1%); 125 (13%); 101 (16%); 68 (13%); **57** (100%); 42 (24%).

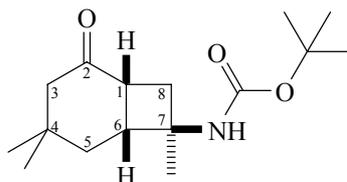
Röntgenstruktur:



Kristalldaten und Strukturverfeinerung	Wert	Einheit
Summenformel	$C_{16}H_{27}NO_3$	-
Molmasse	281.39	g/mol
Kristallgröße	$0.52 \times 0.17 \times 0.07$	mm ³
Kristallsystem	orthorhombic	-
Raumgruppe	P212121	-
Moleküle/Elementarzelle-Z	4	-
Dichte (berechnet)-D _x	1.124	g/cm ³
Zelllänge	$a = 6.1906 (14)$	Å
	$b = 11.117 (3)$	Å
	$c = 24.157 (5)$	Å
Zellwinkel	$\alpha = 90$	°
	$\beta = 90$	°
	$\gamma = 90$	°
Volumen (V)	1662.5 (7)	Å ³

F(000)	616	
Messtemperatur (T)	153	K
Linearer Absorptionskoeffizient- μ (MolK α)	0.08	mm ⁻¹
Wellenlänge λ (MoK α)	0.71073	Å
Messbereich Θ_{\min} . bis Θ_{\max} .	$\theta_{\max} = 25.0^\circ$, $\theta_{\min} = 1.7^\circ$	°
Indexbereich	$h = -7 \rightarrow 7$	-
	$k = -13 \rightarrow 13$	-
	$l = -28 \rightarrow 28$	-
Anzahl gemessener Reflexe- Θ_{\max} .	16232	-
Anzahl unabhängiger Reflexe- N_{ref}	1728	
Anzahl Parameter- N_{par}	217	
R-Indizes [$I > 2.0$ sigma (I)]	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.054$	
	$wR(F^2) = 0.123$	
Gemessene Daten [$I > 2.0$ sigma (I)]	1473	
R (int)	0.109	
S	0.99	
Restelektronendichte (max. und min.)	$\Delta\rho_{\min} = -0.32$ und $\Delta\rho_{\max} = 0.23$	eÅ ⁻³

Produkt: (1 α ,6 α ,7 α)-7-[(*tert*-Butoxyl)carbonyl]-amino}-4,4,7-trimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (**42b**)



¹H-NMR: δ [ppm] (400 MHz, CDCl₃) =

4.73 (s breit, 1H, NH); 3.03 (ddd, 1H, ³J_{H1,H6} = 8.9 Hz, ³J_{H1,H8a} = 8.9 Hz, ³J_{H1,H8b} = 8.9 Hz, H1); 2.93 (s breit, 1H, H6); 2.38 (m, 1H, H8a); 2.20 (m, 2H, H3ax, H3eq); 2.18 (m, 1H, H8b); 1.71

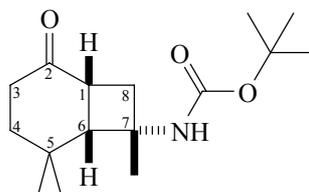
Farbloses Öl

NMR-Produktverteilung: Rohgemisch: 1 (**42a**): 0.33 (**42b**).Nach der Säulenfiltration: 1 (**42a**): 0.38 (**42b**).

Charakterisierung:

Produkt: (1 α ,6 α ,7 β)-7-[[*tert*-Butoxyl]carbonyl]-amino}-5,5,7-trimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (**42a**)

Anteil im NMR-Spektrum: 75%

 $^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

4.67 (bs, 1H, NH); 2.76 (dt, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8b}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 4.1$ Hz, H1); 2.65 (dd, 1H, $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 12.3$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 4.1$ Hz, H8a); 2.44 (AB, m, 1H, H3ax); 2.37 (AB, m, 1H, H3eq); 2.36 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.1$ Hz, H6); 2.12 (dd, 1H, $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 12.3$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8b}} = 9.1$ Hz, H8b); 1.69 (m, 2H, H4ax, H4eq); 1.47 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C7}$); 1.43 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$); 1.13 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$); 1.08 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$).

 $^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

213.9 (C2); 156.9 (C=O Boc); 79.3 ($(\text{CH}_3)_3\text{-CO}$); 58.3 (C7); 57.0 (C6); 40.1 (C1); 36.7 (C3); 36.8 (C8); 36.1 (C4); 31.2* (C5); 29.6 ($\text{CH}_3\text{-C5}$), 28.6 ($\text{Me}_3\text{-C}$); 28.5 ($\text{CH}_3\text{-C7}$); 26.4 ($\text{CH}_3\text{-C7}$).

Kopplungskonstanten:

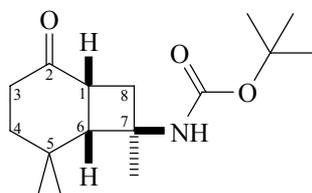
 $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 12.3$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.1$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8b}} = 9.1$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8a}} = 4.1$ Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

281 (M^+ , 0%); 225 (0.2%); 181 (0.3%); 166 (0.6%); 142 (2%); 125 (7%); 110 (2%); 98 (17%); 82 (4%); 67 (3%); **57** (100%); 41 (23%).

Produkt: (1 α ,6 α ,7 α)-7-[(*tert*-Butoxyl)carbonyl]-amino}-5,5,7-trimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (42b)

Anteil im NMR-Spektrum: 25%.



¹H-NMR: δ [ppm] (400 MHz, CDCl₃) =

4.56 (bs, 1H, NH); 2.73 (dt, 1H, ³*J*_{H1,H6} = 9.1 Hz, ³*J*_{H1,H8b} = 9.0 Hz, ³*J*_{H1,H8a} = 2.4 Hz, H1); 2.42 (dd, 1H, ²*J*_{H8a,H8b} = 12.1 Hz, ³*J*_{H1,H8a} = 2.4 Hz, H8a); 2.44 (AB, m, 1H, H3ax); 2.37 (AB, m, 1H, H3eq); 2.36 (d, 1H, ³*J*_{H1,H6} = 9.1 Hz, H6); 2.21 (dd, 1H, ²*J*_{H8a,H8b} = 12.1 Hz, ³*J*_{H1,H8b} = 9.0 Hz, H8b); 1.59 (m, 2H, H4ax, H4eq); 1.50 (s, 3H, CH₃-C7); 1.43 (s, 9H, (CH₃)₃-C); 1.09 (s, 3H, CH₃-C5); 1.08 (s, 3H, CH₃-C5).

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

213.0 (C2); 156.9 (C=O Boc); 79.3 ((CH₃)₃-CO); 62.7 (C7); 56.7 (C6); 39.4 (C1); 39.1 (C8); 36.7 (C3); 35.4 (C4); 30.7 (C5); 30.3 (CH₃-C7); 28.6 (CH₃-C5), 28.6 ((CH₃)₃-C); 25.6 (CH₃-C5).

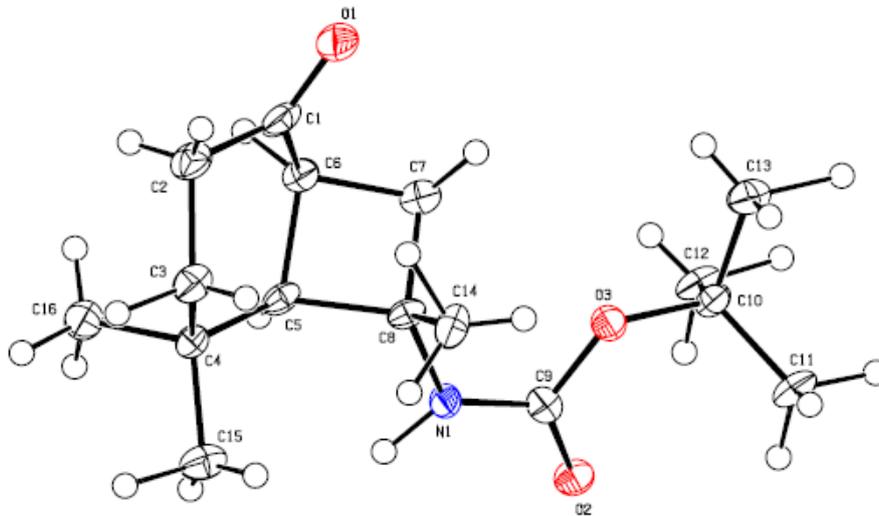
Kopplungskonstanten:

²*J*_{H8a,H8b} = 12.1 Hz; ³*J*_{H1,H6} = 9.1 Hz; ³*J*_{H1,H8b} = 9.0 Hz; ³*J*_{H1,H8a} = 2.4 Hz.

GC/MS (70 eV) (m/z):

281 (M⁺, 0%); 225 (0.2%); 181 (0.2%); 166 (0.5%); 142 (2%); 125 (6%); 110 (2%); 98 (19%); 82 (4%); 67 (5%); **57** (100%); 41 (32%).

Röntgenstruktur:



Kristalldaten und Strukturverfeinerung	Wert	Einheit
Summenformel	$C_{16}H_{27}NO_3$	-
Molmasse	281.39	g/mol
Kristallgröße	$0.43 \times 0.29 \times 0.19$	mm ³
Kristallsystem	monoclinic	-
Raumgruppe	$C2/c$	-
Moleküle/Elementarzelle-Z	8	-
Dichte (berechnet)- D_x	1.185	g/cm ³
Zelllänge	$a = 28.709 (12)$	Å
	$b = 5.912 (3)$	Å
	$c = 23.447 (10)$	Å
Zellwinkel	$\alpha = 90$	°
	$\beta = 127.576 (5)$	°
	$\gamma = 90$	°
Volumen (V)	3154 (2)	Å ³
F(000)	1232	

Messtemperatur (T)	100	K
Linearer Absorptionskoeffizient- μ (MolK α)	0.08	mm ⁻¹
Wellenlänge λ (MoK α)	0.71073	Å
Messbereich Θ_{\min} . bis Θ_{\max} .	$\theta_{\max} = 25.0, \theta_{\min} = 1.8$	°
Indexbereich	$h = -32 \rightarrow 34$	-
	$k = -7 \rightarrow 6$	-
	$l = -27 \rightarrow 18$	-
Anzahl gemessener Reflexe- Θ_{\max} .	7047	-
Anzahl unabhängiger Reflexe- N_{ref}	2721	
Anzahl Parameter- N_{par}	289	
R-Indizes [I > 2.0 sigma (I)]	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.067$	
	$wR(F^2) = 0.194$	
Gemessene Daten [I > 2.0 sigma (I)]	1351	
R (int)	0.107	
S	0.93	
Restelektronendichte (max. und min.)	$\Delta\rho_{\min} = -0.38$ und $\Delta\rho_{\max} = 0.28$	eÅ ⁻³

5.6 Derivatisierung der Aminogruppe durch Trifluoressigsäureanhydrid

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Unter Stickstoff-Atmosphäre wurde das jeweilige Rohgemisch der Amine in THF gelöst. Zu der Lösung wurde langsam Trifluoressigsäureanhydrid getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Trifluorsäureanhydrid im Vakuum abgebrochen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt.

Experimenteller Teil

(dd, 1H, $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 9.0$ Hz, H8a); 2.41 (dd, 1H, $^3J_{\text{H1,H8b}} = 9.1$ Hz, $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 9.1$ Hz, H8b); 2.26 (AB, d, 1H, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 16.6$ Hz, H3ax); 2.15 (d, 1H, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 16.6$ Hz, $^4J_{\text{H3eq,H5ax}} = 2.5$ Hz, H3eq); 1.72 (dd, 1H, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.7$ Hz, $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H3eq,H5ax}} = 2.5$ Hz, H5ax); 1.60 (dd, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.7$ Hz, $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 11.4$ Hz, H5eq); 1.65 (s, 3H, CH₃-C7); 1.07 (s, 3H, CH₃-C4); 0.86 (s, 3H, CH₃-C4).

^{13}C -NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

211.8 (C2); 53.1 (C7); 51.9 (C3); 43.6 (C6); 37.2 (C1); 36.5 (C8); 34.8 (C4); 33.8 (C5); 31.1 (CH₃-C4), 25.0 (CH₃-C4); 24.3 (CH₃-C7).

Kopplungskonstanten:

$^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 16.6$ Hz; $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.7$ Hz; $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 11.4$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8b}} = 9.1$ Hz; $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 9.1$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8a}} = 9.0$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 8.0$ Hz; $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 7.6$ Hz; $^4J_{\text{H6,H8a}} = 3.8$ Hz; $^4J_{\text{H3eq,H5ax}} = 2.5$ Hz.

