

Lichtinduzierte Cycloadditionen an substituierten Cyclohex-2-enonen

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Lars Meyer
aus Hamburg

Hamburg 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1998 bis Juli 2003 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Margaretha im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Für die Überlassung dieses interessanten und vielschichtigen Themas sowie hilfreiche Unterstützung und ständige Diskussionsbereitschaft möchte ich mich herzlichst bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. P. Margaretha, bedanken.

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Margaretha

2. Gutachter: Prof. Dr. W. A. König

Tag der mündlichen Prüfung: 10.10.2003

Meiner Familie gewidmet

Inhaltsverzeichnis

A. Allgemeiner Teil	1
1. Einleitung	1
1.1. Anwendungsmöglichkeiten photochemischer Reaktionen	1
1.2. Photocycloadditionsreaktionen an Ketonen	3
1.3. Intramolekulare Photocyclisierungsreaktionen	6
2. Aufgabenstellung	8
B. Hauptteil	9
1. Darstellung der Ausgangsverbindungen	9
1.1. Darstellung von 2,5,5-Trimethylcyclohexan-1,3-dion (4)	10
1.2. Darstellung der Enolether 5 , 6 und 7	11
1.3. Alkylierung der Enolether 5 und 6 an C-6	12
1.4. Reduktion der Enolether 6 , 7 , 10 und 11	13
1.5. Reduktive Alkylierung der Enolether durch Grignard-Verbindungen	15
1.6. Alkylierung der Cyclohexenon-Systeme mit Hilfe von Palladium-Katalysatoren	15
1.6.1 Darstellung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)- cyclohex-2-enon (23)	16
1.6.2 Darstellung von 2-Benzyl-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (26)	18
1.7. Darstellung von 6-Oxocyclohex-1-en-1-carbonitril (3)	19
1.7.1. Darstellung von Cyclopent-1-enylacetonitril (29)	19
1.7.2. Darstellung von 6-Oxocyclohex-1-en-1-carbonitril (3)	20
2. Photochemische Untersuchungen	22
2.1. Allgemeine Grundlagen der Photochemie	22
2.2. Bestrahlungen in Gegenwart konjugierter Enin-Kohlenwasserstoffe	26
2.2.1. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von 2-Methylbut-3-in-1-en (34)	27

2.2.2. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) und 2-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (23) in Gegenwart von 2- <i>tert</i> -Butylbut-3-in-1-en (35)	29
2.2.3. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) und 2-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (23) in Gegenwart von 2- <i>tert</i> -Butylbut-3-in-1-en (35) und Essigsäure	31
2.2.4. Bestrahlung von 6-Oxocyclohex-1-en-1-carbonitril (3) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (34)	33
2.3. Bestrahlungen in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (32) und Tetrachlorethen (33)	36
2.3.1. Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (14) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (32)	36
2.3.2. Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (14) in Gegenwart von Tetrachlorethen (33)	39
2.3.3. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15), 2-Benzyl-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (26) und 2-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (23) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (32) und Tetrachlorethen (33)	39
2.4. Intramolekulare Photocycloadditionen	42
2.4.1. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(pent-4-enyl)-cyclohex-2-enon (18)	43
2.4.2. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(5-methylhex-4-enyl)-cyclohex-2-enon (19)	45
2.4.3. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-4-(pent-4-enyl)-cyclohex-2-enon (16)	47
2.4.4. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-4-(5-methylhex-4-enyl)-cyclohex-2-enon (17)	49
2.4.5. Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-4-(pent-4-enyl)-cyclohex-2-enon (20)	52
2.4.6. Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-4-(5-methylhex-4-enyl)-cyclohex-2-enon (21)	53
2.4.7. Zusammenfassung der intramolekularen Photocycloadditionen	54

2.5. Bestrahlungen in Gegenwart von Nitrilen	57
2.5.1. Produktverteilung	57
2.5.2. Spektroskopische Daten der Produkte	60
2.5.3. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten	62
2.5.4. Mechanistische Betrachtungen	63
C. Zusammenfassung	67
D. Abstract	70
E. Experimenteller Teil	72
1. Allgemeine Methoden	72
2. Beschreibung der durchgeführten Versuche	74
2.1. Synthesen	74
2.1.1. Darstellung von 2,5,5-Trimethylcyclohexan-1,3-dion (15)	74
2.1.2. Darstellung der Enolether 5 , 6 und 7 (AAV)	75
2.1.2.1. Darstellung von 3-Ethoxycyclohex-2-enon (5)	75
2.1.2.2. Darstellung von 3-Ethoxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (6)	76
2.1.2.3. Darstellung von 3-Ethoxy-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (7)	77
2.1.3. Alkylierung der Enolether 5 und 6 (AAV)	78
2.1.3.1. Darstellung von 3-Ethoxy-6-(pent-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (8)	78
2.1.3.2. Darstellung von 3-Ethoxy-6-(5'-methylhex-4'-enyl)- cyclohex-2-enon (9)	79
2.1.3.3. Darstellung von 3-Ethoxy-5,5-dimethyl-6-(pent-4'-enyl)- cyclohex-2-enon (10)	80
2.1.3.4. Darstellung von 3-Ethoxy-5,5-dimethyl-6-(5'-methylhex-4'-enyl)- cyclohex-2-enon (11)	81
2.1.4. Reduktion der Enolether 6 , 7 , 10 und 11 (AAV)	82
2.1.4.1. Darstellung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (14)	83
2.1.4.2. Darstellung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15)	83

2.1.4.3. Darstellung von 5,5-Dimethyl-4-(pent-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (16)	84
2.1.4.4. Darstellung von 5,5-Dimethyl-4-(5'-methylhex-4'-enyl)- cyclohex-2-enon (17)	85
2.1.5. Reduktive Alkylierung der Enoether 6 , 8 und 9 (AAV)	86
2.1.5.1. Darstellung von 5,5-Dimethyl-3-(pent-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (18)	87
2.1.5.2. Darstellung von 5,5-Dimethyl-3-(5'-methylhex-4'-enyl)- cyclohex-2-enon (19)	88
2.1.5.3. Darstellung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-4-(pent-4-enyl)- cyclohex-2-enon (20)	89
2.1.5.4. Darstellung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-4-(5'-methylhex-4'-enyl)- cyclohex-2-enon (21)	90
2.1.6. Synthese von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)- cyclohex-2-enon (23)	91
2.1.7. Darstellung von 2-Benzyl-5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (26)	93
2.1.8. Synthese von 6-Oxocyclohex-1-en-1-carbonitril (3)	95
2.2. Darstellung der Alkenyl- und Alkynyl-Einheiten	97
2.2.1. Darstellung von 5-Brompent-1-en (132)	97
2.2.2. Darstellung von 5-Iodpent-1-en (12)	97
2.2.3. Synthese von 6-Iod-2-methylpent-2-en (13)	98
2.2.4. Synthese von Tributyl-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-stannan (24)	102
2.3. Darstellung der Enine	104
2.3.1. Darstellung von 2-Methylbut-1-en-3-in (34)	104
2.3.2. Darstellung von 2- <i>tert</i> -Butylbut-1-en-3-in (35)	104
2.3.3. Synthese von <i>tert</i> -Butylacrylonitril (38)	105
2.4. Photochemische Untersuchungen	107
2.4.1. Intramolekulare Reaktionen (AAV)	107
2.4.2. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(pent-4-enyl)-cyclohex-2-enon (18)	107
2.4.3. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(5-methylhex-4-enyl)- cyclohex-2-enon (19)	109
2.4.4. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-4-(pent-4-enyl)-cyclohex-2-enon (16)	111

2.4.5. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-4-(5-methylhex-4-enyl)- cyclohex-2-enon (17)	114
2.4.6. Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-4-(pent-4-enyl)- cyclohex-2-enon (20)	116
2.4.7. Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-4-(5-methylhex-4-enyl)- cyclohex-2-enon (21)	117
2.4.8. Intermolekulare Reaktionen (AAV)	119
2.4.9. Bestrahlung von Cyclohex-2-enon (31) in Gegenwart von Acrylonitril (36)	119
2.4.10. Bestrahlung von Cyclohex-2-enon (31) in Gegenwart von <i>tert</i> -Butylacrylonitril (38)	121
2.4.11. Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (14) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (32)	123
2.4.12. Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (14) in Gegenwart von Tetrachlorethen (33)	125
2.4.13. Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (14) in Gegenwart von Acrylonitril (36)	126
2.4.14. Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (14) in Gegenwart von Methacrylonitril (37)	129
2.4.15. Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (14) in Gegenwart von <i>tert</i> -Butylacrylonitril (38)	131
2.4.16. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (32)	134
2.4.17. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von Tetrachlorethen (33)	134
2.4.18. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (34)	134
2.4.19. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von 2- <i>tert</i> -Butylbut-1-en-3-in (35)	137

2.4.20. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von 2- <i>tert</i> -Butylbut-1-en-3-in (35) und von Essigsäure	138
2.4.21. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von Acrylonitril (36)	141
2.4.22. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von Methacrylonitril (37)	143
2.4.23. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von <i>tert</i> -Butylacrylonitril (38)	145
2.4.24. Bestrahlung von 2-Benzyl-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (26) in Gegenwart von Dimethylbut-2-en (32)	147
2.4.25. Bestrahlung von 2-Benzyl-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (26) in Gegenwart von Tetrachlorethen (33)	147
2.4.26. Bestrahlung von 2-Benzyl-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (26) in Gegenwart von Acrylonitril (36)	149
2.4.27. Bestrahlung von 2-Benzyl-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (26) in Gegenwart von Methacrylonitril (37)	152
2.4.28. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-inyl)- cyclohex-2-enon (23) in Gegenwart von Tetrachlorethen (33)	154
2.4.29. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-inyl)- cyclohex-2-enon (23) in Gegenwart von 2- <i>tert</i> -Butylbut-1-en-3-in (38)	155
2.4.30. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-inyl)- cyclohex-2-enon (23) in Gegenwart von 2- <i>tert</i> -Butylbut-1-en-3-in (38) und von Essigsäure	156
2.4.31. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-inyl)- cyclohex-2-enon (23) in Gegenwart von Acrylonitril (36)	159
2.4.32. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-inyl)- cyclohex-2-enon (23) in Gegenwart von Methacrylonitril (37)	161
2.4.33. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-inyl)- cyclohex-2-enon (23) in Anwesenheit von <i>tert</i> -Butylacrylonitril (38)	163

2.4.34. Bestrahlung von 2-Oxocyclohex-6-en-1-carbonitril (3) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (34)	164
F. Sicherheitsdaten	168
G. Formelsammlung	170
H. Literatur	183

A. Allgemeiner Teil

1. Einleitung

Wer Photochemie betreibt, muss auch ein ganzes Stück Analytik und Strukturaufklärung beherrschen. Und so stößt der motivierte Experimentator nur allzu häufig an die Grenzen der Spektrenauflösung. Was tun, wenn eine Trennung unmöglich erscheint und die Auswertung von Misch-Spektren aus fünf Substanzen an den Nerven zerrt? Man wartet einfach ab. Es gibt kein Problem, das sich nicht durch hartnäckiges Ignorieren von selber löst. Dieselbe Probe ein Jahr später nochmals vermessen, kann sehr viel einfachere Substanzgemische enthalten.

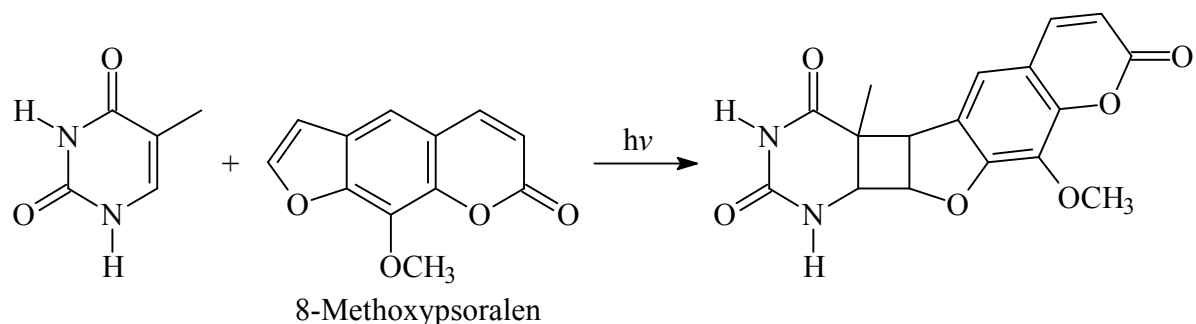
Auch wenn nun die Strukturaufklärung gelingt, steht man doch vor einem weiteren Problem: Wieso isomerisiert ein Produkt durch simples Stehen auf dem Regal. Ist die Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung abhängig von dem gewählten Regal? Oder nur von der Höhe über dem Erdboden? Genauere Untersuchungen zu solchen Themen würden eine Promotionsarbeit allerdings bis zum Rentenalter verlängern.

Der Großteil der in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen lässt sich aber in einem kürzeren Zeitraum bewerkstelligen. Meist sind 90-100 %ige Umsätze schon nach 2-4 Stunden erreicht. Nur in wenigen Fällen wurden Bestrahlungszeiten über 15 Stunden benötigt.

1.1. Anwendungsmöglichkeiten photochemischer Reaktionen

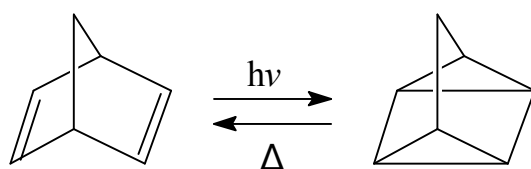
Überlieferungen über den Einsatz photochemischer Reaktionen reichen weit in die Geschichte zurück¹. So wurde bereits vor über 3000 Jahren im alten Ägypten die Weisfleckenkrankheit (Vitiligo) mit Pflanzensaft und Licht behandelt. Im alten China wurden mit dem porphinhaltigem Kot der Seidenraupe und Licht Hautkrebs-Therapien durchgeführt.

Ein Beispiel für den medizinischen Einsatz der Photochemie aus unseren Tagen stellt die Behandlung der Schuppenflechte (Psoriasis) dar. Die betroffenen Hautpartien werden mit 8-Methoxypsoralen bestrichen und mit UV-Licht bestrahlt. Dabei kommt es zu einer Cycloaddition an eine Pyrimidinbase der DNA. Die weitere DNA-Synthese wird somit unterbunden und das betroffenen Hautgewebe stirbt ab (**Schema 1**).



Schema 1: Phototherapie von Psoriasis

Auch die Nutzung photochemischer Reaktionen zur Speicherung von Solarenergie in Form chemischer Energie metastabiler Produkte wird in der Literatur diskutiert. Auch wenn sich diese Verfahren aus wirtschaftlichen Gründen nicht durchsetzen konnten, soll hier das Beispiel des Speichersystems Norbornadien - Quadricyclan genannt werden. In einer lichtinduzierten intramolekularen Cycloaddition bildet sich der stark gespannte Tetracyclus mit $\Delta H = +110 \text{ kJ/mol}$ (**Schema 2**).

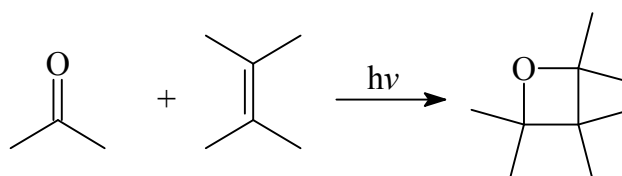


Schema 2: Speichersystem Norbornadien - Quadricyclan

In Gegenwart von Metallkomplekkatalysatoren ist die Rückreaktion zum Norbornadien bei Temperaturen über 100°C und die Nutzung der Reaktionswärme durch Wärmetauscher-Anlagen möglich. Dabei bilden sich zwar in geringen Mengen auch Toluol, Cyclopentadien und Ethin, jedoch wurden bereits mehr als 10000 Speichercyclen mit diesem System erreicht. Schließlich könnte das Kohlenwasserstoffgemisch wie ein üblicher Brennstoff verheizt werden. Leider absorbiert Norbornadien nicht im sichtbaren Bereich, so dass zur Nutzung von Sonnenlicht Photosensibilisatoren erforderlich sind.

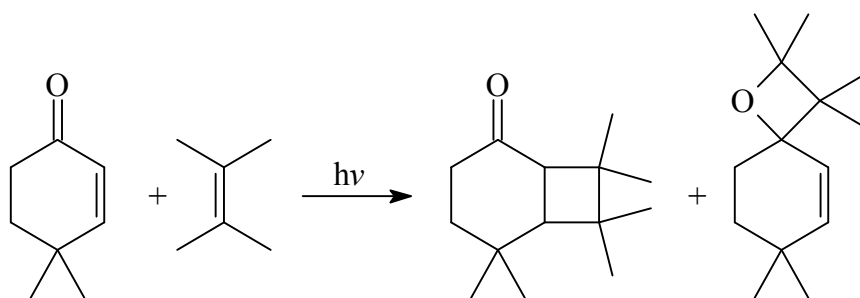
1.2. Photocycloadditionsreaktionen an Ketonen

Zu den ältesten Beispielen lichtinduzierter Cycloadditionen gehört die Umsetzung angeregter Ketone mit Alkenen zu Oxetanen, die bereits 1909 von Paterno beschrieben und 1954 von Büchi² näher untersucht wurde (**Schema 3**).



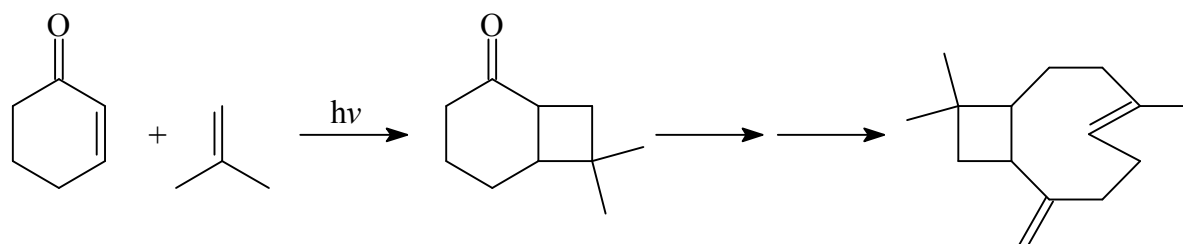
Schema 3: Paterno-Büchi Reaktion.

Werden als Carbonylverbindungen α,β -ungesättigte Ketone, wie z.B. Cyclohex-2-enone, verwendet, ergeben sich neue Produktbilder. Hier kann es neben der Oxetanbildung, durch eine [2+2] Cycloaddition des Ketons an die C=C-Doppelbindung, zur Bildung von Cyclobutan-Verbindungen kommen. Das Verhältnis zwischen diesen Konkurrenzreaktionen ist abhängig vom Substitutionsmuster der beiden eingesetzten Verbindungen³ (**Schema 4**).



Schema 4: [2+2]-Cycloaddition an einem Cyclohex-2-enon

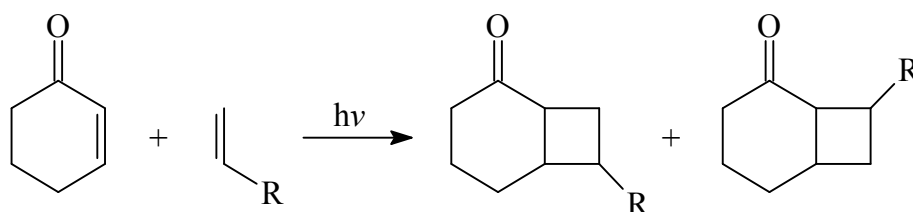
Eine solche Umsetzung zu einem Cyclobutan findet sich z.B. als ein Schlüsselschritt in der Totalsynthese von Caryophyllen, die 1964 von Corey vorgestellt wurde⁴ (**Schema 5**).



Schema 5: Darstellung von Caryophyllen

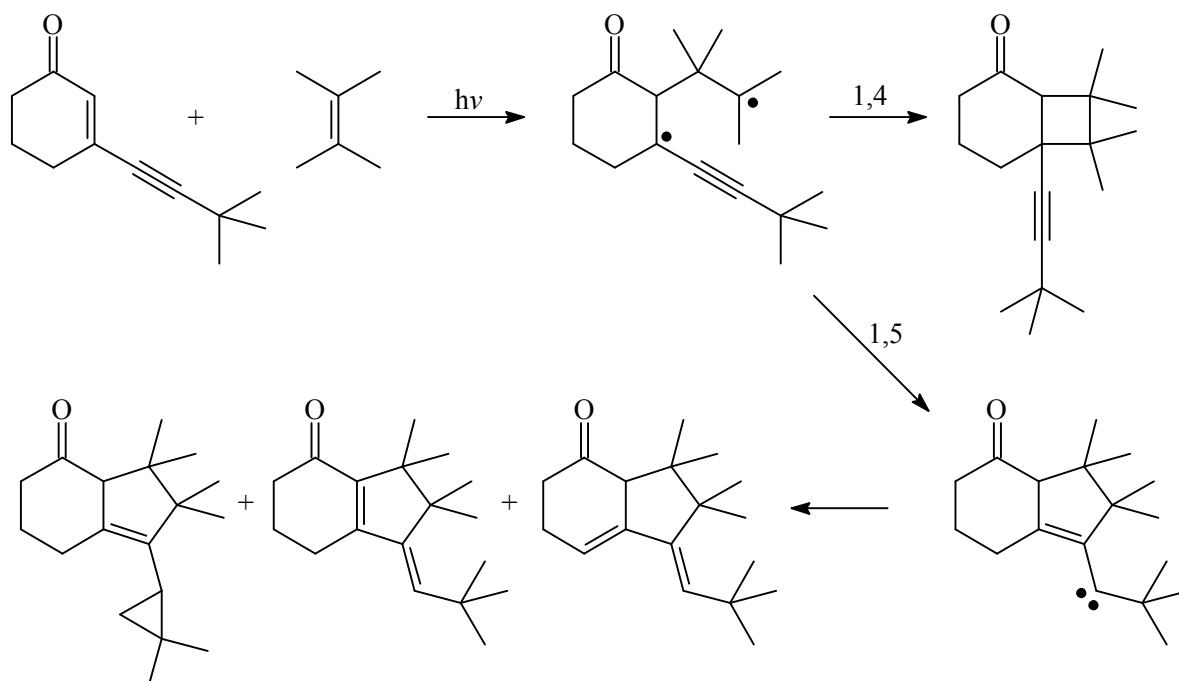
Außerdem gab die Regioselektivität dieser Reaktion den Anlass im Rahmen dieser Untersuchungen⁵ die photochemischen Umsetzungen von Cyclohexenon in Gegenwart unsymmetrischer Alkene systematisch zu untersuchen. Es zeigte sich, dass bei der Addition an elektronenreiche Alkene überwiegend die sogenannten *Kopf-Schwanz*-Isomere gebildet werden, während bei Reaktionen mit elektronenarmen Alkenen die *Kopf-Kopf*-Isomere bevorzugt sind.

Schema 6 zeigt die beiden Regioisomere.



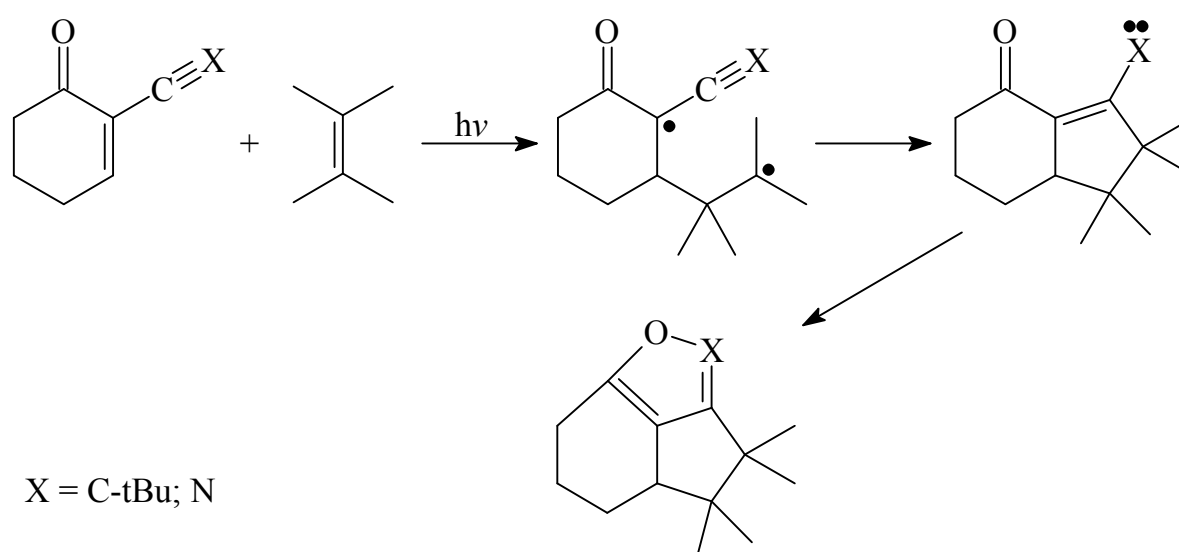
Schema 6: Die Bildung regioisomerer Cyclobutanderivate

Photocycloadditionen an Cyclohexenonen wurden unter den verschiedensten Bedingungen untersucht. Eine Variante ist die Verwendung höher konjugierter Enon-Systeme, da eine Delokalisierung der intermediären Radikalzentren neue Reaktionswege ermöglicht. So wurden 1991 durch Rathjen^{6,7} die Umsetzung 3-Alkynyl-substituierter Cyclohexenone mit 2,3-Dimethylbut-2-en untersucht. Hier wurde eine Cyclobutanbildung nur in geringen Maße beobachtet, stattdessen bildet sich durch 1,5-Cyclisierung ein Carben, dem mehrere Wege der Stabilisierung offen stehen (**Schema 7**).



Schema 7: 1,5-Cyclisierung 3-Alkynyl-substituierter Cyclohexenone

Analoge [3+2]-Photocycloadditionen finden sich auch bei Cyclohexenonen, die an C-2 mit einer $C\equiv X$ -Gruppe substituiert sind⁸. Eine 1,5-Cyclisierung führt, wie in **Schema 8** dargestellt, zunächst zu Vinylcarbenen bzw. Vinylnitrenen, die sich aufgrund der günstigen Lage relativ zur Carbonylgruppe durch einen elektrocyclischen Ringschluss zu einem einzigen Produkt stabilisieren, einem tricyclischen Furan^{9,10,11} bzw. Oxazol¹².

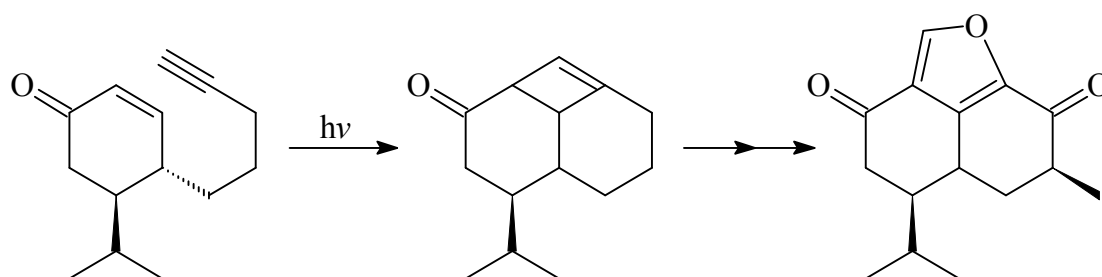


Schema 8: [3+2]-Photocycloaddition an 2-substituierte Cyclohex-2-enone.

1.3. Intramolekulare Photocyclisierungsreaktionen

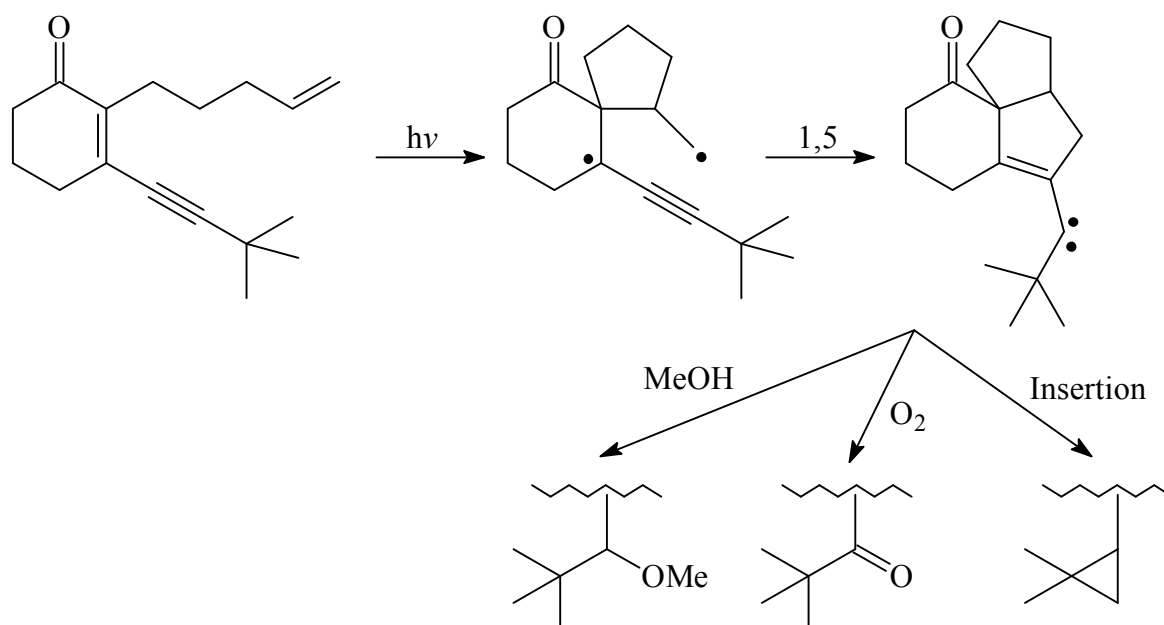
Auch die intramolekularen Cycloadditionen an Cyclohexenon-Systeme schauen auf einen langen Entwicklungsweg zurück. Schon 1966 fasste Dilling¹³ die damals bekannten Reaktionen von an C-3 bzw. C-4 Pent-4-enyl substituierten Cyclohexenonen zusammen. Aufgrund des Alters dieser Untersuchungen sind allerdings wenig brauchbare NMR-Daten dieser komplexen Verbindungen veröffentlicht worden.

Solche intramolekularen Reaktionen sind besonders interessant, da sich tricyclische Verbindungen bilden können, von denen einige als Ausgangssubstanzen zur Totalsynthese von Naturstoffen dienen, wie z.B. in der von Smith III¹⁴ beschriebenen Totalsynthese von Hibiscon C in 10 Schritten (**Schema 9**).



Schema 9: Totalsynthese von Hibiscon C

Versuche um zu intramolekularen 1,5-Cyclisierungen zu gelangen, die analog zu den in **Schema 7** und **Schema 8** dargestellten Reaktionen verlaufen, wurden von Kisilowski¹⁵ Anfang der 90er Jahre durchgeführt. Bei der Photocyclisierung von 2-Pent-4-enyl-3-alkinyl-cyclohexenon erhält man, durch eine [3+2]-Cycloaddition, ein analoges Carben¹⁶, das sich je nach Reaktionsbedingung zu unterschiedlichen Produkten stabilisiert (**Schema 10**).



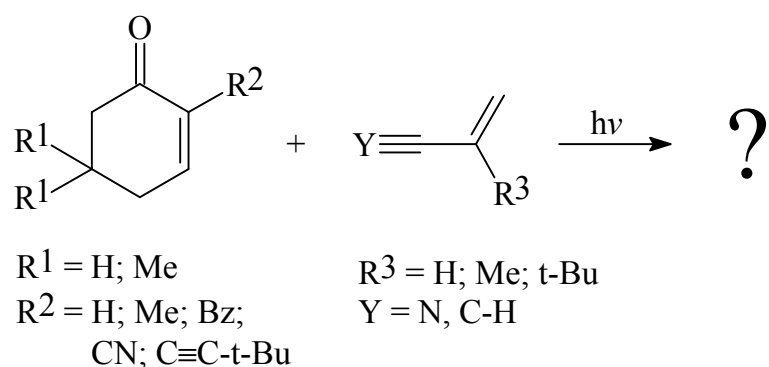
Schema 10 Intramolekulare [3+2]-Photocycloaddition eines 2-Alkenyl-3-alkynylcyclohexenons.

Analoge 4-Pent-4-enyl-3-alkynyl-substituierte Cyclohexenone wurden von Kisilowski ebenfalls untersucht, allerdings konnte in diesem Fall nur die Struktur eines der beiden entstehenden Produkte eindeutig aufgeklärt werden¹⁷.

Hingegen wurden Untersuchungen von intramolekularen Photoreaktionen der 3-Pent-4-enyl-2-alkynyl-substituierten Cyclohexenone noch nicht durchgeführt, da bisher kein geeigneter Syntheseweg für diese Verbindungen gefunden werden konnte¹⁸.

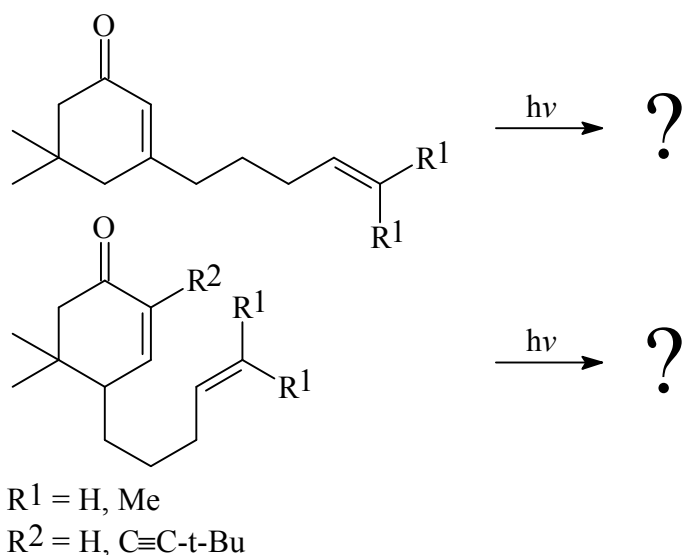
2. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll zum einen das photochemische Verhalten von 2-substituierten Cyclohex-2-enonen in Gegenwart konjugierter Enin-Systeme untersucht werden (**Schema 11**). Besonderes Augenmerk soll hierbei auf den Vergleich der Cyclisierungsprodukte in Abhängigkeit des Substituenten, sowie der Art des Enin-Systems gelegt werden.



Schema 11: Umsetzung 2-substituierter Cyclohexenone mit konjugierten Enin-Systemen.

Einen weiteren Themenschwerpunkt nimmt die Untersuchung von 3- und 4-Pent-4-enyl- bzw. 5-Methylhex-4-enyl- substituierten Cyclohexenonen ein (**Schema 12**). Dabei sollen nicht nur aussagekräftige NMR-Daten der Hauptprodukte gesammelt, sondern auch Nebenprodukte isoliert und charakterisiert werden.



Schema 12: Photocyclisierungen Pent-4-enyl- bzw. 5-Methylhex-4-enyl-substituierter Cyclohexenone

B. Hauptteil

1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Zur Darstellung der verwendeten Ausgangsverbindungen konnte eine allgemeine Synthese entwickelt werden, die weitgehend auf bereits bekannte Reaktionen aufbaut. Als vielseitiges Edukt entpuppte sich während der Syntheseplanung 5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion (Dimedon) (**1**), aus dem sich ein Großteil der späteren Photoedukte herstellen ließ.

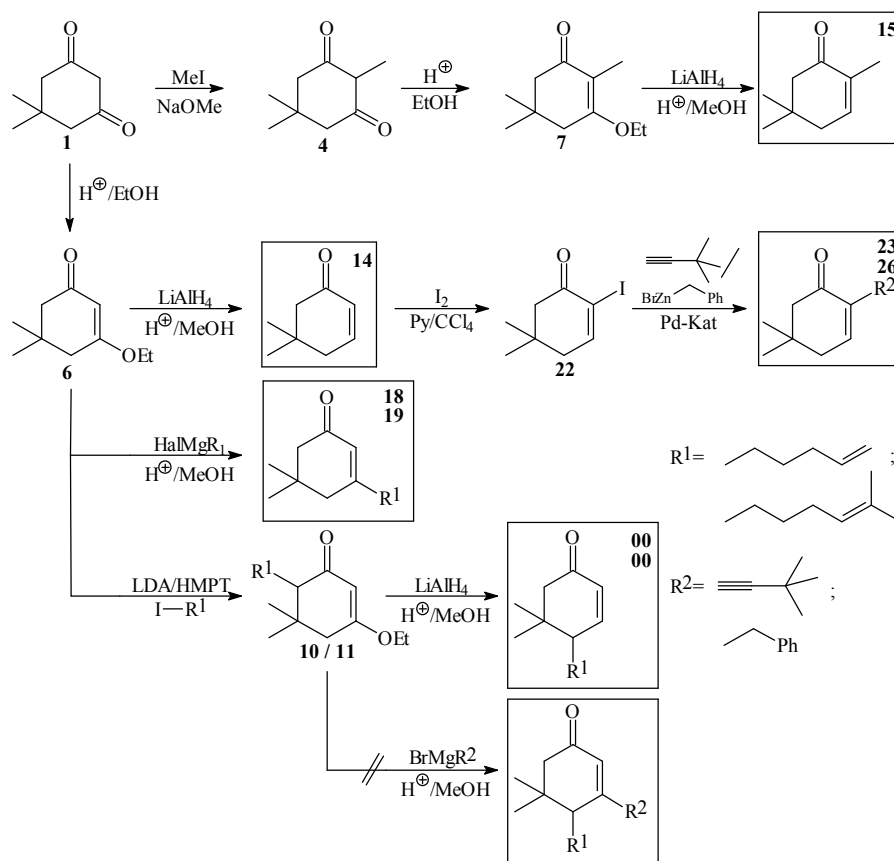
Die Symmetrie des Eduktes und seine starke CH-Acidität ermöglichen die Umsetzung mit Alkylierungsreagenzien, Reduktionsmittel und Grignard-Verbindungen.

So konnten einige, der für die intermolekularen Photoreaktionen benötigten Edukte, wiederum als Ausgangsverbindungen zur Synthese der höher substituierten Verbindungen für intramolekulare Bestrahlungen verwendet werden.

Eine Übersicht über diese Synthesen gibt **Schema 13**. Die umrandeten Verbindungen stellen Photoedukte dar.

Wie aus diesem Schema ersichtlich, ist die Synthese der 5,5-Dimethyl-3- R_2 -4- R_1 -Derivate leider nicht möglich. Für derartige Verbindungen musste auf Cyclohexan-1,3-dion (**2**) als Edukt zurückgegriffen werden.

Die Synthese des einzigen Enonsystems mit CN-Dreifachbindung (**3**) erfolgte nach dem von Fleming¹⁹ 1997 veröffentlichten Verfahren.

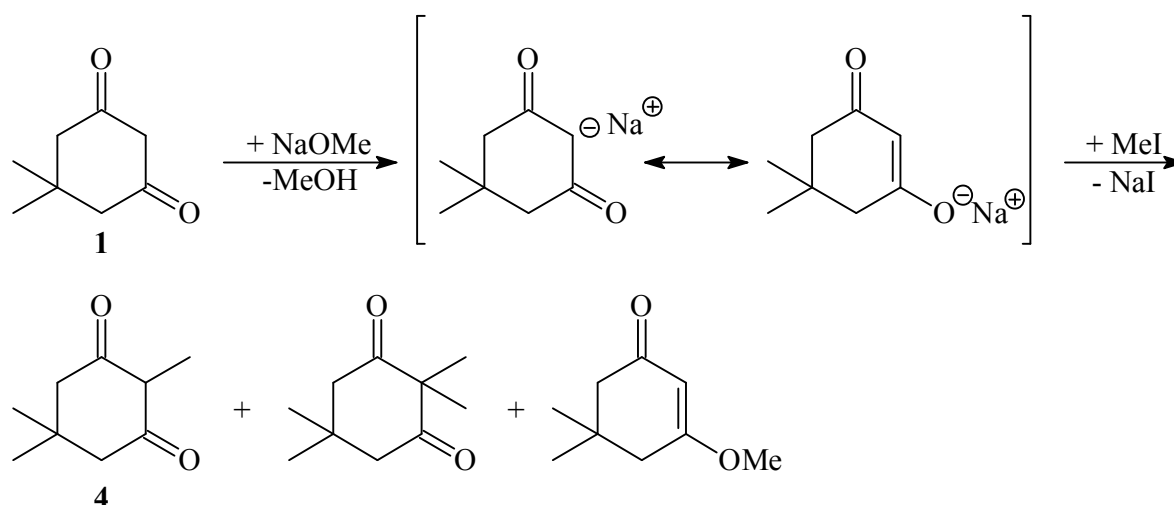


Schema 13: Übersicht über die Synthese der Photoedukte

1.1. Darstellung von 2,5,5-Trimethylcyclohexan-1,3-dion (4)

Obwohl die Synthese für **4** schon seit längerem bekannt ist²⁰, erwies sich die Darstellung als problematisch.

Meine Versuche nach dieser Vorschrift erbrachten nur sehr schlechte Ausbeuten. Neben der Bildung des Enolethers kann aufgrund der CH-Acidität des Produkts **4** in Gegenwart überschüssiger Base eine weitere Methylierung stattfinden. Nachdem sich zwar das Tetramethylcyclohexan-1,3-dion leicht aus der Produktmischung entfernen lässt, wurde schließlich ein Gemisch aus Produkt und Edukt erhalten, das sich als nicht trennbar erwies. Erst nach der Umsetzung des Rohproduktes zu den entsprechenden Enolethern **6** bzw. **7** gelang eine chromatographische Trennung.

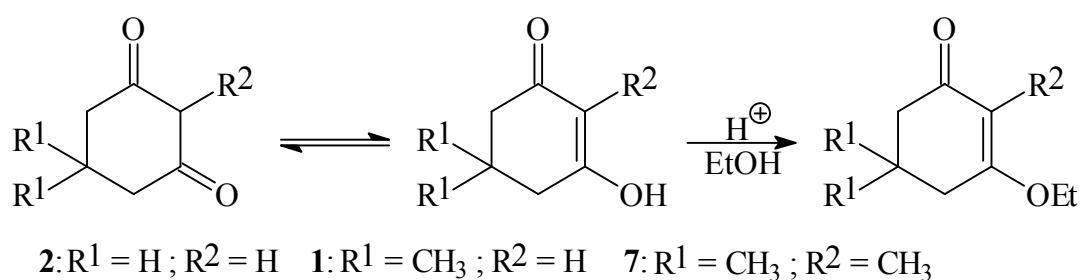


Schema 14: Darstellung von 2,5,5-Trimethylcyclohexan-1,3-dion (4)

Wird nun das Natriumsalz des Dimedons zu einem Überschuss an Iodmethan gegeben, lässt sich ein deutlich besseres Produkt/Edukt-Verhältnis erzielen.

1.2. Darstellung der Enolether 5, 6 und 7

Aus den Cyclohexan-1,3-dionen 1, 2 und 4 lassen sich problemlos die Enolether darstellen. Damit wird nicht nur die Doppelbindung für das spätere Cyclohexenongerüst eingeführt, sondern auch, mit der Carbonylgruppe, eine reaktive Stelle zur Einführung weiterer Substituenten erhalten. Die Ethoxygruppe stellt also im Grunde eine Schutzgruppe dar, aus der sich in späteren Reaktionen hier eine Carbonylgruppe zurückerhalten lässt.

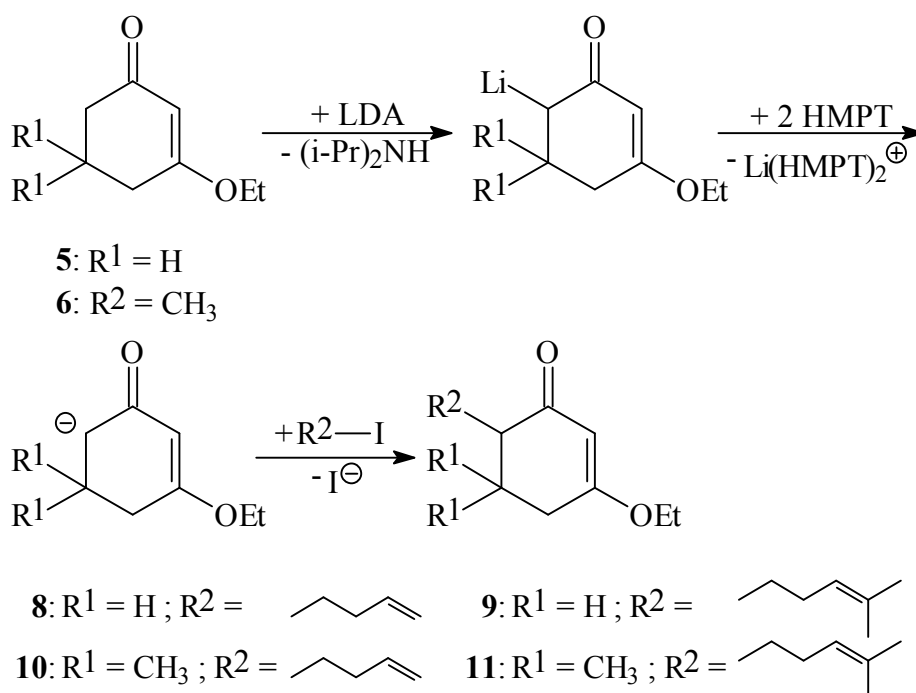


Schema 15: Darstellung der Enolether

Die Darstellung erfolgt durch Erhitzen am Wasserabscheider in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure. Als Wasserschepper dient Chloroform.

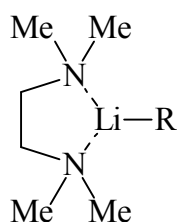
1.3. Alkylierung der Enolether 5 und 6 an C-6

Cyclohexenone lassen sich mit LDA regiospezifisch deprotonieren. Anschließend kann in Anwesenheit eines doppelten Überschusses an HMPT die Kupplung mit Halogenalkanen (am besten Iodalkane) erfolgen²¹.



Schema 16: 6-Alkylierung der Enolether

Metallorganische Verbindungen, wie diese 3-Ethoxy-6-lithiocyclohex-2-enon-Derivate, liegen in Lösung nicht monomer, sondern in Clustern vor. In cyclischen Ethern, wie in diesem Fall THF, sind Lithiumorganyle tetramer aggregiert. Mit zunehmender Größe der Cluster nimmt die basische Aktivität des organischen Restes so stark ab, dass Reaktionen nur noch sehr langsam oder gar nicht mehr ablaufen. Aus diesem Grund muß eine Aufspaltung des Clusters und eine Polarisierung der Lithium-Kohlenstoff-Bindung, die einen stark kovalenten Charakter aufweist, erfolgen. Eine solche Aufspaltung lässt sich durch zwei unterschiedliche Methoden erreichen. Zum einen werden Komplexbildner, wie zum Beispiel Tetramethylethyldiamin (TMEDA), eingesetzt, die mit dem Lithium einen Chelatkomplex bilden und das Lithiumorganyl monomer vorliegen lassen (**Abbildung 1**).

**Abbildung 1**

Mit dieser Methode wird die Lithium-Kohlenstoff-Bindung zwar stärker polarisiert und der Cluster aufgespalten, jedoch reicht die basische Aktivität noch nicht aus, um Kupplungsreaktionen einzugehen.

