



Universität Hamburg

Fachbereich
Chemie



Photocycloadditionsreaktionen von (linear) Konjugierten Acyl-Eninen

Dissertation

Zur Erlangung des Naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Vorgelegt dem Department Chemie
der Universität Hamburg

von

Inga Inhülsen
aus Hannover

Hamburg, Mai 2010

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2008 bis Mai 2010 unter der Leitung von Prof. Dr. P. Margaretha im Institut für Organische Chemie des Departments Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Margaretha
2. Gutachter: Prof. Dr. B. Meyer

1. Einleitung-Photochemie	1
2. Theoretische Grundlagen	1
2.1 Physikalische Grundlagen	1
2.2 Photocycloadditionen	5
2.2.1 [2+2]-Photocycloaddition	5
2.2.2 Photoedukte niedriger Triplettenergie	7
2.2.3 Acetylenische Ketone	11
3. Aufgabenstellung	13
4. Ergebnisse	16
4.1 Synthese der Ausgangsverbindungen	16
4.1.1 Darstellung der 3-Alk-1-inylsubstituierten Cycloalk-2-enone	16
4.1.2 Darstellung der Cycloalkan-1,3-dione	16
4.1.3 Darstellung der Alk-1-ine sowie Alk-3-en-1-ine	17
4.1.4 Darstellung der 2-alkinylsubstituierten Cyclohexenone	18
4.1.5 Darstellung der Alkeninone	18
4.2 Photochemische Untersuchungen	20
4.2.1 Bestrahlung von 3-alkeninylsubstituierten Cyclohex-2-enonen	20
4.2.1.1 Photodimerisierung der 3-alkeninylsubstituierten Cyclohex-2-enone	20
4.2.1.2 Bestrahlung von 3-alkeninylsubstituierten Cyclohex-2-enonen in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien	22
4.2.1.3 Reaktion der 3-alkeninylsubstituierten Cyclohexenone mit anderen Alkenpartnern	25
4.2.2 Bestrahlung von Alkeninonen	27
4.2.2.1 Bestrahlungen unter Verwendung von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien als Reaktionspartner	27
4.2.2.2 Bestrahlungen unter Verwendung von Chloracrylonitril als Reaktionspartner	29
4.2.2.3 Bestrahlungen unter Verwendung von Methacrylonitril als Reaktionspartner	31
4.2.2.4 Bestrahlungen unter Verwendung von 1,1-Dimethoxyethen als Reaktionspartner	33
4.2.3 Bestrahlung von 3-alkinylsubstituierten Cycloalkanonen	33
4.2.3.1 Bestrahlungen unter Verwendung von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien als Reaktionspartner	34
4.2.3.2 Bestrahlungen unter Verwendung von 1,1-Dimethoxyethen als Reaktionspartner	40
4.2.3.3 Bestrahlungen unter Verwendung von Chloracrylonitril als Reaktionspartner	41
4.2.3.4 Bestrahlungen unter Verwendung von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)buta-1,3-dien als Reaktionspartner	46
4.2.4 Bestrahlung von 2-alkinylsubstituierten Cyclohexenonen	46
4.2.4.1 Bestrahlungen unter Verwendung von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien als Reaktionspartner	46
4.2.5 Photocycloadditionen von 3-Alkynyl-2,5,5-trimethylcyclohexenonen	48
4.2.5.1 Bestrahlungen unter Verwendung von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien als Reaktionspartner	49
4.2.5.2 Bestrahlungen unter Verwendung von Chloracrylonitril als Reaktionspartner	55
4.2.5.3 Bestrahlungen unter Verwendung von Methacrylonitril als Reaktionspartner	57
4.2.5.4 Bestrahlungen unter Verwendung von 1,1-Dimethoxyethen als Reaktionspartner	58
4.2.5.5 Vergleich der Produktbildung der photochemischen Reaktion von 3a und 3d in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien	60
5 Diskussion der Ergebnisse	62
5.1 Photochemisches Verhalten der 3-(Alk-3-en-1-yl)cyclohex-2-enone	62
5.2 Photochemisches Verhalten der Alkeninone	64
5.3 Photochemisches Verhalten der 3-alkinylsubstituierten Cycloalkanone	65
5.4 Photochemisches Verhalten von 2-(Alk-1-yl)cyclohex-2-enonen	67
5.5 Photochemisches Verhalten von 3-(Alk-1-yl)-2-methylcyclohex-2-enon	68
6. Zusammenfassung und Summary	71
6.1 Zusammenfassung	71
6.2 Summary	73

7. Experimenteller Teil	75
7.1 Verwendete Messgeräte	75
7.2 Darstellung der Photoedukte	76
7.2.1 Ausgangsmaterialien	76
7.2.2 Darstellung der Cycloalkan-1,3-dione	76
7.2.3 Darstellung der Enolether	80
7.2.4 Darstellung der Alkine	82
7.2.5 Darstellung der 3-alkinylsubstituierten Cyclohex-2-enonen	84
7.2.6 Darstellung der 2-alkinylsubstituierten Cyclohex-2-enone	93
7.2.7 Darstellung der Alkeninone	95
7.2.8 Darstellung der Diene	97
7.3 Photochemische Untersuchungen	99
7.3.1 Bestrahlungen der 3-alkenylsubstituierten Cyclohex-2-enone	99
7.3.2 Bestrahlungen der 3-alkenylsubstituierten Cyclohex-2-enone in Gegenwart von Alkenpartnern	106
7.3.3 Bestrahlungen der acylischen Alkeninone in Gegenwart von Alkenpartnern	114
7.3.4 Bestrahlungen der 3-alkinylsubstituierten Cycloalk-2-enone	127
7.3.5 Bestrahlungen der 3-alkinylsubstituierten Cycloalk-2-enone in Gegenwart von Alkenpartnern	130
7.3.6 Bestrahlungen der 2-alkinylsubstituierten Cyclohex-2-enone in Gegenwart von Alkenpartnern	146
7.3.7 Bestrahlungen der 3-alkinylsubstituierten 2,5,5-Trialkylcyclohexenone in Gegenwart von Alkenpartnern	149
8. Literaturverzeichnis	166
9. Formelsammlung	170
10. Abbildungsverzeichnis	172
11. Gefahrstoffverzeichnis	175

1. Einleitung-Photochemie

Unter photochemischen Reaktionen versteht man Prozesse, die durch Licht im sichtbaren oder ultravioletten Bereich ausgelöst werden. Anders als bei thermischen Reaktionen sind in dem Reaktionsprozess ein oder mehrere elektronisch angeregte Zustände involviert. Dabei bedingt die Population eines angeregten Zustandes eine deutliche Veränderung der chemischen sowie physikalischen Eigenschaften eines Stoffes verglichen mit denen im elektronischen Grundzustand. Es findet dabei nicht nur eine Änderung der Kernkoordinaten, sondern auch eine Verschiebung der Elektronendichteverteilung im Molekül statt. Diese neuen Bedingungen führen dazu, dass Reaktionen, welche photochemisch, d.h. aus einem angeregten Zustand eines Moleküls verlaufen, u.a. anderen Regeln obliegen als thermisch durchgeführte. Dadurch eröffnet die Photochemie alternative Synthesewege zu thermisch durchgeführten Reaktionen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Physikalische Grundlagen^[1]

Bei Vorhandensein eines geeigneten Lichtquants und erlaubter Absorption kann ein Molekül vom elektronischen Grundzustand S_0 in einen elektronisch angeregten Zustand S_x übergehen. Nach dem primären Anregungsprozess sind verschiedene photophysikalische Folgeprozesse denkbar, die durch das Jablonski-Diagramm beschrieben werden können (siehe Abb. 1).

Das sich im Singulett-Grundzustand S_0 befindliche Molekül kann durch erlaubte Absorption A unter Spinerhalt in einen elektronisch- und schwingungsangeregten Zustand S_x übergehen. Laut der Regel von Kasha erfolgen jedoch alle im Jablonski-Diagramm beschriebenen Folgeprozesse der Energieabgabe eines Elektrons aus dem S_1 -Zustand, unabhängig vom primären Anregungsprozess. Dieses ist dadurch bedingt, dass die Schwingungsrelaxation zu der jeweiligen Schwingungsnulldpunktsenergie des angeregten Zustandes extrem schnell und somit konkurrenzlos verläuft. Selbiges gilt für den isoenergetischen Übergang eines Moleküls von einem höher angeregten Nullpunktschwingungszustand (S_2 , S_3 , usw.) in den nächst tiefer gelegenen schwingungsangeregten elektronischen Zustand.

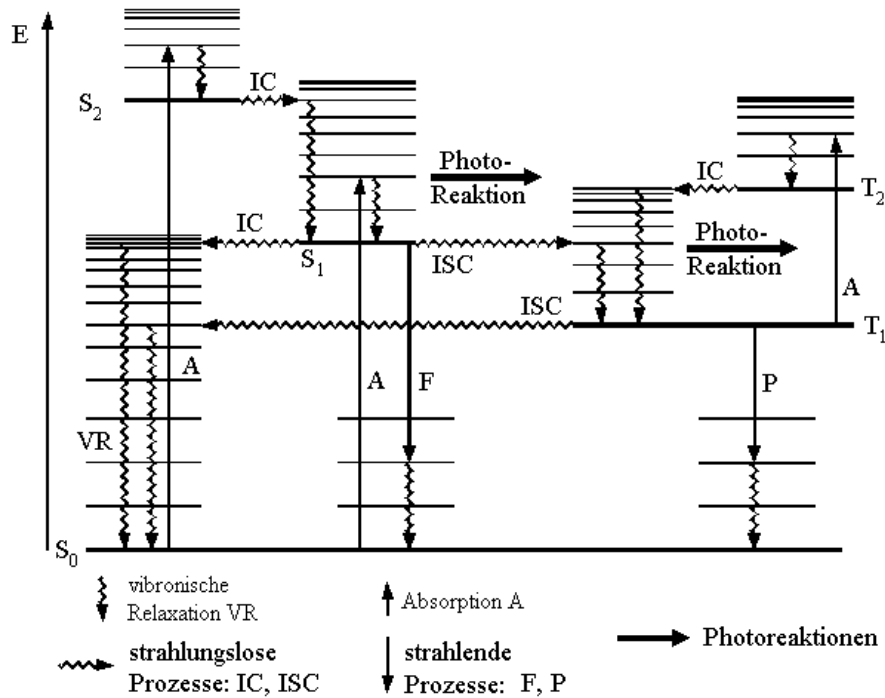


Abbildung 1: Jablonski-Diagramm^[2]

Aus dem S₁-Schwingungsgrundzustand kann anschließend über folgende strahlungslose und strahlungsgekoppelte Übergänge eine Desaktivierung des angeregten Zustandes in den S₀-Zustand stattfinden.

Fluoreszenz (F)

Das Molekül geht unter Emission eines Photons in den schwingungsangeregten Zustand S₀ über. Anschließend erfolgt thermische Schwingungsrelaxation in den Grundzustand.

Innere Umwandlung (IC)

Dabei erfolgt ein isoenergetischer Übergang vom S₁-Grundzustand in einen vibronisch stark angeregten Zustand von S₀. Die Äquilibrierung in den Schwingungsgrundzustand erfolgt anschließend thermisch.

Intersystem Crossing (ISC)

Dieser strahlungslose Prozess erfolgt beim Übergang eines Moleküls aus dem S₁-Schwingungsgrundzustand in einen schwingungsangeregten Zustand von T₁ unter Multiplizitätsänderung und anschließender Schwingungsrelaxation.

Phosphoreszenz (P)

Von Phosphoreszenz spricht man, wenn eine Desaktivierung vom Schwingungsgrundzustand von T₁ zu S₀ stattfindet. Die freiwerdende Energie wird dabei in Form eines Photons emittiert. Verbunden mit diesem Übergang ist eine Spinumkehr, welche eine deutlich längere mittlere Lebensdauer des Triplettzustandes bedingt.

Sowohl strahlungsgekoppelte als auch strahlungslose Übergänge aus dem Triplettzustand verlaufen circa um den Faktor 10^4 mal langsamer als analoge Vorgänge aus dem Singulettzustand.

Auf Grund der längeren mittleren Lebensdauer des Triplettzustandes erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass neben monomolekularen vor allem auch bimolekulare Reaktionen aus diesem Zustand erfolgen.

Zu diesen gehören:

1. Energieübertragungsreaktionen, bei denen die Anregungsenergie eines Donors auf einen Akzeptor übertragen wird.
2. Elektronenübertragungsreaktionen (Photoredoxreaktionen)
Dieser Reaktionstyp zeichnet sich dadurch aus, dass ein vorher endothermer Elektronentransfer eines Donors auf einen Akzeptor durch photochemische Anregung möglich wird.
3. Die Exciplexbildung^[3]
Als Exciplexe werden in der Quantenmechanik intramolekulare, kurzlebige Komplexe zwischen einem angeregten und einem Grundzustandsmolekül bezeichnet.^[4] Für die meisten bimolekularen photochemischen Reaktionen wird ein solcher Exciplex als Zwischenstufe postuliert. Dabei resultiert aus der Wechselwirkung der Grenzorbitale des angeregten Moleküls mit den Grenzorbitalen des jeweiligen Reaktionspartners im elektronischen Grundzustand insgesamt eine Stabilisierung in Form eines Energieminimums in der Potentialkurve des angeregten Moleküls: der Exciplex.

Das Auftreten von Exciplexen in Enon-Alken-Photocycloadditionen wurde zuerst von *Corey* im Jahre 1964 postuliert^[5] und dann von *De Mayo*^[6,7] durch entsprechende Versuche untermauert.

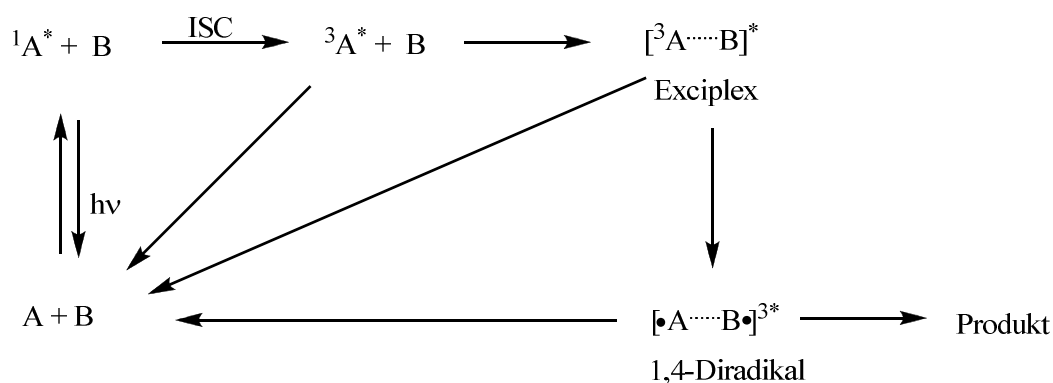


Abbildung 2: Reaktionsmechanismus^[6] für Enon-Alken-Cycloadditionen nach *De Mayo*

Laut *Corey* und *De Mayo* kann der kurzlebige Exciplex entweder in seine Edukte zerfallen oder sich zu einem 1,4-Diradikal stabilisieren. Das gebildete 1,4-Diradikal kann nach Spinumkehr in einen ungebundenen Zustand der zwei Reaktionspartner dissoziieren oder reagiert unter Bildung eines Photocycloaddukts. Die Existenz eines solchen Triplett-Exciplexes wurde lange in der Literatur kontrovers diskutiert^[8] wird jedoch nach entsprechenden Quenching-Experimente sowie Abfangen der biradikalischen Zwischenstufen^[9], heute als existent angenommen.

Eine photochemische Anregung kann für alle Moleküle erfolgen, welche bei Einstrahlung mit einer entsprechenden Lichtquelle einen Elektronenübergang zeigen. Es kann jedoch nicht für alle angeregten Verbindungen auch eine entsprechenden Photoreaktion beobachtet werden. Dies ist dabei von verschiedenen photophysikalischen Größen, wie z.B. der Quantenausbeute sowie der Intensität des Überganges des S_1 -Zustandes in den entsprechenden T_x -Zustand abhängig. Weiterhin ist die primäre Reaktion des jeweiligen Triplettzustandes ausschlaggebend. Regt man z.B. ein Alken an, so kann oft keine photochemische Reaktion beobachtet werden. Dieses liegt darin begründet, dass das ISC in den T_1 -Zustand sehr ineffizient verläuft und dass nach Population desselbigen vor allem eine Desaktivierung dieses Zustandes durch *Z-E*-Isomerisierung erfolgt. Um eine solche primäre Reaktion zu unterdrücken, werden deswegen verstärkt cyclische Systeme mit Ringgröße <6 verwendet, bei denen die *Z-E*-Isomerisierung erschwert ist.

Verwendet man Photoedukte, welche über mehrere ungesättigte "Systeme" verfügen, wie z.B. in Cyclohexenonen, findet, je nach Anordnung und Konjugation der π -Bindungen untereinander, durch die teilweise Überlappung der Orbitale, eine Absenkung der Energieniveaus statt. Dieses sei am Beispiel der a) β,γ Enone^[10] sowie b) der α,β Enone verdeutlicht. β,γ - Enone zeigen, obwohl die Doppelbindung nicht mit der Carbonylfunktion in Konjugation steht auf Grund der räumlichen Nähe der π -Bindungen eine teilweise Überlappung der π -Orbitale. Diese Wechselwirkung bedingt eine Annäherung der beiden T-Zustände in ihrem energetischen Level. Da ein ISC jedoch für solche Moleküle relativ ineffizient verläuft reagieren diese Verbindungen oft unter Erhalt der Orbitalsymmetrie aus dem S_1 - Zustand. Betrachtet man im Anschluss die α,β Enone, so kommt es durch die vorhandene Konjugation der Doppelbindung mit der Carbonylgruppe, bedingt durch die stärkere Überlappung der Orbitale untereinander, zur Absenkung der Elektronenlücke der T_x -Zustände, welche dabei nahezu energetische gleichwertig sind. Auf Grund des schnellen ISC der α,β Enone, finden Photoreaktionen dieser unter Ausbildung eines Diradikals aus dem Triplettzustand statt.^[8,11] Aus welchem T-Zustand bei Population eine Reaktion erfolgt, ist

hierbei abhängig vom Substitutionsmuster^[12] sowie den verwendeten Lösungsmittel. Bei Reaktion aus dem T_x (n/π^*) findet auf Grund der Lokalisierung des nichtbindenden Orbitals eine Reaktion an der Carbonylgruppe unter Oxetanbildung statt, reagiert das über vier C-Atome delokalisierte T_x (π/π^* -Orbital) so findet eine Addition an der Alkenylfunktion statt.^{[12][13]}

2.2 Photocycloadditionen

2.2.1 [2+2]-Photocycloaddition^[14]

Eine der in der organischen Chemie am meisten genutzte photochemische Reaktion stellt die [2+2]-Cycloaddition dar. Diese Reaktion liefert in Abhängigkeit der eingesetzten Edukte entsprechend substituierte Cyclobutanderivate. Auf Grund der Tatsache, dass die [2+2]-Cycloaddition in einem Reaktionsschritt bis zu vier stereogene Zentren formt, findet sie vor allem als Schlüsselschritt in der Naturstoffsynthese ein breites Anwendungsgebiet.^[15,16,17] Dabei ergibt sich die Stereoselektivität der Reaktion aus dem Reaktionsweg. Findet eine Reaktion über einen Singulett-Exciplexzustand statt, so verläuft die Reaktion unter Erhalt der Orbitalsymmetrie, und die beiden neuen σ -Bindungen werden konzertiert gebildet. Verläuft die Reaktion jedoch über einen Triplett-Exciplexzustand, welcher erst durch Spinumkehr in den Grundzustand relaxieren kann, so tritt die Bildung eines 1,4-Diradikals auf. Diese Bildung bedingt den Verlust der stereochemischen Information, und die Selektivität, mit der eine solche Reaktion verläuft, ist in sterischen Ursachen oder energetischen Prozesse begründet und durch diese steuerbar.

Die Regioselektivität der [2+2]-Cycloadditionen wurde an Hand der Reaktion von Cyclohex-2-enonen mit unsymmetrisch substituierten Alkenen von *Corey*^[5] untersucht. Dabei erfolgt die photochemische Anregung des $n \rightarrow \pi^*$ Übergangs des Cyclohexenonsystems und anschließende Exciplexbildung mit dem Alken, welches sich im Grundzustand befindet. Über Bildung eines 1,4-Diradikal können anschließend zwei Regioisomere entstehen: das Kopf-Kopf-Isomer sowie das Kopf-Schwanz-Isomer.

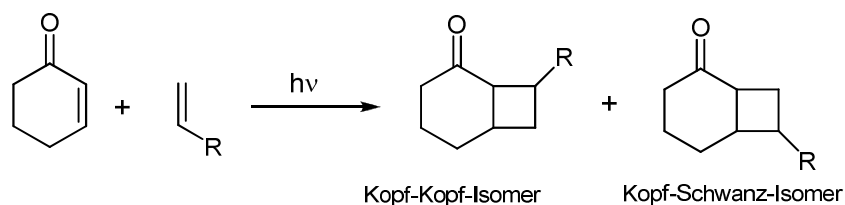


Abbildung 3: Regioselektivität bei Photocycloadditionen in Abhängigkeit der Substitution des Alkens^[10,11]

Corey schlug vor, dass die Regioselektivität der Reaktion in der Elektronendichte des π -Systems des verwendeten Alkens begründet liegt. Da die Elektronenverteilung eines

angeregten Zustands invers zu derselben im nicht angeregten Zustand steht, lässt sich für den angeregten Zustand des Enons eine negative Polarisierung am α -Kohlenstoffatom formulieren. Die Ausrichtung der Alkenkomponente bei Bildung des Exciplexes erfolgt anschließend nach maximaler Wechselwirkung. Somit kann bei Verwendung von elektronenreichen Alkenen die bevorzugte Bildung des Kopf-Schwanz-Isomers festgestellt werden, im Gegensatz zur favorisierten Bildung des Kopf-Kopf-Isomers bei Addition von elektronenarmen Alkenen an Cyclohexenone. ^[18-27]

Bei Verwendung von asymmetrischen Alkenen als Reaktionspartner findet außerdem bei gezielter 1,4-Cyclisierung der Aufbau von bis zu vier neuen Stereozentren statt. Da die Reaktionen der Cyclohexenone vor allem aus dem Triplettzustand, also über eine biradikalische Zwischenstufe ohne Erhalt der Orbitalsymmetrie verlaufen, erhält man oft ein Gemisch der jeweiligen Stereoisomere. Um die exklusive Bildung nur eines Stereoisomers bei der photochemischen Reaktion herbeizuführen, wird versucht die Reaktionsräume um das reagierende Molekül so zu differenzieren, dass eine Rekombination des Biradikals nur von einer Seite möglich ist. Hierzu gibt es zwei verschiedene Modelle: ^[11, 28]

1. Substrat-induzierte Diastereoselektivität

Durch Vorhandensein eines chiralen Substituenten am Photoedukt erfolgt die Cyclisierung der Biradikale von der sterisch weniger gehinderten Seite und es entsteht mit hoher Selektivität das gewünschte Diastereomer. Diese Substrat-induzierte Diastereoselektivität wurde nicht nur erfolgreich bei der Totalsynthese des Pheromons (+)-Lincantins ^[29] eingesetzt, sondern findet vielfach Anwendung beim Aufbau hoch komplexer Bicyclen. ^[30-34]

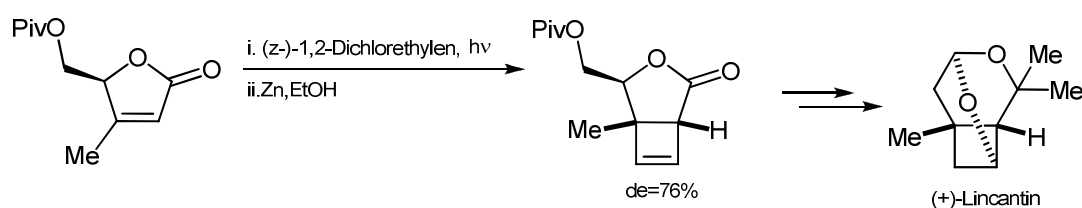


Abbildung 4: Substrat-induzierte Diastereoselektivität als Schlüsselschritt der Totalsynthese von (+)-Lincantin

Dabei muss die diastereoselektivität-induzierende chirale Zentrum nicht zwingend im angeregten Photoedukt vorliegen, sondern kann auch in dem verwendeten Alkenpartner lokalisiert sein. ^[35,36]

2. Auxilar-induzierte Diastereoselektivität

Hierbei wird das Photoedukt mit dem reagierenden Alkenpartner durch einen chiralen, leicht abspaltbaren Linker verbrückt. Die entstehenden Cycloaddukte, welche durch intramolekulare Photocycloaddition ein diastereomeres Produktgemisch liefern, können im

Anschluss getrennt werden und machen so nach Abspaltung des Linkers die Produkte in hohen ee-Ausbeuten zugänglich.^[10]

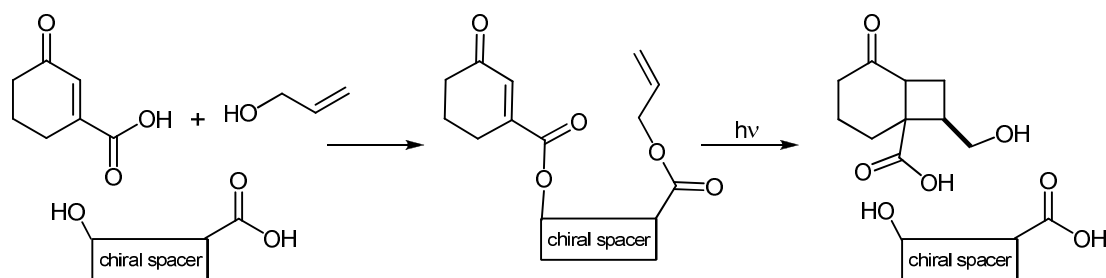


Abbildung 5: Auxilar-induzierte Diastereoselektivität durch Verwendung eines chiralen Linkers

Eine weitere Möglichkeit bietet das Einführen eines chiralen, leicht abspaltbaren Substituenten an einem der beiden reagierenden Komponenten. Dieser induziert bei der Photoreaktion Diastereoselektivität und liefert nach Abspaltung das Produkt in hohen ee-Überschüssen.^[37,38]

2.2.2 Photoedukte niedriger Triplettenergie

Bei Verwendung von Photoedukten, welche einen Substituenten aufweisen, der das intermediär auftretende Biradikal durch Konjugation delokalisieren und stabilisieren kann, ergibt sich die Entstehung neuer Produktbilder.

Besagte Photoedukte stellen die 3-(Alk-1-ynyl)cycloalk-2-enone dar, welche von Rathjen 1991^[39] untersucht wurden. Bei photochemischer Reaktion dieser Verbindungen mit einem Alkenpartner kann nicht nur das entsprechende Cyclobutanderivat gefunden werden, es entstehen durch formale [3+2]-Photocycloaddition nach 1,5-Cyclisierung auch die entsprechenden Indenone.

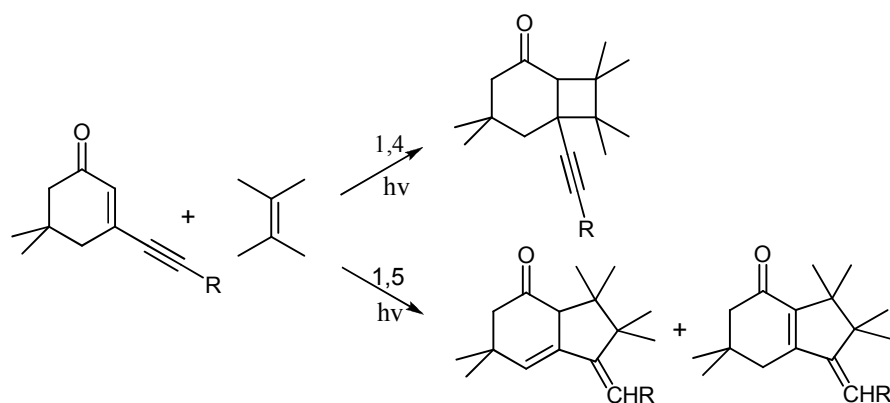


Abbildung 6: Produktbild bei Umsatz von 3-(1-Alkynyl)cycloalk-2-en-1-onen in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en

Der Reaktion liegt dabei folgender Mechanismus zu Grunde: es kommt zunächst zur Delokalisierung des Triplett-Biradikals, welches sich unter 1,5-Cyclisierung zu einem

Triplett-Vinylcarben stabilisiert und nach Wasserstoffabstraktion oder entsprechender Isomerisierung die Produkte liefert. Die Reaktion der [2+2]-Cyclisierung, bei welcher nach Spinumkehr in den Singulettzustand durch 1,4-Cyclisierung die Cyclobutane gebildet werden, steht dabei zu dieser Reaktion in Konkurrenz.^[40-43]

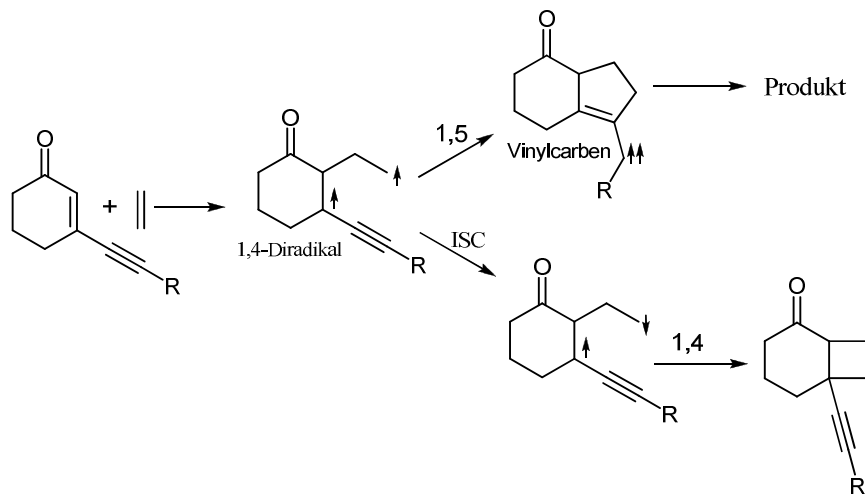


Abbildung 7: Bildung eines Vinylcarbens durch 1,5-Cyclisierung eines Triplett-Allyl-Propargyl-Radikals

Die Selektivität mit der die Reaktion hinsichtlich ihrer Produktverteilung abläuft, liegt dabei vor allem in dem Substitutionsmuster des Alkens begründet. Eine Substitution des Cyclohexenonrings nimmt nahezu keinen Einfluss auf die Produktverteilung der Reaktion. Es kann vor allem bei Verwendung von symmetrischen, hoch substituierten Alkenen wie 2,3-Dimethylbut-2-en eine deutliche Bevorzugung der [3+2]-Photocycloaddition im Gegensatz der cyclobutanbildenden [2+2]-Cycloaddition beobachtet werden (rel. Verhältnis: Cyclobutan:Indenon(*tert*-Butanol) 1:25).^[39]

Bei Einsatz von 2-Methylpropen jedoch kann eine entsprechende [3+2]-Photocycloadditionsreaktion nicht mehr beobachtet werden und man erhält ausschließlich entsprechende Cyclobutane. Als Grund hierfür werden vor allem sterische sowie elektronische Einflüsse vermutet.^[44] Bei Verwendung von 2,3-Dimethylbut-2-en können sich nach primärer Bindungsknüpfung an C-2 die sterisch anspruchsvollen Methylgruppen bei Bildung eines Fünfringes thermodynamisch günstiger zueinander anordnen als im entsprechenden Cyclobutanring und eine solche Konformation wird deswegen bevorzugt. Bei Verwendung von 2-Methylpropen ist dieses sterische Problem nicht gegeben, entsprechend eine Fünfringbildung nicht mehr thermodynamisch günstiger und das kinetische Produkt der 1,4-Cyclisierung wird gebildet.

Erweitert man die oben gezeigte Verbindung in ihrer Konjugation um eine Alkenylfunktion, kommt man zu entsprechenden alkeninylsubstituierten Cyclohexenonen. Diese Moleküle verfügen dabei nicht nur über zwei C-C Doppelbindungen im Molekül, sondern sind auch

durch die Ausweitung der Konjugation in ihrer Triplettenergie, verglichen mit Cyclohex-2-enon, stark gesenkt. Dieses führt zu einem deutlich unterschiedlichen photochemischen Verhalten und wurde in Abhängigkeit der Position des Alkeninylsubstituenten (C-2 bzw. C-3) von *Margaretha et al.*^[45-46] untersucht.

Die beiden Photoedukte 3-(Alk-3-en-1-inyl)- sowie 2-(Alk-3-en-1-inyl)cyclohex-2-enon zeigen dabei in photochemischen Reaktionen (Dimerisierung sowie Addition von Alkenen) eine deutliche Verlagerung ihrer photochemischen Aktivität in die Seitenkette. Bei Dimerisierung der Photoedukte findet die primäre Bindungsknüpfung unter Ausbildung der 1,2-Dialkynyl-1,2-dimethylcyclobutane dabei immer an der exocyclischen und nie an der endocyclischen Doppelbindung statt. Diese Selektivität liegt dabei in der Ausbildung des maximal delokalisierten Biradikals begründet. Bei primärer Bindungsknüpfung an C-3' entsteht eine biradikalische Zwischenstufe, die über das gesamte Molekül stabilisiert werden kann und deswegen thermodynamisch stabiler ist, als die entsprechende, welche nach Addition an C-2 entstünde.

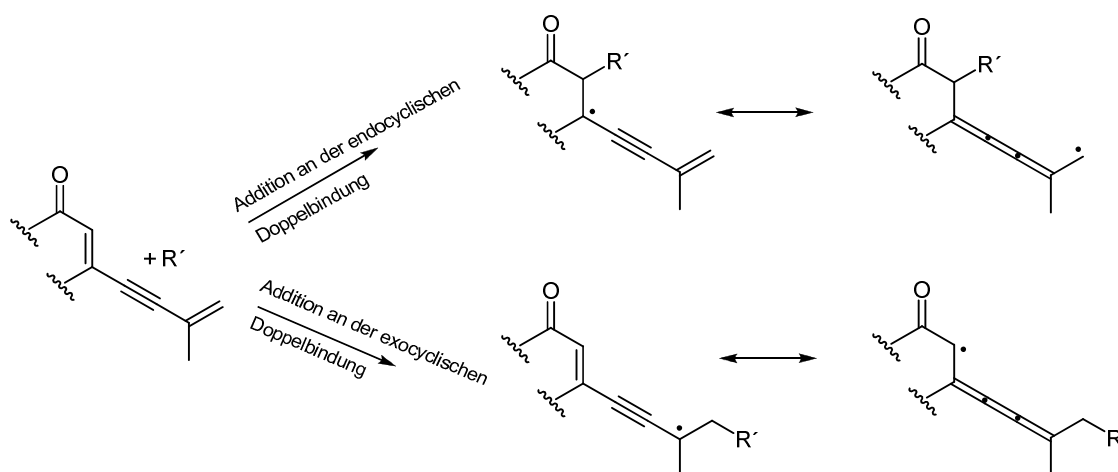


Abbildung 8: Biradikalbildung in Abhängigkeit der primären Bindungsknüpfung bei 3-alkenylsubstituierten Cyclohex-2-enonen

Auf Grund ihrer niedrigen Triplettenergie zeigen diese Verbindungen außerdem mit normalen Alkenen wie z.B. 2,3-Dimethylbut-2-en keine Reaktion, da eine solche auf Grund der hohen Differenz in ihrer Energie nicht möglich ist. Senkt man jedoch die verwendeten Alkene in ihrer Energie (durch Konjugation oder Substitution mit elektronenziehenden Gruppen) so finden sehr effiziente Photocycloadditionen statt. Für die 2-(Alk-3-en-1-inyl)substituierten Cyclohexenone kann eine Photocycloaddition sowohl mit Chloracrylonitril als auch mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien gefunden werden. Die Photocycloaddition findet dabei wiederum (chemo- und regio-)selektiv an der endocyclischen Doppelbindung unter Ausbildung der Produkte statt.

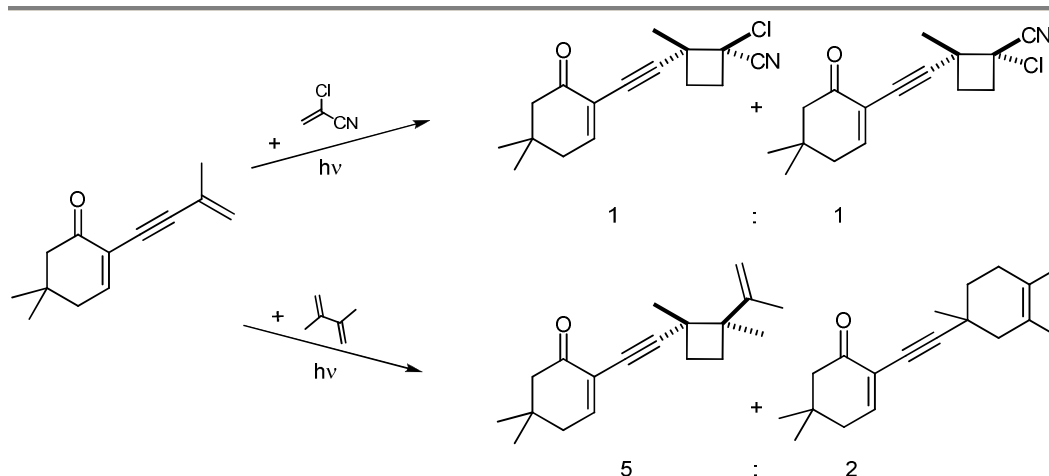


Abbildung 9: Produktbild der Bestrahlung von 2-alkenylsubstituierten Cyclohexenonen mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien sowie Chloracrylonitril

Auch 5,5-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-enon reagiert bei Bestrahlung in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien unter vollständigem Umsatz des Eduktes selektiv an der exocyclischen Doppelbindung unter Bildung eines Hauptproduktes. Bei diesem handelt es sich um ein 3-Cummulen, welches unter Ausbildung des maximal delokalisierten Biradikals nach 1,6-Cyclisierung gebildet wird, und bei Behandeln mit Base isomerisiert werden kann.

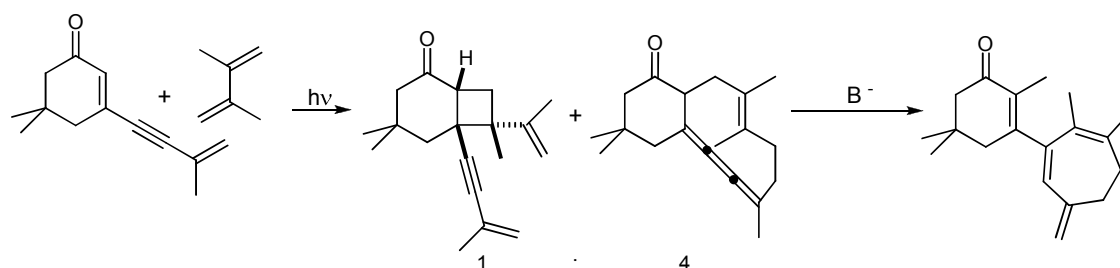


Abbildung 10: Produktbild der Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-enon in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien

Eine Absenkung in der Triplettenergie des verwendeten Photoeduktes kann jedoch nicht nur durch Erweiterung der Konjugation des π -Elektronensystems erfolgen, sondern auch über die Flexibilität des verwendeten Alkenonringes gesteuert werden. Die Triplettenergie eines Enons ist dabei abhängig von der Größe des fixierenden Ringsystems sowie des Vorhandenseins von Heteroatomen. Je starrer dabei ein System ist, desto höher ist annäherungsweise seine Triplettenergie. Erniedrigt man die Rigidität des Cycloalkenons durch Substitution mittels eines geeigneten Heteroatoms wie z.B. Schwefel, so findet man durch die erweiterte C-S Bindungslänge eine Absenkung der Triplettenergie gegenüber Cyclohexenonen.

Im Jahr 2007 untersuchte *Margaretha et al.* die Produktbildung der Photocycloaddition von Isopren sowie 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien an Enonsystem in Abhängigkeit ihrer

Triplettenenergie. Es konnten dabei bei der photochemischen Reaktion von 2,3-Dimethyl-2,3-dihydrothiopyranon mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien folgende Addukte beobachtet werden.^[47]

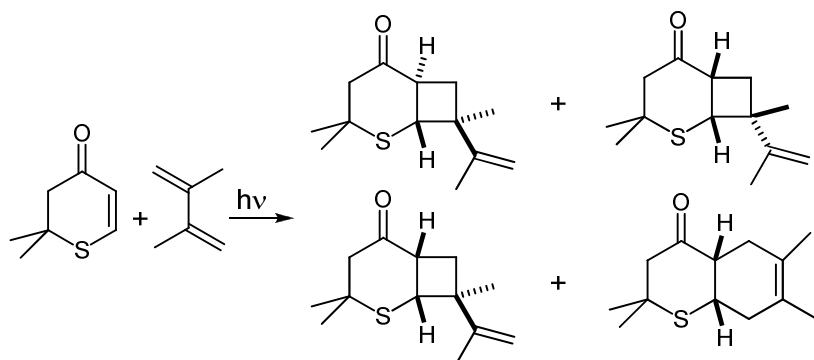


Abbildung 11: Produktbild bei Bestrahlung von Dihydrothiopyranon mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien

Erkennbar ist eine deutliche Favorisierung der 1,4-Cyclisierung verglichen mit einem 1,6-Ringschluss. Diese Beobachtung lässt sich auf die unterschiedliche Stabilität der zwei Diastereomere des als Zwischenstufe existierenden Allylradikals zurückführen.

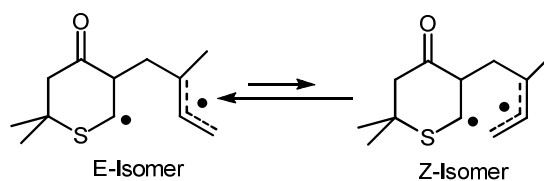


Abbildung 12: Stereochemisches Vorliegen und Stabilität des E/Z-Allylradikals

Das stabilere E-Isomer führt dabei zur 1,4-Cyclisierung, das in geringerer Menge auf Grund seiner höheren Instabilität vorliegende Z-Isomer bildet das 1,6-Cyclisierungsaddukt und entsteht somit deutlich untergeordnet.

2.2.3 Acetylenische Ketone

Das photochemische Verhalten von Alkinonen ist nicht so gut untersucht wie dasselbige der Cycloalkenone. Bei Bestrahlung dieser Verbindungen werden vor allem [2+2]-Photoreaktionen unter Oxetanbildung gefunden. Es entsteht dabei ein entsprechendes Isomerengemisch der beiden unten gezeigten Oxetane.^[48,49]

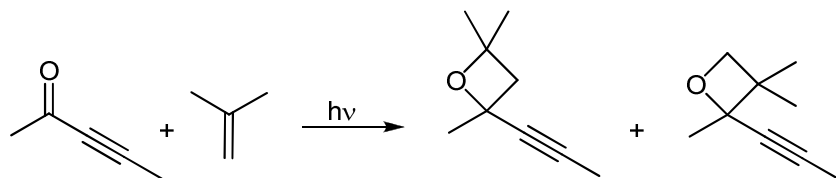


Abbildung 13: Produktbild bei Bestrahlung eines Alkinons mit 1,1-Dimethylethen

Setzt man phenylsubstituierte Alkinone ein, so entstehen durch [2+2]-Photocycloaddition an die Alkinylfunktion entsprechende Cyclobutene.^[50-51]

Photocycloadditionen

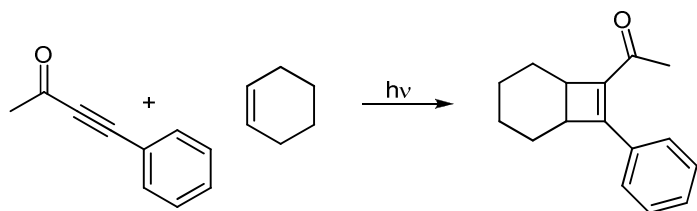


Abbildung 14: Produktbild bei Bestrahlung von Phenylsubstituierten Alkinonen in Gegenwart von Cyclohexen

Diese Reaktionen sind jedoch dabei nicht durch das eingesetzte, in Konjugation stehende Alkinonsystem bedingt sondern stellen typische Reaktionen von Ketonen bzw. Alkinen dar.

Neben der untergeordneten aus dem S_1 -Zustand erfolgenden Oxetanbildung konnte 1981 eine entsprechende [3+2]-Photocycloadditionsreaktion gefunden werden, bei der das intermediär gebildete Vinylcarben unter Delokalisierung über die Alkinylfunktion eine Produktbildung eingeht. ^[52-54]

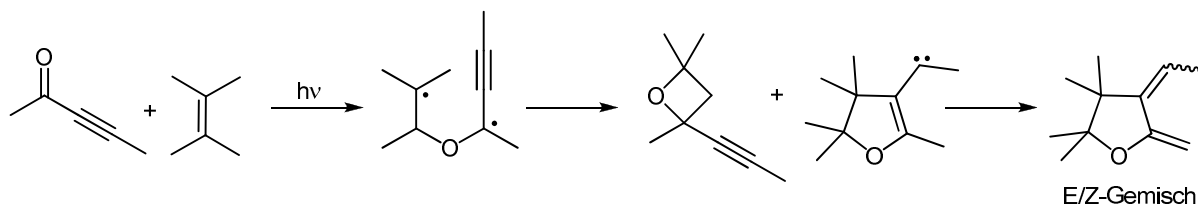


Abbildung 15: Produktbild bei Bestrahlung von Alkinonen in Gegenwart von Tetramethylethen

3. Aufgabenstellung

Die Verwendung von Dienen als Alkenpartner bei einer photochemisch gemischten Addition an Cycloalkenonen war lange Zeit nicht möglich. Diese Tatsache beruht darauf, dass diese Verbindungen durch die Konjugation der beiden Doppelbindungen in ihrer Triplettenergie deutlich tiefer liegen als „normale“ Alkene wie z.B. 2,3-Dimethylbut-2-en. Photochemische Umsetzungen mit diesen Molekülen verliefen deshalb nur unter Quenchen des Triplettens und führten nicht zur Produktbildung. Erste Ergebnisse^[46] zeigen jedoch, dass mit Verwendung von Photoedukten, welche selber über eine deutliche Senkung in ihrer Triplettenergie verglichen mit Cyclohex-2-enon verfügen, eine solche gemischte Photocycloaddition möglich wird. Besagte Absenkung in der Triplettenergie kann dabei durch Ausdehnung der Konjugation der Verbindung erfolgen.

Aus früheren Arbeiten^[46] ist dabei das photochemische Verhalten eines an 3-Stellung 2-Methylbut-3-en-1-ynylsubstituierten Cyclohexenons bekannt. Diese Verbindung ist durch die Substitution mit einem Alkeninylrest an C-3, in ihrer Konjugation stark ausgeweitet, so dass eine Absenkung der Triplettenergie erreicht wird und so eine Reaktion mit Alkenpartner niedriger Triplettenergie möglich ist. Die Verbindung zeigt photochemisch einen quantitativen Umsatz mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien, aus der unter Ausbildung der maximal delokalisierten biradikalischen Zwischenstufe ein Zehnringig-Cummulen entsteht.

Da die Reaktion bislang nur an der aufgeführten Verbindung literaturbekannt ist, soll eine genaue Untersuchung dieser erfolgen. Dabei soll hinterfragt werden, ob die Reaktion auf die gezeigte Verbindung beschränkt ist oder Variation in der Substituenten an der exocyclischen und endocyclischen Doppelbindung des Cyclohexenons sowie in den verwendeten Dienen toleriert. Die Beeinflussung der Selektivität bezüglich der Reaktion an der exocyclischen sowie endocyclischen Doppelbindung durch das Substitutionsmuster soll dabei durch Untersuchung des Dimerisierungsverhaltens der Substanzen gegeben werden.

Für diese Untersuchungen sollen die in ihrem Substitutionsmuster variierenden Verbindungen **1a-1f** synthetisiert und ihr photochemisches Verhalten bei Dimerisierung sowie gegenüber verschiedener 1,3-Diene (**4-8**) ergründet werden (Abb. 16).

Aufgabenstellung

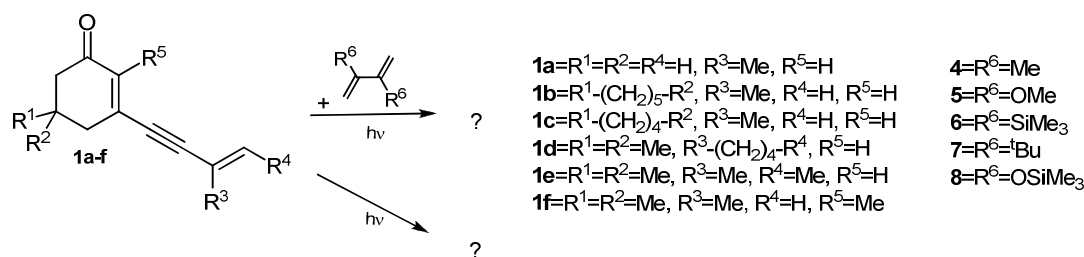


Abbildung 16: Zu untersuchende Photoedukte (**1a-f**) bei Dimerisierung sowie bei Bestrahlung in Gegenwart der Diene **4-8**

Als Dienkomponenten sollte unterschiedlich stark substituierte Diene, im einzelnen 2,3-Dimethoxybuta-1,3-dien (**5**), 2,3-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-dien (**6**), 1,3-Di-*tert*-butylbuta-1,3-dien (**7**) sowie 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)buta-1,3-dien (**8**) eingesetzt werden.

Es stellt sich weiterhin die Frage, welche Komponenten des verwendeten konjugierten Alkeninons essentiell sind um eine Verbindung in ihrer Triplettenergie so weit abzusenken, dass eine Reaktion mit Alkenpartnern niedriger Triplettenergie stattfinden kann. Es soll daher untersucht werden, in wie weit und ob eine Einschränkung in der oben gezeigten Konjugation im Photoedukt das photochemische Verhalten gegenüber Alkenen beeinflusst.

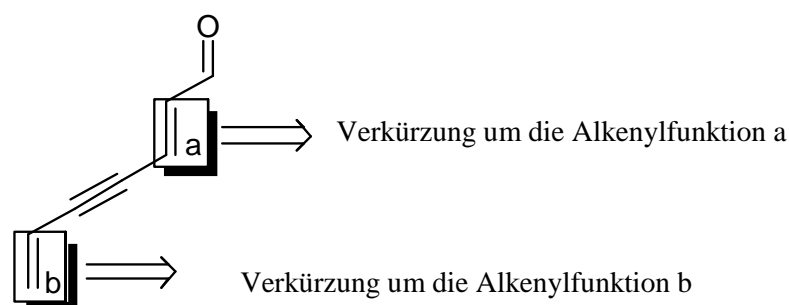


Abbildung 17: Elektronisches System der eingesetzten Photoedukte und durchzuführende Verkürzungen desselbigen

Dazu soll eine Verkürzung des gezeigten Konjugation um eine Alkenyleinheit erfolgen. Diese kann sowohl an der endocyclischen Doppelbindung (a) als auch an der exocyclischen Doppelbindung (b) vorgenommen werden.

Bei Verkürzung um die endocyclische Doppelbindung (a) gelangt man zu Alkeninonsystemen. Als Vertreter dieser Verbindungsklasse sollten die acylischen Alkeninone **2a-2c** synthetisiert und in ihrem photochemischen Verhalten gegenüber den Alkenen 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**), Chloracrylonitril (**9**), Methacrylonitril (**10**) sowie 1,1-Dimethoxyethen (**11**) untersucht werden (Abb.18).

Aufgabenstellung

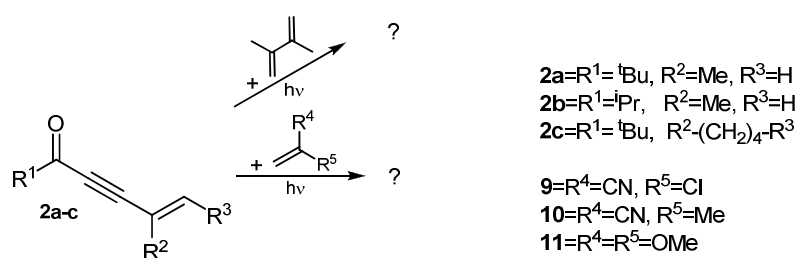


Abbildung 18: Darzustellende Photoedukte (**2a-c**) sowie zu untersuchendes photochemisches Verhalten in Gegenwart der Alkenkomponenten **4, 9-11**.

Abbau der exocyclischen Alkenylfunktion (b) hingegen führt zu Entstehung von konjugierten Alkinenonen. Literaturbekannte Beispiele solcher Verbindungen sind **3a+b**. Es galt, eine Darstellung dieser Verbindungen sowie der bislang nicht literaturbekannten Verbindung **3c** durchzuführen und ihr photochemisches Verhalten gegenüber den Alkenen **4, 8, 9, 10, 11** sowie **12** zu ergründen.

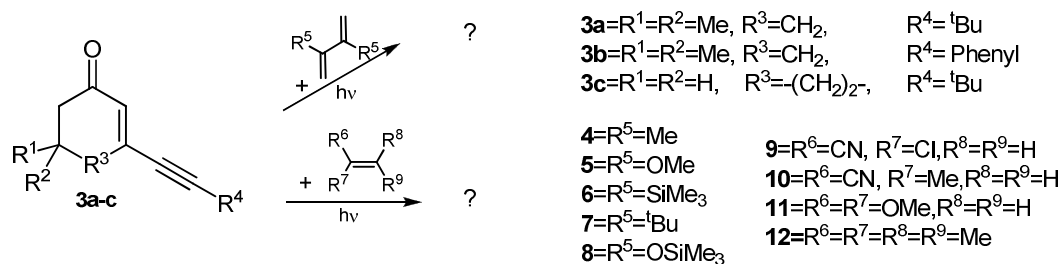


Abbildung 19: Umsetzung der 3-Alkynyl substituierten Cycloalkenone (**3a-c**) in Gegenwart der Alkene **4-12**

4. Ergebnisse

4.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

4.1.1 Darstellung der 3-Alk-1-ynyl substituierten Cycloalk-2-ene

Die Synthese der 3-Alk-1-ynyl- sowie der 3-(Alk-3-en-1-ynyl)cycloalk-2-ene erfolgte durch Grignardkupplung des jeweiligen Grignardreagenzes (**14a-e**) der Alkine **19** sowie **21a-c** an den entsprechenden Enolether (**13a-g**).^[41]

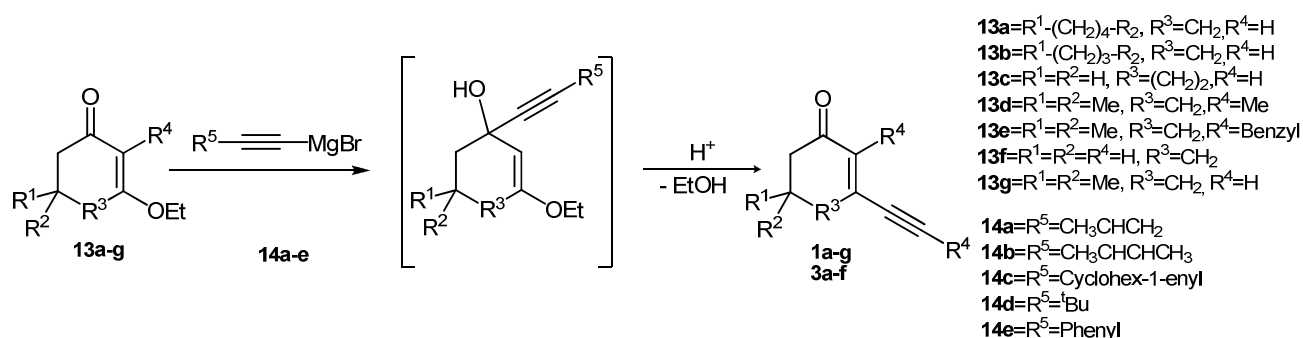


Abbildung 20: Syntheseweg zur Darstellung der Photoedukte **1a-g** sowie **3a-f**

Die eingesetzten Enolether (**13a-g**) wurden aus den jeweiligen Dicarboxylverbindungen **15a-g** gewonnen.^[55,56]

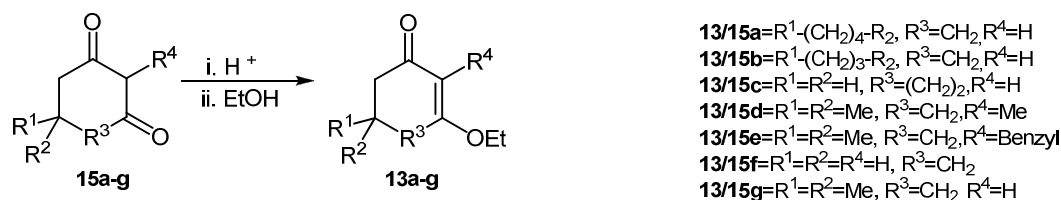


Abbildung 21: Synthese der Enolether **13a-g** sowie **15 a-g**

4.1.2 Darstellung der Cycloalkan-1,3-dione

Die Synthese des Spiro[5,5]undecan-1,3-dion (**15a**) wurde über eine Kondensation in einer zweistufigen Reaktionssequenz aus Cyclohex-1-enylpropan-2-on (**17a**) geführt.^[57,58] Das Spiro[4,5]decan-1,3-dion (**15b**) wurde analog dargestellt.

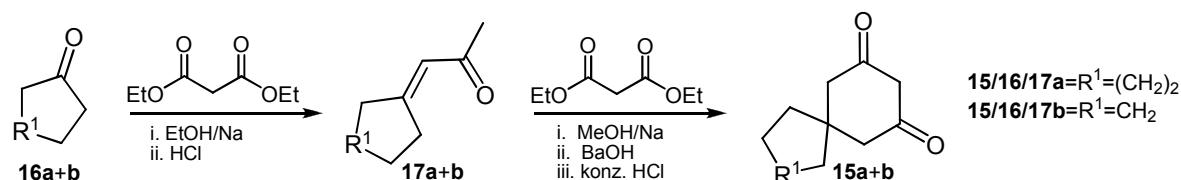


Abbildung 22: Syntheseweg zur Darstellung der Spirocycloalkandione **15a+b**

Die Darstellung des Cycloheptan-1,3-dions (**15c**) erfolgte in einer dreistufigen Synthese nach Ragan^[59] aus Cyclopentanon über Reaktion des trimethylsilylgeschützten Enolethers (**18**) mit

Dichloroacetylchlorid unter Bildung des 7,7-Dichloro-1-(trimethylsilyloxy)-bicyclo[3.2.0]-heptan-6-ons (**19**) als Zwischenstufe.

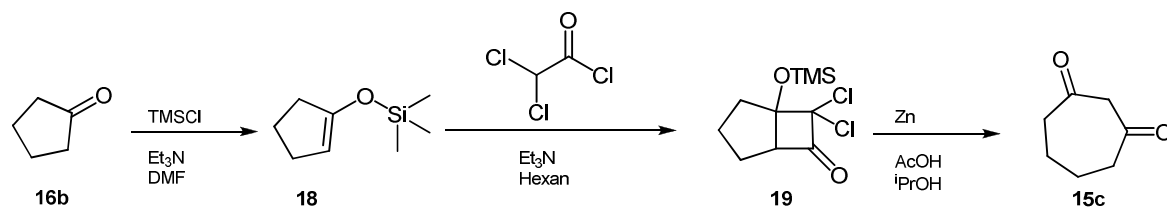


Abbildung 23: Synthesweg zur Darstellung des Cyclohepta-1,3-dion (**15c**)

Dimedon sowie Cylohexan-1,3-dion wurden käuflich erworben.

Die Synthese des 2,5,5-Trimethylcyclohexan-1,3-dions (**15d**) erfolgte durch Methylierung des Dimedons (**15g**) mittels Iodmethan.^[60]

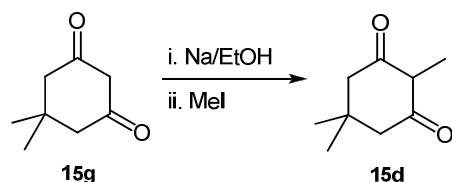


Abbildung 24: Darstellung des 3,5,5-Trimethylcyclohexan-1,3-dions (**15d**)

4.1.3 Darstellung der Alk-1-ine sowie Alk-3-en-1-ine

3,3-Dimethylbut-1-in (**21a**) wurde durch doppelte Eliminierung aus dem entsprechend vicinal bromierten Alkan (**20**)^[61] erhalten.^[62]

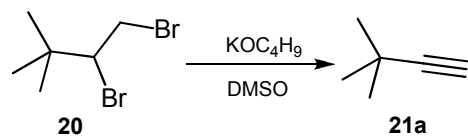


Abbildung 25: Darstellung von **21a**

Die Darstellung der Alkenine erfolgte durch Dehydratisierung aus den entsprechenden kommerziell erhältlichen Alkoholen **23a-c**. Verbindung **22a** und **22b** wurden nach der Vorschrift von *Tabacchi*^[63] synthetisiert, wohingegen die Synthese des Ethinylcyclohex-1-ens (**22c**) durch Dehydratisierung mittels Phosphorylchlorid erfolgte.^[64] Das eingesetzte Phenylacetylen (**21b**) wurde käuflich erworben.

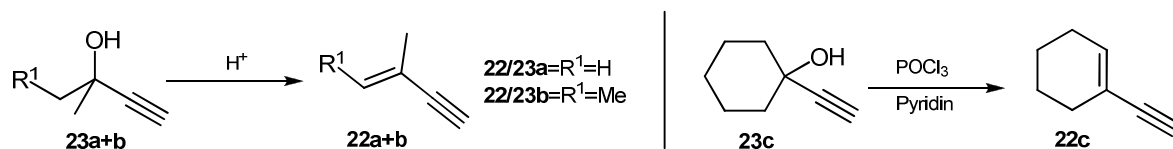


Abbildung 26: Darstellung der Alkeninylkomponenten

4.1.4 Darstellung der 2-alkinylsubstituierten Cylohexenone

Die Darstellung der Verbindung **24a-c** erfolgte durch Palladium katalysierte Sonogashira-Kupplung der Acetylene **21a** und **21b** an die entsprechenden 2-Iodocyclohex-2-enone (**25a** bzw **25b**).^[65]

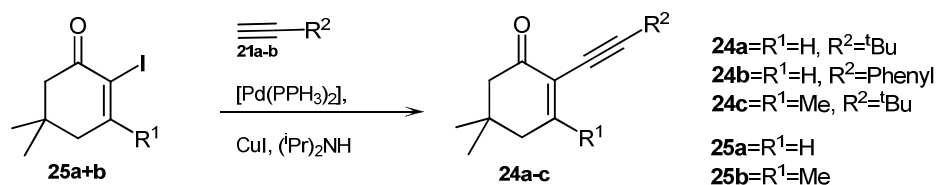


Abbildung 27: Synthesweg zur Darstellung der Photoedukte **24a-c**

Die 2-Iodocyclohex-2-enone **25a** und **25b** wurde durch entsprechende Iodierung der Alkenone in Gegenwart von Pyridin erhalten.^[66]

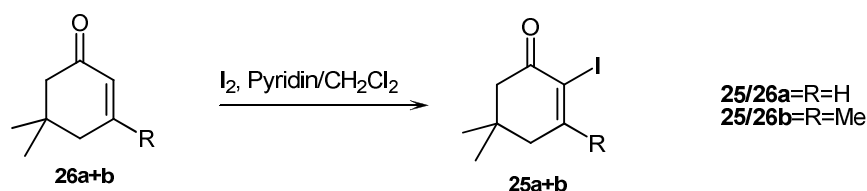


Abbildung 28: Synthese der 2-Iodocyclohex-2-enone **25a+b**

4.1.5 Darstellung der Alkeninone

Die Synthese der Alkeninone wurde nach dem von *Zanina* entwickelten Syntheseweg durch Addition-Eliminierungsmechanismus des Alkynylanions der Verbindungen **22a** und **22c** an das Säurechlorid **24a** bzw **24b** hergestellt.^[67]

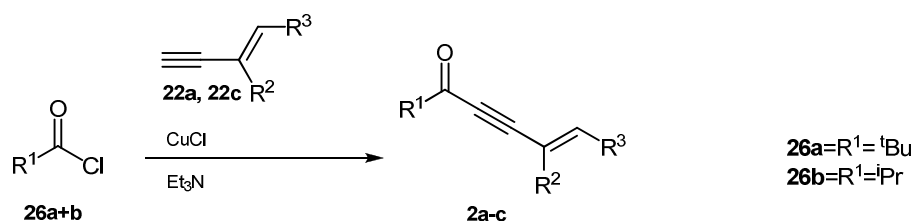


Abbildung 29: Syntheseweg zur Darstellung der Alkeninone **2a-c**

4.1.5 Darstellung der Buta-1,3-diene

Die Darstellung von 2,3-Dimethoxybuta-1,3-dien (**5**) sollte aus Butan-2,3-dion (**25**) erfolgen.^[68-70]

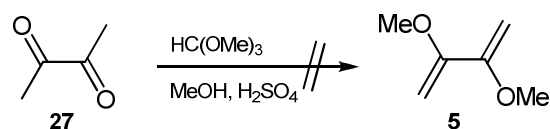


Abbildung 30: Syntheseweg zur Darstellung des Diens **5**

Es konnte jedoch auch bei variierten Reaktionsbedingungen (Änderung der Temperatur sowie der Reaktionszeit) kein Umsatz zum Produkt beobachtet werden.