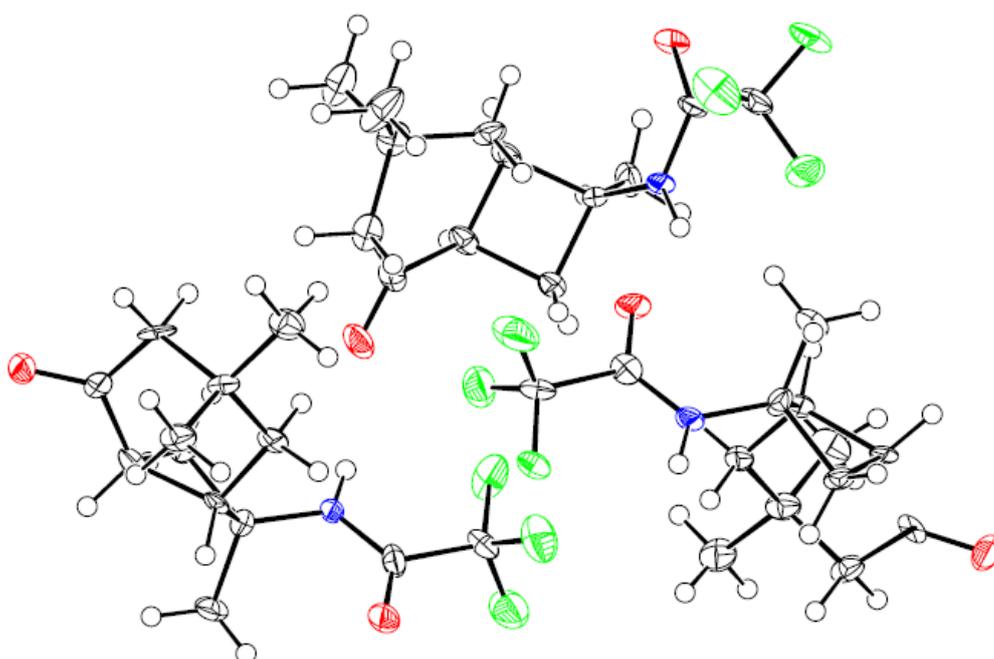
^{19}F -NMR: δ [ppm] (470 MHz, CDCl₃) =

-76.5 (CF₃).

GC/MS (70 eV) (m/z):

293 (M⁺, 0%); 277 (0.2%); 259 (0.3%); 220 (0.1%); 164 (33%); 153 (25%); **125** (100%); 108 (9%); 96 (3%); 79 (11%); 68 (24%); 55 (25%); 41 (29%).

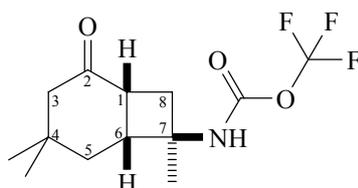
Röntgenstruktur:



Kristalldaten und Strukturverfeinerung	Wert	Einheit
Summenformel	$C_{13}H_{18}F_3NO_2$	-
Molmasse	277.28	g/mol
Kristallgröße	$0.26 \times 0.14 \times 0.05$	mm ³
Kristallsystem	triclinic	-
Raumgruppe	P-1	-
Moleküle/Elementarzelle-Z	6	-
Dichte (berechnet)-D _x	2019 (2)	g/cm ³
Zelllänge	$a = 9.812 (7)$	Å
	$b = 13.916 (10)$	Å
	$c = 16.502 (12)$	Å
Zellwinkel	$\alpha = 102.161 (13)$	°
	$\beta = 97.528 (13)$	°
	$\gamma = 109.989 (11)$	°
Volumen (V)	2019 (2)	Å ³
F(000)	876	
Messtemperatur (T)	100	K
Linearer Absorptionskoeffizient- μ (MoK α)	$\mu = 0.12$	mm ⁻¹
Wellenlänge (λ) (MoK α)	0.71073	Å
Messbereich Θ_{\min} . bis Θ_{\max} .	$\theta_{\max} = 25.0, \theta_{\min} = 2.3$	°
Indexbereich	$h = -11 \rightarrow 11$	-
	$k = -16 \rightarrow 16$	-
	$l = -18 \rightarrow 19$	-
Anzahl gemessener Reflexe- Θ_{\max} .	15506	-
Anzahl unabhängiger Reflexe-N _{ref}	7054	

Anzahl Parameter- N_{par}	523	
R-Indizes [$I > 2.0$ sigma (I)]	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.103$	
	$wR(F^2) = 0.277$	
Gemessene Daten [$I > 2.0$ sigma (I)]	3016	
R (int.)	0.120	
S	0.92	
Restelektronendichte (max. und min.)	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.41$ und $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.88$	$e\text{\AA}^{-3}$

Produkt: (1 α ,6 α ,7 α)-7-[[Trifluormethoxyl]carbonyl]-amino}-4,4,7-trimethylbicyclo-[4.2.0]octan-2-on (**43b**)



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

6.43 (bd, 1H, NH); 3.08 (dddd, 1H, $^3J_{\text{H6,H5eq}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{H6,H5ax}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{H6,H8a}} = 2.5$ Hz, H6); 3.03 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8b}} = 6.6$ Hz, H1); 2.49 (ddd, 1H, $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 12.4$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 9.5$ Hz, $^4J_{\text{H6,H8a}} = 2.5$ Hz, H8a); 2.37 (dd, 1H, $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 12.4$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8b}} = 6.6$ Hz, H8b); 2.19 (AB, m, 2H, H3ax, H3eq); 1.79 (dd, 1H, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H3,H5ax}} = 1.9$ Hz, H5ax); 1.54 (dd, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 10.4$ Hz, H5eq); 1.34 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C7}$); 1.08 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$); 0.95 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

213.3 (C2); 56.8 (C7); 52.6 (C3); 42.6 (C6); 37.7 (C1); 35.3 (C8); 35.3 (C4); 34.0 (C5); 31.6 ($\text{CH}_3\text{-C4}$), 27.0 ($\text{CH}_3\text{-C4}$); 21.6 ($\text{CH}_3\text{-C7}$).

Kopplungskonstanten:

$^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 13.8$ Hz; $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 12.4$ Hz; $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 10.4$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8a}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 7.0$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8b}} = 6.6$ Hz; $^4J_{\text{H6,H8a}} = 2.5$ Hz; $^4J_{\text{H3,H5ax}} = 1.9$ Hz.

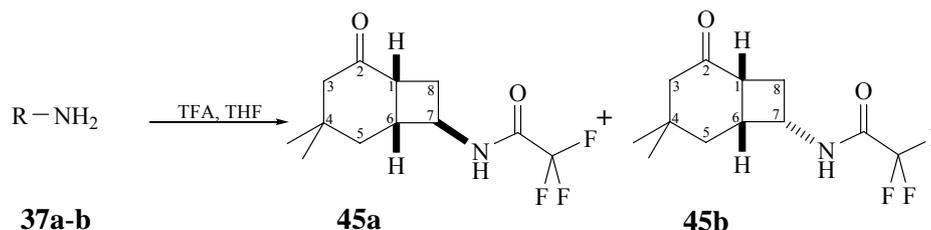
$^{19}\text{F-NMR}$: δ [ppm] (470 MHz, CDCl_3) =

-76.2 (CF₃).

GC/MS (70 eV) (m/z):

293 (M⁺, 0%); 277 (0.1%); 262 (0.5%); 207 (5.4%); 164 (31%); 153 (22%); **125** (100%); 108 (7%); 96 (2%); 79 (8%); 68 (19%); 55 (20%); 41 (23%).

5.6.1.2 Derivatisierung der Amine aus der Bestrahlung in Gegenwart von Vinylisocyanat (5)



Ansatz: 53.3 mg (0.319 mmol) Rohgemisch (**37a-b**), 3 mL THF, 0.06 mL (0.10 g, 0.46 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid.

Reinigung: Entfernen des Lösungsmittels und überschüssiges Trifluoressigsäureanhydrid im Vakuum, anschließend säulenchromatographische Vorreinigung, Eluent: PE/EE (3:1). R_f-Wert: 0.29

Isolierung: Säulenchromatographische Trennung war nicht möglich Eluent: EE/Toluol (10:1). R_f-Wert: 0.76

Ausbeute: Hauptprodukt: 7.8 mg (0.03 mmol, 9%, Wert wurde aus dem ¹H-NMR-Spektrum berechnet).

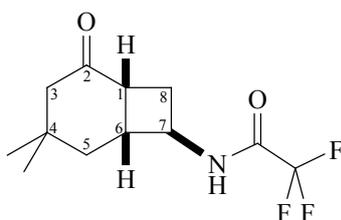
Nebenprodukt: 3.7 mg (0.01 mmol, 4%, Wert wurde aus dem ¹H-NMR-Spektrum berechnet)

NMR-Produktverteilung: zwei Produkte im Verhältnis: 1 (**37a**): 0.47 (**37b**).

Charakterisierung:

Produkt: (1 α ,6 α ,7 α)-7-[[Trifluormethoxyl]carbonyl]-amino}-4,4-dimethylbicyclo-[4.2.0]octan-2-on (**37a**)

Anteil im NMR-Spektrum: 68%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

6.47 (bd, 1H, NH); 4.14 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H7,H8a}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{H7,H8b}} = 6.7$ Hz, H7); 2.95 (m, 1H, H6); 2.93 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8b}} = 5.7$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 4.1$ Hz, H1); 2.78 (ddd, 1H, $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 16.7$ Hz, $^3J_{\text{H7,H8a}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 4.1$ Hz, H8a); 2.22 (AB, m, 2H, H3ax, H3eq); 2.19 (m, 1H, H8b); 1.86 (dd, 1H, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 7.3$ Hz, H5ax); 1.63 (dd, $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 5.4$ Hz, H5eq); 1.08 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$); 1.01 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

212.9 (C2); 156.8 (q, $\text{CF}_3\text{-C=O}$, $^2J = 37.2$ Hz); 115.7 (q, $\text{CF}_3\text{-CO}$, $^1J_{\text{C,F}} = 287.8$ Hz, $^2J_{\text{C,F}} = 37.3$ Hz); 52.9 (C3); 50.6 (C7); 43.7 (C1); 38.4 (C6); 35.0 (C4); 33,3 (C5); 29.8 ($\text{CH}_3\text{-C4}$), 29.7 (C8); 29.3 ($\text{CH}_3\text{-C4}$).

Kopplungskonstanten:

$^3J_{\text{H1,H6}} = 10.0$ Hz; $^3J_{\text{H5ax,H6}} = 7.3$ Hz; $^3J_{\text{H7,H8a}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{H7,H8b}} = 6.7$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8b}} = 5.7$ Hz, $^3J_{\text{H5eq,H6}} = 5.4$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8a}} = 4.1$ Hz; $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 16.7$ Hz; $^2J_{\text{H5ax,H5eq}} = 14.2$ Hz.

$^{19}\text{F-NMR}$: δ [ppm] (470 MHz, CDCl_3) =

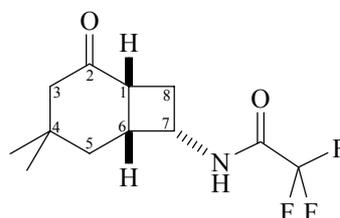
-75.8 (CF_3).

GC/MS (70 eV) (m/z):

263 (M^+ , 3%); 248 (1%); 193 (11%); 150 (54%); 139 (9%); **125** (100%); 109 (7%); 94 (20%); 81 (9%); 68 (80%); 55 (38%); 41 (21%).

Produkt: (1 α ,6 α ,7 β)-7-[[Trifluormethoxyl]carbonyl]-amino}-4,4-dimethylbicyclo-[4.2.0]octan-2-on (**37b**)

Anteil im NMR-Spektrum: 32%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

6.53 (bd, 1H, NH); 4.52 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H6,H7}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H7,H8a}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H7,H8b}} = 7.6$ Hz, H7); 3.11 (dddd, $^3J_{\text{H6,H7}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H1,H6}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{H5,H6}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H6,H8a}} = 3.4$ Hz, 1H, H6); 2.77 (m, 1H, H1); 2.69 (ddd, 1H, $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 11.6$ Hz, $^3J_{\text{H7,H8a}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H6,H8a}} = 3.4$ Hz, H8a); 2.30 (m, 1H, H8b); 2.28 (d, 1H, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 17.1$ Hz*, H3ax); 2.15 (d, 1H, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 17.1$ Hz*, H3eq); 1.61 (m, 2H, H5eq); 1.11 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$); 0.87 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$).