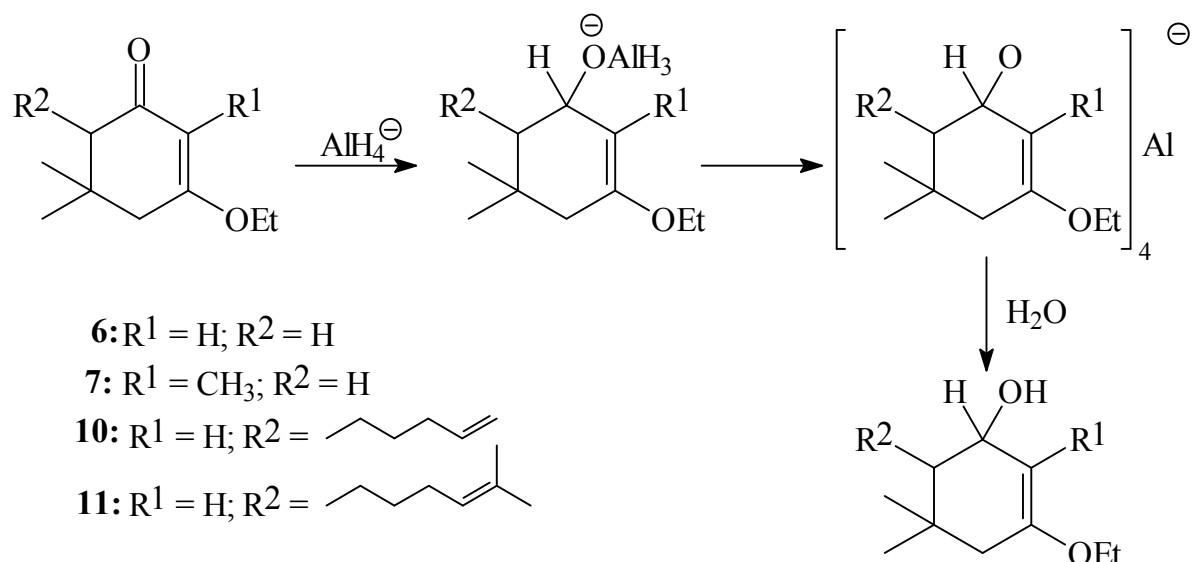
Zum anderen besteht die Möglichkeit der Verwendung eines polaren Cosolvens, wie zum Beispiel DMSO, DMF oder HMPT, das eine Aufspaltung des Clusters durch Solvation der Ionen erreicht²². Es treten hierbei drei unterschiedliche Dissoziationsgrade auf: das peripher solvatisierte Ionenpaar, solvensgetrenntes Ionenpaar und vollständig dissoziierte Ionen. Der Charakter des vorliegenden Dissoziationsgrades wird durch die Dissoziationsenergie der Lithium-Kohlenstoff-Bindung und die Dielektrizitätskonstante des verwendeten Cosolvens beeinflusst. Hier bietet HMPT ideale Bedingungen, so dass das Carbanion frei in der Lösung vorliegt.

Das freie Carbanion weist eine ausreichende Reaktivität auf, um Kupplungsreaktionen mit den Halogenalkanen eingehen zu können. Allerdings ist bei langen Alkylketten eine gute Abgangsgruppe erforderlich. Aus diesem Grund wurden hier die Iodalkene **12** und **13** verwendet, da die Reaktivität der entsprechenden Chlor- bzw. Bromalkene nicht ausreichend ist.

1.4. Reduktion der Enolether 6, 7, 10 und 11

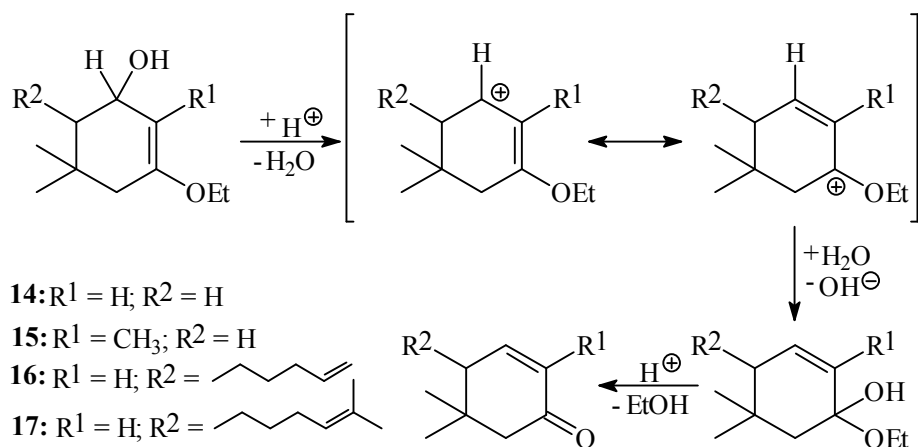
Die ungeschützte Ketofunktion der Enolether lässt sich mit LiAlH_4 zu dem entsprechenden Alkohol reduzieren. Dabei wird zunächst ein Hydrid-Ion auf den Carbonylkohlenstoff übertragen. Das zurückbleibende Aluminiumhydrid wird komplex an den Sauerstoff gebunden, ist aber in der Lage weitere Carbonylgruppen zu hydrieren. Aus diesem Grund ist es nicht notwendig LiAlH_4 in äquimolaren Mengen einzusetzen. Um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten wird eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Reaktion

durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Erst aus dem protischen Lösungsmittel wird das Proton auf den Sauerstoff übertragen, so dass sich die entsprechenden sekundären Alkohole bilden (Schema 17).



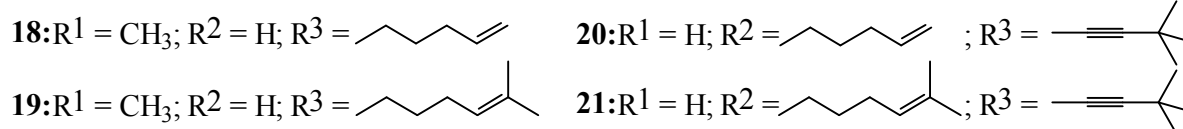
Schema 17

Die Alkohole lassen sich mit Oxalsäure in Methanol bei RT über Nacht leicht zu den Cyclohex-2-enonsystemen hydrolysieren. Dabei wird zunächst der Alkohol protoniert und Wasser abgespalten. Das resonanzstabilisierte Carbeniumion kann nun wieder Wasser anlagern und nach Deprotonierung ein Halbacetal bilden. Eine saure Spaltung des Halbacetals führt schließlich zur Bildung der Carbonylgruppe und Rückbildung des Enonsystems (Schema 18).



Schema 18

The reaction scheme illustrates the synthesis of 2,6-disubstituted cyclohex-2-en-1-one derivatives. It begins with a 2,4-disubstituted cyclohex-2-en-1-one derivative (where R¹ and R² are substituents at positions 2 and 4, respectively, and an ethoxy group is at position 6). This reacts with 1) HalMg—R³ and 2) NH₄Cl to form an intermediate 2,4-disubstituted cyclohex-2-en-1-ol derivative (where R³ is at position 1, and R¹ and R² are at positions 2 and 4, respectively). This intermediate then undergoes acid-catalyzed rearrangement in MeOH (H⁺) to yield the final 2,6-disubstituted cyclohex-2-en-1-one derivative (where R¹ and R² are at positions 2 and 6, respectively, and R³ is at position 4).

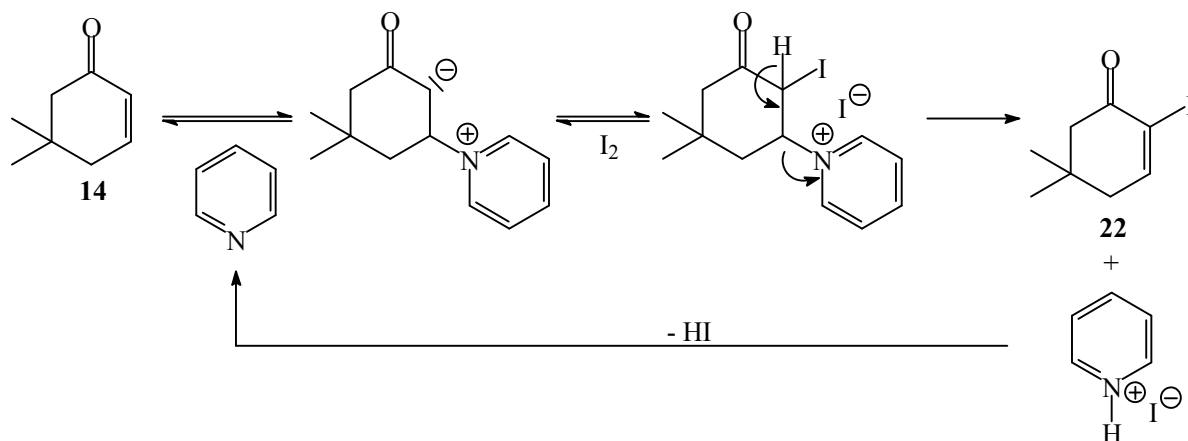


Die Reaktion gelingt für die Verbindungen mit $R^2=H$ problemlos. Auch für $R^1=H$ und $R^2\neq H$ werden die gewünschten Produkte in befriedigenden Ausbeuten erhalten¹⁵ (Produkte **20** und **21**). Verwendet man jedoch Edukte mit $R^1=CH_3$ und $R^2\neq H$, so wird keine Produktbildung mehr beobachtet. Wahrscheinlich wird die ohnehin schon vorhandene sterische Hinderung durch die Anwesenheit der Methylgruppen so weit verstärkt, dass kein Angriff mehr erfolgen kann. Die Verwendung von Lithium-Alkylen könnte hier aufgrund des geringeren Ionenradius Abhilfe schaffen. Aber leider brachten auch diese Versuche keinen Erfolg¹⁸. Auf eine photochemische Untersuchung dieser Verbindungen musste daher verzichtet werden.

1.6. Alkylierung der Cyclohexenon-Systeme mit Hilfe von Palladium-Katalysatoren

Um Cyclohexenon-Systeme in 2-Position alkylieren zu können, wird zunächst eine Aktivierung dieses Kohlenstoffatoms benötigt. Hierfür bietet sich eine α -Iodierung des Enonsystems an, wie sie z.B. von Johnson et al.²³ beschrieben wurde. Johnson postulierte einen

Reaktionsmechanismus, der über die Sequenz Basen-Addition - Iodierung - Basen-Eliminierung verläuft und später von Mc Nelis et al.²⁴ bestätigt wurde (**Schema 20**).



Schema 20: Mechanismus der Johnson-Iodierung

1.6.1 Darstellung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-cyclohex-2-enon (**23**)

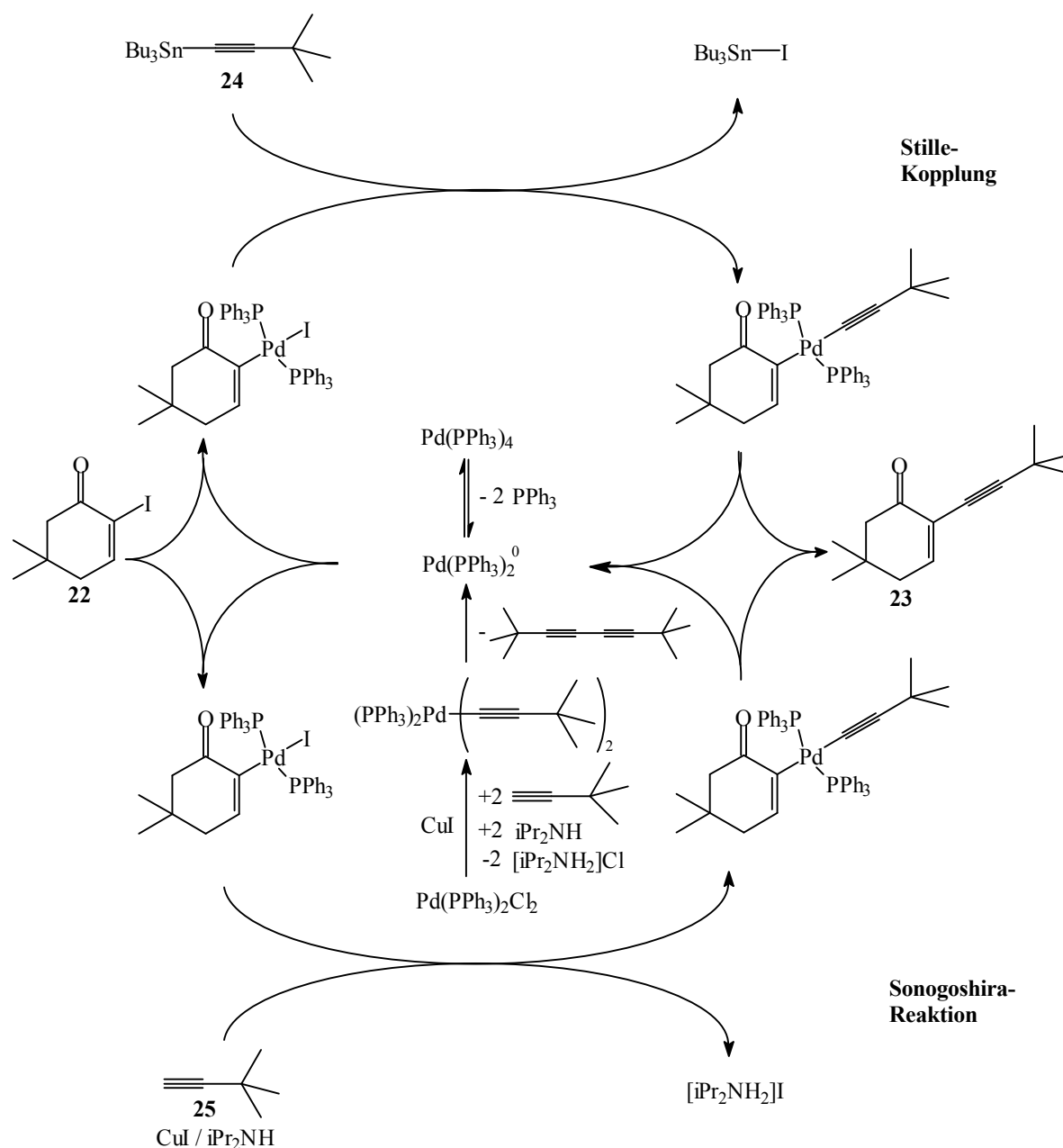
Mit Hilfe von Palladium-Katalysatoren lassen sich nun Alkylsubstituenten in das System einführen. Im Fall von Alkinen bietet sich das von Stille et al.²⁵ beschriebene Verfahren an. Hier wird das Iodenon **22** in Gegenwart von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium und Tri-n-butyl-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-stannan (**24**) in THF 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei verliert der Palladium-Komplex zunächst zwei Liganden und bildet das reaktive $Pd(PPh_3)_2^0$. Dieses kann in einer oxidativen Addition in die Kohlenstoff-Iod-Bindung insertieren und in einer anschließenden Transmetallierung das Halogen gegen das Alkin austauschen. Eine abschließende reduktive Eliminierung führt zum gewünschten Produkt **23** und zur Rückbildung des Katalysators (**Schema 21**).

Nachteile dieser Methode sind die langen Reaktionszeiten und die Verwendung des Stannans **24**. Die hohe Toxizität von Alkylstannanen ist bereits seit längerem bekannt. Eine Alternative bietet die Sonogashira-Reaktion²⁶, die von Miller und Johnson²⁷ für die Kupplung von Alkinen an α -Iodenone optimiert wurde.

Unter Verwendung von Kupfer(I)iodid und Diisopropylamin als Cokatalysator bzw. Cosolvenz verläuft die Reaktion nach der gleichen Sequenz wie die Stille-Kopplung (**Schema 21**), jedoch

ist die Umsetzung bereits nach 2.5 Stunden bei 0 °C mit ähnlichen Ausbeuten beendet. Außerdem vermeidet man die Verwendung des Stannans, da als Alkin-Komponente 3,3-Dimethylbut-1-in (**25**) zum Einsatz kommt.

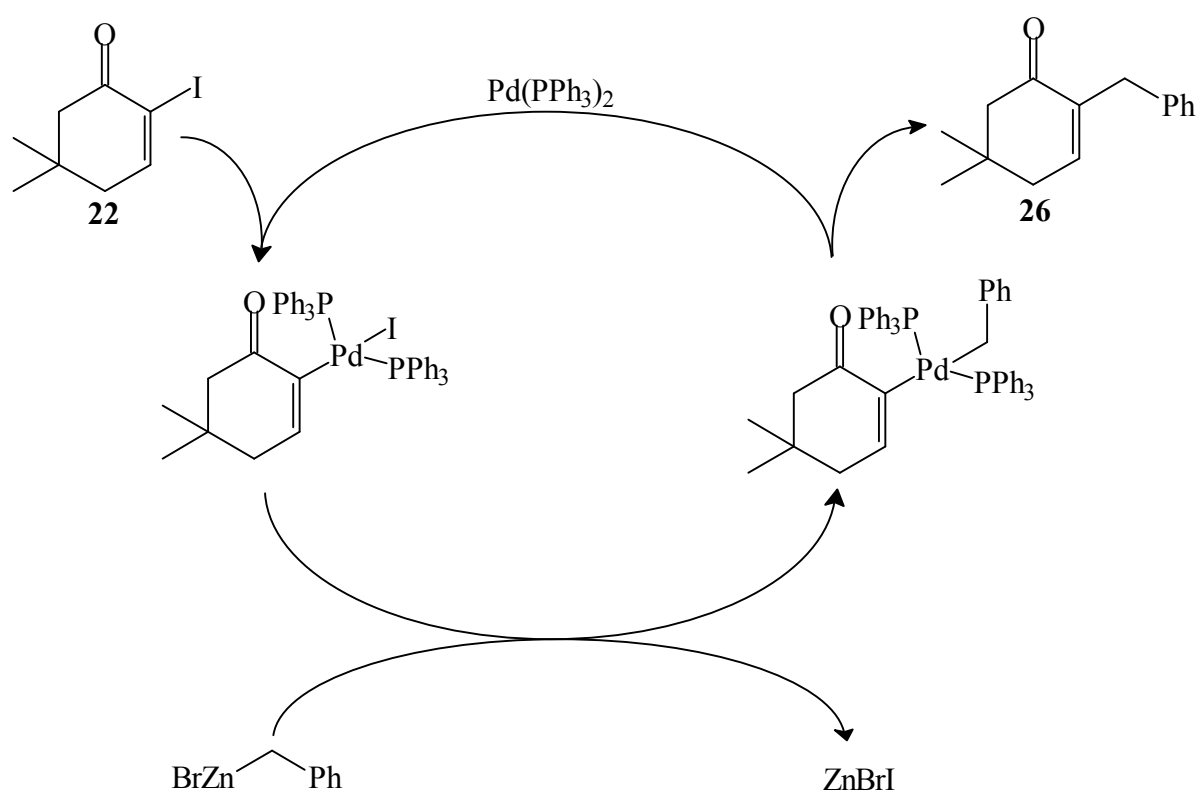
Als optimaler Katalysator erwies sich $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, der in einer vorgelagerten Reaktion unter Bildung eines Dimers des Alkins die reaktive Spezies $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2^0$ bildet. Damit erweist sich dieses Verfahren als die ungiftigere, schnellere und kostengünstigere Variante.



Schema 21: Katalysezyklen der Alkinylierungen nach Stille bzw. Sonogashira.

1.6.2 Darstellung von 2-Benzyl-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (26)

Auf einem analogen Weg lassen sich auch Alkylsubstituenten in das Enonsystem einführen. Auch hier dient als Edukt das in Kapitel 1.6.1 verwendete Iodenon **22** und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ als Katalysator. Als Alkylkomponente kommt hier α -Bromtoluol zum Einsatz, das aber vor der eigentlichen Kupplungsreaktion aktiviert werden muss. Ein mögliches Verfahren ist die Negishi-Kupplung, bei der ein Zinkorganyl, das sich analog zu Grignard-Reagenzien darstellen lässt, Verwendung findet. Dieses fungiert in einer Transmetallierung als Alkylüberträger (**Schema 22**).



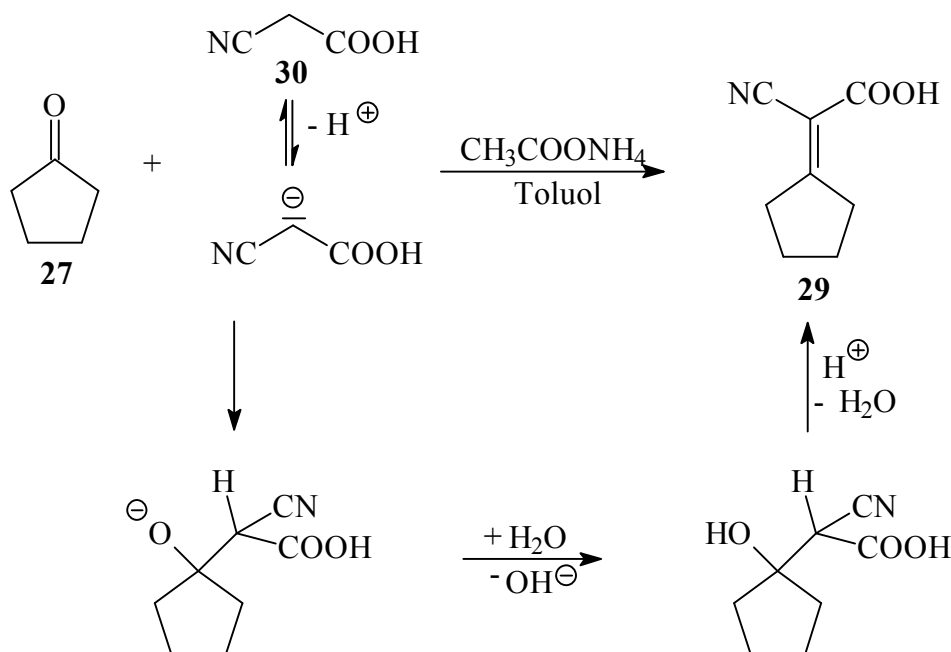
Schema 22: Katalysezyklus der Negishi-Reaktion

1.7. Darstellung von 6-Oxocyclohex-1-en-1-carbonitril (3)

Die Darstellung von **3** erfolgt über eine zweistufige Synthese, die von käuflichem Cyclopentanon (**27**) ausgeht. Die Reaktionssequenz basiert auf den Untersuchungen von Fleming et al., der 1997 über die Synthese ungesättigter Nitrile mit Hilfe einer Ozonolyse¹⁹ berichtete.

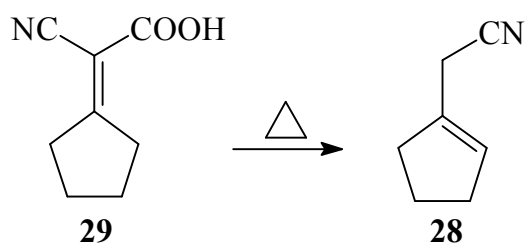
1.7.1. Darstellung von Cyclopent-1-enylacetonitril (28)

Die von Fleming¹⁹ et al. beschriebene Synthese benötigt als Edukte Cycloalk-1-enylacetonitrile wie **29**, die sich mit Hilfe einer Knoevenagel-Reaktion aus den entsprechenden Cycloalkanonen und Cyanessigsäure (**30**) erhalten lassen. Dabei wird **30** zunächst in α -Position deprotoniert und greift nucleophil am Carbonylkohlenstoff des Cycloalkanons an (**Schema 23**). Durch eine anschließende Dehydratisierung bildet sich die α -Cyanocyclopentylidenessigsäure (**29**).



Schema 23 Synthese von α -Cyanocyclopentylidenessigsäure (**29**)

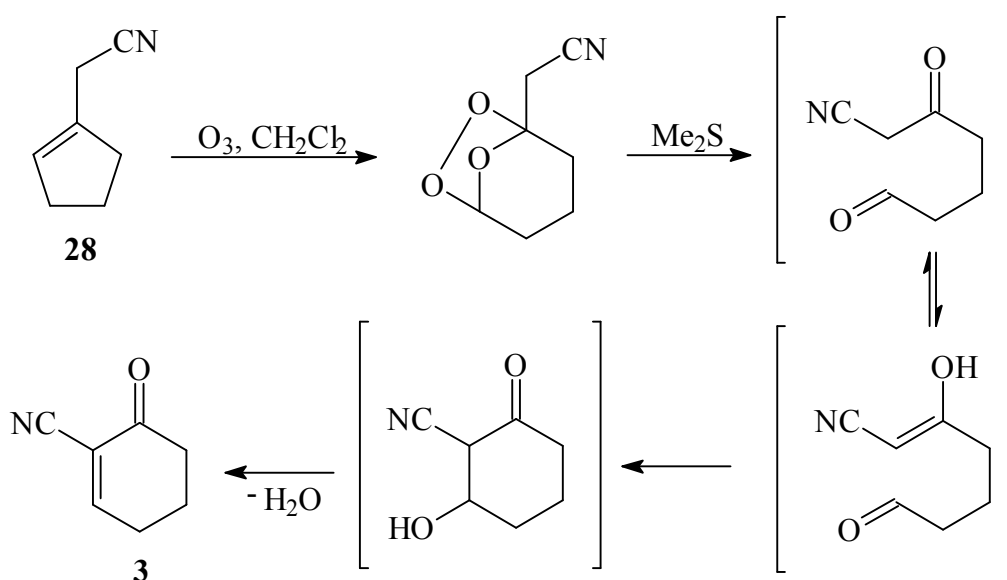
Verbindung **29** lässt sich durch einfaches Erhitzen decarboxylieren, so dass eine Destillation des Feststoffes **29** zu **28** führt (**Schema 24**).

Schema 24 Decarboxylierung von **29**

Eine Reinigung des Zwischenproduktes ist nicht notwendig. Auch das Endprodukt **28** lässt sich durch eine Extraktion der überschüssigen Säure mit NaHCO_3 -Lösung einfach isolieren.

1.7.2. Darstellung von 6-Oxocyclohex-1-en-1-carbonitril (**3**)

S. Andresen berichtet in seiner Dissertation¹² über die Synthesen verschiedener ungesättigter Oxocycloalkenyl-1-carbonitrile, jedoch ohne einen Zugang zu **3** zu finden. Fleming et al.¹⁹ fanden 1997 jedoch einen Syntheseweg, der mit Hilfe einer Ozonolyse eine quantitative Ausbeute von **3** verspricht (Schema 25).

Schema 25 Syntheseweg zur Darstellung von **3**

Die reduktive Aufarbeitung des zunächst gebildeten Ozonids führt zu 3,7-Dioxoheptansäurenitril, das spontan in einer Aldolkondensation cyclisiert.

Ein Protonen-NMR des Rohprodukts zeigt lediglich die Signale des Produkts und ein Singulett, das DMSO, als Folgeprodukt des Reduktionsmittels Dimethylsulfid, zugeordnet werden kann. Die berichtete chromatographische Aufarbeitung führt nach meinen Erfahrungen jedoch zu einer Zersetzung des Produkts, so dass die Abtrennung von DMSO durch ein einfaches Waschen der Dichlormethan-Lösung mit Wasser bevorzugt wurde.

2. Photochemische Untersuchungen

2.1. Allgemeine Grundlagen der Photochemie

Der größte Teil der bekannten chemischen Umsetzungen sind thermische Reaktionen, bei denen die benötigte Aktivierungsenergie in Form von Wärme zugeführt wird. Photochemische Reaktionen nutzen dagegen ultraviolettes oder sichtbares Licht ($\lambda = 200\text{-}750\text{ nm}$) als Energiequelle. Die Reaktionen erfolgen also unter Beteiligung mindestens eines elektronisch angeregten Moleküls.

Um ein Elektron in ein höheres Orbital zu promovieren ist ein Lichtquant mit genau der Energie erforderlich, die der Energiedifferenz der beiden beteiligten Orbitale entspricht. Theoretisch sind alle möglichen Übergänge denkbar, von Bedeutung ist allerdings nur die Anhebung des Elektrons aus dem HOMO in das LUMO.

Im allgemeinen gibt es vier mögliche Elektronenübergänge, je nachdem aus welchem, bzw. in welchen Bindungstyp angeregt wird: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$. Der elektronische Grundzustand eines Moleküls ist in den meisten Fällen der Singulett-Zustand S_0 , d.h. die Elektronen im HOMO liegen gepaart vor. Nach den quantenmechanischen Übergangsregeln ist auch der angeregte Zustand ein Singulett-Zustand S_x , normalerweise S_1 .

Welcher Übergang durch ein Lichtquant induziert wird und welcher Energiebetrag zwischen dem HOMO und LUMO liegt, ist von der Struktur des Moleküls abhängig und wird durch seine funktionellen Gruppen (chromophore Gruppen) bestimmt. Im Fall der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen handelt es sich um den $n \rightarrow \pi^*$ Übergang aus einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs in das antibindende π^* -Orbital des Enon-Systems.

Die aufgenommene Energie wird von dem Molekül wieder abgegeben. Neben der chemischen Reaktion sind hierfür die folgenden photophysikalischen Wege möglich, die im Jablonsky-Diagramm dargestellt sind (**Abbildung 2**):

1. Internal conversion (IC)

Ein strahlungsloser Übergang vom S_1 -Zustand in ein höheres Schwingungsniveau des S_0 -Zustandes (S_0^*). Die Energieabgabe erfolgt durch kleine Übergänge der

Schwingungszustände und unter Wärmeabgabe an die Umgebung (vibrational relaxation, vr).

2. Fluoreszenz ($h\nu_f$)

Die Energieabgabe erfolgt in einem Schritt durch Aussendung eines Lichtquants entsprechender Energie. Das Molekül geht dabei direkt vom S_x - in den S_0 -Zustand über.

3. Intersystem Crossing (ISC)

Bei diesem ebenfalls strahlungslosen Übergang geht das Molekül vom S_x -Zustand in einen (schwingungsenergetisch höheren) Triplett-Zustand T_x^* über. Da dieser Übergang unter Spin-Umkehr erfolgt, handelt es sich um einen “verbotenen” Übergang.

4. Phosphoreszenz ($h\nu_p$)

Die Energieabgabe erfolgt durch die Abgabe eines Lichtquants entsprechender Energie, wobei das Molekül vom T_1 - in den S_0^* -Zustand übergeht. Da auch hier eine Spinumkehr stattfindet, handelt es sich ebenfalls um einen “verbotenen” Übergang. Die Energieabgabe eines Triplett-Zustandes kann auch ohne die Aussendung eines Lichtquants erfolgen. Die in diesem Fall beobachtete Wärmeabgabe entspricht einem ISC.

Neben diesen monomolekularen Prozessen gibt es noch die Möglichkeit der Photosensibilisierung. Dabei kann ein angeregtes Molekül D seine Energie durch Zusammenstoß auf ein anderes Molekül A übertragen: $D^* + A \Rightarrow D + A^*$. Dieser intermolekulare Energietransfer wird von der Wigner-Spin-Erhaltungs-Regel näher erklärt. Die wichtigsten Übergänge sind dabei der Triplett-Triplett- bzw. Singulett-Singulett-Transfer.

Neben diesen photophysikalischen Prozessen können angeregte Moleküle ihre Energie auch durch eine chemische Reaktion abgeben. Dies geschieht, nach der Regel von Kasha, aus dem S_1 - oder T_1 -Niveau, da die höheren Energiezustände eine zu geringe Lebensdauer aufweisen. Prinzipiell lässt sich zwischen intra- und intermolekularen Photoreaktionen unterscheiden. Zu den intramolekularen Prozessen zählen die Photoisomerisierungen, Extrusionsreaktionen und Radikalpaarbildungs-Reaktionen, aber auch intramolekulare Photocycloadditionen. Unter den

intermolekularen Reaktionen finden sich die Wasserstoffabstraktionen, Elektronentransfer-Reaktionen und ebenfalls die Photocycloadditionen. In den folgenden Abschnitten soll auf die Photocycloadditionen, und zwar intra- als auch intermolekulare, näher eingegangen werden.

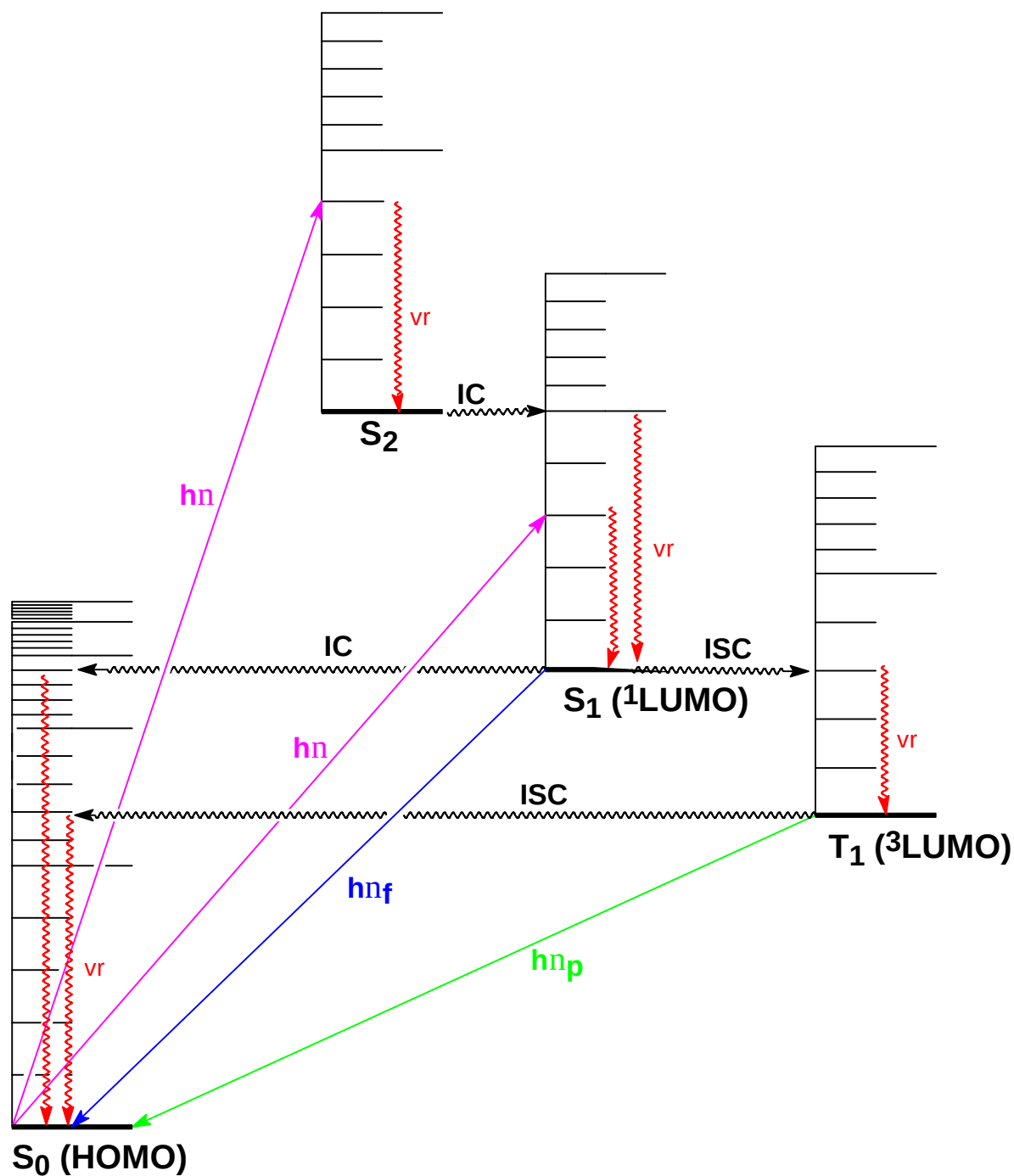


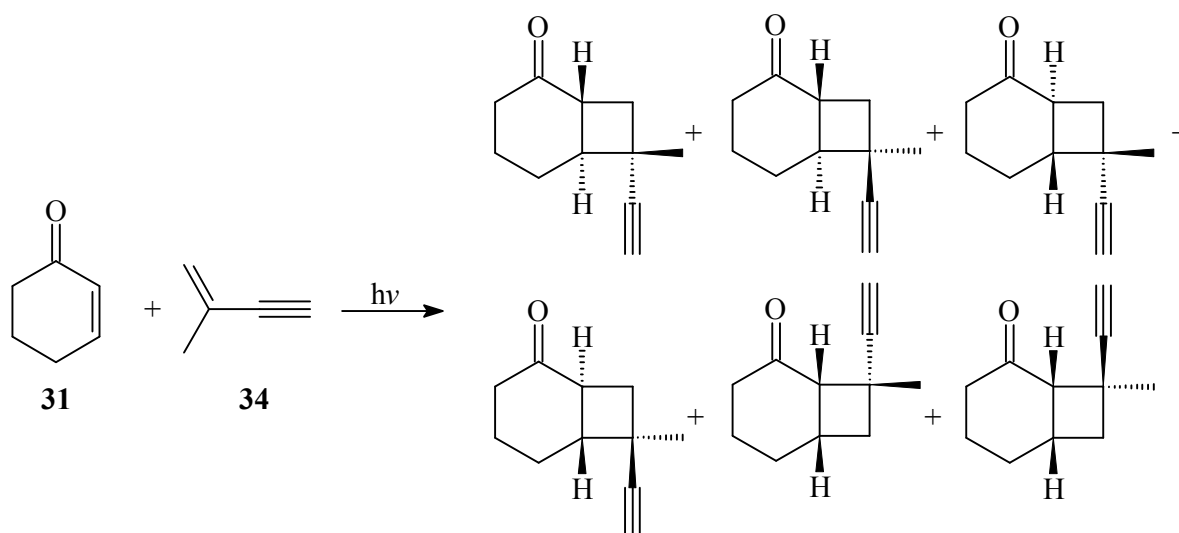
Abbildung 2 Jablonsky-Diagramm

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das photochemische Verhalten verschiedener Cyclohex-2-enone (**3**, **14**, **15**, **26**, **23** und **31**) in Gegenwart unterschiedlicher, teilweise höher funktionalisierter, Alkene untersucht. Dabei dienten die einfachen Alkene wie Tetramethylethen (**32**) und Tetrachlorethen (**33**) als Vergleichsreagenzien für Kinetik-Messungen. Auch alternative Reaktionswege in intramolekular angebundene Enon-Doppelbindungssystemen (**16**, **17**, **18**, **19**, **20** und **21**) wurden untersucht.

Bei den funktionalisierten Alkenen handelt es sich um die konjugierten Enin-Systeme **34** und **35**, sowie um die α,β -ungesättigten Nitrile **36**, **37** und **38**.

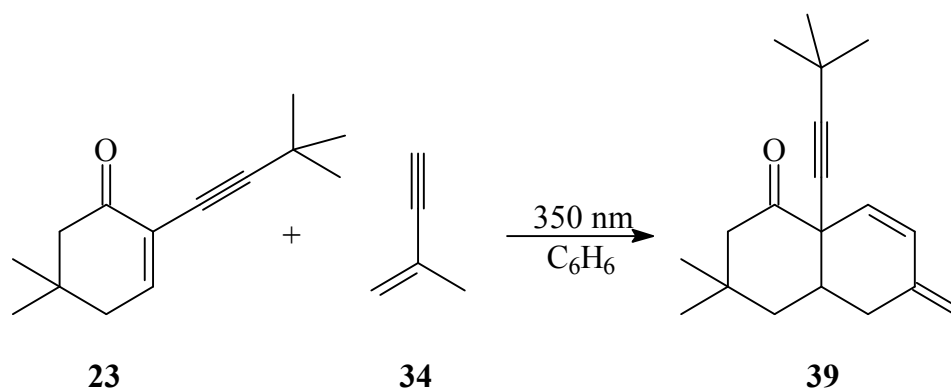
2.2. Bestrahlungen in Gegenwart konjugierter Enin-Kohlenwasserstoffe

Serebryakov²⁸ beschrieb 1976 erste Untersuchungen zur photochemischen Umsetzung von Cyclohexenon (**31**) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (**34**) und erhielt sechs isomere Cyclobutane (**Schema 26**).



Schema 26: Bestrahlung von **31** in Gegenwart von **34**.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen untersuchte B. Witte^{29, 30} in ihrer Dissertation die photochemische Umsetzung von 2-Alkynyl-substituierten Cyclohexenon-Systemen in Gegenwart von 2-Methylbut-3-in-1-en (**34**) und fand als Hauptprodukte neuartige Verbindungen, die über eine stufenweise [4+2]-Photocycloaddition gebildet werden. Ein Beispiel zeigt **Schema 27**.



Schema 27: [2+4]-Photocycloaddition von **23** in Gegenwart von **34**

Im Folgenden soll die Abhängigkeit der Bildung solcher Naphthalenone von der Art des Substituenten an C-2 untersucht werden.

2.2.1. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (**15**) in Gegenwart von 2-Methylbut-3-en-1-ol (**34**)

Bei der Bestrahlung von **15** in Gegenwart von **34** mit Licht einer mittleren Wellenlänge von 350 nm in Benzol wird die Bildung von drei Produkten im Verhältnis 59 (**40**):22 (**41**):19 (**42**) beobachtet. Die gaschromatographische Reaktionsverfolgung zeigt, dass die Umsetzung nach 270 min stagniert und die Produktverhältnisse bei längerer Bestrahlung konstant bleiben (**Abbildung 3**). Untersuchungen des Roh-Gemisches mit Hilfe von GC-MS zeigten für alle drei Produkte die gleiche Molmasse, die auf 1+1 Addukte hindeuten.

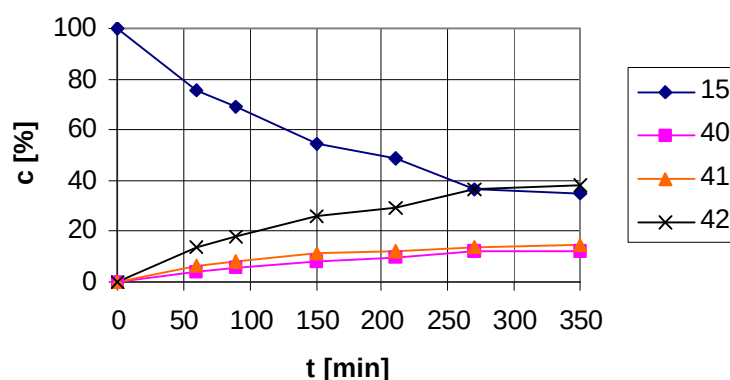
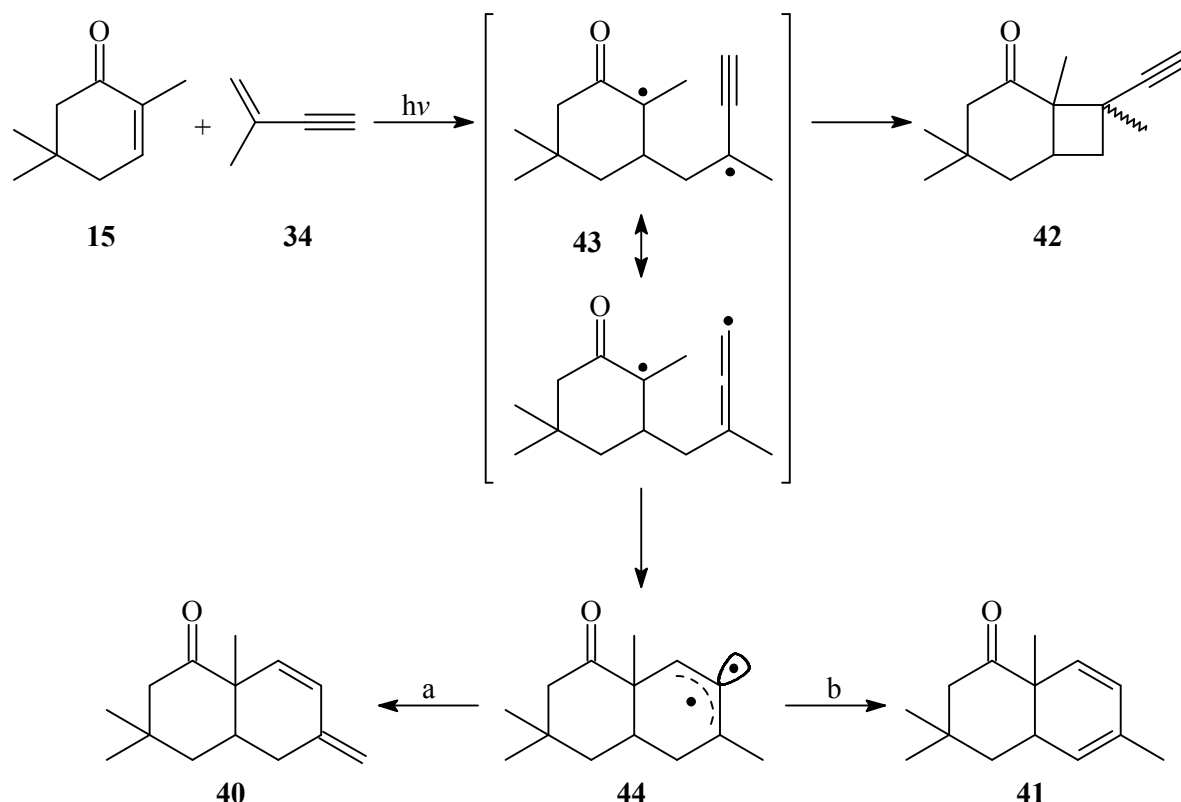


Abbildung 3: Gaschromatographische Reaktionsverfolgung

Leider erwies sich die chromatographische Trennung der Produkte als sehr schwierig, so dass lediglich die Produkte **40** und **41** in einer Mischfraktion erhalten wurden. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten die beiden Verbindungen als 3,3,8a-Trimethyl-6-methylen-3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2*H*-naphthalen-1-on (**40**) und 3,3,6,8a-Tetramethyl-3,4,4a,8a-tetrahydro-2*H*-naphthalen-1-on (**41**) identifiziert werden. Für das dritte Produkt **42** kann aufgrund seiner Fragmentierung im Massenspektrum eine Cyclobutan-Struktur angenommen werden. Daraus lässt sich auf den in **Schema 28** angegebenen Reaktionsverlauf schließen.

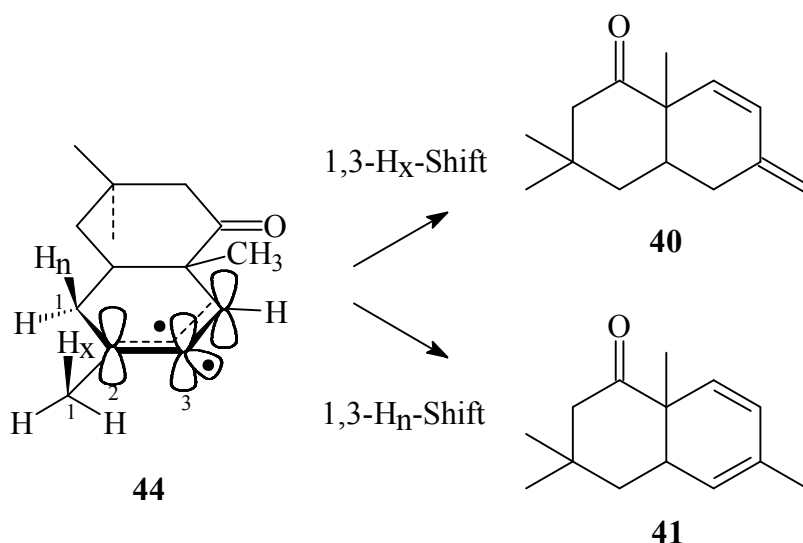


Schema 28: Möglicher Mechanismus zur Bestrahlung von **15** in Gegenwart von **34**

Aus dem primär gebildeten Biradikal **43**, für das sich zwei mesomere Grenzstrukturen schreiben lassen, entsteht durch eine 1,6-Cyclisierung das biradikalische 1,2-Cyclohexadien **44**.

Abweichend von den Ergebnissen von Witte werden hier die zwei unterschiedlichen Naphthalenone **40** und **41** im Verhältnis 2.5:1 gefunden. Ihre Bildung lässt sich durch eine Konkurrenz einer *endo*- bzw. *exocyclischen* 1,3-H-Shift-Reaktion erklären.