Die Synthese von 2,3-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-dien (**6**) sollte in einer dreistufigen Reaktionssequenz aus 1-Bromethen (**28**) erfolgen. Dabei entstand zunächst durch Grignardkupplung das Trimethylsilylethen (**29**), welches anschließend durch Bromierung in das entsprechende 1-Brom-1-trimethylsilylethen (**30**) umgewandelt wurde.^[71] Die letzte Reaktionssequenz stellt abschließend eine Grignardkupplung des Bausteines **30** mit sich selber dar.^[72,73]

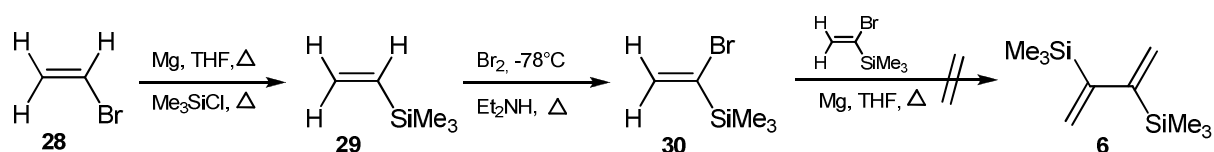


Abbildung 31: Syntheseweg zur Darstellung des Diens **6**

Die Durchführung der Reaktion erfolgte dabei bis Verbindung **30**. Die abschließende Grignardkupplung der Verbindung **30** konnte jedoch nicht erfolgreich durchgeführt werden, und es wurden lediglich Zersetzungsprodukte des 1-Brom-1-trimethylsilylethens erhalten.

Die Darstellung der Verbindung **7** wurde analog zu dem, in der Literatur gegebenen Reaktionsbedingungen, durchgeführt. Auf diesem Wege war jedoch das Produkt nicht zugänglich und man erhielt ausschließlich die monosubstituierte Verbindung.^[74-76]

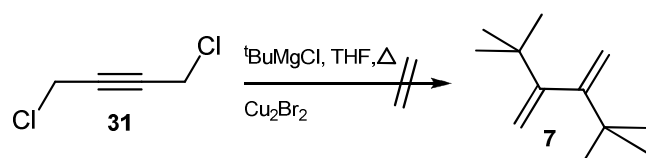


Abbildung 32: Syntheseweg zur Darstellung des Diens **7**

Die Synthese des Diens **8** erfolgte analog zu dem in der Literatur gegebenen Syntheseweg aus Butan-2,3-dion (**32**).^[77]

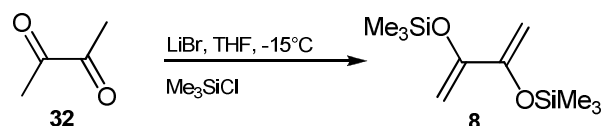


Abbildung 33: Syntheseweg zur Darstellung des Diens **8**

Das verwendete 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**) wurde käuflich erworben.

4.2 Photochemische Untersuchungen

4.2.1 Bestrahlung von 3-alkeninylsubstituierten Cyclohex-2-enonen

4.2.1.1 Photodimerisierung der 3-alkeninylsubstituierten Cyclohex-2-enone

3-Alkeninylsubstituierte Cyclohex-2-enone weisen zwei C-C Doppelbindungen im Molekül auf: es kann daher bei Bestrahlung solcher Verbindungen eine Reaktion (a) sowohl an der endocyclischen als auch (b) an der exocyclischen Doppelbindung erfolgen. Produkte einer [2+2]-Photocycloaddition über die endocyclische Doppelbindung stellen die tricyclischen Dodecandione dar, bei photochemischer Reaktion über die endocyclische Doppelbindung bilden sich disubstituierte Cyclobutane.

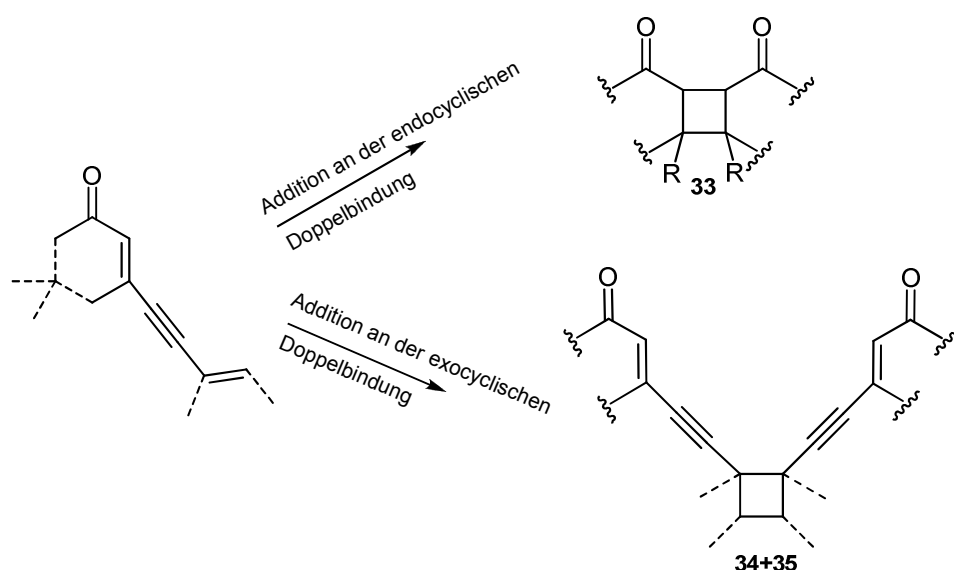


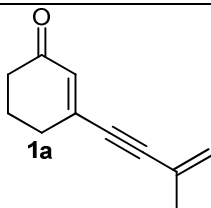
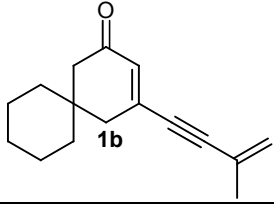
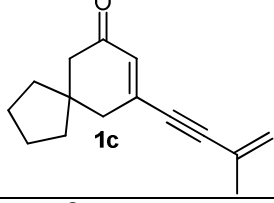
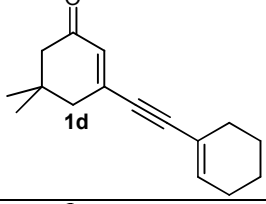
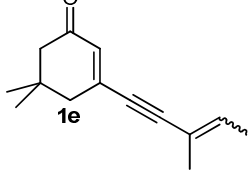
Abbildung 34: Photoaddukte in Abhängigkeit der primären Bindungsknüpfung bei 3-alkeninylsubstituierten Cyclohex-2-enonen

Durch eine Veränderung des Substitutionsmusters der reagierenden Alkenylfunktionen soll untersucht werden, ob die Einführung eines entsprechenden Substituenten Einfluss auf die Produktverteilung der Reaktion nimmt. Verbindungen **1a-1c** verfügen dabei über eine Veränderung ihres Substitutionsmuster an C-5 des Cyclohexenonrings, die Photoedukte **1d** und **1e** hingegen wurden an ihrer exocyclischen Doppelbindung in ihren Substituenten variiert. Die Dimerisierungsreaktionen der Photoedukte **1a-1e** erfolgten in ihren Reaktionsbedingungen sowie in ihrer Isolierung und Charakterisierung analog der in der Literatur beschriebenen Reaktion von **1g**^[46] und werden deswegen hier nicht eingehender erläutert. Zum Vergleich des Dimerisierungsverhaltens wurden dabei alle Photoedukte in einer 0.5 molaren Lösung in Benzol für sechs Stunden bestrahlt und ihre relative Produktverteilung (bezogen auf das verbleibende Edukt) bestimmt.

Ergebnisse

Eine Übersicht der Produktverteilung der Dimerisierung von 3-alkeninylnsubstituierten Cyclohexenonen in Abhängigkeit ihres Substitutionsmusters ist in Tab.: 1 verkürzt dargestellt.

Tabelle 1: Relative Produktverteilung bei Dimerisierung der 3-alkeninylnsubstituierten Cyclohexenone

Photoedukt	Relatives Produktverhältnis Eduktkonzentration =1		
	Endocyclisches Photoaddukt (33a-e)	Exocyclisches Photoaddukt (<i>cis</i>) (34a-e)	Exocyclisches Photoaddukt (<i>trans</i>) (35a-e)
	0.1	0.8	0.7
	0	1.75	1.5
	0	0.8	1.2
	0	0.35	0.35
	0	1.0 Konfiguration NMR-spektroskopisch nicht bestimmbar	

Das Dimerisierungsverhalten der 3-alkeninylnsubstituierten Cyclohexenone zeigt dabei unabhängig von dem Substitutionsgrad der regioisomeren Doppelbindungen für alle untersuchten Photoedukte ein deutliches Ergebnis. Die Reaktion einer Dimerisierung findet dabei selektiv über die exocyclische Doppelbindung statt. Ist diese durch sterisch anspruchsvolle Substituenten schwerer zugänglich wie in Verbindung **1d** und **1e**, so zeigen die relativen Produktverhältnisse im Bezug zur Eduktkonzentration das Sinken des Reaktionsumsatzes.

4.2.1.2 Bestrahlung von 3-alkeninylstsubstituierten Cyclohex-2-enonen in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien

Die in der Literatur beschriebene photochemischen Umsetzung von **1g** in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien zeigt unabhängig von der gewählten Bestrahlungszeit die Bildung zweier Photoaddukte **37g:36g** im relativen Verhältnis von 4:1.^[46]

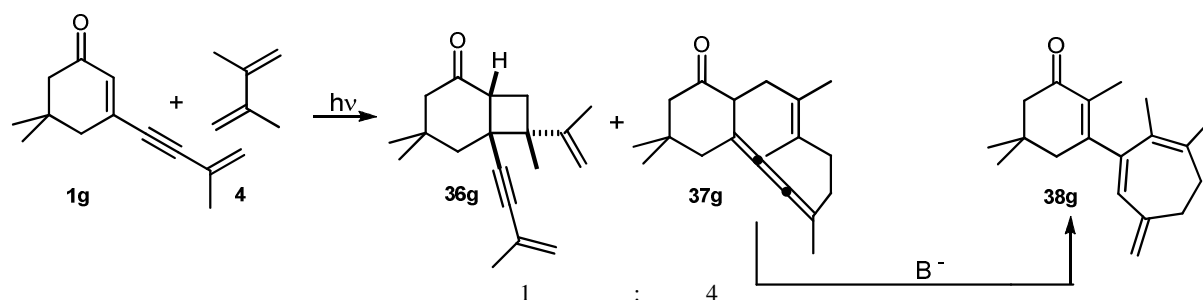


Abbildung 35: Produktbild der Bestrahlung von **1g** in Gegenwart von **4** (mit basischer Isomiersierung von **37g** zum Produkt **38g**)

Mit Verbindung **37g** wird dabei unter Ausbildung des maximal delokalisierten Biradikals ein Zehnring-Cummulen gebildet, welcher anschließend zu Verbindung **38g** isomerisiert werden kann. Als Nebenprodukt entsteht das Bicyclooctanon **36g**.

Zur Untersuchung der Toleranz dieser bekannten Reaktion gegenüber Variation des Substitutionsmusters wurden die Photoedukte **1a-f** unter denselben Bedingungen in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**) bestrahlt.

Dazu wurde eine 0.1 molare Lösung des jeweiligen Photoedukts mit einem 20fachen molaren Überschuss des Diens zur Reaktion gebracht. Wenn nicht anderes angegeben wurde eine Reaktionszeit von sechs Stunden gewählt.

Die Charakterisierung der Photoaddukte wurde analog der gegebenen Literaturstelle durchgeführt, so dass an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen wird.

Bestrahlung von 3-(3-Methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-enon (**1a**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**)

Bestrahlung des Photoeduktes **1a** liefert bei 65% Umsatz die Entstehung der Photoedukte **37a** und **36a** im Verhältnis 5:1. Als Hauptprodukt entsteht dabei wie mit Verbindung **37g** ein Cummulen. Dieses wurde durch Behandeln mit Base anschließend zu Verbindung **38a** isomerisiert. Die Charakterisierung der Photoaddukte erfolgte analog zu der in der Literatur beschriebenen Reaktion von **1g** und wird hier nicht gezeigt.

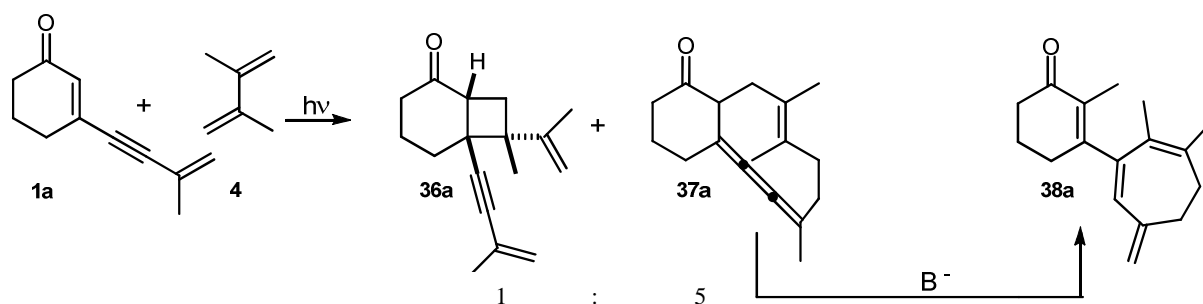


Abbildung 36: Produktbild der Bestrahlung von **1a** in Gegenwart von **4** (mit basischer Isomiersierung von **37a** zum Produkt **38a**)

Bestrahlung der Spiro[5,5]-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)alken-2-enone (**1b** bzw **1c**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**)

Die Bestrahlung von Spiro[5,5]-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)undec-2-enon (**1b**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**) verläuft sehr ineffizient. Es ist NMR-spektroskopisch weder nach kurzen Bestrahlungszeiten (gewählt wurden eine halbe bis drei Stunden) noch nach längeren Reaktionszeiten (bis zu 12 Stunden) der effektive Aufbau von Photoaddukten nachweisbar. Bei längeren Bestrahlungszeiten kommt es lediglich zum Zerfall des Edukts. Reaktionsverfolgung mittels GC sowie GC/MS-Analyse gibt Hinweise auf die Bildung eines (1+1)-Photoadduktes mit einem Massenpeak von 310. Da die Reaktion jedoch nur untergeordnet dieses Produkt liefert und vor allem Zerfallsprozesse sowie Polymerisation des Diens die Reaktion bestimmten, wurde auf eine Isolierung dieses Minder mengenproduktes verzichtet. Es kann jedoch an Hand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen ausgeschlossen werden, dass es sich bei diesem Photoprodukt um ein Cummulen handelt, da charakteristische ^{13}C -NMR Signale einer cummulierten Verbindung, je ein Signalpaar bei 160 ppm sowie 110 ppm, nicht gefunden werden konnten. Das Photoedukt **1c** zeigt ein analoges Verhalten. Auch hier kann NMR-spektroskopisch gezeigt werden, dass Bestrahlung von **1c** in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien kein Cummulen bildet. Auch handelt es sich hier, wie bei oben beschriebener Bestrahlung um eine sehr ineffiziente Reaktion und es kann weder NMR-spektroskopisch noch gaschromatographisch ein Produktaufbau nachgewiesen werden.

Bestrahlung von 3-(Cyclohexenylethynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**1d**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**)

Bestrahlt man eine 0.1 molare Lösung des 3-(Cyclohexenylethynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enons in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien ist auch bei dieser Reaktion ein schlechter Umsatz beobachtbar. Es kommt zum Zerfall sowie zur Bildung etlicher Nebenprodukte. Jedoch kann ein Photoaddukt gaschromatographisch sowie NMR-

spektroskopisch nachgewiesen und isoliert werden. Bei diesem handelt es sich um ein (1+1)-Photoprodukt welches durch 1,4-Cyclisierung der endocyclischen Doppelbindung mit dem Dien entsteht. Eine Bestimmung der Konfiguration erfolgte wiederum NMR-spektroskopisch. Ein Produkt welches über die exocyclische Doppelbindung reagiert, kann weder in Form des oben beschriebene Cummulens noch über 1,4- oder 1,6-Cyclisierungsaddukte gefunden werden.

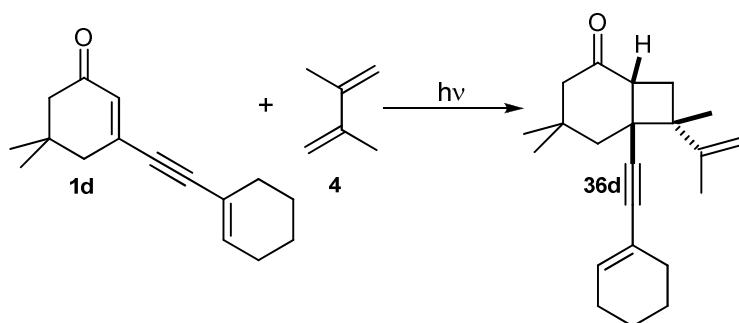


Abbildung 37: Produktbild der Bestrahlung von **1d** in Gegenwart von **4**

Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3-methylpent-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-enon (1e**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**)**

Bei Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3-methylpent-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-enon in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien stellt sich hingegen ein anderes Produktbild dar. Die Reaktion liefert bei vollständigem Umsatz des Eduktes zwei (1+1)- Photocycloaddukte im Verhältnis 5(**36e**):2(**37e**).

Das Hauptprodukt der Reaktion ist das, über 1,4-Cyclisierung an der endocyclischen Alkenylfunktion entstandene, Bicyclo[4.2.0]octan-2-on **36e**. Die Charakterisierung des Produktes erfolgt nach anschließender säulenchromatographischer Reinigung NMR-spektroskopisch. Als Nebenprodukt entsteht mit 40% das Cummulen **37e**. Die Charakterisierung dieser Verbindung erfolgt wiederum an Hand von charakteristischen ^1H sowie ^{13}C -NMR-Signalen aus dem Mischspektrum. Neben den charakteristischen ^{13}C -NMR Signalen der quartären cummulenischen Kohlenstoffatome (159.8 (C-2); 157.1 (C-3); 110.1 (C-1)) konnte außerdem eine Isomerisierung des Produktes zu Verbindung **38e** erfolgen und diese vollständig charakterisiert werden.

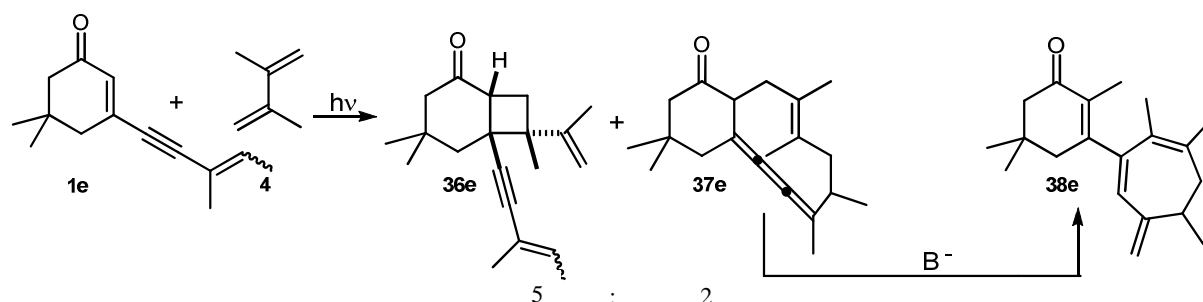


Abbildung 38: Produktbild der Bestrahlung von **1e** in Gegenwart von **4** (mit basischer Isomiersierung von **37e** zum Produkt **38e**)

4.2.1.3 Reaktion der 3-alkenylsubstituierten Cyclohexenone mit anderen Alkenpartnern

Neben dem Einfluss den eine etwaige Substitution an C-5 des Cyclohexenons sowie eine Alkylierung der exocyclischen Doppelbindung auf die Reaktion nimmt, wurde außerdem das Verhalten verschiedener Diene gegenüber 3-Alkeninylcyclohex-2-enonen untersucht. Hierbei wurden alle Untersuchungen mit dem 5,5-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)-cyclohex-2-en-1-on (**1g**) durchgeführt, da dieses in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien die besten Ergebnisse zeigte. Für alle untersuchten Bestrahlungen galten dabei analoge Reaktionsbedingungen; eine 0.1 molare benzolische Lösung des Photoeduktes wurde in Gegenwart eines 20fachen molaren Überschusses des jeweiligen Alkens bei einer Wellenlänge von 350 nm bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer betrug dabei 6-9 Stunden. Untersucht wurde die Reaktion a) mit konjugierten Dienen; hier wurde 2,3-Bis(trimethylsiloxy)buta-1,3-dien (**8**) und Chloracrylonitril (**9**) verwendet, sowie b) dem diheteroatomsubstituierten Alken 1,1-Dimethoxyethen (**11**).

a) Reaktion in Gegenwart konjugierter Diene

Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (**1g**) in Gegenwart von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)buta-1,3-dien (**8**)

Bei Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (**1g**) in Gegenwart von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)buta-1,3-dien (**8**) kann keine Reaktion beobachtet werden. Das Edukt bleibt erhalten, bevor es nach 15 Stunden Bestrahlung zerfällt. Weder NMR-spektroskopisch noch über GC/MS-Analyse können Produkte gefunden werden, die auf eine Reaktion des Cyclohexenons mit dem Dien schließen lassen.

Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (**1g**) in Gegenwart von Chloracrylonitril (**9**)

Die Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-enon (**1g**) in Gegenwart von Chloracrylonitril (**9**) ist, bedingt durch den Zerfall der Photocycloaddukte, nicht über gaschromatographische Analyse verfolgbar. NMR-spektroskopisch ist der Aufbau mehrerer Produkte sichtbar, wobei als Hauptprodukt ein (1+2)-Photocycloaddukt mit Verbindung **39b** entsteht. Dieses wird nach Bestrahlungszeiten von sechs Stunden bei vollständigem Umsatz des Eduktes erreicht. Auf Grund der im eingesetzten Photoedukt vorliegenden elektronischen Verhältnisse ist es jedoch als unwahrscheinlich ansehbar, dass eine konzertierte Anlagerung beider Moleküle Chloracrylonitril zum Produkt führt. Eine solche Zwischenstufe ginge mit einer kompletten Auflösung der vorherrschenden Konjugation einher und ist daher thermodynamisch sehr ungünstig. Um zu untersuchen, ob sich beide Moleküle konzertiert anlagern oder ob eine Selektivität in der Reaktivität der beiden Alkenylfunktionen vorherrscht, wurde die Reaktion NMR-spektroskopisch untersucht. Die entnommenen untersuchten Proben zeigen bereits nach 30 Minuten Bestrahlungsdauer, dass zunächst eine [2+2]-Photocycloaddition an der exocyclischen Doppelbindung stattfindet (**39a**). Dieses ist an Hand des olefinischen Signals der endocyclischen Doppelbindung oberhalb von 6 ppm im NMR-Spektrum verfolgbar. Erst wenn eine vollständige Reaktion an der exocyclischen Doppelbindung stattgefunden hat, addiert das verbleibende Molekül ein weiteres Chloracrylonitril an der noch vorhandenen endocyclischen Doppelbindung und Verbindung **39b** wird gebildet.

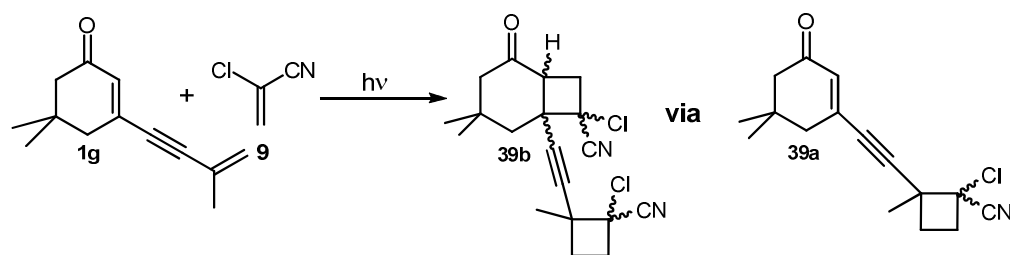


Abbildung 39: Produktbild der Bestrahlung von **1g** in Gegenwart von **9**

Eine Trennung der einzelnen Photoprodukte konnte trotz mehrfacher säulen-chromatographischer Reinigung nicht erzielt werden, so dass weder die genaue Anzahl der gebildeten Produkte noch eine Bestimmung der Konfiguration dieser erfolgen konnte. Dass eine Kopf-Kopf Addition des Alkens an die Doppelbindung stattgefunden hat, geht jedoch nicht nur aus dem bei dieser Addition intermediär gebildeten maximal stabilisierten Biradikal hervor, sondern kann auch über Auswertung des H,H-COSY-Spektrums bestätigt werden.

b) Reaktion in Gegenwart diheteroatoms substituierter Alkene

Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (**1g**) in Gegenwart von 1,1-Dimethoxyethen (**11**)

Die Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (**1g**) in Gegenwart von 1,1-Dimethoxyethen (**11**) liefert keine Produkte. Es kommt lediglich zum Zerfall des Eduktes sowie zur Polymerisation des eingesetzten Alkens. Die Entstehung eines Photocycloaddukts kann weder NMR-spektroskopisch noch durch Anfertigen einer GC/MS-Analyse nachgewiesen werden.

4.2.2 Bestrahlung von Alkeninonen^[78]

Zur Untersuchung des photochemischen Verhaltens der Photoedukte **2a-c** gegenüber dem Dien **4** sowie Alkenpartner niedriger Triplettenergie (**9**, **10** und **11**) wurde eine 0.1 molare Lösung des jeweiligen Photoeduktes in Benzol mit einem 20fachen molaren Überschuss des Alkens eingesetzt.

4.2.2.1 Bestrahlungen unter Verwendung von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien als Reaktionspartner

Bestrahlung von 2,2,6-Trimethylhept-6-en-4-in-3-on (**2a**) sowie 2,6-Dimethylhept-6-en-4-in-3-on (**2b**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**)

Die Bestrahlung der Edukte **2a** und **2b** verläuft für beide Verbindungen in Gegenwart des Diens (**4**) analog und wird deswegen hier zusammengefasst dargestellt. Sie liefert nach sechs Stunden Bestrahlung einen selektiven und quantitativen Umsatz zu den Photoprodukten **40a** bzw. **40b**.

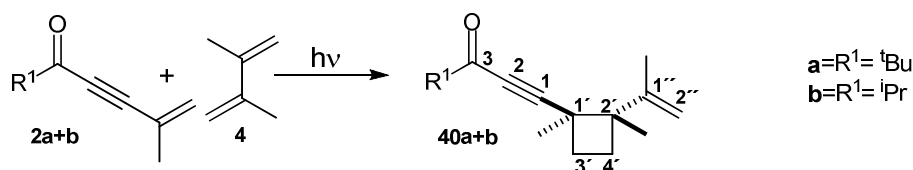
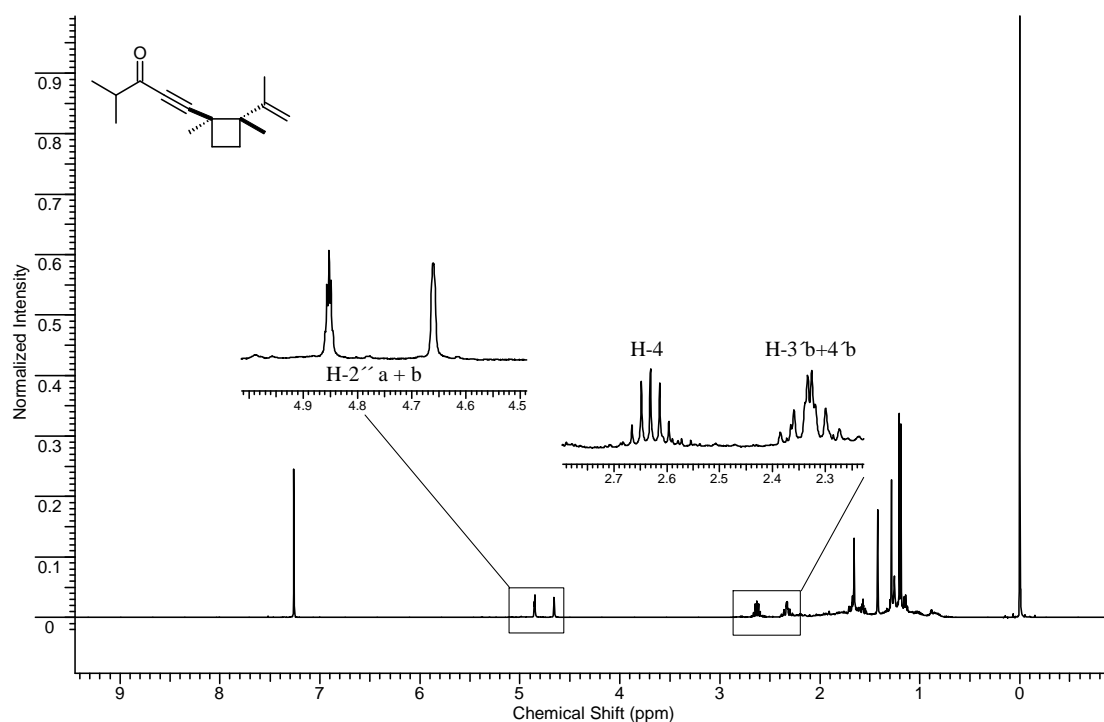


Abbildung 40: Produktbild der Bestrahlung von **2a+b** in Gegenwart von **4**

Die Charakterisierung der beiden Verbindungen erfolgte NMR-spektroskopisch und sei hier für **40b** exemplarisch gezeigt.

Abbildung 41: ^1H -Spektrum der Verbindung **40b**

Signifikante Signale aus dem Protonenspektrum sind dabei die beiden Singulets im olefinischen Bereich (4.86 und 4.67 ppm), welche durch die Protonen an C-2'' verursacht werden. Die Protonen des Cyclobutanrings H-3 sowie H-4 zeigen auf Grund nicht trivialer Kopplung untereinander ein Multiplett. Auf Grund der Tatsache, dass die beiden Methylgruppen jedoch chemisch nicht äquivalent sind, spalten diese auf und zeigen zwei Multipletts unterschiedlicher chemischer Verschiebung gegeben durch die Protonensignale von H-3'a und H-4'a (2.38-2.29 ppm) sowie H-3b und H-4b (1.72-1.54 ppm). Das Vorhandensein der funktionellen Alkynyl- sowie Carbonylgruppe wird dabei durch Aufnahme eines ^{13}C -Spektrums bestätigt. Die Bestimmung der Konfiguration des Produktes erfolgte durch Anfertigung eines NOE-Spektrums. Dabei kann ein Kreuzsignal der Methylgruppe an C-1' mit den Protonen H-3'a bzw. H-4'a gefunden werden, die Methylgruppe an C-2' verursacht hingegen ein Signal mit den Protonen H-3'b und H-4'b, so dass eine *trans*-Anordnung der Methylgruppen angenommen wird. Dieses folgt auch aus thermodynamischen Überlegungen, in denen die beiden sterisch anspruchsvollen Gruppen des Alkinonrestes sowie der Propylidengruppe möglichst in unterschiedlichen Reaktionsquadranten vorliegen.

Bestrahlung von 1-Cyclohexenyl-4,4-dimethylpent-1-in-3-on (**2c**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**)

Die Bestrahlung des Photoeduktes **2c** zeigt trotz verändertem Substitutionsmuster an der reagierenden Alkenylfunktion das gleiche photochemische Reaktionsverhalten wie die Verbindungen **2a** und **2b**. Es kann nach sechs Stunden ein quantitativer Umsatz zum [2+2]-Photocycloaddukt **40c** beobachtet werden. Die Charakterisierung des Produktes erfolgte analog zu den Produkten **40a+b**. Die Konfiguration des Produktes wurde durch Auswertung des NOE-Spektrums ausgehend vom Brückenproton H-6' bestimmt.

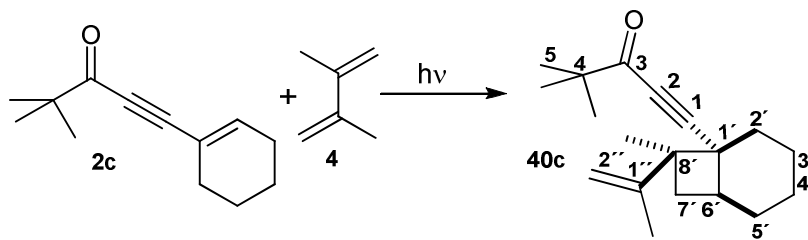


Abbildung 42: : Produktbild der Bestrahlung von **2c** in Gegenwart von **4**

4.2.2.1 Bestrahlungen unter Verwendung von Chloracrylonitril als Reaktionspartner

Bestrahlung von 2,2,6-Trimethylhept-6-en-4-in-3-on (**2a**) sowie 2,6-Dimethylhept-6-en-4-in-3-on (**2b**) in Gegenwart von Chloracrylonitril (**9**)

Die photochemische Umsetzung der Photoedukte **2a** und **2b** in Gegenwart von Chloracrylonitril (**9**) führt zur Bildung der Photocycloaddukte **41a** und **42a** bzw. **41b** und **42b**. Es entsteht dabei nach vollständigem Umsatz des Eduktes ein 3:2 Gemisch der *trans*- und *cis*-Cyclobutane.

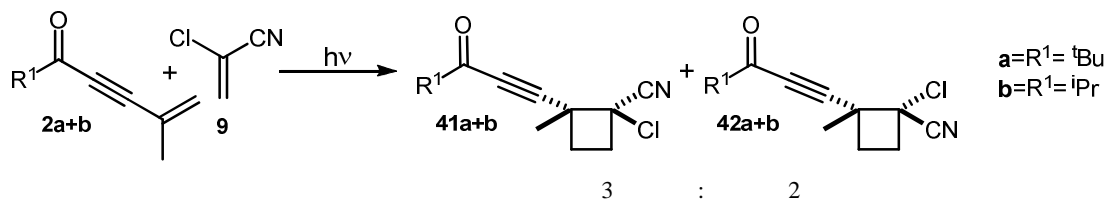


Abbildung 43: Produktbild der Bestrahlung von **2a+b** in Gegenwart von **9**

Das Hauptprodukt der jeweiligen Reaktion konnte säulenchromatographisch isoliert werden. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgte für alle gezeigten Verbindungen wie oben angegeben als Reinsubstanz oder für **42a** und **42b** aus dem Spektrengemisch.

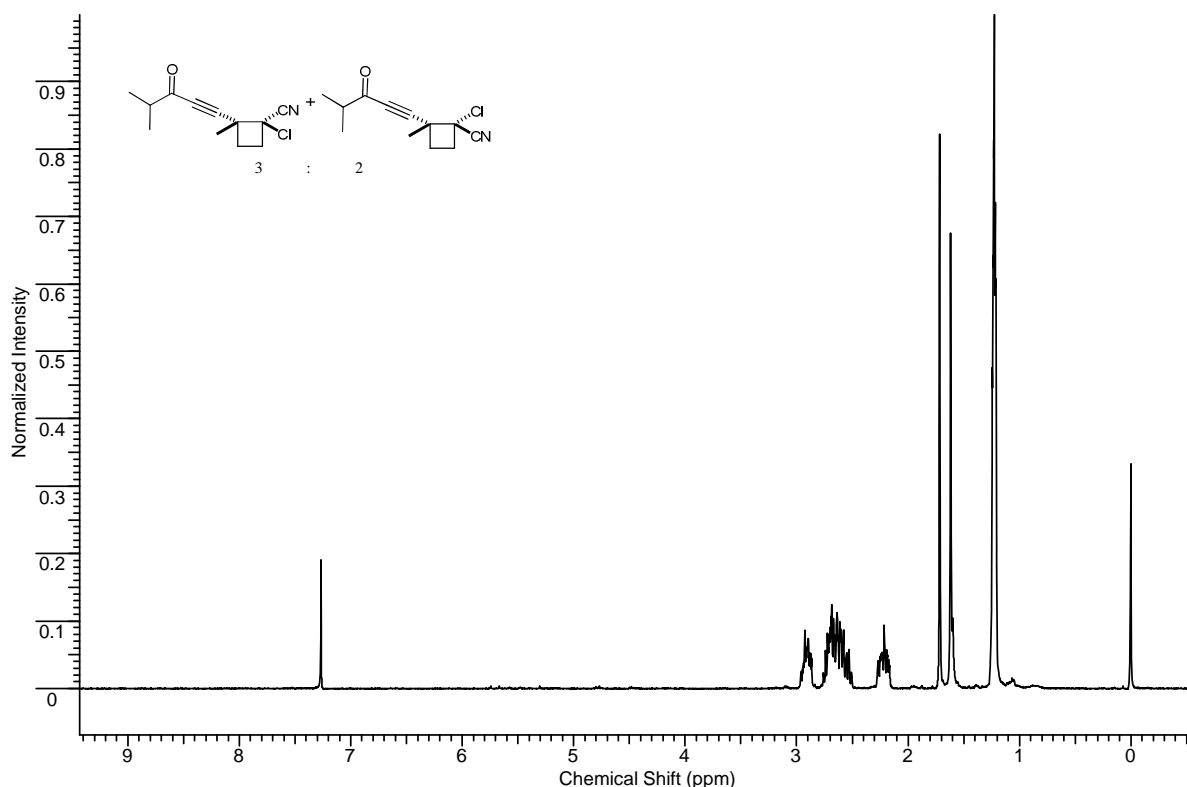


Abbildung 44: ^1H -Spektrum eines Gemisches der Verbindungen **41b** und **42b**

Eine direkte Bestimmung der Konfiguration der beiden Produkte kann hier nicht aus den NMR-spektroskopischen Daten erfolgen. Bestimmt werden kann dieses jedoch durch Vergleich literaturbekannter NMR-spektroskopischer Daten vicinal substituierte Chlorcyclobutannitrile, welche durch entsprechende Röntgenstrukturanalysen bestätigt worden sind.^[79]

Hierzu werden die Ergebnisse des Bestrahlungsverhaltens von 2-methylsubstituierten Cyclohexenonen in Gegenwart von Chloracrylonitril zu Grunde gelegt in denen entsprechende Einkristalle vermessen worden. Aus diesen Daten^[79] ist ersichtlich, dass die relative Position des Chloratoms das Verhalten der vicinalen Protonen H-4 bezüglich ihrer chemischen Verschiebung stark beeinflusst.

Bei *trans*-Anordnung des Chloratoms relativ zum Alkinonrest kann beobachtet werden, dass das Proton H-4a eine deutlich stärkere Aufspaltung und daraus resultierend eine größerer Signalbreite zeigt, als bei *cis* Anordnung der beiden prioritären Reste. Diese Befunde gehen außerdem mit der Bildung des thermodynamisch stabilsten Produktes einher, wonach sich der sterisch anspruchsvolle Chlorsubstituent sowie der Alkinonrest in unterschiedlichen Reaktionsräumen anordnen.

Bestrahlung von 1-Cyclohexenyl-4,4-dimethylpent-1-in-3-on (**2c**) in Gegenwart von Chloracrylonitril (**9**)

Die Bestrahlung des Photoeduktes **2c** in Gegenwart von Chloracrylonitril verläuft unter Bildung eines 5:2 Gemisches der beiden Bicyclen **41c** und **42c** unter quantitativem Umsatz des Eduktes. Verglichen mit der Bestrahlung der Photoedukte **2a** und **2b**, welche eine einfach methylierte Alkenylfunktion aufweisen, entsteht hier, bei Einsatz eines höher substituierten Photoeduktes, das Hauptprodukt mit höheren Isomenüberschuss.

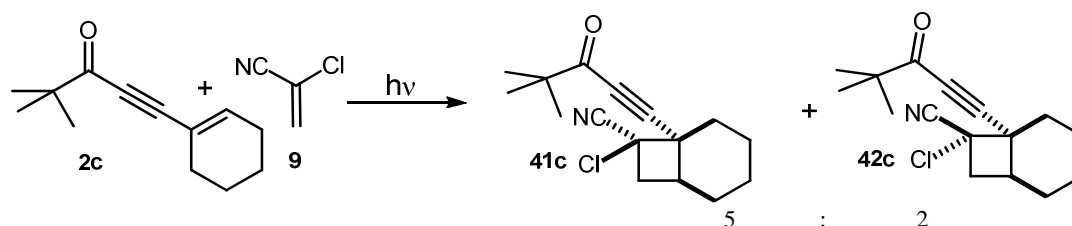


Abbildung 45: Produktbild der Bestrahlung von **2c** in Gegenwart von **9**

Die Produkte lassen sich dabei säulenchromatographisch isolieren. Die Charakterisierung erfolgt wie gezeigt NMR-spektroskopisch, wobei die Bestimmung der Konfiguration analog der Verbindung **40c** erfolgt.

4.2.2.3 Bestrahlungen unter Verwendung von Methacrylonitril als Reaktionspartner

Bestrahlung von 2,2,6-Trimethylhept-6-en-4-in-3-on (**2a**) sowie 2,6-Dimethylhept-6-en-4-in-3-on (**2b**) in Gegenwart von Methacrylonitril (**10**)

Bei Bestrahlung der beiden Photoedukte **2a** und **2b** in Gegenwart von Methacrylonitril (**10**) stellt sich unter quantitativem Umsatz des Eduktes ein ähnliches Produktbild wie bei Bestrahlung mit Chloracrylonitril dar. Es werden die beiden Cyclobutane **43a** und **44a** bzw. **43b** und **44b** im relativen Verhältnis von 9:1 gebildet.

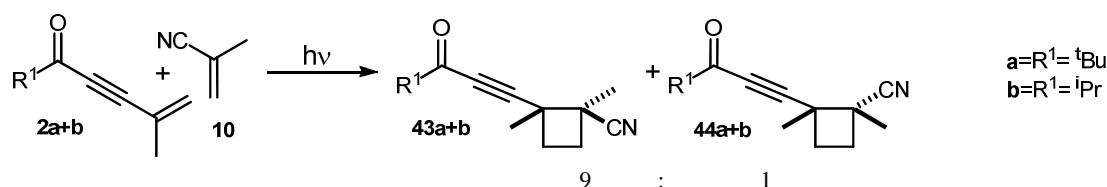


Abbildung 46: Produktbild der Bestrahlung von **2a+b** in Gegenwart von **10**

Hierbei kann eine vollständige säulenchromatographische Trennung der Produkte erfolgen. Die Charakterisierung erfolgte analog zu oben gezeigten Photoprodukten. Die Bestimmung der Konfiguration der Produkte erfolgte unter Auswertung des NOE-Spektrums (Abb.47). Ausschlaggebend für eine eindeutige Zuordnung der Konfiguration sind dabei die beiden

Methylgruppen, die basierend auf einer *trans*-Anordnung zueinander, jeweils ein Kreuzsignal mit den methylenischen Protonen je einer Molekülseite zeigen (H-3a und H-4a sowie H-3b und H-4b).

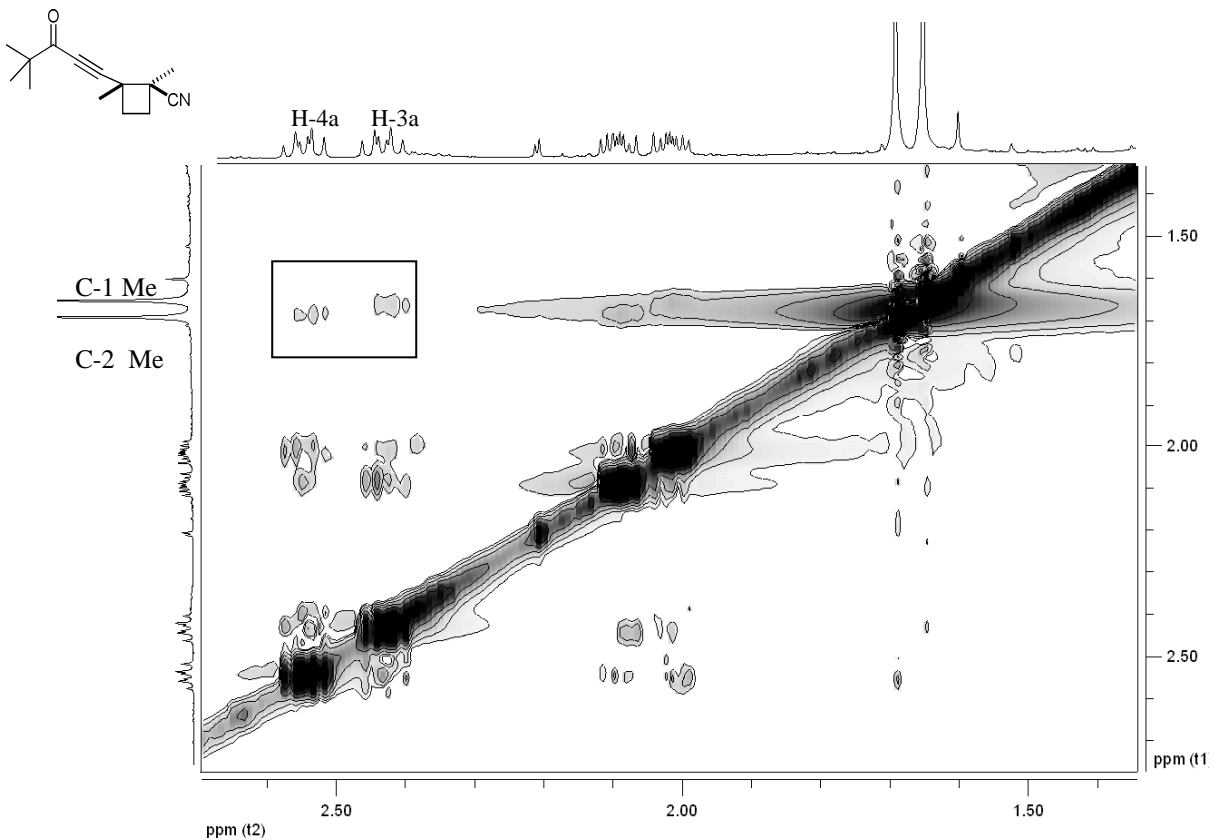


Abbildung 47: NOE-Spektrum der Verbindung **43a**

Bestrahlung von 1-Cyclohexenyl-4,4-dimethylpent-1-in-3-on (**2c**) in Gegenwart von Methacrylonitril (**10**)

Die Bestrahlung der Verbindung **2c** in Gegenwart des Alkens **10** zeigt einen quantitativen Umsatz zu den Bicyclooctanen **43c** und **44c**. Diese entstehen im relativen Verhältnis von 17:3. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte nach säulenchromatographischer Trennung wie oben gezeigt.

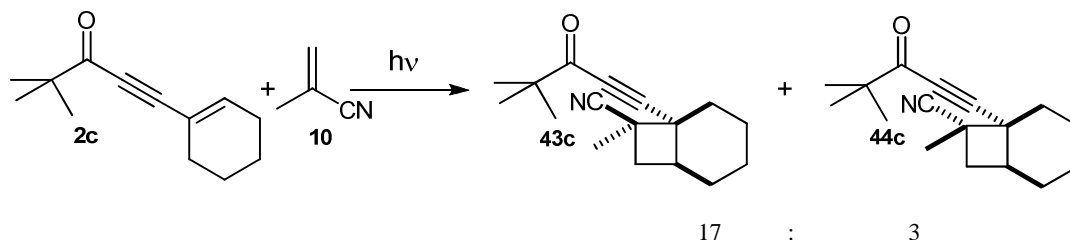
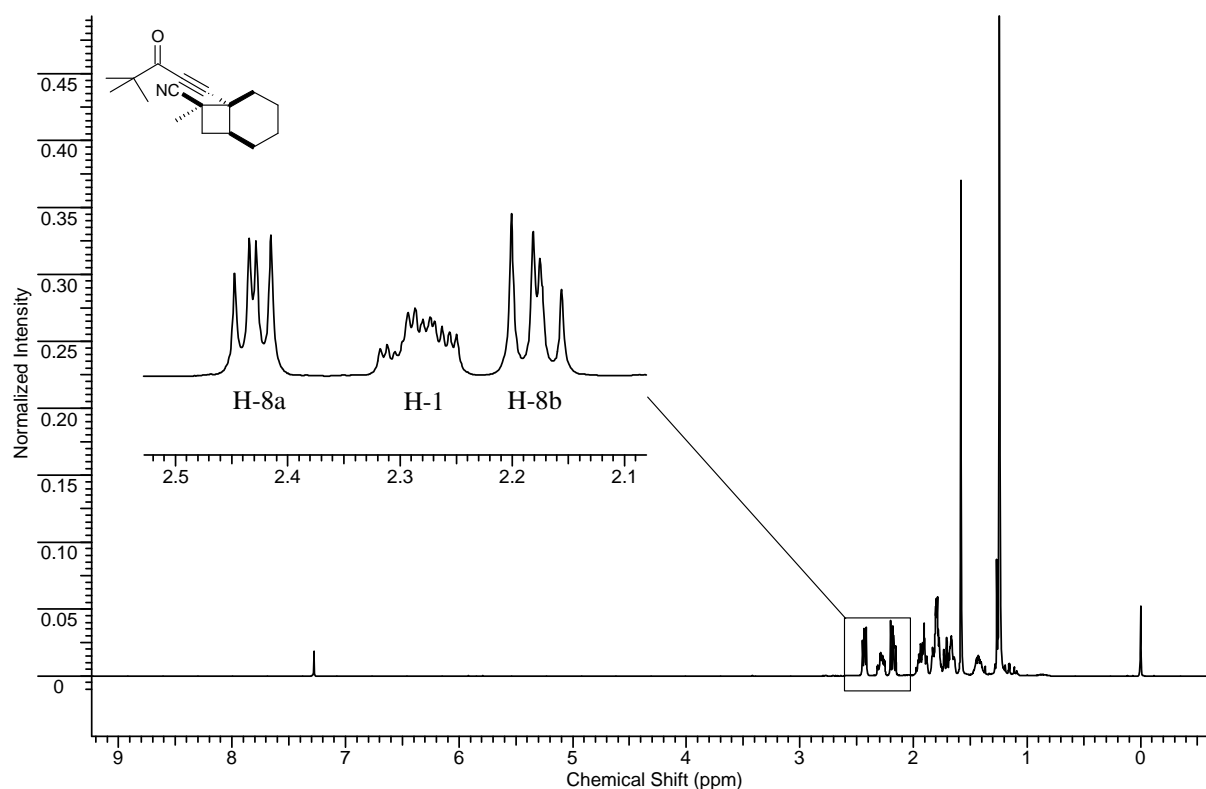


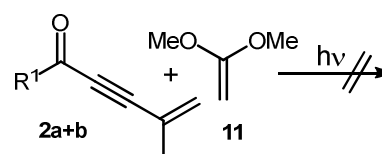
Abbildung 48: Produktbild der Bestrahlung von **2c** in Gegenwart von **10**

Abbildung 49: ^1H -Spektrum der Verbindung **43c**

4.2.2.4 Bestrahlungen unter Verwendung von 1,1-Dimethoxyethen als Reaktionspartner

Bestrahlung von 2,2,6-Trimethylhept-6-en-4-in-3-on (**2a**) sowie 2,6-Dimethylhept-6-en-4-in-3-on (**2b**) in Gegenwart von 1,1-Dimethoxyethen (**11**)

Bestrahlung der Photoedukte **2a+b** in Gegenwart von **11** zeigte weder NMR-spektroskopisch noch nach gaschromatographischer Analyse einen Produktaufbau. Nach 12 Stunden Bestrahlung erfolgte lediglich der Zerfall der Edukte.

Abbildung 50: Produktbild der Bestrahlung von **2a+b** mit **11**

4.2.3 Bestrahlung von 3-alkinylsubstituierten Cycloalkanonen

Es soll das photochemische Verhalten der 3-alk-1-ynylsubstituierten Cycloalkanonen (**3a-c**), gegenüber den Alkenen **4**, **9**, **10** sowie **11** untersucht werden

Alle hier diskutierten Reaktionen werden dabei unter analogen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Die Bestrahlungszeit wurde dabei für alle Photoedukte bis zum vollständigem Umsatz des Eduktes bei sechs Stunden gewählt, wenn nicht anderes angegeben.

4.2.3.1 Bestrahlungen unter Verwendung von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien als Reaktionspartner

Bestrahlungen von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**3a**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**)

Die Bestrahlung von **3a** in Gegenwart von **4** liefert nach zwei Stunden bei vollständigem Umsatz des Eduktes drei Photoprodukte im Verhältnis 10:5:0.3 (**45**:**46**:**47** res.). Da ein Zerfall der Produkte bei gaschromatographischer Messung stattfindet, kann eine kinetische Reaktionsverfolgung nicht mittels GC erfolgen sondern wird NMR-spektroskopisch durchgeführt. Als Hauptprodukt entsteht mit Verbindung **45** ein Bicyclo[4.2.0^{2,7}]octanderivat, welches außerdem gaschromatographisch als (1+1)-Photoaddukt identifiziert werden kann. Die Bestimmung der Konfiguration erfolgt für alle gefundenen Produkte NMR-spektroskopisch.

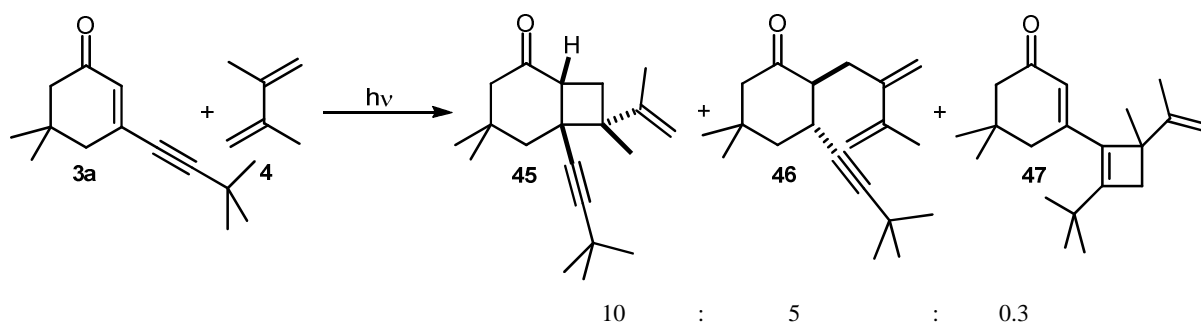
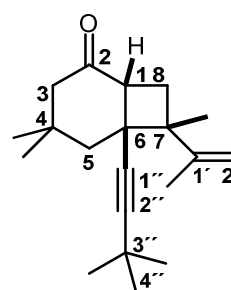


Abbildung 51: Produktbild der Bestrahlung von **3a** in Gegenwart von **4**

Bestimmung der Konfiguration der Verbindung **45**

Charakteristisch für das Photoaddukt **45** ist das Auftreten zweier Signale gleichen Integrals im olefinischen Bereich (4.83 und 4.59 ppm), welche durch die Protonen H-2'a sowie H-2'b verursacht werden. Ein weiteres olefinisches Signal, welches bei Vorhandensein der endocyclischen Doppelbindung entstünde, kann nicht beobachtet werden. Somit kann bestätigt werden, dass eine 1,4-Cyclisierung über besagte Doppelbindung stattgefunden haben muss. Des Weiteren zeigt das Brückenatom H-1 ein signifikantes Signal. Es liefert ein dd-System bei 2.95 ppm mit zwei äquivalenten Kopplungen zu den Protonen 8a und 8b von $^3J = 9.5$ Hz. Auf Grund dieser direkten Kopplung kann zudem ausgeschlossen werden, dass eine Kopf-Schwanz Addition stattgefunden hat. Aus dem HSQC kann außerdem bestätigt werden, dass dieses Signal durch eine Methingruppe hervorgerufen wird. Das Vorhandensein der Alkinylfunktion (92.4 (C-2'')) und



82.6 (C-1'')) kann aus dem ^{13}C -NMR bestätigt werden. Die Bestimmung der Konfiguration des Produktes erfolgte anschließend durch Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse. Dabei ist hier eine möglichst thermodynamisch günstige Anordnung der Substituenten zueinander sichtbar, die sich in einer *trans*-Stellung der sterisch anspruchsvollen Reste bemerkbar macht.

Bestimmung der Konfiguration der Verbindung **46**

Auch bei Verbindung **46** handelt es sich, wie durch GC/MS-Analyse nachgewiesen, um ein (1+1)-Photocycloaddukt des Photoeduktes **3a** mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien. Charakteristisch für das Produkt ist das Auftreten vierer Signale gleichen Integrals im olefinischen Bereich (5.10, 5.07, 5.01 and 4.98 ppm). Aus dem HSQC können diesen Signalen zwei Methylengruppen zugeordnet werden. Des Weiteren kann an Hand des HMBCs das Vorhandensein zweier tertiärer Kohlenstoffatome, die untereinander eine vicinale Kopplung zeigen, bestätigt werden. Bei diesen handelt es sich um die Protonen H-2 sowie H-3. Das Vorhandensein der Alkinylfunktion wird durch Anfertigen eines ^{13}C bestätigt. Aus diesen Daten kann abgeleitet werden, dass zwar eine Addition eines Moleküls 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien an das Edukt vorliegt, es jedoch nicht cyclisiert. Die primäre Bindungsknüpfung an C-2 und die damit einhergehende Bildung des Biradikals findet dabei nach Anregung des Moleküls statt. Eine Rekombination des Biradikals, welches zu einer Cyclisierung führte, kann jedoch im Anschluss nicht beobachtet werden, da sich das Diradikal durch Übertragung eines sterisch weniger anspruchsvollen Hydridradikals unter Produktbildung stabilisiert. (Abb.52)

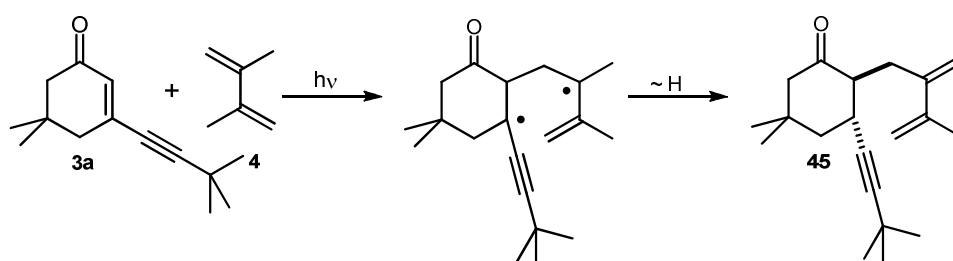
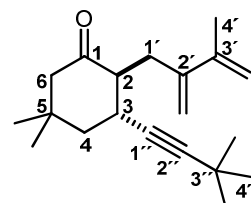
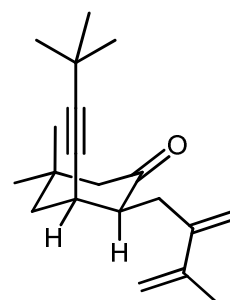


Abbildung 52: Bildung des Produktes **45** durch Hydridübertragung

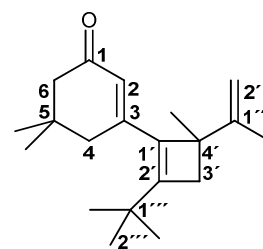
Die Bestimmung der Konfiguration der beiden vorliegenden Stereozentren kann über Auswertung der Kopplungskonstante der Protonen H-2 und H-3 erfolgen. Die Größe der bestimmten Kopplungskonstante von 7.3 Hz, weist dabei auf eine *trans* Anordnung der beiden Substituenten hin. Geht man dabei von der wahrscheinlichen axialen Stellung des α -Protons aus, befindet sich der Substituent an C-3 in



axialer Position. Die Anordnung der Substituenten zueinander geht dabei einher mit der Bildung des thermodynamisch stabileren Produktes.

Bestimmung der Konformation des Produktes **47**

Kennzeichnend für das Photoprodukt **47** ist, dass drei Signale gleichen Integrals im olefinischen Bereich auffindbar sind. Zwei davon (4.82 ppm sowie 4.80 ppm) lassen sich unter Zuhilfenahme des HSQCs einer Methylengruppe (H-2''a/H-2''b) zuordnen, wohingegen das dritte Signal bei 5.90 ppm durch die noch



funktionell vorhandene endocyclische Doppelbindung des Cyclohexenonsystems (H-2) verursacht wird. Auf Grund dieser Tatsache kann ausgeschlossen werden, dass eine Addition über die Alkenylfunktion des Cyclohexenonsystems vorliegt. Untersucht man im Anschluss das Vorhandensein der Alkynylfunktion, so kann festgestellt werden, dass keine Signale im ^{13}C auf eine solche schließen lassen. Es werden jedoch signifikante Signale von 153.3 sowie 142.5 ppm gefunden. Diese befinden sich dabei nach Überprüfung des HMBCs in direkter Nachbarschaft zur $^1\text{Butyl}$ funktion. So kann auf die Bildung eines Cyclobutenrings über 1,4-Cyclisierung des Diens an die Alkynylfunktion geschlossen werden. Über Vergleich der ^{13}C Daten literaturbekannter Cyclobutene, welche ähnliche Verschiebung für die Doppelbindung in solchen Verbindungen zeigen,^[80,81] kann dieser Strukturvorschlag untermauert werden. Eine Annahme an welchem Kohlenstoff der Dreifachbindung dabei die primäre Bindungsknüpfung stattfindet, folgt hier aus rein thermodynamischen Überlegungen. Bei primärer Bindungsknüpfung am C-2' entsteht ein intermediäres Biradikal, welches über eine stärkere Delokalisierung des Radikals verfügt als das alternativ gebildete über primären Bindungsaufbau an C-1'. Aus diesem Grund wird die Orientierung der Dieneinheit über Durchlaufen des maximal stabilisierten Diradikals im Molekül angenommen. (siehe auch 4.6)

Bestrahlungen von 3-(3-Phenylethynyl)cyclohex-2-enon (**3b**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**)

Substituiert man den $^1\text{Butyl}$ rest durch einen Phenylrest entsteht das Photoedukt **3b**, welches sich jedoch auf Grund seiner Fähigkeit zur Konjugation in seinem elektronischen Verhalten abweichend verhält. Auch hier wurde zunächst für die Untersuchung der photochemischen Reaktion als Alkenpartner das Dien **4** gewählt.

Dabei ist die Produktbildung dreier Photocycloaddukte im Verhältnis 10:5:3 (**48:49:50** res.) bei vollständigem Umsatz des Eduktes beobachtbar.

Es wurde eine Bestrahlungsdauer von drei Stunden gewählt, da bei längerer Bestrahlung nach gaschromatographischer Analyse der Zerfall der Produkte einsetzte.

Es konnten dabei nur zwei Photoprodukte gaschromatographisch als [2+2]-Photocycloaddukte identifiziert werden. Das dritte Produkt konnte auf Grund seiner hohen Masse nur NMR-spektroskopisch bestimmt werden.

Die Charakterisierung sowie Identifizierung der Photoprodukte erfolgte wiederum NMR-spektroskopisch.