*: Wert wurde aus dem HSQC bestimmt.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

211.2 (C2); 156.8 (q, $\text{CF}_3\text{-C=O}$, $^2J = 37.2$ Hz); 115.7 (q, $\text{CF}_3\text{-CO}$, $^1J_{\text{C,F}} = 287.8$ Hz, $^2J_{\text{C,F}} = 37.3$ Hz); 51.9 (C3); 43.6 (C7); 48.5 (C1); 38.2 (C6); 35.3 (C4); 33.7 (C5); 31.9 (C8); 30.4 ($\text{CH}_3\text{-C4}$), 24.5 ($\text{CH}_3\text{-C4}$).

Kopplungskonstanten:

$^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 17.1$ Hz*; $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 14.8$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8a}} = 11.6$ Hz; $^3J_{\text{H6,H7}} = 10.1$ Hz; $^3J_{\text{H7,H8a}} = 7.9$ Hz; $^3J_{\text{H7,H8b}} = 7.6$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 7.6$ Hz; $^3J_{\text{H5,H6}} = 7.6$ Hz; $^4J_{\text{H6,H8a}} = 3.4$ Hz.

$^{19}\text{F-NMR}$: δ [ppm] (470 MHz, CDCl_3) =

-75.7 (CF_3).

GC/MS (70 eV) (m/z):

263 (M^+ , 4%); 248 (1%); 193 (12%); 150 (60%); 139 (9%); **125** (100%); 109 (6%); 94 (23%); 81 (10%); 68 (83%); 55 (42%); 41 (22%).

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

6.51 (bd, 1H, NH); 3.94 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{NH},\text{H}_7} = 7.3$ Hz, H7); 2.71 (dddd, 1H, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{H}_{5\text{ax}},\text{H}_6} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H}_{5\text{eq}},\text{H}_6} = 6.9$ Hz, H1); 2.56 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 10.0$ Hz, H6); 2.21 (d, 1H, $^2J_{\text{H}_{3\text{ax}},\text{H}_{3\text{eq}}} = 13.1$ Hz, H3ax); 2.17 (d, 1H, $^2J_{\text{H}_{3\text{ax}},\text{H}_{3\text{eq}}} = 13.1$ Hz, H3eq); 1.96 (dd, 1H, $^2J_{\text{H}_{5\text{ax}},\text{H}_{5\text{eq}}} = 13.6$ Hz, $^3J_{\text{H}_{5\text{ax}},\text{H}_6} = 9.6$ Hz, H5ax); 1.56 (dd $^2J_{\text{H}_{5\text{ax}},\text{H}_{5\text{eq}}} = 13.6$ Hz, $^3J_{\text{H}_{5\text{eq}},\text{H}_6} = 6.9$ Hz, H5eq); 1.18 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$); 1.16 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$); 1.07 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$); 0.87 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

211.8 (C2); 156.6 (C=O Trifluor); 60.1 (C7); 54.4 (C3); 48.2 (C1); 41.7 (C8); 40.2 (C5); 35.3 (C6); 34.3 (C4); 30.8 ($\text{CH}_3\text{-C4}$), 27.1 ($\text{CH}_3\text{-C5}$); 25.8 ($\text{CH}_3\text{-C8}$); 24.5 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C8}$).

Kopplungskonstanten:

$^2J_{\text{H}_{5\text{ax}},\text{H}_{5\text{eq}}} = 13.6$ Hz; $^2J_{\text{H}_{3\text{ax}},\text{H}_{3\text{eq}}} = 13.1$ Hz; $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 10.0$ Hz; $^3J_{\text{H}_{5\text{ax}},\text{H}_6} = 9.6$ Hz; $^3J_{\text{NH},\text{H}_7} = 7.3$ Hz; $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 7.0$ Hz; $^3J_{\text{H}_{5\text{eq}},\text{H}_6} = 6.9$ Hz.

$^{19}\text{F-NMR}$: δ [ppm] (470 MHz, CDCl_3) =

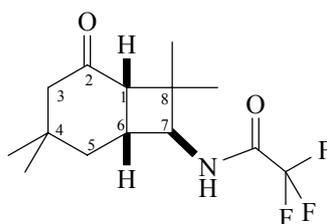
-75.6 (CF_3).

GC/MS (70 eV) (m/z):

291 (M^+ , 1%); 276 (0.4%); **193** (100%); 178 (14%); 167 (19%); 125 (18%); 98 (21%); 83(66%); 69 (8%); 55 (16%); 41 (9%).

Produkt: (1 α ,6 α ,7 β)-7-[[Trifluormethoxy]carbonyl]-amino}-4,4,7,7-tetramethylbicyclo[4.2.0]-octan-2-on (**47b**)

Anteil im NMR-Spektrum: 25%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

6.42 (bd, 1H, NH); 4.37 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{NH},\text{H}_7} = 8.1$ Hz, H7); 3.09 (dddd, 1H, $^3J_{\text{H}_{5\text{eq}},\text{H}_6} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{H}_{5\text{ax}},\text{H}_6} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 8.5$ Hz, H6); 2.63 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6}$

R_f-Wert: Hauptprodukt: 0.42.

Nebenprodukt: 0.52.

Ausbeute: Hauptprodukt: 50.4 mg (0.172 mmol; 38%).

Nebenprodukt: 20 mg (0.07 mmol; 15%).

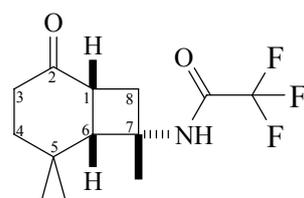
Hauptprodukt: gelbes Öl.

Nebenprodukt: farblose nadelförmige Kristalle.

Schmp. Nebenprodukt: 151-153°C.

Charakterisierung:

Produkt: (1 α ,6 α ,7 β)-7-[(Trifluormethoxyl)carbonyl]-amino}-5,5,7-trimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (**44a**)



¹H-NMR: δ [ppm] (400 MHz, CDCl₃) =

6.50 (bd, 1H, NH); 2.87 (dt, 1H, ³J_{H1,H8b} = 9.3 Hz, ³J_{H1,H6} = 9.0 Hz, ³J_{H1,H8a} = 4.0 Hz, H1); 2.74 (dd, 1H, ²J_{H8a,H8b} = 12.8 Hz, ³J_{H1,H8a} = 4.0 Hz, H8a); 2.55 (d, 1H, ³J_{H1,H6} = 9.0 Hz, H6); 2.49 (ddd, 1H, ²J_{H3ax,H3eq} = 15.8 Hz, ³J_{H3ax,H4ax} = 12.0 Hz, ³J_{H3ax,H4eq} = 6.6 Hz, H3ax); 2.42 (dq, 1H, ²J_{H3ax,H3eq} = 15.8 Hz, ³J_{H3eq,H4ax} = 5.4 Hz, ³J_{H3eq,H4eq} = 3.5 Hz, H3eq); 2.24 (dd, 1H, ²J_{H8a,H8b} = 12.8 Hz, ³J_{H1,H8b} = 9.3 Hz, H8b); 1.94 (ddd, 1H, ²J_{H4ax,H4eq} = 14.1 Hz, ³J_{H3ax,H4ax} = 12.0 Hz, ³J_{H3eq,H4ax} = 5.4 Hz, H4ax); 1.84 (dddd, ²J_{H4ax,H4eq} = 14.1 Hz, ³J_{H3ax,H4eq} = 6.6 Hz, ³J_{H3eq,H4eq} = 3.5 Hz, H4eq); 1.57 (s, 3H, CH₃-C7); 1.15 (s, 3H, CH₃-C5); 1.14 (s, 3H, CH₃-C5).

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

212.9 (C2); 156.0 (q, CF₃-C=O, *J* = 36.7, *J* = 72.7); 115.4 (q, CF₃-CO, *J* = 290.7 Hz, *J* = 578.4 Hz); 60.0 (C7); 57.6 (C6); 40.4 (C1); 37.2 (C4); 36.1 (C3); 35.8 (C8); 31.2 (C5); 29.7 (CH₃-C5), 27.1 (CH₃-C7); 25.9 (CH₃-C5).

Kopplungskonstanten:

²J_{H3ax,H3eq} = 15.8 Hz; ²J_{H4ax,H4eq} = 14.1 Hz; ²J_{H8a,H8b} = 12.8 Hz; ³J_{H3ax,H4ax} = 12.0 Hz; ³J_{H1,H8b} = 9.3 Hz; ³J_{H1,H6} = 9.0 Hz; ³J_{H3ax,H4eq} = 6.6 Hz; ³J_{H3eq,H4ax} = 5.4 Hz; ³J_{H1,H8a} = 4.0 Hz; ³J_{H3eq,H4eq} = 3.5 Hz.

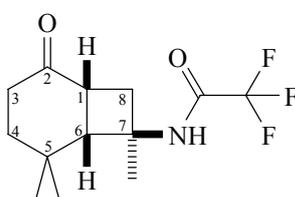
^{19}F -NMR: δ [ppm] (470 MHz, CDCl_3) =

-76.5 (CF_3).

GC/MS (70 eV) (m/z):

277 (M^+ , 0.2%); 262 (2%); 194 (20%); 164 (18%); 153 (19%); **125** (100%); 108 (14%); 81 (16%); 69 (17%); 55 (16%); 41 (22%).

Produkt: (1 α ,6 α ,7 α)-7-[[Trifluormethoxyl]carbonyl]-amino}-5,5,7-trimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (**44b**)



^1H -NMR: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

6.08 (bd, 1H, NH); 3.05 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 10.2$ Hz, $^4J_{\text{H4eq,H6}} = 2.1$ Hz, H6); 2.80 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8b}} = 1.8$ Hz, H1); 2.71 (dd, 1H, $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 11.5$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 10.2$ Hz, H8a); 2.51 (dt, 1H, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{H3ax,H4eq}} = 6.0$ Hz, H3ax); 2.42 (dd, 1H, $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 11.5$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8b}} = 1.8$ Hz, H8b); 2.36 (dq, 1H, $^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{H3eq,H4ax}} = 4.0$ Hz, $^3J_{\text{H3eq,H4eq}} = 2.3$ Hz, H3eq); 2.11 (dt, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H3ax,H4ax}} = 4.0$ Hz, H4ax); 1.68 (dddd, 1H, $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H3ax,H4eq}} = 6.0$ Hz, $^3J_{\text{H3eq,H4eq}} = 2.3$ Hz, $^4J_{\text{H4eq,H6}} = 2.1$ Hz, H4eq); 1.46 (s, 3H, CH_3 -C7); 1.17 (s, 3H, CH_3 -C5); 1.09 (s, 3H, CH_3 -C5).

^{13}C -NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

213.4 (C2); 156.9 (q, CF_3 -C=O, $^2J = 35.8$); 115.4 (q, CF_3 -CO, $^1J = 286.0$ Hz, $^2J = 35.8$ Hz); 59.1 (C7); 55.3 (C6); 38.7 (C1); 37.0 (C3); 36.2 (C4); 36.1 (C8); 31.2 (C5); 29.2 (CH_3 -C5), 25.8 (CH_3 -C5); 21.7 (CH_3 -C7).

Kopplungskonstanten:

$^2J_{\text{H3ax,H3eq}} = 14.8$ Hz; $^2J_{\text{H4ax,H4eq}} = 14.0$ Hz; $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 11.5$ Hz; $^3J_{\text{H1,H6}} = 10.2$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8a}} = 10.2$ Hz; $^3J_{\text{H3ax,H4eq}} = 6.0$ Hz; $^3J_{\text{H3eq,H4ax}} = 4.0$ Hz; $^3J_{\text{H3eq,H4eq}} = 2.3$ Hz; $^4J_{\text{H4eq,H6}} = 2.1$ Hz; $^3J_{\text{H1,H8b}} = 1.8$ Hz.

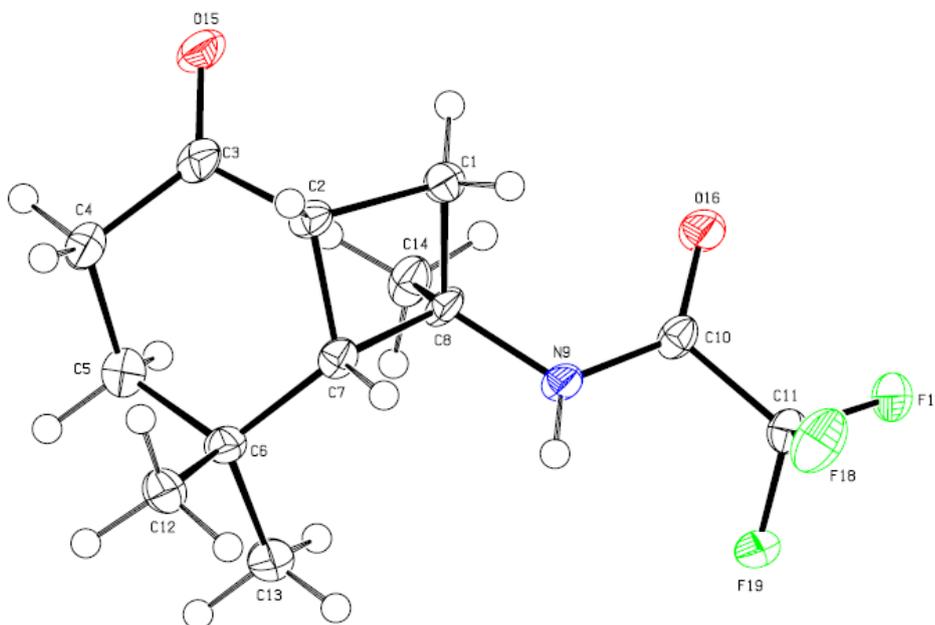
^{19}F -NMR: δ [ppm] (470 MHz, CDCl_3) =

-76.2 (CF_3).