Vorraussetzung für die Verschiebung der Wasserstoffatome, ist eine parallele Anordnung der CH-Bindung an C-1 und des p-Orbitals an C-3 (**Schema 29**). Während in der Methylgruppe aufgrund der freien Drehbarkeit alle Atome die Voraussetzung erfüllen, ist für die endocyclische Wasserstoff-Verschiebung eine axiale Position der CH-Bindung erforderlich. Diese hängt wiederum von der Konformation des Sechsrings ab. Eine solche Konformation könnte durch die Methylgruppe an C-2 des Eduktes stabilisiert werden, wohingegen der Alkynyl-Rest an C-2 eine ungünstigere Konformation bevorzugt. Dies zeigt sich auch in der Produktverteilung, die nahe an der statistischen Verteilung von 3:1 liegt.

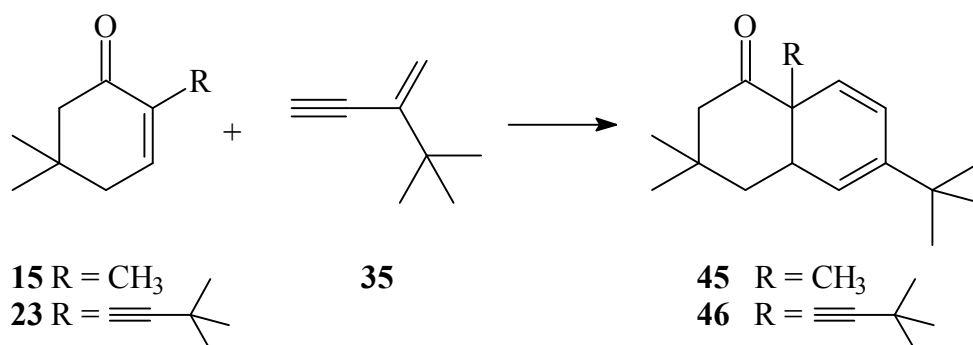


Schema 29: *endo*- (H_n) und *exo*- (H_x)-1,3-H-Shift

2.2.2. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) und 2-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (23) in Gegenwart von 2-*tert*-Butylbut-3-in-1-en (35)

Die Ergebnisse des vorhergehenden Kapitels werfen die Frage auf, ob sich die Bildung von *exo*- bzw. *endocyclischen* Doppelbindungen steuern lässt. Aus diesem Grund wurden die photochemischen Umsetzungen von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) und 2-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (23) in Gegenwart von 2-*tert*-Butylbut-3-in-1-en (35) untersucht.

Beide Reaktionen lieferten bei der Bestrahlung mit Licht einer mittleren Wellenlänge von 350 nm in Benzol jeweils nur 1 Produkt, das sich chromatographisch reinigen ließ. Die Massenspektren weisen auch hier auf 1+1 Addukte hin und NMR-spektroskopische Untersuchungen ermöglichten die Charakterisierung der erwarteten Naphthalenone 45 und 46 (Schema 30).



Schema 30: Bestrahlung von **15** und **23** in Gegenwart von **35**

Der Austausch der Methyl-Gruppe gegen eine *tert*-Butyl-Gruppierung hat auf den mechanistischen Verlauf der Reaktionen offensichtlich keinen Einfluss. Das Fehlen von *exo*-cyclischen Wasserstoffatomen, die zu einem 1,3-H-Shift befähigt wären, hat lediglich zur Folge, dass die Reaktion selektiv zu den endocyclischen 1,3-Dienen **45** und **46** verläuft.

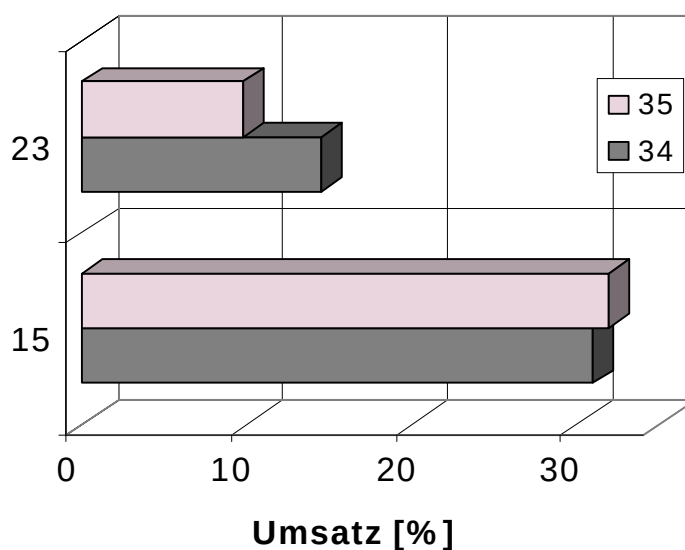


Abbildung 4: Vergleich der Umsätze nach 90 min Bestrahlungszeit.

Auch die Geschwindigkeit der Reaktion wird nicht durch die größere *tert*-Butylgruppe beeinflusst. Die durch gaschromatographische Reaktionsverfolgung ermittelten Umsätze nach einer Bestrahlungszeit von jeweils 90 min zeigen für die beiden Enone jeweils nahezu gleiche

Werte (**Abbildung 4**).

Auffällig ist, dass bei den Reaktionen von **35** lediglich Umsätze von ca. 60% erreicht werden. Dies lässt sich wahrscheinlich damit erklären, dass 1,3-Cyclohexadiene, als gute Triplett-Quencher, eine weitere Reaktion unterbinden.

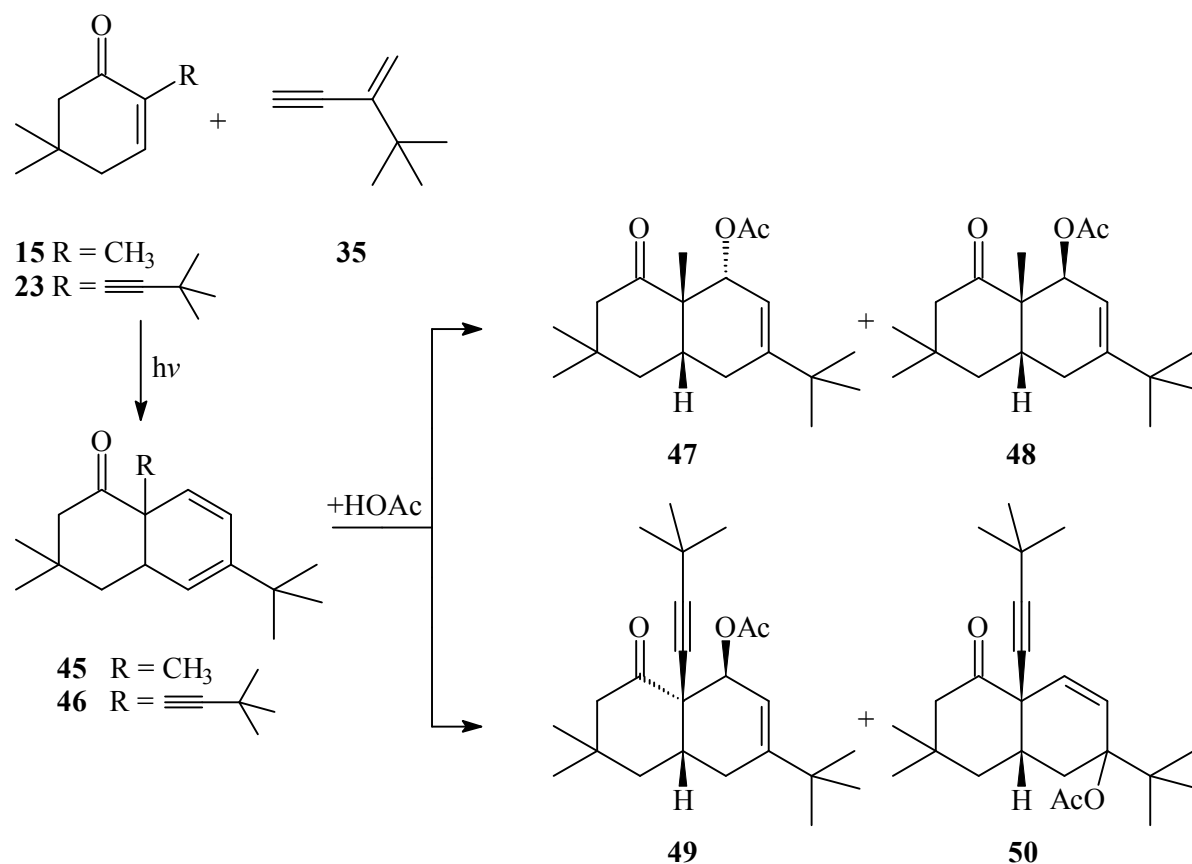
2.2.3. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15**) und 2-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**23**) in Gegenwart von 2-tert-Butylbut-3-in-1-en (**35**) und Essigsäure**

Interessante Ergebnisse lieferten auch die Untersuchungen zur Bestrahlung von **15** und **23** in Gegenwart von **35** und einem doppelten Überschuss an Essigsäure. Die gaschromatographische Reaktionskontrolle zeigte im Vergleich zu den im vorherigen Kapitel beschriebenen Reaktionen jeweils zwei zusätzliche Peaks bei deutlich höheren Retentionszeiten.

Massenspektroskopische Untersuchungen zeigen für beide Peaks eine Molmasse, die der Summe aus Enon, Enin und Essigsäure entspricht. Chromatographische Reinigung und NMR-spektroskopische Untersuchungen führten zur Charakterisierung der Produkte, so dass sich der in **Schema 31** dargestellte Reaktionsverlauf annehmen lässt.

Bemerkenswert an dieser Reaktion ist die Bildung von insgesamt drei Produkten, die aus einer 1,4-Addition resultieren. Leider lässt sich der strukturelle Unterschied zwischen den Verbindungen **47** und **48** nicht exakt bestimmen. Der einzige nennenswerte Unterschied in den NMR-Spektren besteht in der Kopplungskonstante zwischen H-7 und H-8, die für **47** $^3J_{7/8}=4.4$ Hz bzw. für **48** $^3J_{7/8}=1.7$ Hz. beträgt. Dies könnte eine Hinweis darauf sein, das H-8 einmal axial (**47**) und einmal äquatorial (**48**) ausgerichtet ist.

Bei der Umsetzung von **23** unter diesen Bedingungen findet sich allerdings nur das 1,4-Additionsprodukt **49**. Aus einem Vergleich der NMR-Spektren kann darauf geschlossen werden, dass in **49** H-8 analog zu **47** eine axiale Position einnimmt.



Schema 31: Bestrahlung von **15** und **23** in Gegenwart von **35** und Essigsäure

Eine mögliche Erklärung für dieses Produktbild lässt sich aus der räumlichen Anordnung der Moleküle erhalten. Die voluminöse Acetat-Gruppe wird sich bevorzugt *trans*-ständig zu einer zweiten großen Gruppe im Molekül anordnen. Dabei scheinen die sterischen Einflüsse der Methylgruppe und des zweiten Sechsrings ähnliche Auswirkungen zu haben, was sich in dem Produktverhältnis von **48:47** 3:2 wieder spiegelt. Die Dreifachbindung des Alkynyl-Restes beansprucht weniger Platz, als eine Methyl-Gruppe, so dass im 1,4-Additionsprodukt nur die äquatoriale (*cis*-ständige) Anordnung der Acetat-Gruppe gefunden wird.

Das vierte Produkt **50** resultiert aus einer 1,2-Addition an die Doppelbindung zwischen C-5 und C-6 des Primärprodukts **46**. Die Selektivität an dieser Position könnte ebenfalls mit der sterischen Hinderung der Doppelbindung zwischen C-7 und C-8 begründet werden.

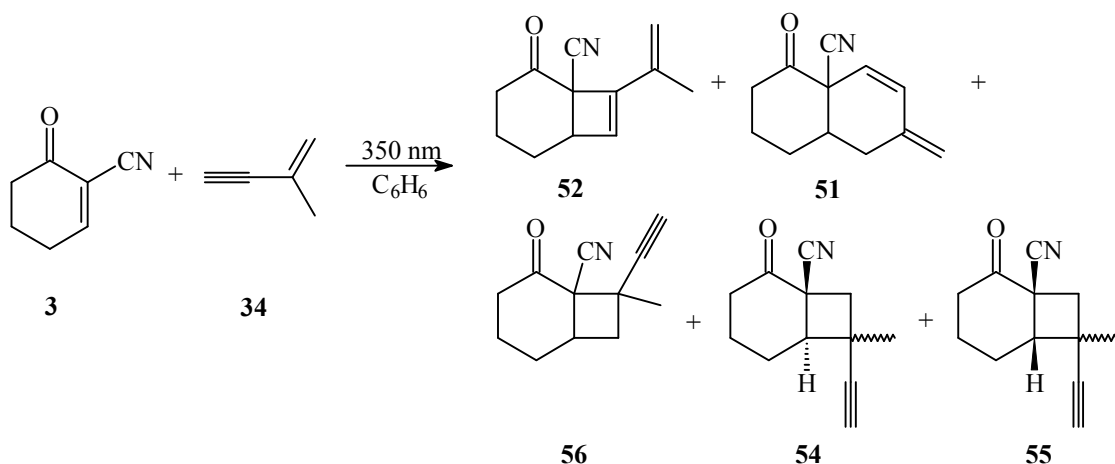
Auffällig ist auch die hohe Geschwindigkeit dieser Reaktionen. Vor allem bei der Umsetzung von **23** ist der Peak des Primärproduktes während der gaschromatographischen Reaktionsverfolgung kaum auffällig und macht nach Ende der Reaktion lediglich 3% der gebildeten Produkte aus.

Bei der Umsetzung von **15** ist das Primärprodukt noch zu ca. 25% enthalten. Hier finden sich aber auch noch zwei kleinere Nebenprodukte (Anteil 7 bzw. 8%), die leider nicht isoliert werden konnten. Ob es sich hierbei ebenfalls, analog zu **50**, um 1,2-Additionsprodukte handelt, konnte im Laufe dieser Arbeit nicht mehr geklärt werden.

2.2.4. Bestrahlung von 6-Oxocyclohex-1-en-1-carbonitril (**3**) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (**34**)

Zum Vergleich der Einflüsse einer C,C bzw. C,N-Dreifachbindung an Position 2 wurde **3** in Gegenwart von **34** mit Licht einer mittleren Wellenlänge von 350 nm bestrahlt. Es bilden sich hier 5 Produkte im Verhältnis 11:15:15:44:15.

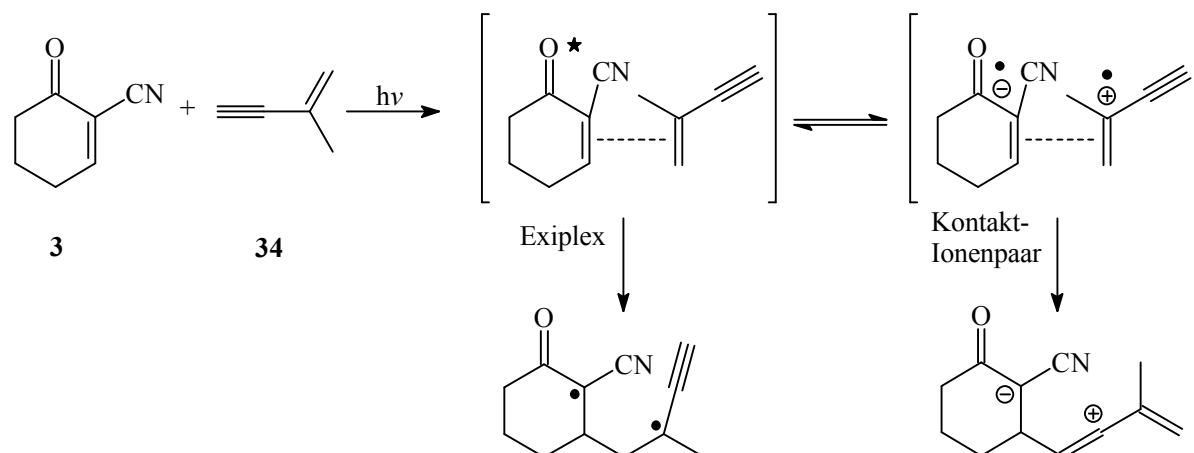
Überraschender Weise ist das Hauptprodukt nicht das erwartete Naphthalenon **51** sondern das Bicyclo[4.2.0]octenon **52**, das sich durch eine Addition der C,C-Dreifachbindung des Enins an die Doppelbindung des angeregten **3** bilden kann. Bei den übrigen drei Produkten handelt es sich um Cyclobutanaddukte (**Schema 32**).



Schema 32: Bestrahlung von **3** in Gegenwart von **34**.

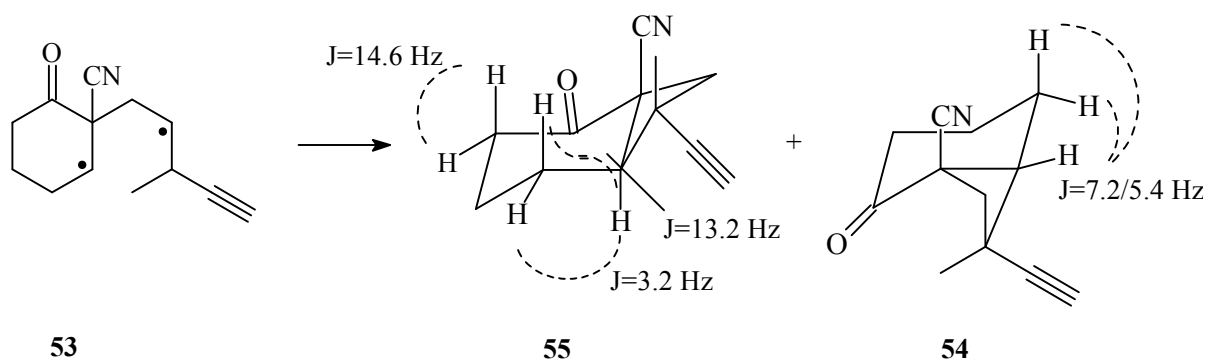
Für den Reaktionsverlauf dieser Cycloadditionen lässt sich ein Mechanismus annehmen, der ein Gleichgewicht zwischen einem Exiplex (als Vorstufe für die Naphthalenone und die Cyclobutanaddukte) und einem Kontakt-Ionenpaar (als Vorstufe für das Cyclobuten) enthält³⁰ (**Schema 33**). Diese Annahme beruht auf der Erfahrung, dass die erste Bindungsbildung normalerweise zwischen dem sterisch nicht gehinderten C-3 des angeregten Enons und dem

endständigen, olefinischen Kohlenstoff des Enins erfolgt. Der Anteil des Kontakt-Ionenpaars steigt dabei mit abnehmendem Reduktionspotential des angeregten Enons.



Schema 33: Gleichgewicht zwischen Exciplex und Kontakt-Ionenpaar

Eine Bindungsbildung zwischen C-2 des Enons und dem Enin führt zu dem 1,4-Biradikal **53**, das sich zu den so genannten *Kopf-Schwanz*-Cyclobutanen **54** und **55** stabilisieren kann. Die Unterscheidung der bei dieser Reaktion auftretenden Isomere ist schwierig, da aufgrund der geringen isolierten Mengen keine ^{13}C -Daten zur Verfügung standen und aufgrund des Substitutionsmusters keine direkte ^1H - ^1H -Kopplung über die Brücke zu beobachten ist. Über indirekte Hinweise lassen sich aber die in **Schema 34** dargestellten Strukturen postulieren.



Schema 34: Postulierte Strukturen der *Kopf-Schwanz*-Isomere **55** und **54**

Es handelt sich wahrscheinlich um *cis* (**54**) / *trans* (**55**) Isomere. Ein Hinweis auf eine *trans*-Verknüpfung besteht in der geminalen Kopplungskonstante an C-3 von $J=14.6$ Hz. Dieser relativ niedrige Wert kommt nur zustande, wenn der Sechsring in einer Konformation fixiert wird, die

einem idealen Sessel sehr nahe kommt. Eine solche Konformation ist meist nur möglich, wenn der Sechsring eine *trans*-Verknüpfung aufweist.

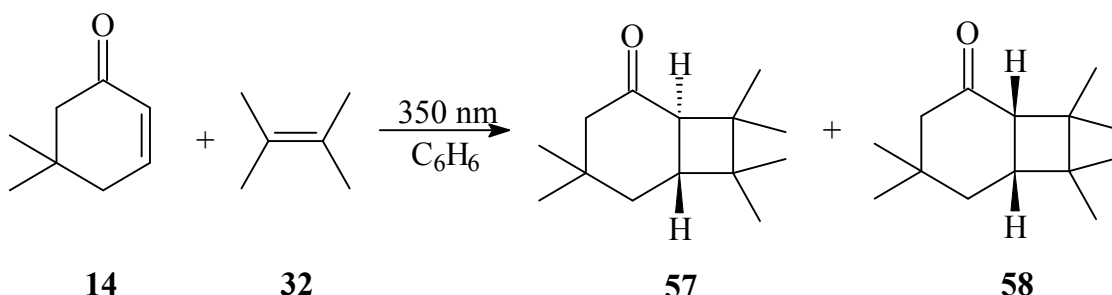
Ein weiterer Hinweis findet sich im Vergleich der Kopplungen der Brückenkopf-Atome. Die Kopplungskonstanten $J=13.2$ bzw. 3.2 Hz in Verbindung **55** sind typische Werte für ein axial stehendes Brückenkopf-Atom, wohingegen die Werte von $J=7.2$ und 5.4 Hz in Verbindung **54** eher auf eine äquatoriale Position hindeuten. Da die Nitril-Gruppe bevorzugt eine axiale Position einnimmt, kann dies als Hinweis zur *cis/trans* Zuordnung gedeutet werden. Über die jeweilige Stellung der Methyl- bzw. Ethinyl-Gruppierung am Cyclobutan konnte im Laufe dieser Arbeit leider keine Kenntnis erlangt werden.

2.3. Bestrahlungen in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (32) und Tetrachlorethen (33)

Der erstaunlich hohe Anteil des *trans*-verknüpften Cyclobutans beim Ringschluß des Biradikals **53** zu den Diastereomeren **54** und **55** (Vergl. Seite 34) legt nahe, derartige Reaktionen weiter zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden die Enone **14**, **15**, **23** und **26** in Gegenwart von **32** und **33** mit Licht einer mittleren Wellenlänge von 350 nm in Benzol bestrahlt. Diese einfachen und symmetrischen Alkene haben einen gewissen Modell-Charakter und repräsentieren jeweils ein elektronenreiches, bzw. elektronenarmes Alken. Mit Ausnahme der Umsetzung von **23** in Gegenwart von **32**⁹ waren alle Umsetzungen zu diesem Zeitpunkt in der Literatur nicht bekannt.

2.3.1. Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**14**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (**32**)

Bei der Umsetzung von **14** in Gegenwart von **32** (Umsatz 95% nach 6h) bilden sich zwei Produkte im Verhältnis 75:25, die sich mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie isolieren lassen. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte das Hauptprodukt als 1 α ,6 β -4,4,7,7,8,8-Hexamethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (**57**) und das Nebenprodukt als 1 α ,6 α -4,4,7,7,8,8-Hexamethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (**58**) identifiziert werden (Schema 35).



Schema 35: Bestrahlung von **14** in Gegenwart von **32**.

Die Unterscheidung zwischen den *cis/trans*-Isomeren gelingt dabei über die Kopplungskonstanten im ¹H-Spektrum. Der deutlichste Hinweis auf eine *trans*-Verknüpfung in **57** ist die Kopplungskonstante zwischen H-1 und H-6 mit einem Betrag von ³J_{1/6}=13.3 Hz.

Derartig große Beträge für vicinale Kopplungen sind typisch für axial-axial-Wechselwirkungen zwischen den Protonen, wie sie nur im *trans*-Isomer auftreten können.

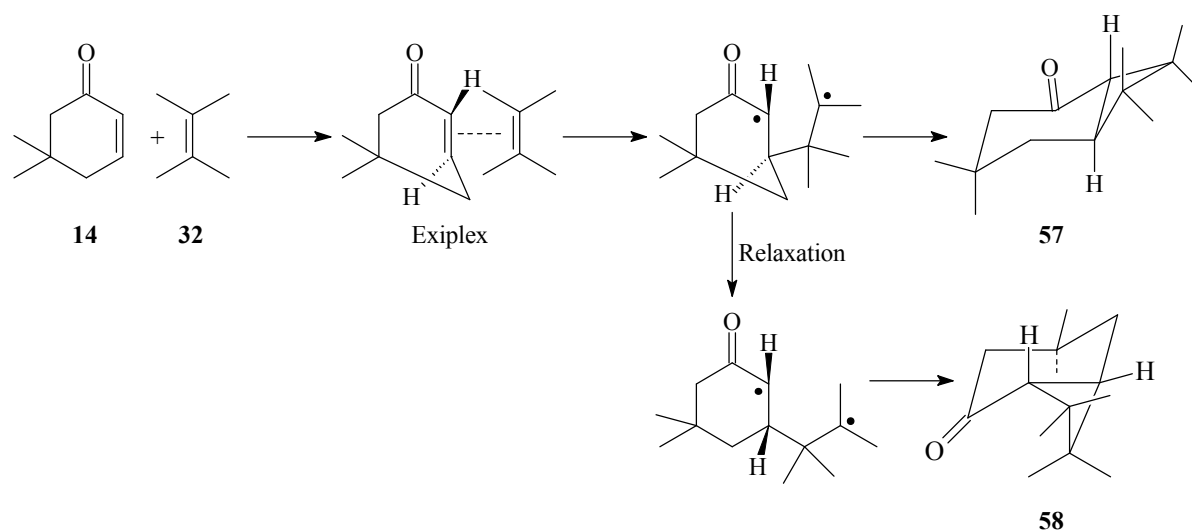
Aber auch die bereits erwähnten indirekten Hinweise auf eine *trans*-Verknüpfung der Ringe lassen sich hier finden. So beträgt die geminale Kopplung an C-3 in Verbindung **57** 13.3 Hz während in Verbindung **58** 17.7 Hz beobachtet werden. Auch die Kopplungen zwischen H-6 und den Wasserstoff-Atomen an C-5 können als Kriterium zur *cis/trans*-Unterscheidung herangezogen werden. Während die Kopplungen in **58** mit $J=8.9$ bzw. 8.5 Hz nahezu den gleichen Betrag aufweisen, zeigen sich in **57** mit $J=12.3$ bzw. 3.8 Hz deutliche Unterschiede, die auf eine axiale Stellung von H-6 hindeuten.

Als sehr praktisch bei der Strukturaufklärung aller folgender Bi- und Tricyclen erwies sich die 4J -Kopplung zwischen H-3_{eq} und H-5_{eq}. Hierbei handelt es sich um eine “W-Kopplung” zwischen den Wasserstoffen in äquatorialer Position, die für alle starr fixierten Sechsringe mit zwei Methylgruppen in entsprechender Position charakteristisch zu sein scheint.

Der hohe Anteil an *trans*-Cyclobutan lässt sich mit dem Corey-de Mayo-Mechanismus³¹ erklären. Demnach erfolgt die Addition eines Alkens an ein Enon über einen Exiplex (orientierter π -Komplex), der nach Bonneau³² um die C,C-Doppelbindung verdreht ist. Dieser hat eine sehr kurze Lebensdauer, nach der er entweder durch Zerfall in die Edukte, oder durch Ausbildung eines 1,4-Biradikals abreagiert. Dieses Biradikal kann sich seinerseits durch Cycloaddition zum Cyclobutan stabilisieren.

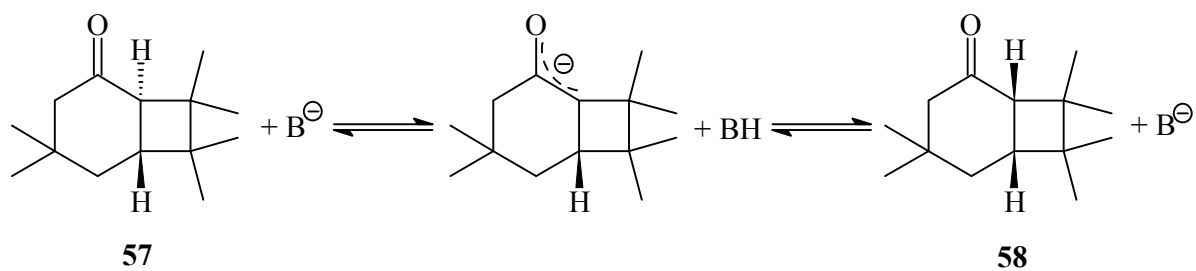
Erfolgt dieser Schritt schnell, so liegt noch die “verdrehte” Anordnung vor, die zu *trans*-verknüpften Cyclobutanen führt. Ist dieser Prozess langsam, kommt es zu einer Relaxation zum stabileren 1,4-Biradikal, dessen anschließende Cycloaddition zum *cis*-Cyclobutan führt (**Schema 36**).

Mit steigender Stabilität des 1,4-Biradikals (Delokalisierung, Hyperkonjugation) sollte demnach der Anteil an *trans*-Cyclobutanen sinken, was durch die Reaktionen in den folgenden Kapiteln auch belegt wird.



Schema 36: Corey-de Mayo-Mechanismus zur Bildung von *cis/trans*-Cyclobutanen

Mit Hilfe basischer Katalysatoren ist es möglich das *trans*- in das *cis*-Isomer zu überführen, wenn an C-1 ein Wasserstoff-Atom gebunden ist. Der Mechanismus verläuft über eine einfache Deprotonierung an C-1 und eine anschließende Reprotonierung. Da es sich bei beiden Reaktionsschritten um Gleichgewichte handelt, bildet sich schließlich das thermodynamisch stabilere *cis*-Produkt **58** (Schema 37).

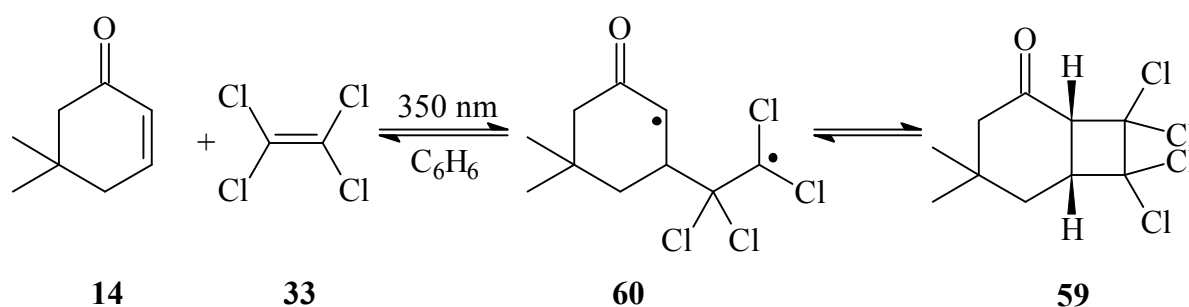


Schema 37: Isomerisierung von **57** zu **58**.

Allerdings ist für diese Art von Isomerisierungen eine relativ hohe Basizität des Katalysators erforderlich. So zeigte die Umsetzung mit basischem ALOX bei 50°C in Ethylacetat nach 125h Reaktionszeit lediglich ein Produktverhältnis von 35 (**57**):65 (**58**). Nach 14h Rühren bei RT mit methanolischer KOH, war jedoch bereits ein vollständiger Umsatz erreicht.

2.3.2. Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (**14**) in Gegenwart von Tetrachlorethen (**33**)

Die Umsetzung von **14** mit dem elektronenarmen Alken **33** liefert lediglich ein Produkt, das nach chromatographischer Reinigung und NMR-spektroskopischer Untersuchung als *cis*-Cyclobutan-Addukt **59** identifiziert werden kann (Schema 38). Auffällig ist hier die wesentlich längere Bestrahlungszeit bei schlechterem Umsatz (24h, Umsatz 74%) und das Fehlen jeglicher Hinweise auf ein *trans*-Isomer.



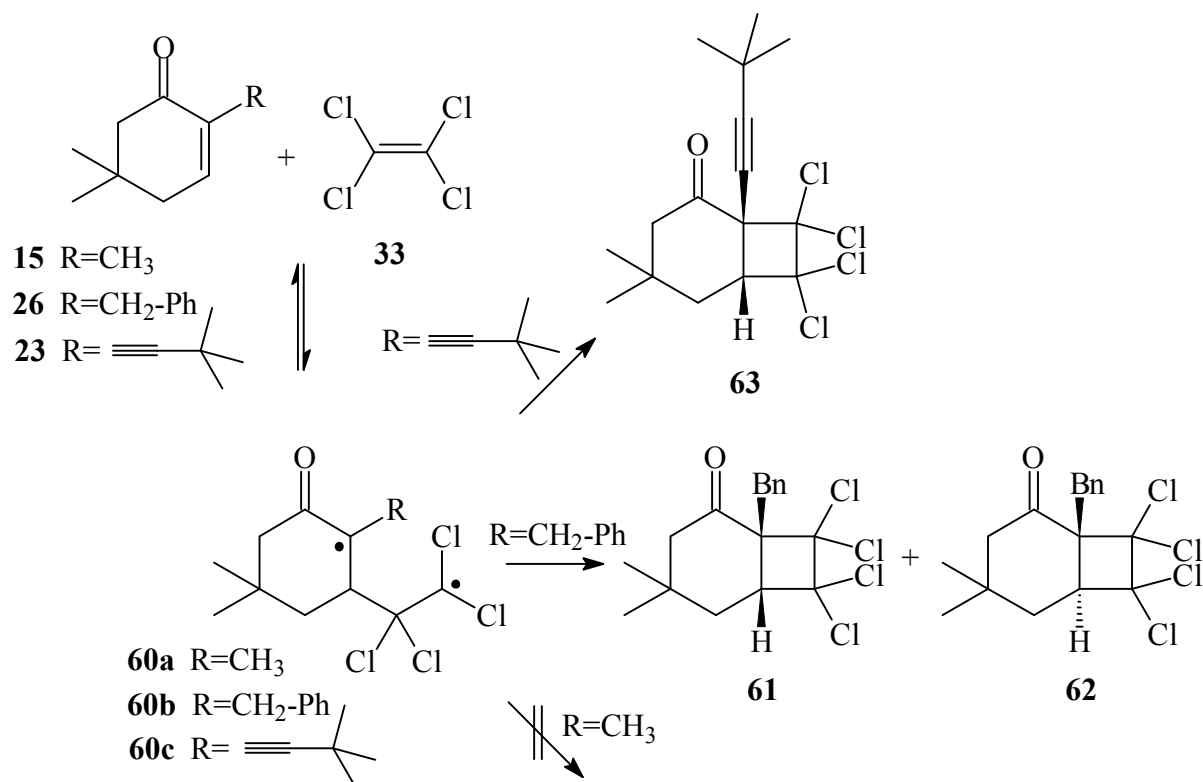
Schema 38: Bestrahlung von **14** in Gegenwart von **33**.

Diese Beobachtung untermauert jedoch den Corey-de Mayo Mechanismus. Da das Biradikal **60** durch Hyperkonjugation mit den Chlor-Atomen stabilisiert wird, steigt seine Lebensdauer weit genug an, so dass es auf jeden Fall zu einer Relaxation zu der thermodynamisch günstigeren Konfiguration kommt. Die lange Reaktionszeit lässt außerdem darauf schließen, dass die Rückreaktion zu den Edukten immens an Bedeutung gewinnt.

2.3.3. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (**15**), 2-Benzyl-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**26**) und 2-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**23**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (**32**) und Tetrachlorethen (**33**)

Bei den photochemischen Umsetzungen der 2-substituierten Cyclohexenone **15**, **23** und **26** in Gegenwart von **32** bzw. **33** werden einfachere Produktverteilungen und sehr viel längere Reaktionszeiten beobachtet, als bei den Bestrahlungen von **14**. Besonders die mit sp³-hybridisierten C-Atomen substituierten Enone **15** und **26** zeigen, trotz Bestrahlungszeiten über 50 Stunden, in Gegenwart von **32** gar keine Produktbildung.

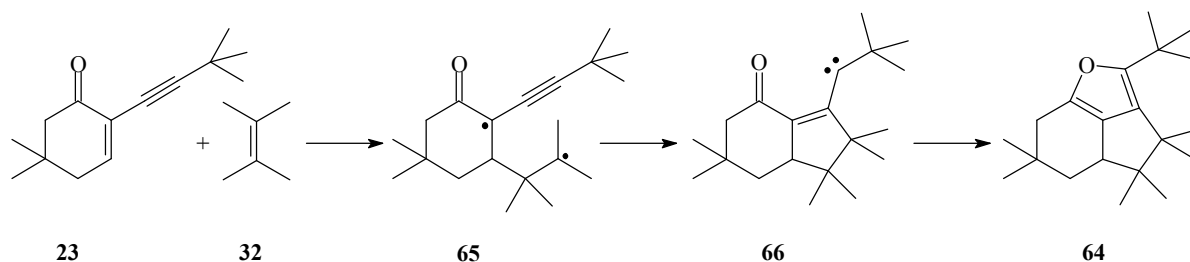
Auch in Gegenwart von **33** werden für **15** keine Produkte beobachtet. **23** und **26** zeigen allerdings nach sehr langen Bestrahlungszeiten (51 bzw. 91 h) in geringem Maße Produkte, die als Cyclobutan-Addukte identifiziert werden können (**Schema 39**).



Schema 39: Bestrahlung von **15**, **26** und **23** in Gegenwart von **33**.

Auch diese Beobachtungen können mit dem Corey-de Mayo Mechanismus begründet werden. Mit steigender Stabilität des intermediären Biradikals nimmt der Anteil der *cis*-verknüpften Cyclobutan-Addukte zu. Die Zunahme der Stabilität der Biradikale **60a-c** gegenüber **60** lässt sich mit einer Hyperkonjugation, bzw. Delokalisierung im Fall **60c**, begründen. Allerdings kommt es durch die Einführung der Substituenten an C-2 zu einer erhöhten sterischen Hinderung, die den Ringschluß zunehmend erschwert. Die langen Reaktionszeiten zeigen, dass der Zerfall des Exiplexes bzw. Biradikals in die Edukte weiter an Bedeutung gewinnt.

Eine Ausnahme bildet die Bestrahlung **23** in Gegenwart von **32**, die schon 1992 von S. Reichow^{10,11} untersucht wurde. Als einziges Produkt bildet sich hier nach 40h Reaktionszeit (Umsatz 90%) das tricyclische Furan **64**, dass durch eine [3+2]-Cycloaddition gebildet wird (**Schema 40**).



Schema 40: Bestrahlung von **23** in Gegenwart von **32**.

Reichow vermutete den Grund für diese hohe Selektivität in der Struktur des Biradikals **65**. Das Radikalzentrum am Sechsring ist durch seine propargylische Stellung mesomerie-stabilisiert und ermöglicht so eine lange Lebensdauer des Biradikals. Weiterhin kann die 1,5-Cyclisierung zum Carben **66** aus dem Triplett-Zustand erfolgen.

Eine 1,4-Cyclisierung zu einem Cyclobutan-Addukt würde dagegen zunächst einen (spinverbotenen) Übergang in den Singulett-Zustand erfordern, der sehr viel langsamer zu sein scheint.

2.4. Intramolekulare Photocycloadditionen

Es lässt sich die Frage stellen, wie sich das Verhältnis von *cis/trans*-Cyclobutan-Addukten ändert, wenn das verwendete Alken in einer Orientierung fixiert wird. Eine Möglichkeit zu einer solchen Fixierung besteht darin, das Alken über eine geeignete Alkylkette an das Cyclohexenon anzubinden. Dies führt zu intramolekularen Photocycloadditionen.

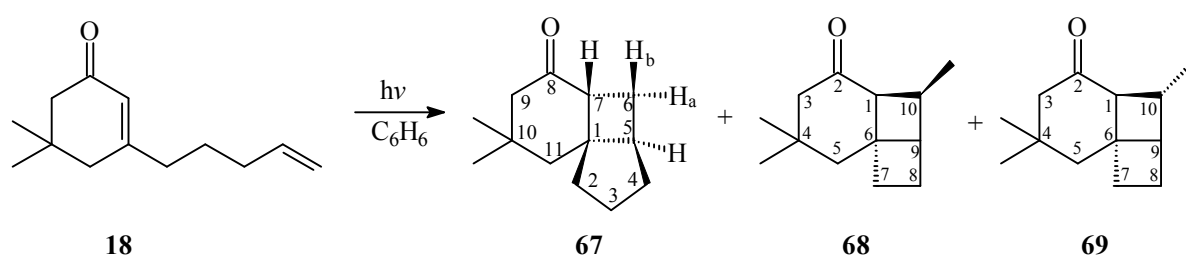
Intramolekulare Photocycloadditionen verdienen ein besonderes Augenmerk, da sich auf diesem Wege ein leichter Zugang zu tricyclischen Kohlenstoffgerüsten bietet. Von großem Interesse sind in dieser Beziehung die 5-Methylhex-4-enyl substituierten Cyclohexenone. Ihre Summenformeln bewegen sich im Bereich der Sesquiterpene und einige der erhaltenen Kohlenstoff-Skelette können als Grundkörper zur Synthese von Naturstoffen dienen.

Das photochemische Verhalten von an C-3 bzw. C-4 Pent-4-enyl bzw. 5-Methylhex-4-enyl substituierten Cyclohex-2-enonen wird schon seit längerem untersucht. So erschien bereits 1966 ein Übersichtsartikel von Dilling¹³, der die damals bekannten Reaktionen zusammenfasste. Trotzdem gibt es auch heute noch genug Möglichkeiten, die vorhandenen Daten zu ergänzen oder sogar zu verbessern. Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurden, wenn möglich, 5,5-dimethylierte Cyclohexenon-Systeme verwendet, da die Methylgruppen die NMR-Signale vereinfachen. Zusätzlich stabilisieren sie auch den Cyclohexanring gegen Durchschwingen und sorgen so für schärfere NMR-Signale. Auf diese Weise konnten die Kopplungskonstanten in den Photoprodukten sehr viel präziser bestimmt werden als in den zuvor veröffentlichten unmethylierten Cyclohexenon-Systemen. Es gelangen somit eine Reihe von Strukturbeweisen von primären Photoprodukten. Frühere Autoren mussten zur Strukturaufklärung aufwendige Folgereaktionen durchführen, bis ihnen ein Strukturbeweis im klassischen chemischen Verfahren gelang, oder im besten Fall eine Röntgenstrukturanalyse von Folgeprodukten möglich war.

Im Laufe der Recherchen konnte festgestellt werden, dass für die Hauptprodukte der hier untersuchten Reaktionen zumindest analoge Verbindungen bereits beschrieben wurden. Die auftretenden Nebenprodukte finden jedoch keine Erwähnung. Der Mechanismus ihrer Bildung konnte bisher noch nicht endgültig geklärt werden, jedoch lässt sich die Bildung dieser Produkte durch einen formalen 1,3-H-Shift erklären.

2.4.1. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(pent-4-enyl)-cyclohex-2-enon (**18**)

Cargill et al.³³ veröffentlichten 1978, dass 3-Pent-4-enylcyclohex-2-enon bei der Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge >300 nm in Hexan lediglich ein Produkt bildet. Meine eigenen Untersuchungen an 5,5-Dimethyl-3-(pent-4-enyl)-cyclohex-2-enon (**18**), bei Bestrahlung mit Licht einer mittleren Wellenlänge von 350 nm in Benzol, zeigten allerdings die Bildung von drei Produkten im Verhältnis 81:12:7. Dabei konnte das Hauptprodukt **67** als analog zu der bereits veröffentlichten Struktur identifiziert werden (**Schema 41**).



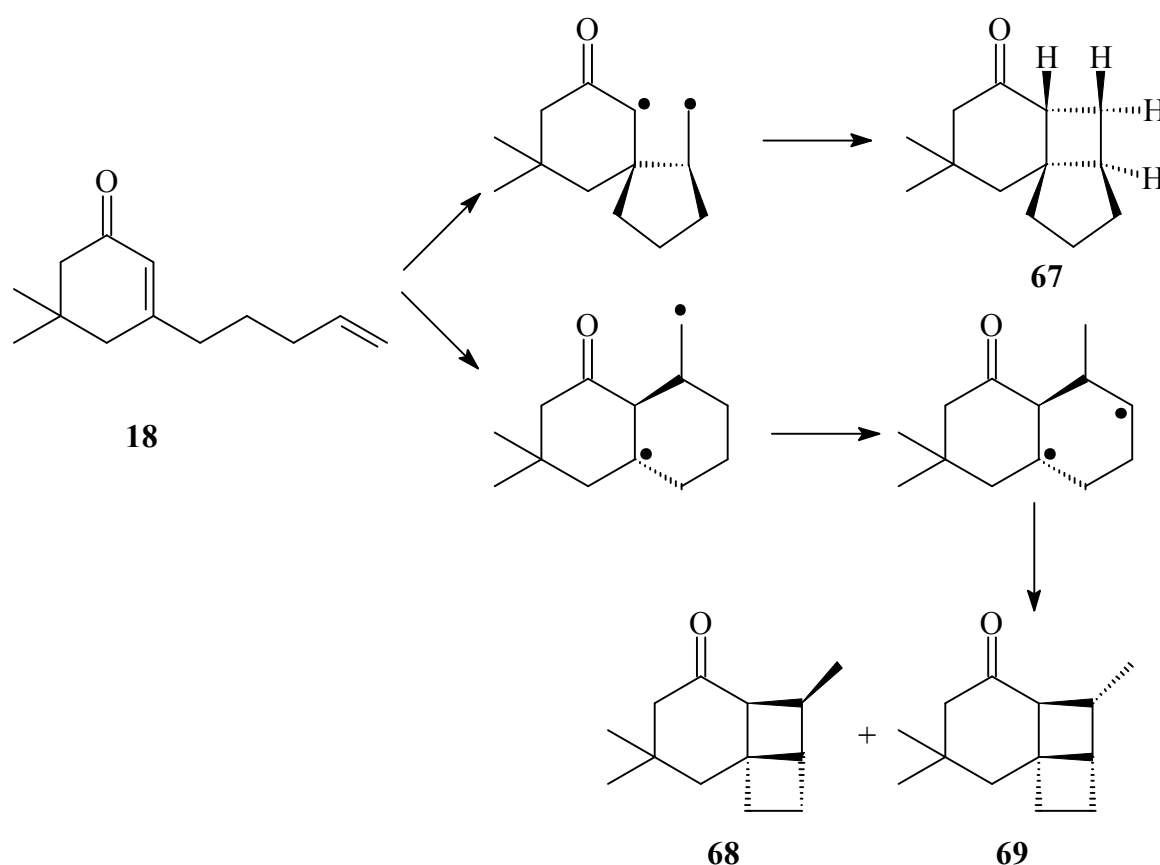
Schema 41: Bestrahlung von **18**

Die damals beschriebenen NMR-Daten sind, aus heutiger Sicht, jedoch als mangelhaft zu betrachten. Nach meinen Untersuchungen lässt sich die relative Konfiguration der Verbindung **67** nun auch anhand von ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten belegen.

So deutet eine Kopplung von 1 Hz zwischen H-7 und H-9_{eq} auf eine äquatoriale Stellung von H-7 hin. Durch das weitere Kopplungsmuster $^3J_{6a/7}=11.1$ und $^3J_{6a/5}=4.5$ Hz, bzw. $^3J_{6b/7}=6.6$ und $^3J_{5/6b}=10.0$ Hz, lässt sich auf eine *trans*-Stellung von H-5 zu H-7 schließen. Daraus lässt sich auf eine *cis*-Verknüpfung des Cyclobutan-Rings mit dem Sechs-Ring folgern. Der Fünfring ist axial am C-1 gebunden.