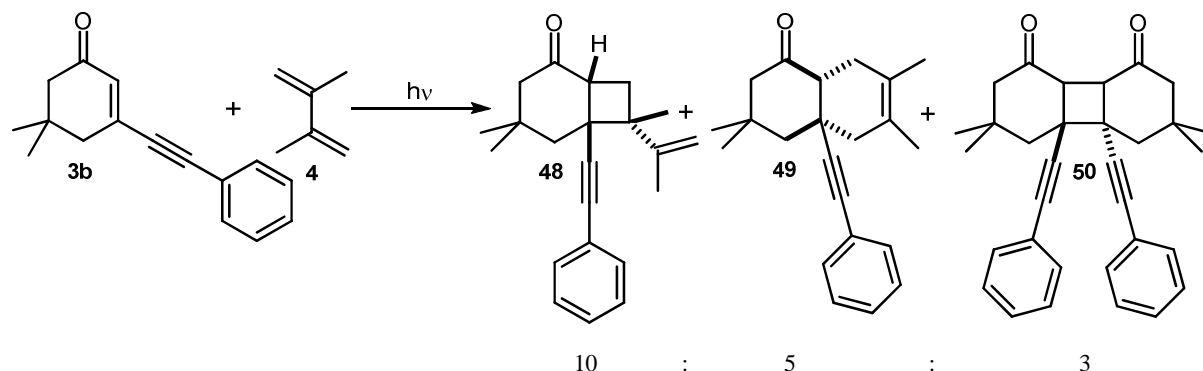
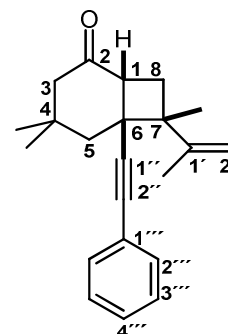


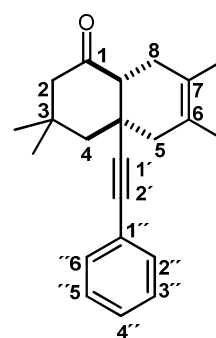
Abbildung 53: Produktbild der Bestrahlung von **3b** in Gegenwart von **4**

Das Hauptprodukt konnte als Cycloaddukt **48** charakterisiert werden, bei dem es sich um ein Bicyclo[4.2.0]octanderivat handelt, welches nach [2+2]-Cycloaddition in einer gemischten Photocycloaddition entsteht.

Die Charakterisierung der Verbindung erfolgt analog zu Photoedukt **48**. Die Bestimmung der Konformation des Produktes erfolgte wiederum durch Anfertigung einer Kristallstrukturanalyse und wird außerdem durch thermodynamische Überlegungen gestützt, nach dem sich sterisch anspruchsvolle Substituenten (hier gegeben durch die Phenylalkinyl- und die Methylengruppe) in unterschiedlichen Reaktionsquadranten anordnen.



Als Nebenprodukt entsteht das formale [4+2]-Cycloaddukt **49**. Charakteristisch für das Produkt ist das Fehlen jeglicher Signale im olefinischen Bereich. Man findet wiederum ein methinisches Proton, H-1, welches als dd-System mit den Kopplungen von $^3J = 1.2$ Hz und $^3J = 5.2$ Hz bei 2.42 ppm vorliegt. Das ^{13}C zeigt das Auftreten zweier quartärer Alkenkohlenstoffatome (124.1 (C-7/C-6)). Diese sind in ihrer chemischen Verschiebung nicht differenzierbar, welches auf eine sehr ähnliche chemische Umgebung zurückzuführen ist.



Da das Vorliegen der Dreifachbindung aus den spezifischen Signalen des ^{13}C -NMRs bestätigt werden kann, kann somit auf eine 1,6-Cyclisierung des intermediär gebildeten Biradikals geschlossen werden.

Das zum geringsten Teilen gebildete Nebenprodukt **50** wurde hierbei als Dimeres des 3-(3-Phenylethynyl)cyclohex-2-enon vermutet. Separate Dimerisierungsversuche des Photoeduktes **3b** bestätigen die selektive Bildung eines Dimeres bei photochemischer Anregung. Die Konformation der Verbindung **50** wurde dabei durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Bestrahlungen von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)cyclohept-2-enon (**3c**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**)^[82]

Erweitert man den Ring des oben gezeigten Eduktes und setzt statt der Verbindung des Cyclohexenons ein 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)cyclohept-2-enon ein (**3c**), stellt sich ein anderes Produktbild dar. Unter analogen Reaktionsbedingungen und bei vollständigem Umsatz bilden sich vier Produkte im Verhältnis 1:2:2:2 (**51:52:53a:53b** res.). Nach säulenchromatographischer Trennung konnten Verbindung **51** und **52** isoliert werden, wohingegen die Charakterisierung der Cyclobutane **53a** und **53b** aus einem Gemisch der Verbindungen (5:4, **53a:53b**) bestimmt wurde.

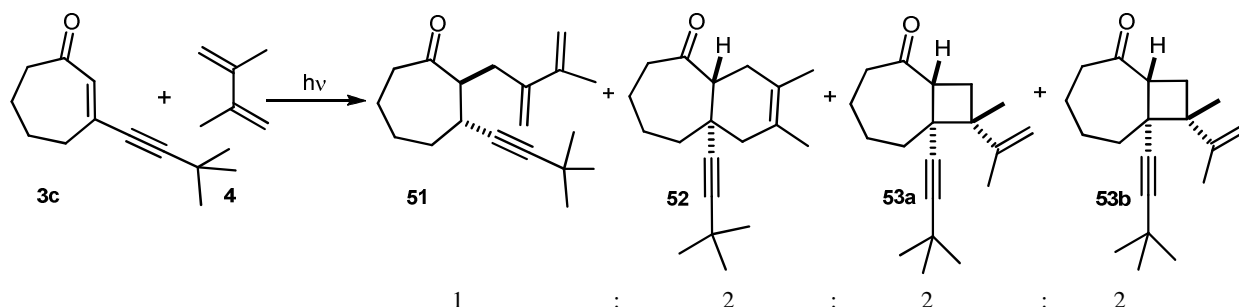
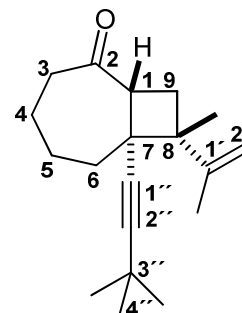


Abbildung 54: Produktbild der Bestrahlung von **3c** in Gegenwart von **4**

Es entsteht als Mindermengenprodukt Verbindung **51** welche analog zu **46** charakterisiert wurde. Die Bestimmung der Konfiguration der Seitenketten zueinander erfolgte wiederum unter zu Hilfenahme der Kopplungskonstante (analog zur Verbindung **46**). Diese beträgt $^3J = 3.0$ Hz und lässt wenig Aussage über die Stellung der Substituenten an C-2 und C-3 zu. Wahrscheinlich ist jedoch, wie in Verbindung **46**, eine axiale Anordnung der ^1Bu tylgruppe, wohingegen die Methallylgruppe an C-2 äquatorial dazu steht.

Mit Verbindung **52** entsteht ein Bicyclo[5.4.0]undec-9-en-2-on nach einer formalen 1,6-Cyclisierungsreaktion. Diese Reaktion ist aus Bestrahlung von 3-(3-Phenylethynyl)cyclohex-2-enon in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien bekannt und wird wie oben gezeigt analog charakterisiert.

Als weitere Hauptprodukte entstehen die beiden Cyclobutane **53a** und **53b**. Die Charakterisierung sei an Hand eines Diastereomers exemplarisch gezeigt. Charakteristisch ist das Signal des Atoms am Brückenkopf (H-9). Es handelt sich bei Besagtem um ein dd-System mit den Kopplungskonstanten von $^3J = 10.4$ Hz und $^3J = 7.3$ Hz. Vergleicht man dieses mit den Cyclobutanen **45** und **48** aus, so fällt auf, dass eine Kopplungskonstante mit $^3J = 7.3$ Hz recht klein ist (entsprechende *cis*-verknüpfte Isomere weisen Kopplungskonstanten um $^3J = 12$ Hz auf). Dieses wird auf die hier vorliegende *trans*-Verknüpfung der beiden Ringe zurückgeführt, welche eine andere Anordnung der Protonen H-1 und H-9 zueinander erzwingt und somit eine deutlich unterscheidbare Kopplungskonstante liefert. Die Charakterisierung der Alkinylfunktion sowie der Methylengruppe erfolgte analog der vorher genannten Verbindungen. Die Zuordnung der relativen Konfiguration an C-8 im Bezug auf das Proton H-1 erfolgte über NOE-Messungen des jeweiligen Diastereomers.



Auffällig an den gebildeten Photocycloaddukten ist, dass die Bicyclen in diesen Verbindungen eine *trans*-Verknüpfung aufweisen. Mit Verwendung eines Cycloheptenons anstelle eines Cyclohexenons geht eine deutliche Erhöhung der Flexibilität des Ringes einher. Dieser ist nun nicht mehr so starr und kann somit die thermodynamisch günstigere *E*-Anordnung in verbrückten Ringsystemen einnehmen. Dieses Verhalten bestätigt sich auch im Dimerisierungsverhalten der Verbindung **3c**, bei dem selektiv ein *trans*-verknüpfter Bicyclus entsteht (siehe 7.4.4). Dieser Trend ist auch beobachtbar, wenn man den Cyclohexenonring durch Einführen eines Schwefelatoms in seiner Flexibilität erhöht.^[47]

Die hier gezeigten Reaktionen sind dabei nicht auf die Verwendung des Butadiens **4** beschränkt. Zwar ist bekannt, dass solche an C-3 konjugierte Cyclohexenone nicht mit „normalen“ Alkenen wie 2,3-Dimethylbut-2-en (**12**) reagieren, setzt man statt dessen jedoch konjugierte sowie diheteroatomsubstituierte Alkenen wie Chloracrylonitril (**9**) sowie 1,1-Dimethoxyethen (**11**) ein so kann eine effiziente Reaktion beobachtet werden. Dieses liegt daran, dass durch Konjugation bzw Substitution mit elektronenziehenden Gruppen die Triplettenergie dieser Verbindungen gesenkt ist und eine Reaktion stattfinden kann.

4.2.3.2 Bestrahlungen unter Verwendung von 1,1-Dimethoxyethen als Reaktionspartner

Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(phenylethynyl)cyclohex-2-enon (**3b**) in Gegenwart von 1,1-Dimethoxyethen (**11**)

Bei Bestrahlung von **3b** in Gegenwart von **11** kann schon nach 45 Minuten ein vollständiger Umsatz des Eduktes gefunden werden. Es ist die Entstehung dreier Photocycloaddukte im Verhältnis von 10:0.8:0.3 (**54:55:50** res.) beobachtbar.

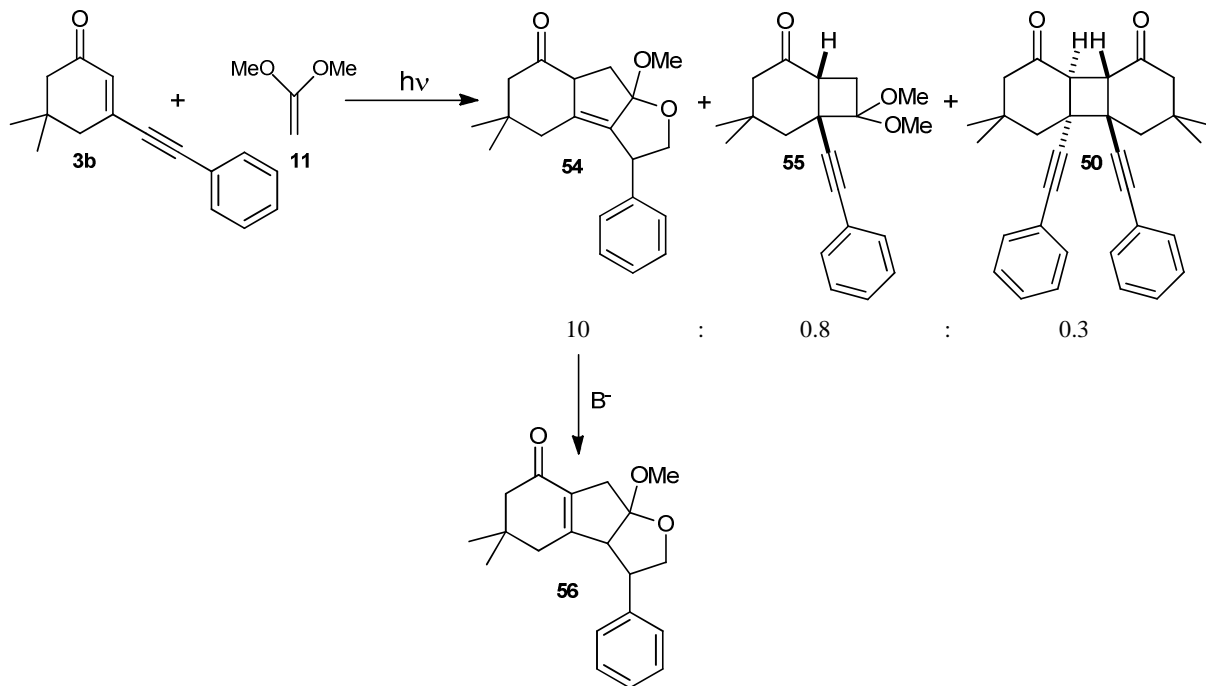
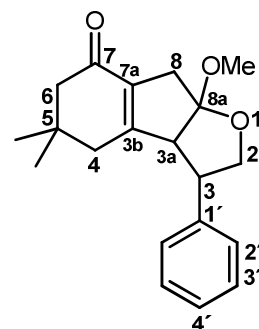


Abbildung 55: Produktbild der Bestrahlung von **3b** in Gegenwart von **11** (gezeigt ist auch die basische Isomerisierung von **54** zu Verbindung **56**)

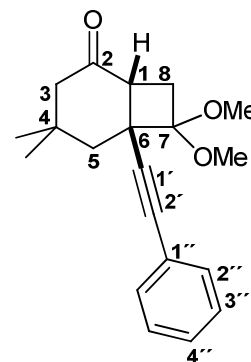
Die Identifizierung sowie Charakterisierung der Produkte erfolgte wiederum NMR-spektroskopisch. Dabei wurde Verbindung **54** aus dem Roh-NMR charakterisiert, da nach Stehen im Lösungsmittel sowie säulenchromatographischer Reinigung eine Isomerisierung des Produktes zu Verbindung **56** erfolgt.

Um die Isomerisierung des Produktes **56** möglichst quantitativ durchzuführen, wurde die Reaktionslösung durch Zugabe von Triethylamin und mehrstündigem Rühren über Kieselgel isomerisiert und anschließend auf zuvor neutralisiertem Kieselgel von den Nebenprodukten getrennt. Die Zugabe der Base bewirkt hierbei eine Deprotonierung des aciden α -Protons und es kommt durch Protonentransfer zur Ausbildung des thermodynamisch stabileren Produktes **56**.

Mit dem Hauptprodukt **56** entsteht ein tricyclisches Acetal. Charakteristisch für diese Verbindung ist das Fehlen der typischen Signale der Alkinylfunktion, so dass festgestellt werden kann, dass diese nach Stabilisierung des Biradikals zu einem Carben in einer anschließenden Cyclisierungsreaktion beteiligt war. Da die Verbindung nur ein Signal für eine Methoxyfunktion zeigt, die gaschromatographische Analyse aber einen Massenpeak des (1+1)-Photocycloaddukts aufweist, muss die zweite Methoxyfunktion des Alkens an der Reaktion unter Umlagerung teilgenommen haben. Dieses bestätigt auch die ^1H -Verschiebung des Protons H-2, welches durch die direkte Nähe zum Sauerstoffatom sehr stark tieffeldverschoben ist (dd-System bei 4.35 sowie 3.89 ppm ($^2J = 8.5$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, $^3J = 1.3$ Hz)). Aus dem HMBC ist des Weiteren in direkter Nähe zur Carbonylverbindung eine Alkenylfunktion im Molekül zu erkennen. Die methinischen Protonen H-3 und H-3a bestätigen durch ihre Kopplung zu den aromatischen bzw. den alkenylischen Kohlenstoffatomen den gezeigten Strukturvorschlag.



Deutlich untergeordnet entsteht über 1,4-Cyclisierung das Produkt **55**. NMR-spektroskopische Charakteristika ergeben sich wiederum durch das Signal des Brückenkopfprotons H-1, welche ein dd-System mit den Kopplungen von je $^3J = 9.7$ Hz erzeugt. Das Protonenspektrum weist des Weiteren zwei Singulets gleichen Integrals bei 3.34 und 3.28 ppm auf, welche durch die zwei Methoxygruppen verursacht werden. Über Auswertung des ^{13}C -Spektrums kann außerdem bestätigt werden, dass die Dreifachbindung vorhanden ist.



In untergeordneten Mengen ist hier, trotz 20fachen molaren Überschusses des Alkenpartners, wiederum die Entstehung des Dimeres **50** beobachtbar.

4.2.3.3 Bestrahlungen unter Verwendung von Chloracrylonitril als Reaktionspartner

Bestrahlung von 3-(Phenylethynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**3b**) in Gegenwart von Chloracrylonitril (**9**)

Die Bestrahlung von 3-(Phenylethynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**3b**) in Gegenwart von Chloracrylonitril (**9**) liefert zwei Produkte. Bei diesen handelt es sich um die Bicyclen **57a** und **57b** die bei vollständigem Umsatz des Eduktes im Verhältnis 1:0.4 (**55a**:**55b** res.)

entstehen. Beide Produkte sind entsprechende *cis*-verknüpfte Cyclobutane, die sich dabei in der Anordnung des Chloratoms relativ zum Proton des Brückenkopfs unterscheiden.

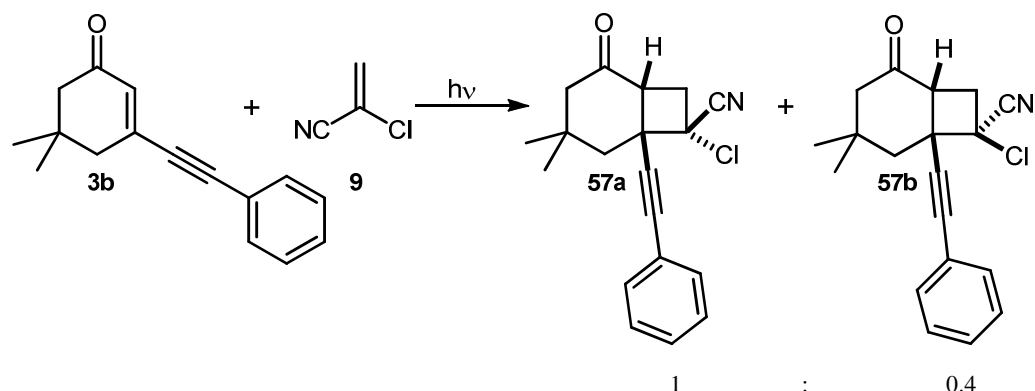
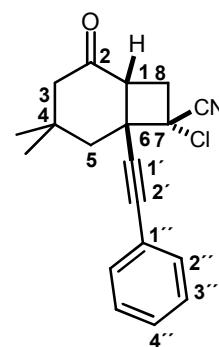


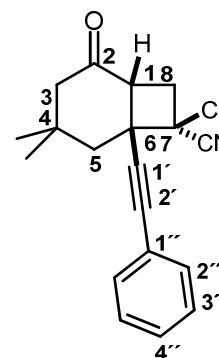
Abbildung 56: Produktbild der Bestrahlung von **3b** in Gegenwart von **9**

Die Charakterisierung der Produkte erfolgt NMR-spektroskopisch. Eine Trennung der Produkte konnte säulenchromatographisch nicht erreicht werden, es konnte jedoch sowohl für das Haupt- als auch für das Nebenprodukt eine Anreicherung der jeweiligen Verbindung erzielt werden, aus dem die Charakterisierung erfolgte.

Die als Hauptprodukt entstehende Verbindung **57a** zeichnet sich durch das Auftreten eines dd-Systems bei 3.30 ppm aus. Dieses wird hervorgerufen durch das H-Atom an C-1, welches im H,H-COSY eine direkte Kopplung ($^3J = 10.0$ Hz) mit den beiden H-Atomen H-8a und H-8b (dd bei 3.11 und 2.71 ppm) zeigt. Im ^{13}C -Spektrum können außerdem die signifikanten Signale der Alkinylfunktion (88.6 und 88.3 ppm) sowie eine funktionell vorhandene Nitrilgruppen (117.4 ppm) gefunden werden.



In Verbindung **57b** kann NMR-spektroskopisch der gleiche Datensatz gefunden werden, der sich jedoch in der relativen Lage im magnetischen Feld unterscheidet. Das Proton des Brückenkopfes (H-1) verursacht hier ein dd-System bei 3.52 ppm ($^3J = 10.0$ Hz). Die Protonen H-8a sowie H-8b zeigen Signale mit analogen Kopplungen bei 3.06 ppm sowie 2.77 ppm. Bei allen weiteren Signalen kann kein signifikanter Unterschied zu dem Hauptprodukt gefunden werden.



Eine direkte Bestimmung der Konfiguration der beiden Produkte kann somit nicht aus den NMR-spektroskopischen Daten gegeben werden. Bestimmt werden kann dieses jedoch durch

Vergleich literaturbekannter NMR-spektroskopischer Daten vicinal substituierte Chlorcyclobutannitrile, welche durch entsprechende Röntgenstrukturanalysen bestätigt worden sind.^[79]

Hierzu werden die Ergebnisse des Bestrahlungsverhaltens von 2-methylsubstituierten Cyclohexenonen in Gegenwart von Chloracrylonitril zu Grunde gelegt in denen entsprechende Einkristalle vermessen wurden. Aus diesen Daten ist deutlich ersichtlich, dass die relative Position des Chloratoms das Verhalten der vicinalen Protonen H-8 bezüglich ihrer chemischen Verschiebung stark beeinflusst.

Bei *trans*-Anordnung des Chloratoms relativ zum Brückenkopf kann beobachtet werden, dass die beiden Protonen an C-8, verglichen mit dem *cis*-substituierten Analogon, in ihrer Umgebung stärker differenzieren, was zu einem größeren Unterschied in ihrer chemischen Verschiebung im NMR führt (Δ ppm= 1-2 ppm).

Werden die beiden vorliegenden Verbindungen nun nach diesem Muster untersucht, so fällt auf, dass das Hauptprodukt eine größere Differenz in der chemischen Verschiebung der Protonen H-8a und H-8b zeigt und für dieses somit einer *trans*-Anordnung des Chloratoms zugeordnet werden kann.

Dieses Ergebnis geht einher mit theoretischen Überlegungen der Produktbildung, wonach jenes Produkt als Hauptprodukt entsteht, welches eine thermodynamisch günstigere Anordnung der Substituenten zueinander bedingt. Grund für das Auftreten der Selektivität ist wie bei Umsetzung mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien in der Sterik zu suchen. Das sterisch weniger anspruchsvolle Chloratom wird dabei *cis* ständig zum anspruchsvollen Phenylring angeordnet.

Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (3a) in Gegenwart von Chloracrylonitril (9)

Die Bestrahlung von **3a** in Gegenwart von Chloracrylonitril **9** liefert bei vollständigem Umsatz drei Produkte im Verhältnis 3:1:1 (**58a**:**58b**:**58c** res).

Als Hauptprodukt der Reaktion wird hier ein *trans*-verknüpfter Bicyclus mit Verbindung **58a** gefunden. Die als Nebenprodukte auftretenden Verbindungen **58b** und **58c** sind *cis*-verknüpfte Cyclobutane, welche jedoch anders als bei Bestrahlung von 3-(Phenylethynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon keine bevorzugte Bildung eines Diastereomers zeigen.

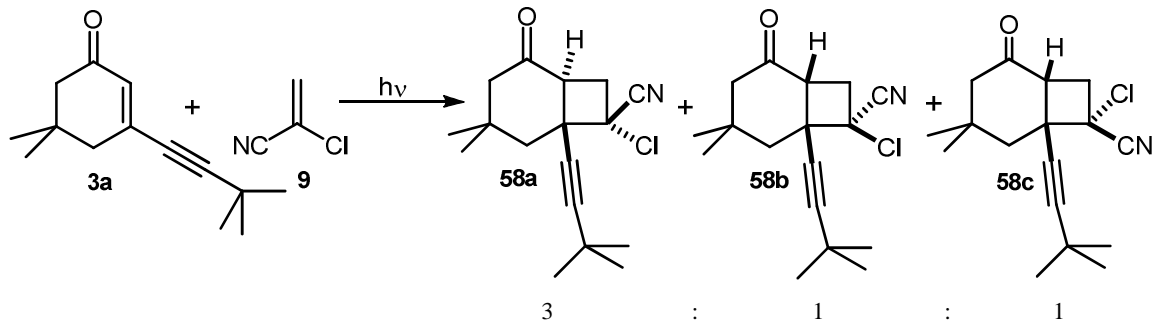
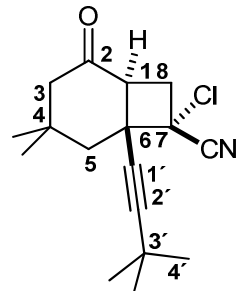


Abbildung 57: Produktbild der Bestrahlung von **3a** in Gegenwart von **9**

Eine Charakterisierung der Produkte erfolgte NMR-spektroskopisch nach säulenchromatographischer Reinigung, wonach das Hauptprodukt isoliert werden konnte und die beiden Nebenprodukte aus dem Gemisch charakterisiert wurden.

Charakteristisch für das Hauptprodukt **58a** ist zum einen das deutlich hochfeldverschobene Signal der Carbonylverbindung, die in *trans*-verknüpften Bicyclen im Gegensatz zum *cis*-verknüpften Analogon nicht um die 212 ppm liegt sondern bei 202 ppm. Des Weiteren verändert sich das Signal des methinischen Protons bedingt durch die veränderten Kopplungskonstanten ($^3J = 6.8 \text{ Hz}$, $^3J = 10.8 \text{ Hz}$) in seiner Form. Es kann weiterhin beobachtet werden, dass bei längerem Stehen über Kieselgel das Produkt in die thermodynamisch stabileren *cis*-Produkte **58b** sowie **58a** umlagert. Auch dieses ist ein Indiz für das, mit einem *trans*-verknüpften Cyclobutan vorliegende, sehr gespannte Ringssystem.



Die Bestimmung der Konfiguration des Produktes an C-7 kann hier nicht über Vergleich der chemischen Verschiebung der Protonen H-8 bei *cis*- sowie bei *trans*-ständigen Chloratom der beiden Stereoisomere erfolgen, da nur ein entsprechender Bicyclus erhalten wird. Deswegen wird durch mehrstündiges Rühren über mit Triethylamin behandeltem SiO_2 eine Isomerisierung des *trans*-verknüpften Bicyclus in das thermodynamisch stabilere *cis*-Isomer vollzogen. Dieses geschieht über Deprotonierung des α -aciden Protons an C-1, welches bei anschließender Neutralisierung so protoniert wird, dass das stabilere Produkt entsteht. Dieses kann im Anschluss nach oben beschriebenen Kriterien in seiner Konfiguration zugeordnet werden. Da das Stereozentrum während der Reaktion erhalten bleibt, kann somit auch auf die Konfiguration des Hauptproduktes der Reaktion geschlossen werden. Es kann hier eine *transoide* Anordnung der beiden sterisch anspruchsvollsten Reste (des Chloratoms an C-7 sowie des Alkinylrestes an C-6) bestätigt werden.

Weswegen jedoch bei der Reaktion als Hauptprodukt das *trans*-verknüpfte Ringssystem entsteht, bleibt zu klären.

Die Charakterisierung sowie die Bestimmung der Konfiguration der Produkte **58b** und **58c** erfolgte analog zu **57a** und **57b**.

Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)cyclohept-2-enon (**3c**) in Gegenwart von Chloracrylonitril (**9**)

Die Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)cyclohept-2-enon in Gegenwart von Chloracrylonitril liefert zwei Produkte im Verhältnis 2:1 (**59a**:**59b** res.). Die Charakterisierung dieser erfolgte nach anschließender säulenchromatographischer Trennung, wobei das Hauptprodukt isoliert werden konnte und die Bestimmung des Nebenproduktes **59b** aus einem Gemisch erfolgt.

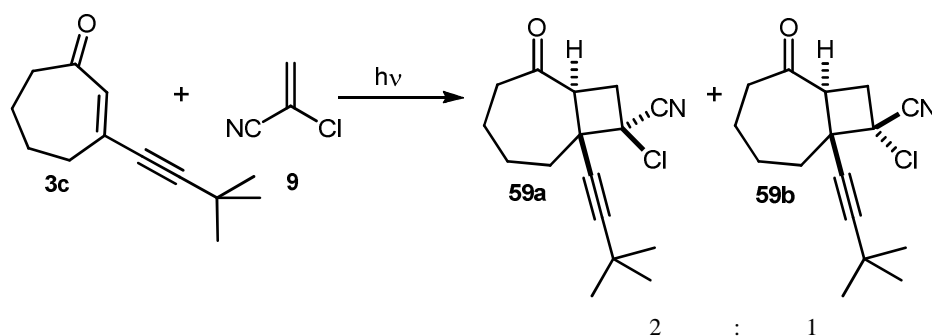


Abbildung 58: Produktbild der Bestrahlung von **3c** in Gegenwart von **9**

Wie auch bei Verwendung des entsprechenden Cyclohexenonanalogs entstehen bei dieser Reaktion durch 1,4-Cyclisierung Chlorcyclobutane. Auffällig ist jedoch wiederum, dass, bedingt durch die erhöhte Flexibilität, die in einem Cycloheptenonring verglichen mit einem Cyclohexenon vorliegt, nur *trans*-verknüpfte Bicyclen entstehen (s. Reaktion mit Dien).

Die Produktverteilung wird, wie bei allen hier vorgestellten 1,4-Cyclisierungsreaktionen, durch die Sterik der Reste bedingt. Auch hier entsteht mit Verbindung **57a** dasjenige Produkt übergeordnet, welches die thermodynamisch günstigste Anordnung der sterisch anspruchsvollen Reste zueinander bedingt.

Die Charakterisierung der Photoprodukte erfolgte dabei analog zu oben beschriebenen Verbindungen. Die Bestimmung der Konfiguration an C-8 erfolgte unter Zuhilfenahme literaturbekannter Datensätze für geminale Chlorcyclobutannitrile und wurde analog zur Charakterisierung der Verbindungen **57a+b** durchgeführt.

4.2.3.4 Bestrahlungen unter Verwendung von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)buta-1,3-dien als Reaktionspartner

Bestrahlung von 3a-c in Gegenwart von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)buta-1,3-dien (8)

Die Photoedukte **3a-c** zeigen in Gegenwart von **8** unabhängig von der gewählten Bestrahlungsdauer keine Produktbildung. Es kommt lediglich zum Zerfall des Eduktes.

4.2.4 Bestrahlung von 2-alkinylsubstituierten Cyclohexenonen

Führt man den Alkinylrest anstatt an der Position des C-3s an C-2 des Cyclohexenons ein, so geht damit eine Veränderung der Konjugation im Molekül einher. Aus Versuchen mit 2-(3-Methylbut-1-ynyl)cyclohex-2-enon^[45] ist bekannt, dass dieses die Produktbildung von photochemischen Reaktionen stark beeinflusst. Um dieses zu untersuchen wurden die beiden Photoedukte **24a** und **24b** dargestellt, welche beiden an C-2 Position einen Alkinylsubstituenten aufweisen und ihr photochemisches Verhalten gegenüber dem Dien **4** untersucht.

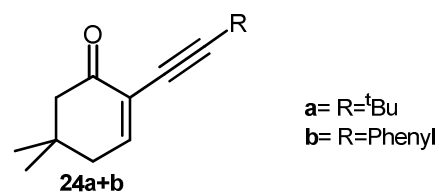


Abbildung 59: Photoedukte **24a+b** zur Umsetzung mit Alkenpartnern

4.2.4.1 Bestrahlungen unter Verwendung von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien als Reaktionspartner

Bestrahlung von 2-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**24a**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**)

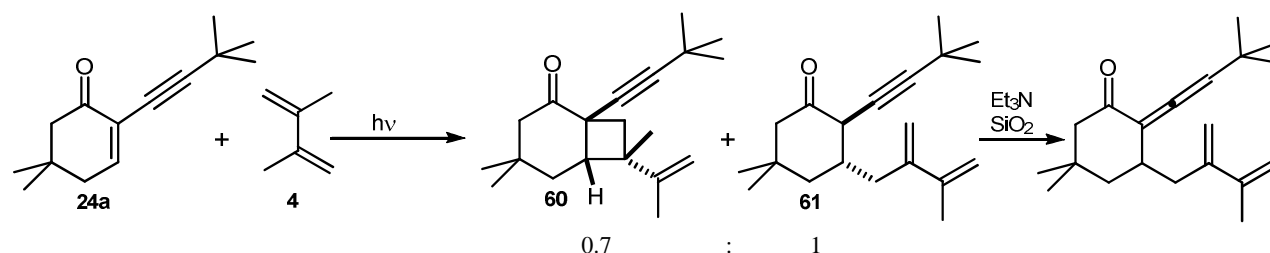
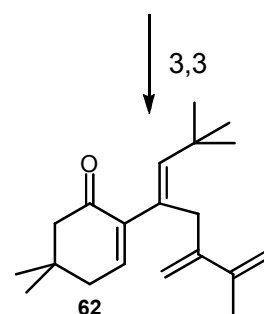


Abbildung 60: Produktbild der Bestrahlung von **24a** in Gegenwart von **4** (gezeigt ist auch die basische Isomerisierung von **61** zu Verbindung **62**)

Die Bestrahlung von 2-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien liefert nach 12 Stunden einen vollständigen Umsatz zu zwei Produkten. Es kann das [2+2]-

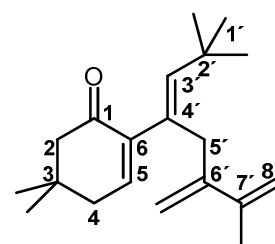


Cycloaddukt (**60**) sowie das durch H-Abstraktion entstandene, offenkettige Produkt **61** (analog zu **46**) im Verhältnis 0.7:1.0 (**60:61** res.) isoliert werden. Das Hauptprodukt ist, bedingt durch das Vorhandensein des aciden α -Protons instabil gegenüber Base sowie längerem Stehen im Lösungsmittel und isomerisiert zu Produkt **62**. Diese Umlagerung erfolgt über ein Allen und liefert nach [3,3]-sigmatroper Umlagerung das Produkt **62**, welches isoliert und charakterisiert werden konnte.

Charakterisierung des Produktes **62**

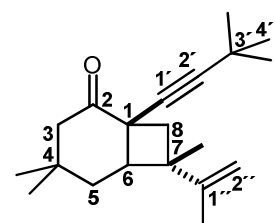
Auf Grund der Instabilität der Verbindung **61** erfolgte die Charakterisierung des Folgeproduktes **62**.

Charakteristisch für die Verbindung ist das Auftreten von sechs olefinischen Signalen gleichen Integrals. Dabei lassen sich jeweils durch Zuhilfenahme der 2D-Datensätze zwei sekundär gebundene Protonenpaare finden sowie ein tertiär gebundenes, olefinisches Signal in direkter Nähe zur ¹Butylgruppe. Das Proton an C-5 kann durch Auswertung des HMBC in seiner Lage bestimmt werden und schließt somit aus, dass eine Bindung zum Alkenpartner an dieser Position vorliegt. Weiterhin ist charakteristisch, dass die typischen Signale für eine Dreifachbindung im ¹³C sowie im HMBC fehlen. Die Tatsache, dass die beiden Methylgruppen an C-3 des Systems ein Signal zeigen und sich NMR-spektroskopisch in ihrer chemischen Umgebung nicht unterscheiden lassen, lässt weiterhin darauf schließen, dass es sich bei der Verbindung **61** nicht um ein starres System wie in entsprechenden Cyclobutanen handelt in dem die beiden Methylgruppen deutlich unterschiedlich sind, sondern dieses flexibler ist.



Charakterisierung des Produktes **60**

Verbindung **60** kann NMR-spektroskopisch als 1-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-4,4,7-trimethyl-7-(prop-1-en-2-yl)bicyclo[4.2.0]octan-2-on charakterisiert werden. Die Verbindung zeigt zwei olefinische Signale, welche durch die Protonen an C-2'' verursacht werden. Des weiteren kann über Auswertung des ¹³C-Spektrums das Vorhandensein der Alkinylfunktion bestätigt werden und somit eine Addition an dieser ausgeschlossen werden. Die Protonen an C-8 dublettieren im ¹H-NMR und zeigen nur eine Kopplung untereinander. Damit kann ausgeschlossen werden, dass die primäre Bindungsknüpfung an C-3 erfolgte, da sich sonst die methylenischen Protonen des Alkenpartners in direkter Nachbarschaft zu dem Proton H-6



befänden und eine Kopplung in Form eines dd-Signals verursachten. Die Bestimmung der Konfiguration der Substituenten zueinander konnte NMR-spektroskopisch nicht geklärt werden. Diese erfolgte in Analogie zu den Ergebnissen der Bestrahlung von 3-alkinylsubstituierten Cyclohexenonen mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien, in denen die Konfiguration der Substituenten zueinander durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde.

Bestrahlung von 2-(Phenylethynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**24b**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**)

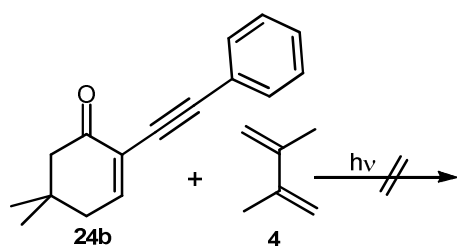


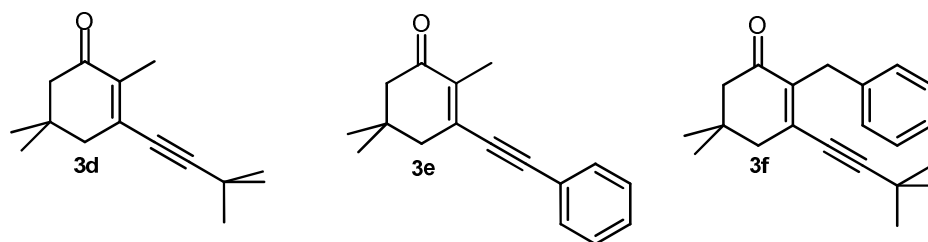
Abbildung 61: Produktbild der Bestrahlung von **24b** in Gegenwart von **4**

Die Reaktion des Photoeduktes **24b** in Gegenwart von **4** wurde analog der Bestrahlung von **24a** in Gegenwart von **4** durchgeführt. Es konnte jedoch, auch bei längeren Bestrahlungszeiten, weder NMR-spektroskopisch noch über GC-MS Analyse der Aufbau eines Photoadduktes gefunden werden. Nach Bestrahlungszeiten von 24 Stunden erfolgte lediglich der Zerfall des Edukts.

4.2.5 Photocycloadditionen von 3-Alkinyl-2,5,5-trimethylcyclohexenonen ^[83]

Bei Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien konnte zu 3% ein sehr ungewöhnliches Photocycloaddukt identifiziert werden. Bei diesem handelt es sich um das Cyclobuten **47**. Es führt dabei die Addition einer Dieneinheit an die Alkinylfunktion zum Produkt **47**. Dieses ist sehr ungewöhnlich, da das entstehende Produkt durch das Cyclobuten ein sehr gespanntes System liefert und [2+2]-Photocycloaddition eines Alkens an eine Triplet angeregten Dreifachbindung bislang nur an entsprechend phenylsubstituierten Verbindungen bekannt sind.^[84,85] Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der Produktverteilung der Reaktion wieder und erklärt den geringen prozentualen Anteil des Cyclobutens. Es erfolgte deshalb zur Untersuchung der Reaktion eine genaue Beobachtung der Produktbildung. Des Weiteren wurde versucht, die Photoadduktbildung in Richtung der [2+2]-Photocycloaddition an der Alkinylfunktion zu lenken. Dabei wurde die Überlegung zu Grunde gelegt, dass eine sterische Abschirmung der Doppelbindung im Cyclohexenonring diese für eine Photocycloaddition ungünstiger macht und deswegen eine Produktverschiebung in Richtung der Cyclobutene stattfinden sollte.

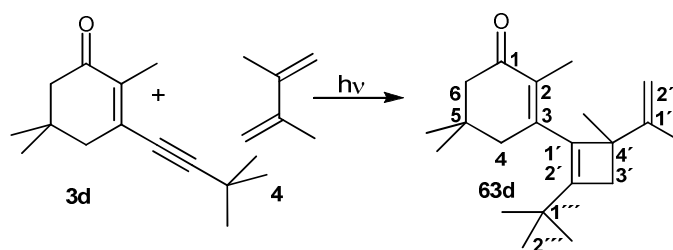
Zur sterischen Abschirmung der Alkenylfunktion wurde sowohl eine Methylgruppe an C-2 als auch eine Benzylgruppe eingeführt und anschließend die neu synthetisierten Photoedukte **3d-f** mit entsprechenden Alkenen umgesetzt.

Abbildung 62: Photoedukte **3d-f** zum Umsatz mit Alkenpartnern

4.2.5.1 Bestrahlungen unter Verwendung von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien als Reaktionspartner

Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (**3d**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**)

Die Bestrahlung des Photoedukts **3d** mit 2,3-Dimethylbutadien liefert nach 3.5 Stunden bei selektiv ein Photoaddukt. Eine gaschromatographische Analyse konnte auf Grund des Zerfalls des Produktes auf der Säule nicht erfolgen. Die NMR-

Abbildung 63: Produktbild der Bestrahlung von **3d** in Gegenwart von **4**

spektroskopische Reaktions-verfolgung zeigt dabei nach 3.5 Stunden einen nahezu quantitativen Umsatz der Reaktion zum Cyclobuten **63d**. Bei weiterer Bestrahlung findet, da auch im Photoprodukt noch ein starkes, UV-Licht absorbierendes Chromophor vorliegt, anschließend ein Zerfall des Produktes in die Edukte statt. Die Charakterisierung sowie säulenchromatographische Isolierung des Produktes erfolgte somit nach Bestrahlungszeiten von 3.5 Stunden.

Die Charakterisierung erfolgte NMR-spektroskopisch. Eine Auswahl des Spektrensatzes der Verbindung ist dabei unter Abb. 64-67 gezeigt.

Ergebnisse

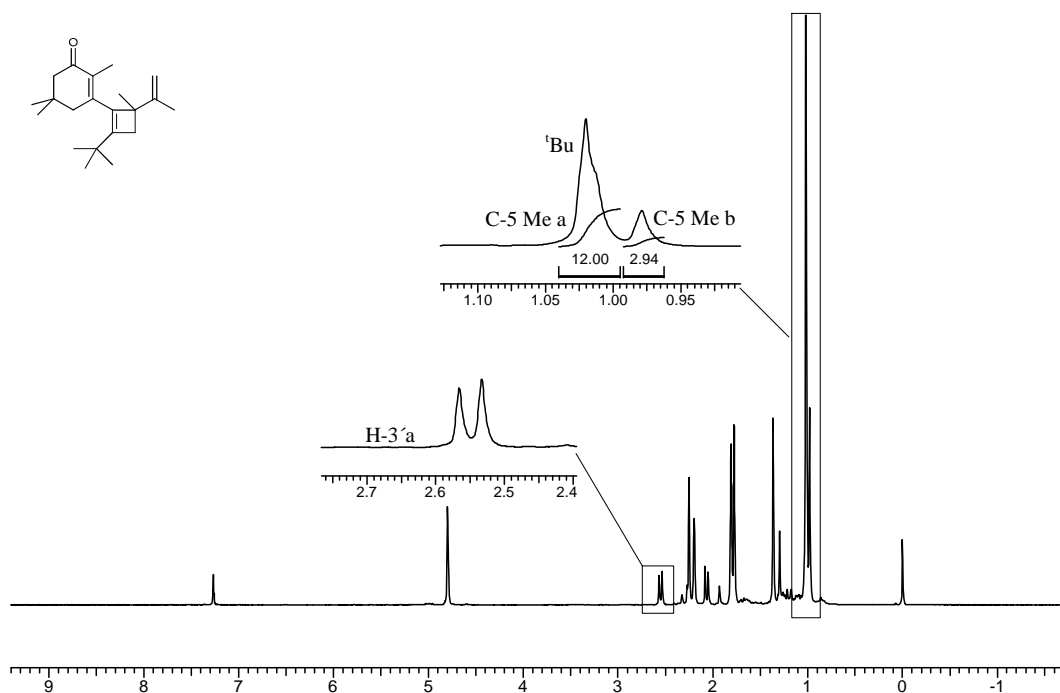


Abbildung 64: ¹H-Spektrum der Verbindung **63d**

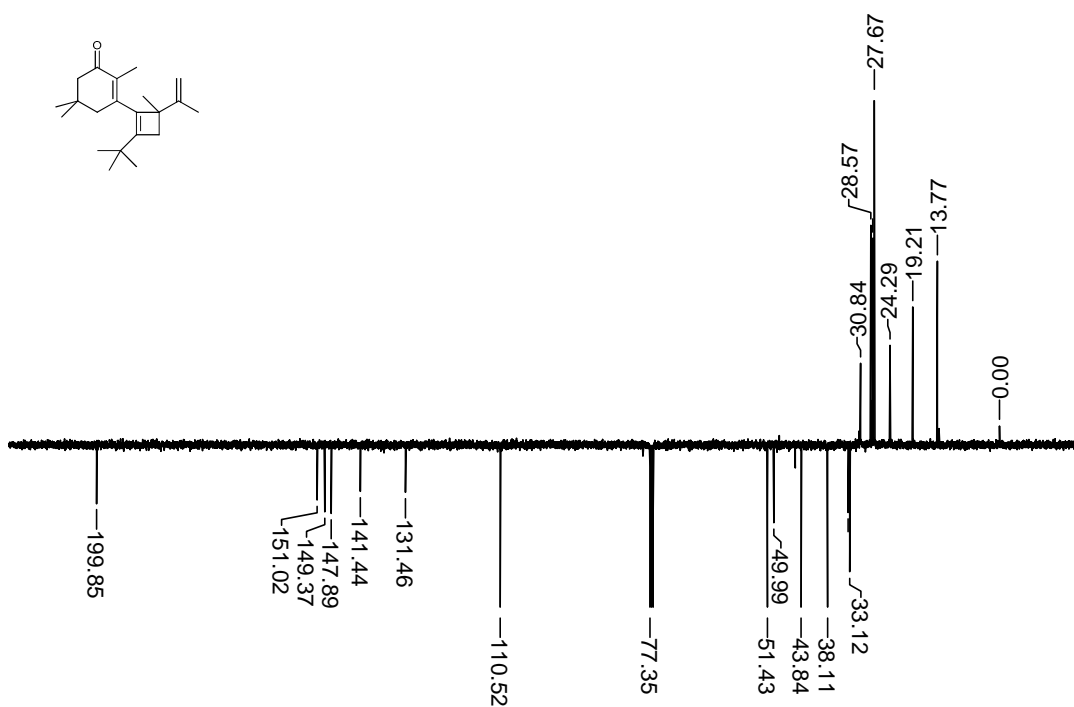
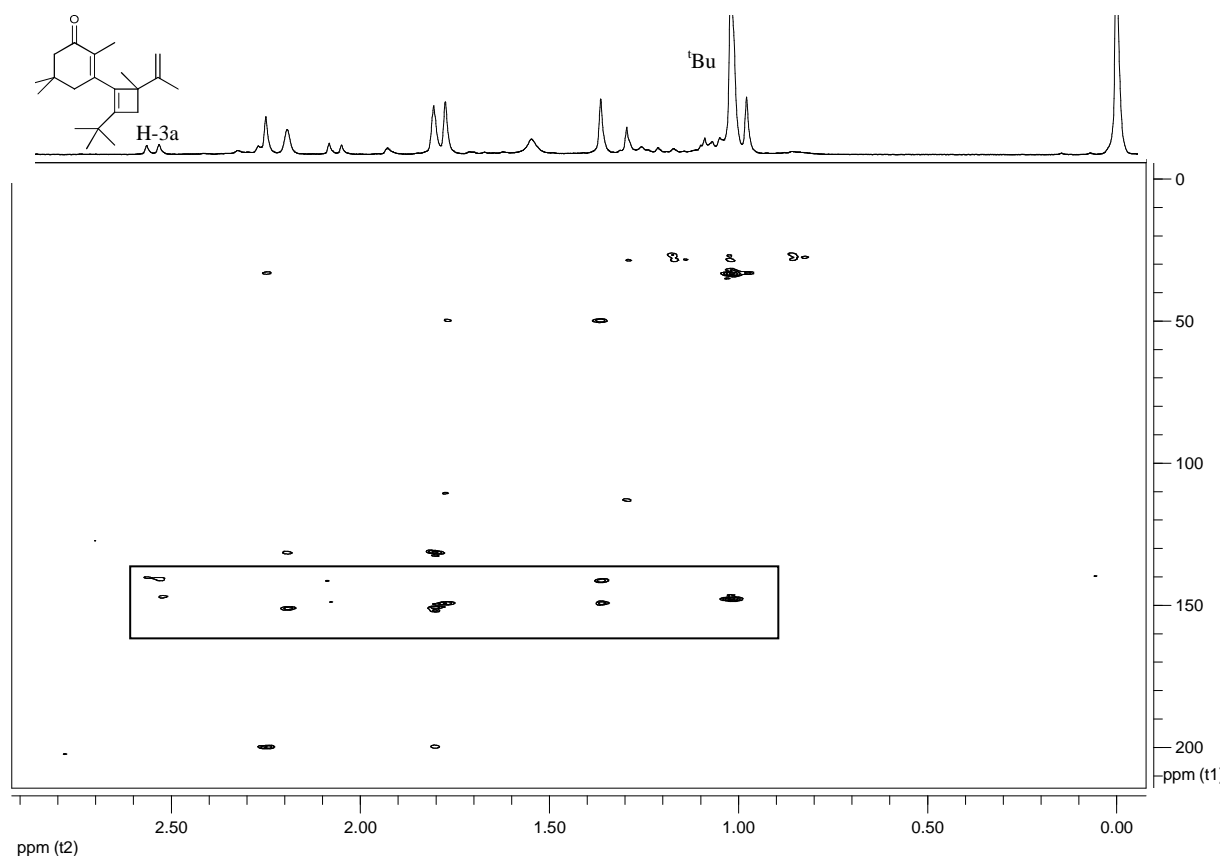


Abbildung 65: ¹³C-Spektrum der Verbindung **63d**

Abbildung 66: HMBC-Spektrum der Verbindung **63d**

Charakteristika des Protonenspektrums sind die Signale der Protonen des Cyclobutenrings. Da keine weitere Kopplung dieser mit anderen Protonenkernen vorliegt, spalten diese zu einem Dublett mit einer geminalen Kopplung von $^2J = 13.1$ Hz auf. Signifikant für das vorliegende Cyclobuten ist die chemische Verschiebung der quartären Kohlenstoffatome der Doppelbindung des Cyclobutens, die bei 147.9 (C-1) und 141.4 ppm (C-2') liegen. Dabei kann durch Auswertung des HMBCs bestätigt werden, dass die ^tButylgruppe direkt an dem Kohlenstoff des Cyclobutens gebunden ist. Die Doppelbindung des Cyclohexenonsystems liegt mit 151.0 (C-3) sowie 131.5 (C-2) funktionell vor und die charakteristische ¹³C-Verschiebung von 13.8 ppm der Methylgruppe an C-2 bestätigt die Bindung an einem ungesättigten System (durch Anisotropieeffekte stark hochfeldverschobenes Signal für eine Methylgruppe). Des Weiteren treten zwei Signale gleichen Integrals im olefinischen Bereich, verursacht durch die Protonen H-2'', auf. Auffällig ist des Weiteren, dass die Methylgruppen an C-5 nicht als ein Signal zu sehen sind, sondern jeweils eine unterschiedliche Verschiebungen von 1.02 (s, 3H) und 0.98 (s, 3H) zeigen. Dieses setzt eine unterschiedliche chemische Umgebung der beiden Methylgruppen voraus. Gegeben ist diese durch den Einfluss des chiralen Zentrums an C-4'. Dieses induziert eine Differenzierung der beiden Methylgruppen, wodurch diese zwei getrennte Signale im NMR aufweisen. Eine Bestimmung

der Konformation dieses Zentrums konnte jedoch NMR-spektroskopisch nicht vorgenommen werden.

Für Verbindung **63d** sind dabei verschiedene Konformere denkbar.

Die primäre Bindungsknüpfung des Diens kann dabei sowohl an C-1' als auch an C-2' der Alkinfunktion entstehen. Aus thermodynamischen Überlegungen folgt wiederum, dass jenes Konformer bevorzugt gebildet wird, welches über das maximal delokalisierte Diradikal verläuft. Die daraus resultierenden, möglichen Biradikale (Abb. 67) zeigen deutlich, dass bei Addition an C-2' eine weitaus stärkere Delokalisierung des Diradikals im Vergleich zu einem primären Bindungsschritt an C-1' resultiert. Des Weiteren ist eine Addition an C-2' auf Grund der Orbitalkoeffizienten und der Orbitalgeometrie an diesem Kohlenstoffatom bevorzugt.

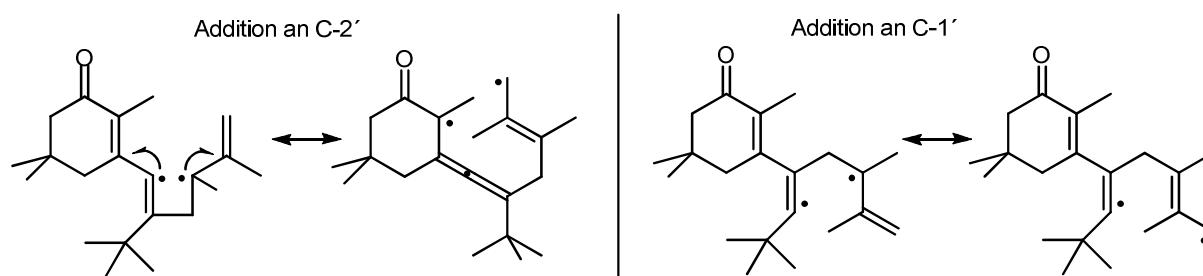


Abbildung 67: Delokalisierung der gebildeten Biradikale in Abhängigkeit der Position der primären Bindungsknüpfung

Die Anfertigung eines NOE bestätigt durch ein Kreuzsignal der Methylgruppe mit den Protonen H-2'' diese konformative Annahmen.

Bestrahlung von 3-(Phenylethynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (**3e**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**)

Die Bestrahlung des Photoeduktes **3e** erfolgte analog der Bestrahlung von **3d** mit **4**. Auch hier stellt sich nach 3.5 Stunden bei NMR-spektroskopischer Reaktionsverfolgung ein analoges Bild dar. Es bildet sich selektiv unter 70% Umsatz des Photoeduktes das Cyclobutensystem **63e**.

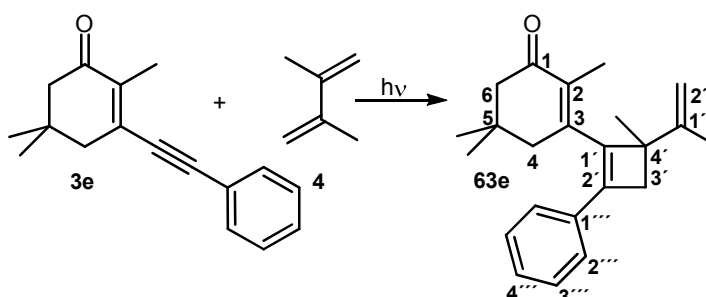
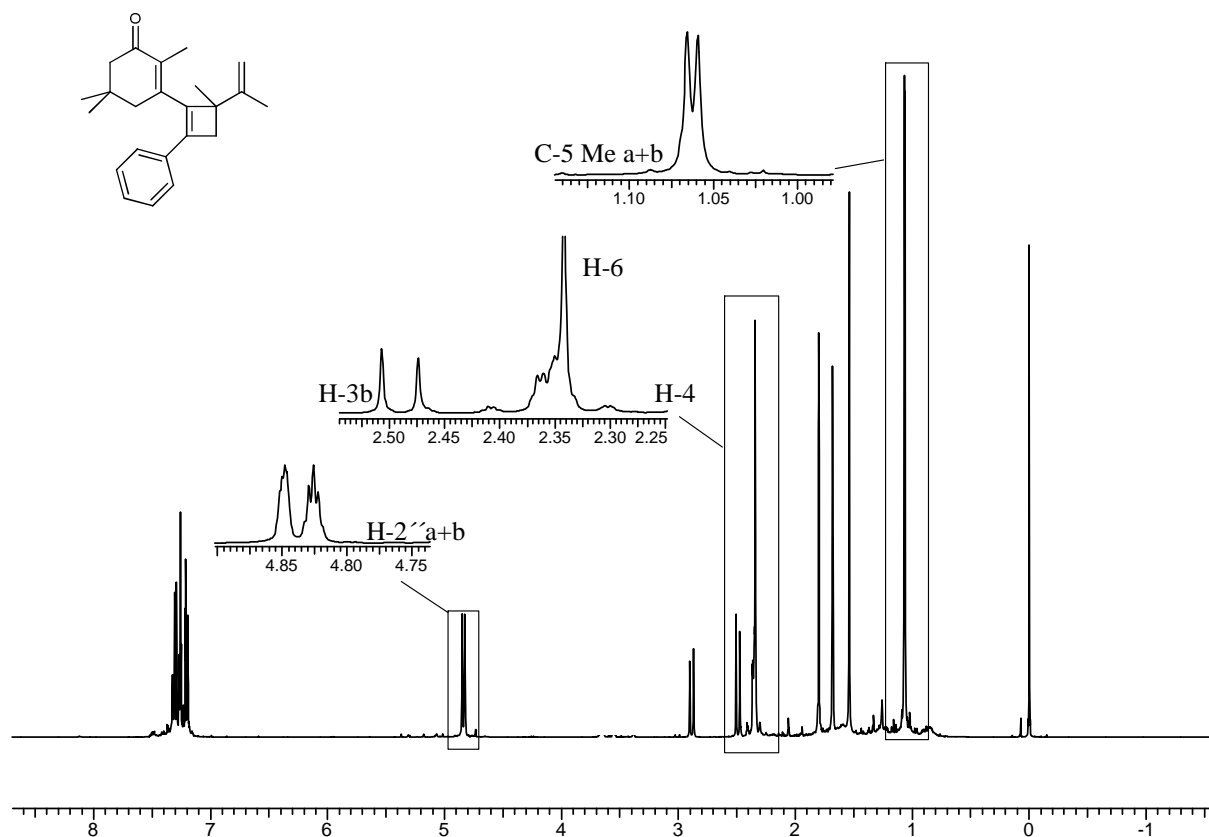
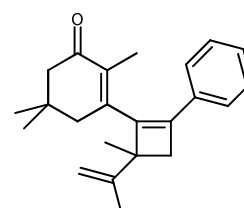


Abbildung 68: Produktbild der Bestrahlung von **3e** in Gegenwart von **4**

Das NMR-Spektrum der Verbindung weist dabei analoge Merkmale wie Verbindung **63d** auf.

Abbildung 69: ^1H -NMR der Verbindung **63e**

Man findet wiederum eine paarweise charakteristische Verschiebung der quartären Cyclobutenkohlenstoffatome (144.1 und 139.7 ppm). Die chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms liegt dabei bei 199.9 ppm, somit deutlich hochfeldverschobener als in den rigiden Bicyclosystemen der Verbindungen **45** und **48** (Verschiebung der Carbonylfunktion um 212.0 ppm) und kann somit auch als Charakteristikum der Cyclobutenverbindungen herangezogen werden. Auch hier kann eine NMR-spektroskopische Unterscheidung der beiden Methylgruppen an C-5 durch den Einfluss des chiralen Zentrum an C-4' beobachtet werden. Bei Verbindung **63e** zeigen auch die beiden Protonen an C-4 eine unterschiedlich chemische Verschiebung. Sie verursachen dabei jeweils ein dd-System mit einer geminalen Kopplung von $^2J=19$ Hz sowie einer W-Kopplung von $^4J=1.8$ Hz. Diese Differenzierung der Reaktionsräume wird durch das asymmetrischen Zentrum am C-4' des Cyclobutenrings induziert. Die konformative Anordnung des Photoadduktes wird auf oben genannte Gründe gestützt. Anders als bei Cyclobuten **63d** legt das NOESY jedoch eine andere Anordnung nah. Dieses zeigt für die ortho Protonen des Aromatens ein Kreuzsignal mit der Methylgruppe an C-2 sowie den Protonen an



C-4 ein wechselseitiges Signal mit der Methylgruppe an C-4' (siehe Abb. 70). Somit kann für Verbindung **63e** eine zu **63d** abweichende konformative Anordnung, in der sich der Phenylring im zum Cyclohexenonring hingewandeten Reaktionsraum befindet, angenommen werden.

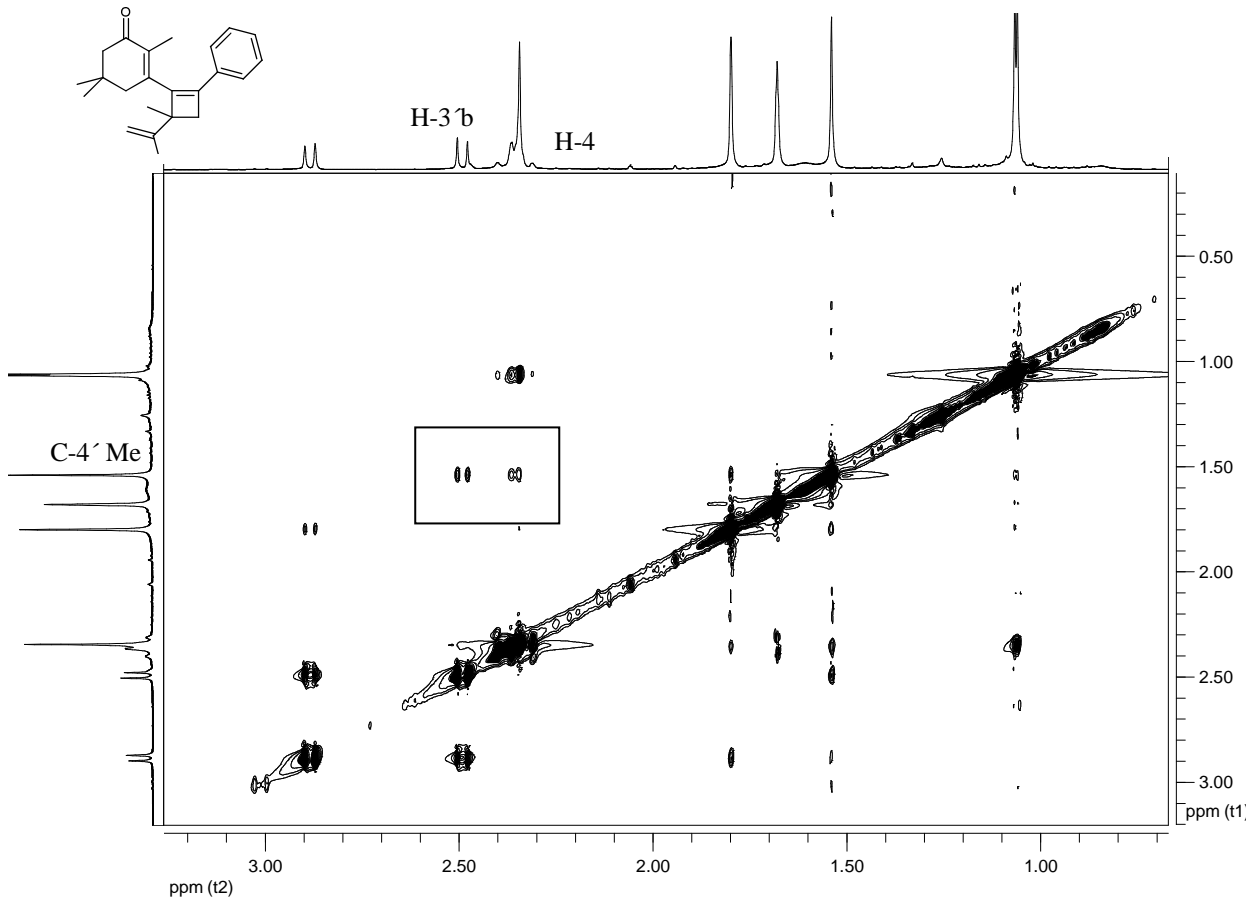


Abbildung 70: NOE-Spektrum der Verbindung **63e**

Bestrahlung von 2-Benzyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (3f**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**)**

Bei Bestrahlung des Photoeduktes **3f** in Gegenwart des Diens **4** liefert die Reaktion selektiv ein Photocycloaddukt. Bei diesem handelt es sich um das Cyclobuten **63f**. Es kann jedoch nach analoger Bestrahlungszeit kein vollständiger Umsatz des Photoeduktes beobachtet werden. Der Umsatz der Reaktion stagniert auch bei längerer Exposition der Probe im UV-Licht bei 60%.

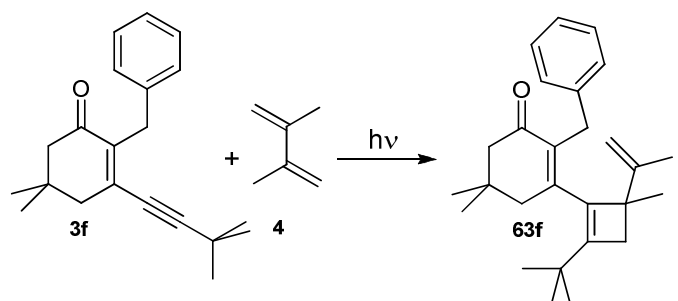


Abbildung 71: Produktbild der Bestrahlung von **3f** in Gegenwart von **4**

Die Verbindung **63f** weist NMR-spektroskopisch einen vollständig analogen Datensatz zu **63d** und **63e** auf.