GC/MS (70 eV) (m/z):

277 (M^+ , 0%); 262 (1%); 194 (34%); 164 (22%); 153 (19%); 125 (100%); 108 (16%); 81 (21%); 69 (11%); 55 (16%); 41 (23%).

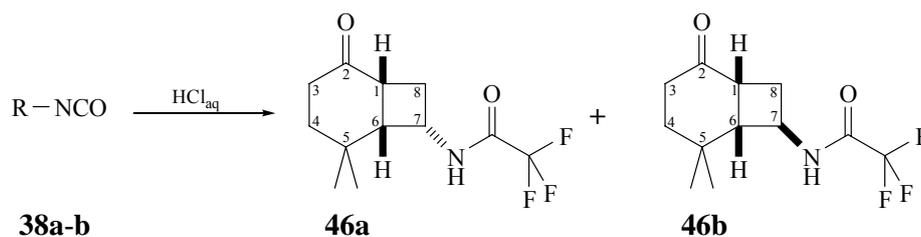
Röntgenstruktur:



Kristalldaten und Strukturverfeinerung	Wert	Einheit
Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NO}_3$	-
Molmasse	293.28	g/mol
Kristallgröße	$0.50 \times 0.07 \times 0.07$	mm^3
Kristallsystem	orthorhombic	-
Raumgruppe	Pbca	-
Moleküle/Elementarzelle-Z	8	-
Dichte (berechnet)- D_x	1.453	g/cm^3
Zelllänge	$a = 13.4004 (17)$	Å
	$b = 13.1367 (18)$	Å

	$c = 15.231 (2)$	Å
Zellwinkel	$\alpha = 90$	°
	$\beta = 90$	°
	$\gamma = 90$	°
Volumen (V)	2681.2 (6)	Å ³
F(000)	1232	
Messtemperatur (T)	100	K
Linearer Absorptionskoeffizient- μ (MoK α)	0.13	mm ⁻¹
Wellenlänge (λ) (MoK α)	0.71073	Å
Messbereich Θ_{\min} . bis Θ_{\max} .	$\theta_{\max} = 27.5, \theta_{\min} = 2.6$	°
Indexbereich	$h = -12 \rightarrow 17$	-
	$k = -16 \rightarrow 16$	-
	$l = -16 \rightarrow 19$	-
Anzahl gemessener Reflexe- Θ_{\max} .	16713	-
Anzahl unabhängiger Reflexe- N_{ref}	3062	
Anzahl Parameter- N_{par}	244	
R-Indizes [$I > 2.0$ sigma (I)]	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.047$	
	$wR(F^2) = 0.085$	
Gemessene Daten [$I > 2.0$ sigma (I)]	1537	
R (int.)	0.120	
S	0.81	
Restelektronendichte (max. und min.)	$\Delta\rho_{\min} = -0.22$ und $\Delta\rho_{\max} = 0.24$	eÅ ⁻³

5.6.2.2 Derivatisierung der Amine aus den Bestrahlung mit Vinylisocyanat (5)



Ansatz: 37.4 mg (0.224 mmol) Rohgemisch (**38a-b**), 1 mL THF, 0.047 mL (0.070 g, 0.34 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid.

Reinigung: Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Trifluoressigsäureanhydrids im Vakuum.

Isolierung: Säulenchromatographische Trennung war nicht möglich.

Ausbeute: Gesamtausbeute: 3.9 mg (0.015 mmol, 7% von der Gesamtausbeute)

Hauptprodukt: 2 mg (0.009 mmol, 4%), (Wert wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum berechnet).

Nebenprodukt: 1.5 mg (0.0057 mmol, 3%), (Wert wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum berechnet)

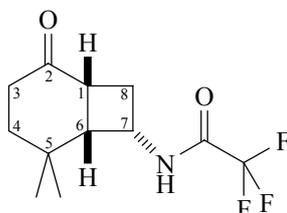
Produktgemisch: gelbes Öl.

NMR-Produktverteilung zwei Produkte im Verhältnis: 1 (**46a**): 0.6 (**46b**).

Charakterisierung:

Produkt: (1 α ,6 α ,7 β)-7-[[Trifluormethoxyl]carbonyl]-amino}-5,5-dimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (**46a**)

Anteil im NMR-Spektrum: 62%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

6.31 (bd, 1H, NH); 4.64 (dddd, 1H, $^3J_{\text{H7,H8b}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H7,NH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H7,H8a}} = 1.7$ Hz, H7); 2.96 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8b}} = 5.1$ Hz, H1); 2.92 (dd, 1H, $^3J_{\text{H1,H6}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{H6,H7}} = 7.2$ Hz, H6); 2.66 (dd, 1H, $^2J_{\text{H8a,H8b}} = 12.7$ Hz, $^3J_{\text{H1,H8a}} = 8.6$ Hz,

Experimenteller Teil

$^3J_{H7,H8a} = 1.7$ Hz, H8a); 2.57 (AB, ddd, 1H, $^2J_{H3ax,H3eq} = 16.0$ Hz, $^3J_{H3ax,H4ax} = 10.7$ Hz, $^3J_{H3ax,H4ax} = 4.1$ Hz, H3ax); 2.44 (AB, dd, 1H, $^2J_{H3ax,H3eq} = 16.0$ Hz, $^3J_{H3eq,H4ax} = 11.0$ Hz, 3eq); 2.25 (ddd, 1H, $^2J_{H8a,H8b} = 12.7$ Hz, $^3J_{H7,H8b} = 8.4$ Hz, $^3J_{H1,H8b} = 5.1$ Hz, H8b); 1.89 (ddd, 1H, $^2J_{H4ax,H4eq} = 14.2$ Hz, $^3J_{H3ax,H4ax} = 10.7$ Hz, $^3J_{H3eq,H4ax} = 5.7$ Hz, H4ax); 1.81 (ddd, $^2J_{H4ax,H4eq} = 14.2$ Hz, $^3J_{H3eq,H4eq} = 8.2$ Hz, $^3J_{H3ax,H4eq} = 4.1$ Hz, H4eq); 1.08 (s, 3H, CH₃-C5); 1.00 (s, 3H, CH₃-C5).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

215.2 (C2); 156.8 (q, CF₃-C=O, $^2J = 37.2$ Hz); 115.7 (q, CF₃-CO, $^1J_{C,F} = 287.8$ Hz, $^2J_{C,F} = 37.3$ Hz); 52.9 (C6); 48.5 (C7); 45.6 (C1); 37.7 (C4); 36.2 (C3); 31.1 (C8); 30.9 (C5); 28.4 (CH₃-C5), 24.3 (CH₃-C5).

Kopplungskonstanten:

$^2J_{H3ax,H3eq} = 16.0$ Hz; $^2J_{H4ax,H4eq} = 14.2$ Hz; $^2J_{H8a,H8b} = 12.7$ Hz; $^3J_{H3eq,H4ax} = 11.0$ Hz; $^3J_{H3ax,H4ax} = 10.7$ Hz; $^3J_{H1,H6} = 9.1$ Hz; $^3J_{H1,H8a} = 8.6$ Hz; $^3J_{H7,H8b} = 8.4$ Hz; $^3J_{H3eq,H4eq} = 8.2$ Hz; $^3J_{H6,H7} = 7.2$ Hz; $^3J_{H7,NH} = 7.0$ Hz; $^3J_{H3eq,H4ax} = 5.7$ Hz; $^3J_{H1,H8b} = 5.1$ Hz; $^3J_{H3ax,H4ax} = 4.1$ Hz; $^3J_{H3ax,H4eq} = 4.1$ Hz; $^3J_{H7,H8a} = 1.7$ Hz.

$^{19}\text{F-NMR}$: δ [ppm] (470 MHz, CDCl₃) =

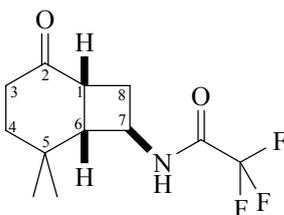
-75.8 (CF₃).

GC/MS (70 eV) (m/z):

263 (M⁺, 3%); 248 (12%); 180 (12%); 150 (36%); **125** (100%); 109 (8%); 94 (45%); 82 (23%); 69 (28%); 55 (25%); 41 (29%).

Produkt: (1 α ,6 α ,7 α)-7-[[Trifluormethoxyl]carbonyl]-amino}-4,4-dimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (**46b**)

Anteil im NMR-Spektrum: 38%.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (500 MHz, CDCl_3) =

6.29 (bd, 1H, NH); 4.28 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{H}_7,\text{H}_{8a}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H}_7,\text{H}_{8b}} = 8.2$ Hz, H7); 2.71 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_{8b}} = 9.5$ Hz, H1); 2.63 (dd, 1H, $^2J_{\text{H}_{8a},\text{H}_{8b}} = 19.2$ Hz, $^3J_{\text{H}_7,\text{H}_{8a}} = 8.5$ Hz, H8a); 2.50 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 9.2$ Hz, $^4J_{\text{H}_{4\text{eq}},\text{H}_6} = 3.2$ Hz, H6); 2.45 (ddd, 1H, $^2J_{\text{H}_{3\text{ax}},\text{H}_{3\text{eq}}} = 15.6$ Hz, $^3J_{\text{H}_{3\text{ax}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 5.0$ Hz, $^3J_{\text{H}_{3\text{ax}},\text{H}_{4\text{ax}}} = 4.5$ Hz, H3ax); 2.35 (dd, 1H, $^2J_{\text{H}_{3\text{ax}},\text{H}_{3\text{eq}}} = 15.6$ Hz, $^3J_{\text{H}_{3\text{eq}},\text{H}_{4\text{ax}}} = 4.4$ Hz, $^3J_{\text{H}_{3\text{eq}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 3.2$ Hz, 3eq); 2.03 (ddd, 1H, $^2J_{\text{H}_{8a},\text{H}_{8b}} = 19.2$ Hz, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_{8b}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H}_7,\text{H}_{8b}} = 8.2$ Hz, H8b); 1.95 (dd, 1H, $^2J_{\text{H}_{4\text{ax}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{H}_{3\text{eq}},\text{H}_{4\text{ax}}} = 4.4$ Hz, H4ax); 1.69 (ddd, $^2J_{\text{H}_{4\text{ax}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{H}_{3\text{ax}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 5.0$ Hz, $^2J_{\text{H}_{3\text{eq}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 3.2$ Hz, H4eq); 1.13 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$); 0.92 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C5}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

212.8 (C2); 156.8 (q, $\text{CF}_3\text{-C=O}$, $^2J = 37.2$ Hz); 115.7 (q, $\text{CF}_3\text{-CO}$, $^1J_{\text{C,F}} = 287.8$ Hz, $^2J_{\text{C,F}} = 37.3$ Hz); 56.8 (C6); 44.8 (C7); 37.7 (C1); 37.5 (C3); 34.8 (C4); 32.8 (C8); 30.1 (C5); 26.0 ($\text{CH}_3\text{-C5}$), 23.5 ($\text{CH}_3\text{-C5}$).

Kopplungskonstanten:

$^2J_{\text{H}_{8a},\text{H}_{8b}} = 19.2$ Hz; $^2J_{\text{H}_{3\text{ax}},\text{H}_{3\text{eq}}} = 15.6$ Hz; $^2J_{\text{H}_{4\text{ax}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 14.2$ Hz; $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 9.5$ Hz; $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_{8b}} = 9.5$ Hz; $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 9.2$ Hz; $^3J_{\text{H}_7,\text{H}_{8a}} = 8.5$ Hz; $^3J_{\text{H}_7,\text{H}_{8b}} = 8.2$ Hz; $^3J_{\text{H}_{3\text{ax}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 5.0$ Hz; $^3J_{\text{H}_{3\text{ax}},\text{H}_{4\text{ax}}} = 4.5$ Hz; $^3J_{\text{H}_{3\text{eq}},\text{H}_{4\text{ax}}} = 4.4$ Hz; $^4J_{\text{H}_{4\text{eq}},\text{H}_6} = 3.2$ Hz; $^3J_{\text{H}_{3\text{eq}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 3.2$ Hz.