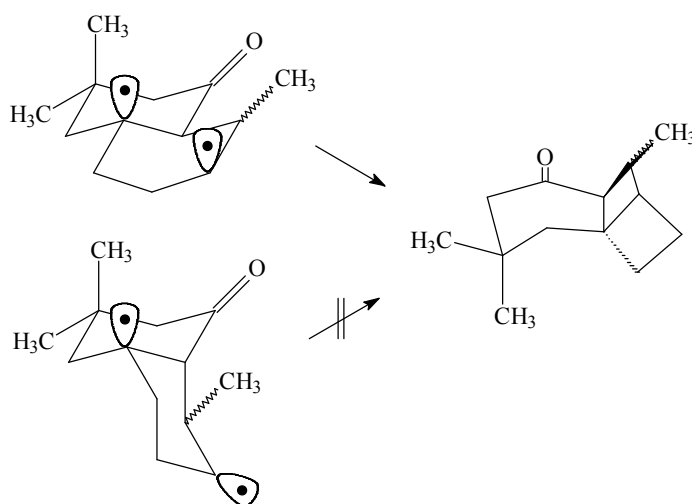
Leider konnten die Nebenprodukte **68** und **69** trotz aller Bemühungen nicht isoliert werden. Aufgrund der geringen Polaritätsunterschiede zwischen den Produkten ist eine chromatographische Trennung nicht möglich. Auch eine gaschromatographische Trennung erwies sich als nicht praktikabel. Zwar weisen die Produkte auf einer analytischen Kapillarsäule unterschiedliche Retentionszeiten auf, allerdings sind diese zu gering um präparativ genutzt zu werden.

Aus dem Roh-NMR sind aber Rückschlüsse auf die Struktur von **68** und **69** möglich. Hier finden sich zwei Dubletts bei 0.60 bzw 0.70 ppm (500 MHz, C_6D_6), die jeweils eine Kopplungskonstante von 6.6 Hz aufweisen. Mit Hilfe der C,H -Korrelation lassen sich diese Signale Methylgruppen zuordnen. Dies ist ein klarer Hinweis auf Methyl-substituierte Cyclobutanverbindungen, die durch eine Bindungsbildung zwischen C-2 und C-4' mit einem anschließenden formalen 1,3-H Shift zustande kommen können (Schema 42).



Schema 42: Mechanismus zur Photocyclisierung von **18**

Aufgrund der oben beschriebenen Trennungsprobleme konnte leider nicht geklärt werden, welche stereochemischen Unterschiede tatsächlich zwischen den Produkten **68** und **69** bestehen. Aus theoretischen Überlegungen, kommen aber nur die zwei möglichen Orientierungen der Methylgruppe am Cyclobutanring in Frage, da eine Bindungsbildung zwischen C-6 und C-9 nur möglich ist, wenn die beiden Sechsringe im intermediären Biradikal eine *trans*-Verknüpfung aufweisen. Die Konformationen der übrigen stereogenen Zentren sind damit vorgegeben (Schema 43).



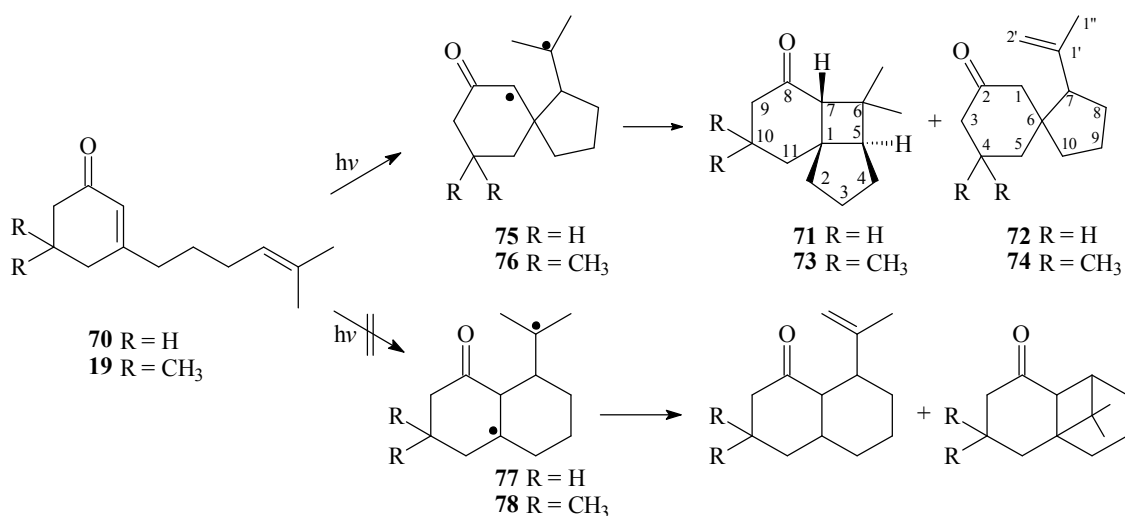
Schema 43: Konformere des intermediären Biradikals bei der Bildung von **68** und **69**

Eine Methyl-Gruppe in “pseudo-axialer” Stellung am Cyclobutanring sollte eine stärkere Beeinflussung durch den Anisotropie-Kegel der Carbonylgruppe erfahren. Es ist also zu vermuten, dass das Methyl-Signal im tieferen Feld des NMR-Spektrums zu einer solchen Verbindung gehören sollte. Damit ist eine eindeutige Zuordnung der gefundenen Verbindungen **68** und **69** zu den postulierten Strukturen möglich.

2.4.2. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(5-methylhex-4-enyl)-cyclohex-2-enon (**19**)

Von Hoyer et al.³⁴ wurden 1981 Untersuchungen zur Bestrahlung von 3-(5-Methylhex-4-enyl)-cyclohex-2-enon veröffentlicht, nach denen sich zwei Produkte bilden, die als Cyclobutan **71** und Spiro[5.4]decan **72** identifiziert wurden. Dabei wurde eine Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung beobachtet, die sich für Cyclohexan, Dichlormethan, THF, Acetonitril, Aceton und Essigsäure zwischen 4:1 und 2.5:1 bewegte. Im aprotischen Lösungsmittel CCl₄ wurde dagegen ausschließlich das Cyclobutan **71** gefunden.

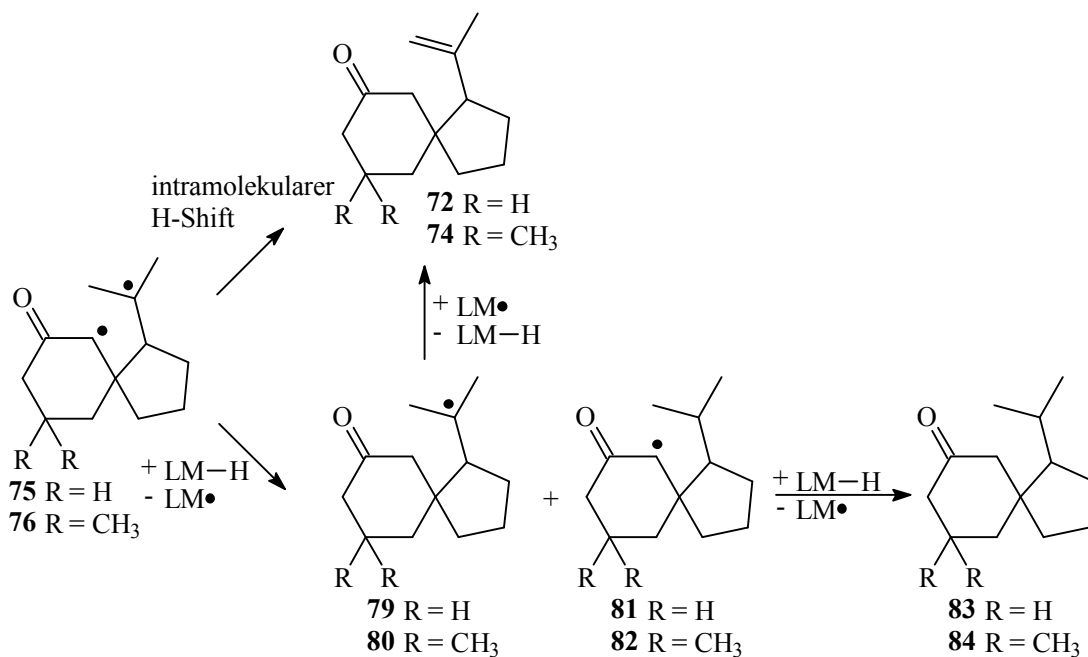
Meine eigenen Untersuchungen der Photocyclisierung von 5,5-Dimethyl-3-(5-methylhex-4-enyl)-cyclohex-2-enon (**19**) in Benzol zeigen ebenfalls die Bildung von 2 analogen Verbindungen **73** und **74** im Verhältnis 89:11 (**Schema 44**).



Schema 44: Photocyclisierungen von **19** und **70**

Auffällig ist, dass ausschließlich Produkte gefunden werden, die aus den 1,5-cyclisierten Biradikalen **75** und **76** entstanden sind. Auf eine 1,6-Cyclisierung zu **77** bzw. **78**, wie sie bei der Bestrahlung von **18** zu rund 20% stattfindet, gibt es hier keinerlei Hinweise.

Die Bildung von **72** und **74** kann durch einen intramolekularen 1,5-H-Shift erfolgen. Aber auch eine H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel ist denkbar (**Schema 45**).



Schema 45: Möglicher Mechanismus einer H-Abstraktion

Dieser zweite Weg könnte den Lösungsmiteleinfluß auf die Produktverteilung erklären. Hoye fand **72** ausschließlich in Lösungsmitteln, bei denen H-Abstraktionen möglich sind. Allerdings sollte das von hier verwendete Lösungsmittel Benzol keine H-Abstraktion zulassen. Zusammen mit den stabilisierenden Effekten der zwei Methylgruppen an Position 5 könnte die Lebensdauer des 1,4-Biradikals **76** ausreichend sein, dass der H-Shift mit der zweifellos schnelleren 1,4-Cyclisierung in Konkurrenz treten kann.

Allerdings könnte die H-Abstraktion durch beide Radikalzentren erfolgen. Die tertiären Isopropyl-Radikale **79** und **80** könnten sich durch die Abgabe eines Wasserstoffatoms an das Lösungsmittel zu den Produkten **72** und **74** stabilisieren. Im anderen Fall könnten die sekundären Cyclohexyl-Radikale **81** und **82** durch Abstraktion eines weiteren Wasserstoffs zu den Verbindungen **83** und **84** führen. Für solch eine gesättigte Spiro-Verbindung gibt es jedoch keinerlei Hinweise. Der intramolekulare 1,5-H-Shift scheint somit den wahrscheinlicheren Weg darzustellen.

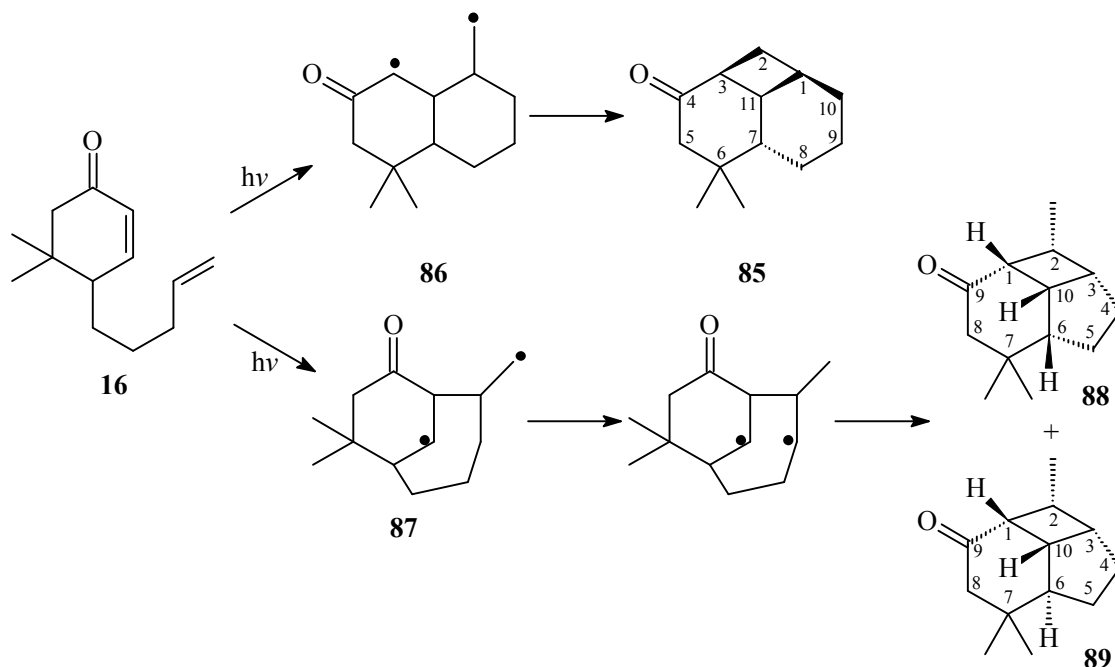
2.4.3. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-4-(pent-4-enyl)-cyclohex-2-enon (**16**)

Im Gegensatz zur Bestrahlung von **18**, treten bei der Photocycloaddition von **16** eine 1,6- und 1,7-Cyclisierung in Konkurrenz, wobei die 1,6-Cyclisierung bevorzugt sein sollte. Dies zeigt sich auch in der beobachteten Produktverteilung von 78:4:4:9.

Das Hauptprodukt konnte nach gaschromatographischer Trennung als 6,6-Dimethyltricyclo[5.3.1.0^{3,11}]undecan-4-on (**85**) identifiziert werden, das sich nur aus dem 1,6-cyclisierten Biradikal **86** bilden kann. Aus den ¹H¹H-Kopplungskonstanten kann darauf geschlossen werden, dass die Wasserstoff-Atome an den Brückenkopf-Atomen des Cyclobutanringes auf einer Seite stehen (J=8.7 bzw. 7.6 Hz) und das Decalingerüst eine *trans*-Verknüpfung aufweist (J=12.3 Hz).

Für die zwei vor dem Hauptprodukt eluierenden Nebenprodukte wurden (analog zu **68** und **69**) im ¹H-NMR dublettierte Methylgruppen bei 1.23 und 1.07 ppm (500 MHz, CDCl₃) gefunden, was auf eine 1,7-Cyclisierung zu dem Biradikal **87** schließen lässt, die über einen anschließenden formalen 1,3-H-Shift zu den Tricyclo[4.3.1.0^{3,10}]decan-Verbindungen **88** und **89** führt (**Schema 46**).

Über das nach dem Hauptprodukt eluierende Nebenprodukt liegen leider keine Informationen vor, da es sich aufgrund der geringen Menge (9% des Rohproduktes nach GC) nicht isolieren ließ und seine ^1H -Signale auch in einem Roh-NMR nicht zu lokalisieren sind.



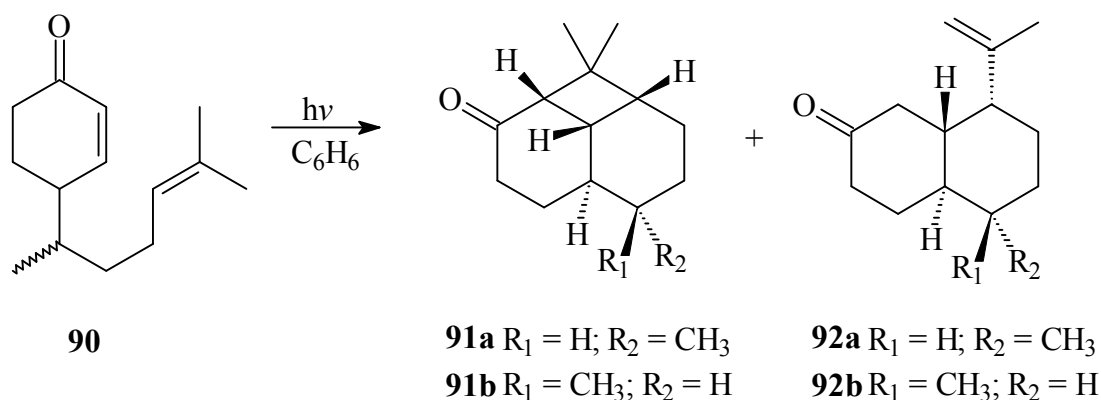
Schema 46: Bestrahlung von **16**

Der Unterschied zwischen den Verbindungen **88** und **89** scheint in der Verknüpfung zwischen dem Fünf- und Sechsring zu liegen. Darauf lässt die Kopplungskonstante zwischen H-6 und H-10 schließen, die für Verbindung **88** 8.1 Hz bzw. für Verbindung **89** 11.3 Hz beträgt. Der größere Betrag ist ein Hinweis auf eine *trans*-Verknüpfung am Sechsring, der durch die geminale Kopplungskonstante an C-8 von 13.5 Hz untermauert wird.

In beiden Verbindungen scheinen die Wasserstoffatome auf einer Seite des Cyclobutanrings zu stehen. Darauf deuten die Kopplungskonstanten von 6.6 bzw. 8.1 Hz hin. Somit ist auch die Orientierung der Methylgruppe vorgegeben, die in der Richtung der Carbonylgruppe angeordnet ist.

2.4.4. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-4-(5-methylhex-4-enyl)-cyclohex-2-enon (17)

Croft et al.³⁵ berichteten 1981, im Rahmen ihrer Untersuchungen zur Synthese von Decipian-Diterpenen, über die Bestrahlung von 4-(2,5-Dimethylhex-4-enyl)-cyclohex-2-enon (**90**). Sie erhielten vier Produkte in gleichen Verhältnissen, von denen jeweils zwei als Enantiomere der Tricyclo[5.3.1.0^{3,11}]undecanon-Derivate **91a** und **91b**, bzw. der Isopropenyl-Decalin-Derivate **92a** und **92b** identifiziert wurden (Schema 47).



Schema 47: Bestrahlung von **90**

Für alle Produkte wurde von einer *trans*-Verknüpfung der beiden Sechsringe und einer *cis*-Verknüpfung des Cyclobutanrings in den Verbindungen **91a** und **91b** berichtet. Die Strukturaufklärung erfolgte in Crofts Arbeit aufgrund von Röntgenstrukturanalysen der in **Abbildung 5** dargestellten Semicarbazone-Derivate **93a** und **b** bzw. **94a** und **b**.

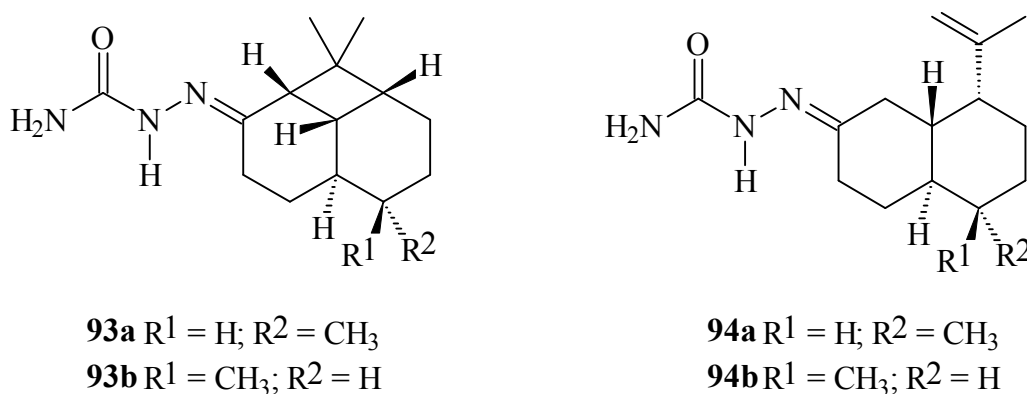
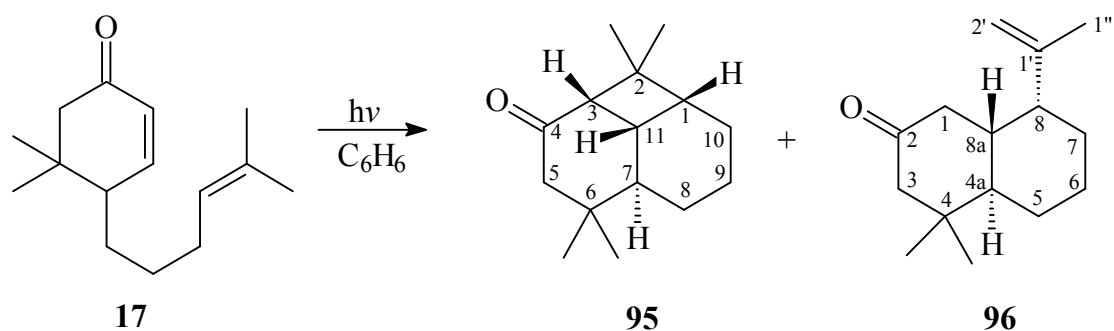


Abbildung 5: Struktur der Semicarbazone **93a** und **b** bzw. **94a** und **b**

Bei der Photocycloaddition von **17** wurden von mir analoge Ergebnisse erhalten. Hier bilden sich vier Produkte im Verhältniss 36:7:11:46, von denen die beiden Hauptprodukte mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie isoliert und charakterisiert werden konnten (**Schema 48**).

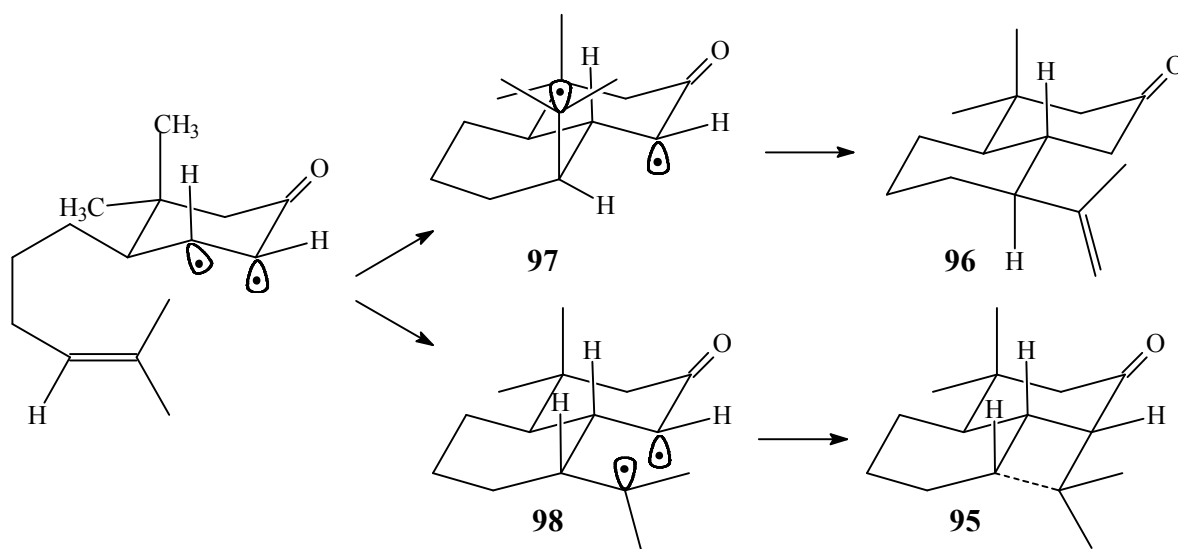


Schema 48: Bestrahlung von **17**

Anhand der ^1H -Kopplungskonstanten lassen sich die von Croft gemachten Konformationsangaben bestätigen. Das Fehlen der sonst typischen ^4J -Kopplung zwischen dem äquatorialen Wasserstoff an C-5 und H-7 in Verbindung **95** deutet auf eine axiale Orientierung des Wasserstoffs an C-7 hin. Die große Kopplung von 13 Hz zwischen H-7 und H-11 belegt die *trans*-Verknüpfung zwischen den Sechsringen. Die Kopplungen zwischen den Cyclobutan-Wasserstoffatomen sind mit $^3\text{J}_{1/11}=9.0$ Hz und $^3\text{J}_{3/11}=7.6$ Hz relativ klein und weisen darauf hin, dass diese Atome alle *cis*-ständig sind.

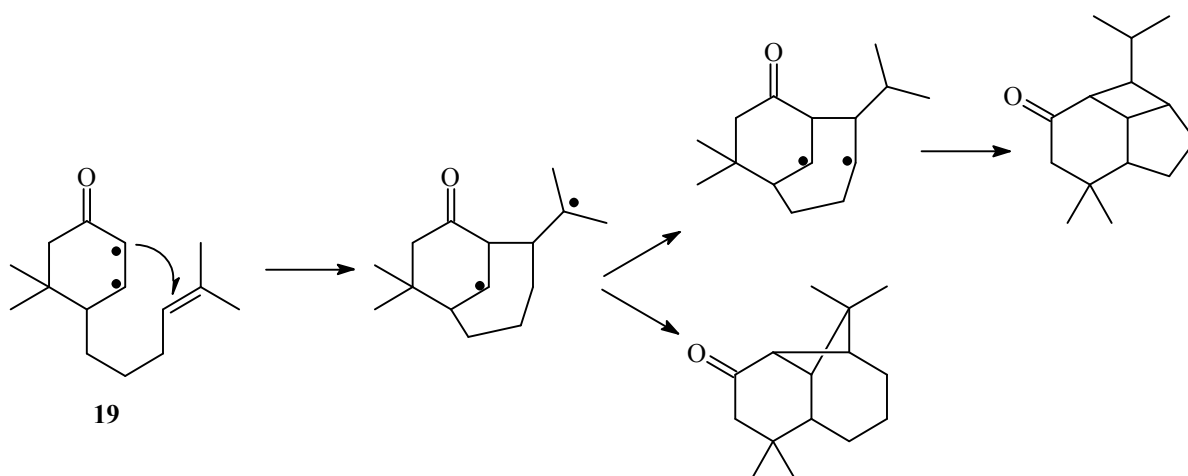
Die Konformationsaufklärung von Verbindung **96** erwies sich als sehr viel schwieriger, da sich die Signale der Protonen H-4a, H-8a und H-8 in allen verwendeten Lösungsmitteln nicht entschlüsseln ließen. Es gibt aber einen indirekten Hinweis auf die Verknüpfung der Sechsringe. Analog zur Charakterisierung von Verbindung **89** findet sich auch hier ein Wert von 12.6 Hz für die geminale Kopplung an C-3, was auf eine *trans*-Verknüpfung hinweist.

Bei der obigen Reaktion steht der Ringschluß zum Tricyclus **95** mit einem 1,5-H-Shift zum Isopropenyl-Decalin **96** in Konkurrenz. Die Erklärung für die nahezu statistische Verteilung beider Produkte kann bei der ersten C-C-Bindungsbildung gesucht werden (**Schema 49**). Nach dem ersten Ringschluß kann die Isopropylgruppe im Decalin-1,4-Biradikal entweder axial (**97**) oder äquatorial (**98**) ausgerichtet sein. In äquatorialer Position kommen sich die ungepaarten Elektronen nahe genug um den Ringschluß zu **95** eingehen zu können. In axialer Position sind diese Orbitale in größtmöglicher Entfernung angeordnet, so dass der H-Shift bevorzugt ist.



Schema 49: Reaktionsverlauf der Photoisomerisierung von **17**

Bedauerlich ist die Unkenntnis über die Struktur der verbleibenden 2 Produkte. In den bisher diskutierten Reaktionen fällt auf, dass die Bindungsbildung zwischen C-3 und C-4' stets zu ca. 80% erfolgt, während für die übrigen 20% Produkte beobachtet werden, die aus einer Bindungsbildung zwischen C-2 und C-4' resultieren. Sollte das auch hier der Fall sein, würden sich, für die daraus resultierenden Verbindungen, die in **Schema 50** dargestellten Strukturen postulieren lassen.

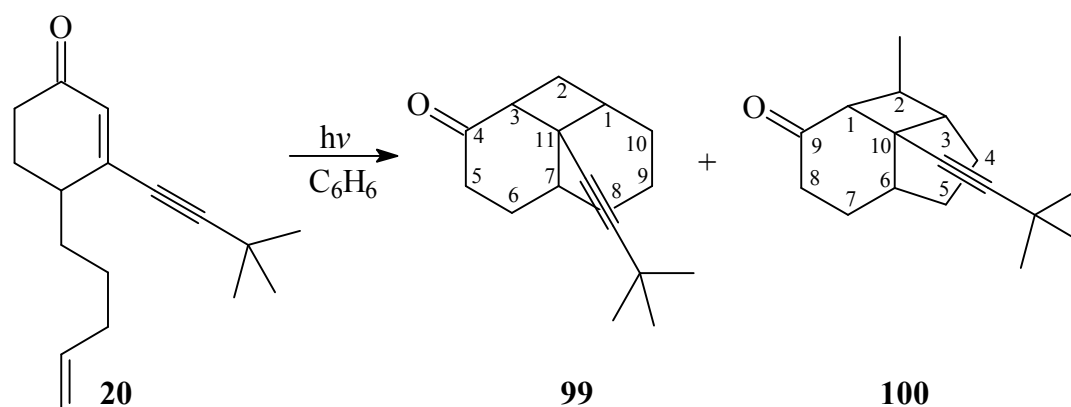


Schema 50: Postulierte Strukturen der unbekannten Produkte

Leider gibt es im Roh-NMR keinerlei Hinweise auf dublettierte Methylgruppen, wie sie für eine Isopropylgruppe charakteristisch wären oder ein dd neben einer Carbonylgruppe, das sich in Benzol bei ca. 2.5 ppm vermuten lassen würde. Weitere Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit leider nicht möglich waren, könnten hier Aufklärung bringen.

2.4.5. Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-4-(pent-4-enyl)-cyclohex-2-enon (**20**)

Die intramolekulare Photocycloaddition der Verbindung **20** wurde bereits von B. Kisilowski^{15,17} im Rahmen seiner Dissertation untersucht. Es bildeten sich hier zwei Produkte im Verhältnis 80:20, von denen das Hauptprodukt **99** als 7-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-tricyclo[5.3.1.0^{3,11}]undecan-4-on identifiziert werden konnte¹⁵ (**Schema 51**).



Schema 51: Bestrahlung von **20**

Die exakte Struktur des Nebenproduktes **100** blieb bis zu meinen Untersuchungen unaufgeklärt. Erst die NMR-spektroskopischen Untersuchungen an 500 MHz-Geräten unter Zuhilfenahme der, damals noch nicht verfügbaren, HMBC-Spektren konnten einen Strukturbeweis erbringen.

Es handelt sich hier um 2-Methyl-10-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-tricyclo[4.3.1.0^{3,10}]decan-9-on (**100**) das sich analog zu den Nebenprodukten der Photocycloaddition von **16** bilden kann.

Vergleicht man die geminale Kopplungskonstante an C-8 ($J=17.4$ Hz) mit denen für die Verbindungen **88** und **89** so ergibt sich ein indirekter Hinweis auf eine *cis*-Verknüpfung zwischen dem Fünf- bzw. Sechsring. Aufgrund der Kopplungskonstanten $^3J_{1/2}=7.6$ bzw. $^3J_{2/3}=6.0$ Hz ist anzunehmen, dass die Wasserstoffatome des Cyclobutans auf einer Seite stehen. Somit lässt sich für **100** die in **Abbildung 6** dargestellte Struktur annehmen.

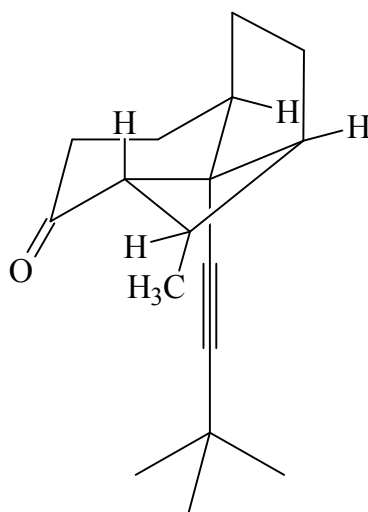


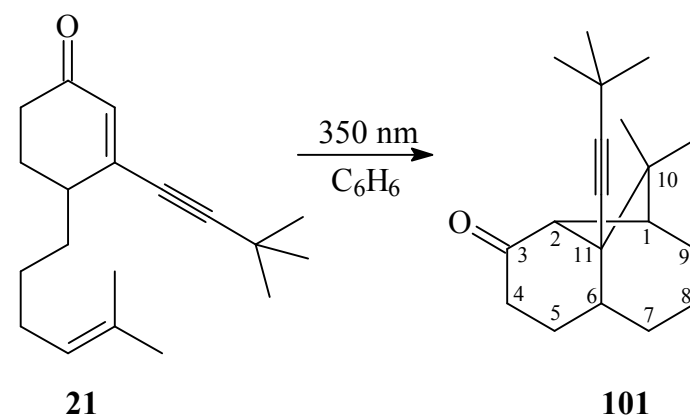
Abbildung 6: Postulierte Struktur von **100**

Im Gegensatz zur Photocycloaddition von **16** tritt hier also keine *trans*-verknüpfte Verbindung auf. Der Grund könnte darin zu suchen sein, dass der sterisch anspruchsvolle Dimethylbutynyl-Rest lediglich eine äquatoriale Bindungsbildung zwischen C-3 und C-4' zulässt.

2.4.6. Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-4-(5-methylhex-4-enyl)-cyclohex-2-enon (**21**)

Für die Photocyclisierung von 3-Alkynyl-4-(5-methylhex-4-enyl) disubstituierten Cyclohexenonen gibt es bisher keine vergleichbaren Ergebnisse. Dabei zeigt gerade **21** ein Verhalten, dass von allen bisher diskutierten Verbindungen abweicht. Bei der Bestrahlung in Benzol mit Licht einer mittleren Wellenlänge von 350 nm bildet sich ein Produkt **101**, das als amorph kristallisierender Feststoff erhalten wird. Diese Verbindung stellt, im Rahmen dieser Arbeit, das erste Beispiel eines "crossed"-Cyclobutans dar (**Schema 52**).

Auf diese Struktur weist das Dublett des Brückenkopf-Wasserstoffatoms-2 hin, das eine Kopplungskonstante von 7.5 Hz aufweist. Im Zusammenhang mit der großen geminalen Kopplung an C-4 von 18 Hz, lässt dies auf ein relativ spannungsfreies System schließen und legt damit eine *cis*-Verknüpfung des Cyclobutanringes nahe. Die Kopplungskonstante $^3J_{1/2} = 7.5$ Hz ist außerdem ein Hinweis, dass H-1 und H-2 auf einer Seite des Cyclobutans stehen und die Brücke zwischen C-1 und C-6 an beiden Brückenkopf-Atomen axial verknüpft sein sollte.



Schema 52: Photocycloaddition von **21**

Aus theoretischen Überlegungen folgt, dass der Cyclohexanon-Ring in einer Wannen-Konformation vorliegen sollte, da sich sonst die Protonen an C-4 und C-8 sterisch behindern. In dieser Konformation steht außerdem der Alkynylrest in der bevorzugten axialen Position.

Erstaunlich ist das Fehlen jeglicher Hinweise auf Produkte, die aus einer 1,6-Cyclisierung entstehen könnten.

Somit scheint in diesem Fall die Cyclisierung zum Cycloheptan-1,4-Biradikal sehr viel schneller zu verlaufen als bei den bisher diskutierten Reaktionen. Dieser Effekt könnte darauf beruhen, dass für diese Reaktion die Alkenylkette axial stehen muss, um eine Cyclisierung eingehen zu können. Daher könnte sich C-4' näher an C-2 als an C-3 befinden, so dass die Bindungsbildung hier zustande kommt.

2.4.7. Zusammenfassung der intramolekularen Photocycloadditionen

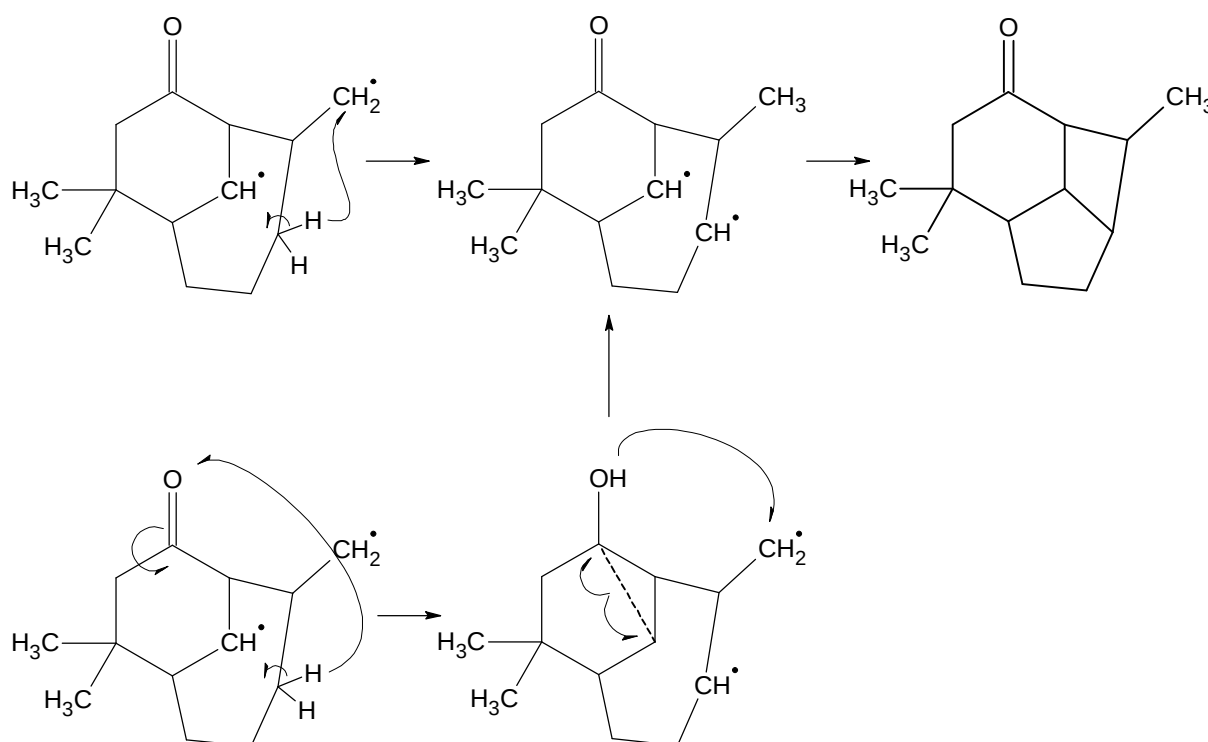
Die hier untersuchten intramolekularen Photocyclisierungen verlaufen, mit Ausnahme von **21**, innerhalb von 3-6 Stunden quantitativ. Dabei findet die erste Bindungsbildung zu ca. 80% zwischen C-3 und C-4' statt. Im Fall der 4-Alkenyl-substituierten Cyclohexenone **16**, **17** und **20** führt dies, mit nur einer Ausnahme (**88**), zu *trans*-verknüpften Bicyclo-1,4-Biradikalen. Verbindungen mit endständiger Doppelbindung in der Alkenylkette (**16**, **18** und **20**) schließen ausschließlich zu *cis*-verknüpften Cyclobutanen, während die Derivate mit einem 5-Methylhex-4-enyl-Substituenten (**17** und **19**) in etwa statistischer Verteilung zum *cis*-Cyclobutan schließen,

bzw. sich durch 1,5-H-Shift zu Isopropenyl substituierten Bicyclen stabilisieren.

Zu ca. 20% scheint es zu einer Bindungsbildung zwischen C-2 und C-4' zu kommen. Die hieraus resultierenden Produkte, die isoliert werden konnten (**88**, **89** und **100**), stabilisieren sich durch einen formalen 1,3-H-Shift mit anschließender Cyclisierung zu *cis*-verknüpften, Methyl-substituierten Cyclobutanen.

Der Mechanismus dieser Wasserstoffwanderung konnte bisher nicht geklärt werden. Eine direkte Verschiebung des Wasserstoffatoms scheint unwahrscheinlich, da diese über einen gespannten, viergliedrigen Übergangszustand erfolgen müsste. Ein solcher Verlauf wird in der Literatur³⁶ als ausgeschlossen betrachtet.

In den hier untersuchten Reaktionen könnte aber auch die nahe gelegene Carbonylgruppe einen Einfluss auf die Wasserstoffwanderung haben. Dabei könnte zunächst in einem 1,5-H-Shift ein Wasserstoffatom auf den Carbonyl-Sauerstoff und anschließend durch einen weiteren 1,5-Shift auf das terminale Radikalzentrum übertragen werden. Die postulierten Reaktionswege sind in **Schema 53** dargestellt.



Schema 53: Mögliche Mechanismen des formalen 1,3-Wasserstoff-Shifts

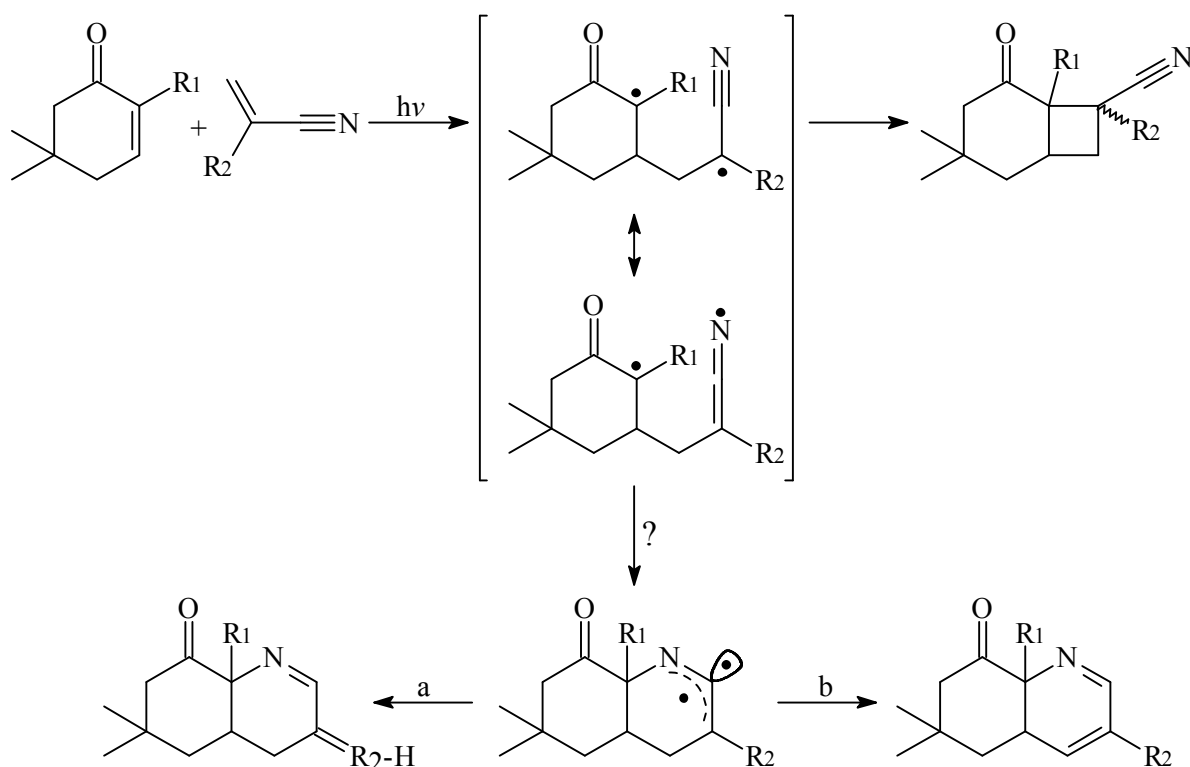
B. Hauptteil

Dieser komplexe Mechanismus ist in Anbetracht der Lebensdauer der Triplett-Biradikale von berechneten 50 ns³⁷ ebenfalls nicht sehr wahrscheinlich. Jedoch könnte ein Übergangszustand, in dem sich die CH₂, Carbonyl und endständige CH₂ - Gruppe sehr nahe kommen den 1,3-H-Shift erleichtern.

Einzige Ausnahme stellt die Bestrahlung von **21** dar, die ausschließlich eine Bindungsbildung zwischen C-2 und C-4' mit anschließender Bildung des "crossed"-Cyclobutans **101** zeigt.

2.5. Bestrahlungen in Gegenwart von Nitrilen

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Kapitel 3.2 stellt sich die Frage, ob ein formaler Austausch der terminalen CH-Gruppierung des Enin-Systems gegen ein Stickstoff-Atom einen analogen Reaktionsverlauf erlaubt. Wie **Schema 54** zeigt, könnte eine solche 1,6-Cyclisierung unter Beteiligung des Stickstoffs zu Di- bzw. Tetrahydropyridin-Derivaten führen.



Schema 54: Theoretischer Reaktionsverlauf zur Bildung von Dihydropyridinen

Aus diesem Grunde wurden photoinduzierte Reaktionen der Cyclohexenone **14**, **15**, **23**, **26** und **31** in Gegenwart der α,β-ungesättigten Nitrile **36**, **37** und **38** untersucht.

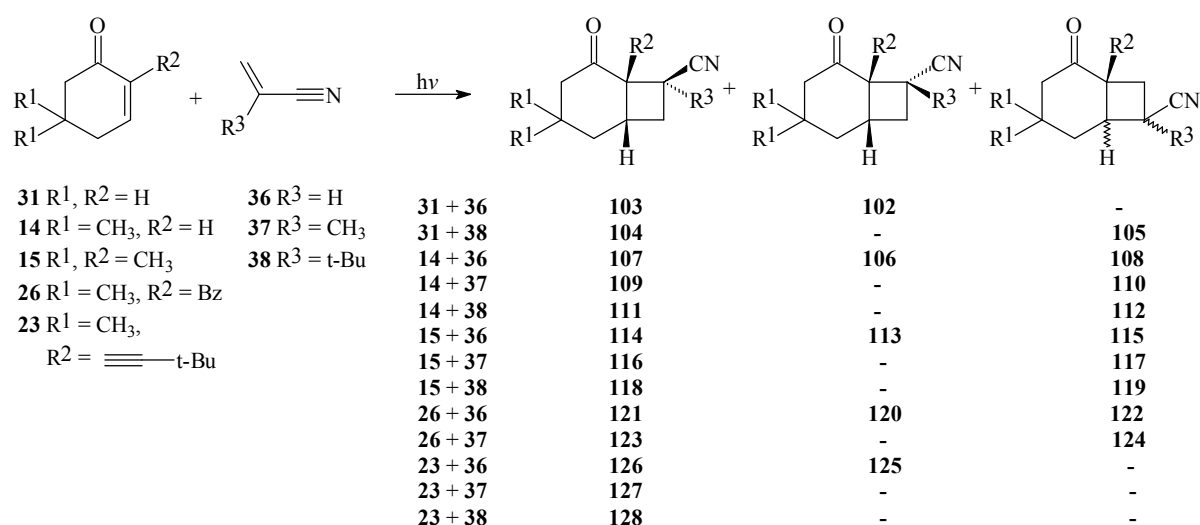
2.5.1. Produktverteilung

Alle untersuchten Reaktionen führen zu einer nahezu quantitativen Umsetzung der Cyclohexenone. Eine gaschromatographische Reaktionsverfolgung zeigt in den meisten Fällen die Bildung eines deutlichen Hauptproduktes, mit Anteilen von 60-100%.

B. Hauptteil

Die Roh-NMR-Spektren enthalten keine Hinweise auf olefinische Protonen, was darauf hindeutet, dass die in **Schema 54** postulierten Pyridin-Derivate nicht gebildet werden.

Nach chromatographischer Trennung der Produktgemische und spektroskopischer Untersuchung der erhaltenen Fraktionen lassen sich alle Produkte als Cyclobutan-Verbindungen unterschiedlicher Orientierung identifizieren (**Schema 55**).



Schema 55: Übersicht der Produktverteilung

Die Unterscheidung der Orientierungen erfolgt aufgrund von drei grundsätzlichen Kriterien:

1. *Kopf-Kopf-* (KK) bzw. *Kopf-Schwanz-* (KS) Isomere.