Die oben gezeigten Bestrahlungen, welche zum Aufbau der Cyclobutene führen, sind dabei nicht auf den Einsatz von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien als Reaktionspartner beschränkt, sondern lassen sich auch mit anderen Alkenen niedriger Triplettenergie wie z.B. 1,1-Dimethoxyethen, Chloracrylonitril sowie Methacrylonitril durchführen.

4.2.5.2 Bestrahlungen unter Verwendung von Chloracrylonitril als Reaktionspartner

Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (**3d**) in Gegenwart von Chloracrylonitril (**9**)

Die Bestrahlung von **3d** in Gegenwart von **9** liefert nach vier Stunden Bestrahlung unter vollständigem Umsatz des Eduktes drei Produkte. Diese entstehen im Verhältnis 10:8:4 (**64d**:**65d**:**66d** res.). Die Charakterisierung erfolgte wiederum auf Grund der Instabilität der Produkte gegenüber gaschromatographischer Analyse nach säulenchromatographischer Reinigung NMR-spektroskopisch.

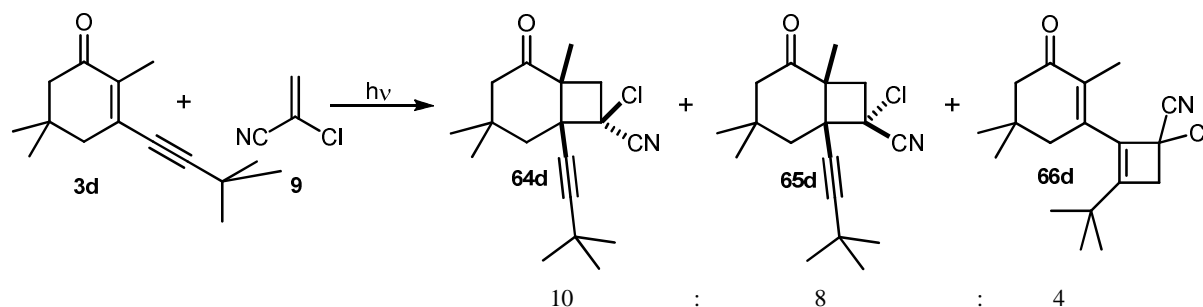


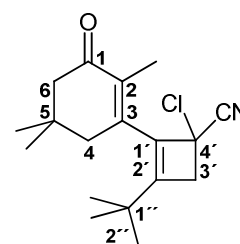
Abbildung 72: Produktbild der Bestrahlung von **3d** in Gegenwart von **9**

Die beiden durch [2+2]-Photocycloaddition an die endocyclische Alkenylfunktion entstandenen Produkte **64d** und **65d** konnten trotz mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung nicht voneinander getrennt werden, so dass die Charakterisierung der Verbindungen **64d**+**65d** aus dem Mischspektrum erfolgte.

Die Cyclobutane gleichen bis auf das Auftreten der eingeführten Methylgruppe an C-1 in ihren NMR-Spektrum der Verbindung **58b** und **56c**. Eine Unterscheidung der Isomere ist dabei nur in der Anordnung des Chloratoms relativ zur Methylgruppe gegeben. Die Bestimmung der Konfiguration der Verbindung erfolgte wie am Beispiel der Verbindungen **47a+b** gezeigt über Vergleich der Datensätze mit den entsprechenden, in der Literatur beschriebenen und durch Röntgenstruktur bestätigten Thioanaloga.

Charakterisierung des Produktes **66d**

Mit Verbindung **66d** ist ein Cyclobuten entstanden. Charakteristikum ist, wie in den Verbindungen **63d,e** sowie **63f** das Auftreten der beiden Dubletts der Protonen H-3', welche jedoch durch die benachbarten Substituenten, verglichen mit **63d,e** und **63f**, etwas tieffeldverschobener sind (3.35 und 3.00 ppm). Die Doppelbindung im Cyclobuten ist mit 155.3 (C-2') und 134.8 (C-1') zu finden, und zeigt über Auswertung des HMBCs eine direkte Nähe zur ¹Butylgruppe. Die charakteristische Verschiebung der Carbonylgruppe (199.0 ppm) sowie das Auftreten der Alkenylfunktion im Cyclohexenyling (144.0 und 135.2 ppm) stützen die gezeigte Struktur. Bemerkenswert ist auch hier die Differenzierung der Reaktionsräume die von dem chiralen Zentrum an C-4' ausgeht und sich sowohl auf die Methylgruppen an C-5 (zu sehen sind zwei einzelne Signale mit 1.10 und 1.08 ppm) und die Methylengruppe des C-4s (Multipllett bei 2.51-2.41 ppm) auswirkt.



Bestrahlung von 3-(Phenylethynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (**3e**) in Gegenwart von Chloracrylonitril (**9**)

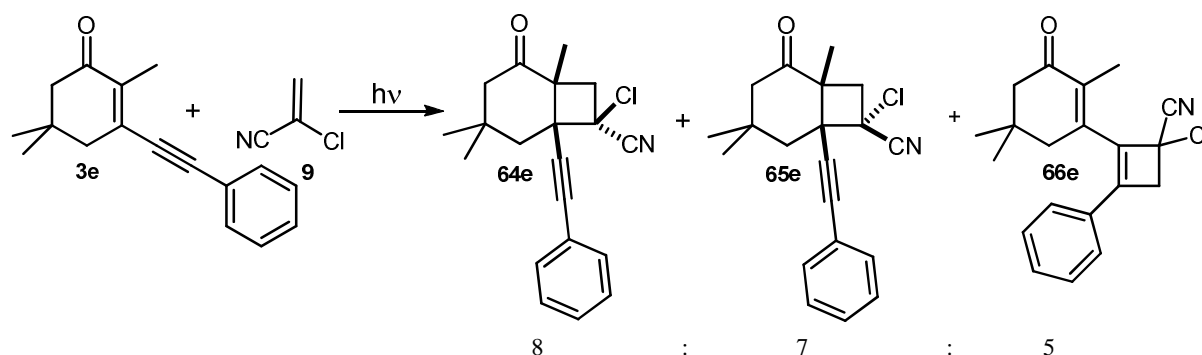


Abbildung 73: Produktbild der Bestrahlung von **3e** in Gegenwart von **9**

Die Bestrahlung des Photoeduktes **3e** in Gegenwart von Chloracrylonitril liefert ein ähnliches Produktbild wie bei Verwendung des ¹Butylsubstituierten Analogons. Die Reaktion verläuft unter den selbigen Reaktionsbedingungen nach einer Bestrahlungszeit von sechs Stunden quantitativ ab. Es entstehen dabei in nahezu gleichem relativem Verhältnis die beiden Bicyclooctanone **64e** und **65e** sowie als Nebenprodukt im Verhältnis 8:7:5 (**64e**:**65e**:**66e** res.) das entsprechende Cyclobuten **66e**. Eine säulenchromatographische Trennung der beiden Bicyclooctanone konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden und die Charakterisierung erfolgte aus dem Mischspektrum. Die Zuordnung der Konfiguration erfolgte wie gezeigt an Hand charakteristischer Merkmale aus dem Spektrensatz. Verbindung **66e** wurde analog zu **66d** charakterisiert,

Bestrahlung von 2-Benzyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**3f**) in Gegenwart von Chloracrylonitril (**9**)

Auch bei Verwendung des 2-Benzyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**3f**) als Photoedukt in einer photochemischen Reaktion mit Chloracrylonitril kann eine [2+2]-Photocycloaddition an der Alkenylposition nicht unterdrückt werden. Es entstehen unter vollständigem Umsatz des Eduktes die beiden Bicyclooctanone **64f** und **65f** im relativen Massenverhältnis von 1:1 sowie zu 30% das entsprechende Cyclobuten **66f**.

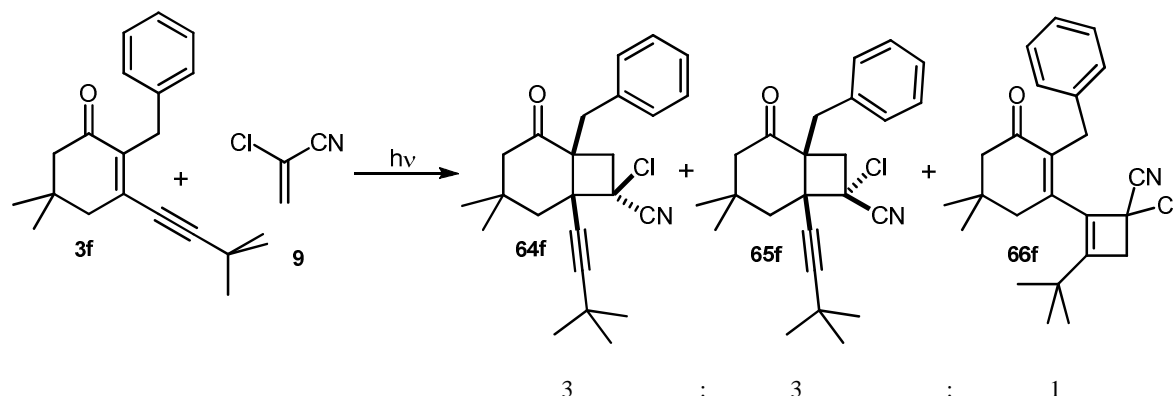


Abbildung 74: Produktbild der Bestrahlung von **3f** in Gegenwart von **9**

Die Isolierung sowie Charakterisierung der gereinigten Verbindungen erfolgte analog zu oben beschriebenen Substanzen.

4.2.5.3 Bestrahlungen unter Verwendung von Methacrylonitril als Reaktionspartner

Bestrahlung von 3-(Phenylethynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (**3e**) in Gegenwart von Methacrylonitril (**10**)

Eine Bestrahlung der 3-Alkynyl-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enone in Gegenwart von Methacrylonitril (**7**) wurde exemplarisch mit dem Photoedukt **3e** durchgeführt. Es konnten dabei analog zur Bestrahlung mit Chloracrylonitril drei Produkte im Verhältnis 3:3:1 (**67e**:**68e**:**69e** res.) gefunden werden. Auf die NMR-spektroskopische Charakterisierung wird nicht näher eingegangen, da diese analog zu den Umsätzen mit Chloracrylonitril erfolgte.

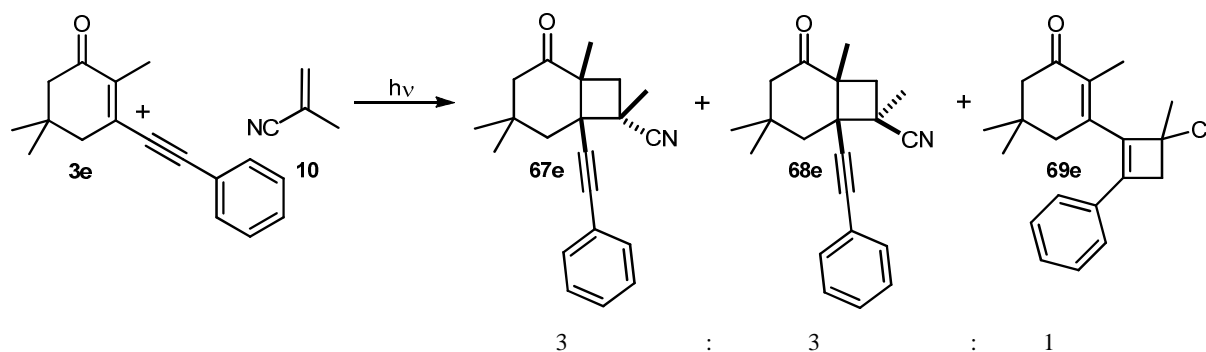


Abbildung 75: Produktbild der Bestrahlung von **3e** in Gegenwart von **9**

4.2.5.4 Bestrahlungen unter Verwendung von 1,1-Dimethoxyethen als Reaktionspartner

Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (**3d**) in Gegenwart von 1,1-Dimethoxyethen (**10**)

Bei Verwendung von **10** als Alkenpartner in einer photochemischen Reaktion mit **3c** kann die Bildung dreier (1+1)-Photocycloaddukte im Verhältnis 10:13:0.2 (**70:71:72** res.) beobachtet werden. Bei äquivalenter Bestrahlungszeit zu allen anderen gezeigten Reaktionsansätzen stagniert die Reaktion jedoch bei einem Umsatz von 50%.

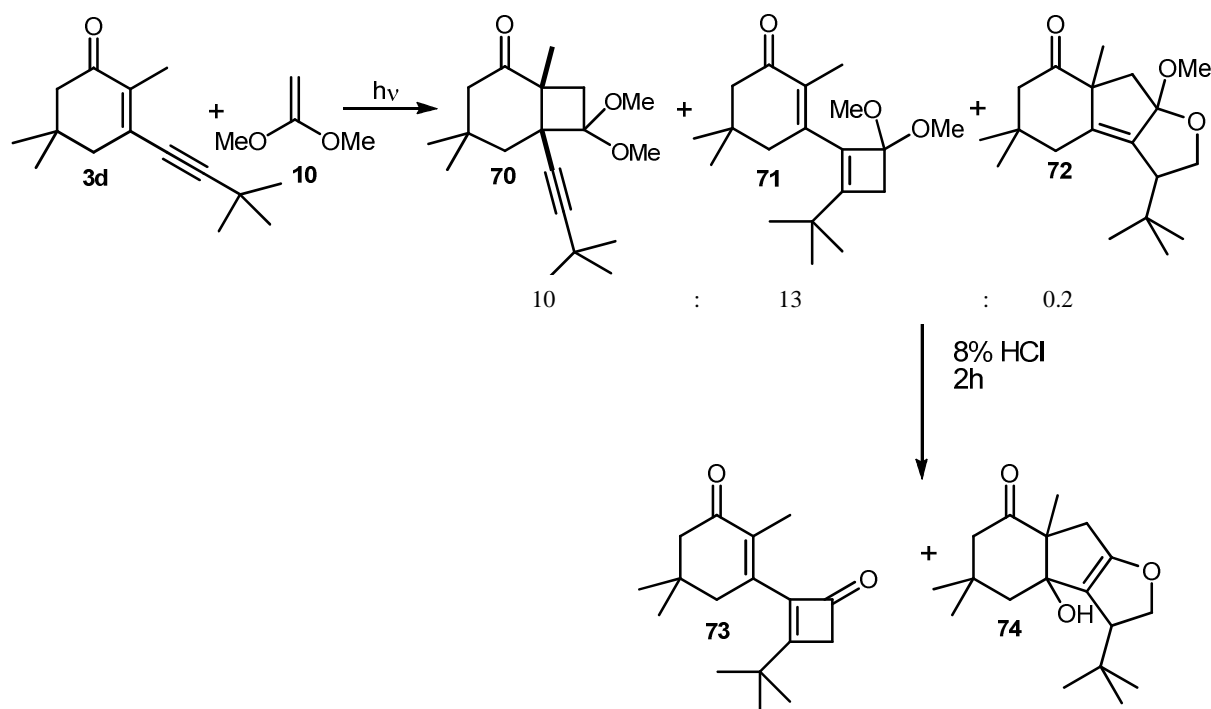


Abbildung 76: Produktbild der Bestrahlung von **3d** in Gegenwart von **10** (gezeigt ist auch die Acetalhydrolyse von **71** und **72** zu den Verbindungen **73** und **74**)

Das Hauptprodukt ist das Cyclobuten **71**, welches jedoch auf Grund der enormen Ringspannung nicht stabil ist. Eine Zuordnung kann an Hand von charakteristischen Signalen aus dem Mischspektrum erfolgen. Durch saure Acetalspaltung erfolgt im Anschluss eine Umwandlung in das Cyclobutenon **73**, welches isoliert und charakterisiert werden kann. Als Mindermengenprodukt entsteht über [3+2]-Cycloaddition Verbindung **72**. Auch diese ist gegenüber Behandlung mit Säure nicht stabil und isomerisiert zum Alkohol **74**. Die Isolierung sowie Charakterisierung dieser Verbindung erfolgte analog zu dem Photoaddukt **54**, so dass auf diese nicht näher eingegangen wird. Bei Verbindung **71** handelt es sich um ein über 1,4-Cyclisierung an der Alkenylfunktion entstandenes [2+2]-Photocycloaddukt. Da die Bestimmung dieser Verbindungen im vorangegangenen gezeigt wurde, wird auch dieses hier nicht mehr besprochen.

Charakterisierung der Verbindung **73**

Als Folgeprodukt der Acetalhydrolyse des Cyclobutens wird ein Cyclobutenonsystem erhalten. Die Charakterisierung erfolgte NMR-spektroskopisch. Charakteristisch ist das Auftreten eines zweiten Signals einer Carbonylfunktion (199.0 (C-1) und 185.7 (C-4')). Auswertung des HMBCs ergibt die Lage der zweiten Carbonylgruppe in direkter Nachbarschaft zu den Protonen H-3. Das Vorhandensein der Carbonylgruppe am Cyclobutenring wirkt sich dabei stark auf die chemische Verschiebung aller Atome im Cyclobutenonring aus, welche im Vergleich zum Cyclobuten tieffeldverschoben sind (178.6 (C-2'); 144.3 (C-1') sowie 48.0 (C-3')). Vergleich des Datensatzes mit literaturbekannten Cyclobutenonen bestätigt den Strukturvorschlag.^[86] Die Auswertung des restlichen Datensatzes erfolgte wiederum analog zu gezeigten Cyclobutenen.

Bestrahlung von 3-(Phenylethynyl)-2,5,5-trimethyl-cyclohex-2-enon (**3e**) in Gegenwart von 1,1-Dimethoxyethen (**11**)

Unter analogen Reaktionsbedingungen zeigt die photochemisch initiierte Reaktion von **3e** in Gegenwart von **10** keine Produktbildung.

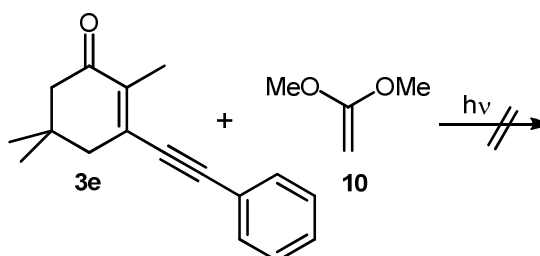


Abbildung 77: Produktbild der Bestrahlung von **3e** in Gegenwart von **10**

4.2.5.5 Vergleich der Produktbildung der photochemischen Reaktion von **3a** und **3d** in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien

Die Bestrahlungen des an C-2 unmethylierten Photoeduktes **3a** sowie des 2,5,5-Trimethylcyclohexenons **3e** wurde hinsichtlich ihrer Produktbildung in Gegenwart des Diens **4** durch NMR-spektroskopische Analyse untersucht. Um Fehlerquellen durch nicht analoge Bestrahlung auszuschließen, wurden dabei in äquivalenten Reaktionsansätzen gearbeitet sowie die beiden Proben im selben Photoreaktor zusammen bestrahlt. Um zu gewährleisten, dass jede Probe der exakt gleichen Menge an Licht ausgesetzt ist und Fehler durch Schattenbildung durch andere Proben sowie einer abweichenden Entfernung zu den Lampen zu vermeiden, wurde mit einem Karussell gearbeitet.

Vergleicht man die photochemischen Reaktionen der beiden Photoedukte in Gegenwart des Diens **4**, so fällt auf, dass die Reaktion des an C-2 methylierten Photoedukts (**3d**) langsamer ist als die seines unmethylierten Analogon (**3a**). Verbindung **3a** zeigt bereits nach 3.5 Stunden einen vollständigen photochemischen Umsatz des Edukts. Bei Verbindung **3d** kann dieses erst nach 4.5 Stunden beobachtet werden.

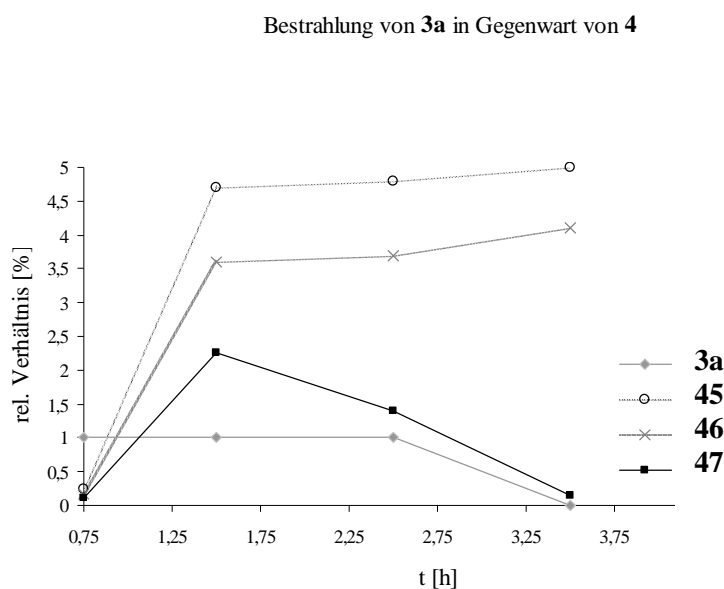


Abbildung 78: NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Bestrahlung von **3a** in Gegenwart von **4**

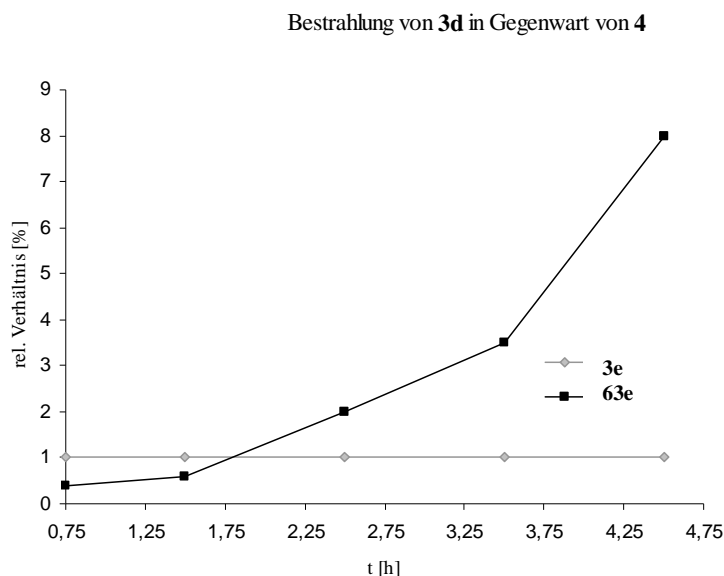


Abbildung 79: NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Bestrahlung von **3d** in Gegenwart von **4**

Interessant ist außerdem, dass bei Bestrahlung von **3a** in Bereichen geringen Umsatzes der prozentuale Anteil des Cyclobutens wesentlich höher ist als bei vollständigem Umsatz.

Dabei bildet sich zwar zunächst das Cyclobuten **47** verstärkt (bis zu 20 Prozent nach eineinhalb Stunden), zerfällt bei zunehmendem Umsatz jedoch wieder. Dieses ist darauf zurückführbar, dass mit dem Cyclobuten eine Verbindung aufgebaut wird, welche, anderes als die Cyclobutane, selber über einen starken Chromophor verfügt. In Verbindung **47** liegt, wie auch die UV-Messungen beweisen, durch das in Konjugation stehende System des Cyclobutens mit dem Cyclohexenonring ein Photoprodukt vor, welches selber in dem Bereich von 350 nm Strahlung absorbiert. Dieses führt deswegen bei längerer Bestrahlung zu einem Zerfall desselbigen. Diese These bestätigt auch das photochemische Verhalten der Verbindung **3d** in Gegenwart des Diens. Man stellt dabei zunächst einen kontinuierlichen Aufbau des Cyclobutens **63d** bis zum nahezu vollständigen Umsatz fest. Setzt man die Probe jedoch danach weiterhin dem UV-Licht aus, findet schon nach einer Stunde ein Zerfall um 30% statt, welcher sich bei weiterer Bestrahlung bis zur vollständigen Degeneration des Cyclobutens fortsetzt.

Diese Beobachtungen erklären nun den geringen prozentualen Anteil des Cyclobuten **47** bei Bestrahlung von **3a**. Auf Grund der Tatsache, dass die [2+2]-Addition an der Alkenylfunktion um 30% schneller verläuft als eine entsprechende Addition an die Alkinylfunktion, sind besagte Reaktionen an der Doppelbindung solange vorherrschend bis diese durch sterische Abschirmung (wie in **3d**) in ihrer Reaktion unterbunden bzw. verlangsamt werden.

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Photochemisches Verhalten der 3-(Alk-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-enone

Wie eingangs erwähnt verfügen 3-alkenynylsubstituierte Cyclohex-1-enone über zwei Alkenylfunktionen im Molekül: eine endocyclische sowie eine exocyclische Doppelbindung. Das hier untersuchte Verhalten dieser Verbindungen bei photochemisch initiierten Dimerisierungsprozessen sowie bei Reaktionen mit Alkenen und Dienen zeigt jedoch eindeutig, dass diese in ihrer Reaktivität und Selektivität nicht äquivalent sind.

Eine primäre Bindungsknüpfung findet bei allen gezeigten Reaktionen an der exocyclischen Doppelbindung statt. Die Selektivität mit der die Produktbildung verläuft ist dabei auf die Bildung des stabilsten Diradikals rückführbar. Der initiale Schritt der Produktbildung ist, sowohl bei den Dimerisierungen als auch bei Reaktion mit Alkenen, die Ausbildung einer Bindung an C-4 der Seitenkette. Das so gebildete Diradikal ist im Gegensatz zu demjenigen, welches bei Addition an die endocyclische Doppelbindung entstünde, optimal stabilisiert, da so eine Delokalisierung über das gesamte Molekül stattfinden kann.

Wird nun an der exocyclischen Doppelbindung ein Substituent eingeführt, so ist an dieser Stelle die primäre Bindungsknüpfung durch den zusätzlichen Raumbedarf des Substituenten erschwert. Dieses bestätigt das Dimerisierungsverhalten der Verbindung **1d** und **1e**, bei denen eine zusätzliche Substitution an C-4 der Seitenkette zu finden ist. Die Reaktion findet zwar auf Grund der Stabilität des entstehenden Biradikals weiterhin über die exocyclische Doppelbindung statt, verläuft jedoch sehr ineffizient. Es kommt verstärkt zu Zerfallsprozessen. Dieses kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass zwar eine Anregung des Moleküls erfolgt, die Bindungsknüpfung an C-4 der Seitengruppe jedoch durch den Substituenten erschwert wird, und es deswegen vermehrt zur Relaxation des Biradikals kommt.

Eine Substitution an C-5 des Cyclohexenons hat jedoch kaum Einfluss auf das Dimerisierungsverhalten der Reaktion.

Produktbilder bei der Reaktion mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien

Auch die Reaktion der Photoedukte **1a-1e** in Gegenwart mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien bestätigt den Einfluss des Substitutionsmusters auf das Reaktionsverhalten. Die Produktbildung bei Cycloaddition in Gegenwart des Diens **4** ist jedoch in ihrer Toleranz gegenüber Substitution wesentlich selektiver als das Dimerisierungsverhalten der entsprechenden Verbindungen. Selbst die Einführung von Substituenten an C-5 wie bei den Photoedukten **1b**

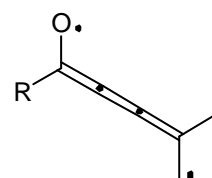
und **1c** führt nicht zur Bildung des analogen Cummulens. Entfernt man die Substituenten an C-5 so läuft die Reaktion zu Verbindung **35b** sehr effizient ab, so dass der Einfluss des Substitutionsmusters an dieser Position nicht abgestritten werden kann. Auch eine Variation der Substituten an der exocyclischen Doppelbindung übt einen starken Einfluss auf die Produktbildung der Photoaddition aus. Die Bestrahlung von **1e** in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien zeigt dieses sehr eindrucksvoll. Hierbei läuft die Reaktion nur noch zu 40% zur Seite der Bildung des Cummulens **35e** ab, als Hauptprodukt wird jedoch ein Photocycloaddukt gebildet, welches über die endocyclische Doppelbindung entsteht (**34e**). Dieses Ergebnis zeigt, dass eine Substitution an der exocyclischen Doppelbindung die Reaktivität dieser funktionellen Gruppe stark beeinflusst und eine primäre Bindungsknüpfung dieser erschwert. Dies hat zur Folge, dass das relative Produktverhältnis der Photoaddukte zu Gunsten der Cyclododecandione steigt. Dieses Ergebnis erklärt jedoch nicht das photochemische Verhalten des Photoeduktes **1d**. Hier führt man an Stelle des 3-Methylbut-2-en-1-in einen Cyclohex-1-en-1-nylsubstituenten ein. Es kann jedoch bei Bestrahlung dieses Eduktes nur untergeordnet ein Additionsprodukt der endocyclischen Doppelbindung gefunden werden. Würde eine Substitution der exocyclischen Doppelbindung dabei die primäre Bindungsknüpfung an dieser erschweren, sollte die relative Produktbildung über Addition an die endocyclische Doppelbindung vorherrschend sein. Dieses kann jedoch nicht beobachtet werden, da es vor allem zu Zerfallsreaktionen des Eduktes kommt. Auch bei den untersuchten Reaktionen in denen **1b** und **1c** als Photoedukt fungierten, kann keine Produktbildung beobachtet werden. Da ein bevorzugtes Additionsverhalten der 3-alkeniny substituierten Cyclohexenone über die exocyclische Doppelbindung festgestellt wurde, bleibt dieses Ergebnis zunächst unklar, da eine Substitution an C-5 des Cyclohexenons keinerlei Einfluss auf das Reaktionsverhalten dieser funktionellen Gruppe haben sollte. Betrachtet man jedoch, dass, bei Bestrahlung **1g** in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien entstehende Produkt, so fällt auf, dass zwar die primäre Bindungsknüpfung des Diens an der exocyclischen Doppelbindung erfolgt, die Rekombination der beiden Radikale in einer 1,10-Cyclisierung aber an dem C-2 Atom des Cyclohexenonsystems. Dieses C-Atom kann dabei sehr wohl durch das Substitutionsmuster an C-5 beeinflusst werden. Ein weiterer entscheidender Punkt ist, dass mit dem Cummulensystem ein sehr gespanntes Ringsystem entsteht. Eine Substitution an C-5 sowie der exocyclischen Doppelbindung kann dazu führen, dass das System starrer wird, und deswegen eine räumliche Annäherung der beiden Radikalzentren nach der primären Bindungsknüpfung für die 1,10-Cyclisierung auf Grund der verminderten Flexibilität dieser Verbindung nicht mehr möglich ist. Dieses erklärt nun die

Ergebnisse der Bestrahlung von **1b** sowie **1c**. Es kommt dabei zwar zunächst zur primären Bindungsknüpfung an der exocyclischen Doppelbindung und zur Ausbildung des thermodynamisch stabilsten Biradikals, dieses kann jedoch auf Grund seiner verminderten Flexibilität nicht zum Zehnring des Cummulensystems schließen und es kommt zur Relaxation und Zerfall des Diradikals.

Dass die Reaktion der photochemischen Cummulenbildung sehr selektiv ist, zeigt sich auch bei Verwendung anderer Dienylkomponenten. Es kann dabei bei Bestrahlung in Gegenwart von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)buta-1,3-dien keine analoge Verbindung erhalten werden. Dieses ist dabei jedoch vor allem auf den erhöhten sterischen Anspruch des Diens rückführbar, der eine primäre Bindungsknüpfung verhindert.

5.2 Photochemisches Verhalten der Alkeninone

Die Bestrahlung von Alkeninonen verläuft in Gegenwart von Alkenpartner niedriger Triplettenergie bei allen untersuchten Photoedukten quantitativ unter der Bildung der entsprechenden Cyclobutane ab. Reaktionen unter Oxetanbildung oder Cyclobutenbildung treten nicht auf. Des Weiteren ist die bei Alkenonen auftretende Desaktivierung durch *cis-trans*-Isomerisierung unterdrückt. Es findet bei allen untersuchten Reaktionen eine [2+2]-Cycloaddition an der Alkenylfunktion des Moleküls statt. Dieses impliziert das Auftreten einer cummulenischen biradikalischen Zwischenstufe, bei welcher durch Konjugation über vier Kohlenstoffatome eine Radikaldichte an C-4 formuliert werden kann. Die Selektivität ist dabei wiederum auf die Bildung des maximal stabilisierten Biradikals rückführbar, welches durch primäre Bindungsknüpfung an besagter Doppelbindung entsteht. Feststellbar ist des Weiteren, dass immer jenes Photoaddukt als Hauptprodukt gebildet wird, in welchem die beiden sterisch anspruchsvollsten Reste *trans*-ständig zueinander angeordnet sind. Steuern kann man diese Selektivität zum einem durch das Substitutionsmuster an der Alkenylfunktion und zum anderen durch das Substitutionsmuster des Alkens. Die Selektivität der Reaktion wird erhöht, wenn man die Substituenten sowohl der Alkenylfunktion als auch des Alkenpartners in ihrer Größe deutlich unterscheidbar macht. So wird eine Seite des Moleküls für die Cyclisierungsreaktion sterisch abgeschirmt und die Rekombination der Radikale aus dem ungehinderten Reaktionsraum ist thermodynamisch günstiger. So erzeugt die Reaktion mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**) mit allen drei gezeigten Photoedukten (**2a-c**) selektiv nur ein Produkt. Dieses ist begründet in der Tatsache, dass die Substituenten im entstehenden Cyclobutan (eine Methyl- und eine Isopropylidengruppe) in



ihrem sterischen Anspruch deutlich unterscheidbar sind und sich deswegen so anordnen, dass eine *trans*-Konfiguration der anspruchsvolleren Isopropylidengruppe und des Alkinonrestes entsteht. Nähert man die beiden Substituenten im verwendeten Alken in ihrem sterischen Anspruch einander an, wie mit Verwendung von Chloracrylonitril (**9**), so liegt keine eindeutige Differenzierung der Reaktionsräumen vor, und die beiden Enantiomere entstehen in nahezu gleichem Verhältnis. Verwendet man Photoedukte, die an der Alkenylfunktion einen höheren Substitutionsgrad aufweisen, wie mit Verbindung **2c**, so laufen diese verglichen mit, an dieser Position, geringer substituierten Photoedukte deutlich selektiver ab. Dabei erzeugt der zusätzliche sterische Anspruch des Substituenten nicht nur eine Differenzierung der Reaktionsräume des entstehenden Cyclobutans, sondern schränkt dieses auch in seiner Flexibilität stark ein. Aus diesem Grund ist auch hier eine deutliche Unterscheidung in der thermodynamischen Stabilität der beiden Cyclobutane und somit eine Selektivitätserhöhung der Reaktion gegeben.

5.3 Photochemisches Verhalten der 3-alkinylsubstituierten Cycloalkenone

Die Substanzklasse der 3-alkinylsubstituierten Cycloalkenone reagiert photochemisch nahezu quantitativ mit den gezeigten Alkenpartnern **4**, **9**, **10** und **11**. Eine Reaktion dieser Photoedukte mit „normalen“ Alkenpartnern wie 2,3-Dimethylbut-2-en (**12**) kann dabei nur für das 3,3-Dimethylbut-1-inylcyclohex-2-enon (**3a**) beobachtet werden.^[41-43] Diese Reaktion liefert über Delokalisierung des Diradikals unter Ausbildung einer carbenoiden Zwischenstufe vor allem Produkte, die durch Folgereaktionen des Vinylcarbens gebildet werden. Weiterführende Untersuchungen zeigten jedoch, dass es nur bei Verwendung von hochsubstituierten Alkenen zu einer [3+2]-Addition kommt, und sonst die [2+2]-Photocycloaddition vorherrschend ist. Als Grund für eine solche [3+2]-Photocycloaddition wurden vor allem sterische Einflüsse des hochsubstituierten Alkens angenommen, da bei Bildung eines Fünfringes eine thermodynamisch günstigere Anordnung der Methylgruppen zueinander als im analogen Cyclobutan erfolgen konnte.

Die photochemischen Reaktionen der Photoedukte **3a** und **3c** in Gegenwart der Alkenpartner **4**, **9**, sowie **10** verlaufen jedoch ausschließlich unter 1,4-Cyclisierung.

Verbindung **3b** reagiert im Gegensatz dazu photochemisch unter analogen Reaktionsbedingungen nicht mit Tetramethylethen. Dieses ist begründet in dem zu **3a** und **3c** verschiedenen Konjugationsgrad der Verbindung **3b**. Durch den zusätzlichen, in Konjugation zu der Dreifachbindung stehenden Phenylsubstituenten, wird das Photoedukt in seiner Triplettenergie so weit abgesenkt, dass es wie die 3-alkenylsubstituierten Cyclohex-2-enone

keine Photocycloaddition mit Tetramethylethen zeigt. Bei Bestrahlung in Gegenwart von Alkenen niedriger Triplettenergie findet jedoch eine quantitative Reaktion statt.

Eine entsprechende (3+2)-Photocycloaddition kann nur bei Verwendung dieses Photoeduktes in Gegenwart von 1,1-Dimethoxyethen (**11**) gefunden werden. Hierbei wird als Hauptprodukt mit Verbindung **54** ein Indenon gebildet. Dabei stabilisiert sich das Diradikal nach Anregung zunächst in Form eines Vinylcarbens, welches anschließend durch Hydridabstraktion sowie Cyclisierung das Produkt **54** liefert. Die Cyclobutanbildung ist bei der vorliegenden Reaktion dabei nahezu unterdrückt (< 8%).

Da das verwendete 1,1-Dimethoxyethen aber keinen hohen Substitutionsgrad an C-2 aufweist, kann der Grund für die Bildung eines Vinylcarbens nicht allein in dem Substitutionsmuster des Alkens zu suchen sein.

Alle anderen hier gezeigten Photocycloadditionen der Photoedukte **3a** und **3b** mit **9** sowie 2,3-Dimethylbuta-1,2-dien **4** gehen keine (3+2)-Photocycloaddition ein sondern bilden unter (2+2)-Cycloaddition die entsprechenden Cyclobutane. Beide Photocycloadditionen haben jedoch

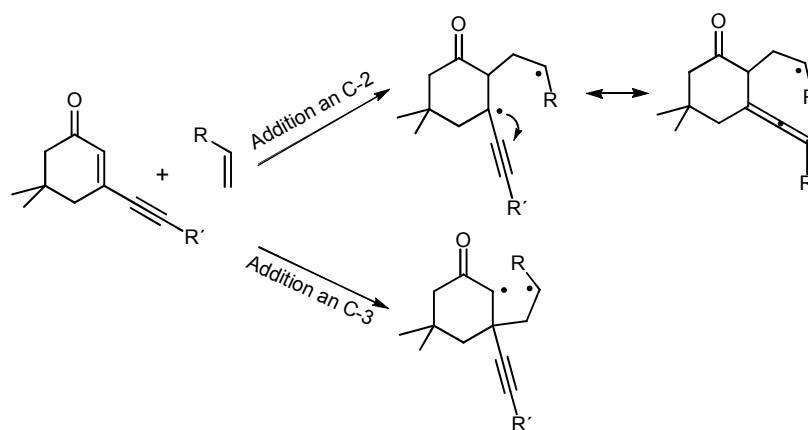


Abbildung 80: Delokalisierung der biradikalischen Zwischenstufe in

Abhängigkeit der Position der primären Bindungsknüpfung

gemein, dass der Schritt der primären Bindungsknüpfung immer am C-2 Atom des Cyclohexenons erfolgt und nie an C-3 beobachtet wird. Dieses liegt in der Bildung des maximal delokalisierten Diradikals begründet. So entsteht bei der initialen Bindungsknüpfung an C-2 ein Diradikal, welches über den Alkynylrest an C-3 stabilisiert werden kann. Diese Möglichkeit ist bei primärer Bindungsausbildung an C-3 nicht gegeben und diese Struktur deswegen thermodynamisch ungünstiger.

Der entscheidende Unterschied, der das photochemische Verhalten von 3-alkynylsubstituierten Cyclohexenonen zu Gunsten einer (3+2)- bzw. (2+2)-Photocycloaddition steuert, liegt jedoch in dem verwendeten Alkenpartner.

Bei Verwendung der Alkene **4** und **9** kann das nach Addition an C-2 auftretende Diradikal durch entsprechende Konjugation stabilisiert werden. Dieses ist sowohl bei Verwendung von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien als auch bei Verwendung von Chloracrylonitril gegeben.

Allein bei der Bestrahlung in Gegenwart von Tetramethylethen sowie 1,1-Dimethoxyethen kann eine entsprechende Stabilisierung des Diradikals nicht über eine Delokalisierung der Substituenten am Alken erfolgen. Es kommt dabei ausschließlich bei Verwendung solcher Systeme zu einer entsprechenden (3+2)-Photocycloaddition.

Die Selektivität mit der 3-alkinylsubstituierte Cyclohexenone eine (3+2)- oder eine (2+2)-Photocycloaddition eingehen, scheint damit in der Stabilität des entsprechenden primär gebildetem Diradikals zu liegen. Die Einführung eines Substituenten am Alken, der das Diradikal durch Delokalisierung stabilisiert scheint das ISC in den Singulettzustand zu fördern, aus welchem die 1,4-Cyclisierung zum Cyclobutan erfolgt. Liegt eine solche zusätzliche Stabilisierung nicht vor, scheint der Triplettzustand langlebiger und kann sich zum entsprechenden Vinylcarben stabilisieren, aus dem die (3+2)-Photocycloaddition resultiert. Die Selektivität mit der die Cyclobutanbildung verläuft, wird wiederum durch das verwendete Alken bestimmt.

Auffällig ist auch hier, dass mit Verwendung des 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**) bei Bestrahlung der 3-alkinylsubstituierten Cyclohexenone selektiv ein Cyclobutanisomer als Hauptprodukt der Reaktion entsteht. Dies ist bedingt durch die bevorzugte thermodynamisch günstige *trans*-Anordnung der sterisch anspruchsvollen Reste des Moleküls (der Alkinylsubstituent sowie die Isopropylidengruppe) zueinander. Die Bildung des entsprechenden *cis*-Isomer wird dabei bei allen in Gegenwart des Alkens **4** durchgeführten Bestrahlung mit Cyclohexenonen nicht beobachtet. Wird jedoch durch Einsatz eines Cycloheptenons die Rigidity des Ringes erniedrigt, so findet man auf Grund der höheren Flexibilität des entstandenen Bicyclus das Auftreten beider Cyclobutanisomere im gleichen relativen Verhältnis. Nähert man die im Alkenpartner vorliegenden Substituenten in ihrer Größe einander an (wie im Alken **9**), so findet eine deutliche Erniedrigung der Selektivität der Reaktion, wie auch bei Bestrahlung der Alkeninone gefunden und unter 5.2 diskutiert, statt, und die Bildung beider Cyclobutane kann beobachtet werden.

5.4 Photochemisches Verhalten von 2-(Alk-1-inyl)cyclohex-2-enonen

Verglichen mit den Photocycloadditionen der 3-(Alk-1-inyl)cyclohex-2-enon verlaufen Reaktionen der analog substituierten 2-(Alk-1-inyl)cyclohex-2-enone (**24a** und **b**) mit dem Dien **4** sehr viel langsamer ab. Des Weiteren kann keine Photoadditionen mit dem 2-phenylethynylsubstituierten Cyclohexenon (**24b**) beobachtet werden, welche bei Verwendung des analog substituierten Photoedukts an C-3 bei vollständigem Umsatz nach drei Stunden abläuft. Durch die veränderte Substitutionsposition kann bei Bestrahlung von **24a** in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**) außerdem beobachtet werden, dass eine primäre

Bindungsknüpfung nicht mehr an C-2 der Verbindung erfolgt. Dieses liegt zum einen darin begründet, dass ein sterisch anspruchsvoller Substituent an Position 2 eingeführt wurde und somit eine Bindungsknüpfung an dieser Position erschwert ist. So zeigen 2-methylsubstituierte Cyclohexenone bei Dimerisierungsuntersuchungen z.B. unter analogen Reaktionsbedingungen wie ihre 3-methylsubstituierten Analoga eine stark verlangsamte Reaktion.^[87] Zum anderen liegt dieses Verhalten in der Ausbildung des am stärksten delokalisierten Diradikals begründet, welches bei primärer Bindungsbildung an C-3 entsteht.

Dass mit dem Nebenprodukt trotzdem zu 70% ein Cycloaddukt vorliegt, welches über Addition an C-2 entstanden ist, ist durch die sterisch anspruchsvollen Reste des Alkens erklärbar.

Da der Alkylrest hier

direkt in α -Position zu der Carbonylgruppe liegt, ist dieser in seiner Flexibilität sehr eingeschränkt und verhindert somit möglicherweise eine Annäherung der Radikalzentren zur Reaktion. Findet jedoch die initiale Bindungsknüpfung an C-2 statt, so kann eine Cyclisierung ohne sterische Abstoßung erfolgen. Festzuhalten bleibt jedoch, dass entsprechende Photocycloadditionen an 2-(Alk-1-ynyl)cyclohex-2-enonen stark verlangsamt und in ihrer Produktbildung ineffizienter verlaufen als an Position C-3 substituierten Analoga.

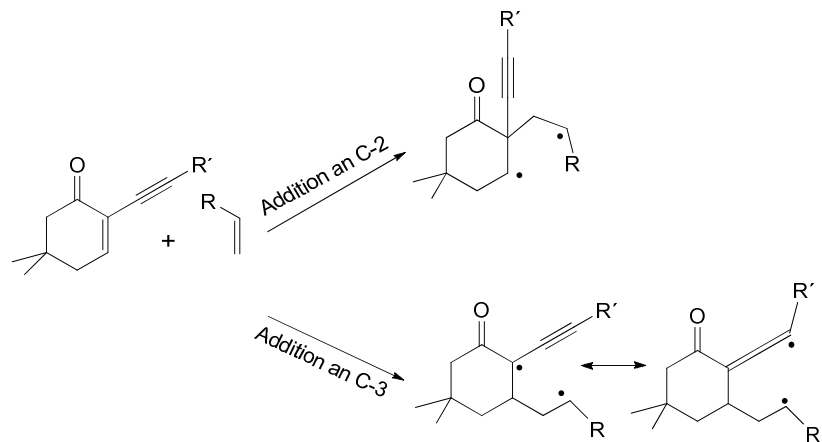
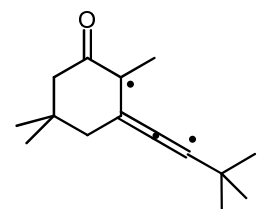


Abbildung 81: Konjugation der biradikalischen Zwischenstufe in Abhängigkeit der Position der primären Bindungsknüpfung

5.5 Photochemisches Verhalten von 3-(Alk-1-ynyl)-2-methylcyclohex-2-enonen

Die [2+2]-Photocycloaddition an eine Triplett angeregte Dreifachbindung ist für photochemische Reaktionen sehr ungewöhnlich, und bislang nur bei entsprechenden aromatisch konjugierten Verbindungen bekannt.^[84,85]

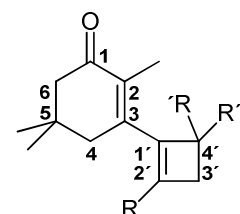
Betrachtet man jedoch die hier verwendeten angeregten Cyclohexenone so fällt auf, dass sich für konjugierte 3-Alkylcyclohexenone nicht nur ein Radikalzentrum am C α formulieren lässt, sondern auch eine Verlagerung der photochemischen Reaktivität über Ausbildung eines cummulenischen Biradikals in die Seitengruppe stattfindet. Man findet



bedingt durch die vorliegende Konjugation im Molekül unter Auflösung der Alkinylfunktion eine Radikaldichte an C-2' der Seitenkette. Bei Verwendung von an C-2 unmethylierten Cyclohex-2-enonen lässt sich eine Reaktion an der Dreifachbindung nur untergeordnet bei Bestrahlung von **3a** in Gegenwart von **4** finden; eine Cyloaddition an der Doppelbindung des Moleküls ist jedoch deutlich vorherrschend.

Differenziert man jedoch die Radikalzentren in ihrer Reaktivität durch sterische Abschirmung des C α mit einem Alkylrest kann eine Verschiebung der Reaktivität zu Gunsten der Addition an der Alkinylfunktion erreicht werden. So kann mit Verwendung der Photoedukte **3d-f** bei Bestrahlung in Gegenwart des Alkens **4** eine nahezu quantitative - sowie selektive - Addition an der Alkinylfunktion unter Ausbildung des Cyclobutens beobachtet werden. Diese Selektivität in der Bildung nur eines regioisomeren - sowie bei Verwendung asymmetrischer Alkene stereoselektiven - Produktes, ist dabei bei allen verwendeten Alkenpartner (**4**, **9**, **10** und **11**) zu finden. Der Schritt der primären Bindungsknüpfung findet jeweils am C-2' der Alkinylfunktion statt. Dieses liegt wiederum in der Ausbildung des am stärksten delokalisierten Diradikals begründet, und ist des Weiteren mit der oben gezeigten Radikaldichte an den jeweiligen Kohlenstoffatomen zu erklären.

Bei den, auf diesem Weg, photochemisch erzeugten Cyclobutenen wird außerdem selektiv am C-4' Atom ein neues stereogenes Zentrum ausgebildet. Dieses führt zu einer Differenzierung der Reaktionsräume im Molekül, welches sich auf die Protonen an C-4 sowie die Methylgruppe an C-5 auswirkt. Diese sind auf Grund des stereochemischen Shifts nicht mehr äquivalent, und führen so zu unterschiedlichen Signalen im NMR. Welches Stereoisomer selektiv gebildet wird, konnte durch NMR-spektroskopische Methoden nicht geklärt werden.



Es kann jedoch beobachtet werden, dass der am C-2' des Cyclobutens substituierte Rest Einfluss auf das konformative Vorliegen des Cyclobutens nimmt. NOE-Messungen zeigen, dass der sterisch anspruchsvollste Rest dabei immer in dem, vom Cyclohexenon abgewandeten Reaktionsraums vorliegt. Dieses erklärt die unterschiedliche Konformation der Cyclobutene **63d** und **63e**.

Die photochemische [2+2]-Cycloaddition an 3-alkinylsubstituierten Cyclohexenone liefert jedoch nur bei Bestrahlung mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien eine selektive Bildung des Cyclobutens. Bei Verwendung anderer Alkenpartner wie Chloracrylonitril, Methacrylonitril sowie 1,1-Dimethoxyethen, kann eine [2+2]-Photocycloaddition an der Doppelbindung des Cyclohexenonrings nicht unterbunden werden. Die Ursache dafür kann dabei in

verschiedenen Ursachen begründet liegen. So kann zum Einen eine primäre Bindungsknüpfung sehr wohl an der Alkinylfunktion stattfinden, der Schritt der produktbildenden Cyclisierung jedoch unterdrückt sein, so dass diese ausschließlich an der Alkenonfunktion stattfinden kann, und somit nur untergeordnet das Cyclobuten gefunden entsteht. Zum anderen kann z.B. aus sterischen Gründen eine Cyclisierung an der Alkenonfunktion im Vergleich zum Dien **4** möglich sein und dort stattfinden. Da sich die verwendeten Alkene jedoch weder in ihrer elektronischen Struktur noch in ihrem sterischen Anspruch grundlegend unterscheiden, kann für die beobachtete Selektivität der cyclobutenbildenden Reaktion in Abhängigkeit der verwendeten Alkenpartner keine Erklärung gefunden werden.

6. Zusammenfassung und Summary

6.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, in wieweit ein Photoedukt mit Enon-Teilstruktur durch zusätzliche Konjugation in seiner Triplettenergie gesenkt werden muss, damit photochemische Reaktionen mit Alkenen niedriger E_T möglich werden. Dazu wurde nicht nur eine weiterführende Studien des photochemischen Verhaltens der literaturbekannten 3-Alken-1-inylcyclohex-2-enone (**1**) durchgeführt, sondern auch die hier bestehende Konjugation um eine Alkenyleinheit verkürzt. Es erfolgte die Synthese der Alkeninone (**2**), welche mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien, Chloracrylonitril sowie Methacrylonitril eine quantitative Reaktion zeigten. Anschließend wurde das photochemische Verhalten bei inverser Anordnung der Alkin/Alkenfunktion an Hand von Alkinenonen (**3**) untersucht. Auch hier beobachtete man vollständige Reaktionsumsätze mit denselben Alkenen.

Somit konnte festgestellt werden, dass bereits die Ausweitung des α,β -Alkenonsystems um *eine* in Konjugation stehende C-C-Dreifachbindung ausreicht, um eine Reaktion mit Alkenpartnern niedriger E_T zu ermöglichen. Notwendig für die Reaktion ist dabei das Vorhandensein einer Carbonylgruppe, welche in Konjugation mit zwei ungesättigten Funktionen stehen muss. Diese können dabei durch a) ein Alkeninylsystem oder b) ein Alkinenylsystem realisiert sein (siehe Abb. Z1).

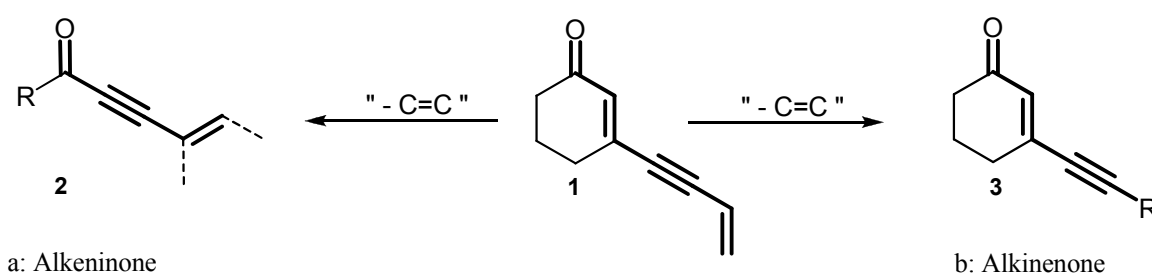


Abbildung Z1: Benötigte Konjugation als Voraussetzung für eine photochemische Reaktion mit Alkenen niedriger Triplettenergie ausgehend von **1**

Hervorzuheben sind besonders die acylischen Alkeninone (**2**), welche häufig einen selektiven Umsatz zu einem einzigen Photoprodukt zeigen. Das Hauptprodukt der Reaktion stellt dabei das entsprechende Cyclobutan dar. Die Selektivität der Reaktionen beim Aufbau des neuen Stereozentrums nach 1,4-Cyclisierung ist dabei maßgeblich durch das verwendete Substitutionsmuster des Alkens bestimmt und somit steuerbar. Bei Verwendung von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien entsteht bei allen durchgeführten Bestrahlungen selektiv ein

Cyclobutan, welches eine thermodynamisch günstige *trans*-Stellung der sterisch anspruchsvollsten Reste zueinander aufweist. Nähert man die Substituenten im verwendeten Alkenpartner in ihrem sterischen Anspruch einander an, so sinkt die Selektivität der Reaktion und die Cyclobutane werden nahezu im Verhältnis 1:1 gebildet.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass bei Bestrahlung der 3-alkinylsubstituierten Cyclohexenone (**3**) eine Delokalisierung des angeregten Biradikals vorliegt und damit eine Verschiebung der photochemischen Reaktivität in die Seitenkette erfolgen kann. Dieses konnte experimentell durch eine neuartige [2+2]-Photocycloaddition an die Alkinylfunktion unter Ausbildung eines Cyclobutens bestätigt werden.

Da dieses Photoaddukt jedoch untergeordnet entsteht, wurde versucht durch sterische Abschirmung der C-C-Doppelbindung mittels eines Alkylsubstituenten eine Produktverschiebung zum Cycloaddukt an die C-C Dreifachbindung zu erreichen. Es konnte dabei mit Verwendung der neu dargestellten 3-(Alk-1-inyl)-2-methylcyclohex-2-enone als Photoedukte die Verschiebung der Produktselektivität bis hin zur exklusiven Bildung des Cyclobutens bei Bestrahlung in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien erreicht werden (siehe Abb. Z2).

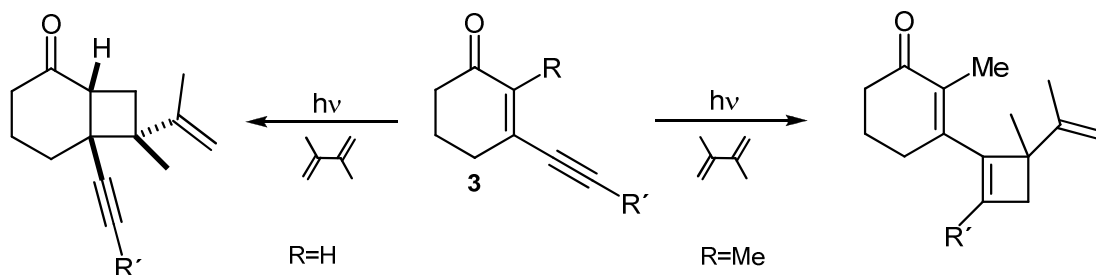
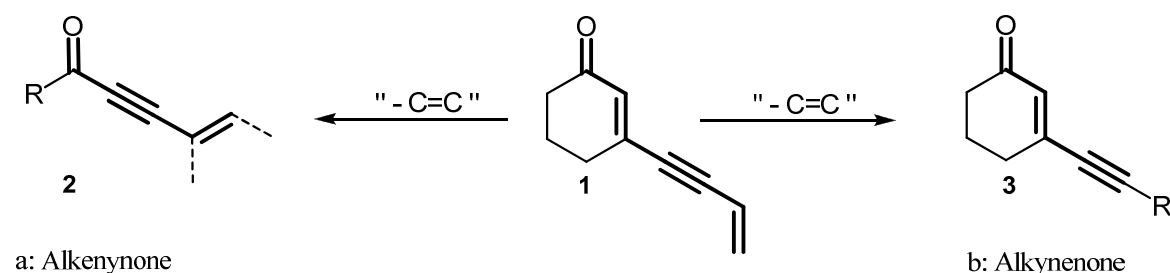


Abbildung Z2: Steuerung der Chemoselektivität der [2+2]-Cycloaddition über das Substitutionsmuster an C-2

6.2 Summary

The intention of this thesis was to investigate the conjugation pattern essential for a photoeduct with enone substructure to react with alkenes of low triplet energy. Therefore not only further examination of the photochemical behaviour of the 3-alkene-1-ynylcyclohex-2-enones (**1**) have been carried out but the conjugation in these photoeducts has been shortened by one alkenefunction. Reduction of the exocyclic alkenefunction leads to the alkenynones (**2**), which show quantitative photoreactions with 2,3-dimethylbuta-1,3-diene, chloracrylonitrile and methacrylonitrile. Inverted arrangement of the alkynyl and the alkenefunction yields the photoeducts **3**. This photoeducts too react in the presence of the alkenes under complete conversion.

It could be thereby proven that expansion of the alkenone by one conjugated alkyne function is sufficient to reduce E_T of a photoeduct to achieve photoinitiated reactions with alkenes of low triplet energy successfully. Essential for the photoreaction is a C=O group which is conjugated with two unsaturated functions. This can be realized by either using a) an alkenyne or b) an alkenynone moiety (scheme S1).



scheme S1: Conjugation as pattern for photoeducts used in reaction with alkenes of low triplet energy

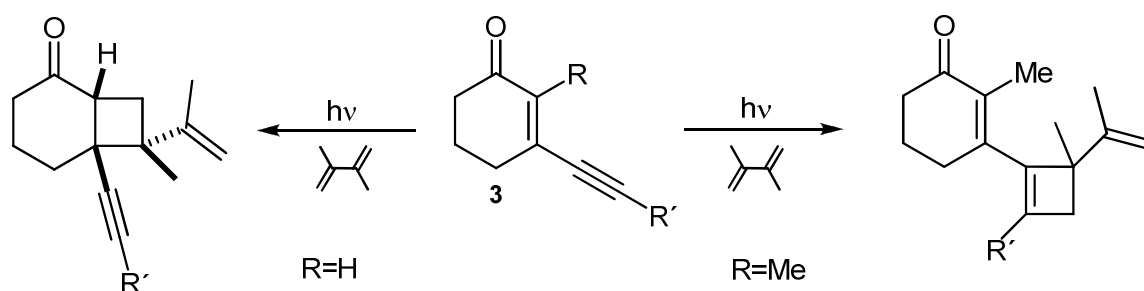
The photochemical behaviour of the acyclic alkenynones (**2**) is interesting as they show a marked selectivity in product formation. The main product of the reaction is the corresponding cyclobutane. The selectivity of the reaction in forming the new stereogenic center by 1,4-cyclisation depends on the substituents of the alkene. Irradiation in the presence of 2,3-dimethylbuta-1,3-diene leads to selective formation of the thermodynamic more stable *trans*-product. If the substituents are similar in their volume the rate of mixture of both diastereomeric cyclobutanes rises to nearly equal amounts.

In addition it can be shown, that the biradical which is formed by irradiating of the 3-alkyne substitute cyclohexenones (**3**) can be delocalized. The existence of this biradical could be

Summary

experimentally proven by a novel cyclobutene forming [2+2]-photoreaction of the alkene toward the alkyne moiety yielding a cyclobutene.

As the cyclobutene adduct is formed in low yield it was tried to drive the reaction towards forming of the cyclobutene. Sterical shielding of the alkenefunction by substituting it with an alkylmoiety should make cyclobutene forming become predominant. Therefore newly synthesized photoeducts 3-(alk-1-ynyl)-2-methylcyclohex-2-enones were developed. Irradition of these photoeducts in the presence of 2,3-dimethylbuta-1,3-diene are showing high efficiency in cyclobutene forming (scheme S2).



scheme S2: Control of the chemoselectivity of the [2+2]-cycloaddition in dependence of the moiety at C-2

7. Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Messgeräte

Massenspektrometrie:	Varian MAT 311A-Massenspektrometer (70 eV) mit Fraktovap 2400 T-Gaschromatographen der Firma Carlo Erba 25m Quarzkapillare mit SE-54
Gaschromatographie:	8420 Capillary Gas-Chromatograph der Firma Perkin-Elma mit Integrator C-R6A Chromatopac 30 m Fused-Silica Kapillarsäule mit SE 30 Trägergas: Helium Detektion: FID Temperaturprogramm: 100° C, Heizen mit 10° C/min auf 220° C, 28 min isotherm bei 220° /250° C
Dünnschicht- chromatographie:	Kieselgel 60 F ₂₅₆ auf Aluminium der Firma Merck präparativ: PSC-Platten 20x20cm, Kieselgel 60 F ₂₅₄ , 2mm Schichtdicken (Merck)
Mitteldrucksäulen- chromatographie:	Die Substanzgemische wurden über eine Säule mit mittlerem Druck (max. 4 mbar) durch eine Pumpe vom Type Duram 80 (Fa. CFG ProMinent) getrennt. Kieselgel 60, 40-63 µm Korngröße der Firma Merck
Schmelzpunkte:	Electrothermal Melting-Point-Apparatus
Bestrahlung:	Rayonet Photoreaktor RPR-100 (The Southern N.E. Ultraviolet Co.), 350 nm Lampen (16)
Röntgendiffraktometrie:	Bruker APEX CCD three-circle diffractometer bei 153 K mit MoK _α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
¹H-NMR-Spektren:	400 MHz, WM 400 der Firma Bruker 500 MHz, WM 500 der Firma Bruker
¹³C-NMR-Spektren:	100.63 MHz, WM 400 der Firma Bruker 125.71 MHz, WM 500 der Firma Bruker

7.2 Darstellung der Photoedukte

7.2.1 Ausgangsmaterialien

Phenylacetylen (Merck) (**21b**) wurde ohne weitere Reinigung direkt zur Kupplung eingesetzt. 2-Methylbut-1-en-3-in (**23a**) war ebenso wie das verwendete 3-Ethoxycyclohex-2-enon (**13f**) in der Arbeitsgruppe vorhanden, so dass eine separate Darstellung der Verbindungen nicht erfolgen mußte. Die Photoedukte 2- sowie 3-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**3a** und **24a**) waren ebenfalls vorhanden und wurde direkt zur Bestrahlung eingesetzt. Die Alkene 2,3-Dimethylbut-2-en (Merck) (**12**), Methacrylonitril (Merck) (**10**), 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (Merck) (**4**) sowie 1,1-Dimethoxyethen (Wacker Chemicals) (**11**) wurden ohne weitere Reinigung zur Bestrahlung eingesetzt. Das verwendete Chloracrylonitril (**9**) war in der Arbeitsgruppe vorhanden, so dass auch hier auf eine eigene Darstellung verzichtet wurde.