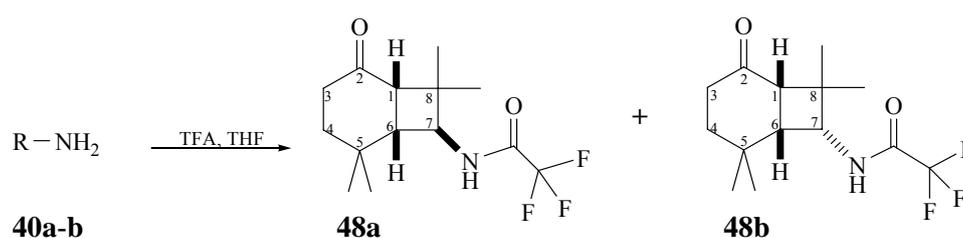
$^{19}\text{F-NMR}$: δ [ppm] (470 MHz, CDCl_3) =

-75.7 (CF_3).

GC/MS (70 eV) (m/z):

263 (M^+ , 4 %); 248 (17 %); 180 (31 %); 150 (52 %); **125** (100 %); 109 (9 %); 94 (58 %); 82 (24%); 69 (29 %); 55 (34 %); 41 (37 %).

5.6.2.3 Derivatisierung der Amine aus den Bestrahlungen mit 2-Methylpropen-1-isocyanat(**6**)



Ansatz: 75.7 mg (0.388 mmol) Rohgemisch (**40a-b**), 1 mL THF, 0.081 mL (0.12 g,

0.58 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid.

Reinigung: Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Trifluoressigsäureanhydrids im Vakuum.

Isolierung: Säulenchromatographische Trennung war nicht möglich.

R_F-Werte: Hauptprodukt: 0.13.

Nebenprodukt: 0.22.

Ausbeute: Gesamtausbeute: 62.4 mg (0.015 mmol, 55% von der Gesamtausbeute)

Hauptprodukt: 54.4 mg (0.009 mmol, 48%).

Nebenprodukt: 18.0 mg (0.0057 mmol, 16%)

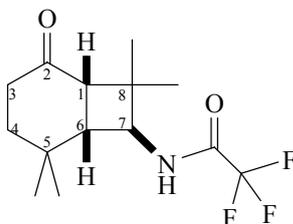
Hauptprodukt: gelbes Öl.

Nebenprodukt: farblose Kristalle

Schmp.: 169.1 °C

Charakterisierung:

Produkt: (1 α ,6 α ,7 α)-7-[[Trifluormethoxyl]carbonyl]-amino}-5,5,8,8-tetramethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (**48b**)



¹H-NMR: δ [ppm] (400 MHz, CDCl₃) =

6.58 (db, 1H, NH); 4.14 (dd, 1H, ³J_{H6,H7} = 8.6 Hz, ³J_{NH,H7} = 8.6 Hz, H7); 2.45 (d, 1H, ³J_{H1,H6} = 9.3 Hz, H1); 2.39 (ddd, 1H, ²J_{H3ax,H3eq} = 15.1 Hz, ³J_{H3ax,H4ax} = 6.8 Hz, ³J_{H3ax,H4eq} = 2.3 Hz, H3ax); 2.36 (dd, 1H, ³J_{H1,H6} = 9.3 Hz, ³J_{H6,H7} = 8.6 Hz, H6); 2.30 (dd, 1H, ²J_{H3ax,H3eq} = 15.1 Hz, ³J_{H3eq,H4ax} = 6.4 Hz, ³J_{H3eq,H4eq} = 6.0 Hz, H3eq); 2.01 (ddd, 1H, ²J_{H4ax,H4eq} = 14.0 Hz, ³J_{H3eq,H4ax} = 6.8 Hz, ³J_{H3ax,H4ax} = 6.8 Hz, H4ax); 1.58 (ddd ²J_{H4ax,H4eq} = 14.0 Hz, ³J_{H3eq,H4eq} = 6.0 Hz, ³J_{H3ax,H4eq} = 2.3 Hz, H4eq); 1.17 (s, 3H, CH₃-C8); 1.07 (s, 3H, CH₃-C8); 1.01 (s, 3H, CH₃-C5); 0.94 (s, 3H, CH₃-C5).

¹³C-NMR: δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) =

211.6 (C2); 156.6 (q, CF₃-C=O, ²J = 36.6 Hz); 115.8 (q, CF₃-CO, ¹J_{C,F} = 288.3 Hz, ²J_{C,F} = 36.6 Hz); 53.2 (C7); 48.7 (C1); 48.0 (C6); 41.9 (C8); 36.5 (C3); 31.7 (C4); 29.7 (C5); 26.3 (CH₃-C5), 25.56(CH₃-C5); 25.2 (CH₃-C8); 24.0 (s, 3H, CH₃-C8).

Kopplungskonstanten:

²J_{H3ax,H3eq} = 15.1 Hz; ²J_{H4ax,H4eq} = 14.0 Hz; ³J_{H1,H6} = 9.3 Hz; ³J_{NH,H7} = 8.6 Hz; ³J_{H6,H7} = 8.6 Hz; ³J_{H3ax,H4ax} = 6.8 Hz; ³J_{H3eq,H4ax} = 6.4 Hz; ³J_{H3eq,H4eq} = 6.0 Hz; ³J_{H3ax,H4eq} = 2.3 Hz.

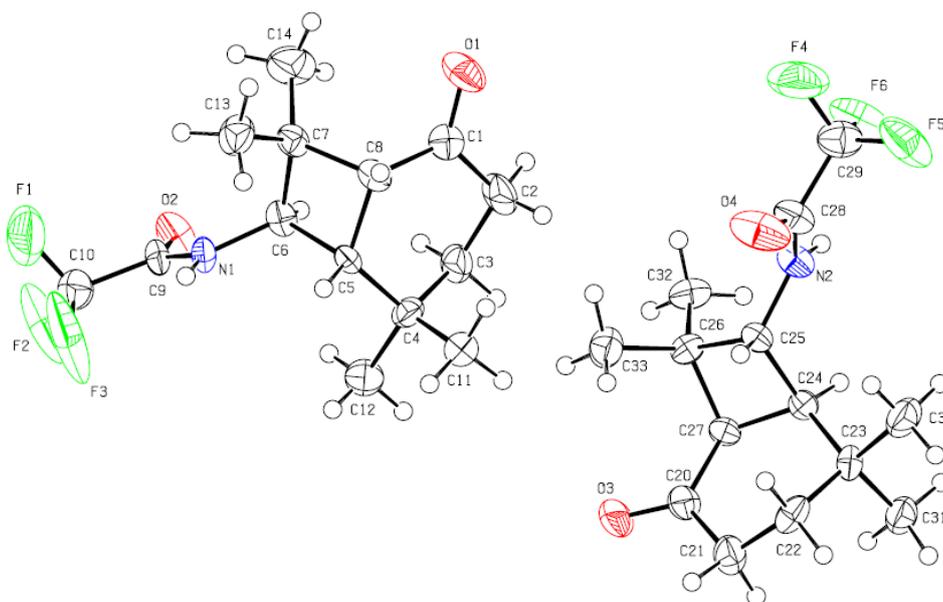
¹⁹F-NMR: δ [ppm] (470 MHz, CDCl₃) =

-75.7 (CF₃).

GC/MS (70 eV) (m/z):

291 (M⁺, 36%); 276 (3%); 193 (3%); **180** (100%); 167 (14%); 152 (5%); 125 (13%); 111 (17%); 98 (18%); 83 (79%); 69 (11%); 55 (19%); 41 (17%).

Röntgenstrukturanalyse:

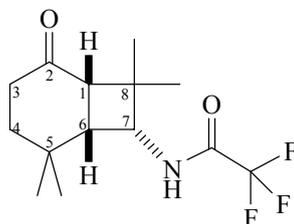


Kristalldaten und Strukturverfeinerung	Wert	Einheit
Summenformel	C ₁₄ H ₂₀ F ₃ NO ₂	-
Molmasse	291.31	g/mol
Kristallgröße	0.34 × 0.22 × 0.03	mm ³
Kristallsystem	monoclinic	-
Raumgruppe	P21/c	-

Moleküle/Elementarzelle-Z	8	-
Dichte (berechnet)- D_x	1.297	g/cm^3
Zelllänge	$a = 17.485 (7)$	Å
	$b = 13.863 (6)$	Å
	$c = 13.147 (5)$	Å
Zellwinkel	$\alpha = 90$	°
	$\beta = 110.541 (5)$	°
	$\gamma = 90$	°
Volumen (V)	2984 (2)	Å ³
F(000)	1232	
Messtemperatur (T)	100	K
Linearer Absorptionskoeffizient- μ (MoK α)	0.11	mm^{-1}
Wellenlänge (λ) (MoK α)	0.71073	Å
Messbereich Θ_{min} . bis Θ_{max} .	$\theta_{\text{max}} = 27.5, \theta_{\text{min}} = 1.9^\circ$	°
Indexbereich	$h = -22 \rightarrow 16$	-
	$k = -16 \rightarrow 17$	-
	$l = -16 \rightarrow 17$	-
Anzahl gemessener Reflexe- Θ_{max} .	18328	-
Anzahl unabhängiger Reflexe- N_{ref}	6625	
Anzahl Parameter- N_{par}	369	
R-Indizes [$I > 2.0$ sigma (I)]	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.080$	
	$wR(F^2) = 0.242$	
Gemessene Daten [$I > 2.0$ sigma (I)]	3135	
R (int.)	0.074	

S	1.05	
Restelektronendichte (max. und min.)	$\Delta\rho_{\min} = -0.62$ und $\Delta\rho_{\max} = 1.03$	$\text{e}\text{\AA}^{-3}$

Produkt: (1 α ,6 α ,7 β)-7-[(Trifluormethoxyl)carbonyl]-amino}-5,5,8,8-tetramethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (**48a**)



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] (400 MHz, CDCl_3) =

6.48 (db, 1H, NH); 4.44 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{NH},\text{H}_7} = 9.3$ Hz, H7); 2.90 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 9.8$ Hz, $^4J_{\text{H}_{4\text{eq}},\text{H}_6} = 2.0$ Hz, H6); 2.64 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 9.8$ Hz, H1); 2.40 (m, 2H, H3ax, H3eq); 1.82 (ddd, 1H, $^2J_{\text{H}_{4\text{ax}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 14.3$ Hz, $^3J_{\text{H}_{3\text{ax}},\text{H}_{4\text{ax}}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{H}_{3\text{eq}},\text{H}_{4\text{ax}}} = 6.9$ Hz, H4ax); 1.75 (ddd $^2J_{\text{H}_{4\text{ax}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 14.3$ Hz, $^3J_{\text{H}_{3\text{eq}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 5.6$ Hz, $^3J_{\text{H}_{3\text{ax}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 3.8$ Hz, $^4J_{\text{H}_{4\text{eq}},\text{H}_6} = 2.0$ Hz, H4eq); 1.38 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_8$); 1.05 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_5$); 0.98 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_5$); 0.97 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_5$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] (100 MHz, CDCl_3) =

211.1 (C2); 156.6 (q, $\text{CF}_3\text{-C=O}$, $^2J = 36.6$ Hz); 115.8 (q, $\text{CF}_3\text{-CO}$, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 288.3$ Hz, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 36.6$ Hz); 55.1 (C7); 51.5 (C1); 43.0 (C6); 40.8 (C8); 36.4 (C3); 34.7 (C4); 29.7 (C5); 31.5 ($\text{CH}_3\text{-C}_8$), 28.5 ($\text{CH}_3\text{-C}_5$); 26.2 ($\text{CH}_3\text{-C}_5$); 19.1 ($\text{CH}_3\text{-C}_8$).

Kopplungskonstanten:

$^2J_{\text{H}_{4\text{ax}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 14.3$ Hz; $^3J_{\text{H}_{3\text{ax}},\text{H}_{4\text{ax}}} = 11.0$ Hz; $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_7} = 9.9$ Hz; $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_6} = 9.8$ Hz; $^3J_{\text{NH},\text{H}_7} = 9.3$ Hz; $^3J_{\text{H}_{3\text{eq}},\text{H}_{4\text{ax}}} = 6.9$ Hz; $^3J_{\text{H}_{3\text{eq}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 5.6$ Hz; $^3J_{\text{H}_{3\text{ax}},\text{H}_{4\text{eq}}} = 3.8$ Hz; $^4J_{\text{H}_{4\text{eq}},\text{H}_6} = 2.0$ Hz.