Die Nitril-Gruppe ist der Carbonyl-Gruppe entweder benachbart (KK) oder entfernt (KS) angeordnet.

2. *endo/exo*-Orientierung.

Die Nitril- und Carbonyl-Gruppe zeigen in der räumlichen Anordnung des Moleküls in gleiche (*endo*) bzw. unterschiedliche (*exo*) Richtungen.

3. *cis/trans*-Verknüpfung.

Die unterschiedliche Verknüpfung des Vierrings mit dem Cyclohexanring.

Daraus ergeben sich acht unterschiedliche Isomere, die in variierenden Anteilen gefunden werden. Die Hauptprodukte der untersuchten Reaktionen lassen sich als KK-Isomere identifizieren, KS-Isomere finden sich hier nur in geringeren Mengen. Die genauen Produktverteilungen zeigt **Tabelle 1**.

Enon	Nitril	Umsatz	KK- <i>endo</i>	KK- <i>exo</i>	KS- <i>endo</i>	KS- <i>exo</i>	N.I.
31	36	97%	44% (103)	32% (102)	-	-	24% (4 Pr.)
31	38	78%	69% (104)	-	21% (105)	-	10% (1 Pr.)
14	36	98%	39% (107)	33% (106)	11% (108)	-	17% (1 Pr.)
14	37	96%	75% (109)	-	9% (110)	-	16% (1 Pr.)
14	38	78%	71% (111)	-	29% (112)	-	-
15	36	93%	12% (114)	50% (113)	16%	22% (115)	-
15	37	90%	73% (116)	-	27% (117)	-	-
15	38	82%	76% (118)	-	24% (119)	-	-
26	36	84%	14% (121)	30% (120)	-	45% (122)	11% (1 Pr.)
26	37	59%	58% (123)	-	-	42% (124)	-
23	36	80%	18% (126)	82% (125)	-	-	-
23	37	90%	100% (127)	-	-	-	-
23	38	91%	100% (128)	-	-	-	-

Tabelle 1: Produktverteilungen der Umsetzungen von Enonen in Gegenwart von Nitrilen.

Unter den KK-Isomeren finden sich lediglich *cis*-verknüpfte Cyclobutane. Daraus lässt sich auf eine hohe Stabilität der intermediären 1,4-Biradikale schließen, die sich durch die Konjugation beider Radikalzentren zu π -Systemen (Carbonyl-, bzw. Nitril-Gruppe) erklären lässt. Somit kommt es auf jeden Fall zu einer Relaxation des Exiplexes und zur Ausbildung der thermodynamisch begünstigten Konfiguration. Hier ist wohl auch der Grund dafür zu suchen, dass diese Verbindungen die Hauptprodukte stellen.

Das Verhältnis zwischen den *endo/exo*-Isomeren scheint in diesen Verbindungen lediglich von

sterischen Effekten beeinflusst zu werden. Es finden sich jeweils die Verbindungen als Hauptprodukte, in denen die "größten" Gruppen *trans*-ständig am Cyclobutanring angeordnet sind. Wie **Tabelle 1** zeigt bilden sich die *exo*-Isomere lediglich bei den Umsetzungen mit Acrylonitril (**36**) als Hauptprodukte. Die Alkyl-substituierten Nitrile **37** und **38** bevorzugen dagegen eine *endo*-Orientierung.

Unter den KS-Isomeren finden sich sowohl *cis*-, als auch *trans*-verknüpfte Cyclobutane. Entscheidend für die Bildung einer *trans*-Verknüpfung scheinen auch hier die sterischen Verhältnisse zu sein. Eine solche Konfiguration lässt sich nur dann finden, wenn entweder R² oder R³ ein Wasserstoffatom repräsentiert. In diesem Fall scheint der Ringschluss schneller zu erfolgen, als die Relaxation des Exiplexes. Sind an beiden Positionen Alkyl-Gruppen vorhanden, so verringert sich die Geschwindigkeit der Produktbildung, so dass die Relaxation und damit die *cis*-Produkte an Bedeutung gewinnen.

Über das Verhältnis der *endo*- bzw. *exo*-Isomere können aufgrund der vorliegenden Daten keine sinnvollen Aussagen gemacht werden. Aufgrund der geringen Mengen dieser Produkte, war es nicht immer möglich die Orientierung der Nitril-Gruppe zu bestimmen. Auffällig ist hier lediglich der hohe Anteil der KS-*exo*-Verbindungen **122** und **124**. Hier könnte vermutet werden, dass die sterisch sehr anspruchsvolle Benzyl-Gruppe eine Seite des Bicyclus abschirmt und somit eine *trans*-Anordnung mit der Nitril-Gruppe begünstigt.

2.5.2. Spektroskopische Daten der Produkte

In den NMR-spektroskopischen Daten der erhaltenen Produkte finden sich einige Auffälligkeiten, die sich zur Strukturbestimmung ausnutzen lassen. So lässt sich auch hier eine Unterscheidung zwischen einer *cis*- bzw. *trans*-Verknüpfung, wie bereits beschrieben, durch indirekte Hinweise vornehmen. *Cis*-verknüpfte Verbindungen zeigen am zur Carbonylgruppe α -ständigen Kohlenstoff eine geminale Kopplungskonstante größer 17.0 Hz, *trans*-verknüpfte Verbindungen dagegen Kopplungskonstanten kleiner 14.0 Hz.

Die Zuordnung der KK-Isomere zur *endo*- bzw. *exo*-Konfiguration ist, abhängig vom verwendeten Nitril, auf unterschiedlichen Wegen möglich. In Produkten, die ein Wasserstoffatom an C-7 tragen, lässt sich die Konfiguration direkt aus den ¹H¹H-Kopplungskonstanten bestimmen,

im Falle eines Methyl-Substituenten an C-7 erfolgt diese Zuordnung mit Hilfe von NOE-Experimenten.

Für Produkte, die sich aus den Umsetzungen mit **38** bilden, kann eine solche Zuordnung nur durch indirekte Hinweise erfolgen. Aus dem Vergleich der NMR-Daten geht hervor, dass Protonen, die *cis* zur *tert*-Butyl-Gruppe stehen, verglichen mit einem Proton an C-7, Signale im tieferen Feld zeigen, während eine Methyl-Gruppe eine Hochfeldverschiebung verursacht.

Abbildung 7 zeigt eine Übersicht über die durchschnittlichen Verschiebungen der relevanten Protonen.

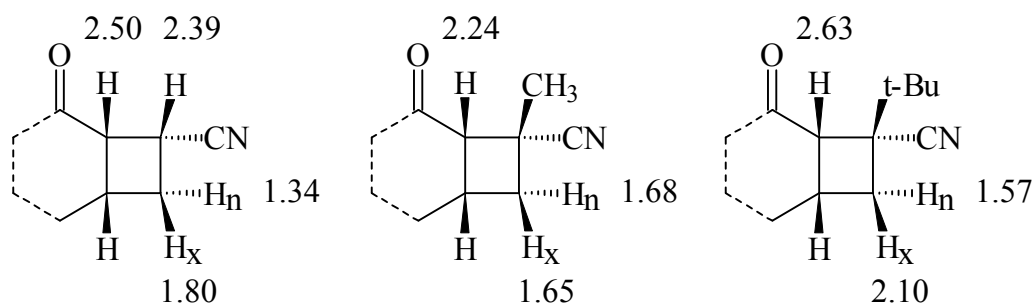


Abbildung 7: Durchschnittliche chemische Verschiebung relevanter Protonen in KK-Isomeren.

Unter den insgesamt acht untersuchten KS-Isomeren finden sich sechs *cis*- und zwei *trans*-verknüpfte Verbindungen. Der Nachweis gelingt hier ebenfalls nur über indirekte Hinweise. Neben der bereits mehrfach erwähnten geminalen Kopplungskonstante an C-4 finden sich hier aber noch zwei weitere Auffälligkeiten.

Die ¹³C-Signale der C-7 Kohlenstoffe weisen in den *cis*-Verbindungen **112**, **117** und **124** chemische Verschiebungen von mehr als 40 ppm (C₆D₆) auf, in den *trans*-verknüpften Verbindungen finden sich die entsprechenden Signale jedoch unterhalb von 35 ppm. Dieser Umstand könnte damit erklärt werden, dass in der *trans*-Konfiguration der C-7 Kohlenstoff nahezu in einer Ebene mit dem Sechsring liegt und somit eine stärkere Abschirmung erfährt³⁸ als in der *cis*-Konfiguration, in welcher der Vierring nahezu senkrecht auf der Ebene des Sechsrings steht.

Weiterhin lässt sich in den *cis*-verknüpften KS-Isomeren **117** und **124** eine W-Kopplung zwischen dem Brückenkopf-Proton H-6 und einem Cyclobutan-Proton H-8_{ax} beobachten.

Aufgrund der Molekül-Symmetrie ist dies nur bei einer *cis*-Verknüpfung möglich. Somit kann auf die in **Abbildung ?** dargestellte Struktur geschlossen werden.

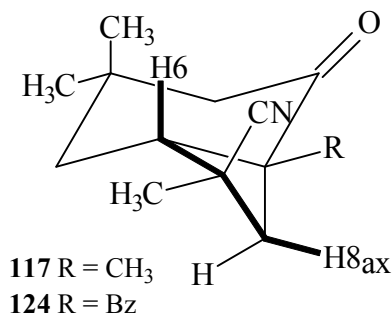


Abbildung 8: Mögliche Struktur von **117**
bzw. **124**

2.5.3. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten

Die hier untersuchten Umsetzungen weisen Reaktionszeiten zwischen 2 und 24h bis zur vollständigen Umsetzung bzw. Stillstand der Produktbildung auf. Sinnvoller als ein Vergleich dieser Daten ist die Betrachtung der Eduktabnahme nach einem konstanten Zeitraum, in dem keine der Reaktionen ihren Endpunkt erreicht hat.

In diesem Fall wurden daher die Umsätze nach 90 Minuten Bestrahlungszeit verglichen und in **Abbildung 9** dargestellt. Die Kurven zeigen die Änderung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit der Enone **14**, **15**, **23**, **26** und **31** mit zunehmender Größe des Substituenten an den Nitrilen **36**, **37** und **38**.

Als Bezugspunkt wurde die langsamste Reaktion von **15** in Gegenwart von **38** gewählt und willkürlich auf den Wert 1 gesetzt.

Da diese Daten aus einzelnen, zeitlich voneinander unabhängigen, präparativen Ansätzen erstellt wurden, ist keine vollständige Kompatibilität der Werte gegeben, der im folgenden diskutierte Trend sollte aber den Tatsachen entsprechen.

Der Kurvenverlauf zeigt für die 2-substituierten Enone **15**, **23** und **26** eine lineare Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Größe des Substituenten am Nitril. Weiterhin ist zu entnehmen, dass die Werte für das räumlich kleinste Nitril, **36**, für alle Enone auf dem gleichen Niveau liegen.

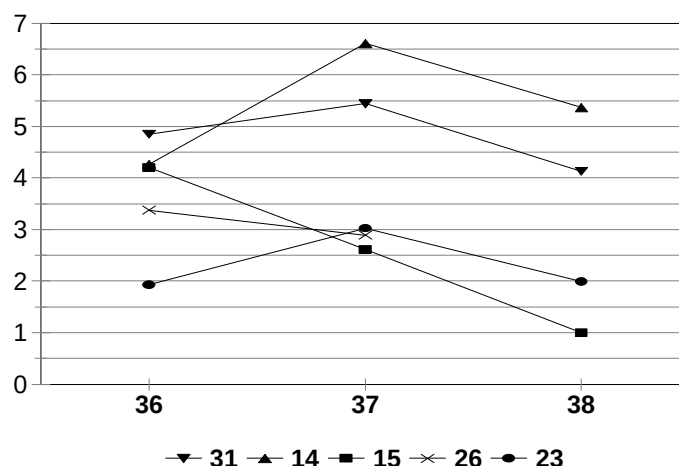


Abbildung 9: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten

Somit scheinen die Kurven den sterischen Einfluss auf den Ringschluss des intermediären 1,4-Biradikals darzustellen. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit beim Wechsel von **36** zu **37** in den Umsetzungen mit den unsubstituierten Enonen **14** und **31** lässt sich dagegen mit elektronischen Effekten erklären. Aufgrund des geringen Platzbedarfs des Wasserstoff-Atoms treten in diesen Reaktionen keine nennenswerten sterischen Hinderungen während der Bindungsbildung zum Cyclobutan auf. Dagegen wird die Stabilität des 1,4-Biradikals durch den Wechsel von einem sekundären zu einem tertiären Radikalzentrum am Nitril erhöht, was den Ringschluss zum konkurrierenden Zerfall in die Edukte bevorzugt.

Einzig der Wert für die Umsetzung von **23** in Gegenwart von **37** passt nicht in dieses Bild, sondern ist ca. um den Faktor 2 zu niedrig. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass die Werte gaschromatographisch ermittelt wurden. Schon an anderer Stelle wurde beobachtet, dass die Alkynyl-substituierten Cyclobutan-Verbindungen thermisch instabil sein können. Durch einen solchen Zerfall könnte im GC eine zu hohe Edukt-Konzentration gemessen werden.

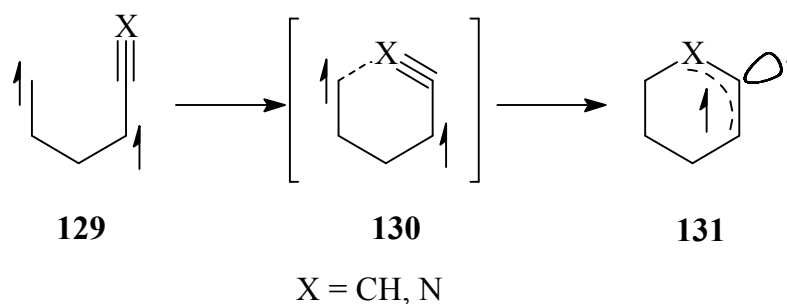
2.5.4. Mechanistische Betrachtungen

Die vorhergehenden Kapitel haben gezeigt, dass ein deutlicher Unterschied in den Ringschlussreaktionen der Alkine (**34** und **35**) und Nitrile (**36**, **37** und **38**) existiert. Eine Erklärung dieser Tatsache liefern DFT-Rechnungen³⁹, die auf der Annahme basieren, dass die

1,4- und 1,6-Cyclisierungen über unterschiedliche Mechanismen verlaufen.

Die erste Bindungsbildung zwischen C-3 des Enons und der CH₂-Gruppe der entsprechenden Enin-Verbindung erfolgt immer aus dem Triplett- Zustand. Während in der 1,4-Cyclisierung vor der Knüpfung der zweiten C,C-Bindung ein Intersystem Crossing zum Singulett-Zustand nötig ist, kann der Ringschluss der 1,6-Cyclisierung aus dem Triplett-Zustand erfolgen. Das ISC erfolgt hier nach dem Ringschluss, in diesem Fall zeitgleich mit dem abschliessenden Wasserstoff-Shift (vergl. **Seite 28**).

Für die Berechnungen¹ werden zwei einfache Model-Verbindungen verwendet, nämlich das Hex-1-in-3,6-Biradikal (**129-CH**) und das 1-Cyanobutan-1,4-Biradikal (**129-N**), die sich im Typ der C=X-Bindung unterscheiden (**Schema 56**). Die berechneten Energiewerte dieser Biradikale sind in **Tabelle 2** dargestellt.



Schema 56: Modelreaktion zur DFT-Rechnung

Aus diesen Berechnungen geht hervor, dass die 1,6-Cyclisierung des Alkins **129-CH** exotherm (-24.9 kcal/mol), für das Nitril **129-N** dagegen endotherm (+2.5 kcal/mol) verläuft. Auch die Aktivierungsenergie zur Bildung des Übergangszustandes **130-N** ist um 6.8 kcal/mol höher als für die Bildung von **130-CH**.

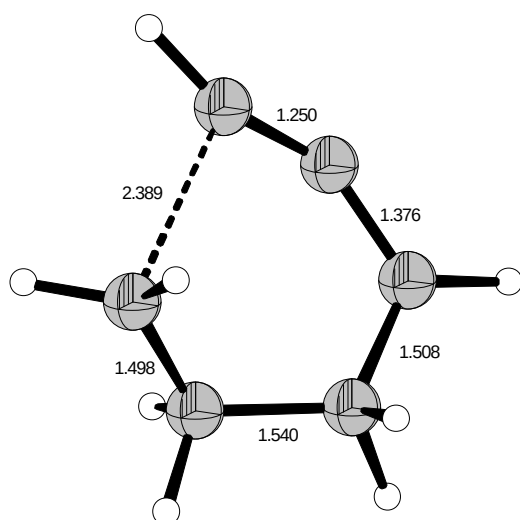
Verständlich wird dieses Ergebniss anhand der (berechneten) Strukturen von **130** und **131** (**Abbildung 10**).

¹ Siehe Experimentellen Teil.

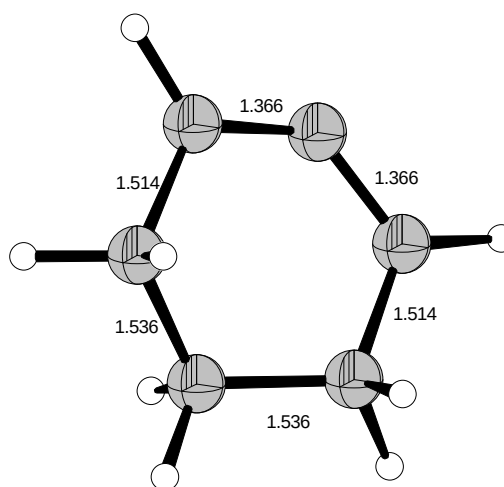
Verbindung	E ^{a)}	ZPE ^{b)}	E+ZPE ^{b)}	E _{rel} ^{b)}
129-CH	-233.2491969	70.73	-146295.5	0.0
130-CH	-233.2296548	71.53	-146282.4	+13.1
131-CH	-233.2966019	75.56	-146320.4	-24.9
129-N	-249.3397258	64.64	-156398.5	0.0
130-N	-249.3095357	65.67	-156378.6	+19.9
131-N	-249.3417590	68.45	-156396.0	+2.5

a) In atomic units b) In kcal/mol.

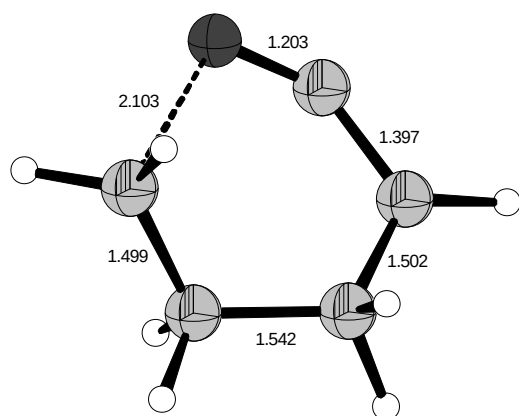
Tabelle 2: Berechnete Energiewerte der 1,6-Cyclisierungen von **129-CH** und **129-N**.



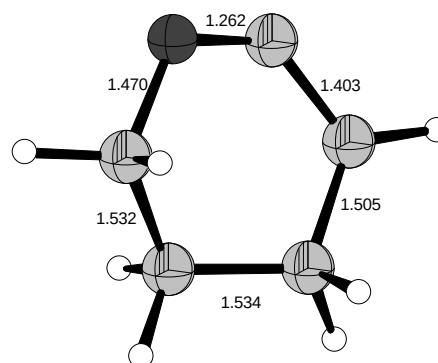
130-CH



131-CH



130-N



131-N

Abbildung 10: Berechnete Strukturen von **130** und **131**.

Die C=N Bindung im Ketenimin **131-N** ist bedeutend kürzer als die C=C Bindung im Allen **131-CH**, bei nahezu gleichen Bindungswinkeln. Dadurch wird bei der 1,6-Cyclisierung zum Heterokumulen **131-N** deutlich mehr Ringspannung aufgebaut.

Eine experimentelle Unterstützung dieser Rechnung, etwa durch Untersuchungen der Produktbildung in Abhängigkeit der Temperatur, war unter den gegebenen apparativen Voraussetzungen leider nicht möglich.

C. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Reaktionen der Triplett-angeregten Cyclohex-2-enone **3**, **14**, **15**, **23**, **26** und **31** mit einfachen (**32**, **33**) und mehrfach funktionalisierten (**34**, **35**) Alkenen bzw. Nitrilen (**36** - **38**). Weiterhin wurden die Pent-4-enyl- und 5-Methylhex-4-enyl substituierten Cyclohex-2-enone **16** - **21** auf ihr photochemisches Reaktionsverhalten untersucht.

Bei der Bestrahlung ($\lambda=350$ nm) von **14** in Gegenwart von **32** bilden sich die zwei diastereomeren Bicyclo[4.2.0]octanone **57** und **58**. Dabei findet sich das *trans*-verknüpfte Isomer **57** als Hauptprodukt (75%), was auf einen schnelleren Ringschluß und niedrigere Stabilität des intermediären Biradikals hindeutet. Eine höhere Stabilität beinhaltet dagegen die Bildung der thermodynamisch günstigeren *cis*-Produkte, wie die Umsetzungen von **14** bzw. **23** mit dem elektronenarmen Alken **33** zeigen.

In Gegenwart der Enin-Systeme **34**, **35** bilden die Cyclohex-2-enone **15** und **23** als Hauptprodukte die Naphthalenone **39**, **40**, **41**, **45** und **46**. Die Reaktion verläuft über eine 1,6-Cyclisierung zu dem biradikalischen Cyclohexadien **44**, das sich durch einen *endo*- bzw. *exo*-cyclischen H-Shift zu den entsprechenden Produkten stabilisiert. Das Produktverhältnis entspricht dem statistischen Verhältnis der verfügbaren Wasserstoffatome.

Bei der Umsetzung des elektronenarmen Cyclohex-2-enons **23** in Gegenwart von **34** spielt die 1,6-Cyclisierung nur eine untergeordnete Rolle. Hier dominiert eine [2+2]-Photocycloaddition an die C $\equiv$ C-Dreifachbindung des Enins zum Cyclobuten-Derivat **52**.

Bei den Umsetzungen der Cyclohex-2-enone **3**, **14**, **15**, **26** und **31** in Gegenwart der α,β -ungesättigten Nitrile **36** - **38** kommt es ausschließlich zur Bildung von Bicyclo[4.2.0]octan-Derivaten unterschiedlicher Orientierungen. Dabei dominieren die so genannten *Kopf-Kopf*-Isomere deutlich. Die relative Stellung der Substituenten am Cyclobutan-Ring variiert mit der Art der Substituenten am C-2 des Cyclohex-2-enons und am C-2 des Nitrils. Hier kommen ausschließlich sterische Effekte zum tragen, so dass die räumlich anspruchsvollsten Gruppen hauptsächlich in *trans*-Konfiguration angeordnet sind. Eine zu den Enin-Systemen analoge 1,6-Cyclisierung wird hier nicht beobachtet.

DFT-Rechnungen liefern eine Erklärung für die einfachen Beispiel-Moleküle **129-CH** und **129-N**,

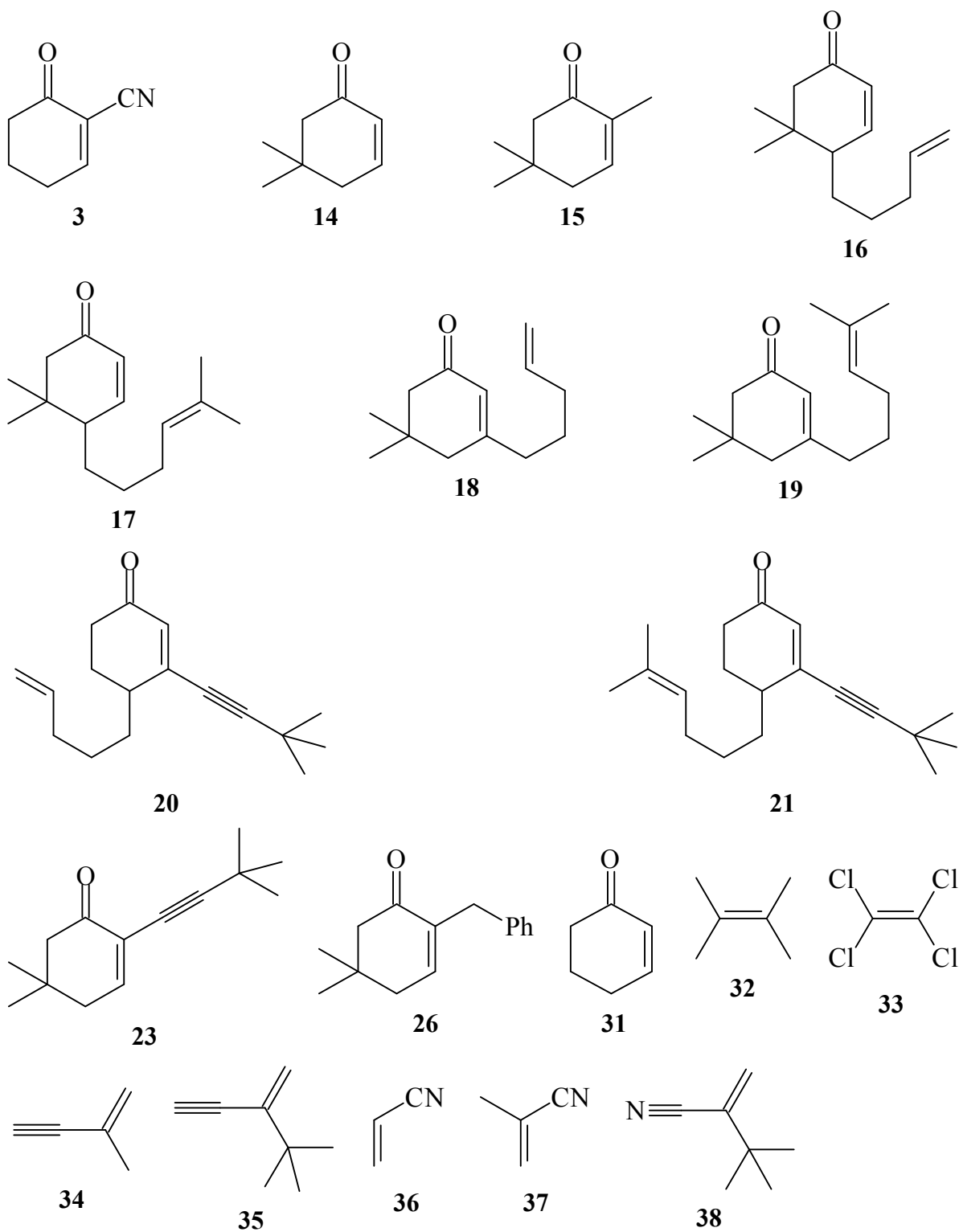
nach denen die 1,6-Cyclisierung für die $C\equiv C$ -Dreifachbindung exotherm, für die $C\equiv N$ -Dreifachbindung dagegen endotherm verläuft.

Bei den intramolekularen Photocycloadditionen lassen sich insgesamt vier unterschiedliche Reaktionsverläufe beobachten. Im Fall der Pent-4-enyl-substituierten Cyclohex-2-enone **16**, **18** und **20** kommt es als Hauptreaktion (ca. 80%) zu einer Bindungsbildung zwischen C-3 und C-4' mit einer anschließenden 1,4-Cyclisierung zu den entsprechenden Tricyclen **67**, **85** und **99**. Als Nebenreaktion (ca. 20%) lässt sich eine Bindungsbildung zwischen C-2 und C-4' beobachten. Die daraus resultierenden 1,4-Biradikale stabilisieren sich durch einen, in dieser Form bisher noch nicht beschriebenen, 1,3-H-Shift mit anschließender Cyclisierung zu den entsprechenden, methylsubstituierten Tricyclen **68**, **69**, **88**, **89** und **100**.

Bei den Umsetzungen der 5-Methylhex-4-enyl-substituierten Cyclohex-2-enone **17** bzw. **19** wurden ausschließlich Produkte isoliert, die aus einer Bindungsbildung zwischen C-3 und C-4' resultieren. Allerdings tritt hier der Ringschluss zu den entsprechenden Tricyclen **71** bzw. **95** zu einem 1,5-H-Shift in Konkurrenz, aus dem die Isopropenyl-substituierte Bicyclen **72** und **96** erhalten werden. Das Auftreten einer Bindungsbildung zwischen C-2 und C-4' wurde zwar nicht beobachtet, kann aber auch nicht ausgeschlossen werden.

Bei der Photocycloisomerisierung von **21** wird lediglich die Bildung des Produktes **101** beobachtet. Dies stellt das einzige Beispiel dar, bei der ein so genanntes "*crossed*"-Cycloaddukt entsteht.

In dieser Arbeit untersuchte Moleküle



D. Abstract

This thesis deals with reactions of triplet excited cyclohex-2-enones **3**, **14**, **15**, **23**, **26** and **31** with single **32**, **33** and multiple functionalized **34**, **35** alkenes and nitriles **36** - **38**, respectively. In addition to this the photochemical behaviour of pent-4-enyl- and 5-methylhex-4-enyl substituted cyclohex-2-enones **16** - **21** was investigated.

Irradiation ($\lambda=350$ nm) of **14** in the presence of **32** affords the diastereomeric bicyclo[4.2.0]octanones **57** and **58**. The *trans*-fused cycloadduct **57** represents the major (75%) product, the faster cyclisation rate indicating a lower stability of the intermediate biradical. A higher stability of this intermediate leads preferentially to the formation of the thermodynamically more stable *cis*-adducts as exemplified in the reactions of **14** and **23** with the electron deficient alkene **33**.

In the presence of enynes **34** or **35**, cyclohex-2-enones **15** and **23** afford as main products the naphthalenones **39**, **40**, **41**, **45** and **46**. The reaction proceeds *via* 1,6-cyclisation to the biradicaloid cyclohexadiene **44**, which undergoes further *exo*- or *endocyclic* H-atom transfer to more stable products. The product ratio corresponds to the amount of the statistically available H-atoms.

This same 1,6-cyclisation becomes less important for the reaction of the electron deficient enone **23** with enyne **34**. The [2+2]-photocycloaddition of the enone C=C-double bond to the enyne triple bond to give cyclobutene **52** now becomes predominant.

The addition of cyclohex-2-enones **14**, **15**, **26** and **31** in the presence of α,β -unsaturated nitriles **36** - **38** leads exclusively to the formation of bicyclo[4.2.0]octanones, both orientations of addition being observed. The major products are usually the so called *head-to-head* isomers. As for the relative configuration of the nitril group and that of the substituent on C-2 of the cyclohexenone, steric interactions become determining, leading preferentially to *trans*-configured diastereomers.

No 1,6-cyclisation for any cyclohexenone and unsaturated nitril reaction was observed. Simple DFT-calculations suggest the 1,6-cyclisation for the C=C-system to be exothermic and that for the C $\equiv$ N-system to be endothermic.

Four different reaction patterns are seen for the intramolecular photocycloadditions studied. The pent-4-enyl substituted cyclohex-2-enones **16**, **18** and **20** undergo preferential bonding between C-3 and C-4' which is then followed by 1,4-cyclisation to afford tricycles **67**, **85** and **99** in about 80% yield. The minor reaction path consists in bonding between C-2 and C-4' followed by a 1,3-H-shift in the intermediate biradical and subsequent cyclisation to the methyl substituted tricycles **68**, **69**, **88**, **89** and **100**, respectively.

The 5-methylhex-4-enyl substituted cyclohex-2-enones **17** and **19** give exclusively products resulting from bonding between C-3 and C-4'. The intermediate biradical then either undergoes cyclisation to tricycles **71** and **95**, or a 1,5-H-shift leading to the isopropenyl substituted bicycles **72** and **96**, respectively. Although no products resulting from C-2 - C-4' bonding were detected, this pathway can not be totally excluded.

Finally, the photoisomerisation of **21** affords **101** selectively. This reaction represents the only example wherein a so called “*crossed*” cycloadduct is formed as major product.

E. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Methoden

^1H-NMR-Spektren:	400 MHz, WM 400 (Bruker), 500 MHz, WM 500 (Bruker)
^{13}C-NMR-Spektren:	100,63 MHz, WM 400 (Bruker), 125,71 MHz, WM 500 (Bruker)

Für NMR-Spektren verwendete Abkürzungen und Bezugspunkte:

Die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind in δ -Einheiten angegeben und beziehen sich auf $\delta=0.00$ ppm für Tetramethylsilan. Für die ^1H -NMR-Signale gelten folgende Abkürzungen:

s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), qui (Quintett), m (Multipllett)

Die Angabe der Kopplungskonstanten J erfolgt in Hz. Die Multiplizität der ^{13}C -NMR-Signale wurde mit Hilfe von DEPT- bzw. PENDANT-Spektren ermittelt. Die Zuordnung der Signale erfolgt gegebenenfalls über ^1H ^1H - und $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektren sowie über Heteronuclear Multiple Bond Correlation (HMBC) - Spektren.

Massenspektroskopie:	Varian MAT 311A-Massenspektrometer (70 eV) gekoppelt mit Fraktovap 2400 T-Gaschromatographen (Carlo Erba) 25 m Quarzkapillare mit SE-54.
-----------------------------	--

Gaschromatographie:	8420 Capillary Gas-Chromatograph (Perkin Elmer) mit Integrator C-R6A Chromatopac. 30 m Fused-Silica Kapillarsäule belegt mit SE-30. Trärgas Helium, Detektion FID. Temperaturprogramm: 100°C, Aufheizen auf 220°C mit 10°C/min, dann 28 min isotherm bei 200°C.
----------------------------	--

Dünnschichtchromatographie: Analytisch: Kieselgel 60 F₂₅₆ auf Aluminium (Merck).
Präparativ: PSC-Platten 20x20 cm, Kieselgel 60 F₂₅₄,
Schichtdicke wie angegeben.

Säulenchromatographie: Kieselgel 60, 40-63 µm Korngröße.

Die Lösungsmittel für die Präparative Dünnschichtchromatographie wurden vor Gebrauch destilliert.

Schmelzpunkte: Electrothermal Melting-Point-Apparatus, unkorrigiert

Bestrahlungen: Rayonet Photoreaktor RPR-100 (The Southern N.E. Ultraviolet Co.) mit 350 nm Lampen.

Berechnungen: Die geometrischen Optimierungen wurden vorgenommen mit dem Programm Paket Gaussian 98, Revision A.9⁴⁰ und der B3PW91 (*Becke's 3*) Hybrid-Funktion⁴¹ mit nichtlokaler Korrelation basierend auf der Perdew 91 expression⁴² und dem 6-31G* Basis-Satz. Nach der selben Theorie wurden Frequenz-Berechnungen durchgeführt, um die Strukturen entweder als Minimum (**129** und **131**) oder als Übergangszustand (**130**) zu charakterisieren und die Nullpunkt Vibrationsenergie zu ermitteln. Um die Aktivierungsenergien zu erhalten wurden anschließend Single-point Rechnungen nach den gleichen DFT-Funktionen mit dem erweiterten 6-311++G* Basis-Satz durchgeführt.

2. Beschreibung der durchgeführten Versuche

2.1. Synthesen

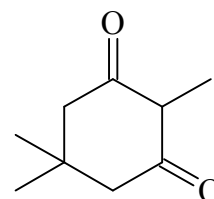
2.1.1. Darstellung von 2,5,5-Trimethylcyclohexan-1,3-dion (4)

Zu einer Lösung von 4.93 g (215 mmol) Natrium in 200 ml frisch absolutiertem Methanol werden 30.0 g (215 mmol) Dimedon (**1**) gegeben und 10 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der verbleibende Rückstand in 80 ml abs. DMF gelöst.

Diese Lösung wird langsam zu 39.7 g (280 mmol) Iodmethan getropft und 40 min unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird mit 200 ml Et₂O verdünnt und mit 10%iger Na₂CO₃-Lösung extrahiert. Die wässrige Phase wird mit verd. Salzsäure angesäuert und der Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 3.2 g (9.5 %).

Weißer Feststoff.



R_F-Wert: 0.60 (PE:EE 1:2)

Schmelzpunkt: 52 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

3.40 (q, 1H, H-2, J=6.6 Hz); 2.69 (d, 2H, H-4a, H-6a, J=13.7 Hz); 2.49 (d, 2H, H-4b, H-6b, J=13.7 Hz); 1.21 (d, 3H, Me-2, J=6.6 Hz) 0.95 (s, 6H, Me-5) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

204.50 (2C, C1, C-3); 94.53 (C-2); 51.88 (2C, C-4, C-6); 31.48 (C-5); 30.55 (Me-2); 26.23 (2C, Me-5) ppm.

Kopplungskonstanten:

$$^3J_{2/\text{Me}-2}=6.6; ^2J_{4a/4b}=^2J_{6/6b}=13.7 \text{ Hz.}$$

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

154 (M^+ , 24%); 83 (100%).

2.1.2. Darstellung der Enoether 5, 6 und 7 (AAV)⁴³

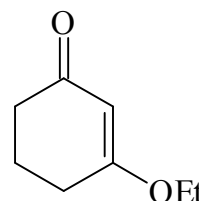
Eine Lösung von 284 mmol des jeweiligen Cyclohexan-1,3-dions, 200 ml Ethanol und 1 g Toluolsulfonsäure in 400 ml Chloroform wird 8 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung wird viermal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, Wasser und NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

2.1.2.1. Darstellung von 3-Ethoxycyclohex-2-enon (5)

Edukt: 10.0 g (89.3 mmol) 1,3-Cyclohexandion (**2**).

Reinigung: Destillation im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 10.2 g (78 %).



farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 55-57° C_(0.1 Torr).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3):

5.35 (s, 1H, H-2); 3.90 (q, 2H, H-1', $J=7.12$ Hz); 2.41 (t, 2H, H-4, $J=6.61$ Hz); 2.34 (t, 2H, H-6, $J=6.61$ Hz); 1.98 (tt, 2H, H-5, $J=6.61, 6.61$ Hz); 1.36 (t, 3H, H-2', $J=7.12$ Hz) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

199.815 (C-1); 177.896 (C-3); 102.744 (C-2); 64.174 (C-1'); 36.782 (C-6); 29.121 (C-4); 21.275 (C-5); 14.135 (C-2') ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{4/5}=6.61$; $^3J_{5/6}=6.61$; $^3J_{1/2}=7.12$ Hz.

2.1.2.2. Darstellung von 3-Ethoxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (6)

Edukt: 40.0g (30.8 mmol) 5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion (**1**)

Reinigung: Destillation im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 39.18 g (82%).

Weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: 62°C.

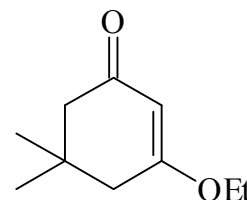
Siedepunkt: 86°C_(1 Torr).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):

5.35 (s, 1H, H-2); 3.90 (q, 2H, H-1', $J=7.12$ Hz); 2.27 (s, 2H, H-6); 2.21 (s, 2H, H-4); 1.36 (t, 3H, H-2', $J=7.12$ Hz); 1.07 (s, 6H, Me) ppm.

^{13}C -NMR (125,75 MHz, CDCl_3):

199.683 (C-1); 176.217 (C-3); 101.509 (C-2); 64.240 (C-1'); 50.742 (C-6); 42.944 (C-4); 32.484 (C-5); 28.293 (2C, Me); 14.139 (C-2') ppm.



Kopplungskonstanten: $^3J_{1'/2}=7.12\text{ Hz}$.**2.1.2.3. Darstellung von 3-Ethoxy-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (7)**

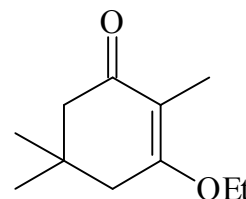
Edukt: 3.2g (22.2 mmol) 2,5,5-Trimethylcyclohexan-1,3-dion (**4**).

Reinigung: Säulenchromatographisch.

Ausbeute: 2.75 g (76%).

R_F-Wert: 0.10 (PE:Et₂O 3:2).

Schmelzpunkt: 52 °C.



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

4.05 (q, 2H, H-1', J=7.1 Hz); 2.35 (d, 2H, H-4, J=1.5 Hz); 2.24 (s, 2H, H-6); 1.71 (t, 3H, Me-2, J=1,5 Hz); 1.35 (t, 2H, H-2', J=7.1 Hz); 1.08 (s, 6H, Me-5) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

198.60 (C-1); 169.50 (C-3); 113.80 (C-2), 63.45 (C-1'); 50.25 (C-4); 39.38 (C-6); 31.95 (C-5); 28.42 (2C, Me-5); 15.40 (C-2'); 7.25 (Me-2) ppm.

Kopplungskonstanten: $^3J_{1'/2}=7.1$; $^4J_{4/Me-2}=1.5\text{ Hz}$.

GC-MS (70 ev) *m/z*:

182 (M⁺, 50%); 98 (100%).

2.1.3. Alkylierung der Enolether 5 und 6 (AAV)²¹

Zu einer Lösung von 2.53 g (25 mmol) Diisopropylamin in 10 ml abs. THF bei 0° C werden 15.6 ml (25 mmol) einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan getropft. Nach 10 min. wird die Lösung auf -78° C gekühlt und 25 mmol des entsprechenden Enolethers in möglichst wenig abs. THF während 10 min. zugetropft. Nach 10 min. rühren werden 8.7 ml (50 mmol) HMPT während 5 min zugegeben und weitere 20 min. gerührt. Anschließend werden 25 mmol des Iodalkens während 2 min. zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Die Reaktionsmischung wird auf 50 ml gesättigte Ammoniumchlorid - Lösung gegossen und mit je 50 ml Diethylether fünfmal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden je zweimal mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit dem angegebenen Laufmittel.

2.1.3.1. Darstellung von 3-Ethoxy-6-(pent-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (9)

Edukte: 3.5 g (25 mmol) 3-Ethoxycyclohex-2-enon (5)/
4.95 g (25 mmol) 5-Iodpent-1-en (12).

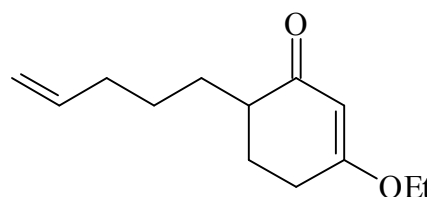
Reinigung: Säulenchromatographisch.

R_F-Wert: 0.64 (PE:EE 1:1).

Ausbeute: 2.46 g (47.2%).

hellbraune Flüssigkeit.

Siedepunkt: 315° C.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

5.81 (ddt, 1H, H-4', J= 6.6, 10.2, 17.3 Hz); 5.30 (s, 1H, H-2); 5.01 (ddt, 1H, H-5'a, J=1.5, 3.6, 17.3 Hz); 4.94 (ddt, 1H, H-5'b, J=1.0, 3.6, 10.17 Hz); 3.89 (q, 2H, H-1'', J=7.0 Hz); 2.41 (dd, 2H, H-4, J=6.1, 6.1 Hz); 2.18 (ddt, 1H, H-6, J=5.1, 7.1, 9.7 Hz); 2.08 (m, 3H, H-5a, H-3'); 1.87 (m, 1H, H-1'a); 1.73 (ddt, 1H, H-5b, J=6.1, 9.7, 13.7 Hz); 1.45 (m, 3H, H-1'b, H-2'); 1.35 (t, 3H, H-2'', J=7.0 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

201.58 (C-1); 176.65 (C-3); 138.71 (C-4'); 114.52 (C-5'); 102.23 (C-2); 64.15 (C-1''); 45.10 (C-6); 33.87 (C-3'); 29.08 (C-1'); 27.97 (C-4); 26.49 (C-2'); 26.23 (C-5); 14.17 (C-2'') ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{4/5b}=6.1; ³J_{4/5a}=6.1; ²J_{5a/5b}=13.7; ³J_{5b/6}=9.7; ³J_{5a/6}=7.1; ³J_{6/1'}=5.1; ³J_{3'/4'}=6.6; ⁴J_{3'/5'a}=1.5; ⁴J_{3'/5'b}=1.0; ³J_{4'/5'a}=17.3; ³J_{4'/5'b}=10.2; ²J_{5'a/5'b}=3.6; ³J_{1''/2''}=7.0 Hz.

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

208 (M⁺, 5.33 %); 140 (100%).

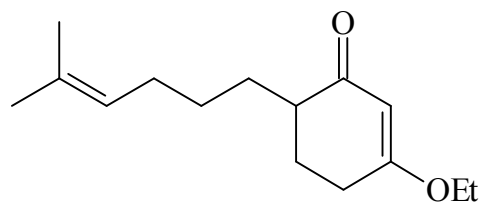
2.1.3.2. Darstellung von 3-Ethoxy-6-(5'-methylhex-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (**9**)

Edukte: 1.5 g (10.5 mmol) 3-Ethoxycyclohex-2-enon (**5**) /
2.36 g (10.5 mmol) 6-Iod-2-methylhex-2-en (**13**).

Reinigung: Säulenchromatographisch.

R_F-Wert: 0.46 (PE:Et₂O 1:2).

Ausbeute: 464mg (19 %).



Gelbliches Öl.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

5.30 (s, 1H, H-2); 5.12 (qqt, 1H, H-4'; J=7.3, 1.2, 1.2 Hz); 3.87 (q, 2H, H-2'', J=6.9 Hz); 2.42 (m, H, H-4); 2.17 (dddd, 1H, H-6, 9.5, 7.5, 4.8, 4.7 Hz); 2.07 (dddd, 1H, H-5a, J=13.2, 5.7, 5.0, 5.0 Hz); 2.00 (m, 2H, H-3'); 1.85 (m, 1H, H-1'a); 1.72 (m, 1H, H-5b); 1.67 (d, 3H, J=1.2 Hz); 1.60 (d, 3H, J=1.2 Hz); 1.42 (m, 3H, H-1'b, H-2'); 1.35 (t, 3H, J=6.9 Hz) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃):

201.68 (C-1); 176.81 (C-3); 126.37 (C-4'); 115.01 (C-5'); 102.36 (C-2); 64.27 (C-1''); 45.87 (C-6); 29.84 (C-1'); 29.14 (C-3'); 28.80 (C-4); 28.28 (C-2'); 27.42 (C-5); 27.13 (C-6'a); 17.68 (C-6'b); 15.10 (C-2'') ppm.

Kopplungskonstanten:

²J_{5a/5b}=13.2; ³J_{3'/4}=7.3; ⁴J_{4'/6'a}=1.2; ⁴J_{4'/6'b}=1.2; ³J_{1''/2''}=6.9 Hz.

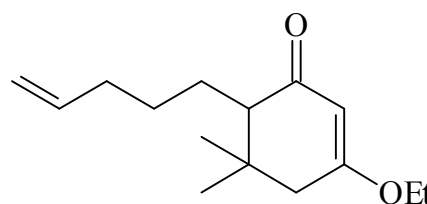
2.1.3.3. Darstellung von 3-Ethoxy-5,5-dimethyl-6-(pent-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (10)²¹

Edukte: 4.2 g (25 mmol) 3-Ethoxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**6**) / 4.95 g (25mmol) 5-Iodpent-1-en (**12**).

Reinigung: Säulenchromatographisch.

R_F-Wert: 0.54 (PE:EE 1:1).

Ausbeute: 3.66 g (62%).