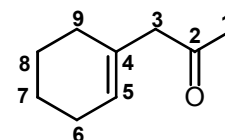
7.2.2 Darstellung der Cycloalkan-1,3-dione

Darstellung von Spiro[5,5]undecan-1,3-dion (**15a**)

Die Darstellung der Verbindung **15a** erfolgte analog der in der Literatur beschriebenen Vorgehensweise^[58] über Synthese des Cyclohex-1-enylpropan-2-on.^[57]

Darstellung von Cyclohex-1-enylpropan-2-on (**17a**)^[57]

Produkt:	farblose Flüssigkeit
Molmasse:	138 g/mol
Summenformel:	C ₉ H ₁₄ O
Ausbeute:	48 %



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

5.57 (s, 1H, H-5); 3.01 (s, 2H, H-3); 2.13 (s, 3H, H-1); 2.04-2.03 (m, 2H, H-6); 1.94-1.92 (m, 2H, H-9); 1.60 (m, 2H, H-8).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

207.9 (C-2); 131.5 (C-4); 126.5 (C-5); 53.6 (C-3); 29.3 (C-1); 28.9 (C-9); 24.6 (C-6); 22.1 (C-7/8).

Die Verbindung enthält 30% des α,β ungesättigten Tautomers.

$^1\text{H-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

5.99 (s, 1H, H-3); 2.17 (s, 3H, H-1); 1.87 (qui, 2H, H-7, $^3J=6.0$ Hz); 1.74-1.72 (m, 4H, H-5/H-9); 1.69-1.67 (m, 4H, H-8/H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

199.6 (C-2); 121.5 (C-3); 31.1(C-1); 28.2 (C-9); 28.6 (C-8); 23.8 (C-7).

Darstellung von Spiro[5,5]undecan-1,3-dion (15a) ^[58]

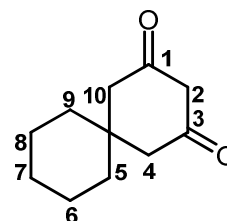
Produkt: weiße Kristalle

Molmasse: 180 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$

Ausbeute: 50 %

Schmelzpunkt: 170° C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, δ/ppm)=

3.34 (s, 2H, H-2); 2.59 (s, 4H, H-4/H-10); 1.50-1.31 (m, 6H, H-6/H-7/H-8); 1.33 (m, 4H, H-5/H-9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, δ/ppm)=

203.4 (C-1/C-3); 57.6 (C-2); 52.1 (C-4/C-10); 38.3 (C-5/C-9); 37.4 (C-4a); 24.4 (C-6/C-8); 23.5 (C-7).

Darstellung von Spiro[4,5]decan-6,8-dion (15b)

Die Darstellung der Verbindung erfolgte analog der Synthese des Spiro[5,5]undecan-1,3-dions über Synthese von Cyclopent-1-enylpropanon (17b).^[57,58]

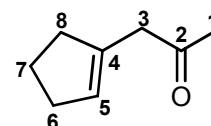
Darstellung von Cyclopent-1-enylpropan-2-on (17b) ^[57]

Produkt: farblose Flüssigkeit

Molmasse: 124 g/mol

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$

Ausbeute: 52 %



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

5.51 (s, 1H, H-5); 3.20 (s, 2H, H-3); 2.23-2.21 (m, 3H, H-1); 1.74-1.67 (m, 2H, H-6); 1.60 (m, 4H, H-8/H-7).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

207.8 (C-2); 137.5 (C-4); 128.5 (C-5); 47.8 (C-3); 29.0 (C-1); 28.5 (C-6/C-8); 24.6 (C-7).

Die Verbindung enthält 40% des α,β ungesättigten Tautomers.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

5.99 (s, 1H, H-3); 2.18 (s, 3H, H-1); 1.74-1.67 (m, 8H, H-5/6/7/8).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

200.1 (C-2); 135.3 (C-4), 119.5 (C-3).

Darstellung von Spiro[4,5] decan-6,8-dions (15b) ^[58]

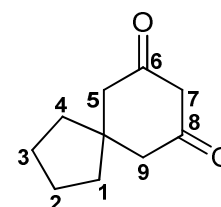
Produkt: weiße Kristalle

Molmasse: 166 g/mol

Summenformel: C₁₀H₁₄O₂

Ausbeute: 27 %

Schmelzpunkt: 148° C



¹H-NMR (500 MHz, δ/ppm)=

3.35 (s, 2H, H-7); 2.60 (s, 4H, H-5/H-6); 1.73-1.69 (m, 4H, H-2/H-3); 1.48-1.45 (m, 4H, H-1/H-4).

¹³C-NMR (101 MHz, δ/ppm)=

203.4 (C-6/C-8); 57.6 (C-7); 52.1 (C-5/C-9); 38.3 (C-1/C-4); 37.7 (C-4a); 24.4 (C-2/C-3).

Darstellung von Cycloheptan-1,3-dion (15c)

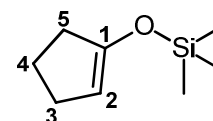
Die Darstellung der Verbindung **15c** erfolgte in einer dreistufigen Synthese (a-c) nach angegebener Literaturstelle. ^[59]

a) Cyclopentenyltrimethylsilan (18)

Produkt: braunes Öl

Molmasse: 156 g/mol

Summenformel: C₈H₁₆OSi



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

4.61 (t, 1H, H-2, ³J=1.8 Hz); 2.27-2.25 (m, 2H, H-5); 2.25-2.21 (m, 2H, H-3); 1.89 (qui, 2H, H-4, ³J= 7.8 Hz); 0.19 (s, 9H, -OTMS)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

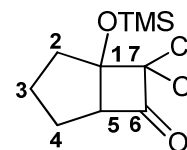
154.9 (C-1); 102.2 (C-2); 33.7 (C-3) ; 28.8 (C-5) ; 21.6 (C-4) ; 0.1(-OTMS).

b) 7,7-Dichloro-1-(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (19)

Produkt: braunes Öl

Molmasse: 266 g/mol

Summenformel: C₁₀H₁₆O₂Cl₂Si



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

3.60 (d, 1H, H-5, ³J= 8.8 Hz); 2.17-2.12 (m, 2H, H-2); 2.10-2.08 (m, 2H, H-3); 1.97-1.89 (m, 2H, H-4); 0.02 (s, 9H, OTMS).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

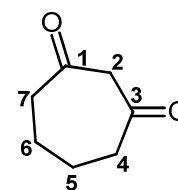
198.3 (C-6); 92.7 (C-7); 86.0 (C-1); 67.3 (C-5); 36.7 (C-2); 29.9 (C-3); 25.6 (C-4); 1.3 (OTMS).

c) Cycloheptan-1,3-dion (15c)

Produkt: braunes Öl

Molmasse: 126 g/mol

Summenformel: C₇H₁₂O₂



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

3.57 (s, 2H, H-2); 2.56-2.53 (m, 4H, H-4/H-7); 1.96-1.92 (m, 4H, H-5/H-6).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

204.6 (C-1/C-3); 59.7 (C-2); 43.7 (C-4/C-7); 24.9 (C-5/C-6).

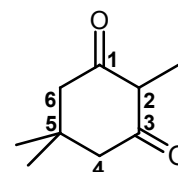
Darstellung von 2,5,5-Trimethylcyclohexa-1,3-dion (15d)

Die Synthese der Verbindung **15d** erfolgte nach Literaturvorschrift und wurde ohne weitere Aufarbeitung zur Enolisierung eingesetzt.^[60]

Produkt: weißer Feststoff

Molmasse: 154 g/mol

Summenformel: C₉H₁₄O₂



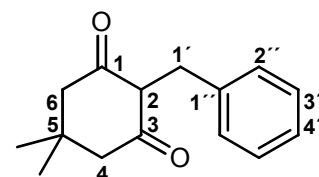
Darstellung von 2-Benzyl-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion (15e)

Die Darstellung erfolgte nach angegebener Literaturstelle.^[88]

Produkt: weißer Feststoff

Molmasse: 230 g/mol

Summenformel: C₁₅H₁₈O₂



Das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung zur Enolisierung eingesetzt.

7.2.3 Darstellung der Enolether

AAV I: Darstellung der Enolether aus den Dicarboxylverbindungen

Die Darstellung der Enolether (**13a-e**) erfolgte nach Literaturvorschrift über Enolisierung aus den entsprechenden Dicarboxylverbindungen.^[55,56]

Darstellung von Spiro[5,5]-3-ethoxyundec-2-en-1-on (13a)

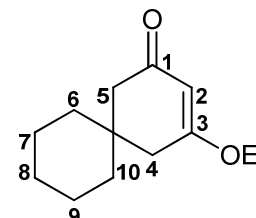
Produkt: weiße Kristalle

Molmasse: 180 g/mol

Summenformel: C₁₁H₁₆O₂

Ausbeute: 66 %

Schmelzpunkt: 38° C



¹H-NMR (500 MHz, δ/ppm)=

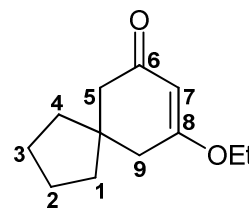
5.33 (s, 1H, H-2); 3.89 (q, 2H, H-1', ³J= 7.0 Hz); 2.33 (s, 2H, H-4) 2.28 (s, 2H, H-5); 1.70-1.64 (m, 4H, H-6/H-10); 1.54-1.49 (m, 6H, H-7, H-8, H-9); 1.36 (t, 3H, H-2', ³J= 7.0 Hz).

¹³C-NMR (101 MHz, δ/ppm)=

199.9 (C-1); 126.1 (C-3); 100.9 (C-2); 64.6 (C-2'); 48.9 (C-5); 41.4 (C-4); 37.9 (C-4a); 36.8 (C-7/C-9); 26.8 (C-6, C-10); 22.0 (C-8); 14.0 (C-2').

Darstellung von Spiro[4,5]-8-ethoxydec-7-en-6-on (13b)

Produkt: gelbes Öl
Molmasse: 194 g/mol
Summenformel: C₁₂H₁₈O₂
Ausbeute: 36 %



¹H-NMR (500 MHz, δ/ppm)=

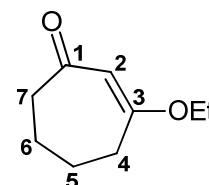
5.33 (s, 1H, H-7); 3.90 (q, 2H, H-1', ³J= 7.0 Hz); 2.36 (s, 2H, H-9) 2.32 (s, 2H, H-5); 1.67 (m, 4H, H-1/H-4); 1.51 (m, 4H, H-2/H-3); 1.37 (t, 3H, H-2', ³J= 7.0 Hz).

¹³C-NMR (101 MHz, δ/ppm)=

199.9 (C-6); 126.1 (C-8); 102.9 (C-7); 64.6 (C-2'); 48.9 (C-5); 41.4 (C-9); 36.8 (C-2, C-3); 26.8 (C-4); 22.0 (C-1); 14.0 (C-1').

Darstellung von 3-Ethoxycyclohept-2-enon (13c)

Produkt: braunes Öl
Molmasse: 154 g/mol
Summenformel: C₉H₁₄O₂



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)^[89]=

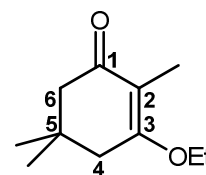
5.38 (s, 2H, H-2); 3.80 (q, 2H, H-1', ³J= 7.0 Hz); 2.61-2.55 (m, 4H, H-4/H-7); 1.87-1.79 (m, 4H, H-5/H-6); 1.34 (t, 3H, H-2', ³J= 7.0 Hz).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

202.4 (C-1); 176.3 (C-3); 105.8 (C-2); 64.1 (C-1'); 41.7 (C-7); 33.0 (C-4); 23.4 (C-5); 21.4 (C-6); 14.2 (C-2').

Darstellung von 3-Ethoxy-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (13d)

Produkt: gelblicher Feststoff
Molmasse: 182 g/mol
Summenformel: C₁₁H₁₈O₂



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃ δ/ppm)=

4.01 (q, 2H, C-1', ³J= 6.6 Hz); 2.36 (s, 2H, H-4); 2.18 (s, 2H, H-6); 1.66 (s, 3H, C-2 Me); 1.30 (t, 3H, C-2'', ³J= 6.6 Hz); 1.03 (s, 6H, C-5 Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

198.6 (C-1); 131.4 (C-3); 113.4 (C-2); 62.9 (C-1'); 50.2 (C-6); 38.5 (C-4); 32.3 (C-5); 28.2 (C-5 Me); 15.0 (C-2'); 12.2 (C-2 Me).

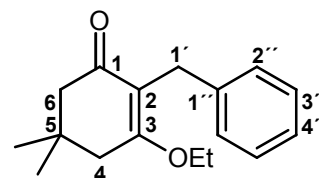
Darstellung von 2-Benzyl-3-ethoxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (13e)

Produkt: weißer Feststoff

Schmelzpunkt: 43-45°C

Molmasse: 258 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$



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

7.24-7.18 (m, 4H, H-2''/H-3''); 7.10 (t, 1H, H-4'', $^3J = 7.3$ Hz); 4.03 (q, 2H, H-1''', $^3J = 6.9$ Hz); 3.61 (s, 2H, H-1'); 2.41 (s, 2H, H-4); 2.24 (s, 2H, H-6); 1.32 (t, 3H, H-2'''; $^3J = 6.9$ Hz); 1.06 (s, 6H, Methyl C-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

197.2 (C-1); 170.2 (C-3); 141.9 (C-2); 131.2 (C-1''); 128.5 (C-2''/C-6''); 127.7 (C-3''/C-5''); 125.1 (C-4''); 63.3 (C-1'''); 50.2 (C-6); 39.2 (C-4); 31.5 (C-5); 28.3 (C-5 Me); 27.8 (C-1'); 15.2 (C-2'').

7.2.4 Darstellung der Alkine

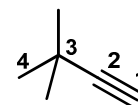
Darstellung von 3,3-Dimethylbut-1-in (21a)

Die Darstellung erfolgte analog zur Literaturvorschrift. ^[62]

Produkt: farblose Flüssigkeit

Molmasse: 82 g/mol

Summenformel: C_6H_{10}



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

2.06 (s, 1H, H-1); 1.25 (s, 9 H, H-4, Methyl C-3)

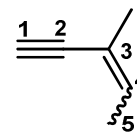
$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

93.6 (C-2); 66.8 (C-1); 31.3 (C-4, Methyl C-3)

Darstellung von 3-Methylpent-3-en-1-in (22b)

Die Synthese wurde analog zur Literaturvorschrift von *Tabacchi* durchgeführt. ^[63]

Produkt:	farblose Flüssigkeit
Molmasse:	80 g/mol
Summenformel:	C ₆ H ₈
Ausbeute:	5.2 g (0.065 mol, 65%)
Sdp.:	45 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

5.80 (q, 1H, H-4, ³J= 6.7 Hz); 3.10 (s, 1H, H-1); 1.84 (s, 3H, C-3 Me); 1.84 (m, 3H, H-5).

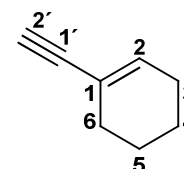
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

139.9 (C-4); 117.5 (C-3); 82.9 (C-1); 79.5 (C-2); 22.7 (C-3 Me); 15.7 (C-5).

Darstellung von 1-Ethynylcyclohex-1-en (22c)

Das Produkt wurde nach der in der Literatur angegebenen Vorgehensweise gewonnen. ^[64]

Produkt:	orange Flüssigkeit
Molmasse:	108 g/mol
Summenformel:	C ₈ H ₁₀
Ausbeute:	80 %



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

6.20 (qui, 1H, H-2, ²J= 2.0 Hz, ³J= 2.0 Hz); 2.79 (s, 1H, H-2'); 2.15-2.12 (m, 2H, H-6); 2.11-2.07 (m, 2H, H-3); 1.66-1.61 (m, 2H, H-4); 1.60-1.56 (m, 2H, H-5).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

136.1 (C-1); 120.0 (C-2); 85.8 (C-1'); 73.1 (C-2'); 29.1 (C-6); 25.8 (C-3); 22.1 (C-4); 21.4 (C-5).

7.2.5 Darstellung der 3-alkinylsubstituierten Cyclohex-2-enonen

AAV II: Darstellung von 3-Alk-(en)-incyclohex-2-enonen durch Grignardkupplung^[41]

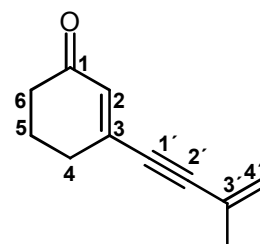
Die Reaktion wurde unter Stickstoffschutzatmosphäre unter Verwendung der Schlenktechnik durchgeführt.

Zu 1.7 g (65.0 mmol) Magnesiumspänen wurden 7.9 g (65.0 mmol) 1-Brompropan in 25 mL abs. THF so hinzuge tropft, dass die Lösung gelinde siedet. Es wurde 90 Minuten unter Rückfluss erhitzt, bis alle Magnesiumspäne gelöst waren. Zu dem Grignard-Reagenz wurden anschließend 90.0 mmol des Alkins hinzugefügt und weitere 120 Minuten erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte die Zugabe von 65.0 mmol des 3-Ethoxycyclohex-2-en-1-on in 10 mL abs. THF. Anschließend wurde zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt und die Reaktionslösung nach Erkalten auf 70 mL kalte Ammoniumchlorid Lösung gegossen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase je viermal mit 30 mL Ether gewaschen. Nach Vereinigung der organischen Phasen wurde diese dreimal mit je 50 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der Rückstand in 50 mL Methanol aufgenommen und mit 0.50 g (5.5 mmol) Oxalsäure versetzt. Die Lösung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das verbleibende Öl wurde in 30 mL Petrolether sowie 30 mL Wasser aufgenommen. Nach Trennung der Phasen erfolgte das viermalige Waschen der wässrigen Phase mit 30 mL Petrolether. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch im angegebene Lösungsmittel gereinigt.

Darstellung von 3-(3-Methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-enon (1a)

Es wurde der AAV II gefolgt.

Ansatzgröße:	65.0 mmol des Alkins
Produkt:	gelbes Öl
Molmasse:	158 g/mol
Summenformel:	C ₁₁ H ₁₀ O
Ausbeute:	25 %
Isolierung:	säulenchromatographisch
Laufmittel:	PE:Diethylether 1:1 / R _f = 0.42



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

6.40 (bs, 1H, H-2); 5.42 (s, 1H, H-4'a); 5.38 (bs, 1 H, H-4'b); 2.48 (dt, 2H, H-4, ⁴J= 1.0 Hz, ³J= 6.3 Hz); 2.41 (t, 2H, H-6, ³J= 6.3 Hz); 2.04 (vqui, 2H, H-5, ³J= 6.3 Hz); 1.95 (bs, 3H, C-3' Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

198.7 (C-1); 143.4 (C-3); 132.3 (C-2); 125.9 (C-3'); 124.3 (C-4'); 100.7 (C-2'); 87.3 (C-1'); 37.6 (C-6); 30.5 (C-4); 22.6 (C-5); 21.5 (C-3 Me).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

6.36 (t, 1H, H-2, ⁴J= 1.6 Hz); 5.31 (bs, 1H, H-4'a); 5.04 (bs, 1H, H-4'b); 1.98 (t, 2H, H-6, ³J= 6.0 Hz); 1.90 (dt, 2H, H-4, ⁴J= 1.6 Hz, ³J= 6.0 Hz); 1.69 (bs, 3H, Me C-3'); 1.31 (vqui, 2H, H-5, ³J= 6.0 Hz).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

196.2 (C-1); 141.7 (C-3); 133.2 (C-2); 126.9 (C-3'); 124.2 (C-4'); 99.4 (C-2'); 88.0 (C-1'); 37.6 (C-6); 30.9 (C-4); 23.9 (C-2' Me); 21.3 (C-5).

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

160 (100%); 132 (67%); 117 (33%); 103 (36%); 91 (9%); 78 (18%); 63 (16%); 51 (8%).

Darstellung von 3-(3-Methylbut-3-en-1-ynyl)spiro[5,5]undec-2-en-1-on (1b)

Es wurde der AAV II gefolgt.

Ansatzgröße: 13.0 mmol des Alkins

Produkt: gelbes Öl

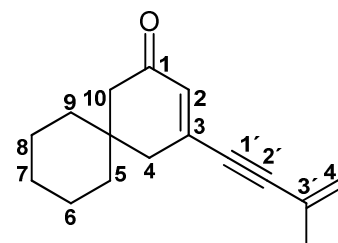
Molmasse: 228 g/mol

Summenformel: C₁₆H₂₀O

Ausbeute: 17 %

Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: PE(40/70):Diethylether 1:1 / R_f = 0.56



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

6.17 (t, 1H, H-2, ⁴J=1.6 Hz); 5.43 (s, 1H, H-4'a); 5.38 (s, 1H, H-4b); 2.43 (d, 2H, H-4, ⁴J= 1.6 Hz); 2.37 (s, 2H, H-10); 1.95 (s, 3H, C-3' Me); 1.49-1.38 (m, 10H, H-5/H-6/H-7/H-8/H-9).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

199.9 (C-1); 142.2 (C-3); 127.3 (C-3'); 124.2 (C-4'); 121.9 (C-2); 100.9 (C-2'); 87.8 (C-1'); 49.8 (C-10); 43.4 (C-4); 37.8 (C-5/C-9); 36.2 (C-4a); 24.0 (C-6/C-8); 23.8 (C-7); 22.4 (C-3' Me).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

6.39 (t, 1H, H-2, ⁴J= 1.5 Hz); 5.35 (s, 1H, H-4'a); 5.05 (s, 1H, H-4b); 2.08 (s, 2H, H-6), 2.05 (d, 2H, H-4, ⁴J= 1.5 Hz); 1.71 (bs, 3H, C-3' Me); 1.13-1.10 (m, 6H, H-8/H-6/H-7); 1.31-1.26 (m, 4H, H-5/H-9).

¹³C-NMR (101 MHz, δ/ppm)=

196.6 (C-1); 139.2 (C-3); 132.0 (C-2); 126.3 (C-3'); 123.9 (C-4'); 99.2 (C-2'); 88.3 (C-1'); 48.6 (C-10); 41.5 (C-4); 37.1 (C-4a); 36.1 (C-5, C-9); 25.5 (C-8, C-6); 22.3 (C-3' Me); 21.5 (C-7).

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

228 (M⁺, 37 %); 213 (4%); 185 (13%); 171 (8%); 157 (7%); 146 (9%); 132 (100%); 115 (3%); 103 (22%); 95 (9%); 78 (13%).

Darstellung von 8-(3-Methylbut-3-en-1-ynyl)spiro[4,5]dec-7-en-6-on (1c)

Es wurde der AAV II gefolgt.

Ansatzgröße: 8.7 mmol des Alkins

Produkt: gelbes Öl

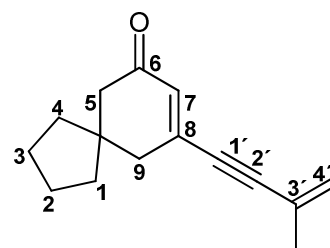
Molmasse: 214 g/mol

Summenformel: C₁₅H₁₈O

Ausbeute: 20 %

Isolierung : säulenchromatographisch

Laufmittel: PE(40/70):Diethylether 1:1 / R_f = 0.56



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

6.17 (t, 1H, H-7, ⁴J= 1.6 Hz); 5.43 (s, 1H, H-4'a); 5.38 (bs, 1H, H-4'b); 2.43 (d, 2H, H-9, ⁴J= 1.6 Hz), 2.37 (s, 2H, H-5); 1.95 (bs, 3H, C-3' Me); 1.68-1.66 (m, 4H, H-4/H-1); 1.56-1.44 (m, 4H, H-2/H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

199.9 (C-6); 142.2 (C-8); 127.3 (C-3'); 124.2 (C-4'); 121.9 (C-7); 100.9 (C-2'); 87.8 (C-1'); 49.8 (C-5); 43.4 (C-9); 28.1 (C-4a); 37.8 (C-1, C-4); 24.0(C-2, C-3); 21.5 (C-3' Me).

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

6.41 (t, 1H, H-7, $^4J= 1.5$ Hz); 5.35 (bs, 1H, H-4'a); 5.05 (s, 1H, H-4b); 2.09 (s, 2H, H-5), 2.05 (d, 2H, H-9, $^4J= 1.5$ Hz); 1.71 (bs, 3H, C-3'- Me); 1.44-1.41 (m, 4H, H-1/H-4); 1.31-1.26 (m, 4H, H-2/H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, δ/ppm)=

196.4 (C-6); 140.2 (C-8); 132.7 (C-7); 126.3 (C-3'); 124.2 (C-4'); 99.7 (C-2'); 88.3 (C-1'); 49.5 (C-5); 44.3 (C-9); 37.9 (C-4a); 36.8 (C-1, C-4); 24.5(C-2, C-3); 22.3 (C-3' Me).

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

214 (M^+ , 100 %); 185 (9%); 171 (23%); 143 (11%); 132 (89%); 103 (18%); 78 (11%); 63 (6%); 39 (18%).

Darstellung von 3-(Cyclohex-1-enylethynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (1d)

Es wurde der AAV II gefolgt.

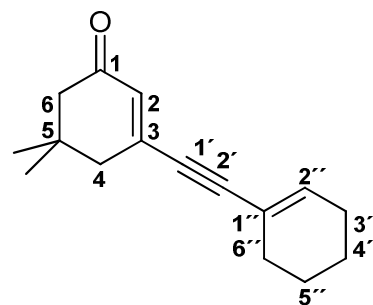
Ansatzgröße: 0.10 mol des Alkins

Produkt: braunes Öl

Molmasse: 228 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$

Ausbeute: 10 %



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

6.26 (vqui, 1H, H-2'', $^2J= 1.9$ Hz); 6.17 (t, 1H, H-2, $^4J= 1.6$ Hz); 2.34 (d, 2H, H-4, $^4J= 1.6$ Hz); 2.25 (s 2H, H-6); 2.19-2.13 (m, 4H, H-3''/H-5''); 1.69-1.64 (m, 2H, H-6''); 1.63-1.58 (m, 2H, H-4''); 1.06 (s, 6H, C-5 Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

198.8 (C-1); 142.0 (C-3); 138.3 (C-2''); 130.3 (C-2); 120.2 (C-1''); 101.7 (C-2'); 86.5 (C-1'); 51.1 (C-6); 44.5 (C-4); 33.6 (C-5); 28.6 (C-6''); 27.9 (C-5 Me); 25.6 (C-3''); 22.1 (C-5''); 21.4 (C-4'').

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

6.46 (t, 1H, H-2, $^4J = 1.6$ Hz); 6.19-6.15 (m, 1H, H-2''); 2.08 (m, 2H, H-3''); 1.99 (d, 2H, H-4, $^4J = 1.6$ Hz); 1.98 (s, 2H, H-6); 1.35 (m, 2H, H-6''); 1.26 (m, 2H, H-5''); 1.63-1.58 (m, 2H, H-4'); 0.67 (s, 6H, Me C-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6 , δ/ppm)=

196.9 (C-1); 140.7 (C-3); 137.2 (C-2''); 130.9 (C-2); 124.5 (C-1''); 99.9 (C-2'); 87.7 (C-1'); 50.6 (C-6); 44.1 (C-4); 31.5 (C-5); 29.2 (C-3''); 27.9 (C-5 Me); 25.3 (C-6''); 22.1 (C-4'); 21.4 (C-5').

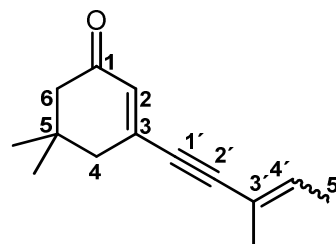
GC/EI-MS (70eV) [m/z]=

228 (M^+ , 100 %); 213 (31%); 200 (13%); 172 (88%); 144 (13%); 129 (43%); 115 (25%); 91 (9%); 77 (15%); 41 (18%).

Darstellung von 5,5-Dimethyl-3-(3-methylpent-2-en-1-ynyl)cyclohex-2-enon (1e)

Es wurde der AAV II gefolgt.

Ansatzgröße:	65.0 mmol des Alkins
Produkt:	gelbes Öl
Molmasse:	202 g/mol
Summenformel:	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$
Ausbeute:	35 %
Isolierung:	säulenchromatographisch
Laufmittel:	PE:Ethylacetat 1:1 / $R_f = 0.51$



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

6.21 (bs, 1H, H-2); 5.90 (q, 1H, H-4', $^3J = 6.7$ Hz); 2.38 (d, 2H, H-4, $^4J = 1.6$ Hz); 2.27 (s, 2H, H-6); 1.89 (s, 3H, C-3'-Me); 1.85 (q, 3H, H-5', $^3J = 6.7$ Hz); 1.08 (s, 6H, C-5 Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

51.3 (C-6); 44.5 (C-4); 33.1 (C-5); 27.9 (C-5 Me), 22.1 (C-3' Me); 17.1 (C-5').

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

202 (M^+ , 44 %); 187 (18%); 159 (8%); 146 (100%); 117 (18%); 108 (13%); 91 (16%); 77 (8%); 63 (15%).

Darstellung von 2,5,5-Trimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (1f)

Es wurde der AAV II gefolgt.

Ansatzgröße: 15.0 mmol des 3-Methylbut-3-en-1-yns

Produkt: gelbes Öl

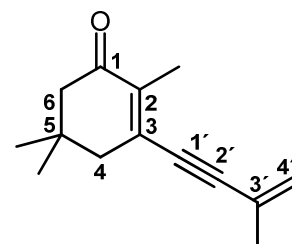
Molmasse: 202 g/mol

Summenformel: C₁₄H₁₈O

Ausbeute: 23 %

Isolierung : säulenchromatographisch

Laufmittel: PE(40/70) :Diethylether 2:3/ R_f = 0.62



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

5.41 (s, 1H, H-4'a); 5.35 (s, 1H, H-4'b); 2.38 (d, 2H, H-4, ⁵J=1.6 Hz); 2.30 (s, 2H, H-6); 1.97 (t, 3H, C-2 Me, ⁵J= 1.6 Hz); 1.97 (s, 3H, C-3' Me); 1.04 (s, 6H, C-5 Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

199.6 (C-1); 137.8 (C-3); 135.2 (C-2); 126.6 (C-3'); 123.2 (C-4'); 103.7 (C-2'); 87.3 (C1'); 51.4 (C-6); 44.7 (C-4); 33.5 (C-5); 27.7 (C-5 Me); 23.5 (C-3' Me); 13.5 (C-2 Me).

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

202 (M⁺, 92%); 187 (14%); 159 (24%); 149 (100%); 118 (38%); 91 (19%); 77 (20%); 51 (11%); 43 (12%).

Darstellung von 5,5-Dimethyl-3-phenylethynylcyclohex-2-enon (3b)

Es wurde der AAV II gefolgt.

Ansatzgröße: 40.0 mmol des Alkins

Produkt: rötliche Kristalle

Molmasse: 224 g/mol

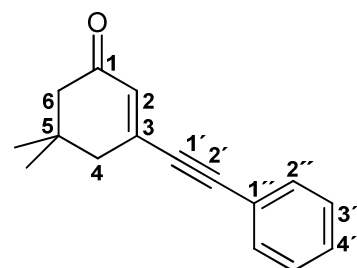
Summenformel: C₁₆H₁₆O

Ausbeute: 32 %

Isolierung : säulenchromatographisch

Laufmittel: PE(40/70):Diethylether 1:2 / R_f = 0.56

Schmelzpunkt: 55° C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)^[90]=

7.50-7.49 (m, 2H, H-2''); 7.39-7.36 (m, 3H, H-3''/H-4''); 6.30 (t, 1H, H-2, $^4J=1.6$ Hz); 2.44 (d, 2H, H-4, $^4J=1.6$ Hz); 2.30 (s, 2H, H-6); 1.10 (s, 6H, C-5 Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

199.8 (C-1); 141.9 (C-3); 131.4 (C-2); 131.8 (C-2''); 130.8 (C-1''); 128.9 (C-3''); 121.4 (C-4''); 99.4 (C-2'); 88.8 (C-1'); 51.2 (C-6); 44.4 (C-4); 33.2 (C-5); 28.2 (C-5 Me).

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

224 (M^+ , 100%); 209 (52%); 181 (79%); 165 (85%); 139 (14%); 77 (13%); 40 (45%).

Darstellung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)cyclohept-2-enon (3c)

Es wurde der AAV II gefolgt.

Ansatzgröße: 12.5 mmol des Alkins

Produkt: gelbes Öl

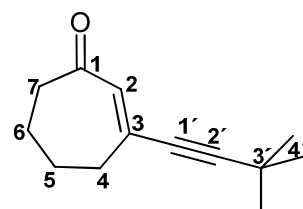
Molmasse: 190 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$

Ausbeute: 27 %

Isolierung : säulenchromatographisch

Laufmittel: PE(40/70):Diethylether 3:2/ $R_f = 0.36$



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

6.23 (bs, 1H, H-2); 2.61-2.58 (m, 2H, H-7); 2.58-2.56 (m, 2H, H-4); 1.88-1.82 (m, 2H, H-5); 1.81-1.77 (m, 2H, H-6); 1.26 (s, 9H, C-3' Me, H-4').

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

203.2 (C-1); 141.4 (C-3); 135.6 (C-2); 106.3 (C-2'); 81.3 (C-1'); 42.5 (C-7); 34.9 (C-4); 30.6 (C-3' Me/C-4'); 28.3 (C-3'); 25.1 (C-5); 21.2 (C-6).

$^1\text{H-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6 , δ/ppm)=

6.56 (s, 1H, H-2); 2.26 (t, 2H, H-7, $^3J=6.1$ Hz); 2.20 (t, 2H, H-4, $^3J=6.0$ Hz); 1.29-1.22 (m, 4H, H-6/H-5); 1.13 (s, 9H, C-3' Me, H-4').

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

200.7 (C-1); 139.9 (C-3); 136.0 (C-2); 104.8 (C-2'); 81.9 (C-1'); 42.8 (C-7); 34.9 (C-4); 30.5 (C-3' Me /C-4'); 28.0 (C-3'); 25.5 (C-5); 21.5 (C-6).

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

190 (M⁺, 100%); 175 (32%); 161 (94%); 133 (29%); 119 (70%); 105 (59%); 91 (51%); 77 (30%); 55 (17%); 41 (48%).

Darstellung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (3d)

Es wurde der AAV II gefolgt.

Ansatzgröße: 8.7 mmol des Alkins

Produkt: gelbes Öl

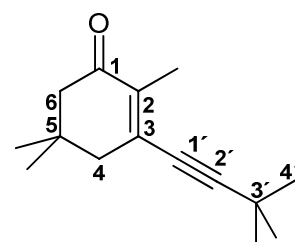
Molmasse: 218 g/mol

Summenformel: C₁₅H₂₂O

Ausbeute: 30 %

Isolierung : säulenchromatographisch

Laufmittel: PE(40/70):Diethylether 1:1 / R_f = 0.60



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

2.33 (d, 2H, H-4, ⁵J= 1.9 Hz); 2.27 (s, 2H, H-6); 1.93 (s, 3H, Me C-2, ⁵J= 1.9 Hz); 1.29 (s, 9H, Me C-3'/C-4'); 1.02 (s, 6H, Me C-5).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

199.7 (C-1); 137.2 (C-3); 136.4 (C-2); 112.2 (C-2'); 78.7 (C1'); 51.6 (C-6); 45.3 (C-4); 33.0 (C-5); 31.0 (C-3' Me/C-4'); 30.2 (C-3'); 29.9 (C-5 Me); 12.9 (C-2 Me).

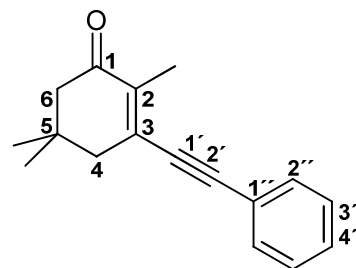
GC/EI-MS (70eV) [m/z]=

218 (M⁺, 100%); 203 (88%); 162 (26%); 134 (97%); 119 (65%); 91 (24%); 77 (18%); 55 (8%).

Darstellung von 2,5,5-Trimethyl-3-(phenylethynyl)cyclohex-2-enon (3e)

Es wurde der AAV II gefolgt.

Ansatzgröße:	10.5 mmol des Phenylacetylens
Produkt:	gelbes Öl
Molmasse:	238 g/mol
Summenformel:	C ₁₇ H ₁₈ O
Ausbeute:	35 %
Isolierung :	säulenchromatographisch
Laufmittel:	PE(40/70) :Diethylether 3:2 / R _f = 0.41



¹H-NMR: δ [ppm] (500 MHz, CDCl₃):

7.50-7.48 (m, 2H, H-2''); 7.38-7.35 (m, 3H, H-3''/4''); 2.47 (d, 2H, H-4, ⁵J = 1.8 Hz); 2.33 (s, 2H, H-6); 2.06 (t, 3H, C-2 Me, ⁵J = 1.8 Hz), 1.07 (s, 6H, C-5 Me).

¹³C-NMR: δ [ppm] (101 MHz, CDCl₃):

198.6 (C-1); 137.9 (C-2); 135.1 (C-3); 131.7 (C-2''/C-6''); 128.5 (C-3''/C-5''); 126.1 (C-4''); 122.5 (C-1''); 102.5 (C1'); 88.6 (C2'); 51.5 (C6); 44.8 (C4); 33.5 (C5); 28.1 (C-5 Me); 13.7 (C-2 Me).

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

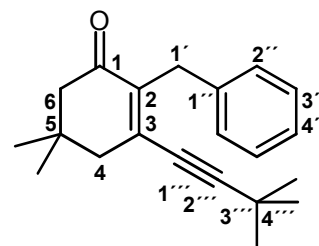
238 (M⁺,100%); 223 (18%); 195 (20%); 182 (71%); 154 (47%); 115 (13%); 105 (4%); 77 (11%); 55 (9%).

Darstellung von 2-Benzyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (3f)

Es wurde der AAV II gefolgt.

Ansatz:	3.18 Enolether (0.012 mol)
	0.276 g Mg
	1.25 g Bromethan in 2.5 ml THF
	1.48 g 3,3-Dimethylbut-1-in (1.5 mol Äq)

Produkt:	gelbes Öl
Molmasse:	294 g/mol
Summenformel:	C ₂₁ H ₂₆ O
Reinigung:	Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt
	1. Reinigung: Laufmittel PE(40/70):DE 2:1, R _f -Wert: 0.48
	2.Reinigung Laufmittel: DCM, R _f -Wert: 0.58
Ausbeute:	23 %



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

7.35-7.04 (m, 5H, H-2''/H-3''/H-4''); 3.78 (s, 2H, H-1'); 2.37 (s, 2H, H-4); 2.36 (s, 2H, H-6); 1.30 (s, 9H, H-4'''/C-3'''Me); 1.00 (s, 6H, C-5 Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

197.9 (C-1); 140.1 (C-2); 137.1 (C-3); 131.1 (C-2''/C-6''); 129.1 (C-1''); 128.1 (C-3''/C-5''); 125.6 (C-4''); 112.1 (C-2''); 79.1 (C-1'''); 51.6 (C-6); 45.6 (C-4); 33.3 (C-1'); 33.2 (C-5); 33.0 (C-3'''); 30.7 (C-4'''/C-3''' Me); 28.1 (C-5 Me).

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

294 (M⁺,91%); **279** (100%); 238 (27%); 195 (32%); 165 (20%); 153 (9%); 115 (11%); 91(32%); 57 (16%); 43 (20%).

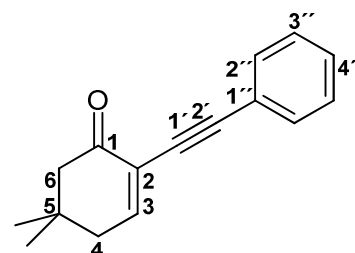
7.2.6 Darstellung der 2-alkinylsubstituierten Cyclohex-2-enone

Darstellung von 5,5-Dimethyl-2-phenylethynylcyclohex-2-enon (24b)

Die Darstellung erfolgte analog zum in der Literatur angegebenen Syntheseweg.^[45,65]

Darstellung von 5,5-Dimethyl-2-phenylethynylcyclohex-2-enon (24b)

Produkt:	rotes Öl
Molmasse:	224 g/mol
Summenformel:	C ₁₆ H ₁₆ O
Ausbeute:	98 %
Isolierung:	säulenchromatographisch
Laufmittel:	PE(40/70):Diethylether 2:1 / R _f = 0.37



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

7.51 -7.49 (m, 2H, H-2''); 7.32-7.2.9 (m, 3H, H-3''/H-4''); 7.23 (t, 1H, H-3, ³J= 4.5 Hz); 2.40-2.39 (m, 4H, H-4/H-6); 1.06 (s, 6H, C-5 Me).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

195.8 (C-1); 151.9 (C-3); 131.9 (C-1''); 131.7 (C-2''); 128.3 (C-3''/C-4''); 124.7 (C-2); 83.6 (C-1'); 77.2 (C-2'); 51.9 (C-6); 40.6 (C-4); 33.8 (C-5); 28.3 (C-5 Me).

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

224 (M⁺,85%); 207 (41%); 178 (23%); 165 (85%); 168 (40%); **140** (100%); 126 (34%); 115 (22%); 77 (20%); 51 (15%).

Darstellung von 2-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-3,5,5-trimethylcyclohex-2-enon

Die Darstellung von **24c** erfolgte analog zu Herstellung von 5,5-Dimethyl-2-phenylethynylcyclohex-2-enon unter Verwendung von 2-Iodo-3,5,5-trimethylcyclohex-2-enons (**25b**).

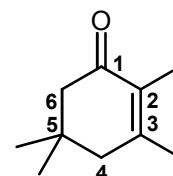
Darstellung von 2-Iodo-3,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (**25b**)

Die Darstellung der Verbindung erfolgte analog zu dem in der Literatur angegebenen Syntheseweg.^[66,91]

Produkt: braunes Öl

Molmasse: 264 g/mol

Summenformel: C₉H₁₃IO



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

2.45 (s, 2H, H-6); 2.43 (s, 2H, H-4); 2.23 (s, 3H, C-3 Me); 1.04 (s, 6H, C-5 Me).

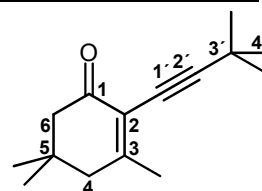
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

192.5 (C-1); 163.6 (C-3); 104.6 (C-2); 49.6 (C-6); 48.0 (C-4); 32.8 (C-5); 31.7 (C-3 Me); 27.6 (C-5 Me).

Darstellung von 2-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-3,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (**24c**)

Nach katalytischer Kopplung konnte zwar die Bildung des Produkts im Misch-NMR bestätigt werden, jedoch war eine säulenchromatographische Isolierung nicht möglich. Das Produkt konnte lediglich mit Verunreinigungen zu 40 % erhalten werden.

Produkt: gelbes Öl
Molmasse: 218 g/mol
Summenformel: C₁₅H₂₂O



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

2.29 (s, 2H, H-6); 2.27 (s, 2H, H-4); 2.12 (s, 3H, C-3 Me); 1.31 (s, 9H, H-4'/C-3' Me); 1.02 (s, 6H, C-5 Me).

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

218 (M⁺, 30%); 203 (41%); 147(26%); 119 (9%); 80 (5%); **57** (100%).

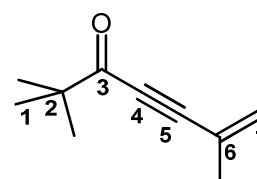
7.2.7 Darstellung der Alkeninone

Alle dargestellten Alkeninone wurden nach dem von *Zanina* entwickelten Syntheseweg nach gegebener Literaturstelle hergestellt.^[67]

Darstellung von 2,2,6-Trimethylhept-6-en-4-in-3-on (2a)

Ansatz: 1.2 g (10 mmol) Pivaloylchlorid
 99 mg (1.0 mmol) CuCl
 1.09 g (10.8 mmol) Triethylamin
 660 mg (10.0 mmol) 2-Methylbut-1-en-3-in
 in 10 ml Benzol

Produkt: gelbes Öl
Molmasse: 150 g/mol
Summenformel: C₁₀H₁₄O
Ausbeute: 820 mg (5.46 mmol; 53 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

5.58 (s, 1H, H-7a); 5.51 (s, 1H, H-7b); 1.96 (bs, 3H, C-6 Me); 1.22 (s, 9H, H-1/C-2 Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

194.2 (C-3); 126.9 (C-7); 124.7 (C-6); 97.4 (C-5); 87.2 (C-4); 44.7 (C-2); 26.2 (C-1/C-2 Me);
 22.5 (C-6 Me).

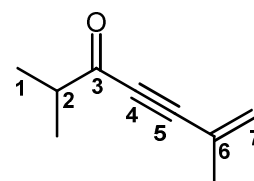
GC/EI-MS (70eV) [m/z]=

150 (M⁺, 0%); 135 (3%); 122 (28%); 107 (25%); 93 (63%); 85 (17%); **57** (100%); 41 (43%).

Darstellung von 2,6-Dimethylhept-6-en-4-in-3-on (2b)

Ansatz: 1.2 g (10 mmol) Pivaloylchlorid
 99.0 mg (1.0 mmol) CuCl
 1.09 g (10.8 mmol) Triethylamin
 660 mg (10.0 mmol) 2-Methylbut-1-en-3-in
 in 10 ml Benzol

Produkt: gelbes Öl
Molmasse: 136 g/mol
Summenformel: C₉H₁₂O
Ausbeute: 995 mg (7.31 mmol; 73 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

5.59 (s, 1H, H-7a); 5.51 (t, 1H, H-7b, ⁴J= 1.6 Hz); 2.66 (sep, 1H, H-2, ³J= 7.0 Hz); 1.96 (bs, 3H, C-6 Me); 1.21 (d, 6H, H-1/C-2 Me, ³J= 7.0 Hz).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

192.0 (C-3); 127.2 (C-7); 124.9 (C-6); 92.4 (C-5); 85.6 (C-4); 43.0 (C-2); 18.2 (C-1/C-2 Me);
 17.9 (C-6 Me).

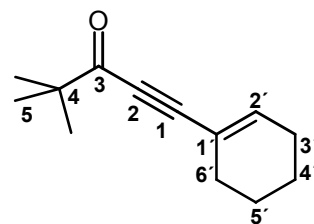
GC/EI-MS (70eV) [m/z]=

136 (M⁺, 3%); 108 (14%); **93** (28%); 77 (11%); 65 (14%); 53 (8%).

Darstellung von 1-Cyclohexenyl-4,4-dimethylpent-1-in-3-on (2c)

Ansatz: 2.4 g (20 mmol) Pivaloylchlorid
 198 mg (2.00 mmol) CuCl
 2.18 g (21.6 mmol) Triethylamin
 2.12 g (20.6 mmol) Ethinylcyclohex-1-en
 in 10 ml Benzol

Produkt:	gelbes Öl
Molmasse:	190 g/mol
Summenformel:	C ₁₃ H ₁₈ O
Ausbeute:	2.23 g (12.5 mmol; 63 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

6.45 (vqui, 1H, H-2', ³J=2.0 Hz, ⁴J= 2.0 Hz); 2.19-2.16 (m, 4H, H-3'/H-6'); 1.68-1.60 (m, 4H, H-4'/H-5'); 1.21 (s, 9H, H-5, C-4 Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

194.6 (C-3); 142.3 (C-2'); 119.1 (C-1); 118.9 (C-1'); 89.3 (C-2); 44.5 (C-4); 28.3 (C-6'); 26.0 (C-3'); 25.9 (C-5/C-4 Me); 21.8 (C-5'); 21.0 (C-4').

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

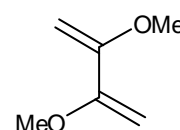
190 (M⁺,3%); 166 (14%); 133 (17%); 109 (15%); **57** (100%).

7.2.8 Darstellung der Diene

Darstellung von 2,3-Dimethoxybuta-1,3-dien (**5**)

Die Darstellung des Produktes **5** erfolgte wie in der Literatur angegeben.^[68-70]

Eine Bildung des Produktes konnte (auch bei längeren Reaktionszeiten) nur untergeordnet (~3%) beobachtet werden.



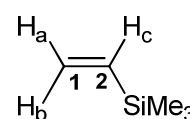
Darstellung von 2,3-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-dien (**6**)

Die Darstellung der Verbindung **6** erfolgte analog zu dem in der Literatur gegebene Reaktionsweg über eine vierstufige Synthese.^[71-73] Dabei konnten die ersten drei Stufen (**28-30**) erfolgreich gewonnen werden. Die finale Grignardkopplung der Verbindung **30** zum Produkt **6** gelang jedoch nicht.

Darstellung von 1-Brom-1-trimethylsilylethen (**30**)

Die Darstellung der Verbindung **30** erfolgte in einer zweistufigen Synthese analog zur Literaturvorschrift^[71] über Synthese des 1-Trimethylsilylethens (**29**).

Produkt:	farblose Flüssigkeit
Molmasse:	97 g/mol
Summenformel:	C ₅ H ₉ Si



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

6.17 (dd, 1H, H-a, $^2J=20.0$ Hz, $^3J=5.0$ Hz); 5.92 (dd, 1H, H-c, $^3J=4.1$ Hz, $^3J=5.0$ Hz);

5.66 (dd, 1H, H-b, $^2J=20.0$ Hz, $^3J=5.0$ Hz); 0.07 (s, 9H, $\text{Me}_3\text{-Si}$).

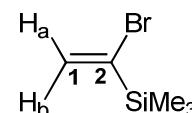
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

141.9 (C-2); 132.5 (C-1); 31.4 ($\text{Me}_3\text{-Si}$).

Produkt: farblose Flüssigkeit

Molmasse: 178 g/mol

Summenformel: $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{BrSi}$



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

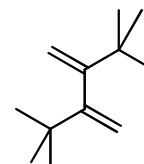
6.26 (d, 1H, H-a, $^2J=1.8$ Hz); 6.18 (d, 1H, H-b, $^2J=1.8$ Hz); 0.19 (s, 9H, Me-Si).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

139.0 (C-1); 129.3 (C-2); -2.3 ($\text{Me}_3\text{-Si}$).

Darstellung von 1,3-Di-*tert*-butylbuta-1,3-dien (7)

Die Darstellung der Verbindung **7** wurde analog zu den in der Literatur gegebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Auf diesem Wege war jedoch das Produkt nicht zugänglich und man erhielt ausschließlich die monosubstituierte Verbindung.^[74-76]



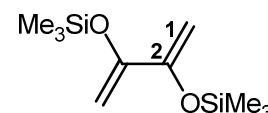
Darstellung von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)buta-1,3-dien (8)

Die Darstellung der Verbindung **8** erfolgte nach der in der Literatur beschriebenen Synthese.^[77]

Produkt: farblose Flüssigkeit

Molmasse: 230 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}_2$



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

5.36 (d, 1H, H-1a, $^2J=1.8$ Hz); 4.83 (d, 1H, H1-b, $^2J=1.8$ Hz); 0.24 (s, 18H, (-OSiMe₃)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

153.9 (C-2); 101.8 (C-1); -0.3 (-OSiMe₃).

7.3 Photochemische Untersuchungen

Die Charakterisierung der einzelnen Verbindungen sowie die Aufnahme des Datensatzes erfolgte, wenn angegeben, teilweise aus den Misch-Spektren, so dass auf Grund von Überlagerungen der einzelnen Signale nicht immer die Angabe des vollständigen Datensatzes möglich war.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bestrahlung (AAV III)

Zur Durchführung der Bestrahlung wird eine 0.1 molare Lösung (wenn nicht anders angegeben) des jeweiligen Photoedukts in Benzol erstellt. Bei Bestrahlungen in Gegenwart von Alkenen erfolgt anschließend die Zugabe eines 20-fachen Überschusses desselbigen. Um Reaktionen und Radikalbildung durch in der Reaktionslösung vorhandenen Sauerstoff zu vermeiden, erfolgt eine 10-minütige Begasung der Lösung im Argonstrom. Die Bestrahlung findet im Anschluss in einem Rayonet-Bestrahlungsreaktor bei einer mittleren Wellenlänge von 350 nm statt. Die Bestrahlungsdauer wird dabei je nach eingesetztem Photoedukt variiert und nach Auswertung der gaschromatographischer oder NMR-spektroskopischer Reaktionsverfolgung gewählt. Nach photochemischer Reaktion wird das Lösungsmittel sowie überschüssiges Alken unter vermindertem Druck destillativ entfernt und die entstandenen Produkte wie im Folgenden angegeben gereinigt und isoliert.

7.3.1 Bestrahlungen der 3-alkeninylnsubstituierten Cyclohex-2-enone

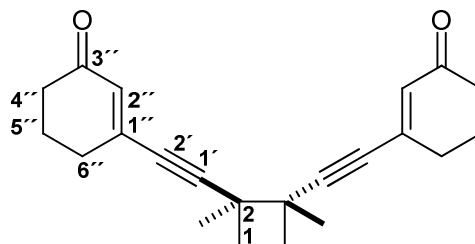
Bestrahlung von 3-(3-Methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on

Ansatz:	300 mg 3-(3-Methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (1.88 mmol) in 3.7 mL Benzol
Konzentration der Lsg:	0.5 mol/L
Bestrahlungsdauer:	18 h
Ausbeute:	$m_{(\text{Roh})} = 289$ mg
Umsatz:	75%
Produktverteilung (NMR):	8(35a):7(34a)
Reinigung und Isolierung:	säulenchromatographisch
Laufmittel:	Dichlormethan:Diethylether:Toluol 9:0.5:0.5

Fraktion 2: R_f :0.49

1 α ,2 β -1,2-Bis-((3-oxocyclohex-1-enyl)-ethynyl)-1,2-dimethylcyclobutan (**35a**)

Produkt: gelbes Öl
Molmasse: 320 g/mol
Summenformel: C₂₂H₂₄O₂
Ausbeute: 40.3 mg (0.13 mmol, 13 %)



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ /ppm)=

6.37 (t, 2H, H-2'', ⁴J= 1.6 Hz); 2.11 (AA'XX', 2H, H-1a); 2.00 (t, 4H, H-4'', ³J= 6.0 Hz);
 1.89 (dt, 4H, H-6'', ⁴J= 1.6 Hz, ³J= 6.0 Hz); 1.63 (AA'XX', 2H, H-1b); 1.51 (s, 6H, C-2 Me);
 1.32 (dt, 4H, H-5'', ³J= 6.0 Hz, ³J= 6.0 Hz).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆, δ /ppm)=

196.7 (C-3''); 141.7 (C-1''); 132.7 (C-2''); 103.0 (C-1'); 84.3 (C-2'); 36.4 (C-4''); 40.2 (C-2);
 30.6 (C-6''); 31.6 (C-1); 26.2 (C-2 Me); 22.1 (C-5').

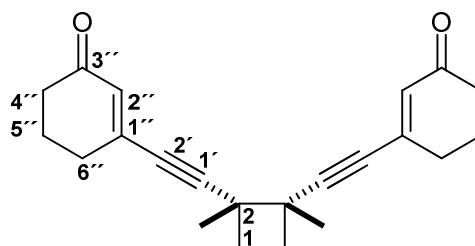
GC/EI-MS (70eV) [m/z]=

320 (M⁺, 17%); 292 (4%); 264 (5%); 249 (4%); 221 (1%); **160** (100%); 132 (67%); 117
 (28%); 84 (23%); 63 (8%); 41 (8%).

Fraktion 3: R_f :0.43

1 α ,2 α -1,2-Bis-((3-oxocyclohex-1-enyl)-ethynyl)-1,2-dimethylcyclobutan (**34a**)

Produkt: gelbes Öl
Molmasse: 320 g/mol
Summenformel: C₂₂H₂₄O₂
Ausbeute: 100 mg (0.313 mmol, 30 %)



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ /ppm)=

6.45 (t, 2H, H-2'', ⁴J= 1.6 Hz); 2.23 (AA'XX', 2H, H-1a); 2.06 (dt, 4H, H-6'', ⁴J= 1.6 Hz,
³J= 6.3 Hz); 2.03 (t, 4H, H-4'', ³J= 6.3 Hz); 1.57 (AA'XX', 2H, H-1b); 1.40 (dt, 4H, H-5'',
³J= 6.0 Hz, ³J= 6.3 Hz); 1.09 (s, 6H, C-2 Me).

¹³C-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ /ppm)=

196.4 (C-3''); 142.5 (C-1''); 132.0 (C-2''); 104.1 (C-1'); 93.5 (C-2'); 39.2 (C-2); 36.5 (C-4'');
 32.1 (C-1); 29.8 (C-6''); 22.8 (C-2 Me); 22.1 (C-5').

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

320 (M^+ , 21%); 292 (10%); 264 (5%); 249 (4%); 221 (1%); **160** (100%); 132 (67%); 117 (28%); 84 (23%); 63 (8%); 41 (8%).

Bestrahlung von Spiro[5,5]-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)undec-2-en-1-on (1b)

Ansatz: 200 mg Spiro[5,5]-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)undec-2-en-1-on
(0.877 mmol)
in 1.8 mL Benzol

Konzentration der Lsg: 0.5 mol/L

Bestrahlungsdauer: 18 h

Ausbeute: $m_{(Roh)} = 189$ mg

Umsatz: 77%

Produktverteilung (NMR): 7(**35b**):6(**324**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Dichlormethan:Diethylether:Toluol 9:0.5:0.5

Fraktion 2: R_f :0.47

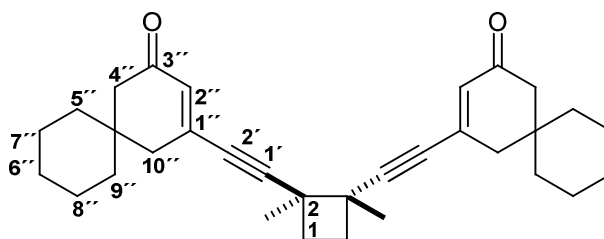
1 α ,2 β -1,2-Bis-((Spiro[5,5]-undec-2-en-1-on)-ethinyl)-1,2-dimethylcyclobutan (35b)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 456 g/mol

Summenformel: $C_{32}H_{40}O_2$

Ausbeute: 20 mg (0.043 mmol, 9%)



1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ /ppm)=

6.14 (t, 2H, H-2'', $^4J = 1.6$ Hz); 2.37 (d, 4H, H-10'', $^4J = 1.6$ Hz); 2.33 (s, 4H, H-4'') 2.36-2.31 (m, AA'XX', 2H, H-1a); 1.95 (AA'XX', 2H, H-1b); 1.49-1.46 (m, 12H, H-6''/H-7''/H-8''); 1.54 (s, 6H, C-2 Me); 1.44-1.40 (m, 8H, H-5''/H-9'').

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ /ppm)=

198.7 (C-3''); 141.7 (C-1''); 131.7 (C-2''); 104.0 (C-1'); 83.9 (C-2'); 48.9 (C-4''); 42.1 (C-10''); 39.9 (C-2); 35.6 (C-5''/C-9''); 31.6 (C-1); 26.9 (C-7''); 24.3 (C-2 Me); 21.8 (C-6''/C-8'').

EI-MS (70eV) [m/z]=

456 (M^+ , 21%); 441 (7%); 413 (2%); 360 (2%); 332 (4%); 317 (3%); 303 (1%); 244 (3%); 228 (76%); 213 (8%); 200 (7%); 186 (25%); 171 (13%); 157 (11%); 146 (114%); **132** (100%); 115 (10%); 103 (24%); 95 (14%); 78 (19%); 67 (10%); 55 (10%); 41 (16%).

Fraktion 3: R_f :0.44

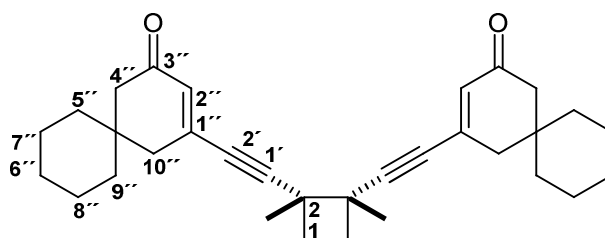
1 α ,2 α -1,2-Bis-((Spiro[5,5]-undec-2-en-1-on)-ethinyl)-1,2-dimethylcyclobutan (34b)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 456 g/mol

Summenformel: $C_{32}H_{40}O_2$

Ausbeute: 10 mg (0.022 mmol, 5 %)



1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ /ppm)=

6.14 (t, 2H, H-2'', $^4J = 1.6$ Hz); 2.36 (d, 4H, H-10'', $^4J = 1.6$ Hz); 2.38-2.35 (m, AA'XX', 2H, H-1a); 2.32 (s, 4H, H-4'); 2.02-1.94 (AA'XX', 2H, H-1b); 1.47-1.44 (m, 12H, H-6''/H-7''/H-8''); 1.42-1.39 (m, 8H, H-5''/H-9''); 1.38 (s, 6H, Me C-2).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ /ppm)=

199.1 (C-3''); 142.2 (C-1''); 131.0 (C-2''); 105.8 (C-1'); 83.1 (C-2'); 48.5 (C-4''); 43.1 (C-10''); 41.2 (C-2); 36.9 (C-5''/C-9''); 31.8 (C-1); 26.3 (C-7''); 22.3 (C-2 Me); 21.8 (C-6''/C-8'').

EI-MS (70eV) [m/z]=

456 (M^+ , 8%); 441 (2%); 213 (1%); 200 (2%); 186 (18%); 171 (9%); 157 (6%); 146 (10%); **132** (100%); 115 (6%); 103 (19%); 95 (10%); 78 (18%); 67 (6%), 55 (8%); 40 (70%).

Bestrahlung von Spiro[4,5]-8-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)dec-7-en-6-on (1c)

Ansatz: 180 mg Spiro[4,5]-8-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)dec-7-en-6-on
(0.841 mmol)

in 1.7 mL Benzol

Konzentration der Lsg: 0.5 mol/L

Bestrahlungsdauer: 16 h

Ausbeute: $m_{(Roh)} = 180$ mg

Umsatz: 80%

Produktverteilung (NMR): 6(**35c**):4(**34c**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

1. Säulenchromatographische Reinigung

Laufmittel: Petrolether:Diethylether: 1:1

Fraktion 2: R_f :0.49

Produkt: Gemisch der cis- und trans Dimere

2. Säulenchromatographische Reinigung der Fraktion 3

Laufmittel: Dichlormethan:Diethylether:Toluol 9:0.5:0.5

Fraktion 1: R_f :0.24

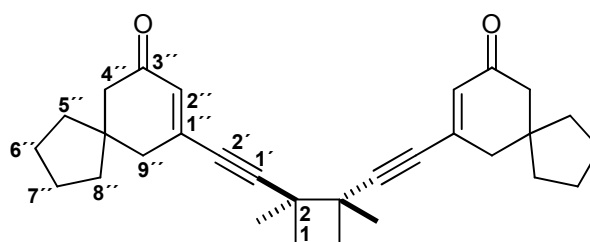
1 α ,2 β -1,2-Bis((spiro[4,5]dec-7-en-6-on)ethinyl)-1,2-dimethylcyclobutan (**35c**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 428 g/mol

Summenformel: C₃₀H₃₆O₂

Ausbeute: 8 mg (0.02 mmol, 3 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

6.14 (t, 2H, H-2'', ⁴J= 1.6 Hz); 2.39 (d, 4H, H-9'', ⁴J= 1.6 Hz); 2.34 (s, 4H, H-4'') 2.35-2.29 (m, AA'XX', 2H, H-1a); 1.99-1.90 (AA'XX', 2H, H-1b); 1.66 (t, 8H, H-6''/H-7'', ³J= 6.3 Hz); 1.52 (s, 6H, C-2 Me); 1.52-1.47 (m, 8H, H-5''/H-8'').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

199.1 (C-3''); 142.5 (C-1''); 131.5 (C-2''); 104.3 (C-1'); 83.8 (C-2'); 49.4 (C-4''); 43.8 (C-9''); 39.9 (C-2); 38.1 (C-5''/C-8''); 31.8 (C-1); 24.6 (C-2 Me); 24.1 (C-6''/C-7'').

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

428 (M⁺, 40 %); 413 (9%); 400 (4%); 385 (6%); 318 (5%); 224 (5%); **218** (100%); 185 (10%); 171 (15%); 157 (9%); 143 (14%); 132 (91%); 115 (16%); 103 (29%); 91 (16%); 78 (25%); 67 (15%); 41 (25%).