$^{19}\text{F-NMR}$: δ [ppm] (470 MHz, CDCl_3) =

-76.0 (CF_3).

GC/MS (70 eV) (m/z):

291 (M^+ , 26%); 276 (3%); 193 (3%); **180** (100%); 167 (29%); 152 (8%); 125 (27%); 111 (17%); 98 (21%); 83 (75%); 69 (11%); 55 (19%); 41 (16%).

6 Literatur

- 1 D. Wöhrle, M. W. Tausch, W. D. Stohrer; *Photochemie*; Wiley-VCH Weinheim Berlin New York; **1998**; 283-307.
- 2 G. Büchi, C. G. Inman, E. S. Lipnisky; *J.Am.Chem.Soc.*; **1954**; 76; 4327-4331.
- 3 P. Margaretha, G. V. Thi; *Helv.Chim.Acta*; **1976**; 59; 2236-2243.
- [4] G. Cruciani, Ch. Semisch, P. Margaretha; *J.Photochemistry&Photobiology*; **1988**; 44; 219-225.
- [5] G. Ciamician, P. Silber; *Ber.*; **1908**; 41; 1928.
- [6] G. M. Büchi, I. M. Goldman; *J.Am.Chem.Soc.*; **1957**; 79; 4741.
- [7] M. T. Crimmins, T. L. Reinhold; *Organic Reactions*; John Wiley & Sons; **1993**; 44; 297-579.
- [8] E. Corey, J. D. Bass, R. Le Mahieu, R. B. Mitra; *J.Am.Chem.Soc.*; **1964**; 86; 5570.
- [9] P. E. Eaton; *Acc.Chem.Res.*; **1968**; 1; 50.
- [10] P. de Mayo; *Acc.Chem.Res.*; **1971**; 4; 41.
- [11] R. D. Loutfy, P. de Mayo; *J.Am.Chem.Soc.*; **1977**; 99; 3559.
- [12] D. I. Schuster, N. Kaprindis, D. J. Wink, J. C. Dewan; *J.Org.Chem.*; **1991**; 56; 561-567.
- [13] P. de Mayo; *Acc.Chem.Res.*; **1970**; 4; 41-47.
- [14] M. T. Crimmins; *Chem.Rev.*; **1988**; 88; 1453-1473.
- [15] www2.chemie.uni-erlangen.de/services/dissonline/data/dissertation/Frauke_Richter/html/node5.html
- [16] J. March, *Advanced Organic Chemistry*; John Wiley & Sons; New York; **1990**.
- [17] P. Margaretha, *Preparative Organic Photochemistry*; Top.Curr.Chem. **1982**; 103; 6.
- [18] H. R. Christen, F. Vögtle; *Organische Chemie von den Grundlagen zur Forschung*; Band II; Otto Salle Verlag; Verlag Saureländer; Frankfurt am M.; **1990**; 1.Aufl.; 210-222.
- [19] D. I. Schuster; *The Chemistry of Enones*; Part 2; S.Patai, Z.Rappoport; John Wiley & Sons;

- New York; **1989**; 623-656.
- [20] E. J. Corey, R. B. Mitra, H. Uda; *J.AM.Chem.Soc.*; **1963**; 85 (3); 362-363.
- [21] E. J. Corey, J. D. Bass, R. Le Mahieu, R. B. Mitra; *J.Am.Chem.Soc.*; **1964**; 86; 5570-5583.
- [22] H. Suginome, T. Kondoh, C. Gogonea, V. Singh, H. Goto, E. Osawa; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*; 1995; 1; 69-81.
- [23] T. S. Cantrell, W. S. Haller, J. C. Williams; *J. Org. Chem.*; **1968**; 34 (3); 509-519.
- [24] G. V. T. Swapna, A. B. Lakshmi, J. M. Rao, A. C. Kunwar; *Tetrahedron*; **1989**; 45 (6); 1777-1782.
- [25] D. Andrew, D. J. Hastings, A.C. Weedon; *J. Am. Chem. Soc.*; **1994**; 116; 10870-10882.
- [26] J. L. Broeker, J. E. Eksterowiz, A. J. Belk, K. N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.*; **1995**; 117; 1847-1848.
- [27] Z. Valenta, H. J. Liu; *Org.Synth.*; **1977**; 57; 113.
- [28] M. Bahaji, Diplomarbeit; *Universität Hamburg*; **2007**.
- [29] M. Bahaji, P. Margaretha; *Helv. Chim. Act.*; **2007**; 90; 1455-1460.
- [30] E. M. Kosower, T. S. Sorensen; *J. Org. Chem.*; **1963**; 28; 687-692.
- [31] W. F. Gannon; H. O. House; H. E. (Ed.) Baumgarten; *Org. Synth. Coll. Vol. 5*; John Wiley and Sons, New York – London – Sydney – Toronto; **1973**; 539-541.
- [32] W. F. Gannon; H. O. House; H. E. (Ed.) Baumgarten; *Org. Synth. Coll.*; Vol. 5; John Wiley and Sons, New York – London – Sydney – Toronto; **1973**; 294-296.
- [33] M. E. Flaugh, T. A. Crowell, D. S. Farlow; *J. Org. Chem.*; **1980**; 45; 5399-5400.
- [34] W. Mormann, K. Schmalz; *Macromolecules*; **1994**; 27; 7115-7120.
- [35] Beyer, Walter; *Lehrbuch der organischen Chemie*; 23. Auflage; S. Hirzel Verlag Stuttgart, Leipzig; **1998**; 277-286.
- [36] T. Laue A. Plagens; *Namens- und Schlagwort-Reaktionen der organischen Chemie*; 4.Auflage; B.G. Teubner Verlag; Wiesbaden; **2004**; 81-83.
- [37] E. L. Eliel, R. O. Hutchins, Sr. M. Knoeber; *Org. Synth.*; **1970**; 50; 38-42.
- [38] C. Holmer; *Liebigs. Ann. Chem.*; **1981**; 748-760.

- [39] E. Nakamura, S. Mori; *Angew. Chemie*; **2000**, *112*; 3902-3924.
- [40] S. Harutyunyan, F. Lopez, W. Browne, A. Correa, D. Pena, R. Badorrey, A. Meetsma, A. Minnaard, B. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*; **2006**, *128*; 9103-9118.
- [41] J. S. Buck, A. M. Hjort; *J. Am. Chem. Soc.*; **1937**, *59*; 2567.
- [42] M. T. Bush; *J. Am. Chem.*; **1939**, *61*; 637.
- [43] M. T. Bush; *J. Am. Chem.*; **1939**, *61*; 965.
- [44] S. Wideqvist; *Ark. Kemi B*; **1947**, *23*; 3.
- [45] J. W. C. Crawford; *J. Chem. Soc.*; **1953**; 2658-2661.
- [46] C. Rücharst; J. Hinz; *Liebigs. Ann. Chem.*; **1972**, *765*; 94-109.
- [47] C. Malanga, A. Urso, L. Lardicci; *Tetrahedron Lett.*; **1995**, *36*; 48; 8859-8860.
- [48] P. M. T. Ferreira, H. L. S. Monteir, J. Scramento; *J. Chem. Soc.; Perkin Trans. 1*; **1999**; 3697-3703.
- [49] A. R. Katrizky, B. Yang, G. Qiu, Z. Zhang; *Synthesis*; **1999**, *1*; 55-57.

7 Gefahrstoffverzeichnis

Chemikalien	R-Sätze	S-Sätze	Gef.- Symbole
Aceton	11-36-66-67	9-16-26	F, Xi
Aceton-d ₆	11-36-66-67	9-16-26	F, Xi
Acrylsäure	10-20/21/22-35-50	26-36/37/39-45-61	C, N
Acrylsäurechlorid	11-14-21/22-26-35-50	7/9-26-36/37/39- 45-61	F, T ⁺ , N
Benzol	45-46-11-36/38- 48/23/24/25-65	53-45	F, T
Benzol-d ₆	45-46-11-36/38- 48/23/24/25-65	53-45	F, T
Benzoylchlorid	34	26-45	C
Chloroform	22-38-40-48/20/22	36/37	Xn
Chloroform-d	22-38-40-48/20/22	36/37	Xn
Calciumchlorid	36	22-24	Xi
Dichlormethan	40	23-24/25-36/37	Xn
Diethylamin	11-20/21/22-35	3-16-26-29- 36/37/39-45	F, C
Diethylether	12-19-22-66-67	9-16-29-33	F ⁺ , Xn
3,3-Dimethylacrylsäurechlorid	34	2-22-26-27- 36/37/39-	Xi
5,5-Dimethylcyclohexan-1,3- dion	-	-	-
Dimethylformamid	61-20/21-36	53-45	T
Diethylisopropylidenmalonat	-	-	-