Gelbliches Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

5.79 (ddt, 1H, H-4', J=6.61, 10.17, 13.73 Hz); 5.24 (s, 1H, H-2); 4.97 (ddd, 2H, H-5_a, H-5_b, J=3.56, 10.17, 13.73 Hz); 3.88 (q, 2H, H-1''); 2.35 (d, 1H, H-4_b, J=17.81 Hz); 2.15 (d, 1H, H-

4_a , $J=17.81\text{Hz}$); 2.06 (m, 2H, H-3'); 1.91 (m, 1H, H-6); 1.48 (m, 4H, H-1', H-2'); 1.35 (t, 3H, H-2", $J=7.12\text{ Hz}$); 1.07 (s, 3H, Me_b); 0.97 (s, 3H, Me_a) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):

202.64 (C-1); 174.17 (C-3); 138.74 (C-4'); 114.47 (C-5'); 100.48 (C-2); 64.03 (C-1''); 56.98 (C-6); 41.41 (C-4); 35.02 (C-5); 33.68 (C-3'); 28.60 (Me_b); 27.91 (C-2'); 25.78 (C-1'); 24.88 (Me_a); 14.17 (C-2') ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{4a/4b}=17.81$; $^3J_{4'/3'}=6.61$; $^3J_{4'/5'a}=10.17$; $^3J_{4'/5'b}=13.73$; $^2J_{5'a/5'b}=3.56$; $^3J_{1''/2''}=7.12\text{ Hz}$.

GC-MS (70 eV) m/z :

236 (M^+ , 6%); 153 (100%).

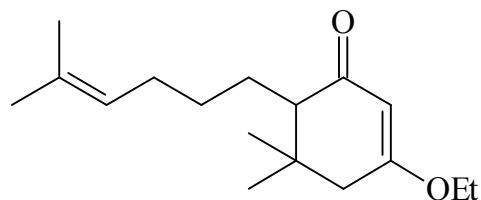
2.1.3.4. Darstellung von 3-Ethoxy-5,5-dimethyl-6-(5'-methylhex-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (11)

Edukte: 4.2 g (25 mmol) 3-Ethoxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**6**) /
5.6 g (25 mmol) 6-Iod-2-methylhex-2-en (**13**).

Reinigung: Säulenchromatographisch.

R_F -Wert: 0.50 (PE:Et₂O 1:2).

Ausbeute: 3.74 g (68 %).



Gelbliches Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

5.23 (s, 1H, H-2); 5.09 (1H, H-4', $J=6.6\text{ Hz}$); 3.88 (q, 2H, H-1'', $J=7.1\text{ Hz}$); 2.35 (d, 1H, H-4a,

$J=17.8$ Hz); 2.13 (d, 1H, H-4b, $J=17.8$ Hz); 1.97 (m, 2H, H-3'); 1.90 (m, 1H, H6); 1.67 (s, 3H, Me-6'_a); 1.59 (s, 3H, Me-6'_b); 1.45 (m, 4H, H-1', H-2'); 1.35 (t, 3H, H-2'', $J=7.1$ Hz); 1.05 (s, 3H, Me-5_a); 0.97 (s, 3H, Me-5_b) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3):

202.77 (C-1); 174.13 (C-3); 131.38 (C-5'); 124.53 (C-4'); 100.50 (C-2); 64.01 (C-1''); 57.09 (C-6); 41.34 (C-4); 34.97 (C-5); 28.90 (C-1'); 28.60 (Me-5a); 28.20 (C-3'); 26.10 (C-2'); 25.70 (Me-6'b); 25.03 (Me-5'b); 17.74 (C-6'b); 14.17 (C-2'') ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{4a/4b}=17.8$; $^3J_{4'/3'}=6.6$; $^3J_{1''/2''}=7.1$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

264 (M^+ , 25%); 153 (100%).

2.1.4. Reduktion der Enolether 6, 7, 10 und 11 (AAV)⁴⁴

Zu einer Suspension von 0.36 g (9.5 mmol) LiAlH_4 in 17 ml abs. Diethylether wird eine Lösung von 18 mmol des entsprechenden Enolethers unter Stickstoffatmosphäre hinzugegeben und anschließend 0.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von Wasser beendet, der entstehende Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

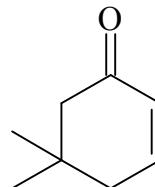
Das Rohprodukt wird in Methanol aufgenommen, mit 3 ml gesättigter Oxalsäure-Lösung versetzt, 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel erneut entfernt. Der Rückstand wird in Petrolether/Wasser aufgenommen, die wässrige Phase zweimal mit Petrolether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen zweimal mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

2.1.4.1. Darstellung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (14)

Edukt: 4.2 g (25 mmol) 3-Ethoxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (6).

Ausbeute: 2.32 g (75%).

Farblose Flüssigkeit.



Siedepunkt: 84° C / 38 hPa.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

6.87 (dt, 1H, H-3, J=4.4, 10.1 Hz); 6.03 (dt, 1H, H-2, J=1.9, 10.1 Hz); 2.28 (s, 2H, H-6); 2.25 (dd, 2H, H-4, J=4.4, 1.9 Hz); 1.06 (s, 6H, Me) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃):

199.97 (C-1); 148.39 (C-3); 128.99 (C-2); 51.77 (C-6); 39.90 (C-4); 33.88 (C-5); 28.32 (2C, Me) ppm.

Kopplungskonstanten:

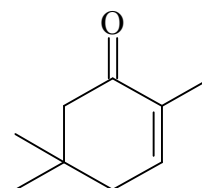
³J_{2/3}=10.1; ³J_{3/4}=4.4; ⁴J_{2/4}= 1.9 Hz.

2.1.4.2. Darstellung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15)

Edukt: 2.6 g (14 mmol) 3-Ethoxy-2,5,5-trimethylcyclohex-2-enon (7).

Ausbeute: 1.50 g (79%).

Farbloses Öl.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

6.60 (t, 1H, H-3, $J=4.0$ Hz); 2.28 (s, 2H, H-6); 2.22 (d, 2H, H-4, $J=4.0$ Hz); 1.78 (s, 3H, Me-2); 1.03 (s, 6H, Me-5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

200.13 (C-1); 143.38 (C-3); 134.71 (C-2); 51.89 (C-6); 40.17 (C-4); 34.26 (C-5); 28.32 (Me-5); 15.58 (Me-2) ppm.

Kopplungskonstante:

$^3J_{3/4}=4.0$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

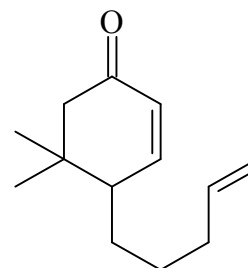
138 (M^+ , 30%); 82 (100%).

2.1.4.3. Darstellung von 5,5-Dimethyl-4-(pent-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (16)

Edukt: 4.31 g (18 mmol) 3-Ethoxy-5,5-dimethyl-6-(pent-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (**10**)

Ausbeute: 1.70 g (48%).

Gelbes Öl.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

6.80 (dd, 1H, H-3, $J=10.17, 3.05$ Hz); 6.00 (dd, 1H, H-2, $J=10.17, 2.54$ Hz); 5.82 (m, 1H, H-4'); 5.02 (m, 2H, H-5'); 2.27 (s, 2H, H-6); 2.10 (m, 4H, H-4, H-3'); 1.60 (m, 2H, H-2'); 1.08 (s, 3H, Me_a); 0.88 (s, 3H, Me_b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):

200.03 (C-1); 152.48 (C-3); 138.25 (C-4'); 128.30 (C-2); 114.99 (C-5'); 55.94 (C-6); 46.48 (C-

4); 33.73 (C-3'); 29.832 (C-1'); 28.83 (2C, Me); 28.82 (C-2'); 27.17 (C-5) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{2/3}=10.17$; $^4J_{2/4}=2.54$; $^3J_{3/4}=3.05$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

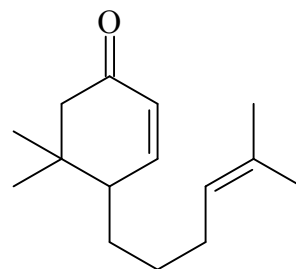
194 (M^+ , 0.6%); 83 (100%).

2.1.4.4. Darstellung von 5,5-Dimethyl-4-(5'-methylhex-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (17)

Edukt: 2.19 g (8.3 mmol) 3-Ethoxy-5,5-dimethyl-6-(5'-methylhex-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (11)

Ausbeute: 0.70 g (38%).

Gelbes Öl.

 **$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):**

6.80 (dd, 1H, H-3, $J=10.2$ Hz, $J=2.9$ Hz); 6.00 (dd, 1H, H-2, $J=10.2$ Hz, $J=2.5$ Hz); 5.12 (tqq, 1H, H-4', $J=7.1$, 1.5, 1.3 Hz); 2.25 (s, 2H, H-6); 2.15 (ddt, 1H-H-4, $J=11.2$ Hz, $J=2.9$ Hz, $J=2.5$ Hz); 2.04 (m, 2H, H-3'); 1.72 (s, 3H, H-6'); 1.70 (d, 3H, Me-6'a, $J=1.5$ Hz); 1.62 (d, 3H, Me-6'b, $J=1.3$ Hz); 1.60 (m, 3H, H-1'a, H-2'); 1.42-1.31 (m, 1H, H-1'b); 1.07 (s, 3H, Me-5a); 0.87 (s, 3H, Me-5b) ppm.

 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):

200.021 (C-1); 152.622 (C-3); 132.025 (C-5'); 128.229 (C-2); 124.014 (C-4'); 52.185 (C-6); 46.545 (C-4); 37.202 (C-5); 28.820 (Me_a); 28.588 (C-6'); 28.152 (2C, C-1', C-2'); 28.053 (C-3'); 25.733 (C-1''); 21.852 (Me_b) ppm.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

6.20 (dd, 1H, H-3, J=10.2 Hz, J=2.9 Hz); 5.97 (dd, 1H, H-2, J=10.2 Hz, J=2.5 Hz); 5.16 (t, 1H, H-4', J=7.1 Hz); 2.15 (d, 1H, H-6_a, J=15.8 Hz); 2.00 (d, 1H, H-6_b, J=15.8 Hz); 1.90 (m, 2H, H-3'); 1.70 (s, 3H, H-6'); 1.67 (m, 1H, H-4); 1.55 (s, 3H, H-1''); 1.30 (m, 2H, H-2'); 0.90 (m, 2H, H-1'); 0.70 (s, 3H, Me_a); 0.62 (s, 3H, Me_b) ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{2/3}=10.2; ⁴J_{2/4}=2.5; ³J_{3/4}=2.9; ³J_{4/1'}=11.2; ³J_{3'/4'}=7.1; ⁴J_{4'/6'a}=1.5; ⁴J_{4'/6'b}=1.3 Hz.

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

220 (M⁺, 80%); 121 (100%).

2.1.5. Reduktive Alkylierung der Enolether 6, 8 und 9 (AAV)¹⁵

Zur Darstellung von **18** und **19** wird eine Grignard-Lösung aus 40 mmol des entsprechenden Halogenalkens und 0.96g (40 mmol) Magnesium in 10 ml abs. THF hergestellt.

Zur Darstellung von **20** und **21** wird zunächst eine Grignard-Lösung aus 40 mmol Bromethan und 80 mmol Magnesium in 25 ml abs. THF hergestellt, 40 mmol 3,3-Dimethylbut-1-in (**25**) in 7 ml abs. THF hinzuge tropft und 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt.

Zu der jeweiligen Grignard-Lösung werden über 5 Minuten 40 mmol des entsprechenden Enolethers in 10 ml abs. THF vorsichtig hinzuge tropft und die Reaktionslösung 20 h unter Rückfluß erhitzt.

Die erkaltete Reaktionslösung wird auf 100 ml kalte NH₄Cl-Lösung gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Der Rückstand wird in Methanol aufgenommen, mit 3 ml gesättigter Oxalsäure-Lösung versetzt und 20 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand in Petrolether/Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wird zweimal mit Petrolether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit NaHCO₃-Lösung gewaschen, über

MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

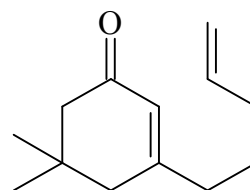
Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit dem angegebenen Laufmittel.

2.1.5.1. Darstellung von 5,5-Dimethyl-3-(pent-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (**18**)⁴⁵

Edukte: 6.7 g (40 mmol) 3-Ethoxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**6**) /
5.8 g (40 mmol) 5-Brompent-1-en (**132**).

R_F-Wert: 0.60 (PE.EE 4:1).

Ausbeute: 3.0 g (39%).



Gelbliches Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

5.92 (s, 1H, H-2); 5.65 (ddt, 1H, H-4', J=16.8, 9.7, 6.6 Hz); 4.97 (m, 2H, H-5'); 2.05 (s, 2H, H-6); 1.80 (dt, 2H, H-3', J=7.6, 6.6 Hz); 1.70 (t, 2H, H-1', J=7.6 Hz); 1.57 (s, 2H, H-4); 1.22 (tt, 2H, H-2', J=7.6, 7.6 Hz); 0.72 (s, 6H, Me) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

200.08 (C-1); 163.79 (C-3); 137.85 (C-4'); 124.77 (C-2); 115.31 (C-5'); 51.98 (C-6); 43.96 (C-4); 37.44 (C-1'); 33.61 (C-5); 32.20 (C-3'); 28.29 (2C, Me); 26.02 (C-2') ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{1'/2'}=7.6; ³J_{2'/3'}=7.6; ³J_{3'/4'}=6.6; ³J_{4'/5a'}=9.7; ³J_{4'/5b'}=16.8 Hz.

GC-MS (70 ev) *m/z*:

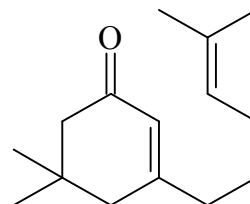
192 (M⁺, 14%); 82 (100%).

2.1.5.2. Darstellung von 5,5-Dimethyl-3-(5'-methylhex-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (19)

Edukte: 5.72 g (34.0 mmol) 3-Ethoxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**6**)/
7.62 g (34.0 mmol) 6-Iod-2-methylhex-2-en (**13**).

R_F-Wert: 0.41 (PE:Et₂O 3:2).

Ausbeute: 2.37g (32 %).



gelbliches Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

5.88 (t, 1H, H-2, J=1.2 Hz); 5.09 (tsept, 1H, H-4', J=7.2, 1.2 Hz); 2.21 (s, 2H, H-6); 2.17 (t, 2H, H-1', J=7.5 Hz); 2.16 (s, 2H, H-4, J=1.2 Hz); 2.00 (dt, 2H, H-3', J=7.2, 7.6 Hz); 1.70 (d, 3H, H-6'a, J=1.2 Hz); 1.60 (d, 3H, H-6'b, J=1.2 Hz); 1.53 (tt, 2H, H-2', J=7.6, 7.5 Hz); 1.03 (s, 6H, Me-5) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

200.14 (C-1); 132.37 (C-5'); 124.70 (C-2); 123.66 (C-4'); 51.09 (C-6); 43.97 (C-4); 37.63 (C-1'); 33.59 (C-5); 28.30 (2C, Me-5); 27.57 (C-2'); 27.04 (C-3'); 25.73 (C-6'b); 17.75 (C-6'a) ppm.

Kopplungskonstanten:

⁴J_{2/4}=1.2; ³J_{1'/2}=7.5; ³J_{2'/3}=7.6; ³J_{3'/4}=7.2; ⁴J_{4'/6'a}=1.2; ⁴J_{4'/6'a}=1.2 Hz.

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

220 (M⁺, 30%); 151 (100%).

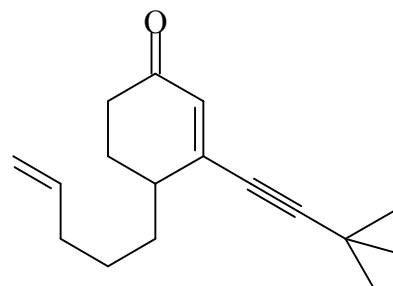
2.1.5.3. Darstellung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-4-(pent-4-enyl)-cyclohex-2-enon (20)⁶

Edukte: 1.50 g (20 mmol) 3-Ethoxy-6-(pent-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (**8**)/
1.97 g (24 mmol) 3,3-Dimethylbut-1-in (**25**)

R_F-Wert: 0.70 (PE:EE 2:1).

Ausbeute: 3.11 g (63.9 %).

hellbraune Flüssigkeit.



Siedepunkt: 257° C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

6.10 (d, 1H, H-2, J=1.53 Hz); 5.82 (ddt, 1H, H-4', J= 17.3, 10.2, 6.61 Hz); 5.03 (ddt, 1H, H-5'(E), J=17.3, 3.6, 1.5 Hz); 4.97 (ddt, 1H, H-5'(Z), J=10.7, 3.6, 1.0 Hz); 2.48 (ddd, 1H, H-2'a); 2.38 (m, 1H, H-4); 2.32 (m, 1H, H-2'b); 2.10 (m, 3H, H-6a, H-3'); 1.82 (m, 2H, H-5a, H-6b); 1.51(m, 3H, H-5b, H-1'); 1.30 (s, 9H, H-t-Bu) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

198.81 (C-1); 148.89 (C-3); 138.38 (C-4'); 131.76 (C-2); 114.83 (C-5'); 111.01 (C-1''); 78.47 (C-2''); 39.03 (C-4); 35.37 (C-2'); 33.75 (C-3'); 32.06 (C-5); 30.59 (t-Bu); 28.48 (C-3''); 27.04 (C-6); 26.28 (C-1') ppm.

Kopplungskonstanten:

⁴J_{2/4}=1.5; ⁴J_{3/5'a}=1.0; ⁴J_{3/5'b}=1.5; ³J_{3/4'}=6.6; ³J_{4'/5(Z)}=10.2; ³J_{4'/5'(E)}=17.3; ²J_{5'(E)/5'(Z)}=3.6 Hz.

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

244 (M⁺, 1%); 229 (5%); 187 (3%); 41 (100%).

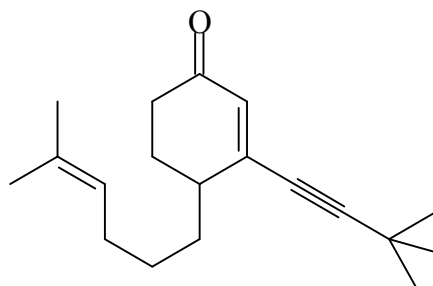
2.1.5.4. Darstellung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-4-(5'-methylhex-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (21)

Edukte: 1.85g (7.8 mmol) 3-Ethoxy-6-(5'-methylhex-4'-enyl)-cyclohex-2-enon (**11**) / 0.76g (9.4 mmol) 3,3-Dimethylbutin (**25**).

R_F-Wert: 0.85 (PE:EE 4:1).

Ausbeute: 0.92g (42.6%).

Gelbliches Öl.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

6.10 (d, 1H, H-2, J=1.6 Hz); 5.13 (qqt, 1H, H-4', J=6.9, 1.3, 1.3 Hz); 2.47 (ddd, 1H, H-6a, J=17.0, 8.1, 4.7 Hz); 2.38 (m, 1H, H-4); 2.32 (ddd, 1H, H-6b, J=17.0, 7.5, 4.7 Hz); 2.09 (dddd, 1H, H-5a, J=13.6, 8.1, 4.7, 4.7 Hz); 2.03 (dt, 2H, H-3', J=6.9, 6.0 Hz); 1.84 (m, 1H, H-1'a); 1.79 (dddd, 1H, H-5b, J=13.6, 7.6, 4.7, 4.7 Hz); 1.70 (s, 3H, H-6'a); 1.62 (s, 3H, H-6'b); 1.50 (m, 2H, H-1'b, H-2'a); 1.39 (m, 1H, H-2'b); 1.28 (s, 9H, H-4'') ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz):

198.93 (C-1); 149.08 (C-2); 131.80 (C-3); 131.69 (C-5'); 124.19 (C-4'); 110.97 (C-1''); 78.49 (C-2''); 39.15 (C-4); 35.42 (C-6); 32.20 (C-1'); 30.58 (C-4''); 28.48 (C-3''); 28.02 (C-5); 27.61 (C-2'); 27.26 (C-3'); 25.74 (C-6'a); 17.74 (C-6'b) ppm.

Kopplungskonstanten:

⁴J_{2/4}=1.6; ³J_{4/5a}=4.7; ³J_{4/5b}=4.7; ²J_{5a/5b}=13.6; ³J_{5a/6a}=8.1; ³J_{5a/6b}=4.7; ³J_{5b/6a}=4.7; ³J_{5b/6b}=7.5; ²J_{6a/6b}=17.0; ³J_{2'/3'}=6.0; ³J_{3'/4'}=6.9; ³J_{4'/6'a}=1.3; ³J_{4'/6'b}=1.3 Hz.

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

272 (M⁺, 16%); 257 (M⁺-CH₃, 24%); 215 (M⁺-t-Bu, 18%); 41 (100%).

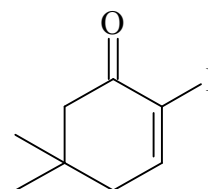
2.1.6. Synthese von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-cyclohex-2-enon (23)**Darstellung von 2-Iod-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (22)²³**

Zu einer Lösung von 48 mmol **14** in 200 ml abs. CCl_4 /Pyridin (1:1) bei 0° C unter Stickstoff wird eine Lösung von 25.4 g (100 mmol) Iod in 200 ml abs. CCl_4 / Pyridin (1:1) während 2 Stunden zugetropft und 20 Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit ca. der vierfachen Menge Diethylether verdünnt, mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (2x), Wasser (1x), 10% HCl (5x), NaHCO_3 -Lösung (2x) und NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch.

R_F-Wert: 0.62 (PE:EE 4:1).

Ausbeute: 8.93 g (74.5%).



Gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3):

7.62 (t, 1H, H-3, $J=4.6$ Hz); 2.51 (s, 2H, H-6); 2.33 (d, 2H, H-4, $J=4.6$ Hz); 1.06 (s, 6H, Me) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3):

192.90 (C-1); 157.44 (C-3); 102.95 (C-2); 51.10 (C-6); 44.29 (C-4); 34.90 (C-5); 28.41 (Me) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{3/4}=4.6$ Hz.

Darstellung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-cyclohex-2-enon (**23**)

Methode A: Darstellung mit Hilfe der Stille-Kopplung²⁵

Ein Gemisch aus 6.3 g (25.0 mmol) 2-Iod-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**22**), 14.0 g (37.5 mmol) Tributyl-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-stannan (**24**) und 285 mg (0.25 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium wird unter Stickstoff in 30 ml abs. THF gelöst und 68 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die auf RT abgekühlte Reaktionslösung wird in 350 ml Diethylether aufgenommen und 1.5 Stunden mit halbkonzentrierter KF-Lösung (230 g/l) gerührt. Die Lösung wurde filtriert, die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch.

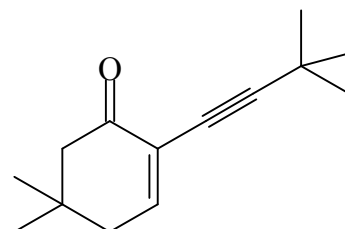
Methode B: Darstellung mit Hilfe der Sonogashira-Reaktion²⁶

Zu einer Lösung von 6.3 g (25 mmol) 2-Iod-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**22**) in 25 ml abs. THF werden bei 0°C 7.7 g (76.5 mmol) Diisopropylamin, 6.3 g (76.5 mmol) 3,3-Dimethylbut-1-in (**25**), 478 mg (3.1 mmol) Kupfer(I)iodid und 703 mg (1.1 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid gegeben und die Lösung 2.5 h bei RT gerührt.

Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 50 ml Wasser gegossen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

R_F-Wert: 0.41 (PE:EE 6:1).

Ausbeute: Methode A: 2.50 g (49%)
Methode B: 2.80 g (55%).



gelblicher Feststoff.

Schmelzpunkt: 77°C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):

7.04 (t, 1H, H-3, $J=4.5$ Hz); 2.32 (s, 2H, H-6); 2.31 (d, 2H, H-4, $J=4.5$ Hz); 1.28 (s, 9H, t-Bu); 1.05 (s, 6H, Me) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):

196.05 (C-1); 150.57 (C-3); 124.68 (C-2); 100.52 (C-1'); 73.00 (C-2'); 51.733 (C-6); 40.30 (C-4); 33.92 (C-5); 30.95 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 28.29 (2C, Me); 27.96 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

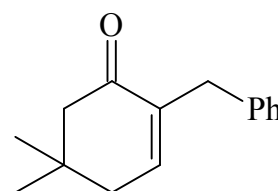
6.60 (t, 1H, H-3, $J=4.5$ Hz); 1.97 (s, 2H, H-6); 1.55 (d, 2H, H-4, $J=4.5$ Hz); 1.27 (s, 9H, t-Bu); 0.57 (s, 6H, Me) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{3/4}=4.5$ Hz.

2.1.7. Darstellung von 2-Benzyl-5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (26)⁴⁶

Ein Gemisch aus 2.12 g (31.7 mmol) Zinkstaub und 238 mg (1.27 mmol) 1,2-Dibromethan wird in 8 ml abs. THF für 10 Minuten unter Rückfluß erhitzt, auf 0°C gekühlt, 4.45 g (26 mmol) α -Bromtoluol in 20 ml abs. THF zugetropft und die Reaktionslösung für 3 h bei 0° C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 5 g (20 mmol) **22** und 0.7



g (1 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid in 30 ml DMF bei 0° C zugetropft und 2 h bei RT gerührt.

Die Reaktionslösung wird auf ges. NH_4Cl -Lsg. gegossen, mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit NaCl -Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

R_F-Wert: 0.54 (PE:Toluol:EE 6:1:1).

Ausbeute: 2.35 g (55.6%).

Farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

7.30-7.15 (m, 5H, Ph); 6.43 (tt, 1H, H-3; J=4.1, 1.3 Hz); 3.53 (dd, 2H, H-1', J=1.6, 1.3 Hz); 2.30 (s, 2H, H-6); 2.22 (dt, 2H, H-4, J=4.1, 1.6 Hz); 1.02 (s, 6H, Me) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

199.09 (C-1); 144.13 (C-3); 139.73 (quart-arom.); 138.48 (C-2); 129.09 (2C, arom.); 128.36 (2C, arom.); 126.03 (p-Ph); 52.03 (C-6); 40.17 (C-4); 35.11 (C-1'); 34.09 (C-5); 28.28 (2C, Me) ppm.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

7.20-6.97 (m, 5H, Ph); 6.00 (tt, 1H, H-3, J=4.1, 1.3 Hz); 3.59 (dd, 2H, H-1', J=1.6, 1.3 Hz); 2.03 (s, 2H, H-6); 1.61 (dt, 2H, H-4, J=4.1, 1.6 Hz); 0.67 (s, 6H, Me) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

197.27 (C-1); 142.69 (C-3); 140.53 (quart. Ph); 132.38 (2C, arom.); 129.49 (2C, arom.); 126.19 (p-Ph); 51.94 (C-6); 39.89 (C-4); 35.72 (C-1'); 33.68 (C-5); 28.04 (Me) ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{3/4}=4.1; ⁴J_{3/1'}=1.3; ⁵J_{4/1'}=1.6 Hz.

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

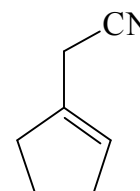
214 (M⁺, 100%); 158 (80%); 91 (60%).

2.1.8. Synthese von 6-Oxocyclohex-1-en-1-carbonitril (3)**Darstellung von Cyclopent-1-enylacetonitril (28)⁴⁷**

Eine Lösung aus 9.5 g (113 mmol) Cyclopentanon, 8.5 g (100 mmol) Cyanessigsäure und 300 mg (4 mmol) Ammoniumacetat in 25 ml Toluol wird 5 Stunden bei 160° C Ölbadtemperatur am Wasserabscheider erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der verbleibende feste Rückstand bei 160° C Ölbadtemperatur über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Das Destillat wird in Diethylether aufgenommen, mit NaHCO₃ (3x) und NaCl-Lösung gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Ausbeute: 8.29 g (77.4%).

Farblose Flüssigkeit.



Siedepunkt: 191° C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

5.75 (tt, 1H, H-2, J=1.5, 2.0 Hz); 3.12 (d, 2H, H-1', J=1.5 Hz); 2.35 (m, 4H, H-3, H-5); 1.96 (tt, 2H, H-4, J=7.6, 7.6 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

132.43 (C-1); 129.62 (C-2); 117.56 (CN); 34.74 (C-3); 32.49 (C-5); 23.48 (C-4); 19.70 (C-1') ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{2/3}=2.0; ³J_{3/4}=7.6; ³J_{4/5}=7.6; ⁴J_{2/1'}=1.5 Hz.

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

107 (M⁺, 19%); 67 (100%).

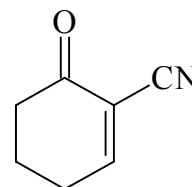
Darstellung von 2-Oxocyclohex-6-en-1-carbonitril (3)¹⁹

Eine Lösung von 10.0 g (93 mmol) Cyclopent-1-enylacetonitril (**28**) in 250 ml Dichlormethan wird bei -78° C mit Ozon begast, bis eine Blaufärbung eintritt. Überschüssiges Ozon wird mit Stickstoff (10 min) ausgetrieben, bei RT 6.94 g (112 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und 24 Stunden bei RT gerührt.

Die organische Phase wird dreimal zügig mit Wasser gewaschen, die wässrige Phase einmal mit Dichlormethan extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Ausbeute: 8.89 g (89.5%).

Farbloser Feststoff.



Schmelzpunkt: 29° C.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

6.35 (t, 1H, H-6, J=4.0 Hz); 1.72 (m, 2H, H-3); 1.14 (m, 2H, H-5); 0.94 (m, 2H, H-4) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

190.84 (C-2); 161.44 (C-6); 117.91 (CN); 114.59 (C-1); 36.87 (C-3); 25.76 (C-5); 21.09 (C-4) ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{3/4}=4.0 Hz.

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

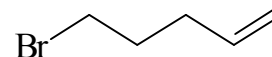
121 (M⁺, 38%); 93 (100%).

2.2. Darstellung der Alkenyl- und Alkynyl-Einheiten

2.2.1. Darstellung von 5-Brompent-1-en (**132**)⁴⁸

Zu 50 ml (370 mmol) 1,5-Dibrompentan werden unter rühren bei einer Ölbadtemperatur von 220° C 55 ml (305 mmol) HMPT während einer Stunde zugetropft. Dabei wird das Produkt gleichzeitig in eine gekühlte Vorlage destilliert. Die Reinigung erfolgt durch Redestillation unter Normaldruck.

Ausbeute: 27.4 g (49.6%).



farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 126° C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

5.77 (ddt, 1H, H-2, J=17.3, 10.2, 6.6 Hz); 5.08 (ddt, 1H, H-1(Z), J=17.3, 3.6, 1.5 Hz); 5.02 (dd, 1H, H-1(E); J=10.2, 3.6 Hz); 3.42 (t, 2H, H-5, J=6.6 Hz); 2.22 (ddt, 2H, H-3, J=6.6, 6.6, 1.5 Hz); 1.96 (tt, 2H, H-4, J=6.6, 6.6 Hz) ppm.

Kopplungskonstanten:

²J_{1(Z)/1(E)}=3.6; ³J_{1(Z)/2}=17.3; ⁴J_{1(Z)/3}=1.5; ³J_{1(E)/2}=10.2; ³J_{2/3}=6.6; ³J_{3/4}=6.6; ³J_{4/5}=6.6 Hz.

2.2.2. Darstellung von 5-Iodpent-1-en (**12**)¹⁵

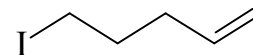
Zu einer Lösung vom 13.86 g (92.5 mmol) Natriumiodid in 100 ml Aceton werden bei 60° C 11.5 g (77 mmol) 5-Brompent-1-en (**132**) zugetropft und 15 Stunden bei 60° C gerührt.

Das ausgefallene Natriumbromid wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und das überschüssige Natriumiodid abfiltriert.

E. Experimenteller Teil

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand durch Säulenfiltration (10 cm Kieselgel, Laufmittel PE) gereinigt.

Ausbeute: 9.28 g (61%).



farblose Flüssigkeit, die sich schnell rötlich färbt.

Siedepunkt: 147° C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

5.76 (ddt, 1H, H-2, J=17.3, 10.2, 6.6 Hz); 5.08 (ddt, 1H, H-1(Z), J=17.3, 3.5, 1.5 Hz); 5.02 (dd, 1H, H-1(E); J=10.2, 3.5 Hz); 3.20 (t, 2H, H-5, J=7.1 Hz); 2.17 (ddt, 2H, H-3, J=7.1, 7.1, 1.5 Hz); 1.96 (tt, 2H, H-4, J=7.1, 7.1 Hz) ppm.

Kopplungskonstanten:

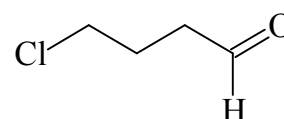
²J_{1(Z)/1(E)}=3.5; ³J_{1(Z)/2}=17.3; ⁴J_{1(Z)/3}=1.5; ³J_{1(E)/2}=10.2; ³J_{2/3}=7.1; ³J_{3/4}=7.1; ³J_{4/5}=7.1 Hz.

2.2.3. Synthese von 6-Iod-2-methylpent-2-en (13)

Darstellung von 4-Chlorbutanal (133)⁴⁹

Zu einer Suspension aus 50.0 g (0.23 mol) PCC in 300 ml abs. Dichlormethan unter Stickstoff werden 16.28 g (0.15 mol) 4-Chlorbutanol in 30 ml Dichlormethan gegeben. Die Lösung wird 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und mit 200 ml abs. Diethylether versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit Diethylether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über ca. 15 cm Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in einer Kugelrohrdestille im Vakuum (17 mbar) destilliert.

Ausbeute: 6.97 g (43%).



Farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 50-51 °C_{17 mbar}

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

9.82 (m, 1H, H-1); 3.60 (t, 2H, H-4, J=6.1 Hz); 2.68 (dt, 2H, H-2, J=7.1, 1.0 Hz); 2.10 (tt, 2H, H-3, J=7.1, 6.1 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

201.15 (C-1); 44.34 (C-4); 40.92 (C-2); 25.95 (C-3) ppm.

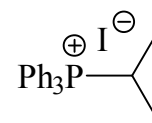
Kopplungskonstanten:

³J_{1/2}=1.0; ³J_{2/3}=7.1; ⁴J_{3/4}=6.1 Hz.

Darstellung von Prop-2-enyltriphenylphosphoniumiodid (134)¹²

Eine Lösung aus 221.4 g (0.85 mol) Triphenylphosphin und 144.5 g (0.85 mol) 2-Iodpropan in 1100 ml Toluol wird 4 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das ausgefallenen Wittig-Salz abfiltriert, mit wenig Toluol gewaschen und 3 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 260 g (0.6 mol, 71%).



Farbloses Pulver.

Schmelzpunkt: 190-194°C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

7.97 (m, 6H, arom); 7.82-7.78 (m, 3H, arom); 7.75-7.70 (m, 6H, arom.); 5.10 (dsept, 1H, P-CH(CH₃)₂, J=11.2, 6.6 Hz); 1.35 (dd, 6H, P-CH(CH₃)₂, J=18.8, 6.6 Hz) ppm.

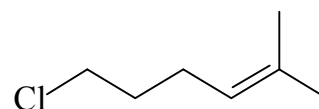
Kopplungskonstanten:

$^2J_{\text{H/P}}=11.2$; $^3J_{\text{H/P}}=18.8$; $^3J_{\text{H/H}}=6.6$ Hz.

Darstellung von 6-Chlor-2-methylhex-2-en (135)⁵⁰

Eine Lösung von 8.33 g (0.13 mol, 79.3 ml) n-Butyllithium in 100 ml abs. THF wird unter Stickstoff vorgelegt und mit Hilfe einer Eis-Kochsalzmischung auf -15°C gekühlt. Über einen Zeitraum von 45 Minuten werden portionsweise 56.19 g (0.13 mol) Prop-2-enyltriphenylphosphoniumiod (**134**) zugegeben. Anschließend werden 14 g (0.13 mol) 4-Chlorbutanal (**133**) in 50 ml abs THF innerhalb von 30 Minuten zugetropft und die Reaktionslösung weitere 30 Minuten bei -15°C gerührt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur werden 400 ml Wasser hinzugegeben, 3 mal mit Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird durch Kugelrohrdestillation im Vakuum (22-24 mbar) gereinigt.

Ausbeute: 9.6 g (55%).



Farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: $60-90^\circ\text{C}$ (Ofentemperatur)_(22-24 mbar).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

5.08 (tq, 1H, H-3, $J=7.6$, 1.0 Hz); 3.52 (t, 2H, H-6, $J=7.1$ Hz); 2.13 (dt, 2H, H-4, $J=7.6$, 7.1 Hz); 1.82 (tt, 2H, H-5, $J=7.1$, 7.1 Hz); 1.68 (d, 3H, Me(E), $J=1.0$ Hz); 1.63 (s, 3H, Me(Z)) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

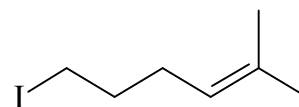
133.10 (C-2); 122.73 (C-3); 44.59 (C-6); 32.71 (C-4); 25.66 (Me(E)); 25.15 (C-5); 17.71 (Me(Z)) ppm.

Kopplungskonstanten: $^4J_{\text{Me(Z)/3}}=1.0$; $^3J_{3/4}=7.6$; $^3J_{4/5}=7.1$; $^3J_{5/6}=7.1$ Hz.**Darstellung von 6-Iod-2-methylpent-2-en (13)**

Die Darstellung erfolgt analog zu **12**.

Edukt: 7.27 g (50.3 mmol) 6-Chlor-2-methylhex-2-en (**135**).

Ausbeute: 8.18 g (72 %).



Farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 80-82 °C_(17 mbar).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

5.07 (tq, 1H, H-3, J=7.1, 1.3 Hz); 3.18 (t, 2H, H-6, J=7.0 Hz); 2.09 (dt, 2H, H-4, J=7.1, 7.0 Hz); 1.86 (tt, 2H, H-5, J=7.0, 7.0 Hz); 1.67 (d, 6H, H-1, H-1', J=1.3 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

140.37 (C-2); 122.37 (C-3); 33.69 (C-4); 28.78 (C-5); 25.73 (Me(E)); 17.90 (Me(Z)); 6.83 (C-6) ppm.

Kopplungskonstanten: $^4J_{1/3}=1.3$; $^3J_{3/4}=7.1$; $^3J_{4/5}=7.0$; $^3J_{5/6}=7.0$ Hz.

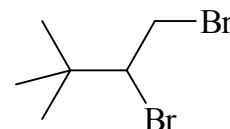
2.2.4. Synthese von Tributyl-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-stannan (24)

Darstellung von 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (136)

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 12.3 g (150 mmol) 3,3-Dimethylbuten in 30 ml abs. Diethylether werden während 2 Stunden 24 g (150 mmol) Brom getropft, so dass die Temperatur nicht über -60°C steigt.

Anschließend wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 40 ml Wasser hinzugegeben und zwei Minuten gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phase werden mit NaHCO_3 - und NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 32.63 g (89.9 %).



Farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: $90^{\circ}\text{C}_{(20\text{ hPa})}$.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3):

4.08 (dd, 1H, H-1a, $J=9.7, 2.5\text{ Hz}$); 4.00 (dd, 1H, H-1b, $J=11.4, 2.5\text{ Hz}$); 3.59 (dd, 1H, H-2, $J=11.4, 9.8\text{ Hz}$); 1.10 (s, 9H, t-Bu) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3):

69.46 (C-2); 37.44 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 36.21 (C-1); 27.95 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

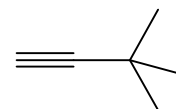
Kopplungskonstanten:

$^2J_{1a/1b}=2.5$; $^3J_{1a/2}=9.7$; $^3J_{1b/2}=11.3$.

Darstellung von 3,3-Dimethylbut-1-in (25)⁵¹

Zu einer Suspension von 27.78 g (240 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in 49 ml abs. DMSO werden 24.17 g (99 mmol) 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (**136**) getropft und das Produkt ständig in eine auf -5° C gekühlte Vorlage destilliert. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 95° C erhitzt und das restliche Produkt abdestilliert.

Ausbeute: 6.33 g (78%).



Farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 38°C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

2.10 (s, 1H, H-1); 1.20 (s, 9H, t-Bu) ppm.

Darstellung von Tributyl-(3,3-dimethylbut-1-iny)-stannan (24)⁵²

Zu einer Lösung von 6.0 g (73 mmol) 3,3-Dimethylbut-1-in (**25**) in 120 ml abs. THF werden unter Stickstoff bei -40°C 41.5 ml (66.5 mmol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan innerhalb von einer Stunde zugetropft. Anschließend werden bei -30° C 21.6 g (66.5 mmol) Tributylzinnchlorid innerhalb von 10 min. zugetropft.

Nach einer Stunde wird die Reaktionsmischung auf eine Lösung von 33g NH₄Cl in 270 ml Wasser gegossen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit PE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird bei vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 21.74 g (88.2%).

Farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 124-128 °C_(2 hPa).

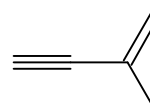
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

1.69-1.50 (m, 6H, n-Bu); 1.41-1.25 (m, 6H, n-Bu); 1.22 (s, 9H, t-Bu); 0.96-0.85 (m, 15H, n-Bu) ppm.

2.3. Darstellung der Enine

2.3.1. Darstellung von 2-Methylbut-1-en-3-in (34)⁵³

Eine Lösung von 1.1 ml konz. H₂SO₄ in 50 g (0.49 mol) Essigsäureanhydrid wird bei 50 ° C zu 20.19 g (0.23 mol) 2-Methylbut-3-in-2-ol getropft. Das Produkt wird durch fraktionierte Destillation gereinigt.



Ausbeute: 11.4 g (72 %).

Farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 32-33 ° C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

5.39 (br s, 1H, H-1a); 5.30 (br s, 1H, H-1b); 2.87 (s, 1H, H-4); 1.9 (s, 3H, Me) ppm.

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃):

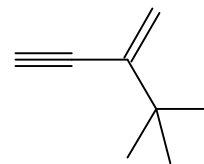
125.9 (C-2); 123.4 (C-1); 84.9 (C-3); 76.1 (C-4); 23.2 (Me) ppm.

2.3.2. Darstellung von 2-*tert*-Butylbut-1-en-3-in (35)⁵⁴

Die Darstellung erfolgte analog zu 34.

Edukt: 12.6g (99.8 mmol) 3,4,4-Trimethylpent-1-en-3-ol.

Ausbeute: 4.00 g (37.0 %).



Farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 98° C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

5.40 (s, 1H, H-1a); 5.32 (s, 1H, H-1b); 2.92 (s, 1H, H-4); 1.15 (s, 9H, t-Bu) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

140.840 (C-2); 119.383 (C-1); 83.553 (C-4); 77.649 (C-3); 35.701 (C(CH₃)₃); 28.783 (C(CH₃)₃) ppm.

2.3.3. Synthese von *tert*-Butylacrylonitril (38)

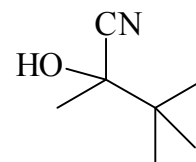
Darstellung von 2-Hydroxy-2,3,3-trimethylbuttersäurenitril (137)⁵⁵

Zu einer Lösung von 16.17g (0.33 mol) NaCN und 40.15g (0.4 mol) 3,3-Dimethylbutan-2-on in 40 ml Wasser werden bei 0°C 21.8 ml 35%iger Schwefelsäure so zugetropft, dass die Temperatur 5°C nicht übersteigt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase mit PE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über Mg₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 21.25 g (41.7%).

Weisser Feststoff.

Schmelzpunkt: 113°C.



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):

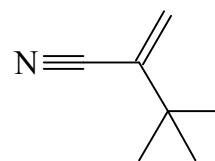
1.57 (s, 3H, Me); 1.10 (s, 9H, t-Bu) ppm.

^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3):

121.85 (CN); 75.38 (C-2); 37.75 (C-3); 24.75 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 23.08 (CH_3) ppm.

Darstellung von *tert*-Butylacrylonitril (38)⁵⁶

Zu einer Lösung aus 10.63 g (85 mmol) **137** in 45 ml abs. Pyridin werden bei 0°C 4.65 ml (51 mmol) POCl_3 langsam zugetropft und anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird mit Wasser versetzt und 5x mit PE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und der größte Teil des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wird im Vakuum destilliert.



Ausbeute: 4.32g (47%).

Farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 73-75°C_{106 mbar}

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):

5.80 (s, 1H, H-3a); 5.70 (s, 1H, H-3b); 1.19 (s, 9H, t-Bu) ppm.

^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3):

133.97 (C-2); 126.38 (C-3); 118.32 (CN); 35.34 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 28.35 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

GCMS (70 eV) m/z :

109 (5%); 94 (100%).

2.4. Photochemische Untersuchungen

2.4.1. Intramolekulare Reaktionen (AAV)

Eine Lösung des jeweiligen Cyclohexenons in Benzol (~0.1 M) wird 10 Minuten im Argonstrom entgast und anschließend für die Dauer die angegebene Zeit mit Licht einer mittleren Wellenlänge von 350 nm bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wird gaschromatographisch verfolgt, bis kein weiterer Umsatz mehr beobachtet wird. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohproduktgemisch wie angegeben aufgearbeitet.

Die Produktanalyse nach GCMS bezieht sich auf Produktpeaks (Flächenprozent) mit der selben Masse wie die Edukte. Die Produktverteilung im Roh-¹H-NMR-Spektrum ergibt sich - wo sinnvoll möglich - aus der Integration geeigneter Methyl-Signale.

2.4.2. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(pent-4-enyl)-cyclohex-2-enon (**18**)

Ansatz: 85 mg (0.44 mmol) **18**; 4 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 240 min (Umsatz 97%).

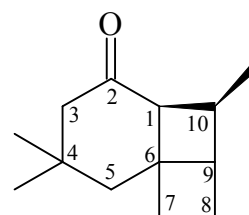
GC-Produktverteilung: 3 Produkte: A 7%; B 12%; C 81%.

DC (PE:Et₂O 2:1): 2 Spots; R_F-Werte: 0.69; 0.61.

Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens PE:Et₂O 2:1.

Fraktion 1: R_F-Wert 0.69; (A (**68**) 12%, B (**69**) 22%, C (**67**) 65%); 0.8 mg; farbloses Öl.

4,4,10-Trimethyltricyclo[4.4.0.0^{6,9}]decan-2-on (68**)**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

0.60 (d, 3H, J=6.6 Hz, Me-10) ppm.

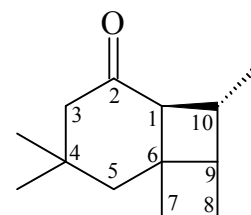
GC-MS (70 eV) *m/z*:

192 (M⁺, 17%); 177 (32%); 164 (20%); 149 (22%); 138 (90%); 121 (46%); 108 (76%); 93 (92%); 79 (68%); 56 (100%).

4,4,10-Trimethyltricyclo[4.4.0.0^{6,9}]decan-2-on (69)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

0.70 (d, 3H, J=6.6 Hz, Me-10) ppm.



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

192 (M⁺, 16%); 177 (24%); 163 (18%); 149 (18%); 138 (60%); 121 (42%); 108 (68%); 93 (100%); 79 (84%); 56 (66%).

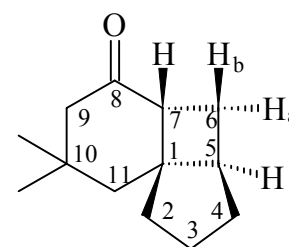
Charakterisierung der Verbindung **67** in Fraktion 2.

Fraktion 2: R_F-Wert 0.61; 100% C (**67**); 14.3 mg (16.8%); farbloses Öl.