Fraktion 2: R_f : 0.22

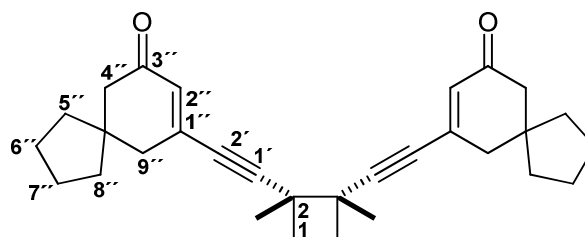
1 α ,2 α -1,2-Bis((spiro[4,5]dec-7-en-6-on)ethinyl)-1,2-dimethylcyclo-butan (**34c**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 428 g/mol

Summenformel: C₃₀H₃₆O₂

Ausbeute: 10 mg (0.023 mmol, 3 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

6.14 (t, 2H, H-2''), ⁴J=1.6 Hz); 2.39 (d, 4H, H-9'', ⁴J=1.6 Hz); 2.33 (s, 4H, H-4'') 2.36-2.33 (m, AA'XX', 2H, H-1a); 2.01-1.92 (AA'XX', 2H, H-1b); 1.67-1.62 (m, 8H, H-6''/H-7''); 1.49-1.44 (m, 8H, H-5''/H-8''); 1.36 (s, 6H, C-2 Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

199.1 (C-3''); 142.7 (C-1''); 131.5 (C-2''); 106.3 (C-1'); 83.1 (C-2'); 49.2 (C-4''); 44.3 (C-9''); 41.4 (C-2); 38.1 (C-5''/C-8''); 31.8 (C-1); 24.1 (C-6''/C-7''); 22.6 (C-2 Me).

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

428 (M⁺, 42%); 413 (10%); 400 (4%); 385 (6%); 318 (5%); 224 (5%); 218 (98%); 185 (11%); 171 (15%); 157 (9%); 143 (14%); **132** (100%); 115 (18%); 103 (34%); 91 (18%); 78 (25%); 67 (15%); 41 (25%).

Bestrahlung von 3-(Cyclohex-1-enethinyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-on (1d)

Ansatz: 10 mg 3-(Cyclohex-1-enethinyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-on (0.044 mmol)
in 0.088 mL Benzol

Konzentration der Lsg: 0.5 mol/L

Bestrahlungsdauer: 6 h

Ausbeute: m_(Roh)= 10 mg

Umsatz: 42 %

Produktverteilung (NMR): 1(34d):1(35d)

Reinigung und Isolierung:

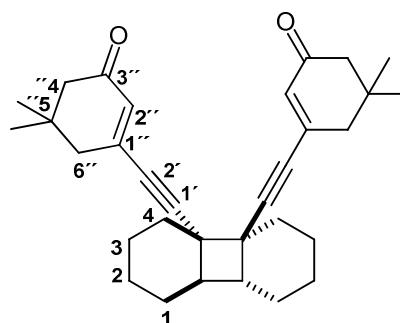
Eine Isolierung der Produkte war auf Grund der Instabilität gegenüber Kiesegel sowie mit Triethylamin neutralisiertem Kiesegel nicht erfolgreich, deswegen erfolgte die NMR-spektroskopische Identifizierung aus dem Misch-NMR-Spektrum.

trans-3,3'(Dodecahydrobiphenylen-4a,4b-diyl)bis(ethin-2,1-diyl)bis(5,5-dimethylcyclohex-2-enon) (35d)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 456 g/mol

Summenformel: C₃₂H₄₀O₂



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

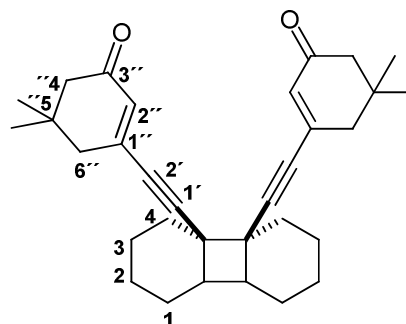
6.19 (t, 2H, H-2'', ⁴J= 1.6 Hz); 2.32 (d, 4H, H-6'', ⁴J= 1.6 Hz); 2.26 (s, 4H, H-4); 1.07 (s, 6H, Me C-5'').

cis-3,3'-(Dodecahydrobiphenylen-4a,4b-diyl)bis(ethin-2,1-diyl)bis(5,5-dimethylcyclohex-2-enon) (**34d**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 456 g/mol

Summenformel: C₃₂H₄₀O₂



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

6.23 (t, 2H, H-2'', ⁴J= 1.6 Hz); 2.38 (d, 2H, H-6'', ⁴J= 1.6 Hz); 2.26 (s 2H, H-4''); 2.19-2.13 (m, 8H, H-2/H-3); 1.69-1.64 (m, 2H, H-4); 1.63-1.58 (m, 2H, H-1); 1.07 (s, 6H, C-5'' Me).

Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3-methylpent-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-enon (**1e**)

Ansatz: 250 mg 5,5-Dimethyl-3-(3-methylpent-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-enon (124 μmol)
in 2.4 mL Benzol

Konzentration der Lsg: 0.5 mol/L

Bestrahlungsdauer: 15 h

Ausbeute: m_(Roh)= 301 mg

Umsatz: 80%

Produktverteilung (NMR): 100 % (**34e**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Petrolether:Ethylacetat 1:1

Fraktion 2: R_f:0.27

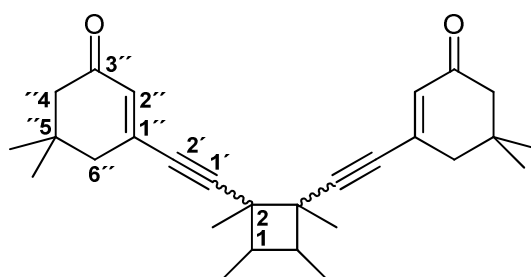
3,3'-(1,2,3,4-Tetramethylcyclobutan-1,2-diyl)bis(ethin-2,1-diyl)bis(5,5-dimethylcyclohex-2-enon) (**35e**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 404 g/mol

Summenformel: C₂₉H₃₆O₂

Ausbeute: 10 mg (0.025 μmol, 4 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

6.17 (t, 2H, H-2'', ⁴J= 1.5 Hz); 2.63 (m, 2H, H-1); 2.30 (d, 4H, H-6'', ⁴J= 1.5 Hz); 2.20 (d, 4H, H-4'', ³J= 1.5 Hz); 1.33 (s, 6H, C-1 Me), 1.26 (s, 6H, C-2 Me); 1.04 (s, 12H, C-5'' Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

199.8 (C-3'); 142.3 (C-1'); 130.7 (C-2''); 105.6 (C-1'); 84.6 (C-2'); 51.3 (C-4''); 45.7 (C-1C-2); 44.5 (C-6''); 36.6 (C-1); 33.2 (C-5''); 27.7 (C-5'' Me); 21.5 (C-2 Me); 15.2 (C-1 Me).

7.3.2 Bestrahlungen der 3-alkeniny substituierten Cyclohex-2-enone in Gegenwart von Alkenpartnern

Bestrahlung von 3-(3-Methylbut-3-en-1-inyl)cyclohex-2-en-1-on (1a) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (4)

Ansatz: 10 mg 3-(3-Methylbut-3-en-1-inyl)cyclohex-2-en-1-on (0.063 mmol)
in 0.63 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 6 h

Umsatz: 65%

Produktverteilung (NMR): 1 (36a):0.2 (37a)

Reinigung und Isolierung:

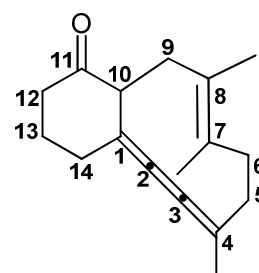
Die Charakterisierung des Produktes erfolgte auf Grund der Instabilität der Verbindung gegenüber Sauerstoff und längerem Stehen im Lösungsmittel ohne vorherige Reinigung aus dem Misch-NMR Spektrum.

4,7,8,-Trimethylbicyclo[8.4.0]tetradeca-1,2,3,7-tetraen-11-on (37a)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 242 g/mol

Summenformel: C₁₇H₂₂O



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

3.32 (dd, 1H, H-9a, ³J= 3.1 Hz); 2.90 (bs, 1H, H-10); 2.84 (ddd, 1H, H-6a, ³J= 4.4 Hz, ²J= 12.6 Hz); 2.54 (d, 1H, H-9b, ²J= 14.2 Hz); 2.29-2.22 (m, 1H, H-12a); 1.98 (t, 1H, H-12b, ³J= 6.9 Hz); 1.80 (dt, 1H, H-14a, ⁴J= 1.6 Hz, ³J= 6.8 Hz); 1.71 (s, 3 H, C-8 Me); 1.66 (s, 3H, C-7 Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , δ/ppm)=

206.7 (C-11); 158.3 (C-2); 156.5 (C-3); 126.7 (C-8); 114.8 (C-4); 121.6 (C-7); 112.1 (C-1);
49.9 (C-10); 32.9 (C-9); 31.8b (C-6); 17.4 (C-7 Me); 16.9 (C-8 Me).

Isolierung von 3-(6,7-Dimethyl-3-methylen-cyclohepta-1,6-dienyl)-2-methylcyclohex-2-en-1-on

Ansatz: 322 mg Rohprodukt der Bestrahlung von **1a** mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**4**)

Reaktionszeit: 5h

Durchführung:

Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden über Kieselgel in einer 1%igen Lösung aus Dichlormethan und Triethylamin gerührt.

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Dichlormethan:Diethylether 9:1.

Das verwendete Kieselgel wurde dabei zuvor durch Behandlung mit einer 1%igen Lösung aus Triethylamin und Dichlormethan neutralisiert.

Fraktion 1: R_f :0.53

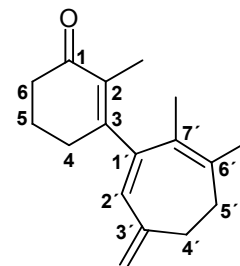
3-(6,7-Dimethyl-3-methylen-cyclohepta-1,6-dienyl)-2-methylcyclohex-2-en-1-on (**38a**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 242 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$

Ausbeute: 100 mg (0.41 mmol, 32 %)



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

5.99 (s, 1H, H-2'); 4.85 (s, 1H, H-1''a, s); 4.73 (bs, 1H, H-1''b); 2.29 (s, 1H, H-6); 2.24-2.19 (m, 4H, H-4'/H-5'); 2.16-2.13 (m, 2H, H-4); 2.01 (s, 3H, C-2 Methyl); 1.95 (vqui, 2H, H-5, $^3J = 6.6$ Hz); 1.66 (bs, 3H, C-6' Me); 1.53 (bs, 3H, C-7' Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , δ/ppm)=

196.7 (C-1); 154.2 (C-3); 145.3 (C-3'); 141.9 (C-1'); 134.7 (C-7'); 130.0 (C-2); 127.7 (C-6'); 121.3 (C-2'); 111.6 (C-1''); 38.1 (C-6); 35.1 (C-5'); 32.7 (C-4); 32.0 (C-4'); 23.9 (C-5); 20.2 (C-6' Me); 14.1 (C-7' Me); 12.3 (C-2 Me).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

6.12 (s, 1H, H-2'); 4.91 (s, 1H, H-1'a); 4.85 (s, 1H, H-1'b); 2.45 (t, 2H, H-4', ³J= 6.0 Hz); 2.40 (m, 4H, H-4/H-6); 2.31 (t, 2H, H-5', ³J= 6.0 Hz); 1.91 (vqui, 2H, H-5, ³J= 6.0 Hz); 1.97 (s, 3H, C-7' Me); 1.86 (bs, 3H, C-6' Me); 1.82 (bs, 3H, C-2' Me).

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

199.1 (C-1); 156.4 (C-3); 145.7 (C-3'); 142.1 (C-1'); 136.7 (C-7'); 132.5 (C-2); 127.1 (C-6'); 121.5 (C-2'); 111.9 (C-1'); 37.8 (C-6); 35.1 (C-5'); 32.4 (C-4); 31.4 (C-4'); 23.7 (C-5); 20.1 (C-6' Me); 13.8 (C-7' Me); 13.1 (C-2' Me).

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

242 (M⁺, 41%); **227** (100%); 214 (10%); 199 (35%); 171 (52%); 157 (28%); 141 (14%); 128 (10%); 108 (5%); 51 (10%); 65 (3%); 41 (6%).

Bestrahlung von Spiro[4,5]-8-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)dec-7-en-8-on (1c) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (4)

Ansatz: 10 mg Spiro[4,5]-8-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)dec-7-en-8-on
(0.044 mmol) in Gegenwart von
72 mg (0.88 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien
in 0.44 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 6 h

Reinigung und Isolierung:

NMR-spektroskopisch konnte kein Produktaufbau nachgewiesen werden. Zerfallsreaktionen des Edukts sowie Polymerisierung des Diens sind vorherrschend. Bei GC/MS Analyse kann untergeordnet ein (1+1)-Photoaddukt gefunden werden.

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

310 (M⁺, 13%); 295 (31%); 267 (6%); **240** (100%); 225 (16%); 199 (18%); 171 (24%); 132 (16%); 91 (11%); 55 (9%).

Bestrahlung von Spiro[5,5]-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)undec-2-en-1-on (1b) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (4)

Die Bestrahlung erfolgte analog zu der oben gezeigten Bestrahlung von **1c**. Es konnte weder NMR-spektroskopisch noch nach GC/MS Analyse ein Photoaddukt gefunden werden.

Bestrahlung von 3-(Cyclohex-1-enylethinyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (1d) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (4)

Ansatz: 200 mg 3-(Cyclohexenylethinyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (0.877 mmol) in Gegenwart von 1.48 g (17.8 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien in 8.7 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 15 h

Ausbeute: $m_{\text{(Roh)}} = 230$ mg

Umsatz: 50%

Produktverteilung (NMR): 100% (**36d**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

1. Säulenchromatographische Reinigung

Laufmittel: Dichlormethan

Fraktion 1: R_f : 0.35

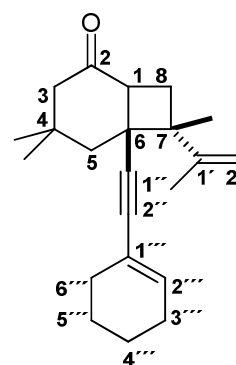
1 α ,6 α ,7 β -4,4,7-Trimethyl-6-(cyclohex-1-enyl-1-ethinyl)-7-(1-methylethenyl)bicyclo[4.2.0]-octan-2-on (36d) (Reinheit 90%)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 310 g/mol

Summenformel: C₂₂H₃₀O

Ausbeute: 20 mg (0.07 mmol, 10%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

5.88-5.86 (m, 1H, H-2''); 4.85 (s, 1H, H-2'a); 4.61 (s, 1H, H-2'b); 3.01 (dd, 1H, H-1, ³J= 9.6 Hz, ³J= 9.6 Hz); 2.30-2.22 (m, 1H, H-3a); 2.22 (m, 1H, H-8a); 2.09-2.06 (m 2H, H-3''); 2.08-2.06 (m, 1H, H-3b); 2.05-2.02 (m, 1H, H-5a); 2.02-1.98 (m 2H, H-6''); 1.93 (d, 1H, H-8b, ²J= 11.9 Hz); 1.93-1.89 (m, 1H, H-5b); 1.69 (s, 3H, C-1' Me); 1.59-1.53 (m, 4H, H-4'''/H-5'''); 1.39 (s, 3H, C-7 Me); 1.07 (s, 3H, C-4 Me a); 1.03 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

211.7 (C-2); 150.0 (C-1'); 133.1 (C-2''); 120.9 (C-1'''); 109.9 (C-2'); 90.7 (C-1''); 85.4 (C-1'); 51.3 (C-3); 48.7 (C-7); 45.3 (C-1); 42.6 (C-6); 41.9 (C-5); 35.0 (C-4); 32.8 (C-8); 31.0 (C-4 Me a); 29.4 (C-6'''); 26.7 (C-4 Me b); 25.6 (3'''); 21.8 (C-4'''/5'''); 23.3 (C-1' Me); 18.4 (C-7 Me).

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

310 (M⁺, 20%); 297 (9%); 255 (6%); **240** (100%); 224 (4%); 211 (4%); 173 (17%); 143 (3%); 119 (3%); 91 (4%); 55 (3%).

Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3-methylpent-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-enon (1e) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (4)

Ansatz: 300 mg 5,5-Dimethyl-3-(3-methylpent-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-enon (148 mmol) in Gegenwart von 2.46 g (29.6 mol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien in 14.8 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 13 h

Ausbeute: m_(Roh)= 410 mg

Umsatz: 100%

Produktverteilung (NMR): 4(**36e**):10(**37e**)

Reinigung und Isolierung:

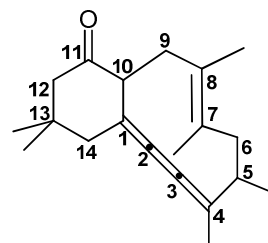
Die Charakterisierung des Produktes **37e** erfolgte auf Grund der Instabilität der Verbindung gegenüber Sauerstoff und längerem Stehen im Lösungsmittel ohne vorherige Reinigung aus dem Roh-NMR Spektrum.

4,5,7,8,13,13-Hexamethylbicyclo[8.4.0]tetradeca-1,2,3,7-tetraen-11-on (**37e**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 284 g/mol

Summenformel: C₂₀H₂₈O



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

3.30 (dd, 1H, H-9a, ²J= 14.2 Hz ³J= 3.2 Hz); 2.82 (bs, 1H, H-10); 2.86 (dd, 1H, H-6a, ²J= 4.5 Hz, ²J= 3.2 Hz); 2.59 (d, 1H, H-9b, ²J= 14.2 Hz); 2.17 (dd, 1H, H-12a, ⁴J= 2.7 Hz, ²J= 14.2 Hz); 1.91-1.86 (m, 1H, H-12b); 1.70 (s, 3 H, C-8 Me); 0.75 (s, 3H, C-13 Me a).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6 , δ/ppm)=

207.2 (C-11); 159.8 (C-2); 157.1 (C-3); 125.7 (C-8); 121.3 (C-7); 110.1 (C-1); 54.5 (C-12); 49.4 (C-14); 48.9 (C-10); 33.9 (C-13 Me a); 27.4 (C-13 Me b);; 18.1 (C-7 Me).

Isolierung von 3-(4,6,7-Trimethyl-3-methylencyclohepta-1,6-dienyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-en-1-on

Ansatz: 200 mg Rohprodukt der Bestrahlung von **1e** mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien

Reaktionszeit: 8 h

Durchführung:

Das Reaktionsgemisch wurde 8 Stunden über Kieselgel in einer 1%igen Lösung aus Dichlormethan und Triethylamin gerührt.

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Chloroform.

Das verwendete Kieselgel wurde dabei zuvor durch Behandeln mit einer 1%igen Lösung aus Triethylamin und Dichlormethan neutralisiert.

Fraktion 1: R_f :0.49

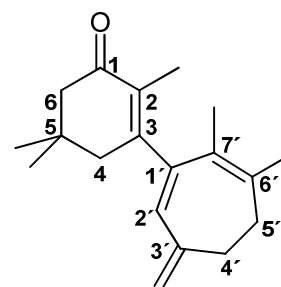
3-(4,6,7-Trimethyl-3-methylencyclohepta-1,6-dienyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-en-1-on
(**38e**) (Reinheit 70%)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 284 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}$

Ausbeute: 30 mg (0.11 mmol, 58 %)



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

6.10 (s, 1H, H-2'); 4.86 (t, 1H, H-1''a, $^2J= 1.3$ Hz); 4.80 (s, 1H, H-1''b); 2.55-2.48 (m, 2H, H-4'); 2.25 (s, 2H, H-6); 2.24 (m, 2H, H-4); 1.85 (s, 3H, C-6' Me); 1.88 (s, 3H, C-7' Me); 1.82 (bs, 3H, C-2 Me); 1.11 (s, 3H, Me C-4'); 1.08 (s, 6H, C-5 Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

199.5 (C-1); 153.4 (C-3); 144.9 (C-3'); 135.7 (C-6'); 130.2 (C-2); 127.1 (C-7'); 110.2 (C-1'); 51.4 (C-6); 43.4 (C-4); 32.8 (C-5); 31.8 (C-4'); 27.9 (C-5 Me); 20.7 (C-4' Me); 15.1 (C-6' Me); 14.5 (C-2 Me); 12.1 (C-7' Me).

Die Isolierung des Produktes **34e** erfolgte durch säulenchromatographische Reinigung aus 210 mg des Rohgemisches.

Laufmittel: Dichlormethan

Fraktion 2: R_f : 0.44

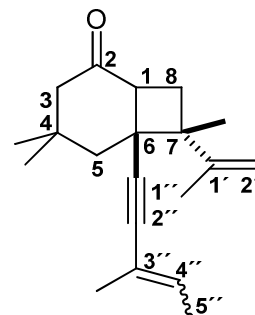
1 α ,6 α ,7 β -4,4,7-Trimethyl-6-(3-methylpent-3-en-1-ynyl)-7-(prop-1-en-2-)bicyclo[4.2.0]octan-2-on (**36e**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 284g/mol

Summenformel: C₂₀H₂₈O

Ausbeute: 70 mg (0.25 mmol, 26 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

5.55 (q, 1H, H-4'', ³J= 1.2 Hz); 4.87 (bs, 1H, H-2'a); 4.63 (s, 1H, H-2'b); 3.05 (dd, 1H, H-1, ³J= 10.1 Hz, ³J= 10.1 Hz); 2.32 (d, 1H, H-3a, ⁴J= 14.8 Hz); 2.25 (dd, 1H, H-8a, ²J= 11.2 Hz, ³J= 10.1 Hz); 2.10 (dq, 1H, H-3b, ⁴J= 14.8 Hz, ⁴J= 1.3 Hz); 2.00 (d, 1H, H-5a, ⁴J= 14.7 Hz); 1.96 (dd, 1H, H-8b; ²J= 11.1 Hz, ³J= 10.1 Hz); 1.81 (s, 3H, Me C-3''); 1.79 (d, 3H, H-5'', ⁴J= 1.2 Hz); 1.78 (dd, 1H, H-5b, ⁴J= 11.1 Hz, ⁴J= 14.8 Hz); 1.71 (s, 3H, C-1' Me); 1.43 (s, 3H, C-7 Me); 1.07 (s, 3H, C-4 Me a); 1.05 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

211.7 (C-2); 150.2 (C-1'); 130.9 (C-4'); 130.6 (C-3''); 118.9 (C-2''); 110.1 (C-2'); 97.5 (C-1'); 83.4 (C-2'); 51.3 (C-3); 49.0 (C-7); 44.3 (C-1); 43.6 (C-6); 42.6 (C-5); 35.0 (C-4); 32.9 (C-8); 31.5 (C-4 Me a); 26.4 (C-4 Me b); 23.4 (C-5''); 23.3 (C-1' Me); 19.1 (C-3'' Me); 18.4 (C-7 Me).

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

284 (M⁺, 20%); 272 (40%); 229 (35%); 202 (34%); 173 (41%); 146 (51%); 115 (13%); 82 (30%); **43** (100%).

Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (1g) in Gegenwart von Chloracrylonitril (9)

Ansatz: 150 mg 5,5-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (0.80 mmol) in Gegenwart von 1.39 g (15.9 mmol) 2-Chloroacrylonitril in 8.3 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 15 h
Ausbeute: $m_{(\text{Roh})} = 210 \text{ mg}$
Umsatz: 100% (**39b**)

Produktverteilung (NMR): kann auf Grund von Polymerbildung des Chloracetonitrils nicht bestimmt werden.

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

1. Säulenchromatographische Reinigung

Laufmittel: Petrolether:Diethylether 2:3

Fraktion 1: R_f : 0.59

Produkt: Edukt 1 / Verhältnis

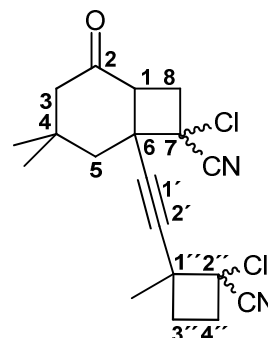
2. Säulenchromatographische Reinigung der Fraktion 1

Laufmittel: Dichlormethan:Toluol 9:1

Fraktion 1: R_f : 0.31

7-Chloro-6-((2-chloro-2-cyano-1-methylcyclobutyl)ethynyl)-4,4-dimethyl-2-oxobicyclo-[4.2.0]octan-7-carbonitril (**39b**)

Produkt: gelbes Öl
Molmasse: 362 g/mol
Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$
Ausbeute: 40 mg (0.11 mmol, 13 %)



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

3.42 (dt, 1H, H-1, $^3J = 2.1 \text{ Hz}$); 3.05 (dd, 1H, H-8a, $^2J = 13.2 \text{ Hz}$, $^3J = 9.6 \text{ Hz}$); 2.86-2.80 (m 1H, H-3''a); 2.75 (dd, 1H, H-8b, $^2J = 13.21 \text{ Hz}$, $^3J = 3.2 \text{ Hz}$); 2.64-2.40 (m, 1H, H-3''b); 2.48 (ddd, 1H, H-4''a; $^2J = 11.4 \text{ Hz}$, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$); 2.37 (d, 1H, H-3a, $^2J = 13.0 \text{ Hz}$); 2.32 (d, 1H, H-3b; $^2J = 13.0 \text{ Hz}$); 2.24 (m, 1H, H-5a); 2.15 (ddd, 1H, H-4''b, $^2J = 11.4 \text{ Hz}$, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$); 1.64 (s, 3H, C-1'' Me); 1.17 (s, 3H, C-4 Me a); 1.14 (s, 3H, C-4 Me b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

206.9 (C-2); 117.3 (C-2'' CN); 115.8 (C-7 CN); 90.7 (C-2'); 88.4 (C-1'); 56.7 (C-7); 56.1 (C-2''); 50.9 (C-3); 48.2 (C-6); 45.7 (C-1); 43.6 (C-1''); 38.4 (C-8); 35.8 (C-3''); 35.3 (C-4); 33.1 (C-5); 31.8 (C-4''); 30.5 (C-4 Me a); 27.1 (C-4 Me b); 25.3 (C-1'' Me).

Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (1g) in Gegenwart von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)buta-1,3-dien (8)

Ansatz: 10 mg 5,5-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (0.053 mmol) in Gegenwart von 244 mg (1.06 mmol) 2,3-Bis(trimethylsiloxy)buta-1,3-dien in 0.5 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 15 h

Umsatz:

Es konnte keine photochemische Reaktion beobachtet werden. Ab 15 Stunden Bestrahlungszeit erfolgte der Zerfall des Eduktes.

7.3.3 Bestrahlungen der acylischen Alkeninone in Gegenwart von Alkenpartnern

Bestrahlung von 2,2,6-Trimethylhept-6-en-4-in-3-on (2a) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (4)

Ansatz: 10 mg (0.067 mmol) 2,2,6-Trimethylhept-6-en-4-in-3-on in Gegenwart von 109 mg (0.13 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien in 0.67 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 6 h

Ausbeute: 15.3 mg

Umsatz: 100 %

Produktverteilung (NMR): 100 % (**40a**)

Reinigung und Isolierung:

Eine Charakterisierung konnte direkt aus dem Rohgemisch erfolgen, da die Reaktion selektiv ein Produkt liefert.

trans-1-(4,4-Dimethyl-3-oxopent-1-ynyl)-2-(propenyl)-2-methylcyclobutan (**40a**)

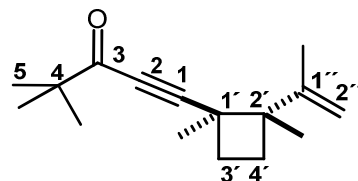
Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 232 g/mol

Summenformel: C₁₆H₂₄O

Ausbeute: 5 mg (0.02 mmol; 33%)

R_f (Dichlormethan)=0.60



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

4.86 (bs, 1H, H-2''a); 4.85 (t, 1H, H-2''b, ⁴J= 1.3 Hz); 2.44-2.33 (m, 4H, H-3'a/H-4'a); 1.66 (s, 3H, C-1'' Me); 1.70-1.57 (m, 2H, H-3'b/H-4'b); 1.42 (s, 3H, C-2' Me); 1.29 (s, 3H, C-1' Me); 1.21 (s, 9H, H-5/C-4 Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

194.4 (C-3); 148.8 (C-1''); 110.6 (C-2''); 99.7 (C-1); 80.6 (C-2); 49.9 (C-2'); 44.5 (C-4); 37.3 (C-1'); 30.0 (C-4'); 27.4 (C-3'); 26.2 (C-5/C-4 Me); 24.5 (C-2' Me); 22.5 (C-1' Me), 18.7 (C-1'' Me).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

4.87 (t, 1H, H-2''a, ⁴J= 1.3 Hz); 4.58 (bs, 1H, H-2''b); 2.14 (ddd, 1H, H-4'a, ³J= 7.8 Hz, ³J= 7.8, ²J= 10.4 Hz); 2.04 (ddd, 1H, H-3'a, ³J= 7.8 Hz, ²J= 10.4 Hz); 1.56 (t, 1H, C-1'' Me, ⁴J= 1.3 Hz); 1.37-1.34 (m, 1H, H-4b); 1.36 (s, 3H, C-2' Me); 1.28 (ddd, 1H, H-3b, ³J= 1.8 Hz, ³J= 8.3 Hz, ²J= 10.6 Hz); 1.15 (s, 3H, C-1' Me); 1.14 (s, 9H, H-5/C-4 Me).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

192.2 (C-3); 148.4 (C-1''); 110.2 (C-2''); 98.2 (C-2); 98.1 (C-1); 49.7 (C-2'); 43.7 (C-4); 37.1 (C-1'); 29.4 (C-4'); 27.1 (C-3'); 25.1 (C-5/C-4 Me); 24.1 (C-2' Me); 22.5 (C-1' Me); 18.3 (C-1'' Me).

EI-MS (70eV) [*m/z*]=

232 (M⁺, 1%); 217 (14%); 189 (1%); 175 (26%); 147 (34%); 119 (11%); 107 (10%); 93 (40%); **82** (100%); 67 (65%); 57 (68%).

Bestrahlung von 2,6-Dimethylhept-6-en-4-in-3-on (2b) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (4)

Ansatz: 50 mg (0.37 mmol) 2,6-Dimethylhept-6-en-4-in-3-on in Gegenwart von 602.9 mg (7.35 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien in 3.7 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 16 h

Ausbeute: 82 mg

Umsatz: 100 %

Produktverteilung (NMR): 100% (**40b**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Dichlormethan

Fraktion 1: R_f: 0.71

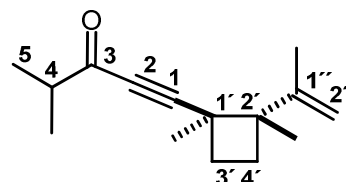
trans-2-(2-ⁱPropenyl)-1-(4-methyl-3-oxopent-1-inyl)-2-methylcyclobutan (**40b**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 218 g/mol

Summenformel: C₁₅H₂₂O

Ausbeute: 47 mg (0.22 mmol; 62%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

4.86 (s, 1H, H-2''a); 4.67 (s, 1H, H-2''b); 2.64 (sep, 1H, H-4, ³J= 6.9 Hz); 2.38-2.29 (m, 2H, H-3'a/H-4'a); 1.72-1.54 (m, 2H, H-3'b/H-4'b); 1.66 (s, 3H, C-1'' Me); 1.43 (s, 3H, C-2' Me); 1.29 (s, 3H, C-1' Me); 1.21 (d, 6H, H-5/C-4 Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

192.5 (C-3); 148.7 (C-1'); 110.6 (C-2'); 99.4 (C-1); 81.5 (C-2); 49.7 (C-2'); 43.2 (C-4); 37.3 (C-1'); 30.0 (C-3'); 27.4 (C-4'); 24.3 (C-2' Me); 22.4 (C-1' Me); 18.7 (C-1'' Me); 18.1 (C-5/C-4 Me).

EI-MS (70eV) [*m/z*]=

218 (M⁺, >1%); 203 (32%); 175 (26%); 147 (23%); 119 (10%); 93 (38%); **82** (100%); 67 (67%); 53 (10%); 43 (41%).

Bestrahlung von 1-Cyclohexenyl-4,4-dimethylpent-1-in-3-on (2c) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (4)

Ansatz: 150 mg (0.789 mmol) 1-Cyclohexenyl-4,4-dimethylpent-1-in-3-on in Gegenwart von 1.29 g (15.8 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien
in 7.9 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 16 h

Ausbeute: 193 mg

Umsatz: 100%

Produktverteilung (NMR): 100% (**40c**)

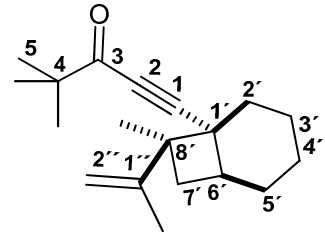
Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Petrolether:Diethylether 19:1

Fraktion 2: R_f : 0.51

$1\beta,6\alpha,8\alpha$ - 4,4-Dimethyl-1-(8-methyl-8-(prop-1-en-2-yl)bicyclo[4.2.0]oct-1-yl)pent-1-in-3-on
(40c) 75% Reinheit

Produkt : gelbes Öl
Molmasse: 272 g/mol
Summenformel: $C_{19}H_{28}O$
Ausbeute: 61 mg (0.22 mmol; 60%)



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

4.81 (t, 1H, H-2''a, $^4J = 1.5$ Hz); 4.63 (bs, 1H, H-2''b); 2.21-2.14 (m, 6H, H-3'/H-4'/H-7'); 1.71-1.60 (m, 5H, H-2'/H-5'/H-6'); 1.65 (s, 3H, C-1'' Me); 1.40 (s, 3H, C-8' Me); 1.21 (s, 9H, H-5/C-4 Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

194.2 (C-3); 150.4 (C-1''); 109.0 (C-2''); 94.8 (C-1); 48.8 (C-7'); 44.1 (C-4); 39.4 (C-8'); 26.9 (C-5/C-4 Me); 23.7 (C-8 Me); 21.9 (C-1'' Me); 21.6 (C-3'/C-4').

EI-MS (70eV) [m/z]=

272 (M^+ , 37%); 257 (20%); 215 (70%); **187** (100%); 145 (34%); 119 (49%); 105 (25%); 91 (24%); 79 (17%); 57 (62%).

Bestrahlung von 2,2,6-Trimethylhept-6-en-4-in-3-on (2a) in Gegenwart von Chloracrylonitril (9)

Ansatz: 50 mg (0.34 mmol) 2,2,6-Trimethylhept-6-en-4-in-3-on in Gegenwart von 0.58 mg (6.7 mmol) Chloracrylonitril in 6.67 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 19 h

Ausbeute: 84 mg

Umsatz: 100 %

Produktverteilung (NMR): 10(41a):6(42a)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Dichlormethan

Fraktion 1: R_f : 0.70

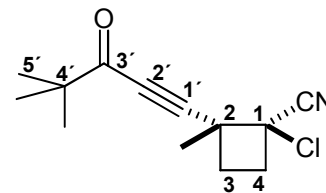
trans-1-Chloro-2-(4,4-dimethyl-3-oxopent-1-ynyl)-2-methylcyclobutancarbonitril (**41a**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 237 g/mol

Summenformel: $C_{13}H_{16}ClNO$

Ausbeute: 38 mg (0.16 mmol; 48%)



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

2.96-2.85 (m, 1H, H-4a); 2.72-2.61 (m, 1H, H-4b); 2.71-2.58 (m, 1H, H-3a); 2.28-2.17 (m, 1H, H-3b); 1.72 (s, 3H, C-2 Me); 1.23 (s, 9H, H-5'/C-4' Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

193.6 (C-3'); 116.8 (CN); 91.8 (C-1'); 91.4 (C-2'); 56.9 (C-1); 45.8 (C-2); 44.8 (C-4'); 35.7 (C-3); 35.4 (C-4); 25.9 (C-5'/C-4' Me); 24.6 (C-2 Me).

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

1.90-1.89 (m, 1H, H-4a); 1.73-1.69 (m, 1H, H-3a); 1.67-1.61 (m, 1H, H-4b); 1.28-1.22 (m, 1H, H-3b); 1.17 (s, 3H, C-2 Me); 1.08 (s, 9H, H-5'/C-4' Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6 , δ/ppm)=

191.8 (C-3'); 116.9 (CN); 91.2 (C-2'); 90.5 (C-1'); 57.1 (C-1); 45.3 (C-2); 44.1 (C-4'); 34.6 (C-4); 30.1 (C-3); 25.4 (C-5'/C-4' Me); 23.2 (C-2 Me).

EI-MS (70eV) [m/z]=

181 (1%); 146 (8%); 122 (3%); 107 (8%); 93 (11%); **57** (100%); 41 (21%).

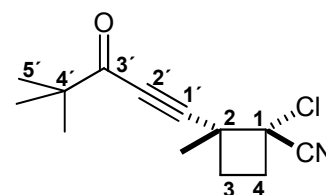
Fraktion 2: R_f : 70

Gemisch der Verbindungen 1(**41a**):0.6(**42a**)

cis-1-Chloro-2-(4,4-dimethyl-3-oxopent-1-ynyl)-2-methylcyclobutancarbonitril (**42a**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 237 g/mol



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

2.96-2.90 (m, 1H, H-4a); 2.67-2.60 (m, 1H, H-4b); 2.67-2.60 (m, 1H, H-3a); 2.22-2.17 (m, 1H, H-3b); 1.63 (s, 3H, C-2 Me); 1.25 (s, 9H, H-5'/C-4' Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

193.6 (C-3'); 118.1 (CN); 91.8 (C-1'); 91.4 (C-2'); 57.9 (C-1); 44.8 (C-4'); 43.3 (C-2); 35.9 (C-4); 30.7 (C-3); 25.9 (C-5'/C-4' Me); 22.6 (C-2 Me).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

2.03-1.98 (m, 1H, H-4a); 1.98-1.56 (m, 1H, H-3a); 1.97-1.94 (m, 1H, H-4b); 1.73-1.67 (m, 1H, H-3b); 1.19 (s, 9H, H-5'/C-4' Me); 1.01 (s, 3H, Me C-2).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

191.8 (C-3'); 117.9 (CN); 91.6 (C-2'); 91.1 (C-1'); 57.9 (C-1); 43.4 (C-2); 44.8 (C-4'); 34.4 (C-4); 30.7 (C-3); 25.2 (C-5'/C-4' Me); 22.2 (C-2 Me).

EI-MS (70eV) [m/z]=

181 (1%); 146 (9%); 122 (3%); 107 (7%); 93 (11%); **57** (M⁺, 100%); 41 (21%).

Bestrahlung von 2,6-Dimethylhept-6-en-4-in-3-on (2b) in Gegenwart von Chloracrylonitril (9)

Ansatz: 50 mg (0.37 mmol) 2,6-Dimethylhept-6-en-4-in-3-on in Gegenwart von 647 g (7.44 mmol) Chloracrylonitril in 3.7 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 7 h

Ausbeute: 67 mg

Umsatz: 100%

Produktverteilung (NMR): 10(**41b**):6(**42b**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Dichlormethan

Fraktion 1: R_f: 0.70

Cyclobutane im Verhältnits 1(**41b**):0.7(**42b**)

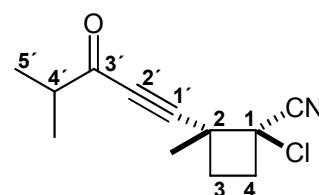
trans-1-Chloro-2-(4-methyl-3-oxopent-1-ynyl)-2-methylcyclobutancarbonitril (**41b**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 223 g/mol

Summenformel: C₁₂H₁₄ClNO

Ausbeute: 19 mg der Mischfraktion (0.16 mmol; 25%)



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

2.95-2.87 (m, 1H, H-4a); 2.75-2.67 (sept, 1H, H-4, $^3J = 6.9$ Hz); 2.71-2.62 (m, 1H, H-4b); 2.62-2.57 (m, 1H, H-3a); 2.21-2.17 (m, 1H, H-3b); 1.71 (s, 3H, C-2 Me); 1.23 (d, 6H, H-5'/C-4' Me, $^3J = 6.9$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

191.6 (C-3'); 116.9 (CN); 91.5 (C-1'); 83.8 (C-2'); 56.5 (C-1); 45.9 (C-2); 43.2 (C-4'); 35.2 (C-4); 31.4 (C-3); 24.1 (C-2 Me); 17.8 (C-5'/C-4' Me).

EI-MS (70eV) [m/z]=

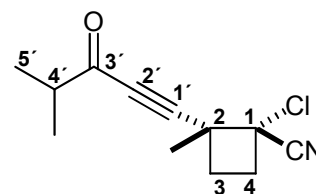
223 (<1%); 208 (<1%); 180 (6%); 152 (3%); 136 (4%); 108 (12%); **93** (100%); 65 (11%); 43 (12%).

cis-1-Chloro-2-(4-methyl-3-oxopent-1-ynyl)-2-methylcyclobutancarbonitril (**42b**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 223 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClNO}$



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

2.95-2.91 (m, 1H, H-4a); 2.75-2.67 (sept, 1H, H-4, $^3J = 6.9$ Hz); 2.66-2.59 (m, 1H, H-4b); 2.59-2.51 (m, 1H, H-3a); 2.27-2.12 (m, 1H, H-3b); 1.62 (s, 3H, C-2 Me); 1.22 (d, 6H, H-5'/C-4' Me, $^3J = 6.9$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

191.6 (C-3'); 117.9 (CN); 91.1 (C-1'); 84.3 (C-2'); 57.8 (C-1); 43.4 (C-4'); 43.0 (C-2); 34.9 (C-4); 31.1 (C-3); 22.6 (C-2 Me); 17.8 (C-5'/C-4' Me).

EI-MS (70eV) [m/z]=

223 (<1%); 208 (<1%); 180 (5%); 153 (1%); 136 (3%); 108 (10%); **93** (100%); 65 (8%); 43 (14%).

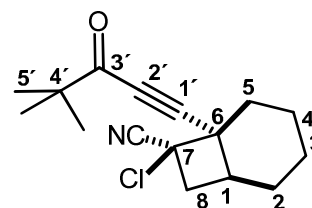
Bestrahlung von 1-Cyclohexenyl-4,4-dimethylpent-1-in-3-on (2c) in Gegenwart von Chloracrylonitril (9)

Ansatz:	100 mg (0.526 mmol) 1-Cyclohexenyl-4,4-dimethylpent-1-in-3-on in Gegenwart von 915 mg (10.5 mmol) Chloracrylonitril in 5.2 mL Benzol
Bestrahlungsdauer:	13 h
Ausbeute:	151 mg
Umsatz:	100 %
Produktverteilung (NMR):	10(41c):4(42c)
Reinigung und Isolierung:	säulenchromatographisch
Laufmittel:	Dichlormethan

Fraktion 1: R_f: 0.75

1α,6β,7α-7-Chloro-6-(4,4-dimethyl-3-oxopent-1-ynyl)bicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (**41c**)

Produkt :	gelbes Öl
Molmasse:	277 g/mol
Summenformel:	C ₁₆ H ₂₀ ClNO
Ausbeute:	61 mg (0.22 mmol; 42%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

2.88 (dd, 1H, H-8a, ²J= 10.5 Hz, ³J= 6.7 Hz); 2.72 (dd, 1H, H-8b, ²J= 10.5 Hz, ³J= 13.2 Hz); 2.16-2.08 (m, 1H, H-1); 2.04-1.94 (m, 2H, H-2); 1.89-1.78 (m, 6H, H-3/H-4/H-5); 1.25 (s, 9H, H-5'/C-4' Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

193.2 (C-3'); 117.7 (-CN); 90.1 (C-1'); 87.1 (C-2'); 56.9 (C-6); 55.7 (C-7); 45.7 (C-8); 44.9 (C-4'); 42.2 (C-1); 33.8 (C-2); 26.0 (C-5'/C-4' Me); 25.5 (C-5); 26.5 (C-4); 22.6 (C-3).

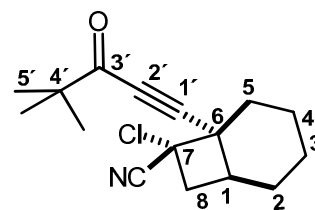
EI-MS (70eV) [m/z]=

277 (M⁺, >1%); 220 (1%); 215 (70%); 186 (17%); 162 (15%); 133 (56%); **57** (100%); 41 (26%).

Fraktion 2: R_f : 0.65

1 α ,6 β ,7 β -7-Chloro-6-(4,4-dimethyl-3-oxopent-1-ynyl)bicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (**42c**)

Produkt : gelbes Öl
Molmasse: 277 g/mol
Summenformel: C₁₆H₂₀ClNO
Ausbeute: 38 mg (0.14 mmol; 26%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

3.04 (dd, 1H, H-8a, ²J= 11.6 Hz, ³J= 11.7 Hz); 2.63-2.56 (m, 1H, H-1); 2.51 (dd, 1H, H-8b, ²J= 11.6 Hz, ³J= 6.9 Hz); 2.00-1.92 (m, 1H, H-2a); 1.85-1.70 (m, 7H, H-2b/H-3/H-4/H-5); 1.27 (s, 9H, H-5'/C-4' Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

193.2 (C-3'); 116.4 (-CN); 90.9 (C-1'); 86.7 (C-2'); 58.6 (C-7); 54.5 (C-6); 45.3 (C-8); 45.8 (C-4'); 42.2 (C-1); 32.5 (C-2); 26.9 (C-5'/C-4' Me); 25.8 (C-5); 22.6 (C-3); 20.2 (C-4).

EI-MS (70eV) [m/z]=

277 (M⁺, >1%); 242 (>1%); 221 (1%); 186 (38%); 162 (17%); 133 (73%); 105 (6%); 77 (9%); **57** (100%); 41 (24%).

Bestrahlung von 2,2,6-Trimethylhept-6-en-4-in-3-on (2a) in Gegenwart von Methacrylonitril (10)

Ansatz: 50 mg (0.33 mmol) 2,2,6-Trimethylhept-6-en-4-in-3-on in Gegenwart von 447 mg (6.67 mmol) Methacrylonitril in 3.3 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 12 h

Ausbeute: 87 mg

Umsatz: 100 %

Produktverteilung (NMR): 9(**43a**):1(**44a**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Dichlormethan

Fraktion 1: R_f : 0.80

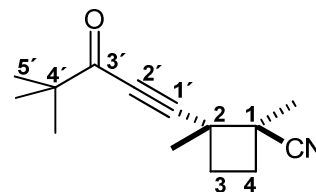
trans-2-(4,4-Dimethyl-3-oxopent-1-ynyl)-1,2-dimethylcyclobutancarbonitril (**43a**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 217 g/mol

Summenformel: C₁₄H₁₉NO

Ausbeute: 38 mg (0.18 mmol; 53%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

2.55 (ddd, 1H, H-4a, ³J= 8.8 Hz, ³J= 8.8 Hz, ²J= 11.7 Hz); 2.44 (ddd, 1H, H-3a, ³J= 8.8 Hz, ³J= 8.8 Hz, ²J= 11.7 Hz); 2.08 (ddd, 1H, H-3b, ³J= 4.7 Hz, ³J= 8.8 Hz, ²J= 11.7 Hz); 2.03 (ddd, 1H, H-4b, ³J= 4.7 Hz, ³J= 8.8 Hz, ²J= 11.7 Hz); 1.69 (s, 3H, C-2 Me); 1.65 (s, 3H, C-1 Me); 1.20 (s, 9H, H-5'/C-4' Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

193.7 (C-3'); 121.7 (CN); 94.4 (C-1'); 91.2 (C-2'); 44.7 (C-4'); 38.8 (C-1); 38.7 (C-2); 31.5 (C-3); 29.3 (C-4); 26.0 (C-5'/C-4' Me); 24.9 (C-2 Me); 22.7 (C-1 Me).

EI-MS (70eV) [*m/z*]=

217 (M⁺, <1%); 202 (5%); 174 (4%); 161 (11%); 146 (6%); 122 (14%); 107 (19%); 93 (24%); **57** (100%); 41 (23%).

Fraktion 2: R_f : 0.60

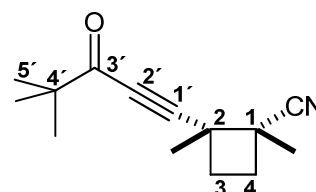
cis-2-(4,4-Dimethyl-3-oxopent-1-ynyl)-1,2-dimethylcyclobutancarbonitril (**44a**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 217 g/mol

Summenformel: C₁₄H₁₉NO

Ausbeute: 6 mg (0.03 mmol; 5%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

2.59 (ddd, 1H, H-4a, ³J= 3.8 Hz, ³J= 6.8 Hz, ²J= 8.8 Hz); 2.50 (ddd, 1H, H-3a, ³J= 3.8 Hz, ³J= 6.8 Hz, ²J= 8.8 Hz); 2.12-1.99 (m, 2H, H-3b/H-4b); 1.47 (s, 3H, C-1 Me); 1.42 (s, 3H, C-2 Me); 1.26 (s, 9H, H-5'/C-4' Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

194.0 (C-3'); 122.8 (CN); 95.5 (C-1'); 91.4 (C-2'); 44.7 (C-4'); 39.5 (C-1/C-2); 31.7 (C-3); 29.6 (C-4); 26.0 (C-5'/C-4' Me); 21.2 (C-2 Me); 19.6 (C-1 Me).

EI-MS (70eV) [*m/z*]=

217 (M⁺, <1%); 161 (24%); 146 (3%); 122 (4%); 107 (14%); 93 (28%); **57** (100%); 41 (20%).

Bestrahlung von 2,6-Dimethylhept-6-en-4-in-3-on (2b) in Gegenwart von Methacrylonitril (10)

Ansatz: 50 mg (0.37 mmol) 2,6-Dimethylhept-6-en-4-in-3-on in Gegenwart von 492 mg (7.35 mmol) Methacrylonitril in 3.7 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 16 h

Ausbeute: 79 mg

Umsatz: 100 %

Produktverteilung (NMR): 9 (**43b**):1(**44b**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Dichlormethan

Fraktion 1: R_f: 0.60

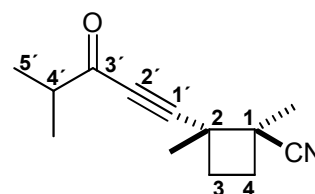
trans-2-(4-Methyl-3-oxopent-1-ynyl)-2-methylcyclobutancarbonitril (**43b**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 203 g/mol

Summenformel: C₁₃H₁₇NO

Ausbeute: 46 mg (0.23 mmol; 62 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

2.64 (sept, 1H, H-4', ³J= 7.0 Hz); 2.55 (ddd, 1H, H-4a, ³J= 8.8, ³J= 8.8, ²J= 11.7 Hz); 2.43 (ddd, 1H, H-3a, ³J= 8.8 Hz, ³J= 8.8 Hz, ²J= 11.7 Hz); 2.08 (ddd, 1H, H-3b, ³J= 4.7 Hz, ³J= 8.8 Hz, ²J= 11.7 Hz); 2.01 (ddd, 1H, H-4b, ³J= 4.7 Hz, ³J= 8.8 Hz, ²J= 11.7 Hz); 1.69 (s, 3H, C-2 Me); 1.65 (s, 3H, C-1 Me); 1.20 (d, 6H, H-5'/C-4' Me, ³J= 7.0 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

191.9 (C-3'); 121.7 (CN); 93.9 (C-1'); 83.0 (C-2'); 43.1 (C-4'); 38.4 (C-1); 38.2 (C-2); 31.2 (C-3); 29.0 (C-4); 24.8 (C-2 Me); 22.5 (C-1 Me); 17.9 (C-5'/C-4' Me).

EI-MS (70eV) [m/z]=

203 (1%); 188 (6%); 160 (13%); 132 (16%); 108 (13%); **93** (100%); 77 (10%); 66 (13%); 53 (8%); 43 (18%).

Reinigung und Isolierung:

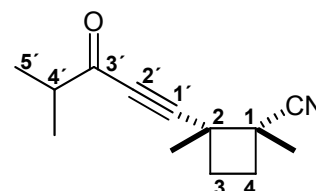
Die Isolierung des Produktes **44b** erfolgte aus dem Rohgemisch, da eine säulenchromatographische Trennung nicht erfolgreich war.

cis-2-(4-Methyl-3-oxopent-1-ynyl)-2-methylcyclobutancarbonitril (**44b**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 203 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}$



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

2.73 (sept, 1H, H-4', $^3J = 7.0$ Hz); 2.60-2.49 (m, 2H, H-3a/H-4a); 2.12-2.05 (m, 2H, H-3b/H-4b), 1.47 (s, 3H, C-1 Me); 1.41 (s, 3H, C-2 Me); 1.24 (d, 6H, H-5'/C-4' Me, $^3J = 7.0$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

191.3 (C-3'); 122.8 (CN); 94.9 (C-1'); 82.1 (C-2'); 42.1 (C-4'); 39.1 (C-1); 39.4 (C-2); 30.5 (C-3); 29.4 (C-4); 20.9 (C-2 Me); 19.4 (C-1 Me); 17.6 (C-5'/C-4' Me).

EI-MS (70eV) [m/z]=

203 (<1%); 188 (6%); 160 (13%); 132 (12%); 108 (9%); **93** (100%); 77 (6%); 65 (5%); 53 (8%); 43 (12%).

Bestrahlung von 1-Cyclohexenyl-4,4-dimethylpent-1-in-3-on (2c) in Gegenwart von Methacrylonitril (10)

Ansatz: 50 mg (0.26 mmol) 1-Cyclohexenyl-4,4-dimethylpent-1-in-3-on
in Gegenwart von 352 mg (5.26 mmol) Methacrylonitril
in 2.6 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 11 h

Ausbeute: 76 mg

Umsatz: 100 %

Produktverteilung (NMR): 17(**43c**):3(**44c**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Dichlormethan

Fraktion 1: R_f: 0.40

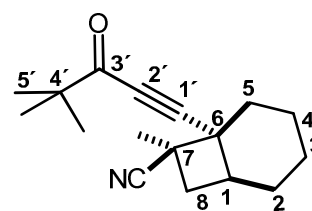
1α,6β,7α-7-Methyl-6-(4,4-dimethyl-3-oxopent-1-in-1-yl)bicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril
(**43c**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 257 g/mol

Summenformel: C₁₇H₂₃NO

Ausbeute: 40 mg (0.16 mmol; 60%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

2.44 (dd, 1H, H-8a, ²J= 9.3 Hz, ³J= 6.3 Hz); 2.28 (dddd, 1H, H-1, ³J= 3.2 Hz, ³J= 6.5 Hz, ³J= 11.7 Hz, ³J= 11.7 Hz); 2.18 (dd, 1H, H-8b, ²J= 9.3 Hz, ³J= 12.8 Hz); 1.94-1.87 (m, 2H, H-5); 1.85-1.77 (m, 4H, H-3/H-4); 1.77-1.65 (m, 1H, H-2a); 1.58 (s, 3H, C-7 Me); 1.46-1.40 (m, 1H, H-2b); 1.24 (s, 9H, H-5'/C-4' Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

193.3 (C-3'); 123.0 (-CN); 93.2 (C-1'); 86.3 (C-2'); 51.2 (C-7); 44.7 (C-1); 44.0 (C-4'); 43.9 (C-6); 40.7 (C-8); 34.0 (C-5); 26.0 (C-2); 25.9 (C-5'/C-4' Me); 25.6 (C-4); 22.6 (C-3); 20.9(C-7 Me).

EI-MS (70eV) [*m/z*]=

257 (M⁺, >1%); 214 (>1%); 190 (1%); 162 (32%); 147(15%); **133** (100%); 105 (1%); 57 (60%); 41 (30%).

Fraktion 2: R_f : 0.30

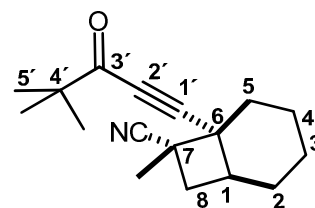
1 α ,6 β ,7 β -7-Methyl-6-(4,4-dimethyl-3-oxopent-1-ynyl)bicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (**44c**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 257 g/mol

Summenformel: C₁₇H₂₃NO

Ausbeute: 7 mg (0.03 mmol; 6%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

2.68 (dd, 1H, H-8a, ²J= 10.1 Hz, ³J= 12.1 Hz); 2.22-2.13 (m, 1H, H-1); 2.05 (dd, 1H, H-8b, ²J= 10.1 Hz, ³J= 7.1 Hz); 1.92-1.83 (m, 2H, H-5); 1.85-1.58 (m, 6H, H-2/H-3/H-4); 1.61 (s, 3H, C-7 Me); 1.28 (s, 9H, H-5'/C-4' Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

193.3 (C-3'); 121.7 (-CN); 86.6 (C-1'); 74.8 (C-2'); 51.2 (C-7); 44.9 (C-4'); 43.0 (C-6); 42.7 (C-1); 39.4 (C-8); 34.3 (C-5); 25.9 (C-5'/C-4' Me); 25.7 (C-2); 22.8 (C-4); 22.5 (C-3); 17.8 (C-7 Me).

EI-MS (70eV) [m/z]=

257 (M⁺, >1%); 214 (>1%); 190 (1%); 162 (37%); 147(1%); **133** (100%); 105 (1%); 57 (40%); 41 (230%).

7.3.4 Bestrahlungen der 3-alkinylsubstituierten Cycloalk-2-enone

Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-(3-phenylethynyl)cyclohex-2-en-1-on (**3b**)

Ansatz: 200 mg 5,5-Dimethyl-(3-phenylethynyl)cyclohex-2-en-1-on
(0.893 mmol)

in 1.8 mL Benzol

Konzentration der Lsg: 0.5 mol/L

Bestrahlungsdauer: 16 h

Ausbeute: $m_{\text{(Roh)}}$ = 200 mg

Umsatz: 90%

Produktverteilung (NMR): 100% (**50**)

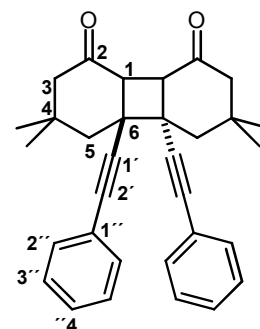
Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Diethylether:Petrolether 1:1

Fraktion 2: R_f : 0.43

cis-transoid-cis-7,8-Bisphenylethynyl-5,5,10,10-tetramethyltricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodeca-3,12-dion (50)

Produkt: gelber Feststoff
Molmasse: 448 g/mol
Summenformel: $C_{32}H_{32}O_2$
Ausbeute: 12 mg (0.026 mmol, 8 %)
Schmelzpunkt : 185 °C



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

7.40 (m, 4H, H-2''); 7.32 (m, 4H, H-3''/H-4''); 3.19 (s, 2H, H-1); 2.52 (d, 2H, 5a, $^2J= 15.0$ Hz); 2.49 (d, 2H, H-3a, $^2J= 15.0$ Hz); 2.23 (dd, 2H, H-3b; $^4J= 1.8$ Hz, $^2J= 15.0$ Hz); 2.20 (dd, 2H, H-5b; $^4J= 1.8$ Hz, $^2J= 15.0$ Hz); 1.16 (s, 6H, C-4 Me a); 1.15 (s, 6H, C-4 Me b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

207.4 (C-2); 131.5 (C-3''); 128.3 (C-2''); 127.5 (C-4''); 122.7 (C-1''); 91.1 (C-1'); 85.1 (C-2'); 51.3 (C-3); 49.9 (C-6); 49.1 (C-1); 43.8 (C-5); 35.5 (C-4); 31.3 (C-4 Me a); 24.6 (C-4 Me b).

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

438 (M^+ , 3%); 224 (85%); 209 (20%); 181 (18%); **168** (100%); 140 (36%); 126 (5%); 157 (9%); 113 (4%); 82 (3%); 55 (3%).

Kristallstrukturanalyse von 50

Farblose Kristalle ($0.46 \times 0.43 \times 0.12$ mm) aus Hexan, $C_{32}H_{32}O_2$, 448.58; orthorhombisch, Raumgruppe P212121; $Z=4$, $a=9.2850$ (7) Å, $b=12.1346$ (9) Å, $c=23.2648$ (16) Å, $\beta=90^\circ$; $V=2621.2$ (3) Å³, $D_x=1.137$ g/m⁻³

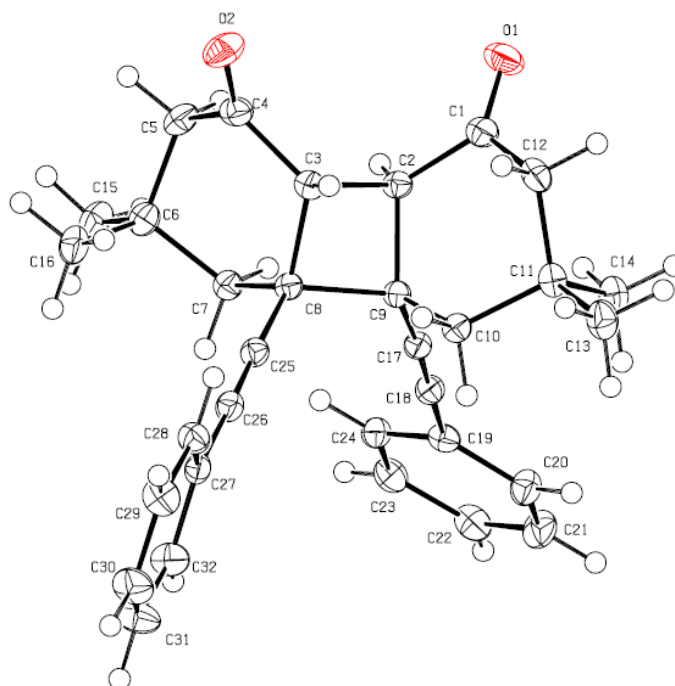


Abbildung 82: ORTEP-Diagramm der Verbindung **50**

Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)cyclohept-2-en-1-on (3c)

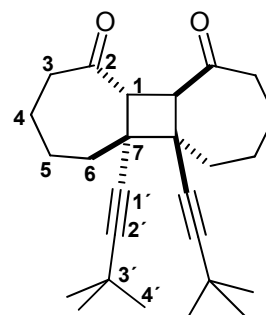
Ansatz:	10 mg (0.053 mmol) 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)cyclohept-2-en-1-on in 0.1 mL Benzol
Konzentration der Lsg:	0.5 mol/L
Bestrahlungsdauer:	6 h
Ausbeute:	$m_{\text{(Roh)}} = 10 \text{ mg}$
Umsatz:	100%

Reinigung und Isolierung:

Die Bestrahlung liefert bei 100% Umsatz selektiv das Produkt **75**. Eine Reinigung war daher nicht nötig.

1 α ,2 β ,8 α ,9 β -8,9-Bis-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)tricyclo[7.5.0.0^{2,8}]tetradecane-3,14-dion (**75**)

Produkt:	farblose Kristalle
Molmasse:	380 g/mol
Summenformel:	C ₂₆ H ₃₆ O ₂
Schmelzpunkt:	55-57° C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

3.58 (s, 2H, H-1); 2.53-2.33 (m, 4H, H-3); 2.06-1.99 (m, 2H, H-6a); 1.99-1.96 (m, 2H, H-5a); 1.89-1.83 (m, 4H, H-5b/H-4a); 1.81-1.78 (m, 2H, H-4b); 1.78-1.73 (m, 2H, H-6b); 1.21 (s, 18H, H-4'/C-3' Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

209.4 (C-2); 98.0 (C-2'); 76.5 (C-1'); 53.6 (C-1); 46.7 (C-7); 42.6 (C-3); 36.5 (C-6); 31.4 (C-4'/C-3' Me); 27.5 (C-3'); 26.2 (C-5); 23.1 (C-4).