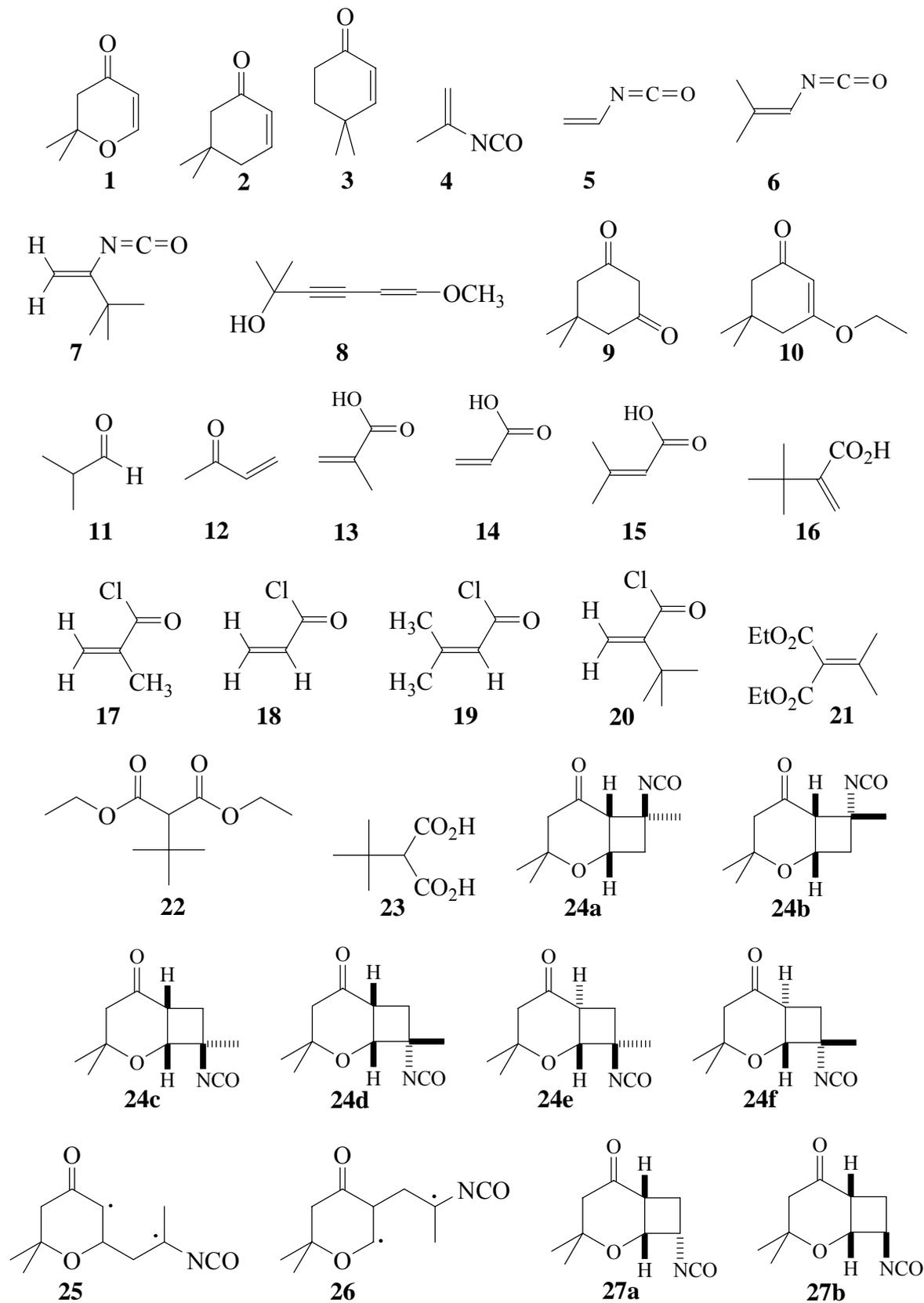
Gefahrstoffverzeichnis

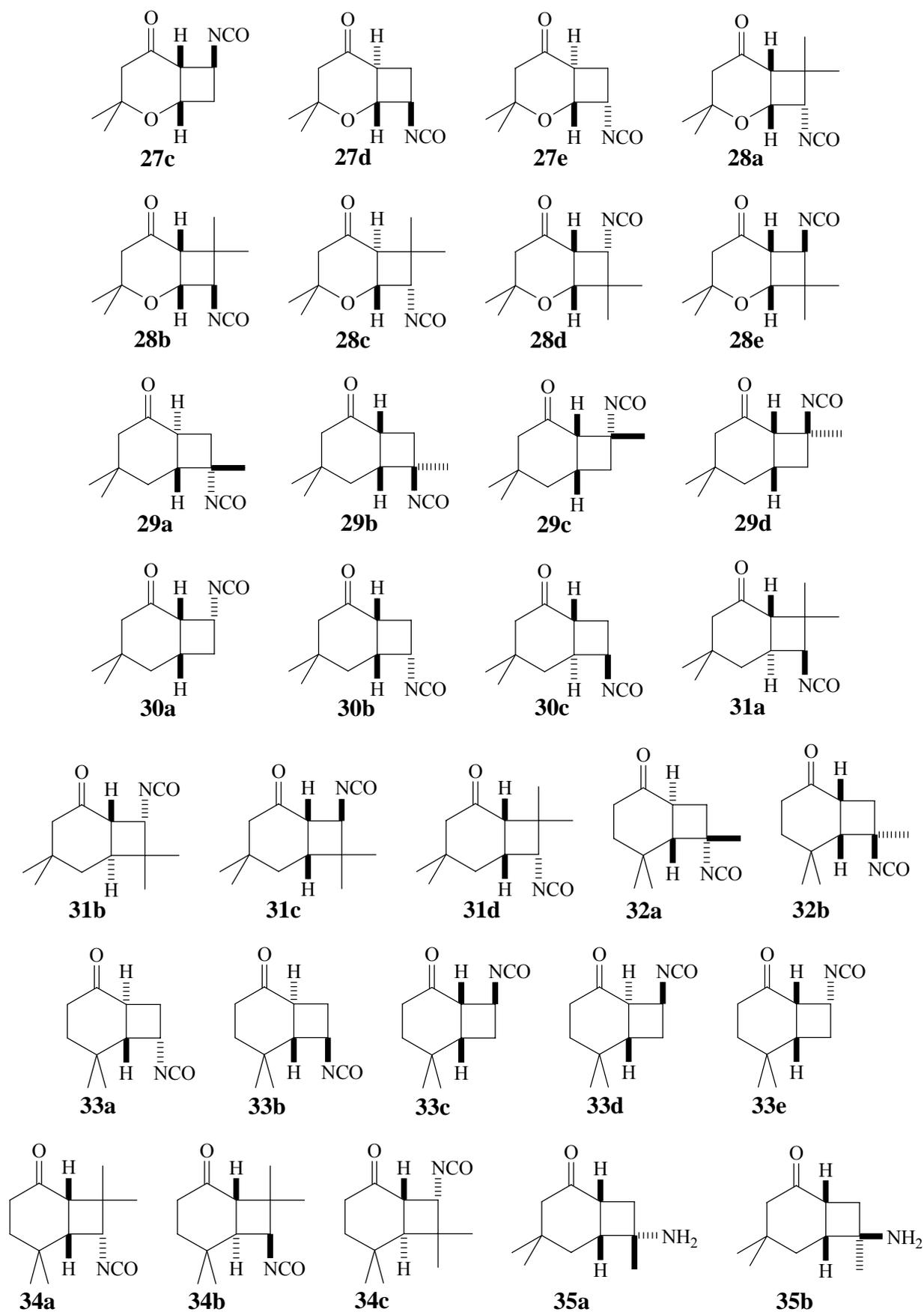
Diethylmalonat	-	24/25	
Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat	10-26-36/38-43	28-36/37-45	T ⁺
Essigsäureanhydrid	10-20/22-34	1/2-26-36/37/39-45	C
Ethanol	11	7-16	F
Formaldehyd 37%	23/24/25-34- 39/23/24/25-40-43	26-36/37/39-45-51	T
HCl konz. 37%	34-37	26-36/37/39-45	C, Xi
Hg(OAc) ₂	26/27/28-33-50/53	13-28-36-45-60-61	T ⁺ , N
H ₂ SO ₄ konz.	35	26-30-45	C
Hydrochinon	22-40-41-43-50-68	26-36/37/39-61	Xn, N
Iod	20/21-50	23-25-61	Xn, N
Isobutyraldehyd	11	9-16-23-24/25-33	F
KOH	22-35	26-36/37/39-45	C
Kupfer(I)chlorid	22-50/53	22-60-61	Xn, N
Lithiumaluminiumhydrid	14/15-35	7/8-26-36/37/39- 43-45	F, C
Magnesium	11-15	7/8-43	F
Mesitylen	10-37-51/53	61	Xi, N
Methacrylsäure	21/22-35	26-36/37/39-45	C
Methanol	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45	F, T
Methyliodid	21-23/25-37/38-40	36/37-38-45	T
Methylvinylketon	11-26/27/28-34-50/53	16-26-28-36/37/39- 45-61	F, T ⁺ , N
Natriumazid	28-32-50/53	28-45-60-61	T ⁺ , N
Natriumhydroxid	35	26-36/37/39-45	C
Oxalsäure	21/22	24/25	Xn

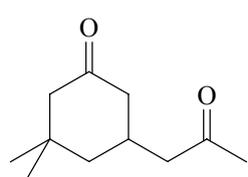
Petrolether 50/70°	11-38-48/20-51/53-62- 65-67	16-23-24-33-36/37- 61-62	F, Xn, N
THF	11-19-36/37	16-29-33	F, Xi
Thionylchlorid	14-20/22-29-35	26-36/37/39-45	C
Toluol	11-38-48/20-63-65-67	36/37-46-62	F, Xn
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	36/37/38	26-37	Xi
Triethylamin	11-20/21/22-35	3-16-26-29- 36/37/39-45	F, C
Trifluoressigsäureanhydrid	14-20-35-52/53	9-26-36/37/39-45- 61	C
<i>p</i> -Xylol	10-20/21-38	25	Xn

Bei einigen der im Rahmen dieser dargestellten Verbindungen handelt es sich um neue Stoffe, deren Gefahrenpotential unbekannt ist. Die Gefahrenabschätzung kann durch das Heranziehen des Gefahrenpotentials analoger Substanzen erfolgen. Dies ist aufgrund der strukturellen Unterschiede zu bekannten Substanzen schwierig. Es sei daher darauf hingewiesen, dass unbekannte Stoffe grundsätzlich als giftige Gefahrstoffe einzustufen sind und entsprechend gehandhabt werden müssen. Daher ist jeglicher Kontakt der Substanzen mit den Augen, den Atemwegen und dem Mund zu vermeiden!

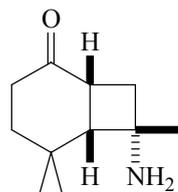
8 Verbindungsliste



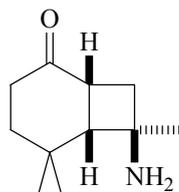




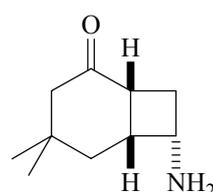
35c



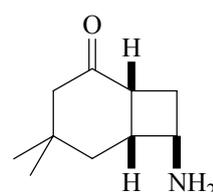
36a



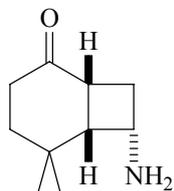
36b



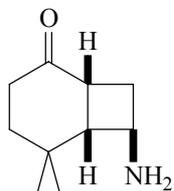
37a



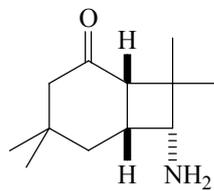
37b



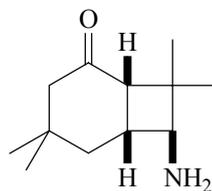
38a



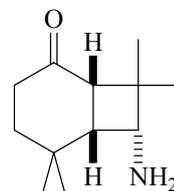
38b



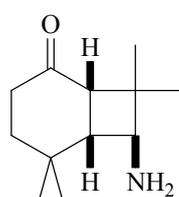
39a



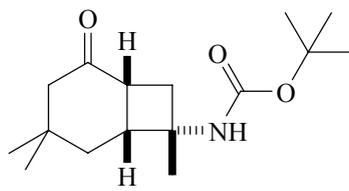
39b



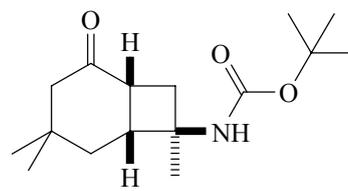
40a



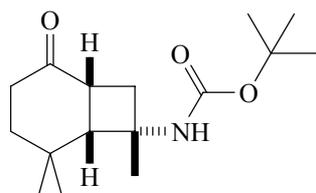
40b



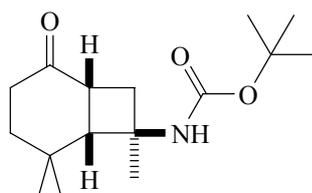
41a



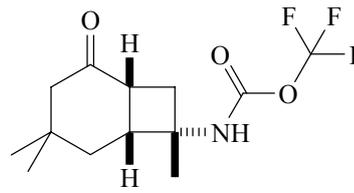
41b



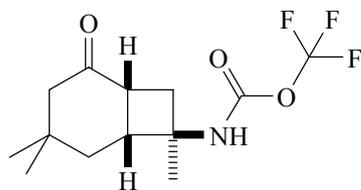
42a



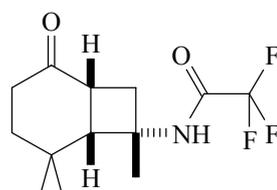
42b



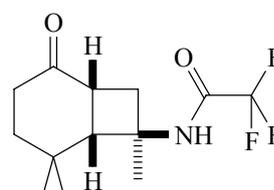
43a



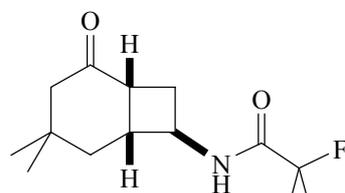
43b



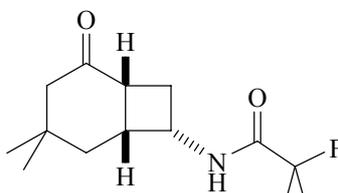
44a



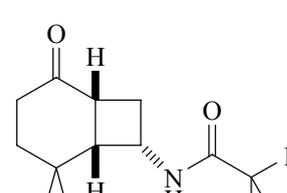
44b



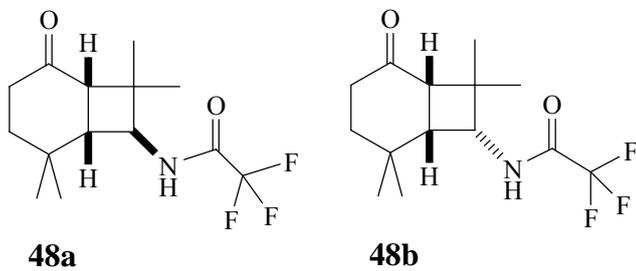
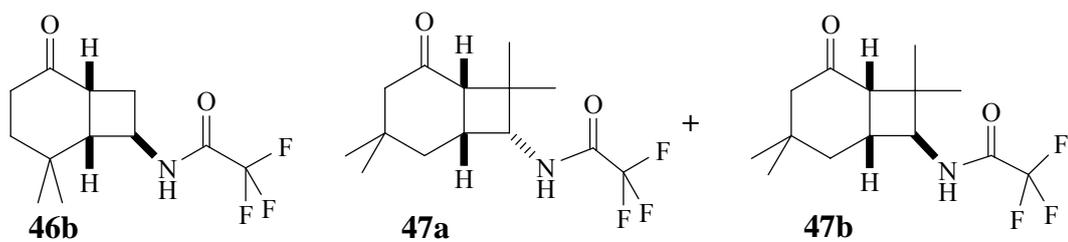
45a