10,10-Dimethyltricyclo[5.4.0.0^{1,5}]undecan-8-on (67)

¹H-NMR (500 MHz, Aceton D₆):

2.26 (ddd, 1H, H-5, J=10.0, 6.0, 4.5 Hz); 2.20 (ddd, 1H, H-7, J=11.1, 6.6, 1.0 Hz); 2.01 (m, 3H, H-9, H-6); 1.74 (dddd, 1H, H-3a, J=12.6, 12.6, 12.6, 6.6, 6.6 Hz); 1.65 (m, 2H, H-3b, H-2a); 1.62 (ddd, 1H, H-6a, J=12.5, 11.1, 4.5 Hz); 1.57 (d, 1H, H-11a, J=14.9 Hz); 1.47 (d, 1H, H-11b, J=14.9 Hz); 1.45 (dddd, 1H, H-4a, J=12.6, 12.6, 6.7, 6.0 Hz); 1.36 (dd, 1H, H-4b, J=12.6, 6.6 Hz); 1.24 (ddd, 1H, H-2b, J=12.9, 12.9, 6.6 Hz); 0.90 (s, 3H, Me-10a); 0.84 (s, 3H, Me-10b) ppm.



^{13}C -NMR (500 MHz, Aceton D_6):

214.84 (C-8); 54.26 (C-9); 50.70 (C-1); 48.57 (C-11); 46.74 (C-7); 43.92 (C-2); 43.68 (C-5); 35.38 (C-10); 33.18 (C-4); 31.51 (Me-10a); 38.99 (Me-10b); 27.95 (C-6); 25.56 (C-3) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{2a/2b}=12.9$; $^3J_{2a/3a}=12.6$; $^3J_{2a/3b}=12.9$; $^3J_{2b/3a}=6.6$; $^2J_{3a/3b}=12.6$; $^3J_{3a/4a}=12.6$; $^3J_{3a/4b}=6.6$; $^3J_{3b/4a}=6.7$;
 $^2J_{4a/4b}=12.6$; $^3J_{4a/5}=6.0$; $^3J_{5/6a}=4.5$; $^3J_{5/6b}=10.0$; $^2J_{6a/6b}=12.5$; $^3J_{6a/7}=11.1$; $^3J_{6b/7}=6.6$; $^4J_{7/9eq}=1.0$;
 $^2J_{11a/11b}=14.9\text{Hz}$.

GC-MS (70 eV) m/z :

192 (M^+ , 24%); 177 (12%); 149 (24%); 138 (20%); 136 (52%); 125 (26%); 121 (10%); 108 (44%); 93 (30%); 82 (100%); 56 (60%).

2.4.3. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(5-methylhex-4-enyl)-cyclohex-2-enon (19)

Ansatz: 25.3 mg (0.24 mmol) **19**; 2.3 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 360 min (Umsatz 99 %).

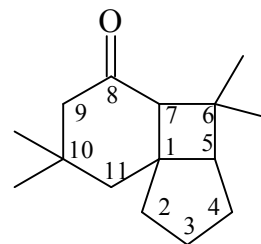
GC-Produktverteilung: 2 Produkte im Verhältnis 89 (A) : 11 (B).

DC (PE:Et₂O 4:1): 2 Spots; R_F -Werte: 0.47; 0.39.

Reinigung und Isolierung: Säulenchromatographie; Eluens PE:Et₂O 4:1.

Fraktion I: R_F -Wert 0.47; 100% A (**73**); 4.7 mg (19%); farbloses Öl.

6,6,10,10-Tetramethyltricyclo[5.4.0.0^{1,5}]undecan-8-on (73**)**



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

2.20 (ddd, 1H, H-9_{eq}, J=17.0, 2.5, 1.2 Hz); 2.08 (d, 1H, H-7, J=1.2 Hz); 1.90 (d, 1H, H-9_{ax}, J=17.0 Hz); 1.82 (d, 1H, H-11_{ax}, J=13.9 Hz); 1.69 (d, 1H, H-5, J=8.5 Hz); 1.60 (m, 2H, H-3a, H-2a); 1.50 (m, 2H, H-4a, H-3b); 1.38 (dd, 1H, H-11_{eq}, J=13.9, 2.5 Hz); 1.31 (m, 1H, H-4b); 1.00 (s, 3H, Me-6a); 0.97 (m, 1H, H-2b); 0.94 (s, 3H, Me-6b); 0.75 (s, 3H, Me-10a); 0.65 (s, 3H, Me-10b) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

210.67 (C-8); 55.37 (C-9); 55.30 (C-5); 55.19 (C-7); 49.59 (C-11); 44.03 (C-1); 42.49 (C-2); 36.57 (C-6); 33.07 (C-10); 31.50 (Me-10a); 28.03 (C-3); 27.82 (C-4); 27.38 (Me-10b); 27.17 (Me-6a); 24.72 (Me-6b) ppm.

¹H-NMR (500 MHz, Aceton D₆):

2.17 (d, 1H, H-11_{eq}, J=13.9 Hz); 2.10 (s, 2H, H-9_{ax}, H-9_{eq}); 2.09 (s, 1H, H-7); 1.95 (d, 1H, H-5, J=8.5 Hz); 1.90 (dd, 1H, H-2a, J=12.6, 6.3 Hz); 1.85-1.75 (m, 2H, H-3a, H-3b); 1.72 (d, 1H, H-11_{ax}, J=13.9); 1.68 (dd, 1H, H-4a, J=13.6, 6.6 Hz); 1.55 (dddd, 1H, H-4b, J=13.6, 12.3, 8.5, 7.6 Hz); 1.29 (ddd, 1H, H-2b, J=12.6, 7.3, 7.0 Hz); 1.06 (s, 3H, Me-6a); 1.02 (s, 3H, Me-10a); 0.96 (s, 3H, Me-6b); 0.84 (s, 3H, Me-10b) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton D₆):

212.78 (C-8); 56.43 (C-7); 56.31 (C-5); 56.14 (C-9); 50.28 (C-11); 45.13 (C-1); 43.39 (C-2); 37.38 (C-6); 34.16 (C-10); 32.10 (Me-10a); 28.79 (C-3); 28.30 (Me-10b); 28.09 (C-4); 27.90 (Me-6a); 25.40 (Me-10b) ppm.

Kopplungskonstanten:

²J_{2a/2b}=12.6; ³J_{2a/3a}=6.3; ³J_{2b/3a}=7.3; ³J_{2b/3b}=7.0; ³J_{3a/4a}=6.6; ³J_{3a/4b}=7.6; ³J_{3b/4b}=12.3; ²J_{4a/4b}=13.6; ³J_{4b/5}=8.5; ⁴J_{7/9eq}=1.2; ²J_{9ax/9eq}=17.0; ⁴J_{9eq/11eq}=2.5; ²J_{11ax/11eq}=13.9 Hz.

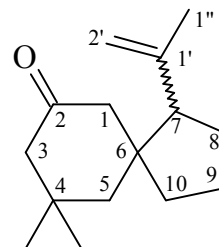
GC-MS (70 ev) *m/z*:

220 (M⁺, 28%); 205 (16%); 164 (54%); 151 (100%); 138 (54%); 121 (34%); 107 (18%); 82

(34%); 55 (18%); 41 (34%).

Fraktion 2: R_F -Wert 0.39; 100% B (**74**); 0.5 mg (2.0%); farbloses Öl.

4,4-Dimethyl-7-(1-methylethenyl)-spiro[5.4]decan-2-on (74**)**



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

4.97 (q, 1H, H-2'a, $J=1.5$ Hz); 4.67 (q, 1H, H-2'b, $J=1.5$ Hz); 2.00 (m, 3H, H-1a, H-1b, H-3_{eq}); 1.95 (dd, 1H, H-7, $J=7.2, 4.5$ Hz); 1.83 (d, 1H, H-3_{ax}, $J=12.6$ Hz); 1.76 (d, 1H, H-5_{ax}, $J=13.9$ Hz); 1.74 (ddd, 1H, H-10a, $J=12.6, 8.5, 4.4$ Hz); 1.59 (m, 1H, H-8a); 1.57 (dd, 3H, Me-1'', $J=1.5, 1.5$ Hz); 1.51 (m, 2H, H-8b, H-9a); 1.44 (m, 1H, H-9b); 1.19 (m, 1H, H-10b); 0.93 (m, 1H, H-5_{eq}); 0.85 (s, 3H, Me-4a); 0.78 (s, 3H, Me-4b) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{3\text{ax}/3\text{eq}}=12.6$; $^2J_{5\text{ax}/5\text{eq}}=13.9$; $^3J_{7/8\text{a}}=7.2$; $^3J_{7/8\text{b}}=4.5$; $^3J_{9\text{a}/10\text{a}}=4.4$; $^3J_{9\text{b}/10\text{a}}=8.5$; $^2J_{10\text{a}/10\text{b}}=12.6$; $^4J_{2'\text{a}/\text{Me-1''}}=1.5$; $^4J_{2'\text{b}/\text{Me-1''}}=1.5$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

220 (M^+ , 24%); 205 (10%); 164 (40%); 151 (100%); 138 (46%); 121 (42%); 82 (52%); 55 (18%); 41 (46%).

2.4.4. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-4-(pent-4-enyl)-cyclohex-2-enon (16**)**

Ansatz: 100 mg (0.52 mmol) **16**; 5 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 180 min (Umsatz 98%).

GC-Produktverteilung: 4 Produkte im Verhältnis 78 (A) : 9 (B; n.i.) : 4 (C) : 4 (D).

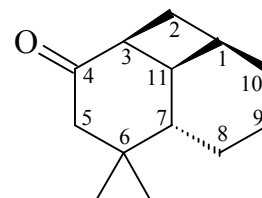
Reinigung und Isolierung: Präparative Gaschromatographie (Säule SE30).

Fraktion 1: 100% A (**85**); 50 mg (50%); farbloses Öl.

6,6-Dimethyltricyclo[5.3.1.0^{3,11}]undecan-4-on (85**)**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

2.95 (ddd, 1H, H-3, J=7.6, 8.7, 8.7 Hz); 2.58 (dddd, 1H, H-1, J=9.4, 9.0, 7.8, 7.6, 7.6 Hz); 2.42 (dddd, 1H, H-11, J=12.3, 7.6, 7.6, 2.8 Hz); 2.37 (dddd, 1H, H-2a, J=11.2, 9.4, 8.5, 2.8 Hz); 2.30 (d, 1H, H-5a, J=14.8 Hz); 2.20 (ddd, 1H, H-2b, J=11.2, 9.1, 8.7 Hz); 2.12 (d, 1H, H-5b, J=14.8 Hz); 1.65 (ddd, 1H, H-7, J=12.3, 11.1, 4.0 Hz); 1.62 (m, 2H, H-8a, H-9a); 1.47 (m, 2H, H-9b, H-10a); 1.35 (m, 1H, H-10b); 1.02 (s, 3H, Me-6a); 0.89 (s, 3H, Me-6b) ppm.



¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

216.98 (C-4); 55.54 (C-5); 44.16 (C-3); 42.63 (C-7); 38.13 (C-11); 37.69 (C-6); 31.37 (C-2); 30.57 (C-1); 29.38 (Me-6a); 24.86 (C-10); 22.79 (Me-6b); 22.33 (C-9); 20.68 (C-8) ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{1/2a}=9.4; ³J_{1/2b}=9.1; ³J_{1/10a}=7.6; ³J_{1/10b}=7.6; ³J_{1/11}=7.6; ²J_{2a/2b}=11.2; ³J_{2a/3}=8.7; ⁴J_{2a/11}=2.8; ³J_{2b/3}=7.6; ³J_{3/11}=8.7; ²J_{5a/5b}=14.8; ³J_{7/8a}=11.1; ³J_{7/8b}=4.0; ³J_{7/11}=12.3 Hz.

GC-MS (70 ev) m/z:

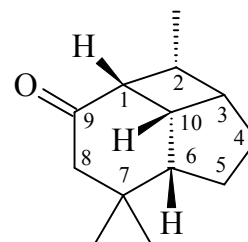
192 (M⁺, 10%); 108 (60%); 69 (90%); 41 (100%).

Fraktion 2: 100% C (**88**); 3.5 mg (3.5%); farbloses Öl.

2,7,7-Trimethyltricyclo[4.3.1.0^{3,10}]decan-9-on (88**)**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

2.79 (ddd, 1H, H-10, J=8.1, 8.1, 8.1 Hz); 2.47 (d, 1H, H-8a, J=16.0 Hz); 2.38 (dd, 1H, H-1, J=8.1, 8.1 Hz); 2.31 (ddd, 1H, H-3, J=8.1, 6.6, 6.6



Hz); 1.85 (m, 3H, H-6, H-5a, H-2); 1.81 (d, 1H, H-8b, $J=16.0$ Hz); 1.72 (m, 1H, H-5b); 1.52 (m, 1H, H-4a); 1.45 (m, 1H, H-4b); 1.07 (d, 3H, Me-2, $J=6.6$ Hz); 0.94 (s, 3H, Me-7a); 0.82 (s, 3H, Me-7b) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

214.07 (C-9); 47.00 (C-1); 46.05 (C-8); 45.63 (C-6); 43.93 (C-3); 36.54 (C-10); 35.68 (C-2); 35.44 (C-7); 30.03 (C-4); 27.88 (Me-7a); 27.68 (Me-7b); 26.47 (C-5); 20.42 (Me-2) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/2}=8.1$; $^3J_{1/10}=8.1$; $^3J_{2/3}=6.6$; $^3J_{2/\text{Me}}=6.6$; $^3J_{3/4b}=6.6$; $^3J_{3/10}=8.1$; $^3J_{6/10}=8.1$; $^2J_{8a/8b}=16.0$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

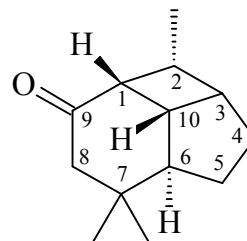
192 (M^+ , 20%); 108 (80%); 67 (40%); 41 (100%).

Fraktion 3: 100% D (**89**); 3.0 mg (3.0%); farbloses Öl.

2,7,7-Trimethyltricyclo[4.3.1.0^{3,10}]decan-9-on (89**)**

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3):

2.63 (ddd, 1H, H-10, $J=11.3, 6.6, 6.6$ Hz); 2.51 (ddq, 1H, H-2, $J=6.6, 6.6, 6.6$ Hz); 2.37 (d, 1H, H-8a, $J=13.5$ Hz); 2.05 (d, 1H, H-8b, $J=13.5$ Hz); 2.01 (dd, 1H, H-3, $J=7.9, 6.6$ Hz); 1.98 (ddd, 1H, H-4a, $J=12.9, 7.9, 7.9$ Hz); 1.74 (ddd, 1H, H-5a, $J=11.1, 7.9, 4.4$ Hz); 1.44 (m, 1H, H-6); 1.51 (m, 1H, H-4b); 1.23 (d, 3H, Me-2, $J=6.6$); 1.17 (ddd, 1H, H-5b, $J=11.1, 2.2, 2.2$); 1.10 (s, 3H, Me-7a); 1.04 (s, 3H, Me-7b) ppm.



^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3):

218.36 (C-9); 59.12 (C-6); 57.45 (C-8); 53.81 (C-1); 48.17 (C-2); 43.57 (C-3); 42.31 (C-10); 36.33 (C-7); 33.72 (C-4); 32.54 (Me-7a); 27.61 (C-5); 24.89 (Me-7b); 23.48 (Me-2) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/2}=6.6$; $^3J_{1/10}=6.6$; $^3J_{2/3}=6.6$; $^3J_{2/Me}=6.6$; $^3J_{3/4a}=7.9$; $^3J_{3/10}=6.6$; $^2J_{4a/4b}=12.9$; $^3J_{4a/5a}=7.9$; $^3J_{4b/5a}=4.4$;
 $^3J_{4b/5b}=2.2$; $^2J_{5a/5b}=11.1$; $^3J_{6/5b}=2.2$; $^3J_{6/10}=11.3$; $^2J_{8a/8b}=13.5$ Hz.

GC-MS (70 ev) *m/z*:

192 (M^+ , 40%); 69 (100%).

2.4.5. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-4-(5-methylhex-4-enyl)-cyclohex-2-enon (17)

Ansatz: 100 mg (0.45 mmol) **17**; 5 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 140 min (Umsatz 88%).

GC-Produktverteilung: 4 Produkte im Verhältnis 36 (A); 11 (B; n.i.); 7 (C; n.i.); 46 (D).

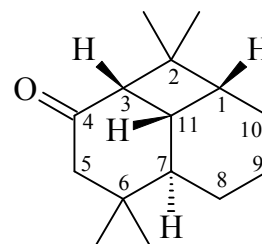
Reinigung und Isolierung: Präparative Gaschromatographie (Säule SE30).

Fraktion I: 100% A (**95**); 11 mg (11 %); farbloses Öl.

2,2,6,6-Tetramethyltricyclo[5.3.1.0^{3,11}]undecan-4-on (95**)**

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

2.46 (d, 1H, H-3, $J=7.9$ Hz); 2.10 (d, 1H, H-5a, $J=17.3$ Hz); 2.00 (ddd, 1H, H-1, $J=9.0, 9.0, 9.0$ Hz); 1.93 (d, 1H, H-5b, $J=17.3$ Hz); 1.83 (ddd, 1H, H-11, $J=7.9, 9.0, 13.0$ Hz); 1.60 (ddd, 1H, H-7, $J=13.0, 12.3, 5.6$ Hz); 1.52 (dddd, 1H, H-9a, $J=12.3, 7.2, 5.4, 2.2$ Hz); 1.37 (m, 1H, H-8a); 1.26 (ddd, 1H, H-10a, $J=12.9, 9.0, 3.5$ Hz); 1.17 (m, 1H, H-9b); 1.15 (s, 3H, Me-2a); 1.14 (s, 3H, Me-2b); 1.07 (dddd, 1H, H-10b, $J=12.9, 9.0, 7.2, 3.5$ Hz); 0.88 (dddd, 1H, 1H, H-8b, $J=14.5, 12.3, 9.5, 2.2$ Hz); 0.72 (s, 3H, Me-6a); 0.58 (s, 3H, Me-6b) ppm.



^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

212.32 (C-4); 57.08 (C-5); 53.79 (C-3); 43.21 (C-2); 42.08 (C-1); 41.22 (C-7); 34.45 (Me-11b); 34.06 (C-6); 31.28 (C-11); 28.82 (Me-6a); 22.84 (Me-11a); 22.07 (Me-6b); 20.59 (C-9); 20.20 (C-8); 17.97 (C-10) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/10a}=9.0$; $^3J_{1/10b}=9.0$; $^3J_{1/11}=9.0$; $^3J_{3/11}=7.9$; $^2J_{5a/5b}=17.3$; $^3J_{7/8a}=5.6$; $^3J_{7/8b}=12.3$; $^3J_{7/11}=13.0$; $^3J_{8a/8b}=14.5$; $^3J_{8a/9a}=5.4$; $^3J_{8b/9a}=2.2$; $^3J_{8b/9b}=9.5$; $^2J_{9a/9b}=12.3$; $^3J_{9a/10b}=3.5$; $^3J_{9b/10a}=3.5$; $^3J_{9b/10b}=7.2$; $^2J_{10a/10b}=12.5$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

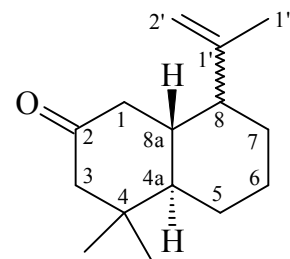
220 (M^+ , 30%); 122 (85%); 83 (100%).

Fraktion 2: 100% D (**96**); 7 mg (7 %); farbloses Öl.

4,4-Dimethyl-8-(1-methylethenyl)-decahydronaphthalen-2-on (**96**)

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6):

4.87 (s, 1H, H-2'(E)); 4.75 (s, 1H, H-2'(Z)); 2.29 (dd, 1H, H-1_{ax}, $J=13.2, 12.9$ Hz); 2.07 (ddd, 1H, H-1_{eq}, $J=13.3, 4.4, 2.5$ Hz); 2.02 (dd, 1H, H-3_{eq}, $J=12.6, 2.5$ Hz); 1.87 (d, 1H, H-3_{ax}, $J=12.6$ Hz); 1.69 (m, 2H, H-5a, H-4a); 1.59 (m, 1H, H-7a); 1.58 (s, 3H, Me-1''); 1.53 (m, 1H, H-8a); 1.51 (m, 1H, H-6a); 1.45 (m, 1H, H-5b); 1.37 (m, 1H, H-6b); 1.30 (m, 1H, H-5b); 1.23 (m, 1H, H-7b); 0.71 (s, 3H, Me-4a); 0.62 (s, 3H, Me-4b) ppm.



^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6):

208.73 (C-2); 195.81 (C-2'); 150.72 (C-1'); 56.86 (C-3); 46.16 (C-1); 44.93 (C-4a); 44.74 (C-8a); 40.93 (C-8); 38.02 (C-4); 30.45 (C-5); 29.60 (C-Me-4a); 26.56 (C-1''); 26.49 (C-6); 21.79 (C-7); 19.91 (C-Me-4b) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{1ax/1eq}=13.3$; $^3J_{1ax/8a}=12.9$; $^3J_{1eq/8a}=4.4$; $^4J_{1eq/3eq}=2.5$; $^2J_{3ax/3eq}=12.6$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

220 (M^+ , 60%); 82 (100%).

2.4.6. Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-4-(pent-4-enyl)-cyclohex-2-enon (20)

Ansatz: 244 mg (1 mmol) **20**; 10 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 5.5 h (Umsatz 76%).

GC-Produktverteilung: 2 Produkte im Verhältnis 20 (A) : 80 (B).

DC (PE:Et₂O 10:1): 2 Spots; R_F -Werte: 0.80; 0.52.

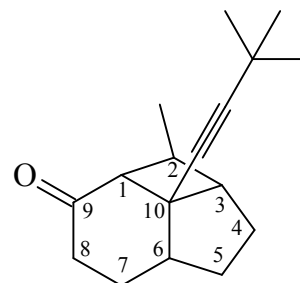
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens PE:Et₂O 10:1.

Fraktion 1: R_F -Wert 0.80; 100% A (**100**); 85.5 mg (35%); farbloses Öl.

2-Methyl-10-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-tricyclo[4.3.1.0^{3,10}]decan-9-on (100**)**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

2.55 (d, 1H, H-1, $J=7.6$ Hz); 2.48 (ddd, 1H, H-8a, $J=17.4, 13.0, 6.3$ Hz); 2.35 (dd, 1H, H-3, $J=6.0, 6.0$ Hz); 2.27 (m, 1H, H-6); 2.22 (m, 1H, H-8b); 2.13 (dddd, 1H, H-7a, $J=14.2, 13.0, 4.7, 4.7$ Hz); 1.93 (dddd, 1H, H-7b, $J=14.2, 6.3, 4.7, 2.9$ Hz); 1.83 (m, 4H, H-2, H-4a, H-5a, H-5b); 1.59 (m, 1H, H-4b); 1.20 (d, 3H, Me, $J=7.1$ Hz); 1.17 (s, 9H, t-Bu) ppm.



^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3):

212.61 (C-9); 90.77 ($\text{C}\equiv\text{C-tBu}$); 84.09 ($\text{C}\equiv\text{C-tBu}$); 55.68 (C-1); 53.44 (C-3); 42.75 (C-6); 41.91 (C-10); 34.70 (C-2); 33.74 (C-8); 31.40 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 30.67 (C-4); 28.91 (C-5); 27.34 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 23.78 (C-7); 21.83 (Me) ppm.

^1H -NMR (500 MHz, CD_3CN):

2.53 (ddd, 1H, H-8b, $J=17.4, 14.2, 6.3$ Hz); 2.38 (d, 1H, H-1, $J=7.9$ Hz); 2.28 (dd, 1H, H-3, $J=6.0, 6.0$ Hz); 2.23 (dddd, 1H, H-6, $J=11.4, 7.6, 4.7, 4.7$ Hz); 2.09 (m, 1H, H-8a); 2.05 (dddd, 1H, H-7a, $J=14.2, 13.0, 4.7, 4.7$ Hz); 1.98 (m, 1H, H-7b); 1.93 (m, 1H, H-5a); 1.90 (m, 1H, H-2); 1.86 (m, 1H, H-5b); 1.72 (dddd, 1H, H-4a, $J=12.6, 12.3, 6.9, 6.0$ Hz); 1.62 (dd, 1H, H-4b, $J=12.6, 6.3$ Hz); 1.17 (s, 9H, t-Bu); 1.12 (d, 3H, Me-10, $J=7.1$ Hz) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3CN):

210.65 (C-9); 90.15 ($\text{C}\equiv\text{C-tBu}$); 84.15 ($\text{C}\equiv\text{C-tBu}$); 55.51 (C-1); 53.27 (C-3); 42.60 (C-6); 41.52 (C-10); 33.72 (C-2); 32.96 (C-8); 30.30 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 29.95 (C-4); 28.25 (C-5); 26.73 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 23.41 (C-7); 20.79 (Me) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/2}=7.6$; $^3J_{2/3}=6.0$; $^3J_{2/\text{Me}}=7.1$; $^3J_{3/4a}=6.0$; $^2J_{4a/4b}=12.6$; $^3J_{4a/5a}=6.9$; $^3J_{4a/5b}=12.3$; $^3J_{4b/5a}=6.3$; $^3J_{5a/6}=7.6$; $^3J_{5b/6}=11.4$; $^3J_{6/7a}=4.7$; $^3J_{6/7b}=4.7$; $^2J_{7a/7b}=14.2$; $^3J_{7a/8a}=13.0$; $^3J_{7a/8b}=4.7$; $^3J_{7b/8a}=6.3$; $^3J_{7b/8b}=2.9$; $^2J_{8a/8b}=17.4$ Hz.

Fraktion 2: R_F -Wert 0.52; 100% B(**99**); 70 mg (28%); gelbliches Öl⁵⁷.

2.4.7. Bestrahlung von 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-4-(5-methylhex-4-enyl)-cyclohex-2-enon (**21**)

Ansatz: 100 mg (0.37 mmol) **21**; 3.7 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 15 h (Umsatz 83%).

GC-Produktverteilung: 1 Produkt (A).

DC (PE:Et₂O 1:1): 1 Spot; R_F-Wert: 0.42.

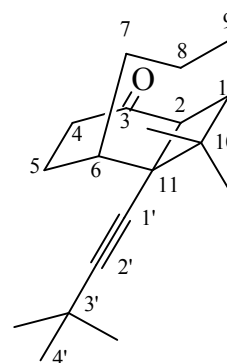
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens PE:Et₂O 1:1.

Fraktion I: R_F-Wert 0.42; 100% A (**101**); 20 mg (20 %); gelblicher Feststoff; Schmelzpunkt 73-77 °C.

10,10- Dimethyl-11-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-tricyclo[4.3.2.0^{2,11}]undecan-3-on (101**)**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

2.87 (d, 1H, H-2; J=7.5 Hz); 2.60 (ddd, 1H, H-6, J=6.0, 6.0, 1.3 Hz); 2.47 (ddd, 1H, H-4a, J=18.0, 12.0, 6.3 Hz); 2.32 (m, 1H, H-4b); 2.22 (m, 1H, H-5a); 1.96 (m, 1H, H-5b); 1.86 (m, 5H, H-7a, H-8, H-9); 1.77 (dd, 1H, H-1, J=7.5, 6.0 Hz); 1.55 (m, 1H, H-7b); 1.19 (s, 3H, Me-3a); 1.17 (s, 9H, t-Bu); 1.16 (s, 3H, Me-3b) ppm.



¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

211.64 (C-3); 93.09 (C-2'); 78.09 (C-1'); 50.27 (C-1); 48.72 (C-2); 47.18 (C-6); 36.48 (C(CH₃)₃); 36.06 (C-11); 33.92 (C-4); 31.47 (C-7); 31.39 (C(CH₃)₃); 29.97 (C-10); 28.82 (2C, C-8, C-9); 26.92 (Me-3b); 26.01 (Me-3a); 23.37 (C-5) ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{1/2}=7.5; ²J_{4a/4b}=18.0 Hz.

2.4.8. Intermolekulare Reaktionen (AAV)

Eine Lösung des jeweiligen Cyclohexenons in Benzol (~ 0.1 M) wird 10 Minuten im Argonstrom entgast, mit dem angegebenen Überschuß der Alkenkomponente versetzt und anschließend für die Dauer die angegebene Zeit mit Licht einer mittleren Wellenlänge von 350 nm bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wird gaschromatographisch verfolgt, bis kein weiterer Umsatz mehr beobachtet wird. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohproduktgemisch wie angegeben aufgearbeitet.

Die Produktanalyse nach GCMS bezieht sich auf Produktpeaks (Flächenprozent) mit der selben Masse wie die Summe der Molmassen der Edukte (1:1 Addukte). Die Produktverteilung im Roh- ^1H -NMR-Spektrum ergibt sich - wo sinnvoll möglich - aus der Integration geeigneter Methyl-Signale.

2.4.9. Bestrahlung von Cyclohex-2-enon (31) in Gegenwart von Acrylonitril (36)

Ansatz: 95 mg (1 mmol) **31**; 1.06 g (10 mmol) **36**; 10 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 120 min (Umsatz 97 %).

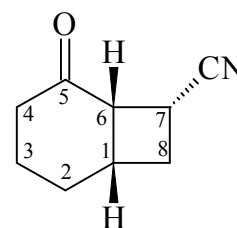
GC-Produktverteilung: 5 Peaks im Verhältnis 8 (A+B, n.i.) : 44 (C) : 7 (D, n.i.) : 9 (E, n.i.) : 32 (F).

DC (Et₂O:PE:Toluol:EE 17:1:1:1): 2 Spots; R_F-Werte: 0.46; 0.32

Reinigung und Isolierung: Säulenchromatographie; Eluens Et₂O:PE:Toluol:EE 17:1:1:1.

Fraktion 1: R_F-Wert 0.46; 100% C (**103**); 50 mg (34 %); gelbliches Öl.

1 α ,6 α -5-Oxobicyclo[4.2.0]octan-7-endo-carbonitril (103)



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

2.96 (m, 1H, H-7); 2.57 (m, 2H, H-1, H-6); 2.00 (m, 1H, H-4a); 1.70 (m, 1H, H-8a); 1.69 (m, 1H, H-4b); 1.44 (m, 1H, H-8b); 1.22 (m, 2H, H-3); 1.10 (m, 1H, H-2a); 0.75 (m, 1H, H-2b) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

208.54 (C-5); 121.73 (CN); 48.21 (C-6); 40.27 (C-4); 35.59 (C-1); 29.22 (C-8); 26.14 (C-2); 25.44 (C-7); 23.20 (C-3) ppm.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO D₆):

3.52 (dddd, 1H, H-7, J=9.1, 6.6, 6.3, 1.0 Hz); 3.20 (dd, 1H, H-6, J=8.6, 6.6 Hz); 3.01 (m, 1H, H-1); 2.32 (m, 3H, H-4, H-8a); 2.10 (ddd, 1H, H-8b, J=11.1, 9.1, 6.5 Hz); 1.80 (m, 3H, H-2a, H-3); 1.46 (m, 1H, H-2b) ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{1/6}=8.6; ⁴J_{1/7}=1.0; ³J_{1/8b}=6.5; ³J_{6/7}=6.6; ³J_{7/8a}=6.3; ³J_{7/8b}=9.1; ²J_{8a/8b}=11.1 Hz.

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

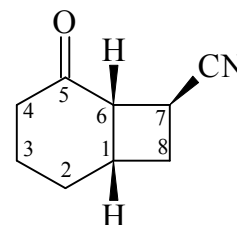
149 (M⁺, 28%); 55 (100%).

Fraktion 2: R_F-Wert 0.32; 100% F (**102**); 25 mg (17 %); gelbliches Öl.

1 α ,6 α -5-Oxobicyclo[4.2.0]octan-7-*exo*-carbonitril (102**)**

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

2.75 (m, 1H, H-7); 2.59 (m, 1H, H-6); 2.27 (m, 1H, H-4_{ax}); 2.21 (m, 1H, H-1); 1.81 (m, 1H, H-4_{eq}); 1.78 (m, 1H, H-8a); 1.67 (m, 1H, H-8b); 1.49 (m, 1H, H-3a); 1.31 (m, 1H, H-3b); 1.16 (m, 1H, H-2a); 1.05 (m, 1H, H-2b) ppm.



¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

207.99 (C-5); 119.90 (CN); 45.80 (C-6); 40.70 (C-4); 33.65 (C-1); 29.21 (C-8); 26.35 (C-2); 23.20 (C-7); 20.36 (C-3) ppm.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO D₆):

3.57 (ddd, 1H, H-7, J=9.4, 9.2, 9.2 Hz); 3.16 (ddd, 1H, H-6, J=9.4, 9.1, 2.5 Hz); 2.94 (m, 1H, H-1); 2.37 (dddd, 1H, H-8a, J=11.3, 9.2, 8.8, 2.5 Hz); 2.30 (m, 2H, H-4); 2.05 (ddd, 1H, H-8b, J=11.3, 9.2, 8.5 Hz); 1.87 (m, 2H, H-3); 1.72 (m, 1H, H-2a); 1.47 (m, 1H, H-2b) ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{1/6}=9.1; ³J_{1/8a}=8.8; ³J_{1/8b}=8.5; ³J_{6/7}=9.4; ⁴J_{6/8a}=2.5; ³J_{7/8a}=9.2; ³J_{7/8b}=9.2; ²J_{8a/8b}=11.3 Hz.

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

149 (M⁺, 25%); 55 (100%).

2.4.10. Bestrahlung von Cyclohex-2-enon (31) in Gegenwart von *tert*-Butylacrylonitril (38)

Ansatz: 63 mg (0.66 mmol) **31**; 1.43 g (13.1 mmol) **38**; 6.5 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 165 min (Umsatz 78%).

GC-Produktverteilung: 3 Produkte im Verhältnis 21 (A):69 (B):10 (C; n.i.).

DC (Et₂O): 2 Spots; R_F-Werte: 0.91; 0.81.

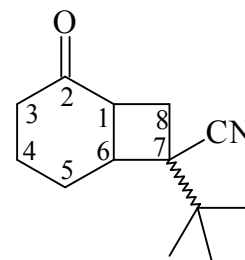
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens: Et₂O.

Fraktion I: R_F-Wert 0.91; A (**105**) : B(**104**) 57:43; 8 mg; gelbliches Öl.

7-*tert*-Butyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (**105**)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

2.32 (dd, 1H, H-8a, J=12.9, 6.6 Hz); 2.27 (m, 1H, H-6); 2.17 (m, 1H, H-3a); 1.97 (m, 1H, H-8b); 1.85 (m, 1H, H-3b), 1.83 (m, 1H, H-4a); 1.75 (m, 1H, H-1); 1.34 (m, 2H, H-5); 1.30 (m, 1H, H-4b); 0.69 (s, 9H, t-Bu) ppm.



¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

204.42 (C-2); 121.65 (CN); 49.66 (C-1); 40.06 (C-3); 38.72 (C-6); 33.43 (C(CH₃)₃); 30.91 (C-5); 29.92 (C-8); 28.13 (C-7); 27.81 (C-4); 25.74 (3C, C(CH₃)₃) ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{1/8a}=6.6; ²J_{8a/8b}=12.9 Hz.

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

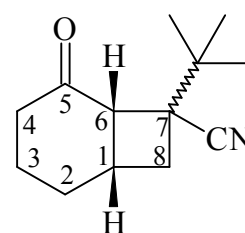
205 (M⁺, 10%); 190 (17%); 149 (25%); 120 (20%); 96 (65%); 68 (100%); 57 (55%); 41 (50%).

Fraktion 2: R_F-Wert 0.81; 100% B (**104**); 37 mg (27%); gelbliches Öl..

1α,6α-7-tert-Butyl-5-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (104)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

2.55 (d, 1H, H-6, J=9.1 Hz); 2.47 (ddd, 1H, H-4a, J=18.0, 7.9, 5.0 Hz); 1.95 (ddd, 1H, H-4b, J=18.0, 7.9, 5.0 Hz); 1.82 (m, 2H, H-1, H-8a); 1.68 (m, 1H, H-3a); 1.64 (dd, 1H, H-8b, J=12.3, 4.4 Hz); 1.27 (m, 2H, H-2); 1.17 (m, 1H, H-3b); 0.84 (s, 9H, t-Bu) ppm.



¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

207.54 (C-5); 122.44 (CN); 46.63 (C-6); 40.37 (C-4); 33.44 (C-8); 29.93 (C-7); 28.89 (C-1); 28.14 (C(CH₃)₃); 27.82 (C-2); 24.65 (C(CH₃)₃); 20.20 (C-3) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/6}=9.1$; $^3J_{1/8a}=4.4$; $^3J_{3a/4a}=7.9$; $^3J_{3a/4b}=5.0$; $^3J_{3b/4a}=5.0$; $^3J_{3b/4b}=7.9$; $^2J_{4a/4b}=18.0$; $^2J_{8a/8b}=12.3$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

205 (M^+ , 7%); 149 (60%); 120 (80%); 68 (70%); 57(100%).

2.4.11. Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (14) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (32)

Ansatz: 100 mg (0.8 mmol) **14**; 1.9 ml (16 mmol) **32**; 8 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 6 h (Umsatz 95 %).

GC-Produktverteilung: 2 Produkte im Verhältnis 75 (A) : 25 (B).

DC (PE:Et₂O 4:1): 1 Spot; R_F -Wert 0.67.

Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2 mm); Eluens PE:Et₂O 4:1.

Ergibt 43.26 mg (26%) Produkt-Mischung.

Trennung der Produkte durch Präparative Gaschromatographie (Säule 2,6-Me-3-Pe-b-CD).

Fraktion 1: R_F -Wert 0.67; 100% A (**57**); gelbliches Öl.

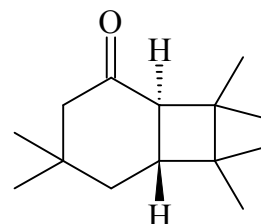
1 α ,6 β -4,4,7,7,8,8-Hexamethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (**57**)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

2.36 (d, 1H, H-1, $J=13.3$ Hz); 2.25 (ddd, 1H, H-6, $J=13.3, 12.0, 3.8$ Hz);

2.13 (d, 1H, H-3_{ax}, $J=13.6$ Hz); 1.87 (dd, 1H, H-3_{eq}, $J=13.6, 1.0$ Hz);

1.47 (dd, 1H, H-5_{ax}, $J=12.3, 12.0$ Hz); 1.41 (ddd, 1H, H-5_{eq}, $J=12.3, 3.8,$



E. Experimenteller Teil

1.0 Hz); 1.21 (s, 3H, Me-8a); 1.07 (s, 3H, Me-4a); 1.02 (s, 3H, Me-4b); 1.01 (s, 3H, Me-7a); 0.91 (s, 3H, Me-8b); 0.90 (s, 3H, Me-7b) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

208.13 (C-2); 56.26 (C-1); 55.65 (C-3); 47.63 (C-6); 42.88 (C-8); 42.35 (C-7); 40.06 (C-4); 39.32 (C-5); 32.66 (Me-4a); 28.24 (Me-4b); 23.58 (Me-8b); 22.93 (Me-7b); 19.29 (Me-8a); 18.28 (Me-7a) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/6}=13.2$; $^2J_{3\text{ax}/3\text{eq}}=13.6$; $^4J_{3\text{eq}/5\text{eq}}=1.0$; $^2J_{5\text{ax}/5\text{eq}}=12.3$; $^3J_{5\text{ax}/6}=12.0$; $^3J_{5\text{eq}/6}=3.8$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

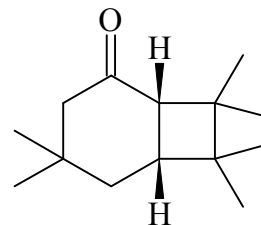
208 (M^+ , 2.5%); 193 (M^+ , 2.5%); 110 (100%).

Fraktion 2: R_F -Wert 0.67; 100% B (**58**); gelbliches Öl.

1 α ,6 α -4,4,7,7,8,8-Hexamethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (**58**)

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3):

2.70 (d, 1H, H-1, $J=8.9$ Hz); 2.18 (ddd, 1H, H-6, $J=12.6, 8.9, 8.5$ Hz); 2.16 (dd, 1H, H-3_{eq}, $J=17.7, 2.8$ Hz); 1.97 (d, 1H, H-3_{ax}, $J=17.7$ Hz); 1.68 (dd, 1H, H-5_{ax}, $J=13.2, 12.6$ Hz); 1.58 (ddd, 1H, H-5_{eq}, $J=13.2, 8.5, 2.8$ Hz); 1.14 (s, 3H, Me-7a); 1.04 (s, 3H, Me-8a); 1.03 (s, 3H, Me-8b); 1.02 (s, 3H, Me-4a); 0.92 (s, 3H, Me-7b); 0.82 (s, 3H, Me-4b) ppm.

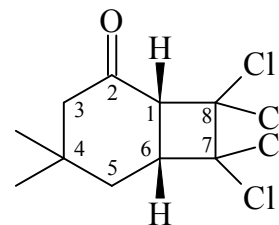


^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3):

214.39 (C-2); 54.88 (C-3); 49.19 (C-1); 43.61 (C-8); 39.42 (C-6); 38.60 (C-7); 36.75 (C-5); 32.71 (C-4); 31.49 (Me-8b); 27.68 (Me-7a); 26.04 (Me-8a); 25.76 (Me-4b); 23.21 (Me-4a); 18.71 (Me-7b) ppm.

Kopplungskonstanten: $^3J_{1/6}=8.9$; $^2J_{3ax/3eq}=17.7$; $^4J_{3eq/5eq}=2.8$; $^2J_{5ax/5eq}=13.2$; $^3J_{5ax/6}=12.6$; $^3J_{5eq/6}=8.5$ Hz.**GC-MS (70 eV) m/z :**208 (M^+ , 5%); 110 (100%).**2.4.12. Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (14) in Gegenwart von Tetrachlorethen (33)****Ansatz:** 14.7 mg (0.12 mmol) **14**; 390 mg (2.35 mmol) **33**; 1.2 ml Benzol.**Bestrahlungszeit:** 24 h (Umsatz 74 %).**GC-Produktverteilung:** 1 Produkt.**DC (PE:Et₂O 4:1):** 1 Spot; R_F -Wert 0.64.**Reinigung und Isolierung:** Präparative DC (Kieselgel 2 mm); Euens PE:Et₂O 4:1.*Fraktion I:* R_F -Wert 0.64; 100% A (**59**); 18.1 mg (52%); gelblicher Feststoff; Schmelzpunkt 54-59 °C.***1*α,6α-7,7,8,8-Tetrachlor-4,4-dimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (**59**)****¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):**

3.77 (d, 1H, H-1, $J=9.8$ Hz); 3.44 (ddd, 1H, H-6, $J=12.3, 9.8, 8.6$ Hz);
2.37 (d, 1H, H-3_{ax}, $J=18.6$ Hz); 2.27 (d, 1H, H-3_{eq}, $J=18.6$ Hz); 2.03
(dd, 1H, H-5_{ax}, $J=13.9, 12.3$ Hz); 1.53 (dd, 1H, H-5_{eq}, $J=13.9, 8.6$ Hz);
1.10 (s, 3H, Me-4a); 0.87 (s, 3H, Me-4b) ppm.



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

3.38 (d, 1H, H-1, J=9.8 Hz); 2.82 (ddd, 1H, H-6, J=12.3, 9.4, 8.6 Hz); 1.93 (d, 1H, H-3_{ax}, J=18.6 Hz); 1.89 (dd, 1H, H-3_{eq}, J=18.6, 1.9 Hz); 1.64 (dd, 1H, H-5_{ax}, J=13.9, 12.3 Hz); 1.19 (ddd, 1H, H-5_{eq}, J=13.9, 8.6, 1.9 Hz); 0.52 (s, 3H, Me-4a); 0.22 (ds, 3H, Me-4b) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

201.06 (C-2); 92.77 (C-7); 90.20 (C-8); 54.41 (C-1); 52.96 (C-3); 50.05 (C-6); 36.18 (C-5); 32.03 (C-4); 30.52 (Me-4a); 25.44 (Me-4b) ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{1/6}=9.8; ²J_{3ax/3eq}=18.6; ⁴J_{3eq/5eq}=1.9; ²J_{5ax/5eq}=13.9; ³J_{5ax/6}=12.3; ³J_{5eq/6}=8.6 Hz.

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

290 (M⁺, 1%); 217 (66%); 150 (100%).

2.4.13. Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (14) in Gegenwart von Acrylonitril (36)

Ansatz: 109.5 mg (0.88 mmol) **14**; 469 mg (8.80 mmol) **36**; 9 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 240 min (Umsatz 98%).

GC-Produktverteilung: 3 Peaks im Verhältnis 11 (A) : 17 (B) : 72 (C+D)².

DC (C₆H₆:EE 5:1): 2 Spots; R_F-Werte: 0.52; 0.38.

Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens C₆H₆:EE 5:1.

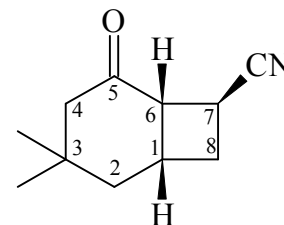
² Ergibt sich aus dem NMR-Rohspektrum.

Fraktion 1: R_F -Wert 0.52; B (n.i.) + C (**106**) + D (**107**) 15:60:25; 29.9 mg; gelbliches Öl.

1 α ,6 α -3,3-Dimethyl-5-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-exo-carbonitril (106)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):

3.36 (dddd, 1H, H-7, $J=8.5, 8.5, 8.5, 0.9$ Hz); 3.25 (dd, 1H, H-6, $J=8.5, 8.5$ Hz); 3.02 (dddddd, 1H, H-1, $J=10.1, 8.5, 8.2, 7.5, 4.5, 0.9$ Hz); 2.58 (ddd, 1H, H-8a, $J=11.7, 8.5, 8.2$ Hz); 2.25 (d, 1H, H-4_{eq}, $J=16.2$ Hz); 2.21 (d, 1H, H-4_{ax}, $J=16.2$ Hz); 2.10 (ddd, 1H, H-8b, $J=11.7, 8.5, 4.5$ Hz); 1.82 (dd, 1H, H-2_{eq}, $J=14.5, 7.5$ Hz); 1.43 (dd, 1H, H-2_{ax}, $J=14.5, 10.1$ Hz); 1.06 (s, 3H, Me-3a); 0.94 (s, 3H, Me-3b) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):

207.92 (C-5); 121.94 (CN); 54.53 (C-4); 47.32 (C-6); 43.08 (C-2); 30.21 (C-3); 32.64 (C-1); 32.07 (Me-3a); 31.25 (C-8); 28.19 (Me-3b); 23.89 (C-7) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/2ax}=10.1$; $^3J_{1/2eq}=7.5$; $^3J_{1/6}=8.5$; $^3J_{1/8a}=8.2$; $^3J_{1/8b}=4.5$; $^4J_{1/7}=0.9$; $^2J_{2ax/2eq}=14.5$; $^2J_{4ax/4eq}=16.2$; $^3J_{6/7}=8.5$; $^3J_{7/8a}=8.5$; $^3J_{7/8b}=8.5$; $^2J_{8a/8b}=11.7$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

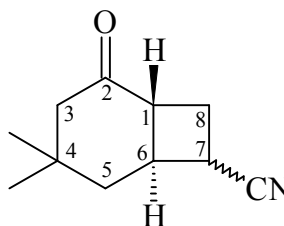
177 (M^+ , 13%); 162 (8%); 135 (6%); 121 (16%); 93 (15%); 83 (100%); 68 (25%); 56 (34%).

Fraktion 2: R_F -Wert 0.38; 13.6 mg (A (**108**) + D (**107**) 28:72); gelbliches Öl.