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

380 (M⁺, 100%); 323 (16%); 295 (10%); 191 (21%); 147 (25%); 105 (18%); 91 (24%); 57 (90%).^[92]

Röntgenkristallanalyse von 75

Farblose Kristalle (0.50 × 0.29 × 0.10 mm)
 aus Hexan, C₂₆H₃₆O₂, Mf=380.55, monoklin,
 Raumgruppe P2(1)/n; Z=4, a=11.078 (4) Å,
 b=11.586 (4) Å, c=17.747 (7) Å, β=93.055
 (5)°; V=22.74.8 (15) Å³, Dx=1.111 g/cm⁻³.
 CCDC-734159^[85]

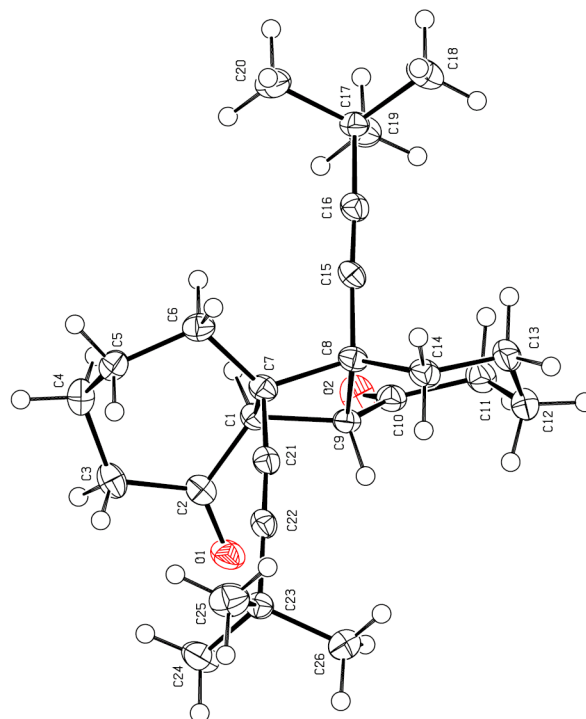


Abbildung 83: ORTEP-Diagramm der Verbindung **75**

7.3.5 Bestrahlungen der 3-alkinylsubstituierten Cycloalk-2-ene in Gegenwart von Alkenpartnern

Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (3a) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (4)

Ansatz: 250 mg 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (1.23 mmol) in Gegenwart von 2.00 g (24.5 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien in 12.3 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 10 h

Ausbeute: m_(Roh)= 431 mg

Umsatz: 100%

Produktverteilung (NMR): 100 (45):50(46):3(47)

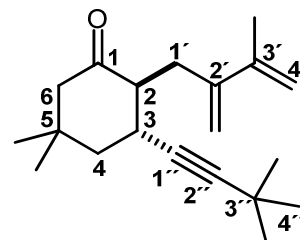
Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Pentan:Ethylacetat 2:1

Fraktion 1: R_f : 0.64

trans-3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethyl-2-(3-methyl-2-methylenbut-3-enyl)cyclohexanon (**46**)

Produkt: gelbes Öl
Molmasse: 286 g/mol
Summenformel: $C_{20}H_{30}O$
Ausbeute: 3 mg (0.02 mmol, 8%)



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

5.10 (s, 1H, H-2' Methylene a); 5.07 (s, 1H, C-4' a); 5.01 (s, 1H, C-2' Methylene b); 4.98 (s, 1H, C-4' b); 3.05 (ddd, 1H, H-3, $^3J = 5.0$ Hz, $^3J = 5.0$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz); 2.80 (dd, 1H, H-1' a, $^3J = 6.9$ Hz, $^2J = 14.1$ Hz); 2.68 (d, 1H, H-1' b, $^3J = 7.5$ Hz, $^2J = 14.1$ Hz); 2.59 (m, 1H, H-2); 2.36 (d, 1H, H-6a, $^2J = 13.6$ Hz); 2.14 (d, 1H, H-6b, $^2J = 13.6$ Hz); 1.90 (s, 3H, C-3' Me); 1.85 (m, 1H, H-4a); 1.70 (d, 1H, H-4b, $^2J = 13.8$ Hz); 1.13 (s, 3H, C-5 Me a); 1.08 (s, 9H, H-4''/C-3'' Me); 0.96 (s, 3H, C-5 Me b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ /ppm)=

212.8 (C-1); 145.1 (C-3'); 142.4 (C-2'); 114.0 (C-2' Methylene); 113.0 (C-4'); 93.2 (C-2''); 78.2 (C-1''); 52.2 (C-6); 51.0 (C-2); 41.3 (C-4); 36.0 (C-5); 31.5 (C-3); 31.2 (C-1'); 31.0 (C-4''/C-3'' Me); 30.2 (C-5 Me a); 29.5 (C-5 Me b); 27.4 (C-3''); 21.5 (C-3' Me).

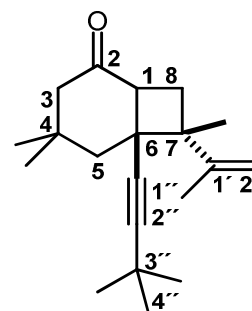
GC/EI-MS (70eV) [m/z]=

286 (M^+ , 20%); 271 (17%); 253 (14%); 229 (16%); 205 (25%); 205 (30%); 187 (20%); 173 (16%); 147 (53%); 119 (25%); 105 (32%); 91 (45%); 57 (55%); **41** (100%).

Fraktion 2: R_f : 0.43

1\alpha,6\alpha,7\beta-4,4,7-Trimethyl-6-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-7-(1-methylethenyl)bicyclo[4.2.0]-octan-2-on (**45**)

Produkt: farblose Kristalle
Schmelzpunkt : 65 °C
Molmasse: 286 g/mol
Summenformel: $C_{20}H_{30}O$
Ausbeute: 80 mg (0.28 mmol, 28 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

4.83 (bs, 1H, H-2'a.); 4.59 (s, 1H, H-2'b); 2.95 (dd, 1H, H-1, ³J= 9.5 Hz, ³J= 9.8 Hz); 2.30 (d, 1H, H-3a, ²J= 14.8 Hz); 2.21 (dd, 1H, H-8a, ³J= 9.8 Hz, ²J= 10.8 Hz); 2.06 (dd, 1H, H-3b; ⁴J= 1.3 Hz, ²J= 14.8 Hz); 1.91 (d, 1H, H-5a, ²J= 12.8 Hz); 1.89 (dd, 1H, H-8b, ³J= 9.5 Hz, ²J= 10.8 Hz); 1.63 (dd, 1H, H-5b, ³J= 1.5 Hz, ²J= 12.8 Hz); 1.67 (s, C-1' Me); 1.35 (s, 3H, C-7 Me); 1.17 (s, 9H, C-3'' Me /C-4''); 1.03 (s, 3H, C-4 Me a); 1.02 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

210.8 (C-2); 150.3 (C-1'); 109.6 (C-2'); 92.4 (C-2''); 82.6 (C-1''); 51.4 (C-3); 48.5 (C-7); 45.2 (C-1); 42.6 (C-6); 41.9 (C-5); 35.3 (C-4); 32.7 (C-8); 31.7 (C-4''/C-3'' Me); 31.1 (C-4 Me a); 27.9 (C-3'); 26.3 (C-4 Me b); 23.7 (C-1' Me); 18.7 (C-7 Me).

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

286 (M⁺, 9%); 271 (11%); 253 (7%); 229 (13%); 216 (18%); **205** (100%); 189 (33%); 173 (1%); 148 (25%); 120 (7%); 105 (11%); 82 (20%); 82 (3%); 55 (3%); 41 (9%).

Kristallstrukturanalyse von **45**

Farblose Kristalle (0.36 × 0.17 × 0.05 mm) aus Hexan, C₂₀H₃₀O, M=286.44, monoklin, Raumgruppe P2(1)/c; Z=4, a=15.942 (3) Å, b=9.1199 (1) Å, c=12.1515 (19) Å, β=90.944 (3)°; V=1766.5 (5) Å³, D_x=1.077 g/cm³.

CCDC-764276^[92]

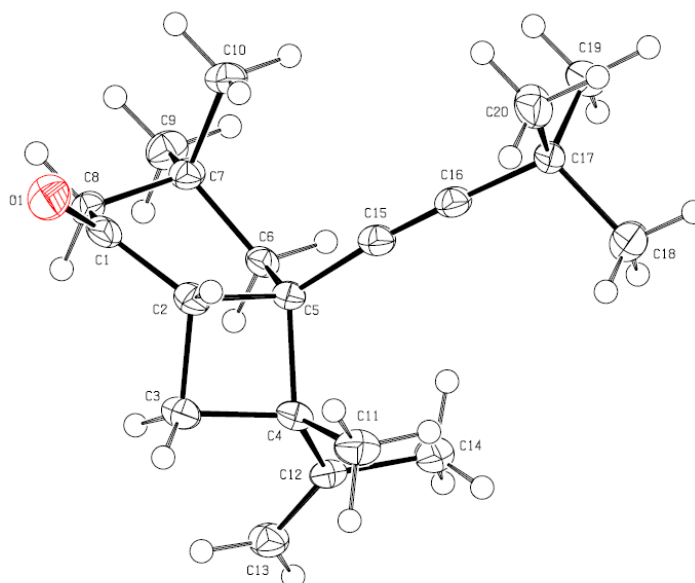


Abbildung 84: ORTEP-Diagramm der Verbindung **45**

Die Isolierung der Verbindung **47** erfolgte durch säulenchromatographische Reinigung einer Probe niedrigen photochemischen Umsatzes.

Ansatz: 10 mg (0.049 mmol) des Photoeduktes
in 2 mL Benzol in Gegenwart von
80 mg 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien

Bestrahlungsdauer: 90 min

Isolierung: präparatives DC

R_f (DCM): 0.37

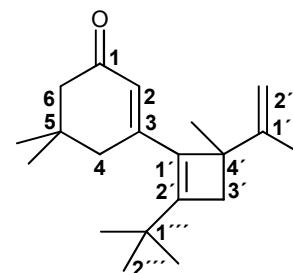
3-(2-*tert*-Butyl-4-methyl-4-(prop-1-en-2-yl)cyclobut-1-enyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon
(47)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 286 g/mol

Summenformel: C₂₀H₃₀O

Ausbeute: 16 mg (0.06 mmol, 34%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

5.90 (s, 1H, H-2); 4.82 (s, 1H, H-2''a); 4.80 (s, 1H, H-2'' b); 2.41 (d, 1H, H-3'a, ²J= 14.5 Hz); 2.27 (s, 2H, H-4); 2.22 (s, 2H, H-6); 2.14 (d, 1H, H-3'b, ²J= 14.5 Hz); 1.71 (3H, C-1'' Me); 1.38 (s, 3H, C-4' Me); 1.12 (s, 9H, C-1''' Me / H-2'''); 1.03 (s, 6H, C-5 Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

199.9 (C-1); 155.3 (C-2'); 149.4 (C-1''); 142.5 (C-1'); 142.2 (C-3); 126.3 (C-2); 110.2 (C-2''); 50.9 (C-6); 47.5 (C-4'); 42.5 (C-4); 40.1 (C-3'); 33.5 (C-1'''); 33.4 (C-5); 29.4 (C-2'''/C-1''' Me); 28.1 (C-5 Me); 23.4 (C-4' Me); 18.4 (C-1'' Me).

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

286 (M⁺, 40%); 271 (42%); **229** (100%); 215 (40%); 187 (29%); 145 (43%); 105 (34%); 83 (49%); 57 (70%).

Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-(3-phenylethynyl)cyclohex-2-en-1-on (3b) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (4)

Ansatz: 150 mg 5,5-Dimethyl-(3-phenylethynyl)cyclohex-2-en-1-on
(0.669 mmol) in Gegenwart von 1.09 g (13.4 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien
in 6.7 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 10 h

Ausbeute: $m_{(Roh)} = 180$ mg

Umsatz: 100%

Produktverteilung (NMR): 10 (48):5(49):3(50)

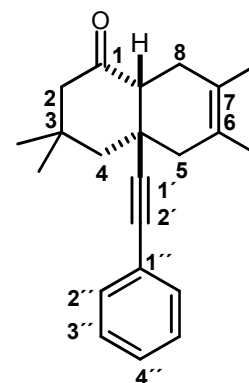
Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Pentan:Diethylether 2:1

Fraktion 1: R_f : 0.61

4 α ,8 α -3,3,6,7-Tetramethyl-4a-(phenylethynyl)-3,4,4a,5,8,8a-hexahydro-naphthalen-1(2H)-on (49)

Produkt: gelbes Öl
Molmasse: 306 g/mol
Summenformel: C₂₂H₂₆O
Ausbeute: 30 mg (0.10 mmol, 18 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

7.30-7.28 (m, 2H, H-2''); 7.24-7.22 (m, 3H, H-3''/H-4''); 2.42 (dd, 1H, H-8a, ³J= 1.2 Hz, ³J= 5.2 Hz); 2.30 (dd, 1H, H-8a, ³J= 1.0 Hz, ²J= 5.0 Hz); 2.27-2.25 (m, 2H, H-2b/H-8b); 2.20 (d, 1H, H-5a, ²J= 12.8 Hz), 2.18 (dd, 1H, H-2a, ⁴J= 2.0 Hz, ²J= 12.8 Hz); 2.04 (d, 1H, H-5b, ²J= 12.8 Hz), 2.01 (dd, 1H, H-4a, ⁴J= 2.0 Hz, ⁴J= 13.0 Hz); 1.69 (s, 3H, Me C-7); 1.64 (d, 1H, H-4b, ²J= 13.0 Hz); 1.62 (s, 3H, C-6 Me); 1.21 (s, 3H, C-3 Me a); 1.07 (s, 3H, C-3 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

209.7 (C-1); 131.7 (C-2''); 128.7 (C-3''); 124.1 (C-1''); 126.9 (C-4''); 123.0 (C-7); 122.7 (C-6); 91.3 (C-1'); 85.3 (C-2'); 54.3 (C-2); 52.3 (C-8a); 49.3 (C-4); 48.9 (C-4a); 48.5 (C-5); 35.7 (C-3); 33.1 (C-3 Me a); 28.7 (C-8); 27.0 (C-3 Me b); 18.7 (C-6 Me); 18.5 (C-7 Me).

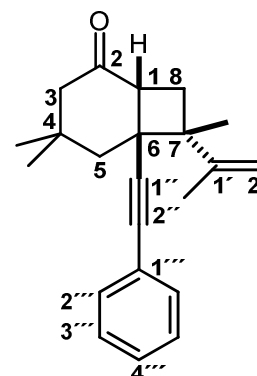
GC/EI-MS (70eV) [m/z]=

306 (M⁺, 51%); 291 (20%); 250 (7%); 236 (17%); 224 (57%); 209 (22%); **168** (100%); 140 (17%); 115 (20%); 91 (23%); 55 (13%).

Fraktion 2: R_f : 0.36

1 α ,6 α ,7 β -4,4,7-Trimethyl-6-(phenylethynyl)-7-(1-methylethenyl)bicyclo[4.2.0]octan-2-on (48)

Produkt: farblose Kristalle
Schmelzpunkt : 144 °C
Molmasse: 306 g/mol
Summenformel: C₂₂H₂₆O
Ausbeute: 45 mg (0.13 mmol, 22%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

7.36-7.34 (m, 2H, H-2''); 7.26-7.24 (m, 3H, H-3'''/H-4'''); 4.88 (bs, 1H, H-2'a); 4.64 (s, 1H, H-2'b); 3.11 (dd, 1H, H-1, ³J= 9.3 Hz, ³J=10.5 Hz); 2.35 (d, 1H, H-3, ²J= 14.8 Hz); 2.28 (dd, 1H, H-8a, ³J= 10.5 Hz, ²J= 11.1 Hz); 2.11 (dd, 1H, H-3b; ⁴J= 1.3 Hz, ²J= 14.8 Hz); 2.01 (d, 1H, H-5b, ²J= 14.0 Hz); 1.98 (dd, 1H, H-8b, ³J= 9.3 Hz, ²J= 11.0 Hz); 1.84 (dd, 1H, H-5b; ⁴J= 1.0 Hz, ²J= 14.0 Hz); 1.73 (s, 3H, C-1' Me); 1.47 (s, 3H, C-7 Me); 1.11 (s, 3H, C-4 Me a); 1.06 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

210.7 (C-2); 149.9 (C-1'); 131.1 (C-2''); 127.9 (C-3'''); 126.4 (C-4'''); 123.4 (C-1'''); 109.9 (C-2'); 91.1 (C-1''); 86.4 (C-2''); 51.2 (C-3); 49.4 (C-7); 44.8 (C-1); 43.7 (C-6); 41.8 (C-5); 35.1 (C-4); 32.7 (C-8); 31.1 (C-4 Me a); 26.2 (C-4 Me b); 23.5 (C-1' Me); 19.0 (C-7 Me).

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

306 (M⁺, 20%); 291 (10%); 250 (3%); 236 (8%); 224 (61%); 209 (17%); 181 (17%); **168** (100%); 139 (30%); 129 (7%); 117 (12%); 91 (10%); 82 (3%); 55 (3%).

Kristallstrukturanalyse von **48**

Farblose Kristalle (0.48 × 0.41 × 0.07 mm) aus Dichlormethan, C₂₂H₂₆O, *M_r*=306.43, trigonal, Raumgruppe P32; *Z*=3, *a*=*b*=9.6842 (10) Å, *c*=16.744 (2) Å, γ=120°; *V*=1359.9 (3) Å³, *D_x*=1.122 g/cm⁻³. CCDC-764277.^[92]

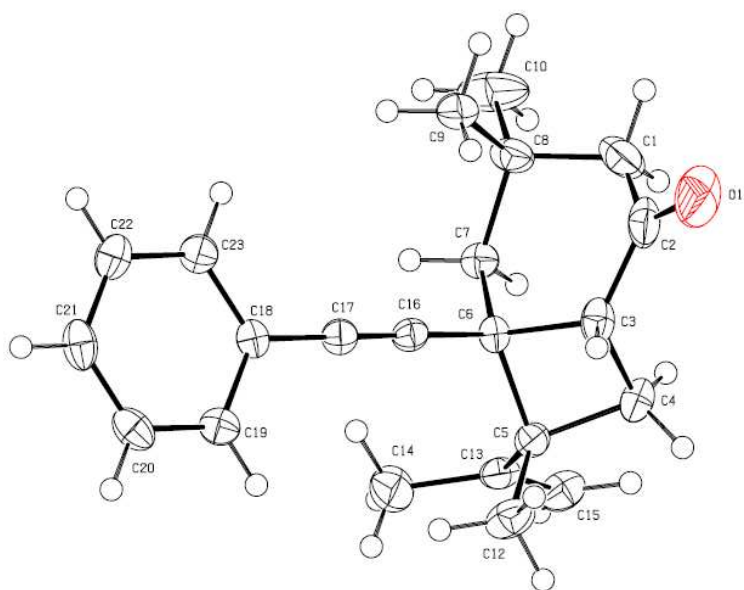


Abbildung 85: ORTEP-Diagramm der Verbindung **48**

Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)cyclohept-en-1-on (3c) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (4)

Ansatz: 200 mg 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)cyclohept-en-1-on (1.05 mmol) in Gegenwart von 1.73 g (21.1 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien in 10.5 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 17 h

Ausbeute: $m_{\text{(Roh)}} = 254$ mg

Umsatz: 100%

Produktverteilung (NMR): 1(51):2(52):2(53a):2(53b)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Dichlormethan

Fraktion 1: R_f : 0.54

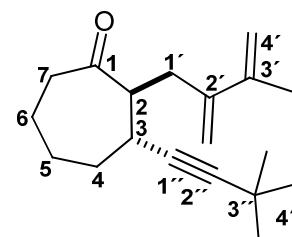
trans-3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2-(3-methyl-2-methylenbut-3-enyl)cycloheptan-1-on (51)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 272 g/mol

Summenformel: $C_{19}H_{28}O$

Ausbeute: 46 mg (0.17 mmol, 11 %)



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

5.17 (s, 1H, H-2' Methylene a); 5.06 (s, 1H, H-4'a); 5.01 (s, 1H, H-2' Methylene b); 4.97 (s, 1H, H-4'b); 2.94 (ddd, 1H, H-1'a, $^2J = 14.5$ Hz, $^3J = 3.5$ Hz, $^5J = 1.0$ Hz); 2.85 (ddd, 1H, H-3, $^3J = 6.0$ Hz, $^3J = 3.0$ Hz, $^3J = 3.0$ Hz); 2.74 (dd, 1H, H-2, $^3J = 10.1$ Hz, $^3J = 3.0$ Hz, $^3J = 3.0$ Hz); 2.58-2.54 (m, 2H, H-7); 2.32 (dd, 1H, H-1'b, $^2J = 14.5$ Hz, $^3J = 10.2$ Hz); 2.10-2.02 (m, 2H, H-4); 1.89 (s, 3H, C-3' Me); 1.84-1.73 (m, 2H, H-6); 1.55-1.47 (m, 2H, H-5); 1.19 (s, 9H, C-4''/C-3'' Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

212.8 (C-1); 145.8 (C-2'); 142.3 (C-3'); 114,7 (C-2' Methylene); 113.0 (C-4'); 94.0 (C-2''); 77.4 (C-1''); 54.4 (C-2); 43.8 (C-7); 35.3 (C-5); 34.8 (C-4); 32.0 (C-4''/C-3'' Me); 30.5 (C-3); 27.4 (C-3''); 26.1 (C-5); 25.4 (C-6); 21.3 (C-3' Me).

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

272 (M^+ , 6%); 257 (3%); 215 (20%); 191 (40%); **178** (100%); 147 (57%); 147 (41%); 82 (37%); 67 (29%); 43 (57%).

Fraktion 2: R_f : 0.49

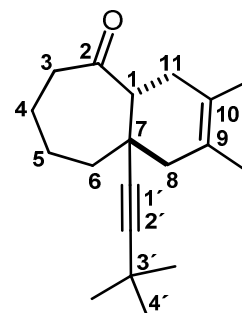
trans-9,10-Dimethyl-7-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)bicyclo[5.4.0]undec-9-en-2-on (**52**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 272 g/mol

Summenformel: $C_{19}H_{28}O$

Ausbeute: 70 mg (0.26 mmol, 25%)



1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ /ppm)=

3.12 (ddd, 1H, H-7a, $^2J= 12.0$ Hz, $^3J= 12.0$ Hz, $^4J= 2.8$ Hz); 2.38-2.34 (m, 1H, H-7b); 2.34-2.32 (m, 1H, H-4a); 2.27 (dd, 1H, H-5, $^3J= 12.0$ Hz, $^3J= 0.5$ Hz); 2.10-2.05 (m, 2H, H-9); 2.05-2.02 (m, 2H, H-1a/H-4b); 1.95 (d, 1H, H-1b, $^2J= 15.4$ Hz), 1.86-1.83 (m, 2H, H-10a); 1.81-1.75 (m, 2H, H-8); 1.68 (s, 3H, C-3 Me); 1.58 (s, 3H, C-2 Me); 1.39-1.33 (m, 1H, H-10b).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ /ppm)=

215.5 (C-5); 124.4 (C-3); 123.3 (C-2); 93.8 (C-2'); 80.1 (C-1'); 57.0 (C-4a); 48.6 (C-9a); 47.7 (C-1); 42.3 (C-6); 34.5 (C-4); 34.3 (C-9); 31.4 (C-3'); 27.5 (C-4'/C-3'' Me); 25.0 (C-7); 24.5 (C-8); 18.1 (C-2 Me); 17.7 (C-3 Me).

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

272 (94%); 257 (28%); 239 (2%); **215** (100%); 187 (51%), 173 (34%); 119 (31%); 91 (26%); 57 (29%); 43 (34%).

Fraktion 3: R_f : 0.32

Gemisch der Cyclobutane (5:4)

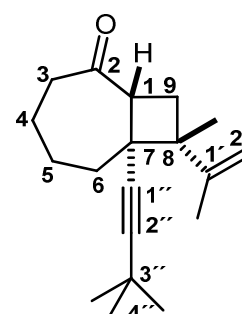
1 α ,7 β 8 β -7-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-8-methyl-8-(prop-1-en-2-yl)bicyclo[5.2.0]nonan-2-on (**53a**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 272 g/mol

Summenformel: $C_{19}H_{28}O$

Ausbeute: 143 mg der Mischfraktion (0.526 mmol, 50%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

4.73 (s, 1H, H-2'a); 4.61 (s, 1H, H-2'b); 3.25 (dd, 1H, H-1, ³J= 10.4 Hz, ³J= 7.3 Hz); 2.51 (dd, 1H, H-9a, ³J= 10.4 Hz, ²J= 10.4 Hz); 2.45 (ddd, 1H, H-3a, ²J= 12.0 Hz, ³J= 12.0 Hz, ³J= 2.8 Hz); 1.90-1.88 (m 1H, H-3b); 1.81-1.75 (m, 4H, H-4a/H-5a/H-6); 1.72-1.69 (m, 2H, H-4b/H-5b); 1.66 (s, 3H, C-1' Me); 1.63 (dd, 1H, H-9b, ²J= 10.4 Hz, ³J= 7.3 Hz); 1.26 (s, 3H, C-8 Me); 1.20 (s, 9H, C-4'''/C-3'' Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

212.1 (C-2); 151.3 (C-1'); 108.8 (C-2'); 91.9 (C-2''); 79.0 (C-1''); 50.4 (C-1); 47.9 (C-8); 46.7 (C-7); 43.3 (C-3); 36.7 (C-6); 30.5 (C-9); 30.4 (C-3'); 27.4 (C-4''/C-3'' Me); 26.5 (C-5); 24.5 (C-4), 21.1 (C-8 Me); 18.4 (C-1' Me).

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

272 (M⁺, 14%); 257 (20%); 323 (16%); 229 (18%); 215 (35%), 187 (21%); 147 (60%); 119 (44%); 91 (72%); 55 (74%), **41** (100%).

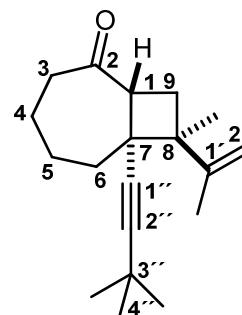
1α,7β,8α-7-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-8-methyl-8-(prop-1-en-2-yl)bicyclo-[5.2.0]nonan-2-on
(**53b**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 272 g/mol

Summenformel: C₁₉H₂₈O

Ausbeute: 143 mg der Mischfraktion (0.526 mmol, 50 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

5.02 (s, 1H, H-2'a); 4.96 (s, 1H, H-2'b); 3.28 (dd, 1H, H-1, ³J= 10.8 Hz, ³J= 7.5 Hz); 2.28 (dd, 1H, H-3a, ³J= 12.0 Hz, ²J= 12.1 Hz, ³J= 2.8 Hz); 2.11 (dd, 1H, H-9a, ²J= 12.5 Hz, ³J= 10.9 Hz); 2.11 (dd, 1H, H-9b, ²J= 12.5 Hz, ³J= 10.9 Hz); 1.81-1.75 (m, 5H, 4H, H-4a/H-5a/H-6, H-3b); 1.74 (s, 3H, C-1' Me); 1.72-1.59 (m, 2H, H-4b/H-5b); 1.27 (s, 3H, C-8 Me); 1.21 (s, 9H, C-4'''/C-3'' Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

212.1 (C-2); 147.1 (C-1'); 110.7 (C-2'); 98.6 (C-2''); 80.1 (C-1''); 50.9 (C-1); 47.5 (C-8); 47.7 (C-7); 43.2 (C-3); 36.5 (C-6); 31.4 (C-3'); 29.1 (C-9); 27.7 (C-4''/C-3'' Me); 26.7 (C-5); 24.3 (C-8 Me); 23.9 (C-4), 21.8 (C-1' Me).

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

272 (M⁺, 12%); 257 (21%); 323 (16%); 229 (20%); 215 (34%); 187 (21%); 147 (60%); 119 (44%); 91 (72%); 55 (74%), **41** (100%).

Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(phenylethynyl)cyclohex-2-enon (3b) in Gegenwart von 1,1-Dimethoxyethen (11)

Ansatz: 200 mg 5,5-Dimethyl-3-(phenylethynyl)cyclohex-2-enon (0.893 mmol) in Gegenwart von 1.57 g (178.4 mmol) 1,1-Dimethoxyethen in 8.9 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 13 h

Ausbeute: $m_{\text{(Roh)}} = 217$ mg

Umsatz: 100%

Produktverteilung (NMR): 8(**54**):100(**55**):3 (**50**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Dichlormethan:Diethylether:Toluol 8:1:1

Das Rohgemisch wurde 4 Stunden über einer 1% Lösung aus Triethylamin in Dichlormethan gerührt um eine quantitative Isomerisierung der Verbindung **54** in Verbindung **56** zu erzielen.

Fraktion 1: R_f : 0.38

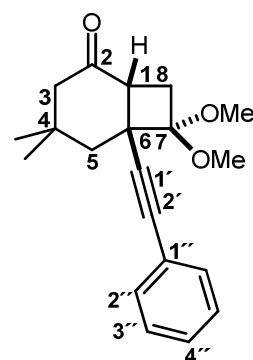
1 α ,6 α ,7,7-Dimethoxy-4,4-dimethyl-6-(phenylethynyl)bicyclo[4.2.0]octan-2-on (**55**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 312 g/mol

Summenformel: C₂₀H₂₄O₃

Ausbeute: 11 mg (0.025 mmol, 4 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

7.39-7.36 (m, 2H, H-2''); 7.28-7.27 (m, 3H, H3''/H-4''); 3.34 (s, 3H, C-7 -OMe a); 3.28 (s, 3H, C-7 -OMe b); 2.84 (dd, 1H, H-1, ³J= 9.7 Hz, ³J= 9.5 Hz); 2.53 (dd, 1H, H-8a, ³J= 9.8 Hz, ²J= 2.1 Hz); 2.33 (d, 1H, H-3a, ²J= 14.8 Hz); 2.32 (d, 1H, H-5a, ²J= 15.0 Hz); 2.21 (dd, 1H, H-8b, ³J= 9.5 Hz, ²J= 2.3 Hz); 2.16 (dd, 1H, H-3b, ²J= 15.1 Hz, ⁴J= 1.0 Hz); 1.93 (dd, 1H, H-5b, ²J= 14.9 Hz, ³J= 1.0 Hz); 1.16 (s, 3H, C-4 Me a); 1.11 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

210.8 (C-2); 131.3 (C-2''/C-6''); 127.6 (C-3''/C-4''/C-5''); 123.4 (C-1''); 101.4 (C-7); 91.9 (C-1'); 84.1 (C-1'); 50.9 (C-3); 49.6 (C -OMe); 47.9 (C-6); 42.8 (C-1); 40.3 (C-5); 35.2 (C-4); 32.6 (C-8); 31.1 (C-4 Me a); 26.9 (C- 4 Me b).

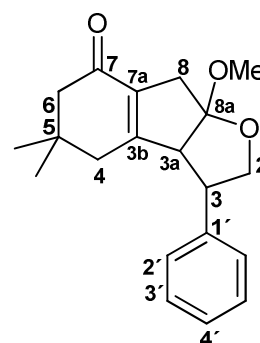
GC/EI-MS (70eV) [m/z]=

312 (M⁺, 8%); 201 (3%); 168 (2%); 139 (1%); **88** (100%); 58 (19%); 43 (17%).

Fraktion 2: R_f: 0.26

8a-Methoxy-5,5-dimethyl-3-phenyl-3,3a,5,6,8,8a-hexahydro-2H-indeno[2,1-b]furan-7(4H)-on (**56**)

Produkt: gelbes Öl
Molmasse: 312 g/mol
Summenformel: C₂₀H₂₄O₃
Ausbeute: 130 mg (0.42 mmol, 47 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

7.37-7.45 (m, 2H, H-2'); 7.29-7.27 (m, 1H, H-4'); 7.22-7.20 (m, 2H, H-3'); 4.25 (dd, 1H, H-2a, ²J= 8.5 Hz, ³J= 9.0 Hz); 3.89 (dd, 1H, H-2b, ²J= 8.5 Hz, ³J= 1.3 Hz); 3.40 (s, 3H, -OMe 8a); 3.36 (d, 1H, H-3a, ³J= 6.5 Hz); 3.14 (ddd, 1H, H-3, ³J= 9.0 Hz, ³J= 6.5, ³J= 1.3 Hz); 2.88-2.75 (m, 2H, H-8); 2.55 (d, 2H, H-6, ⁴J= 3.5 Hz); 2.21-2.03 (m, 2H, H-4); 1.07 (s, 3H, C-5 Me a); 1.02 (s, 3H, C-5 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

197.6 (C-7); 160.1 (C-3b); 140.4 (C-1'); 132.9 (C-7a); 127.8 (C-3'); 128.3 (C-2'); 126.9 (C-4'); 117.5 (C-8a); 74.8 (C-2); 67.8 (C-3a); 51.4 (C-6); 50.2 (C-3); 50.0 (-OMe 8a); 38.9 (C-4); 36.7 (C-8); 33.5 (C-5); 28.5 (C-5 Me).

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

312 (M⁺, 63%); 280 (24%); 252 (10%); 221 (4%); 196 (17%); 152 (3%); **104** (100%); 91 (50%); 40 (18%).

Bestrahlung von 3-(Phenylethynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (3b) in Gegenwart von Chloracrylonitril (9)

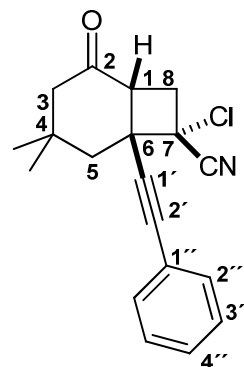
Ansatz:	200 mg des 3-(Phenylethynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (0.893 mmol) in Gegenwart von 1.55 g (17.9 mmol) Chloracrylonitril in 8.9 mL Benzol
Bestrahlungsdauer:	13 h
Ausbeute:	$m_{\text{(Roh)}} = 301 \text{ mg}$
Umsatz:	100%
Produktverteilung (NMR):	3(57a):1(57b)
Reinigung und Isolierung:	säulenchromatographisch
Laufmittel:	Dichlormethan:Toluol 9:1

Fraktion 3: R_f : 0.47

Gemisch der beiden Cyclobutane (1:0.4)

1 α ,6 α ,7 β , -7-Chloro-4,4-dimethyl-2-oxo-6-(phenylethynyl)bicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril
(57a)

Produkt :	gelbes Öl
Molmasse:	311 g/mol
Summenformel:	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClNO}$
Ausbeute:	140 mg des 1:0.4 Gemisches (0.450 mmol, 17 %)



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

7.52-7.50 (m, 2H, H-2''); 7.37-7.32 (m, 2H, H-3''); 7.24 (dd, 1H, H-4'', $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, $^3J = 9.6 \text{ Hz}$); 3.30 (dd, 1H, H-1, $^3J = 10.0 \text{ Hz}$, $^3J = 10.0 \text{ Hz}$); 3.11 (dd, 1H, H-8a, $^3J = 10.0 \text{ Hz}$, $^2J = 12.3 \text{ Hz}$); 2.71 (dd, 1H, H-8b, $^3J = 10.0 \text{ Hz}$, $^2J = 12.3 \text{ Hz}$); 2.28-2.24 (m, 2H, H-3); 2.26 (d, 1H, H-5a, $^2J = 14.8 \text{ Hz}$); 2.04 (d, 1H, H-5b, $^2J = 15.0 \text{ Hz}$); 1.21 (s, 3H, C-4 Me a); 1.19 (s, 3H, C-4 Me b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

207.9 (C-2); 131.0 (C-2''); 128.3 (C-3''/4''); 122.1 (C-1''); 117.4 (-CN); 88.6 (C-1'); 88.3 (C-2'); 54.8 (C-7); 37.2 (C-8); 50.0 (C-3); 45.5 (C-1); 40.9 (C-5); 33.5 (C-4); 31.1 (C-4 Me b); 26.5 (C-4 Me a).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

7.45-7.43 (m, 2H, H-2''); 7.00-6.95 (m, 3H, H-3''/4''); 3.06 (dd, 1H, H-1, ³J= 9.8 Hz, ³J= 9.8 Hz); 2.25 (dd, 1H, H-8a, ³J= 9.8 Hz, ²J= 13.0 Hz); 1.98 (dd, 1H, H-8b, ²J= 13.0 Hz, ³J= 9.8 Hz); 1.91 (m, 1H, H-3a); 1.77 (d, 1H, H-5a, ³J= 13.9 Hz); 1.70 (d, 1H, H-3b, ³J= 15.1 Hz); 1.65 (d, 1H, H-5b, ³J= 14.0 Hz); 0.94 (s, 3H, C-4 Me a); 0.64 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

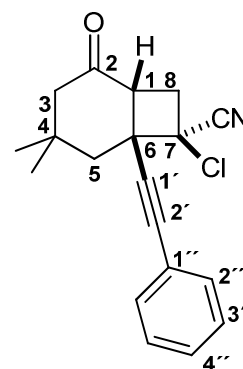
207.9 (C-2); 131.0 (C-2''); 128.7 (C-4''); 128.4 (C-3''); 122.3 (C-1''); 117.4 (-CN); 88.6 (C-1'); 88.3 (C-2'); 51.0 (C-3); 48.9 (C-6); 45.3 (C-1); 42.9 (C-5); 37.7 (C-8); 32.3 (C-4); 31.1 (C-4 Me b); 26.5 (C-4 Me a).

1α,6α,7α-7-Chloro-4,4-dimethyl-2-oxo-6-(phenylethynyl)bicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril
(57b)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 311 g/mol

Summenformel: C₁₉H₁₈ClNO



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

7.52-7.50 (m, 2H, H-2''); 7.37-7.32 (m, 2H, H-3''); 7.24-7.22 (m, 1H, H-4''); 3.52 (dd, 1H, H-1, ³J= 10.0 Hz, ³J=10.0 Hz); 3.06 (dd, 1H, H-8a, ³J= 10.0 Hz, ²J= 13.3 Hz); 2.77 (dd, 1H, H-8b, ³J= 10.0 Hz, ²J= 13.3 Hz); 2.36 (d, 2H, H-3a, ²J= 13.8 Hz); 2.35 (d, 1H, H-3b, ²J= 14.0 Hz); 2.32 (d, 1H, H-5a, ²J= 14.2 Hz); 2.30 (d, 1H, H-5b, ²J= 14.2 Hz); 1.21 (s, 3H, C-4 Me a); 1.19 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

211.8 (C-2); 131.9 (C-2''); 129.1 (C-3''/C-4''); 120.0 (C-1''); 116.7 (CN); 90.2 (C-2'); 88.1 (C-1'); 55.9 (C-7); 51.1 (C-3); 48.9 (C-6); 46.1 (C-1); 43.7 (C-5); 38.3 (C-8); 32.4 (C-4); 31.8 (C-4 Me b); 27.7 (C-4 Me a).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

7.31-7.29 (m, 2H, H-2''); 7.00-6.95 (m, 3H, H-3''/4''); 3.29 (dd, 1H, H-1, ³J= 9.8 Hz, ³J= 9.8 Hz); 2.30 (dd, 1H, H-8a, ³J= 9.8 Hz, ²J= 13.6 Hz); 2.01 (dd, 1H, H-8b, ³J= 9.8 Hz, ²J= 13.6 Hz); 1.96 (d, 1H, H-5b, ²J= 5.6 Hz); 1.96 (d, 1H, H-3a, ²J=15.1 Hz); 1.91 (d, 1H, H-5a, ²J= 15.6 Hz); 1.75 (d, 1H, H-3b, ³J= 15.1 Hz); 0.91 (s, 3H, C-4 Me a); 0.62 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

205.0 (C-2); 131.5 (C-2'); 128.3 (C-3'/4'); 122.3 (C-1'); 116.1 (CN); 88.6 (C-1); 88.3 (C-2); 50.5 (C-3); 48.8 (C-6); 46.1 (C-1); 43.4 (C-5); 37.7 (C-8); 33.5 (C-4); 31.1 (C-4 Me a); 26.9 (C-4 Me b).

Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (3a) in Gegenwart von Chloracrylonitril (9)

Ansatz: 50 mg des 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (0.24 mmol) in Gegenwart von 426 g (4.89 mmol) Chloracrylonitril in 2.5 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 12 h

Ausbeute: m_(Roh)= 68.3 mg

Umsatz: 100%

Produktverteilung (NMR): 3(58a):1(58b):1(58c)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Petrolether:Diethylether 1:1

Fraktion 1: R_f: 0.42

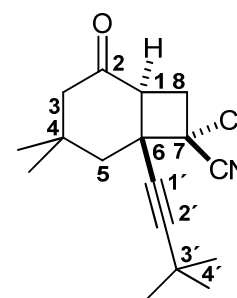
1 α ,6 β ,7 α -7-Chloro-6-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-4,4-dimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (58a)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 291 g/mol

Summenformel: C₁₇H₂₂ClNO

Ausbeute: 27 mg (0.093 mmol; 39%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

3.04 (dd, 1H, H-1, ³J= 6.8 Hz, ³J= 0.8 Hz); 2.92 (dd, 1H, H-8a, ²J= 10.8 Hz, ³J= 10.8 Hz); 2.82 (dd, 1H; H-8b, ²J= 10.8 Hz, ³J= 6.8 Hz); 2.57 (d, 1H, H-3a, ²J= 17.6 Hz); 2.23 (d, 1H, H-3b, ²J= 17.6 Hz); 2.19 (d, 1H, H-5a, ²J= 13.1 Hz); 1.87 (dd, 1H, H-5b, ²J= 13.1 Hz); 1.26 (s, 3H, C-4 Me a); 2.23 (s, 3H, C-4 Me b); 1.22 (s, 9H, C-4'/C-3'Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

202.9 (C-2; 117.4 (-CN); 99.7 (C-2'); 74.6 (C-1'); 55.6 (C-7); 53.4 (C-3); 47.8 (C-6); 47.6 (C-1); 42.5 (C-5); 40.8 (C-8); 34.2 (C-4 Me a); 34.0 (C-4); 30.3 (C-3'); 27.5 (C-4'/C-3' Me); 27.6 (C-4 Me b).

Fraktion 2: R_f: 0.35

Gemisch der beiden Cyclobutane 1(**58b**):0.7(**58c**)

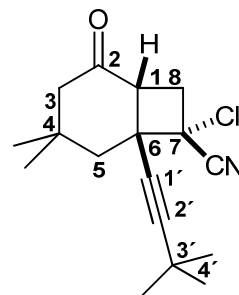
1α,6α,7β-7-Chloro-6-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-4,4-dimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (**58b**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 291 g/mol

Summenformel: C₁₇H₂₂ClNO

Ausbeute: 17 mg des 1:1 Gemisches (0.31 mmol, 12%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

3.13 (dd, 1H, H-1, ³J= 9.8 Hz, ³J= 9.8 Hz); 3.00 (dd, 1H, H-8a, ²J= 12.3 Hz, ³J= 9.8 Hz); 2.61 (dd, 1H, H-8b, ³J= 12.3 Hz, ³J= 9.8 Hz); 2.62 (d, 1H, H-5a, ²J= 12.8 Hz); 2.35 (m, 2H, H-3); 1.84 (d, 1-H, H-5b, ²J= 12.8 Hz); 1.21 (s, 9H, C-4'/C-3' Me); 1.14 (s, 3H, C-4 Me a); 1.12 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

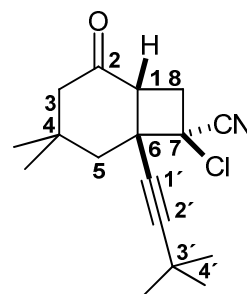
207.8 (C-2); 116.7 (CN); 97.2 (C-2'); 77.9 (C-1'); 50.7 (C-3); 45.2 (C-1); 44.1 (C-5); 38.2 (C-8); 33.4 (C-4); 31.9 (C-4 Me a); 30.5 (C-4'/C-3' Me); 27.1 (C-4 Me b).

1α,6α,7α-7-Chloro-6-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-4,4-dimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (**58c**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 291 g/mol

Summenformel: C₁₇H₂₂ClNO



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

3.34 (dd, 1H, H-1, ³J= 9.8 Hz, ³J= 10.0 Hz); 2.97 (dd, 1H, H-8a, ²J= 13.0 Hz, ³J= 10.0 Hz); 2.61 (dd, 1H, H-8b, ³J= 13.0 Hz, ³J= 10.0 Hz); 2.35-2.30 (m, 2H, H-3); 2.13 (d, 1H, H-5a, ²J=14.3 Hz); 1.87 (d, 1-H, H-5b, ²J=14.3 Hz); 1.23 (s, 9H, C-4'/C-3' Me); 1.15 (s, 3H, Me C-4a); 1.12 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

208.0 (C-2); 117.5 (CN); 97.5 (C-2'); 77.9 (C-1'); 57.3 (C-7); 50.9 (C-3); 49.5 (C-6); 46.6 (C-1); 41.3 (C-5); 38.2 (C-8); 33.3 (C-4); 31.9 (C-4 Me a); 30.4 (C-4'/C-3' Me); 28.6 (C-3'); 27.1 (C-4 Me a).

Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)cyclohept-2-enon (3c) in Gegenwart von Chloracrylonitril (9)

Ansatz: 100 mg des 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)cyclohept-2-enon (0.526 mmol) in Gegenwart von 916 mg (10.5 mmol) Chloracrylonitril in 5.2 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 15 h

Ausbeute: m_(Roh)= 126 mg

Umsatz: 100%

Produktverteilung (NMR): 2(**59a**):1(**59b**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Dichlormethan

Fraktion 1: R_f: 0.65

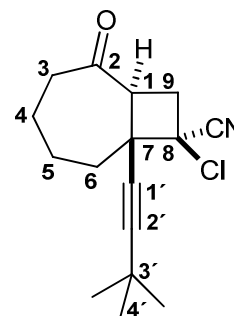
1α,7β,8β-8-Chloro-7-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-2-oxobicyclo[5.2.0]nonan-8-carbonitril (**59a**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 277 g/mol

Summenformel: C₁₆H₂₀ClNO

Ausbeute: 43 mg (0.15 mmol; 30%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

3.68 (dd, 1H, H-1, ³J= 7.1 Hz, ³J=10.6 Hz); 3.25 (dd, 1H, H-9a, ²J= 12.5 Hz, ³J= 10.6 Hz); 2.60-2.53 (m, 1H, H-3a); 2.46-2.40 (m, 1H, H-3b); 2.31 (dd, 1H; H-9b, ²J= 12.5 Hz, ³J=7.1 Hz); 2.12-2.05 (m, 2H, H-6a/H-5a); 1.95-1.83 (m, 3H, H-4a/H-5b/H-6b); 1.73-1.65 (m, 1H, H-4b); 1.29 (s, 9H, H-4'/C-3' Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

208.9 (C-2); 116.1 (-CN); 100.1 (C-2'); 74.9 (C-1'); 57.8 (C-8); 51.7 (C-7); 51.1 (C-1); 42.3 (C-3); 37.9 (C-9); 35.2 (C-6); 30.9 (C-4'/C-3' Me); 27.6 (C-3'); 26.2 (C-5); 22.8 (C-4).

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

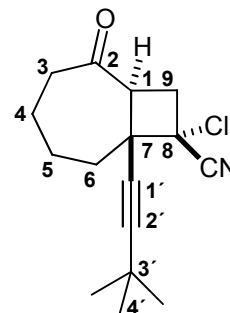
277 (M^+ , 3%); 242 (20%); 203 (21%); 175 (90%); **147** (100%); 119 (47%); 91 (56%), 55 (98%)

Fraktion 2: R_f : 0.60

1 α ,7 β ,8 α -8-Chloro-7-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-2-oxobicyclo[5.2.0]nonan-8-carbonitril (**59b**)

(Reinheit 80%)

Produkt : gelbes Öl
Molmasse: 277 g/mol
Summenformel: $C_{16}H_{20}ClNO$



1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ/ppm)=

3.43 (dd, 1H, H-1, $^3J= 7.1$ Hz, $^3J= 11.4$ Hz); 2.89 (dd, 1H, H-9a, $^2J= 11.4$ Hz, $^3J= 11.4$ Hz); 2.72 (dd, 1H; H-9b, $^2J= 11.4$ Hz, $^3J= 7.1$ Hz); 2.61-2.53 (m, 1H, H-3a); 2.45-2.43 (m, 1H, H-3b); 2.09-2.08 (m, 2H, H-6); 1.79-1.64 (m, 4H, H-4/H-5); 1.22 (s, 9H, H $4'$ /C-3' Me).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ/ppm)=

206.3 (C-2); 117.8 (-CN); 100.5 (C-2'); 73.2 (C-1'); 54.5 (C-8); 50.3 (C-7); 50.5 (C-1); 42.0 (C-3); 37.2 (C-9); 30.6 (C-4'/C-3' Me); 27.6 (C-3'); 26.2 (C-6); 22.9 (C-5); 19.4 (C-4).

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

277 (M^+ , 1%); 242 (44%); 203 (41%); 175 (70%); 147 (76%); 119 (35%); 91 (41%), **55** (100%).

7.3.6 Bestrahlungen der 2-alkinylsubstituierten Cyclohex-2-enone in Gegenwart von Alkenpartnern

Bestrahlung von 2-(Phenylethynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien

Ansatz: 10 mg 2-(Phenylethynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon
(0.045 mmol) in Gegenwart von
73 mg (0.89 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien
in 0.45 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 12 h

Umsatz: 0%

Produktverteilung (NMR): Es konnte keine photochemische Reaktion beobachtet werden. Bei längeren Bestrahlungszeiten erfolgte lediglich ein Zerfall des Edukts.

Bestrahlung von 2-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien

Ansatz: 300 mg 5,5-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (1.5 mmol) in Gegenwart von 2.41 g (30.1 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien in 14.7 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 53 h

Ausbeute: $m_{\text{(Roh)}} = 230 \text{ mg}$

Umsatz: 100%

Produktverteilung (NMR): 10(**61**):7(**60**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

1. Säulenchromatographische Reinigung

Laufmittel: Petrolether:Diethylether 8:2

Fraktion 1: R_f : 0.72

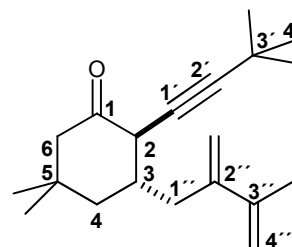
trans-2-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethyl-3-(3-methyl-2-methylenbut-3-enyl)cyclohexanon (**61**) (Reinheit 80%)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 286 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$

Ausbeute: 90 mg (0.31 mmol, 21%)



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

5.22 (s, 1H, H-4''a); 5.15 (s, 1H, H-2'' Methylene a); 5.00 (s, 1H, H-4'' b); 4.95 (s, 1H, H-2'' Methylene b); 3.25 (d, 1H, H-1''a, $^2J = 13.2 \text{ Hz}$); 2.95 (d, 1H, H-2, $^2J = 11.7 \text{ Hz}$); 2.04 (s, 2H, H-6); 1.99 (m, 1H, H-1''b); 1.97 (m, 1H, H-3); 1.91 (s, 3H, C-3'' Me); 1.62-1.60 (m, 2H, H-4); 1.26 (s, 9 H, H-4'/H-3' Me); 1.03 (s, 6H, C-5 Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

205.7 (C-1); 145.9 (C-3''); 142.0 (C-2''); 115.0 (C4''); 113.5 (C-2'' Methylene); 95.6 (C-2'); 85.1 (C-1'); 53.7 (C-6); 51.6 (C-2); 44.0 (C-4); 40.6 (C-1'); 39.6 (C-3); 33.1 (C-5); 30.6 (C-3' Me/C-4'); 28.5 (C-5 Me); 21.3 (C-3'' Me).

2. Säulenchromatographische Reinigung der Fraktion 2

Laufmittel: Petrolether

Fraktion 2: R_f : 0.40

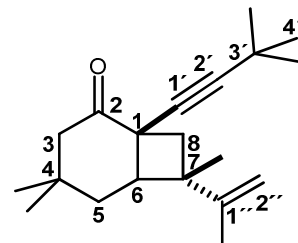
1 α ,6 α ,7 β -1-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-4,4,7-trimethyl-7-(prop-1-en-2-yl)bicyclo[4.2.0]octan-2-on (**60**) (Reinheit 65%)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 286 g/mol

Summenformel: C₂₀H₃₀O

Ausbeute: 120 mg (0.419 mmol, 28 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

4.61 (s, 1H, H-2''a); 4.49 (bs, 1H, H-2'' b); 3.02 (d, 1H, H-6, ³J= 13.8 Hz); 2.59 (d, 1H, H-8a, ²J= 10.3 Hz); 1.93 (d, 1H, H-8b, ²J= 10.8 Hz); 1.80 (d, 1H, H-5a; ³J= 13.1 Hz); 1.60 (s, 3H, C-1'' Me); 1.53 (s, 3H, C-7 Me); 1.15 (s, 3H, C-4 Me a); 1.15 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

209.1 (C-2); 154.2 (C-1''); 106.8 (C-2''); 96.8 (C-3'); 79.8 (C-1'); 51.4 (C-3); 48.0 (C-8); 40.0 (C-5); 32.9 (C-4 Me a); 32.8 (C-4); 30.6 (C-3' Me/C-4'); 28.3 (C-4 Me b); 27.7 (C-3'); 18.0 (C-1'' Me).

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

286 (M⁺, 7%); 271 (24%); 229 (90%); 204 (16%); 174 (92%); 136 (56%); **121** (100%); 91 (53%); 42 (89%).

Bei anschließender säulechromatographischer Reinigung erfolgte die Isomerisierung des Produktes (**61**) in das Produkt (**62**).

Laufmittel: Petrolether:Diethylether 9:1

R_f : 0.24

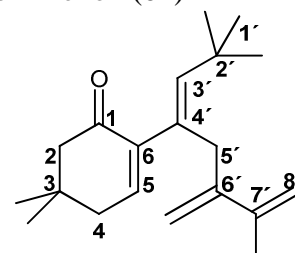
5,5-Dimethyl-2-(2,2,7-trimethyl-6-methyleneocta-3,7-dien-4-yl)cyclohex-2-enon (**62**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 286 g/mol

Summenformel: C₂₀H₃₀O

Ausbeute: 20 mg (0.07 mmol, 46%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

6.36 (d, 1H H-5, ³J= 4.0 Hz); 5.34 (s, 1H, H-3'); 5.17 (s, 1H, H-8'a); 5.09 (s, 1H, H-Methylen 6'a); 4.96 (s, 1H, H-8'b); 4.87 (s, 1H, H-Methylen 6'b); 3.10 (s, 2H, H-5'); 2.27 (s, 2H, H-2); 2.23 (m, 2H, H-4); 1.85 (s, 3H, C-7' Me); 1.15 (s, 6H, C-3 Me); 0.97 (s, 9H, C-1'/C-2' Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

198.5 (C-1); 145.6 (C-7'); 145.0 (C-5); 142.1 (C-6'); 139.9 (C-3'); 138.5 (C4'): 132.4 (C-6); 114.7 (C-6 Methylen); 113.7 (C-8'); 52.3 (C-2); 44.5 (C-5'); 40.3 (C-4); 33.9 (C-3); 31.2 (C-2'); 31.0 (C-1'/C-2' Me); 27.9 (C-5 Me); 21.3 (C-7' Me).

GC/EI-MS (70eV) [*m/z*]=

286 (M⁺, 94%); 271 (26%); 229 (90%); **204** (100%); 215 (21%); 173 (15%); 145 (13%); 105 (9%); 91 (53%); 42 (11%).

7.3.7 Bestrahlungen der 3-alkinylsubstituierten 2,5,5-Trialkylcyclohexenone in Gegenwart von Alkenpartnern

Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (3d) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (4)

Ansatz: 30 mg 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (0.13 mmol) in Gegenwart von 215 mg (2.63 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien in 1.3 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 3.5 h

Ausbeute: m_(Roh)= 45 mg

Umsatz: 89%

Produktverteilung (NMR): 100% (**63d**)

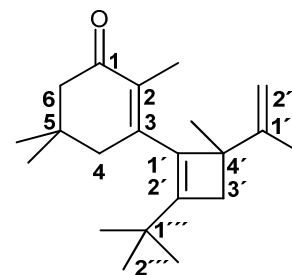
Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Dichlormethan:Toluol (90:1)

Fraktion 2: R_f : 0.48

3-(2-¹Butyl-4-methyl-4-(prop-1-en-2-yl)cyclobut-1-enyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enone
(63d)

Produkt: gelbes Öl
Molmasse: 300 g/mol
Summenformel: C₂₁H₃₂O
Ausbeute: 20 mg (0.067 mmol, 49 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

4.80 (s, 2H, H-2''); 2.55 (d, 1H, H-3'a, ²J= 13.1 Hz); 2.25 (s, 2H, H-6); 2.19 (s 2H, H-4); 2.07 (d, 1H, H-3'b, ²J= 13.1 Hz); 1.81 (s, 3H, C-2 Me); 1.78 (s, 3H, C-1'' Me); 1.36 (s, 3H, C-4' Me); 1.02 (s, 9H, H-2''/Me C-1''); 1.02 (s, 3H, C-5 Me b); 0.98 (s, 3H, C-5 Me a).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

199.9 (C-1); 151.0 (C-3); 149.4 (C-1'); 147.9 (C-1'); 141.4 (C-2'); 131.5 (C-2); 110.5 (C-2''); 51.5 (C-6); 50.0 (C-4'); 43.8 (C-4); 38.1 (C-3'); 33.5 (C-5); 33.1 (C-1''); 28.6 (C-5 Me a); 28.0 (C-5 Me b); 27.6 (C-1'' Me/C-2''); 24.3 (C-4 Me); 19.2 (C-1' Me); 13.8 (C-2 Me).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

4.89 (s, 1H, H-2''a); 4.83 (bs, 1H, H-2''b); 2.46 (d, 1H, H-3'a, ²J= 12.9 Hz); 2.15 (d, 2H, H-4, ⁴J= 2.0 Hz); 2.05 (s, 2H, H-6); 2.03 (t, 3H, Me C-2, ⁴J= 2.0 Hz); 1.93 (d, 1H, H-3'b, ²J= 12.9 Hz); 1.79 (s, 3H, Me C-1'); 1.30 (s, 3H, C-4 Me); 0.95 (s, 9H, H-2''/C-1' Me); 0.79 (s, 3H, Me b C-5); 0.69 (s, 3H, Me a C-5).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, δ/ppm)=

197.4 (C-1); 149.3 (C-3); 149.0 (C-1'); 147.3 (C-3'); 141.7 (C-2'); 131.5 (C-2); 110.9 (C-2''); 51.3 (C-6); 49.4 (C-1'); 43.6 (C-4); 38.2 (C-4'); 33.3 (C-5); 33.0 (C-1''); 29.0 (C-5 Me a); 27.6 (C-5 Me b); 27.5 (C-1' Me /C-2''); 20.3 (C-2 Me); 19.0 (C-1' Me).

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

300 (M⁺, 35%); 234 (32%); **218** (100%); 203 (79%); 175 (3%); 134 (23%); 119 (5%); 43 (8%).

Bestrahlung von 3-(Phenylethynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (3e) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (4)

Ansatz: 200 mg 3-(Phenylethynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon
(0.877 mmol) in Gegenwart von
1.38 g (16.8 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien
in 8.4 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 19 h

Ausbeute: $m_{\text{(Roh)}} = 211 \text{ mg}$

Umsatz: 70%

Produktverteilung (NMR): 100% (**63e**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Dichlormethan:Toluol 10:1

Fraktion 2: R_f : 0.40

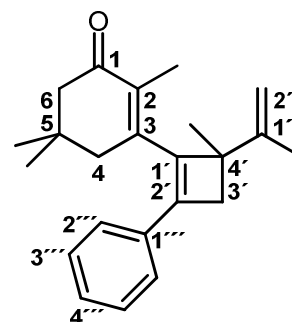
2,5,5-Trimethyl-3-(4-methyl-2-phenyl-4-(prop-1-en-2-yl)cyclobut-1-enyl)cyclohex-2-enon
(**63e**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 320 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}$

Ausbeute: 60 mg (0.19 mmol, 23%)



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

7.36-7.29 (m, 3H, H-3''/4''); 7.23-7.19 (m, 2H, H-2''); 4.85 (s, 1H, H-2''a); 4.83 (s, 1H, H-2''b); 2.89 (d, 1H, H-3'a, $^2J = 13.2 \text{ Hz}$); 2.49 (d, 1H, H-3'b, $^2J = 13.2 \text{ Hz}$); 2.38 (dd, 1H, H-4a, $^2J = 18.0 \text{ Hz}$, $^4J = 1.6 \text{ Hz}$); 2.34 (s, 2H, H-6); 2.33 (dd, 1H, H-4b, $^2J = 18.0 \text{ Hz}$, $^4J = 1.6 \text{ Hz}$); 1.80 (s, 3H, C-1'' Me); 1.68 (t, 3H, C-2 Me, $^4J = 1.8 \text{ Hz}$); 1.54 (s, 3H, C-4' Me); 1.07 (s, 3H, Me C-5a); 1.06 (s, 3H, Me C-5b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

199.8 (C-1); 149.4 (C-1''); 149.2 (C-3); 144.1 (C-1'); 139.7 (C-2'); 135.2 (C-2); 131.7 (C-1'''); 128.5 (C-4'''); 128.3 (C-3'''); 126.2 (C-2'''); 110.3 (C-2''); 51.4 (C-6); 50.4 (C-4'); 41.8 (C-4); 40.2 (C-3'); 33.0 (C-5); 28.9 (C-5 Me a); 27.7 (C-5 Me b); 24.4 (C-4' Me); 19.4 (C-2 Me); 13.0 (C-1'' Me).

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

320 (M^+ , 100%); 305 (63%); 277 (9%); 249 (5%); 205 (8%); 183 (11%); 115 (4%); 81 (22%).

Bestrahlung von 2-Benzyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (3f) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (4)

Ansatz: 10 mg (0.034 mmol) 2-Benzyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon in Gegenwart von 55.8 mg (6.80 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien in 0.34 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 9 h

Ausbeute: $m_{(\text{Roh})} = 14 \text{ mg}$

Umsatz: 60%

Produktverteilung (NMR): 100 (**63f**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Trotz mehrfacher säulenchromatographische Reinigung sowie präparativer Dünnschichtchromatographie konnte eine Isolierung des Produktes nicht erzielt werden, sondern lediglich eine Anreicherung des Produktes erreicht werden.

Laufmittel: Dichlormethan

Fraktion 1: R_f : 0.57

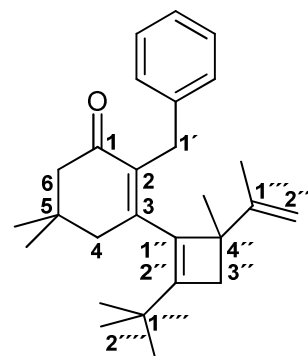
2-Benzyl-3-(2-*tert*-butyl-4-methyl-4(prop-1-en-2-yl)cyclobut-1-enyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**63f**) (Reinheit 60%)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 376 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}$

Ausbeute: 8 mg des Gemisches (0.013 mmol; 51%)



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

7.30-7.25 (m, 1H, H-Ar_{para}); 7.24 -7.21 (m, 2H, H-Ar_{meta}); 7.06-7.01 (m, 2H, H-Ar_{ortho}); 4.873 (s, 1H, H-2''a); 4.83 (s, 1H, H-2''b); 3.73 (bs, 2H, H-1'); 2.56 (d, 1H, H-3''a, $^2J = 13.3 \text{ Hz}$); 2.35 (s, 2H, H-4); 2.23 (s, 2H, H-6); 2.02 (d, 1H, H-3''b, $^2J = 13.3 \text{ Hz}$); 1.75 (s, 3H, C-1''' Me); 1.28 (s, 3H, C-4'' Me); 1.00 (s, 12H, H-2''''/C-1''' Me/C-5 Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

198.9 (C-1); 149.0 (C-2''); 143.9 (C-2); 140.9 (C-1'); 138.9 (C-Ar_{qu}); 134.5 (C-3); 130.1 (C-Ar_{para}); 128.9 (C-Ar_{ortho}); 127.9 (C-Ar_{metha}); 110.6 (C-2'''); 41.9 (C-6); 50.1 (C-4'); 37.5 (C-3'); 34.9 (C-1'); 31.7 (C-2'''/C-1''' Me); 26.9 (C-5 Me); 19.1 (C-1''' Me).

Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (3d) in Gegenwart von Chloracrylonitril (9)

Ansatz: 100 mg 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (0.457 mmol) in Gegenwart von 789 mg (9.17 mmol) Chloracrylonitril in 0.46 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 11 h

Ausbeute: $m_{\text{(Roh)}} = 131 \text{ mg}$

Umsatz: 100%

Produktverteilung (NMR): 10(**64d**):8(**65d**):4(**66d**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

1. Säulenchromatographische Reinigung

Laufmittel: Petrolether:Ethylacetat:Toluol 6:2:1

Fraktion 2: R_f : 0.63

Verbindung **64d:65d:66d** im Verhältnis 1:1:1

2. Säulenchromatographische Reinigung

Laufmittel: Petrolether:Ethylacetat:Toluol 6:2:1

Fraktion 2: R_f : 0.67

Gemisch der Cyclobutane 1(**64d**):0.8(**65d**)

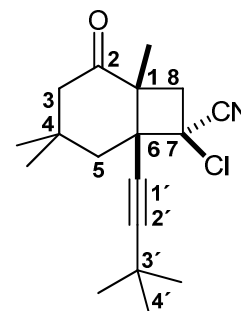
1 α ,6 α ,7 α -7-Chloro-6-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-1,4,4-trimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (**64d**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 306 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{ClNO}$

Ausbeute: 23 mg des Gemisches (0.075 mmol, 16%)



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

2.77 (d, 1H, H-8a, $^2J = 13.3 \text{ Hz}$); 2.70 (d, 1H, H-8b, $^2J = 13.3 \text{ Hz}$); 2.46 (d, 1H, H-3a, $^2J = 13.8 \text{ Hz}$); 2.14 (d, 1H, H-3b, $^2J = 13.9 \text{ Hz}$); 1.91 (bs, 2H, H-5); 1.56 (s, 3H, C-1 Me); 1.28 (s, 9H, H4'/Me C-3'); 1.26 (s, 3H, C-4 Me a); 1.21 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

211.7 (C-2); 118.7 (CN); 101.2 (C-2'); 76.8 (C-1'); 57.7 (C-7); 50.8 (C-1); 49.2 (C-3); 47.0 (C-6); 44.2 (C-8); 42.7 (C-5); 33.1 (C-3'); 32.1 (C-4); 30.6 (C-4'/C-3' Me); 29.4 (C-4 Me a); 28.7 (C-4 Me b); 20.1 (C-1 Me).