45b



46a



9 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Photochemische Isomerisierung des 11-Z-Retinal-Opsin.....	1
Abb. 2: Paterno-Büchi-Reaktion.....	2
Abb. 3: [2+2]-Cycloaddition eines Cyclohexenons mit 2,3-Dimethyl-but-2-en.	3
Abb. 4: Darstellung von Carvoncampher durch Photocycloaddition.	3
Abb. 5: Corey-De Mayo-Mechanismus.	4
Abb. 6: Jablonski-Diagramm mit einer Veranschaulichung der Elektronenübergänge und Deaktivierungsprozesse (IC: Internal Conversion, ISC: Intersystem Crossing, A: Absorption, F: Fluoreszenz, P: Phosphoreszenz) ^[15]	5
Abb. 7: Energieniveaudiagramm für α,β -ungesättigte Ketone.....	7
Abb. 8: Bestrahlung von 2-Cyclohexenon in Gegenwart von Isobutylen.	8
Abb. 9: Orientierter π -Komplex.....	8
Abb. 10: Reaktionsweg zur Entstehung der Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Produkte.....	9
Abb. 11: Abfangen der Triplet 1,4-Diradikale mit H ₂ Se.....	10
Abb. 12: Photocyclische Additionsreaktion an 2-Cyclopentenon mit asymmetrischen Alkenen.	11
Abb. 13: Photoinduzierte [2+2]-Cycloaddition von Isophoron an Propenylacetat.....	12
Abb. 14: [2+2]-Cycloaddition von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat mit anschließender Umsetzung zu Aminen.....	12
Abb. 15: Photochemische Reaktionen verschiedener Cyclohex-2-enone in Gegenwart von unterschiedlich substituierten Isocyanaten.....	13
Abb. 16: Darstellung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-pyran-4-on (1)	14
Abb. 17: Darstellung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon.....	14
Abb. 18: Keto-Enol-Tautomerie bei Dimedon.....	15
Abb. 19: Reaktionsmechanismus zur Darstellung von 3-Ethoxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon. (10).....	15

Abb. 20: Reaktionsmechanismus zur Darstellung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2).	16
Abb. 21: Darstellung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (3).	17
Abb. 22: Syntheseweg zur Darstellung der Isocyanate 4-7	17
Abb. 23: Reaktionsmechanismus zur Darstellung der α,β -ungesättigten Säurechloride.....	18
Abb. 24: Mechanismus zur Darstellung der Säureazide.	19
Abb. 25: Umlagerungsreaktion zum Isocyanat.	20
Abb. 26: Syntheseweg für α - <i>tert</i> -Butylacrylsäure (16).	21
Abb. 27: Reaktionsmechanismus zur Darstellung von Diethylisopropylidenmalonat (21)....	22
Abb. 28: Darstellung von Diethyl- <i>tert</i> -butylmalonat (22).	22
Abb. 29: Reaktionsmechanismus zur Darstellung von <i>tert</i> -Butylmalonsäure (23).	23
Abb. 30: Reaktionsmechanismus zur Darstellung von α - <i>tert</i> -Butylacrylsäure (16).....	24
Abb. 31: Zeitlicher Reaktionsverlauf der mit Licht induzierten Reaktion von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4-on (1) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (4).	25
Abb. 32: EI-Massenspektrum des Photoproduktes 24d aus der photochemischen Umsetzung von Verbindung 1 in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (4).	26
Abb. 33: HSQC-Spektrum der photochemischen Umsetzung von 1 in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (4).	27
Abb. 34: Photoprodukte aus der photochemischen Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4-on (1) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (4).	28
Abb. 35: Mengenverhältnis der Photoprodukte im ^1H -Roh-NMR anhand der Signale der H-1-Protonen.	28
Abb. 36: Mechanismus zur Photocycloaddition von Verbindung (1) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (4).	35
Abb. 37: Zeitlicher Reaktionsverlauf der mit Licht induzierten Reaktion von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4-on (1) mit Vinylisocyanat (5).	37
Abb. 38: Photochemische Produkte aus der Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4-on (1) in Gegenwart von Vinylisocyanat (5).	37

Abb. 39: HSQC-Spektrum aus der Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4-on (1) mit Vinylisocyanat (5).....	38
Abb. 40: H,H-Cosy-Spektrum der Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4-on (1) mit Vinylisocyanat (5).....	39
Abb. 41: HMBC-Spektrum der Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4-on (1) mit Vinylisocyanat (5).....	39
Abb. 42: Photochemische Produkte aus der Umsetzung von 3,4-Dihydro-2,2-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4-on (1) in Gegenwart von 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (6).	41
Abb. 43: Zeitlicher Reaktionsverlauf der mit Licht induzierten Reaktion von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4-on (1) mit 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (6).....	43
Abb. 44: Ausschnitt für die ¹ H-Verschiebung des H-1-Protons aus den Produkten 28a-e	44
Abb. 45: HSQC-Spektrum der Produkte 28a-e	45
Abb. 46: Produkte der photochemischen Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (4).....	46
Abb. 47: Zeitlicher Reaktionsverlauf der mit Licht induzierten Reaktion von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2) in Gegenwart von Vinylisocyanat (5).....	48
Abb. 48: Produkte der photochemischen Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2) in Gegenwart von Vinylisocyanat (5).....	48
Abb. 49: Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum der Umsetzung mit 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2) in Gegenwart von Vinylisocyanat (5).....	49
Abb. 50: HSQC-Spektrum der Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2) in Gegenwart von Vinylisocyanat (5).....	50
Abb. 51: Ausschnitt aus dem HMBC-Spektrum für den Kopplungsbereich der Carbonyl-C-Atome.....	51
Abb. 52: Ausschnitt aus dem HMBC-Spektrum für den Kopplungsbereich der Isocyanat-C-Atome.....	51
Abb. 53: Photochemische Produkte aus der Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2) in Gegenwart von 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (6).....	54

Abb. 54: Zeitlicher Reaktionsverlauf der mit Licht induzierten Reaktion, von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (3) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (4).....	58
Abb. 55: Photochemische Produkte aus der Umsetzung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (3) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (4).....	58
Abb. 56: Photochemische Produkte aus der Umsetzung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (3) in Gegenwart von Vinylisocyanat (5).....	61
Abb. 57: Photochemische Produkte aus der Umsetzung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (3) in Gegenwart von 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (6).....	63
Abb. 58: Umsetzung der Photoprodukte 29a-c in Amine.....	69
Abb. 59: Umsetzung der Photoprodukte 32a-b in Amine.....	69
Abb. 60: Umsetzung der Photoprodukte 30b-c in Amine.....	71
Abb. 61: Umsetzung der Photoprodukte 33a-b in Amine.....	71
Abb. 62: Umsetzung der Photoprodukte 31d-a in Amine.....	71
Abb. 63: Umsetzung der Photoprodukte 34d-a in Amine.....	72
Abb. 64: Umsetzung der Amine 35a-b zu Boc-geschützten Derivaten.....	72
Abb. 65: Umsetzung der Amine 36a-b zu Boc-geschützten Derivaten.....	72
Abb. 66: Derivatisierung der Amine 35a-b mit Trifluoressigsäureanhydrid.....	73
Abb. 67: Derivatisierung der Amine 36a-b mit Trifluoressigsäureanhydrid.....	74
Abb. 68: Derivatisierung der Amine 37a-b mit Trifluoressigsäureanhydrid.....	74
Abb. 69: Derivatisierung der Amine 38a-b mit Trifluoressigsäureanhydrid.....	74
Abb. 70: Derivatisierung der Amine 39a-b mit Trifluoressigsäureanhydrid.....	75
Abb. 71: Derivatisierung der Amine 40a-b mit Trifluoressigsäureanhydrid.....	75

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausbeute der jeweiligen Säurechloride.....	18
Tabelle 2: Ausbeuten der dargestellten Isocyanate	20
Tabelle 3: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ¹ H-Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4-on (1) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (4).....	34
Tabelle 4: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ¹ H-Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4-on (1) in Gegenwart von Vinylisocyanat (5).....	40
Tabelle 5: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ¹ H-Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4-on (1) in Gegenwart von 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (6).....	42
Tabelle 6: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ¹ H-Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (4).....	47
Tabelle 7: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ¹ H-Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2) in Gegenwart von 2-Vinylisocyanat (5)... ..	53
Tabelle 8: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ¹ H-Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2) in Gegenwart von 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (6).....	56
Tabelle 9: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ¹ H-Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (3) in Gegenwart von 2-Propenylisocyanat (4).....	59
Tabelle 10: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ¹ H-Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-enon (3) in Gegenwart von Vinylisocyanat (5).....	62
Tabelle 11: Übersicht der erhaltenen Produktverteilung aus dem ¹ H-Roh-NMR-Spektrum für die Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (2) in Gegenwart von 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (6).....	63
Tabelle 12: Ergebnisse der photochemischen Umsetzungen der drei α,β -ungesättigten Enone (1-3) mit 2-Propenylisocyanat	65

Tabelle 13: Ergebnisse der photochemischen Umsetzungen der drei α,β -ungesättigten Enone (**1-3**) mit Vinylisocyanat (**5**)..... 66

Tabelle 14: Ergebnisse der photochemischen Umsetzungen der drei α,β -ungesättigten Enone (**1-3**) mit 2-Methylpropenyl-1-isocyanat (**6**)..... 68

Danksagung

Ich danke meinen Schwerpunktpraktikanten Luba Grösch und Nonio Wolter. Sie haben durch ihren Einsatz und ihren experimentelles Geschick wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Meinem Arbeitskreis möchte ich für die tolle Atmosphäre und Zusammenarbeit, die zahlreichen chemischen sowie nichtchemischen Diskussionen danken. Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Inga Inhüsen und Kerstin Schmidt, die für mich nicht nur Kollegen sind, sondern echte Freunde auf die ich mich verlassen kann. Maike Tober, Birte Jürgens, Stephan Hauschild, Mathias Wulff, Peri Aydin und Cornelia Kronwert danke ich für die Korrektur des Manuskriptes.

Ich danke Herrn Dr. Stefan Franke für die Einweisung und Hilfestellung bei der Arbeit mit dem Programm MassLib und das Messen des CI-Spektrums. Herrn Preusse danke ich für die Messung der zahlreichen GC/MS-Spektren. Herrn Sinnwell und seinem Team danke ich für die Messung der zahlreichen NMR-Spektren und für das Engagement während der einen oder anderen Spezialmessung.

Meinen Freunden, Sevi, Jessica, Sabine und Sanjay möchte ich für ihre Geduld, Verständnis und den Glauben an mich danken.

Nicht zuletzt danke ich meiner Mutter, die mich während meines Studiums und meiner Doktorarbeit unterstützt hat und fest an mich glaubt. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen, ihre Liebe und Vertrauen auch für diese Arbeit sind stets eine Quelle der Kraft und Hoffnung für mich. Meinem Vater danke ich für das mir entgegen gebrachte Vertrauen. Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die stets für mich da war und bei all denen die ich namentlich nicht erwähnt habe, aber die genau wissen wie wichtig sie für mich sind.

Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften

M. Bahaji, P. Margaretha; *Helv.Chim.Act.*; **2007**; 90; 1455-1460.

Posterveröffentlichungen

M. Bahaji, Photocycloaddition of cyclohex-2-enones to alkenylisocyanates, *20th International Conference on Photochemistry, Köln, 2007*.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Maryam Bahaji
Geburtsdatum: 26. Januar 1974
Geburtsort: Haselünne
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulausbildung:

1980 – 1984 Grundschule Haren-Fehndorf 1.-4. Klasse
1984 – 1989 Grundschule Meknés/Marokko 1.-5. Klasse
1989 – 1996 Gymnasium Meknés/Marokko 6.-12. Klasse, Abschluss: Baccalaurat (Abitur)
1996 – 1997 Studienkolleg, Anerkennungsprüfung

Studienverlauf:

10/97 – 08/05 Diplom an der Universität Hamburg im Department Chemie
 Schwerpunkt Organische Chemie
10/05 – 02/10 Promotion

Anstellungsverhältnisse

06/00 – 05/03 Gesellschaft TÜV NORD Umweltschutz (Studentische Hilfskraft)
04/05 – 12/05 LCI Publisher GmbH (Studentische Hilfskraft)
04/04 – 06/04 Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (Studentische Hilfskraft)
10/04 – 03/05 Lehrauftrag an der Universität Hamburg
04/05 – 07/05 Institut für Anorganische und Angewandte Chemie (Studentische Hilfskraft)

10/05 – 03/06	Lehrauftrag an der Universität Hamburg
04/06 – 03/09	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität HAMBURG
04/09 – 03/10	Lehrauftrag der Universität Hamburg

Sprachkenntnisse

Deutsch erste Muttersprache
Französisch zweite Muttersprache
Arabisch dritte Muttersprache (Marokkanisch)
Englisch gut in Wort und Schrift
Spanisch gute Grundkenntnisse

Hamburg, 12. Februar 2010

Maryam Bahaji

Erklärung über frühere Promotionsversuche

Hiermit versichere ich, Maryam Bahaji, dass vorher keine weiteren Promotionsversuche unternommen worden sind und diese Arbeit nicht an einer anderen Universität zur Promotion eingereicht wurde.

Hamburg, 15. Februar 2010

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit in der Zeit von Oktober 2005 bis Februar 2010 an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften im Department Chemie am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg selbständig und ohne fremde Hilfe durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet zu haben.

Hamburg, 15. Februar 2010