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

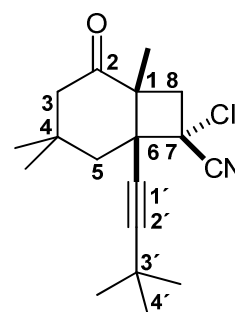
305 (M⁺, 1%); 190 (32%); 270 (1%); 256 (2%); **218** (100%); 203 (79%); 189 (50%); 148 (42%); 134 (38%); 83 (50%); 43 (60%).

1α,6α,7β-7-Chloro-6-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-1,4,4-trimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (**65d**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 306 g/mol

Summenformel: C₁₈H₂₄ClNO



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

3.13 (d, 1H, H-8a, ²J= 13.3 Hz); 2.40 (d, 1H, H-8b, ²J= 13.3 Hz); 2.44 (d, 1H, H-3a, ²J= 13.8 Hz); 2.17 (d, 1H, H-5a, ²J= 14.0 Hz); 2.11 (d, 1H, H-3b, ²J= 13.9 Hz); 1.87 (d, 1H, H-5b, ²J= 14.0 Hz); 1.55 (s, 3H, C-1 Me); 1.27 (s, 9H, H4'/Me C-3'); 1.09 (s, 3H, C-4 Me a); 1.09 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

211.8 (C-2); 116.7 (CN); 101.3 (C-2'); 75.2 (C-1'); 55.7 (C-7); 51.8 (C-1); 49.5 (C-3); 48.2 (C-6); 45.5 (C-5); 43.7 (C-8); 35.5 (C-4); 32.5 (C-3'); 30.6 (C-4'/C-3' Me); 29.2 (C-4 Me a); 28.3 (C-4 Me b); 27.6 (C-1 Me); 21.3 (C-1 Me).

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

305 (M⁺, 1%); 190 (32%); 270 (1%); 256 (2%); **218** (100%); 203 (79%); 189 (50%); 148 (42%); 134 (38%); 83 (50%); 43 (60%).

Fraktion 3: R_f : 0.60

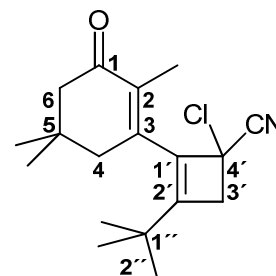
3-¹Butyl-1-chloro-2-(2,5,5-trimethyl-3-oxocyclohex-1-enyl)cyclobut-2-encarbonitril (**66d**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 306 g/mol

Summenformel: C₁₈H₂₄ClNO

Ausbeute: 17.2 mg (0.0112 mmol, 2 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

3.35 (d, 1H, H-3'a, ²J= 13.9 Hz); 3.00 (d, 1H, H-3'b, ²J= 13.9 Hz); 2.51-2.41 (m, 2H, H-4); 2.35 (s, 2H, H-6); 1.86 (t, 3H, C-2 Me, ⁴J= 1.5 Hz); 1.10 (s, 3H, C-5 Me a); 1.08 (s, 9H, H-2''/C-1'' Me); 1.08 (s, 3H, C-5 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

199.0 (C-1); 155.3 (C-1'); 144.0 (C-3); 135.2 (C-2); 134.8 (C-2'); 118.2 (CN); 51.3 (C-6); 49.8 (C-3'); 44.5 (C-4'); 44.2 (C-4); 33.7 (C-5); 33.3 (C-1''); 27.6 (C-5 Me); 27.0 (C-2''/C-1'' Me); 19.9 (C-2 Me).

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

306 (M⁺, 56%); 270 (60%); 248 (38%); 214 (44%); 186 (17%); 171 (12%); 134 (24%); 83 (47%); **57** (100%).

Bestrahlung von 3-(Phenylethynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (3e) in Gegenwart von Chloracrylonitril (9)

Ansatz: 200 mg des 3-(Phenylethynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (0.892 mmol) in Gegenwart von 1.48 g (16.8 mmol) Chloracrylonitril in 8.4 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 16 h

Ausbeute: $m_{\text{(Roh)}}$ = 312 mg

Umsatz: 100%

Produktverteilung (NMR): 8(**64e**):7(**65e**):5(**66e**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

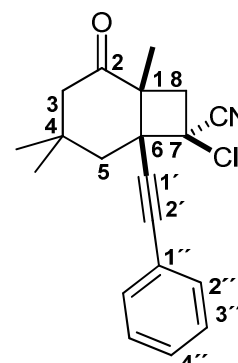
Laufmittel: Petrolether:Diethylether 1:1

Fraktion 2: R_f : 0.45

Gemisch der beiden Cyclobutane 1(64e):0.8(65e)

1 α ,6 α ,7 α -7-Chloro-1,4,4-trimethyl-2-oxo-6-(phenylethynyl)bicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril
(64e)

Produkt : gelbes Öl
Molmasse: 325 g/mol
Summenformel: C₂₀H₂₀ClNO



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

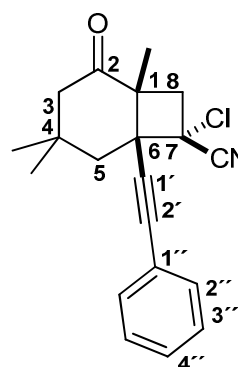
7.52-7.50 (m, 2H, H-2''); 7.37-7.32 (m, 2H, H-3''); 7.24-7.22 (m, 1H, H-4''); 2.84 (d, 1H, H-8a, ²J= 13.2 Hz); 2.79 (d, 1H, H-8b, ²J= 13.2 Hz); 2.53 (d, 1H, H-3a, ²J= 14.2 Hz); 2.45 (d, 1H, H-5a, ²J= 4.9 Hz); 2.22 (d, 1H, H-3b, ²J= 14.2 Hz); 2.06 (d, 1H, H-5b, ²J= 15.0 Hz); 1.68 (s, 3H, Me C-1); 1.33 (s, 3H, C-4 Me a); 1.14 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

210.8 (C-2); 131.5 (C-2''); 129.1 (C-3''/C-4''); 121.9 (C-1''); 118.7 (CN); 91.3 (C-2'); 88.7 (C-1'); 57.3 (C-7); 52.5 (C-1); 49.1 (C-3); 47.3 (C-6); 43.1 (C-5); 43.2 (C-8); 32.5 (C-4); 28.9 (C-4 Me a); 28.0 (C-4 Me b); 21.5 (C-1 Me).

1 α ,6 α ,7 β -7-Chloro-1,4,4-trimethyl-2-oxo-6-(phenylethynyl)bicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril
(65e)

Produkt : gelbes Öl
Molmasse: 325 g/mol
Summenformel: C₂₀H₂₀ClNO
Ausbeute: 85 mg des Gemisches (0.13 mmol, 32 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

7.52-7.50 (m, 2H, H-2''); 7.37-7.32 (m, 2H, H-3''); 7.24 (dd, 1H, H-4'', ³J= 7.8 Hz, ³J= 9.6 Hz); 3.24 (d, 1H, H-8a, ²J= 14.3 Hz); 2.49 (d, 1H, H-8b, ²J= 14.4 Hz); 2.52 (d, 1H, H-3a, ²J= 14.3 Hz); 2.34 (d, 1H, H-5a, ²J= 14.1 Hz); 2.19 (d, 1H, H-3b, ²J= 14.3 Hz); 2.01 (d, 1H, H-5b, ²J= 14.1 Hz); 1.68 (s, 3H, C-1 Me); 1.30 (s, 3H, C-4 Me a); 1.14 (s, 3H, C-4 Me b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

212.2 (C-2); 128.3 (C-3''/C-4''); 127.3 (C-2''); 122.5 (C-1''); 117.3 (CN); 90.9 (C-2'); 85.2 (C-1'); 55.6 (C-7); 52.1 (C-1); 49.4 (C-3); 48.6 (C-6); 45.3 (C-5); 43.7 (C-8); 31.5 (C-4); 28.3 (C-4 Me a); 28.0 (C-4 Me b); 20.0 (C-1 Me).

Fraktion 3: R_f : 0.43

Verbindung **66e** mit Verunreinigung des Gemisches der beiden Cyclobutane

weitere Reinigung: Präparatives DC der Fraktion 3

Laufmittel: Dichlormethan:Toluol 9:1

Fraktion 2: R_f : 0.37

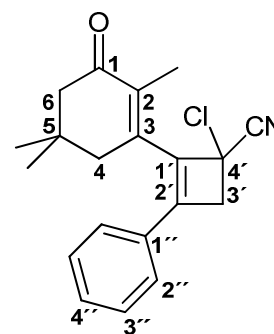
3-Phenyl-1-chloro-2-(2,5,5-trimethyl-3-oxocyclohex-1-enyl)cyclobut-2-encarbonitril (**66e**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 325 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClNO}$

Ausbeute: 20 mg (0.062 mmol, 8 %)



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

7.43-7.40 (m, 3H, H-3''/H-4''); 7.26-7.23 (m, 2H, H-2''); 3.72 (d, 1H, H-3'a, $^2J=13.6$ Hz); 3.47 (d, 1H, H-3'b, $^2J=13.6$ Hz); 2.58 (dd, 2H, H-4, $^4J=15.0$ Hz, $^4J=1.8$ Hz); 2.43 (s, 2H, H-6); 1.73 (t, 3H, C-2 Me, $^5J=1.8$ Hz); 1.15 (s, 3H, C-5 Me a); 1.14 (s, 3H, C-5 Me b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ/ppm)=

199.8 (C-1); 143.5 (C-2'); 142.5 (C-3); 135.5 (C-2); 134.4 (C-1'); 130.8 (C-3''); 129.3 (C-4''); 128.4 (C-2''); 121.5 (C-1''); 117.7 (CN); 51.6 (C-6); 49.9 (C-4'); 45.3 (C-3'); 41.6 (C-4); 33.5 (C-5); 27.9 (C-5 Me); 13.0 (C-2 Me).

Bestrahlung von 2-Benzyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (3f) in Gegenwart von Chloracrylonitril (9)

Ansatz: 100 mg (0.340 mmol) 2-Benzyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon in Gegenwart von 592 mg (6.80 mmol) Chloracrylonitril in 3.4 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 19 h

Ausbeute: $m_{\text{(Roh)}} = 129 \text{ mg}$

Umsatz: 100 %

Produktverteilung (NMR): 3(**64f**):3(**65f**):1(**66f**)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Dichlormethan

Fraktion 1: R_f : 0.69

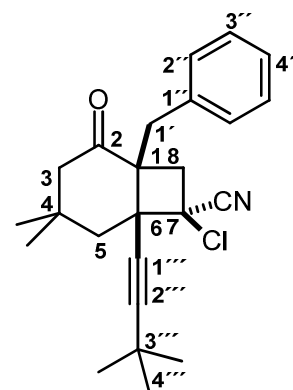
1 α ,6 α ,7 α -1-Benzyl-7-chloro-6-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-4,4-dimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]-octan-7-carbonitril (64f)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 381 g/mol

Summenformel: C₂₄H₂₈ClNO

Ausbeute: 25 mg (6.6 mmol; 19%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

7.28-7.26 (m, 1H, H-4''); 7.24-7.19 (m, 2H, H-3''); 7.04-7.00 (m, 2H, H-2''); 3.42 (d, 1H, H-1'a, $^2J = 14.7 \text{ Hz}$); 3.19 (d, 1H, H-1'b, $^2J = 14.7 \text{ Hz}$); 2.85 (d, 1H, H-8a, $^2J = 14.0 \text{ Hz}$); 2.82 (d, 1H, H-3a, $^2J = 11.6 \text{ Hz}$); 2.63 (d, 1H, H-8b, $^2J = 14.0 \text{ Hz}$); 2.03 (d, 1H, H-3b, $^2J = 11.6 \text{ Hz}$); 1.85 (d, 1H, H-5a, $^2J = 14.2 \text{ Hz}$); 1.62 (d, 1H, H-5b, $^2J = 14.2 \text{ Hz}$); 1.43 (s, 3H, C-4 Me a); 1.34 (s, 9H, H-4'''/C-3''' Me); 1.07 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

211.1 (C-2); 135.5 (C-1''); 129.5 (C-2''/C-6''); 128.3 (C4''); 126.3 (C-3''/C-5''); 118.4 (-CN); 102.0 (C-2'''); 75.1 (C-1'''); 57.0 (C-7); 52.1 (C-1); 47.8 (C-3); 42.0 (C-5); 39.4 (C-8); 38.6 (C-1'); 37.1 (C-6); 33.5 (C-4); 33.0 (C-4 Me b); 30.7 (C-4'''/C-3''' Me); 30.5 (C-4 Me a); 27.3 (C-3''').

EI-MS (70eV) [m/z]=

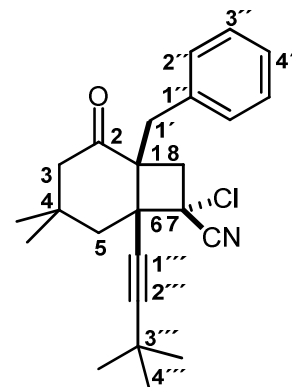
381 (M^+ , 5 %); 346 (18%); 294 (14%); 279 (25%); 238 (7%); 195 (8%); 165 (6%) R_f : 117 (9%); **91** (100%); 57 (10%).

Fraktion 2: R_f : 0.61

Gemisch der Verbindungen 1(**65f**):0.4(**66f**)

1 α ,6 α ,7 β -1-Benzyl-7-chloro-6-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-4,4-dimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]-octan-7-carbonitril (**65f**)

Produkt : gelbes Öl
Molmasse: 381 g/mol
Summenformel: C₂₄H₂₈ClNO
Ausbeute: 15 mg (3.9 mmol; 12%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

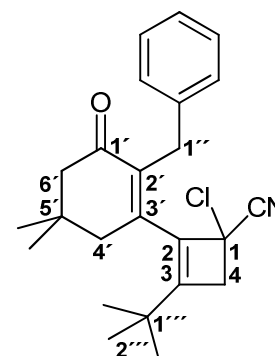
7.30-7.27 (m, 2H, H-3''/H-5''); 7.27-7.22 (m, 1H, H-4''); 7.02-6.99 (m, 2H, H-2''/H-6''); 3.46 (d, 1H, H-1'a, $^2J=14.7$ Hz); 3.18 (d, 1H, H-1'b, $^2J=14.7$ Hz); 3.01 (d, 1H, H-8a, $^2J=14.9$ Hz); 2.75 (d, 1H, H-3a, $^2J=11.9$ Hz); 2.57 (d, 1H, H-8b, $^2J=14.9$ Hz); 2.10 (d, 1H, H-5a, $^2J=13.9$ Hz); 2.03 (d, 1H, H-3b, $^2J=11.9$ Hz); 1.67 (d, 1H, H-5b, $^2J=13.9$ Hz); 1.22 (s, 9H, H-4'''/C-3''' Me); 1.21 (s, 3H, C-4 Me a); 1.18 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

209.9 (C-2); 134.9 (C-1''); 129.9 (C4''); 129.5 (C-2''/C-6''); 127.3 (C-3''/C-5''); 116.2 (-CN); 102.5 (C-2'''); 74.2 (C-1'''); 56.8 (C-7); 53.6 (C-1); 47.6 (C-3); 42.3 (C-5); 39.8 (C-8); 39.0 (C-1'); 37.8 (C-6); 33.0 (C-4 Me a); 32.5 (C-4); 31.5 (C-4 Me b); 30.6 (C-4'''/C-3''' Me); 27.8 (C-3''').

2-(2-Benzyl-5,5-dimethyl-3-oxocyclohexyl)-3-butyl-1-chlorocyclobut-2-encarbonitril (**66f**) (Reinheit 80%)

Produkt : gelbes Öl
Molmasse: 381 g/mol
Summenformel: C₂₄H₂₈ClNO
Ausbeute: 15 mg (3.9 mmol; 12%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

7.30-7.26 (m, 1H, H-Ar_{para}); 7.24 –7.21 (m, 2H, H-Ar_{meta}); 7.05-7.01 (m, 2H, H-Ar_{ortho}); 3.76 (bs, 2H, H-1''); 3.33 (d, 1H, H-4a, ²J= 13.6 Hz); 2.99 (d, 1H, H-4b, ²J= 13.6 Hz); 2.35 (s, 2H, H-4'); 2.37 (s, 2H, H-6'); 0.99 (s, 12H, H-2'''/C-1''' Me, C-5' Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

198.3 (C-3'); 156.2 (C-3); 145.1 (C-2'); 137.8 (C-3'); 134.3 (C-3); 130.0 (C_{Ar para}); 128.5 (C_{Ar Ortho}); 128.3 (Ar qu.); 127.1 (C_{Ar metha}); 118.0 (CN); 56.0 (C-1); 51.7 (C-4'); 44.6 (C-4); 43.5 (C-6'); 33.6 (C-1'''); 26.7 (C-2'''/C-1''' Me).

Bestrahlung von 3-(Phenylethynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (3e) in Gegenwart von Methacrylonitril (10)

Ansatz: 50 mg des 3-(Phenylethynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon
(0.21 mmol) in Gegenwart von
281 mg (4.20 mmol) Methacrylonitril
in 2.1 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 6 h

Ausbeute: m_(Roh)= 70 mg

Umsatz: 100%

Produktverteilung (NMR): 3(67e):3(68e):1 (69ed)

Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Petrolether:Ethylacetat 6:2

Fraktion 2: R_f: 0.55

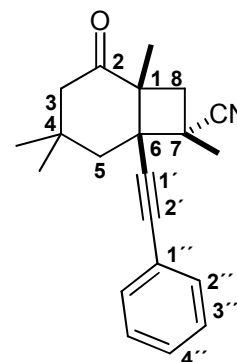
1α,6α,7β-1,4,4,7-Tetramethyl-2-oxo-6-(phenylethynyl)bicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (67e)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 305 g/mol

Summenformel: C₂₁H₂₃NO

Ausbeute: 30 mg (0.098 mmol, 47 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

7.44-7.42 (m, 2H, H-2''); 7.35-7.33 (m, 3H, H-3''/H-4''); 2.87 (d, 1H, H-8a, ²J= 12.9 Hz); 2.55 (d, 1H, H-3a, ²J= 14.0 Hz); 2.26 (d, 1H, H-5a, ²J= 14.2 Hz); 2.16 (d, 1H, H-3b, ²J= 14.0 Hz); 2.08 (d, 1H, H-5b, ²J= 14.2 Hz); 1.97 (d, 1H, H-8b, ²J= 12.9 Hz); 1.78 (s, 3H, C-7 Me); 1.54 (s, 3H, C-1 Me); 1.32 (s, 3H, C-4 Me a); 1.12 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

212.2 (C-2); 131.4 (C-2''); 128.5 (C-3''/C-4''); 122.4 (C-1''); 121.7 (CN); 89.6 (C-2'); 87.0 (C-1'); 49.1 (C-3); 48.9 (C-6); 47.1 (C-1); 46.3 (C-5); 39.0 (C-8); 38.7 (C-7); 35.6 (C-4); 32.5 (C-4 Me a); 29.1 (C-4 Me b); 23.9 (C-7 Me); 22.7 (C-1 Me).

EI-MS (70eV) [*m/z*]=

305 (M⁺, 20 %); 290 (42%); **238** (100%); 206 (29%); 182 (71%); 154 (46%); 128 (20%); 115 (29%); 83 (40%); 55 (17%).

Fraktion 3: R_f: 0.39

Gemisch der Verbindung: 1(**68e**):0.3(**69e**)

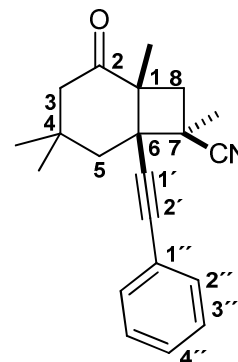
1 α ,6 α ,7 α -1,4,4,7-Tetramethyl-2-oxo-6-(phenylethynyl)bicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (**68e**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 305 g/mol

Summenformel: C₂₁H₂₃NO

Ausbeute: 20 mg des Gemisches (0.066 mmol, 31 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

7.44-7.42 (m, 2H, H-2''); 7.35-7.33 (m, 3H, H-3''/H-4''); 2.58 (d, 1H, H-3a, ²J= 13.6 Hz); 2.36 (s, 2H, H-8); 2.10 (d, 1H, H-3b, ²J= 14.0 Hz); 1.88 (d, 1H, H-5a, ²J= 13.8 Hz); 1.73 (d, 1H, H-5b, ²J= 13.8 Hz); 1.70 (s, 3H, C-7 Me); 1.48 (s, 3H, C-1 Me); 1.36 (s, 3H, C-4 Me a); 1.04 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

211.2 (C-2); 131.6 (C-3''); 128.3 (C-2''); 128.5 (C-4''); 122.6 (C-1''); 123.9 (CN); 89.6 (C-2'); 76.4 (C-1'); 49.1 (C-3); 48.6 (C-1); 46.9 (C-6); 44.1 (C-5); 39.2 (C-8); 36.5 (C-7); 35.4 (C-4); 32.5 (C-4 Me a); 29.1 (C-4 Me b); 20.9 (C-1 Me); 19.7 (C-7 Me).

EI-MS (70eV) [m/z]=

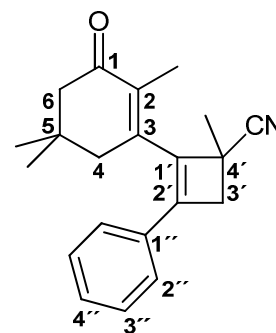
305 (M^+ , 2 %); 290 (42%); **238** (100%); 206 (29%); 182 (71%); 154 (46%); 128 (20%); 115 (29%); 83 (40%); 55 (17%).

2-Phenyl-1-(2,5,5-trimethyl-3-oxocyclohex-1-enyl)-4-methylcyclobut-2-encarbonitril (**69e**)

Produkt : gelbes Öl

Molmasse: 305 g/mol

Summenformel: $C_{21}H_{23}NO$



1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ/ppm)=

7.52-7.50 (m, 2H, H-2''); 7.36-7.31 (m, 3H, H-3''/H-4''); 3.31(d, 1H, H-3'a, $^2J= 13.4$ Hz); 3.88 (d, 1H, H-3'b, $^2J= 13.4$ Hz); 2.48 (s, 2H, H-6); 2.41 (s, 2H, H-4); 1.73 (s, 3H, C-2 Me); 1.64 (s, 3H, C-4' Me); 1.14 (s, 3H, C-5 Me a); 1.12 (s, 3H, C-5 Me b).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ/ppm)=

199.0 (C-1); 143.5 (C-2'); 142.5 (C-3); 137.2 (C-1'); 133.7 (C-2); 131.5 (C-2''); 129.1 (C-3'); 128.9 (C-4'); 122.7 (CN); 122.6 (C-1''); 51.6 (C-6); 42.1 (C-4); 40.1 (C-3'); 35.8 (C-4'); 33.2 (C-5); 28.5 (C-5 Me a); 27.8 (C-5 Me b); 22.8 (C-4' Me); 13.9 (C-2 Me).

EI-MS (70eV) [m/z]=

305 (M^+ , 40%); **290** (100%); 238 (48%); 221 (40%); 206 (57%); 182 (37%); 165 (29%); 128 (17%); 115 (31%); 83 (54%); 55 (17%).

Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (3d) in Gegenwart von 2,2-Dimethoxyethen (11)

Ansatz: 150 mg 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (0.687 mmol) in Gegenwart von 1.21 mg (13.8 mmol) Dimethoxyethen in 6.9 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 12 h

Ausbeute: $m_{(Roh)}= 189$ mg

Umsatz: 50%

Produktverteilung (NMR): 100(**70**):1(**71**):130(**72**)

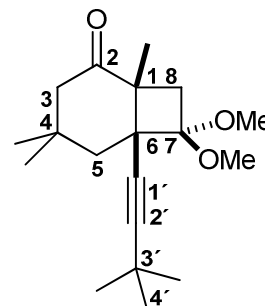
Reinigung und Isolierung: säulenchromatographisch

Laufmittel: Petrolether:Diethylether 3:2

Fraktion 3: R_f : 0.31

1 α ,6 α -6-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-7,7-dimethoxy-1,4,4-trimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on
(70)

Produkt: gelbes Öl
Molmasse: 306 g/mol
Summenformel: C₁₉H₃₀O₃
Ausbeute: 13 mg (0.043 mmol, 6 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

3.30 (s, 3H, -OMe a); 3.19 (s, 3H, -OMe b); 2.30 (dd, 1H, H-3a, ²J= 14.4 Hz, ⁴J= 1.8 Hz); 2.25 (d, 1H, H-8a, ²J= 12.8 Hz); 2.21 (d, 1H, H-3b, ²J= 14.4 Hz); 2.06 (d, 1H, H-5a, ²J= 14.3 Hz); 1.94 (d, 1H, H-8b, ²J= 12.8 Hz); 1.84 (dd, 1H, H-5b, ²J= 14.4 Hz, ⁴J= 1.8 Hz); 1.39 (s, 3H, C-1 Me); 1.20 (s, 9H, C-4'/C-3' Me); 1.08 (s, 3H, C-4 Me a); 1.02 (s, 3H, C-4 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ /ppm)=

211.7 (C-2); 101.2 (C-2'); 76.8 (C-1'); 57.7 (C-7); 50.8 (C-1); 49.9 (-OMe b); 49.3 (-OMe a); 49.2 (C-3); 47.0 (C-6); 44.2 (C-8); 42.7 (C-5); 33.5 (C3'); 32.1 (C-4); 30.6 (C-4'/C-3' Me); 29.4 (C-4 Me a); 28.7 (C-4 Me b); 20.1 (C-1 Me).

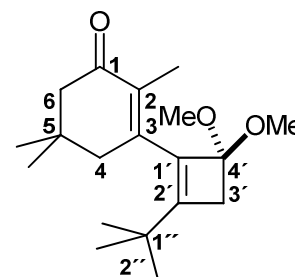
GC/EI-MS (70eV) [m/z]=

306(M⁺, 1%); 275 (5%); 203 (2%); 181 (4%); 119 (5%); **88** (100%); 58 (14 %); 43 (16%).

Die Charakterisierung des Produktes **71** (3-(2^t-Butyl-4,4-dimethoxycyclobut-1-enyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon) erfolgte an Hand charakteristischer Signale aus dem NMR-spektrensatz auf Grund seiner Instabilität aus dem Rohgemisch. Auf Grund der nebeneinander vorliegenden Produkte war eine komplette NMR-spektroskopische Charakterisierung aus dem NMR nicht möglich.

(3-(2-¹Butyl-4,4-dimethoxycyclobut-1-enyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon) (**71**)

Produkt: gelbes Öl
Molmasse: 306 g/mol
Summenformel: C₁₉H₃₀O₃



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=
 3.26 (s, 3H, -OMe a); 3.25 (s, 3H, -OMe b); 2.48 (s, 2H, H-6); 2.42 (s, 2H, H-4); 1.86 (t, 3H, C-2 Me, ⁴J= 1.8 Hz).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=
 50.9 (-OMe a); 49.1 (-OMe b); 13.6 (C-2 Me).

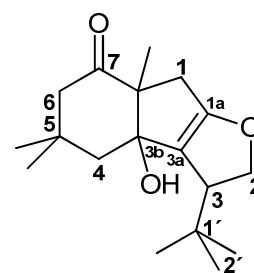
Der Bestrahlungsansatz (50 mg) wurde zur Hydrolyse der Acetale vier Stunden in Gegenwart von 1 ml Dichlormethan sowie 1 ml einer 8% HCl-Lösung gerührt.^[93] Danach wurde das Produkt **49** durch Anfertigung eines präparativen DCs gewonnen.

Laufmittel: Petrolether:Ethylacetat 2:3

Fraktion 1: R_f 0.45

3-¹Butyl-3b-hydroxy-5,5,7a-trimethyl-2,3,3b,4,5,6,7a,8-octahydroindeno[2,1-b]furan-7-on (**74**)

Produkt: gelbes Öl
Molmasse: 292 g/mol
Summenformel: C₁₈H₂₈O₃
Ausbeute: 2 mg (6.8 mmol, 3 %)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=
 4.25 (dd, 1H, H-2a, ²J= 11.3 Hz, ³J= 7.0 Hz); 3.70 (dd, 1H, H-2b; ²J= 11.3 Hz, ³J= 14.6 Hz);
 3.21 (d, 1H, H-1a, ²J= 19.0 Hz); 2.77 (d, 1H, H-6a, ²J= 14.4 Hz); 2.67 (dd, 1H, H-4a,
²J= 14.1 Hz, ⁴J= 2.3 Hz); 2.58 (d, 1H, H-4b, ²J= 14.1 Hz); 2.32 (dd, 1H, H-3, ³J= 14.4 Hz,
³J= 7.0 Hz); 2.19 (dd, 1H, H-6b, ²J= 14.4 Hz, ⁴J= 2.1 Hz); 2.18 (d, 1H, H-1b, ²J= 19.0 Hz);
 1.52 (s, 3H, C-7a Me); 1.24 (s, 3H, C-5 Me a); 0.95 (s, 9H, C-2'/C-1' Me); 0.74 (s, 3H, C-5 Me b).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

208.9 (C-7); 177.8 (C-1a); 139.9 (C-3a); 61.6 (C-2); 56.8 (C-3b); 50.9 (C-6); 49.1 (C-3); 43.2 (C-7a); 43.0 (C-1); 38.9 (C-4); 33.6 (C-1'); 33.5 (C-5); 31.0 (C-5 Me a); 28.5 (C-2'/C-1' Me); 26.8 (C-7a Me); 25.8 (C-5 Me b).

Fraktion 2: R_f: 0.35

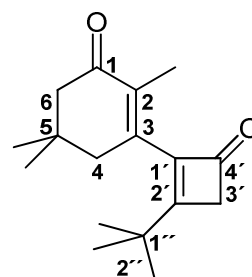
3-(2-¹Butyl-4-oxocyclobut-1-enyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (**73**)

Produkt: gelbes Öl

Molmasse: 260 g/mol

Summenformel: C₁₇H₂₄O₂

Ausbeute: 21 mg (0.081 mmol, 35%)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

3.23 (s, 2H, H-3'); 2.31 (s, 2H, H-6); 2.27 (bs, 2H, H-4); 1.73 (t, 3H, C-2 Me, ⁴J= 1.8 Hz); 1.23 (s, 9H, C-1''/C-2''Me); 1.05 (s, 6H, C-5 Me).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ/ppm)=

199.0 (C-1); 185.7 (C-4'); 178.6 (C-2'); 144.3 (C-1'); 143.0 (C-3); 132.6 (C-2); 51.1 (C-6); 48.0 (C-3'); 44.5 (C-4); 35.1 (C-1''); 33.2 (C-5); 28.0 (C-5 Me); 27.0 (C-2''/C-1'' Me); 13.0 (C-2 Me).

Bestrahlung von 3-(Phenylethynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (**3e**) in Gegenwart von 1,1-Dimethoxyethen (**11**)

Ansatz: 10 mg des 3-(Phenylethynyl)-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (0.043 mmol) in Gegenwart von 77 mg (0.88 mmol) 1,1-Dimethoxyethen in 0.43 mL Benzol

Bestrahlungsdauer: 4 h-12h

Umsatz: 0%

Es konnte weder NMR-spektroskopisch noch gaschromatographisch eine Produktbildung beobachtet werden. Bei längerer Bestrahlungszeit erfolgte lediglich ein Zerfall des Edukts.

8. Literaturverzeichnis

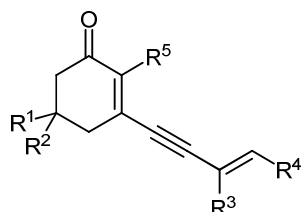
- [1] Wöhrle, D., Tausch, M. W., Strohrer, W.-D., *Photochemie*, Wiley-VCH, **1998**, New York
- [2] www2.chemie.uni-erlangen.de
- [3]. Bonneau, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 3816.
- [4] a) Schuster, D. I., Dunn, A.D., Heiberl, G. E., Bonneau, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6245.
b) Schuster, D. I., Heiberl, G. E., Woning, J., *Angew. Chem.*, **1991**, *10*, 1381.
- [5] a) Corey, E. J., Mitra, R. B., Hisashi, U., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 485.
b) Margaretha, P., *Synthetic Organic Photochemistry*, Marcel Dekker Verlag, **2005**, New York, 211.
- [6] De Mayo, P., *Acc. Chem. Res.*, **1971**, *4*, 41.
- [7] Loutfy, R. O., De Mayo, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 3559.
- [8] Caldwell, R. A., Hrcir, D. C., Munoz, T., Unett, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8741-8742.
- [9] a) Andrew, D., Hastings, D. J., Weedon, A. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10870.
b) Andrew, D., Hastings, D. J., Oldroyd, D. L., Rudolph, A., Weedon, A. C., Wong, D. F., Zhang, B., *Pure Appl. Chem.*, **1992**, *64*, 10870.
- [10] Houk, K. N., *Chem. Rev.*, **1976**, *76*,1.
- [11] Turro, N., Scaiano, T., Ramamurthy, V., *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Book, **2010**, Sausalito.
- [12] Desobry, V., Margaretha, P., *Helv. Chim. Acta*, **1976**, *58*, 2236.
- [13] Wilsey, S., González, L., Michael, A. R., Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *112*, 5866.
- [14] Albini, A., Fagnoni, M., *Handbook of Synthetic Photochemistry*, Wiley-VCH, **2010**, Weinheim.
- [15] K.C. Nicolau, T. R. Wu, D., Sarlah, D.M., Shaw, E., Rowcliffe, D.R. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11114.
- [16] Iriondo-Alberdi, J., Greaney, M. F. *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 4801-4815.
- [17] Hoffmann, N., *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 1052.
- [18] Corey, E. J., Bass, D., LeMathieu, R., Mitra, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 5570.
- [19] Eaton, P. E., *Acc. Chem. Res.*, **1968**, *1*, 50.
- [20] Schuster, D. I., Kaprindis, N. Wink, D. J., Dewan, J. C., *J. Org. Chem.*, **1990**, *56*, 561.

-
- [21] Crimmins, M. T., *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 1453.
- [22] Suginome, H., Kondoh, T., Gogonea, C., Singh, V., Goto, H., Osawa, E., *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, **1995**, 1, 69.
- [23] Cantrell, T. S., Haller, W. S., Williams, J. C., *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 509.
- [24] Swapna, G. V. T., Lakshmi, A. B., Rao, J. M., Kunwar, A. C., *Tetrahedron*, **1989**, 45, 1777.
- [25] Broeker, J.L., Eksterowiz, Belk, A. J., Houk, K. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 1847.
- [26] Erickson, J., A., Kahn, S. D., *Tetrahedron.*, **1993**, 49, 9699.
- [27] Suishu, T., Shimo, T., Somekawa, K. *Tetrahedron*, **1997**, 53, 3545.
- [28] Bach, T., *Synthesis*, **1993**, 5, 683.
- [29] Alibes, R., De March, P., Figueredo, M., Font, J., Racamonde, J., Parella, T., *Org. Lett.*, **2004**, 6, 1449.
- [30] a) Alibes, R. Bourdelande, J. L., Font, J., Greogori, A., Parella, T., *Tetrahedron*, **1996**, 52, 1267.
b) Alibes, R. Bourdelande, J. L., Font, J., Parella, T., *Tetrahedron*, **1996**, 52, 1279.
- [31] Metha, G., Sreenivas, K, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 3319.
- [32] Piers, E., Orellana, A., *Synthesis*, **2001**, 2138.
- [33] Mascetti, V., Corey, E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15664.
- [34] Mascetti, V., Corey, E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3118.
- [35] Hatsui, T, Wang, J.-J., Ikeda, S.-Y., Takeshita, H., *Synlett*, **1995**, 1, 35.
- [36] Lange, G. L., Deccicio, C. P., *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 2613.
- [37] Curtius, F. W., Scharf, H.-D., *Tetrahedron: Asymmetry*, **1996**, 7, 2957.
- [38] Sato, M., Murakami, M., Kanebo, C., Furuya, T., *Tetrahedron*, **1993**, 49, 4529.
- [39] Rathjen, H.-J. *Dissertation*, Universität Hamburg, **1991**.
- [40] Margaretha, P., Agosta, W. C., Rathjen, H. J., Wolff, S., *J. Chem. Soc.*, **1988**, 13, 841.
- [41] Margaretha, P., Agosta, W. C., Rathjen, H. J., Wolff, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3904.
- [42] Margaretha, P., Agosta, W. C., *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, 179.
- [43] Margaretha, P., Rathjen, H.-J., Agosta, W. C., *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 23, 3245.
- [44] Sonnet, P. E., Heath, R. H., *J. Org. Chem.*, **1980**, 40, 3139.
- [45] Möbius, J., Margaretha, P., *Helv. Chim. Acta*, **2008**, 91, 2216.
- [46] Inhülsen, I., Margaretha, P., *Helv. Chim. Acta*, **2008**, 91, 387.
- [47] Margaretha, P., Kopf, J., Sinnwell, V., Schmidt, K., *Synthesis*, **2007**, 9, 1425.

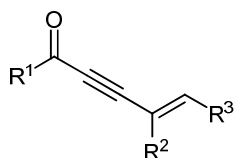
-
- [48] Engels, P. S., Schroeder, M. E., Schexnayder, M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 2683.
- [49] Hussain, S., Agosta, W. C., *Tetrahedron*, **1981**, 37, 3301.
- [50] Fujita, K. Yamamoto, K., Shono, T., *Nihon Kagaku Kaishi*, **1947**, 86.
- [51] Seidl, B., Liska, R., *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, 208, 44.
- [52] Saba, S., Wolff, S., Schröder, C., Margaretha, P., Agosta, W.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6902.
- [53] Rao, B., V., Schröder, C., Margaretha, P., Wolff, S., Agosta, W. C. *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 3381.
- [54] Schröder, C., *Dissertation*, Universität Hamburg, **1985**.
- [55] Gannon, W. F., House, H. O., Baumgarten, H. E. (Ed.), *Org. Synth. Coll. Vol. V*, **1973**, John Wiley and Sons, New-York-London-Sydney-Toronto, 539.
- [56] Bhosale, R. S., Bhosale, S. V., Bosahle, S.V., Wang, T., *Tetrahedron Letters*, **2004**, 45, 7187.
- [57] D. K.; Bagchi, P., Datta, *J. Org. Chem.*, **1960**, 25, 932.
- [58] Eistert, B., Reiss, W., *Chem. Berichte.*, **1954**, 87, 92.
- [59] Ragan, J. A. ; Makowski, T. W.; *Org. Proc. Res. Dev.* **1998**, 2, 379.
- [60] a) E.G. Meek, J.H. Turnbull, W. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 811.
b) Desai, R. D., *J. Chem. Soc.* **1932**, 1079.
- [61] Tietze, L. F., Eicher, T., *Reaktionen und Synthese im organisch-chemischen Praktikum*, **1981**, Thieme Verlag Stuttgart, NewYork, 38.
- [62] Meyer, L, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2003**, 103.
- [63] Defranq, E., Zesinger, T., Tabacchi. R., *Helv. Chim. Acta*, **1993**, 76, 425.
- [64] Hamlet, J. C., Henbest, H. B., Jones, E. R. H., *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2652.
- [65] a) Miller, M. W., Johnson, C., R., *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 1582.
b) Negishi, E.-I., Tan, T., Show-Yee, L., Baiqiao, L., *Tetrahedron*, **2000**, 56, 10197.
- [66] a) Sha, C.-K., Huang, S.-J., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 38, 6927.
b) Johnson, C., R., Adams, J. P., Braun, M., Senanayake, C., B., W., Wovkulich, P., M., Uskokovlé, M., R., *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 917.
c) Krafft, M., E., Cran, J., W., *Synlett*, **1995**, 8, 1263.
- [67] Shergina, S. I.; Sokolov, I. E.; Zanina, A. S.; *Mendeleev Comm.*, **1994**, 6, 207.
- [68] McDonald, E., Suksamrarn, A., Wylie, R. D., *J. C. S. Perkin I*, **1979**, 7, 1893.
- [69] Pozzo, J.-L., Clavier, G. M., Colomes, M., Bouas-Laurent, H., *Tetrahedron*, **2001**, 53, 6377.

-
- [70] Ley, S. V., Michel, P., *Synlett*, **2001**, *11*, 1793.
- [71] Boeckman, R. K., Blum, D. M., Ganem, B., Halvey, N., *Org. Syn.*, **1978**, *58*, 152.
- [72] Bock, H., Seidl, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5694.
- [73] Ding, Y.-X., Weber, W. P., *Journal of Organometallic Chemistry*, **1988**, *341*, 267.
- [74] Gerson, H., Hopf, H., Merstetter, P., Mlynek, C., Fischer, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4815.
- [75] Brandsma, L., Meijer, J., Verkruijsse, H., *Chem. Comm.*, **1980**, 922.
- [76] Araki, S., Ohmura, M., Butsugan, Y., *Syntheses*, **1985**, 963.
- [77] Hansson, L., Carlson, R., *Act. Chem. Scand.*, **1989**, *43*, 304.
- [78] Inhülsen, I., Margaretha, P., *Org. Lett.* **2010**, *12*, 728.
- [79] a) Lohmeyer, B., *Dissertation Universität Hamburg*, **2006**, 133.
b) Lohmeyer, B., Margaretha, P., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, *4*, 637.
- [80] Barluenga, J., Riesgo, L., Lopez, L. A., Rubio, E., Tomas, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 7569.
- [81] Liu, L., Zhang, J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 6093.
- [82] Vallée, M. R. J., Inhülsen, I., Margaretha, P., *Helv. Chim. Acta*, **2010**, *93*, 17.
- [83] Inhülsen, I., Schmidt, K., Margaretha, P., *Helv. Chim. Acta*, **2010**, *in press*
- [84] Kaupp, G., Stark, M., *Chem. Ber.*, **1981**, *114*, 2217.
- [85] Zeidan, T. A., Kovalenko, S. V., Manohavan, M., Clark, R. J., Ghivirgia, I., Alabugin, I. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4270.
- [86] a) Hachiya, I., Yoshitomi, T., Yamaguchi, Y., Shimizu, M., *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3266.
b) Danheiser, R., L., Savariar, S., Cha, D., D., *Org. Synth.*, **1993**, *8*, 32.
c) Huffman, M., A., Liebeskind, L. S., Pennington, W. T., *Organometallics*, **1992**, *11*, 255.
- [87] Wolter, N., Diplomarbeit, *Universität Hamburg*, **2009**, 48.
- [88] Stetter, H.; Wolfgang, D.; *Chem. Ber.*; **1952**; *85*; 1061.
- [89] Thompson, S. T., Hirsch, J., A., *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 1098.
- [90] Raminelli, C., Gargalaka, J., Silveira, C. G., Comasseto, J. V., *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 8801.
- [91] Marx, J. N., Carnwick, A. W., Cox, J. H., *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 2301.
- [92] www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
- [93] Schmidt, K., Margaretha, P., *ARKIVOC*, **2008**, *8*, 68.
- [94] www.merck.de

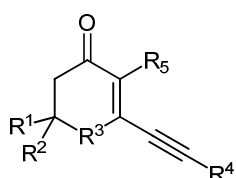
9. Formelsammlung



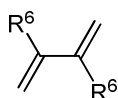
- 1a**=R¹=R²=R⁴=H, R³=Me, R⁵=H
1b=R¹-(CH₂)₅-R², R³=Me, R⁴=H, R⁵=H
1c=R¹-(CH₂)₄-R², R³=Me, R⁴=H, R⁵=H
1d=R¹=R²=Me, R³-(CH₂)₄-R⁴, R⁵=H
1e=R¹=R²=Me, R³=Me, R⁴=Me, R⁵=H
1f=R¹=R²=Me, R³=Me, R⁴=H, R⁵=Me



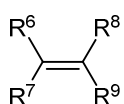
- 2a**=R¹=^tBu, R²=Me, R³=H
2b=R¹=ⁱPr, R²=Me, R³=H
2c=R¹=^tBu, R²-(CH₂)₄-R³



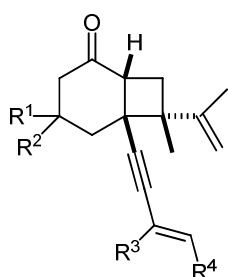
- 3a**=R¹=R²=Me, R³=CH₂, R⁴=^tBu, R⁵=H
3b=R¹=R²=Me, R³=CH₂, R⁴=Phenyl, R⁵=H
3c=R¹=R²=H, R³=(CH₂)₂, R⁴=^tBu, R⁵=H
3d=R¹=R²=R⁵=Me, R³=CH₂, R⁴=^tBu
3e=R¹=R²=R⁵=Me, R³=CH₂, R⁴=Phenyl
3f=R¹=R²=Me, R³=CH₂, R⁴=^tBu, R⁵=Benzyl



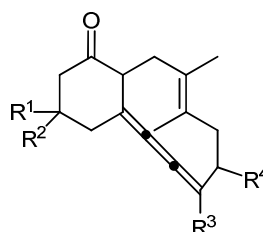
- 4**=R⁶=Me
5=R⁶=OMe
6=R⁶=SiMe₃
7=R⁶=^tBu
8=R⁶=OSiMe₃



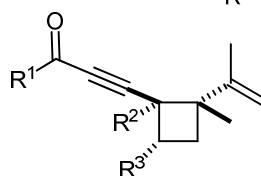
- 9**=R⁶=CN, R⁷=Cl, R⁸=R⁹=H
10=R⁶=CN, R⁷=Me, R⁸=R⁹=H
11=R⁶=R⁷=OMe, R⁸=R⁹=H
12=R⁶=R⁷=R⁸=R⁹=Me



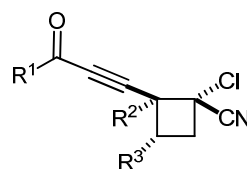
- 36a**=R¹=R²=R⁴=H, R³=Me
36e=R¹=R²=R³=R⁴=Me
36d=R¹=R²=Me, R³-(CH₂)₄-R⁴
36g=R¹=R²=R³=Me, R⁴=H



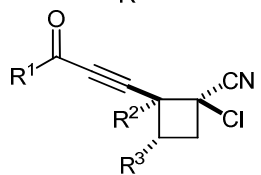
- 37a**=R¹=R²=R⁴=H, R³=Me
37g=R¹=R²=R³=Me, R⁴=H
37e=R¹=R²=R³=R⁴=Me



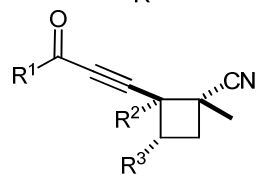
- 40a**=R¹=^tBu, R²=Me, R³=H
40b=R¹=ⁱPr, R²=Me, R³=H
40c=R¹=^tBu, R²-(CH₂)₄-R³



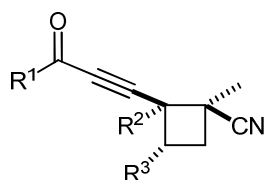
- 41a**=R¹=^tBu, R²=Me, R³=H
41b=R¹=ⁱPr, R²=Me, R³=H
41c=R¹=^tBu, R²-(CH₂)₄-R³



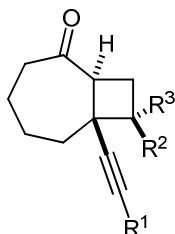
- 42a**=R¹=^tBu, R²=Me, R³=H
42b=R¹=ⁱPr, R²=Me, R³=H
42c=R¹=^tBu, R²-(CH₂)₄-R³



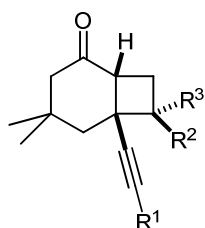
- 43a**=R¹=^tBu, R²=Me, R³=H
43b=R¹=ⁱPr, R²=Me, R³=H
43c=R¹=^tBu, R²-(CH₂)₄-R³



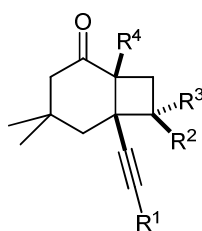
- 44a = R¹=^tBu, R²=Me, R³=H
 44b = R¹=ⁱPr, R²=Me, R³=H
 44c = R¹=^tBu, R²=(CH₂)₄-R³



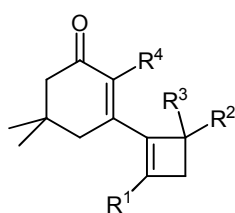
- 53a = R¹=^tBu, R²=ⁱPropenyl, R³=Me
 53b = R¹=^tBu, R²=Me, R³=ⁱPropenyl
 59a = R¹=^tBu, R²=Cl, R³=CN
 59b = R¹=^tBu, R²=CN, R³=Cl



- 45 = R¹=^tBu, R²=Me, R³=ⁱPropenyl
 48 = R¹=Phenyl, R²=Me, R³=ⁱPropenyl
 55 = R¹=Phenyl, R²=R³=OMe, R⁴=H
 57a = R¹=Phenyl, R²=Cl, R³=CN
 57b = R¹=Phenyl, R²=CN, R³=Cl
 58b = R¹=^tBu, R²=Cl, R³=CN
 58c = R¹=^tBu, R²=CN, R³=Cl



- 64d = R¹=^tBu, R²=Cl, R³=CN, R⁴=Me
 65d = R¹=^tBu, R²=CN, R³=Cl, R⁴=Me
 64e = R¹=Phenyl, R²=Cl, R³=CN, R⁴=Me
 65e = R¹=Phenyl, R²=CN, R³=Cl, R⁴=Me
 64f = R¹=^tBu, R²=Cl, R³=CN, R⁴=Benzyl
 65f = R¹=^tBu, R²=CN, R³=Cl, R⁴=Benzyl
 67e = R¹=Phenyl, R²=Me, R³=CN, R⁴=Me
 68e = R¹=Phenyl, R²=CN, R³=R⁴=Me
 70 = R¹=^tBu, R²=R³=OMe, R⁴=Me



- 47 = R¹=^tBu, R²=Me, R³=ⁱPropenyl, R⁴=H
 63d = R¹=^tBu, R²=Me, R³=ⁱPropenyl, R⁴=Me
 63e = R¹=Phenyl, R²=Me, R³=ⁱPropenyl, R⁴=Me
 63f = R¹=^tBu, R²=Me, R³=ⁱPropenyl, R⁴=Benzyl
 66d = R¹=^tBu, R²=Cl, R³=CN, R⁴=Me
 66e = R¹=Phenyl, R²=Cl, R³=CN, R⁴=Me
 66f = R¹=^tBu, R²=Cl, R³=CN, R⁴=Benzyl
 69e = R¹=Phenyl, R²=Me, R³=CN, R⁴=Me
 71 = R¹=^tBu, R²=R³=OMe, R⁴=Me

10. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Jablonski-Diagramm	2
Abbildung 2: Reaktionsmechanismus für Enon-Alken-Cycloaddition nach <i>De Mayo</i>	3
Abbildung 3: Regioselektivität bei Photocycloadditionen in Abhängigkeit der Substitution des Alkens.....	5
Abbildung 4: Substrat-induzierte Diastereoselektivität als Schlüsselschritt der Totalsynthese von (+)-Lincantin	6
Abbildung 5: Auxilar-induzierte Diastereoselektivität durch Verwendung eines chiralen Linkers.....	7
Abbildung 6: Produktbild bei Umsatz von 3-(1-Alkynyl)cycloalk-2-en-1-onen in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en.....	7
Abbildung 7: Bildung eines Vinylcarbens durch 1,5-Cyclisierung eines Triplett-Allyl-Propargyl	8
Abbildung 8: Biradikalbildung in Abhängigkeit der primären Bindungsknüpfung bei 3-Alkeninylsubstituierten Cyclohex-2-enonen.....	9
Abbildung 9: Produktbild der Bestrahlung von 2-Alkeninylsubstituierten Cyclohexenonen mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien sowie Chloracrylonitril.....	10
Abbildung 10: Produktbild der Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)cyclohex-2-enon in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien.....	10
Abbildung 11: Produktbild bei Bestrahlung von Dihydrothiopyranon mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien.....	11
Abbildung 12: Stereochemisches Vorliegen und Stabilität des E/Z-Allylradikals.....	11
Abbildung 13: Produktbild bei Bestrahlung von Alkinonen mit 1,1-Dimethylethen	11
Abbildung 14: Produktbild bei Bestrahlung von Phenylsubstituierten Alkinonen in Gegenwart von Cyclohexen.....	12
Abbildung 15: Produktbild bei Bestrahlung von Alkinonen in Gegenwart Tetramethylethen.....	14
Abbildung 16: Zu untersuchende Photoedukte (1a-f) bei Dimerisierung sowie bei Bestrahlung in Gegenwart der Diene 4-8	14
Abbildung 17: Elektronisches System der eingesetzten Photoedukte und durchzuführende Verkürzungen desselbigen.	15
Abbildung 18: Darzustellende Photoedukte (2a-c) sowie zu untersuchendes photochemisches Verhalten in Gegenwart der Alkenkomponenten 9-11	15
Abbildung 19: Umsetzung der 3-Alkynyl substituierten Cyclohexenone (3a-c) in Gegenwart der Alkene 4-12	15
Abbildung 20: Syntheseweg zur Darstellung der Photoedukte 1a-g sowie 3a-f	16
Abbildung 21: Synthese der Enolether 13a-g sowie 15 a-g	16
Abbildung 22: Syntheseweg zur Darstellung der Spirocycloakandione (15a+b)	16
Abbildung 23: Synthesweg zur Darstellung des Cyclohepta-1,3-dion (15c).....	17
Abbildung 24: Darstellung des 3,5,5-Trimethylcyclohexan-1,3-dions (15d).....	17
Abbildung 25: Darstellung von 21a	17
Abbildung 26: Darstellung der Alknylkomponenten.....	17
Abbildung 27: Synthesweg zur Darstellung der Photoedukte 24a-c	18
Abbildung 28: Synthese der 2-Iodocyclohex-2-enone 25a+b	18
Abbildung 29: Syntheseweg zur Darstellung der Alkeninone 2a-c	18
Abbildung 30: Syntheseweg zur Darstellung des Diens 5	18
Abbildung 31: Syntheseweg zur Darstellung des Diens 6	19
Abbildung 32: Syntheseweg zur Darstellung des Diens 7	19
Abbildung 33: Synthesweg zur Darstellung des Diens 8	19
Abbildung 34: Photoaddukte in Abhängigkeit der primären Bindungsknüpfung bei 3-alkeninylsubstituierten Cyclohex-2-enonen.....	20

Abbildung 35: Produktbild der Bestrahlung von 1g in Gegenwart von 4 (mit basischer Isomiersierung von 37g zum Produkt 38g)	22
Abbildung 36: Produktbild der Bestrahlung von 1a in Gegenwart von 4	24
Abbildung 37: Produktbild der Bestrahlung von 1d in Gegenwart von 4	24
Abbildung 38: Produktbild der Bestrahlung von 1e in Gegenwart von 4	24
Abbildung 39: Produktbild der Bestrahlung von 1g in Gegenwart von 9	26
Abbildung 40: Produktbild der Bestrahlung von 2a+b in Gegenwart von 4	27
Abbildung 41: ¹ H-Spektrum der Verbindung 40b	28
Abbildung 42: Produktbild der Bestrahlung von 2c in Gegenwart von 4	29
Abbildung 43: Produktbild der Bestrahlung von 2a+b in Gegenwart von 9	29
Abbildung 44: ¹ H-Spektrum eines Gemisches der Verbindungen 41b und 42b	30
Abbildung 45: Produktbild der Bestrahlung von 2c in Gegenwart von 9	31
Abbildung 46: Produktbild der Bestrahlung von 2a+b in Gegenwart von 10	31
Abbildung 47: NOE-Spektrum der Verbindung 43a	31
Abbildung 48: Produktbild der Bestrahlung von 2c in Gegenwart von 10	32
Abbildung 49: ¹ H-Spektrum der Verbindung 43c	33
Abbildung 50: Produktbild der Bestrahlung von 2a+b in Gegenwart von 11	31
Abbildung 51: Produktbild der Bestrahlung von 3a in Gegenwart von 4	34
Abbildung 52: Bildung des Produktes 45 durch Hydridübertragung	35
Abbildung 53: Produktbild der Bestrahlung von 3b in Gegenwart von 4	37
Abbildung 54: Produktbild der Bestrahlung von 3c in Gegenwart von 4	38
Abbildung 55: Produktbild der Bestrahlung von 3b in Gegenwart von 11	40
Abbildung 56: Produktbild der Bestrahlung von 3b in Gegenwart von 9	42
Abbildung 57: Produktbild der Bestrahlung von 3a in Gegenwart von 6	42
Abbildung 58: Produktbild der Bestrahlung von 3c in Gegenwart von 9	45
Abbildung 59: Produktbild der Bestrahlung von 24a+b zur Umsetzung mit Alkenen	45
Abbildung 60: Produktbild der Bestrahlung von 24a in Gegenwart von 4 (gezeigt ist auch die basische Isomerisierung von 61 zu Verbindung 62)	46
Abbildung 61: Produktbild der Bestrahlung von 24b in Gegenwart von 4	45
Abbildung 62: Photoedukte 3d-f zum Umsatz mit Alkenpartnern	49
Abbildung 63: Produktbild der Bestrahlung von 3d in Gegenwart von 4	45
Abbildung 64: ¹ H-Spektrum der Verbindung 63d	50
Abbildung 65: ¹³ C -Spektrum der Verbindung 63d	50
Abbildung 66: HMBC-Spektrum der Verbindung 63d	51
Abbildung 67: Delokalisierung der gebildeten Biradikale in Abhängigkeit der Position der primären Bindungsknüpfung	52
Abbildung 68: Produktbild der Bestrahlung von 3e in Gegenwart von 4	52
Abbildung 69: ¹ H-NMR der Verbindung 63e	53
Abbildung 70: H,H-Cosy Spektrum der Verbindung 63e	54
Abbildung 71: Produktbild der Bestrahlung von 3f in Gegenwart von 4	54
Abbildung 72: Produktbild der Bestrahlung von 3d in Gegenwart von 9	55
Abbildung 73: Produktbild der Bestrahlung von 3e in Gegenwart von 9	56
Abbildung 74: Produktbild der Bestrahlung von 3f in Gegenwart von 9	57
Abbildung 75: Produktbild der Bestrahlung von 3e in Gegenwart von 9	58
Abbildung 76: Produktbild der Bestrahlung von 3d in Gegenwart von 10 (gezeigt ist auch die Acetalhydrolyse von 71 und 72 zu den Verbindungen 73 und 74)	58
Abbildung 77: Produktbild der Bestrahlung von 3e in Gegenwart von 10	58
Abbildung 78: NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Bestrahlung von 3a in Gegenwart von 4	61
Abbildung 79: NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Bestrahlung von 3d in Gegenwart von 4	61

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 80: Delokalisierung der biradikalischen Zwischenstufe in Abhängigkeit der Position der primären Bindungsknüpfung.....	61
Abbildung 81: Delokalisierung der biradikalischen Zwischenstufe in Abhängigkeit der Position der primären Bindungsknüpfung.....	61
Abbildung 82: ORTEP-Diagramm der Verbindung 50	129
Abbildung 83: ORTEP-Diagramm der Verbindung 75	130
Abbildung 84: ORTEP-Diagramm der Verbindung 45	133
Abbildung 85: ORTEP-Diagramm der Verbindung 48	136
Abbildung Z1: Benötigte Konjugation als Voraussetzung für eine photochemische Reaktion mit Alkenen niedriger Triplettenergie ausgehend von 1	71
Abbildung Z2: Steuerung der Regioselektivität der [2+2]-Cycloaddition über das Substitutionsmuster an C-2	71
Scheme S1: Conjugation as pattern für photoeducts used in reactions with alkenes of low triplet energy	71
Scheme S2: Control of the chemoselectivity of the [2+2]-cycloaddition in dependence of the moiety at C-2	71

11. Gefahrstoffverzeichnis^[94]

Substanz	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	F,Xi	11-36-66-67	9-16-26
Acetonitril	F, Xn	11-20/21/22-36	16-36/37
Ammoniumchlorid	Xn	22-36	22
Bariumhydroxid	C	20/22-34	26-36/37/39-45
Benzol	F, T	45-46-11-36/38-48/23/24/25-65	53-45
Benzylchlorid	T	45-22-23-37/38-41-48/22	53-45
Brom	T, C, N	26-35-50	7/9-26-45-61
Bromethan	F, Xn	11-20/22-40	36/37
<i>tert</i> -Butanol	F, Xn	11-20	9-16
Chlortrimethylsilan	F, C	11-14-35-37	7/9-16-26-36/37/39-45
Chloroform	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
2-Chlorprop-2-enitril	T+, F,N	11-26-50	16-29-33-45-61
Cyclohexan	F, Xn, N	11-38-50/53-65-67	9-16-33-60
Cyclohexanon	Xn	10-20	25
Cyclopentanon	Xn	10-36/38	23
1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan	Xn	20/21/22-36/37/38	26-36/37/39
Dichlormethan	Xn	40	23-24/25-36/37
Dichloracetylchlorid	C, N	35-50	9-26-45-61
Diethylether	F+, Xn	12-19-22-66-67	9-16-29-33
Diethylamin	F, C	11-20/21/22-35	3-16-26-29-36/37/39-45
Diethylmalonat	-	24/25	-
Diisopropylamin	F, C	11-20/22-34	16-26-36/37/39-45
Dimedon	-	-	-
1,1-Dimethoxyethen			
2,3-Dimethylbuta-1,3-dien	F, Xn	11	16-23.1
DMF	T	61-20/21-36	53-45
DMSO	Xi	36/38	25/26
Essigsäure	C	10-35	23.2-26-45
Ethanol	F+	11	7-16
1-Ethynylcyclohexan-1-ol	Xn	21/22-36	26-36/37/39
Ethylacetoacetat	Xi	36	24
Essigsäureanhydrid	C	10-20/22-34	26-36/37/39-45
Ethylacetat	F, Xn	11-36-66-67	16-26-33
Hexan	F+, Xn, N	11-38-48/20-62-65-67-51/53	(2)-9-16-29-33-36/37-61-62
Iod	Xn, N	20/21-50	23-25-61
Isophoron	Xn	21/22-36/37-40	13-23-36/37/39-46
Kalium-1,1-dimethylethanolat	F, C	11-14-22-35	8-16-26-36/37/39-43.3-45

Gefahrstoffverzeichnis

Substanz	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Kaliumhydroxid	C	22-35	26-36/37/39-45
Kaliumjodid	-	-	-
Kupferchlorid	Xn	22-50/53	22-60-61
Kupferjodid	N	50/53	22-61
Methacrylonitril	T, F	11-23/24/25-43	(1-2)-9-16-18-29-45
Methyliodid	T	21-23/25-37/38-40	36/37-38-45
3-Methylpent-1-in-3-ol	Xn, N	10-22-51/53	16-26-36/37/39-61
Natrium	F, C	14/15-34	5.3-8-43.7-45
Natriumhydrogensulfat	Xn	41	24-26
Natriumhydroxid	C	35	26-36/37/39-45
Oxalsäure	Xn	21/22	24/25
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	Xn	22-36/38/43	26-37/39
Pentan	F+, Xn, N	12-65-66-67-51/53	(2)-9-16-29-33-61-62
Petrolether (40/60)	F, Xn	11-52/53-65	9-16-23.2-24-33-64
Phenylacetylen	Xn	10-36/37-65	26-62
Pivaloylchlorid	F, T	11-22-23-34-37	16-26-36/37/39-45
2-Propanol	F, Xi	11-36-67	7-16-24/25-26
Salzsäure			
Schwefelsäure	C	35	26-30-36/37/39-45
THF	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
Tetramethylethen	F, Xn	11-65	16-33-9
Toluol	F, Xn	11-38-48/20-63-65-67	36/37-46-62
Triethylamin	F, C	11-20/21/22-35	3-16-26-29-36/37/38-45
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	Xn	36/37/38	26-37
Zink	-	-	-

Bei den in dieser Arbeit dargestellten nicht literaturbekannten Stoffen erfolgt die Abschätzung des Gefahrenpotentials über Abschätzung desselbigen analoger Verbindungen. Prinzipell sind jedoch unbekannte Verbindungen als giftig einzuschätzen und entsprechend zu handhaben.

Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften

Inhülsen, I., Kopf, J., Margaretha, P., *Helv. Chim. Acta*, **2008**, *91*, 387-394.

Vallée, M. R. J., Inhülsen, I., Margaretha, P., *Helv. Chim. Acta*, **2010**, *93*, 17-24.

Inhülsen, I., Margaretha, P., *Org. Lett.* **2010**, *12*, 728-730.

Inhülsen, I., Schmidt, K., Margaretha, P., *Helv. Chim. Acta*, **2010**, *93*, 1052-1057.

Posterbeiträge

21st lecture conference on Photochemistry, **2008**, Bielefeld