1 α ,6 β -4,4-Dimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (108)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):

3.00 (m, 1H; H-1); 2.81 (m, 1H, H-7); 2.75 (m, 1H, H-8a); 2.60 (m,



E. Experimenteller Teil

1H, H-6); 2.37 (ddd, 1H, H-8b, $J=10.7, 6.6, 6.6$ Hz); 2.24 (d, 1H, H-3_{ax}, $J=15.1$ Hz); 2.00 (dd, 1H, H-3_{eq}, $J=15.1, 1.0$ Hz); 1.78 (ddd, 1H, H-5_{eq}, $J=12.3, 3.2, 1.0$ Hz); 1.64 (dd, 1H, H-5_{ax}, $J=12.3, 12.0$ Hz); 1.14 (s, 3H, Me-4a); 1.06 (s, 3H, Me-4b) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃):

211.32 (C-2); 120.13 (CN); 54.92 (C-3); 49.25 (C-1); 43.75 (C-5); 41.03 (C-6); 34.32 (C-4); 32.33 (Me-4a); 30.42 (C-8); 28.64 (Me-4b); 27.68 (C-7) ppm.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

2.55 (ddd, 1H, H-1, $J=12.6, 11.5, 6.6$ Hz); 2.10 (dddd, 1H, H-6, $J=12.6, 12.0, 11.5, 3.2$ Hz); 2.01 (m, 1H, H-7); 1.65 (m, 1H, H-8a); 1.63 (d, 1H, H-3_{ax}, $J=15.1$ Hz); 1.55 (ddd, 1H, H-8b, $J=10.7, 6.6, 6.6$ Hz); 1.53 (dd, 1H, H-3_{eq}, $J=15.1, 1.0$ Hz); 1.14 (s, 3H, Me-4a); 1.06 (s, 3H, Me-4b); 1.01 (ddd, 1H, H-5_{eq}, $J=12.3, 3.2, 1.0$ Hz); 0.71 (dd, 1H, H-5_{ax}, $J=12.3, 12.0$ Hz) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/6}=11.5$; $^3J_{1/8b}=6.6$; $^2J_{3ax/3eq}=15.1$; $^4J_{3eq/5eq}=1.0$; $^2J_{5ax/5eq}=12.3$; $^3J_{5ax/6}=12.0$; $^3J_{5eq/6}=3.2$; $^3J_{6/7}=12.6$; $^3J_{7/8b}=6.6$; $^2J_{8a/8b}=10.7$ Hz.

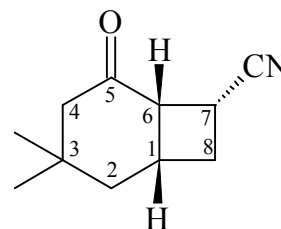
GC-MS (70 eV) *m/z*:

177 (M⁺, 9%); 162 (12%); 120 (19%); 107 (12); 93 (55); 83 (40%); 68 (44%); 55 (100%).

1 α ,6 α -3,3-Dimethyl-5-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-*endo*-carbonitril (107)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

3.43 (dddd, 1H, H-7, $J=9.8, 8.8, 3.5, 1.6$ Hz); 3.24 (dd, 1H, H-6, $J=9.8, 9.1$ Hz); 2.82 (dddddd, 1H, H-1, $J=11.3, 9.1, 8.8, 7.8, 3.1, 1.6$ Hz); 2.73 (ddd, 1H, H-8a, $J=12.0, 8.8, 8.8$ Hz); 2.46 (d, 1H, H-4_{ax}, $J=17.1$ Hz); 2.31 (d, 1H, H-4_{eq}, $J=17.1$ Hz); 2.03 (ddd, 1H, H-8b, $J=12.0, 3.5, 3.1$ Hz); 1.92 (ddd, 1H, H-2_{eq}, $J=12.5, 7.8, 2.0$ Hz); 1.85 (dd, 1H, H-2_{ax}, $J=12.5, 11.3$ Hz); 1.11 (s, 3H, Me-3a); 0.89 (s, 3H, Me-3b) ppm.



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

2.50 (dd, 1H, H-6, J=9.8, 9.1 Hz); 2.42 (dddd, 1H, H-7, J=9.8, 8.8, 3.5, 1.6 Hz); 2.35 (d, 1H, H-4_{ax}, J=17.1 Hz); 2.07 (dd, 1H, H-4_{eq}, J=17.1, 2.0 Hz); 1.84 (dddddd, 1H, H-1, J=11.3, 9.8, 9.1, 8.8, 3.1, 1.6 Hz); 1.62 (ddd, 1H, H-8a, J=8.8, 8.8, 12.0 Hz); 1.45 (dd, 1H, H-2_{ax}, J=12.5, 11.3 Hz); 1.27 (ddd, 1H, H-8b, J=12.0, 3.5, 3.1 Hz); 1.20 (ddd, 1H, H-2_{eq}, J=12.5, 7.8, 2.0 Hz); 0.66 (s, 3H, Me-3a); 0.58 (s, 3H, Me-3b) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

208.13 (C-5); 123.23 (CN); 53.84 (C-4); 43.36 (C-6); 41.42 (C-2); 31.70 (2C, Me); 30.21 (C-3); 29.66 (C-8); 25.75 (C-1); 24.15 (C-7) ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{1/2ax}=11.3; ³J_{1/2eq}=7.8; ³J_{1/6}=9.1; ⁴J_{1/7}=1.6; ³J_{1/8a}=8.8; ³J_{1/8b}=3.1; ²J_{2ax/2eq}=12.5; ⁴J_{2eq/4eq}=2.0; ²J_{4ax/4eq}=17.1; ³J_{6/7}=9.8; ³J_{7/8a}=8.8; ³J_{7/8b}=3.5; ²J_{8a/8b}=12.0 Hz.

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

177 (M⁺, 17%); 162 (6%); 121 (13%); 83 (100%); 53 (8%).

2.4.14. Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (14) in Gegenwart von Methacrylonitril (37)

Ansatz: 100 mg (0.8 mmol) **14**; 537 mg (8 mmol) **37**; 8 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 90 min (Umsatz 96%).

GC-Produktverteilung: 3 Produkte im Verhältnis 75 (A):9 (B):16 (C, n.i.).

DC (PE:Et₂O 1:1): 2 Spots; R_F-Werte: 0.53; 0.40.

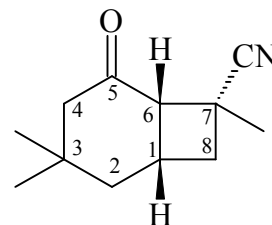
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2 mm); Eluens PE:Et₂O 1:1.

Fraktion 1: R_F -Wert 0.53; 100% A (**109**); 30.1 mg (19.6%); gelbliches Öl.

1 α ,6 α -3,3,7-Trimethyl-5-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-endo-carbonitril (109)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

2.48 (d, 1H, H-4_{ax}, $J=17.4$ Hz); 2.28 (d, 1H, H-6, $J=8.5$ Hz); 2.10 (dd, 1H, H-4_{eq}, $J=17.4, 2.8$ Hz); 1.88 (dddd, 1H, H-1, $J=11.3, 8.5, 8.5, 8.0, 2.5$ Hz); 1.68 (dd, 1H, H-8a, $J=12.3, 2.5$ Hz); 1.63 (dd, 1H, H-2_{ax}, $J=13.6, 11.3$ Hz); 1.50 (dd, 1H, H-8b, $J=12.3, 8.5$ Hz); 1.29 (ddd, 1H, H-2_{eq}, $J=13.6, 8.0, 2.8$ Hz); 1.04 (s, 3H, Me-7); 0.70 (s, 3H, Me-3a); 0.46 (s, 3H, Me-3b) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

207.84 (C-5); 123.69 (CN); 53.44 (C-4); 52.83 (C-6); 41.07 (C-2); 37.53 (C-8); 34.67 (C-7); 32.97 (C-3); 28.12 (Me-3a); 27.77 (C-1); 26.58 (Me-7); 25.46 (Me-3b) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/2ax}=11.3$; $^3J_{1/2eq}=8.0$; $^3J_{1/6}=8.5$; $^3J_{1/8a}=2.5$; $^3J_{1/8b}=8.5$; $^2J_{2ax/2eq}=13.6$; $^4J_{2eq/4eq}=2.8$; $^2J_{4ax/4eq}=17.4$; $^2J_{8a/8b}=12.3$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

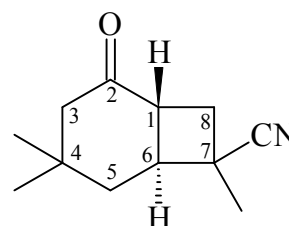
191 (M^+ , 42%); 176 (13%); 134 (5%); 109 (13%); 94 (22%); 84 (97%); 83 (100%); 68 (27%); 56 (24%).

Fraktion 2: R_F -Wert 0.40; 100% B (**110**); 15.2 mg (9.8 %); gelbliches Öl.

1 α ,6 β -4,4,7-Trimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (110)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

2.40 (m, 2H, H-6, H-8a); 1.90 (ddd, 1H, H-1, $J=12.6, 11.0, 6.3$ Hz);



1.71 (d, 1H, H-3a, $J=13.6$ Hz); 1.56 (d, 1H, H-3b, $J=13.6$ Hz); 1.27 (dd, 1H, H-8b, $J=10.7, 6.3$ Hz); 0.84 (s, 3H, Me-7); 0.80 (m, 2H, H-5); 0.61 (s, 3H, Me-4a); 0.59 (s, 3H, Me-4b) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6):

202.05 (C-2); 123.12 (CN); 54.17 (C-3); 49.52 (C-6); 47.59 (C-1); 38.77 (C-5); 34.67 (C-8); 33.12 (C-7); 32.12 (Me-4a); 31.75 (C-4); 27.49 (Me-4b); 15.26 (Me-7) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/6}=12.6$; $^3J_{1/8a}=11.0$; $^3J_{1/8b}=6.3$; $^2J_{3a/3b}=13.6$; $^2J_{8a/8b}=10.7$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

191 (M^+ , 9%); 176 (5%); 148 (6%); 134 (10%); 124 (20%); 109 (29%); 94 (26%); 84 (28%); 83 (22%); 68 (100%); 55 (37%).

2.4.15. Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-enon (14) in Gegenwart von *tert*-Butylacrylonitril (38)

Ansatz: 100 mg (0.8 mmol) **14**; 1.76 g (16.1 mmol) **38**; 8 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 135 min (Umsatz 96%).

GC-Produktverteilung: 2 Produkte im Verhältnis 29 (A): 71 (B).

DC (PE:Et₂O 6:1): 2 Spots; R_F -Werte: 0.27; 0.12.

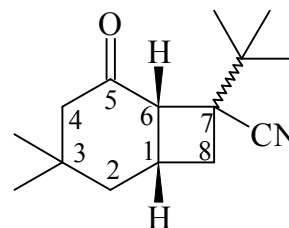
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens: PE:Et₂O 6:1.

Fraktion 1: R_F -Wert 0.27; 100% B (111); 60 mg (32.2%); farbloses Öl.

1 α ,6 α -7-*tert*-Butyl-3,3-dimethyl-5-oxobicyclo[4.2.0]octan-*endo*-7-carbonitril (111)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):

3.08 (d, 1H, H-6, $J=8.5$ Hz); 2.60 (dddd, 1H, H-1, $J=10.3, 9.2, 9.1, 8.5, 1.8$ Hz); 2.55 (d, 1H, H-4_{ax}, $J=16.7$ Hz); 2.53 (dd, 1H, H-8a, $J=12.3, 9.1$ Hz); 2.31 (d, 1H, H-4_{eq}, $J=16.7$ Hz); 1.99 (dd, 1H; H-8b, $J=12.3, 1.8$ Hz); 1.93 (m, 2H, H-2_{ax}, H-2_{eq}); 1.09 (s, 3H, Me-3a); 1.05 (s, 9H, *t*-Bu); 0.85 (s, 3H, Me-3b) ppm.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

2.70 (d, 1H, H-6, $J=8.5$ Hz); 2.57 (d, 1H, H-4_{ax}, $J=16.7$ Hz); 2.16 (dd, 1H, H-4_{eq}, $J=16.7, 2.8$ Hz); 1.90 (m, 2H, H-1, H-8a); 1.75 (dd, 1H, H-2_{ax}, $J=13.5, 11.3$ Hz); 1.53 (dd, 1H, H-8b, $J=12.3, 1.8$ Hz); 1.37 (ddd, 1H, H-2_{eq}, $J=13.5, 7.2, 2.8$ Hz); 0.84 (s, 9H, *t*-Bu); 0.73 (s, 3H, Me-3a); 0.68 (s, 3H, Me-3b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6):

208.10 (C-5); 123.36 (CN); 53.90 (C-4); 45.40 (C-6); 41.70 (C-2); 33.50 (C-3); 33.14 (C-8); 31.55 (Me-3a); 29.56 (C-7); 27.86 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 27.07 (C-1); 25.83 (Me-3b); 24.89 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/2\text{ax}}=11.3$; $^3J_{1/2\text{eq}}=7.2$; $^3J_{1/6}=8.5$; $^3J_{1/8\text{a}}=9.1$; $^3J_{1/8\text{b}}=1.8$; $^2J_{2\text{ax}/2\text{eq}}=13.5$; $^4J_{2\text{eq}/4\text{eq}}=2.8$; $^2J_{4\text{ax}/4\text{eq}}=16.7$; $^2J_{8\text{a}/8\text{b}}=12.3$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

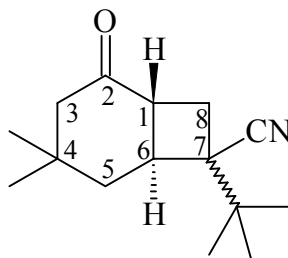
233 (M^+ , 10%); 177 (42%); 121 (100%).

Fraktion 2: R_F -Wert 0.12; 100% A (**112**); 20 mg (10.7 %); farbloses Öl.

1 α ,6 β -7-tert-Butyl-4,4-dimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (112)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):

2.94 (ddd, 1H, H-1, $J=12.3, 12.3, 6.0$ Hz); 2.37 (ddd, 1H, H-6, $J=12.6, 12.3, 3.1$ Hz); 2.30 (m, 1H, H-8a); 2.28 (m, 1H, H-3_{ax}); 2.12 (dd, 1H, H-8b, $J=10.7, 6.0$ Hz); 2.01 (m, 1H, H-3_{eq}); 1.91 (m, 1H, H-5_{ax}); 1.58 (dd, 1H, H-5_{eq}, $J=12.3, 3.1$ Hz); 1.16 (s, 3H, Me-4a); 1.06 (s, 3H, Me-4b); 1.01 (s, 9H, t-Bu) ppm.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

2.60 (m, 1H, H-1); 2.09 (ddd, 1H, H-6, $J=12.6, 12.3, 3.1$ Hz); 2.05 (dd, 1H, H-8a, $J=12.3, 10.7$ Hz); 1.77 (m, 3H, H-3_{ax}, H-3_{eq}, H-8b); 1.63 (dd, 1H, H-5_{ax}, $J=12.6, 12.3$ Hz); 1.15 (dd, 1H, H-5_{eq}, $J=12.3, 3.1$ Hz); 0.84 (s, 9H, t-Bu); 0.72 (s, 3H, Me-4a); 0.68 (s, 3H, Me-4b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6):

203.14 (C-2); 121.00 (CN); 54.38 (C-3); 47.07 (C-1); 46.40 (C-6); 42.21 (C-5); 35.17 (C-7); 33.60 (C-4); 31.88 (Me-4a); 29.56 (C-8); 27.86 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 25.83 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 24.75 (Me-4b) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/6}=12.3$; $^3J_{1/8a}=12.3$; $^3J_{1/8b}=6.0$; $^2J_{5ax/5eq}=12.3$; $^3J_{5ax/6}=12.6$; $^3J_{5eq/6}=3.1$; $^2J_{8a/8b}=10.7$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

233 (M^+ , 22%); 218 (70%); 177 (50 %); 124 (46%); 109 (44%); 68 (100%).

2.4.16. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (32)

Ansatz: 10.6 mg (0.08 mmol) **15**; 129.6 mg (1.54 mmol) **32**; 0.8 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 51 h (Umsatz 0%).

Anhand der GC-Verfolgung und des ¹H-NMRs konnte keine Produktbildung beobachtet werden.

2.4.17. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von Tetrachlorethen (33)

Ansatz: 30.5 mg (0.22 mmol) **15**; 730.0 mg (4.40 mmol) **33**; 2.2 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 47 h (Umsatz 0%).

Anhand der GC-Verfolgung und des ¹H-NMRs konnte keine Produktbildung beobachtet werden.

2.4.18. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (34)

Ansatz: 138 mg (1.0 mmol) **15**; 1.32 g (20 mmol) **34**; 10 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 480 min (Umsatz 67 %).

GC-Produktverteilung: 3 Produkte im Verhältnis 19 (A (**42**)) : 22 (B) : 59 (C).

DC (CH₂Cl₂:PE 9:1): 1 Spot; R_F-Wert: 0.60.

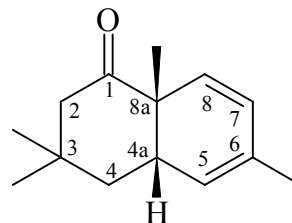
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens CH₂Cl₂:PE 9:1.

Fraktion 1: R_F-Wert 0.60; B (41) : C (40) 1:2; 82 mg; gelbliches Öl.

3,3,6,8a-Tetramethyl-3,4,4a,8a-tetrahydro-2H-naphthalen-1-on (41)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

5.61 (dd, 1H, H-8, J=9.7, 1.2 Hz); 5.26 (d, 1H, H-7, J=9.7 Hz); 5.25 (d, 1H, H-5, J=6.0 Hz); 2.20 (d, 1H, H-2_{ax}, J=12.9 Hz); 2.15 (dddd, 1H, H-4a, J=13.0, 6.0, 4.4, 1.2 Hz); 2.07 (dd, 1H, H-2_{eq}, J=12.9, 2.5 Hz); 1.59 (s, 3H, Me-6); 1.41 (dd, 1H, H-4_{ax}, J=13.2, 13.0 Hz); 1.27 (s, 3H, Me-8a); 1.18 (ddd, H-4_{eq}, J=13.2, 4.4, 2.5 Hz); 0.70 (s, 3H, Me-3a); 0.67 (s, 3H, Me-3b) ppm.



¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

211.74 (C-1); 134.18 (C-6); 126.92 (C-5); 125.60 (C-7); 124.83 (C-8); 52.74 (C-2); 49.04 (C-8a); 41.15 (C-4); 40.38 (C-4a); 32.15 (C-3); 31.66 (Me-3b); 24.84 (Me-3a); 21.26 (Me-6); 19.42 (Me-8a).

Kopplungskonstanen:

²J_{2ax/2eq}=12.9; ⁴J_{2eq/4eq}=2.5; ²J_{4ax/4eq}=13.2; ³J_{4ax/4a}=13.0; ³J_{4eq/4a}=4.4; ³J_{4a/5}=6.0; ⁴J_{4a/8}=1.2; ³J_{7/8}=9.7 Hz.

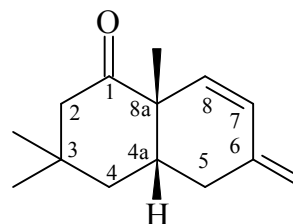
GC-MS (70 eV) *m/z*:

204 (M⁺, 42 %); 120 (100 %).

3,3,8a-Trimethyl-6-methylen-3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2H-naphthalen-1-on (40)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

5.98 (d, 1H, H-8, J=10.2 Hz); 5.15 (d, 1H, H-7, J=10.2 Hz); 4.86 (s,



E. Experimenteller Teil

1H, =CH₂); 4.82 (s, 1H, =CH₂); 2.46 (dd, 1H, H5_{ax}, J=15.2, 5.0 Hz); 2.17 (d, 1H, H-2_{ax}, J=13.5 Hz); 1.96 (dd, 1H, H-2_{eq}=13.5, 2.7 Hz); 1.85 (dd, 1H, H-5_{eq}, J=15.2, 2.5 Hz); 1.75 (dddd, 1H, H-4a, J=12.7, 5.0, 4.5, 2.5 Hz); 1.55 (dd, 1H, H-4_{ax}, J=13.2, 12.7 Hz); 1.26 (s, 3H, Me-8a); 0.93 (ddd, 1H, H-4_{eq}, J=13.2, 4.5, 2.7 Hz); 0.69 (s, 3H, Me-3a); 0.68 (s, 3H, Me-3b) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

211.62 (C-1); 140.11 (C-6); 131.45 (C-7); 129.22 (C-8); 115.66 (=CH₂); 51.95 (C-2); 49.65 (C-8a); 41.03 (C-4); 37.92 (C-4a); 34.01 (C-3); 32.84 (C-5); 31.70 (Me-3b); 25.47 (Me-3a); 22.67 (Me-8a) ppm.

Kopplungskonstanten:

²J_{2ax/2eq}=13.5; ⁴J_{2eq/4eq}=2.7; ²J_{4ax/4eq}=13.2; ³J_{4ax/4a}=12.7; ³J_{4eq/4a}=4.5; ³J_{4a/5ax}=5.0; ³J_{4a/5eq}=2.5; ²J_{5ax/5eq}=15.2; ³J_{7/8}=10.2 Hz.

GC-MS (70 eV) m/z:

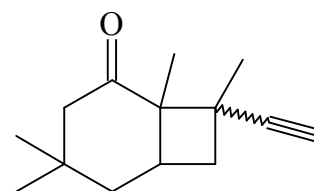
204 (M⁺, 50%); 91 (100%).

Aus dem Rohgemisch:

8-Ethynyl-1,4,4,8-tetramethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (42)

GC-MS (70 eV) m/z:

204 (M⁺, 2%); 189 (18%); 138 (17%); 95 (9%); 82 (100%); 54 (11%); 41 (18%).



2.4.19. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von 2-tert-Butylbut-1-en-3-in (35)

Ansatz: 100 mg (0.72 mmol) **15**; 1.56 g (14.47 mmol) **35**; 7 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 8 h (Umsatz 50 %).

GC-Produktverteilung: 4 Produkte im Verhältnis 4 (A, n.i.) : 76 (B) : 17 (C, n.i.) : 3 (D, n.i.).

DC (CH₂Cl₂ 15:1): 1 Spot; R_F-Wert: 0.64.

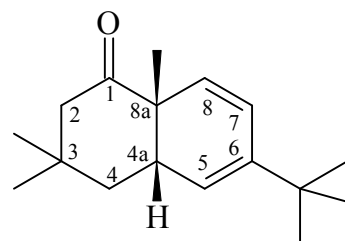
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens CH₂Cl₂:PE 15:1.

Fraktion 1: R_F-Wert 0.64; 100% A; 71 mg (40%); farbloses Öl.

6-tert-Butyl-3,3,8a-trimethyl-3,4,4a,8a-tetrahydro-2H-naphthalen-1-on (45)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

6.12 (dd, 1H, H-8, J=9.8, 1.5 Hz); 5.60 (d, 1H, H-5, J=6.0 Hz); 5.37 (d, 1H, H-7, J=9.8 Hz); 2.40 (d, 1H, H-2_{ax}, J=13.2 Hz); 2.37 (m, 1H, H-4a); 2.09 (dd, 1H, H-2_{eq}, J=13.2, 2.6 Hz); 1.45 (m, 2H, H-4); 1.05 (s, 9H, t-Bu); 1.03 (s, 3H, Me-8a); 0.98 (s, 3H, Me-3a); 0.85 (s, 3H, Me-3b) ppm.



¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

214.68 (C-1); 141.68 (C-6); 128.34 (C-8); 123.79 (C-7); 120.26 (C-5); 52.71 (C-2); 48.86 (C-8a); 40.79 (C-4); 40.09 (C-4a); 33.65 (C(CH₃)₃); 32.59 (C-3); 31.78 (Me-3a); 28.77 (3C, C(CH₃)₃); 25.19 (Me-3b); 18.62 (Me-8a) ppm.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

5.95 (dd, 1H, H-8, J=9.8, 1.5 Hz); 5.33 (d, 1H, H-5, J=6.0 Hz); 5.31 (d, 1H, H-7, J=9.8 Hz); 2.24 (d, 1H, H-2_{ax}, J=13.2 Hz); 2.18 (dddd, 1H, H-4a, J=13.0, 6.0, 4.4, 1.5 Hz); 2.10 (dd, 1H, H-2_{eq}, J=13.2, 2.6 Hz); 1.38 (dd, 1H, H-4_{ax}, J=13.2, 13.0 Hz); 1.26 (s, 3H, Me-8a); 1.17 (ddd, 1H, H-4_{eq}, J=13.2, 4.4, 2.6 Hz); 1.00 (s, 9H, t-Bu); 0.72 (s, 3H, Me-3a); 0.71 (s, 3H, Me-3b) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

211.93 (C-1); 141.79 (C-6); 129.20 (C-8); 123.81 (C-7); 120.68 (C-5); 52.73 (C-2); 48.92 (C-8a); 41.01 (C-4); 40.20 (C-4a); 33.65 (C(CH₃)₃); 32.31 (C-3); 31.69 (M3-3b); 28.86 (3C, C(CH₃)₃); 24.92 (Me-3a); 19.24 (Me-8a) ppm.

Kopplungskonstanten:

²J_{2ax/2eq}=13.2; ⁴J_{2eq/4eq}=2.6; ²J_{4ax/4eq}=13.2; ³J_{4ax/4a}=13.0; ³J_{4eq/4a}=4.4; ³J_{4a/5}=6.0; ⁵J_{4a/8}=1.5; 3J_{7/8}=9.8 Hz.

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

246 (M⁺, 38%); 231 (27%); 189 (25%); 161 (100%).

2.4.20. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von 2-tert-Butylbut-1-en-3-in (35) und von Essigsäure

Ansatz: 100 mg (0.72 mmol) **15**; 1.56 g (14.47 mmol) **35**; 87 mg (1.44 mmol) Essigsäure; 7 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 8 h (Umsatz 60%).

GC-Produktverteilung: 5 Produkte im Verhältnis 27 (A (**45**)) : 7 (B, n.i.) : 8 (C, n.i.) : 35 (D) : 23 (E).

DC (PE:Et₂O 10:1): 2 Spots; R_F-Werte: 0.22, 0.10.

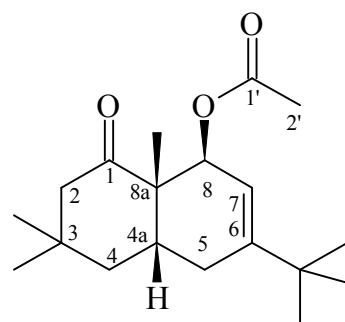
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens PE:Et₂O 10:1.

Fraktion 1: R_F-Wert 0.22; 100% E (**173**); 38 mg (17 %); gelbliches Öl.

8-Acetyl-6-*tert*-butyl-3,3,8a-trimethyl-3,4,4a,5,8,8a-hexahydro-2*H*-naphthalen-1-on
(**173**)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

6.18 (dd, 1H, H-8_{ax}, J=1.7, 1.7 Hz); 5.34 (dd, 1H, H-7, J=1.7, 1.7 Hz); 3.10 (d, 1H, H-2_{ax}, J=14.1 Hz); 2.19 (dd, 1H, H-2_{eq}, J=14.1, 2.2 Hz); 2.07 (dddd, 1H, H-5_{ax}, J=18.0, 5.5, 1.7, 1.7 Hz); 1.85 (m, 1H, H-4a); 1.65 (ddd, 1H, H-4_{ax}, J=13.6, 13.6, 2.5 Hz); 1.63 (s, 3H, H-2'); 1.45 (d, 1H, H-5_{eq}, J=18.0 Hz); 1.29 (s, 3H, Me-8a); 0.95 (s, 9H, *t*-Bu); 0.86 (ddd, 1H, H-4_{eq}, J=13.6, 3.5, 2.2 Hz); 0.75 (s, 6H, Me-3) ppm.



¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

212.58 (C-1); 169.55 (C-1'); 148.33 (C-6); 116.19 (C-7); 71.82 (C-8); 54.73 (C-8a); 50.72 (C-2); 41.49 (C-4); 40.12 (C-4a); 31.99 (Me-3a); 30.20 (C-3); 28.82 (C(CH₃)₃); 27.86 (C(CH₃)₃); 27.44 (C-5); 26.40 (Me-3b); 20.39 (C-2'); 15.12 (Me-8a) ppm.

Kopplungskonstanten:

²J_{2ax/2eq}=14.1; ⁴J_{2eq/4eq}=2.2; ²J_{4ax/4eq}=13.6; ³J_{4ax/4a}=13.6; ³J_{4eq/4a}=3.5; ³J_{4a/5ax}=5.5; ²J_{5ax/5eq}=18.0; ⁴J_{5ax/7}=1.7; ⁵J_{5ax/8}=1.7; ³J_{7/8}=1.7 Hz.

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

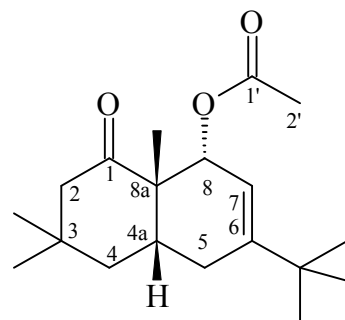
306 (M⁺, 1%); 264 (21%); 263 (100%); 207 (11%); 189 (10%); 139 (67%); 126 (18%); 91 (16%); 57 (80%); 43 (95%).

Fraktion 2: R_F -Wert 0.10; 100% D (**173**); 24 mg (10 %); gelbliches Öl.

8-Acetyl-6-*tert*-butyl-3,3,8a-trimethyl-3,4,4a,5,8,8a-hexahydro-2H-naphthalen-1-on
(**173**)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

5.74 (dd, 1H, H-7, $J=4.4, 2.2$ Hz); 5.30 (dd, 1H, H-8_{eq}, $J=4.4, 2.2$ Hz); 2.46 (d, 1H, H-2_{ax}, $J=15.5$ Hz); 2.34 (dd, 1H, H-2_{eq}, $J=15.5, 2.2$ Hz); 2.07 (dd, 1H, H-4_{ax}, $J=13.4, 13.4$ Hz); 2.00 (dddd, 1H, H-5_{ax}, $J=17.6, 6.7, 2.2, 2.2$ Hz); 1.85 (m, 1H, H-4a_{ax}); 1.68 (d, 1H, H-5_{eq}, $J=17.6$ Hz); 1.51 (s, 3H, Me-2'); 1.15 (s, 3H, Me-8a_{ax}); 0.96 (ddd, 1H, H-4_{eq}, $J=13.4, 3.5, 2.2$ Hz); 0.92 (s, 9H, *t*-Bu); 0.90 (s, 3H, Me-3a); 0.84 (s, 3H, Me-3b) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6):

211.25 (C-1); 169.12 (C-1'); 151.13 (C-6); 114.73 (C-7); 72.08 (C-8); 54.98 (C-2); 48.88 (C-8a); 41.84 (C-4); 35.32 (C-4a); 32.92 (C-3); 32.66 (Me-3a); 28.84 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 28.37 (Me-3b); 28.11 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 27.69 (C-5); 21.89 (Me-8a); 21.13 (C-2') ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{2\text{ax}/2\text{eq}}=15.5$; $^4J_{2\text{eq}/4\text{eq}}=2.2$; $^2J_{4\text{ax}/4\text{eq}}=13.4$; $^3J_{4\text{ax}/4\text{a}}=13.4$; $^3J_{4\text{eq}/4\text{a}}=3.5$; $^3J_{4\text{a}/5\text{ax}}=6.7$; $^2J_{5\text{ax}/5\text{eq}}=17.6$; $^5J_{5\text{ax}/8}=2.2$; $^4J_{5\text{ax}/7}=2.2$; $^3J_{7/8}=4.4$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

306 (M^+ ; 1%); 264 (21%); 263 (100%); 207 (12%); 189 (10%); 139 (57%); 126 (19%); 111 (16%); 91 (16%); 57 (84%); 43 (82%).

2.4.21. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von Acrylonitril (36)

Ansatz: 108 mg (0.8 mmol) **15**; 800 mg (14.5 mmol) **36**; 7.8 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 120 min (Umsatz 92.5 %).

GC-Produktverteilung: 4 Produkte im Verhältnis 20 (A) : 17 (B) : 13 (C; n.i.) : 53 (D).

NMR-Produktverteilung: 4 Produkte 3.0 (D, KK); 1.3 (A, KS); 1.0 (C, KS); 0.7 (B, KK).

DC (PE:Et₂O 3:2): 2 Spots; R_F-Werte: 0.35; 0.53.

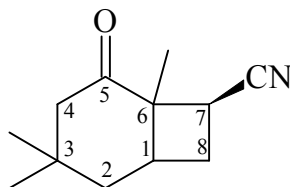
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens PE:Et₂O 3:2.

Fraktion 1: R_F-Wert 0.35; 100% D (**113**); 27 mg (19%); gelbliches Öl.

1 α ,6 α -3,3,6-Trimethyl-5-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-*exo*-carbonitril (113**)**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

3.32 (dd, 1H, H-7, J=8.2, 7.2 Hz); 2.47 (m, 2H, H-1, H-8a); 2.25 (dd, 1H, H-4_{eq}, J=15.5, 2.2 Hz); 2.15 (d, 1H, H-4_{ax}, J=15.5 Hz); 1.96 (ddd, 1H, H-8b, J=11.4, 8.2, 2.3 Hz); 1.78 (ddd, 1H, H-2_{eq}, J=14.5, 7.3, 2.2 Hz); 1.44 (s, 3H, Me-6); 1.39 (dd, 1H, H-2_{ax}, J=14.5, 9.1 Hz); 0.99 (s, 3H, Me-3a); 0.86 (s, 3H, Me-3b) ppm.



¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃):

211.23 (C-5); 118.12 (CN); 50.06 (C-4); 46.66 (C-6); 39.92 (C-2); 38.16 (C-1); 32.33 (C-3); 29.63 (Me-3a); 27.31 (Me-3b); 27.02 (C-8); 26.75 (C-7); 19.28 (Me-6) ppm.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

2.72 (ddd, 1H, H-7, J=8.2, 7.2, 0.9 Hz); 1.90 (m, 1H, H-8a); 1.89 (dd, 1H, H-4_{eq}, J=15.5, 2.2 Hz); 1.74 (d, 1H, H-4_{ax}, J=15.5 Hz); 1.70 (m, 1H, H-1); 1.28 (s, 3H, Me-6); 1.19 (ddd, 1H, H-8b, J=11.4, 8.2, 2.3 Hz); 1.07 (ddd, 1H, H-2_{eq}, J=14.5, 7.3, 2.2 Hz); 0.67 (m, 1H, H-2_{ax}); 0.62 (s, 3H, Me-3a); 0.42 (s, 3H, Me-3b) ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{1/2ax}=9.1; ³J_{1/2eq}=7.3; ⁴J_{1/7}=0.9; ³J_{1/8b}=2.3; ²J_{2ax/2eq}=14.5; ⁴J_{2eq/4eq}=2.2; ²J_{4ax/4eq}=15.5; ³J_{7/8a}=7.2; ³J_{7/8b}=8.2; ²J_{8a/8b}=11.4 Hz.

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

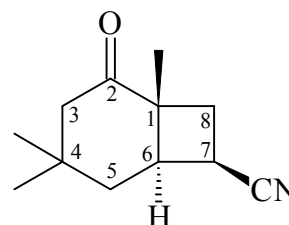
191 (M⁺, 4%); 176 (10%); 147 (60%); 138 (18%); 132 (24%); 107 (66%); 83 (76%); 69 (58%); 41 (100%).

Fraktion 2: R_F-Wert 0.53; 100% A (**115**); 19 mg (14%); gelbliches Öl.

1α,6β-1,4,4-Trimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-exo-carbonitril (115**)**

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

2.30 (dd, 1H, H-8a, J=12.2, 9.8 Hz); 2.27 (ddd, 1H, H-6, J=8.0, 6.5, 4.6 Hz); 2.02 (ddd, 1H, H-7, J=9.8, 6.5, 6.3 Hz); 1.82 (d, 1H, H-3_{ax}, J=14.8 Hz); 1.65 (m, 2H, H-3_{eq}, H-8b); 1.06 (s, 3H, Me-1); 1.05 (dd, 1H, H-5_{eq}, J=14.4, 4.6 Hz); 0.72 (dd, 1H, H-5_{ax}, J=14.5, 8.0 Hz); 0.69 (s, 3H, Me-4a); 0.53 (s, 3H, Me-4b) ppm.



¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

210.19 (C-2); 121.07 (CN); 51.24 (C-3); 47.35 (C-6); 44.82 (C-1); 39.13 (C-5); 33.88 (C-8); 31.27 (Me-4b); 30.96 (C-4); 27.52 (Me-4a); 24.11 (C-7); 23.51 (Me-1) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{3ax/3eq}=14.8$; $^2J_{5ax/5eq}=14.5$; $^3J_{5ax/6}=8.0$; $^3J_{5eq/6}=4.6$; $^3J_{6/7}=6.5$; $^3J_{7/8a}=9.8$; $^3J_{7/8b}=6.3$; $^2J_{8a/8b}=12.2$ Hz.

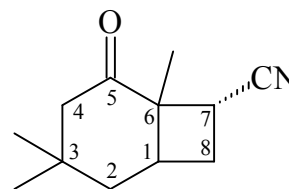
GC-MS (70 eV) m/z :

191 (M^+ , 12%); 138 (14%); 94 (22%); 83 (100%); 69 (14%); 41 (42%).

Aus dem Rohgemisch charakterisiert B (114):

1 α ,6 α -3,3,6-Trimethyl-5-oxobicyclo[4.2.0]octane-7-endo-carbonitril (114) **1H -NMR (500 MHz, C_6D_6):**

2.45 (d, 1H, H-4_{ax}, $J=17.3$ Hz); 2.15 (d, 1H, H-4_{eq}, $J=17.3$ Hz); 2.05 (m, 1H, H-7); 1.85 (ddd, 1H, H-8a, $J=12.0, 9.1, 8.9$ Hz); 1.65 (m, 1H, H-1); 1.53 (dd, 1H, H-2_{ax}, $J=14.2, 8.5$ Hz); 1.32 (m, 2H, H-2_{eq}, H-8b); 0.94 (s, 3H, Me-6); 0.88 (s, 3H, Me-3a); 0.43 (s, 3H, Me-3b) ppm.

 **^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6):**

209.82 (C-5); 119.74 (CN); 54.16 (C-4); 52.11 (C-6); 42.97 (C-2); 39.28 (C-1); 33.96 (C-3); 31.21 (Me-6); 31.07 (C-7); 28.52 (Me-3b); 28.09 (C-8); 20.54 (Me-3a) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/2ax}=8.5$; $^3J_{1/8a}=8.9$; $^2J_{2ax/2eq}=14.2$; $^2J_{4ax/4eq}=17.3$; $^3J_{7/8a}=9.1$; $^2J_{8a/8b}=12.0$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z : 191 (M^+ , 4%); 41 (100%).

2.4.22. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15) in Gegenwart von Methacrylonitril (37)

Ansatz: 138 mg (1 mmol) **15**; 1.34 g (20 mmol) **37**; 10 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 8 h (Umsatz 90 %).

GC-Produktverteilung: 2 Produkte im Verhältnis 73 (A): 27 (B).

DC (PE:EE 1:4): 2 Spots; R_F -Werte: 0.46; 0.25.

Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens PE:EE 1:4.

Fraktion I: R_F -Wert 0.46; 100% A (**116**); 81.2 mg (39%); farbloses Öl.

1 α ,6 α -3,3,6,7-Tetramethyl-5-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-endo-carbonitril (116)

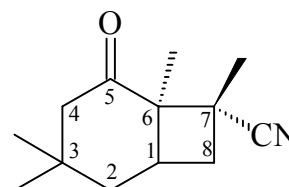
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

2.64 (d, 1H, H-4_{ax}, $J=17.6$ Hz); 2.18 (dd, 1H, H-4_{eq}, $J=17.6, 2.8$ Hz);

1.81 (dd, 1H, H-2_{ax}, $J=13.6, 11.9$ Hz); 1.63 (m, 2H, H-1, H-8a); 1.55

(dd, 1H, H-8b, $J=11.4, 8.2$ Hz); 1.35 (ddd, 1H, H-2_{eq}, $J=13.6, 7.6, 2.8$

Hz); 0.92 (s, 3H, Me-6); 0.89 (s, 3H, Me-7); 0.71 (s, 3H, Me-3a); 0.48 (s, 3H, Me-3b) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6):

210.55 (C-5); 124.90 (CN); 53.30 (C-4); 49.66 (C-6); 41.55 (C-2); 36.45 (C-1); 36.13 (C-7);

35.50 (C-8); 32.27 (C-3); 30.92 (Me-3a); 25.90 (Me-3b); 20.12 (Me-7); 19.44 (Me-6) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{4ax/4eq}=17.6$; $^4J_{4eq/2eq}=2.8$; $^2J_{2ax/2eq}=13.6$; $^3J_{2ax/1}=11.9$; $^3J_{2eq/1}=7.6$; $^3J_{1/8b}=8.2$; $^2J_{8a/8b}=11.4$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

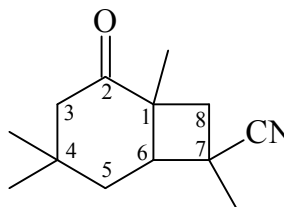
205 (M^+ , 15%); 82 (100%).

Fraktion 2: R_F -Wert 0.25; 100% B (**117**); 27 mg (13%); farbloses Öl.

1 α ,6 α -1,4,4,7-Tetramethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (117**)**

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

2.42 (ddd, 1H, H-6, $J=11.2, 8.4, 2.8$ Hz); 2.04 (dd, 1H, H-8_{eq}, $J=12.6, 2.8$ Hz); 1.93 (dd, 1H, H-3_{eq}, $J=17.0, 1.9$ Hz); 1.78 (d, 1H, H-8_{ax}, $J=12.6$ Hz); 1.72 (d, 1H, H-3_{ax}, $J=17.0$ Hz); 1.50 (s, 3H, Me-7); 0.85 (m, 2H, H-5); 0.74 (s, 3H, Me-4a); 0.62 (s, 3H, Me-4b); 0.49 (s, 3H, Me-1) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6):

214.87 (C-2); 124.19 (CN); 53.80 (C-1); 51.34 (C-3); 47.26 (C-6); 42.64 (C-7); 41.67 (C-8); 35.63 (C-5); 32.20 (Me-4b); 29.13 (C-4); 26.69 (Me-1); 24.45 (Me-4a); 20.41 (Me-7) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{3ax/3eq}=17.0$; $^4J_{3eq/5eq}=1.9$; $^3J_{5ax/6}=11.2$; $^3J_{5eq/6}=8.4$; $^4J_{6/8ax}=2.8$; $^2J_{8ax/8eq}=12.6$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

205 (M^+ , 5%); 121 (40%); 41 (100%).

2.4.23. Bestrahlung von 2,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon (15**) in Gegenwart von *tert*-Butylacrylonitril (**38**)**

Ansatz: 138 mg (1 mmol) **15**; 2.18 g (20 mmol) **38**; 10 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 24 h (Umsatz 82 %).

GC-Produktverteilung: 2 Produkte im Verhältnis 24 (A) : 76 (B).

DC (PE:Et₂O 1:2): 1 Spot; R_F -Wert: 0.76.

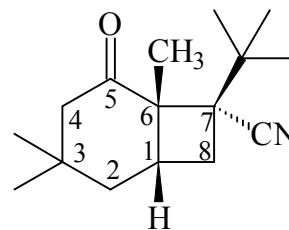
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens PE:Et₂O 1:2.

Fraktion 1: R_F-Wert 0.76; 100% B (**118**); 97 mg (40%); farbloses Öl.

1α,6α-7-tert-Butyl-3,6,6-trimethyl-5-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-endo-carbonitril (118)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

2.58 (d, 1H, H-4_{ax}, J=18.3 Hz); 2.55 (dd, 1H, H-8a, J=12.1, 9.1 Hz); 2.23 (dd, 1H, H-4_{eq}, J=18.3, 2.8 Hz); 2.21 (dddd, 1H, H-1, J=11.8, 9.1, 7.9, 2.2 Hz); 2.05 (dd, 1H, H-2_{ax}, J=13.4, 11.8 Hz); 1.87 (dd, 1H, H-8b, J=12.1, 2.2 Hz); 1.79 (ddd, 1H, H-2_{eq}, J=13.4, 7.9, 2.8 Hz); 1.37 (s, 3H, Me-6); 1.05 (s, 9H, t-Bu); 1.00 (s, 3H, Me-3a); 0.81 (s, 3H, Me-3b) ppm.



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

2.81 (d, 1H, H-4_{ax}, J=18.3 Hz); 2.21 (dd, 1H, H-4_{eq}, J=18.3, 2.8 Hz); 2.05 (dd, 1H, H-2_{ax}, J=13.4, 11.8 Hz); 2.03 (dd, 1H, H-8a, J=12.1, 9.1 Hz); 1.67 (dddd, 1H, H-1, J=11.8, 9.1, 7.9, 2.2 Hz); 1.52 (dd, 1H, H-8b, J=12.1, 2.2 Hz); 1.41 (ddd, 1H, H-2_{eq}, J=13.4, 7.9, 2.8 Hz); 1.13 (s, 3H, Me-6); 0.95 (s, 9H, t-Bu); 0.76 (s, 3H, Me-3a); 0.52 (s, 3H, Me-3b) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

210.84 (C-5); 125.29 (CN); 53.14 (C-4); 49.52 (C-6); 41.40 (C-2); 36.34 (C-7); 36.23 (C-1); 33.14 (C-3); 31.26 (Me-3a); 30.80 (C-8); 26.87 (3C, C(CH₃)₃); 26.23 (Me-3b); 24.90 (C(CH₃)₃); 22.56 (Me-6) ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{1/2ax}=11.8; ³J_{1/2eq}=7.9; ³J_{1/8a}=9.1; ³J_{1/8b}=2.2; ²J_{2ax/2eq}=13.4; ⁴J_{2eq/4eq}=2.8; ²J_{4ax/4eq}=18.3; ²J_{8a/8b}=12.1 Hz.

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

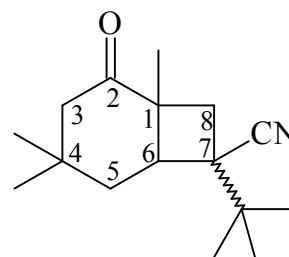
247 (M⁺, 0.1%), 41 (100%).

Aus dem Rohgemisch:

***1* α ,6 β -7-tert-Butyl-1,4,4-trimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-carbonitril (119)**

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

247 (M^+ , 0.7%); 41 (100%).



2.4.24. Bestrahlung von 2-Benzyl-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (26) in Gegenwart von Dimethylbut-2-en (32)

Ansatz: 17.4 mg (0.08 mmol) **26**; 129.6 mg (1.54 mmol) **32**; 0.77 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 94 h (Umsatz 0%).

Anhand der GC-Verfolgung und des ^1H -NMRs konnte keine Produktbildung beobachtet werden.

2.4.25. Bestrahlung von 2-Benzyl-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (26) in Gegenwart von Tetrachlorethen (33)

Ansatz: 26.8 mg (0.13 mmol) **26**; 415 mg (2.5 mmol) **33**; 1.25 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 51 h (Umsatz 18%).

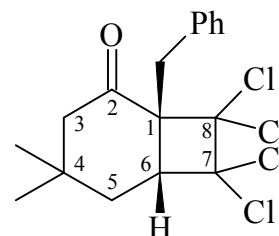
NMR-Produktverteilung: 2 Produkte im Verhältnis 67 (A (**61**)):33 (B (**62**)).

Aus dem Rohgemisch:

1 α ,6 α -1-Benzyl-7,7,8,8-tetrachlor-3,3-dimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (61)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

7.40-6.90 (m, 5H, Ph); 4.00 (d, 1H, H-1'a, $J=13.2$ Hz); 3.39 (d, 1H, H-1'b, $J=13.2$ Hz); 3.20 (dd, 1H, H-6, $J=12.3, 8.6$ Hz); 1.93 (d, 1H, H-3_{ax}, $J=19.0$ Hz); 1.82 (dd, 1H, H-3_{eq}, $J=19.0, 2.5$ Hz); 1.74 (dd, 1H, H-5_{ax}, $J=12.9, 12.3$ Hz); 1.28 (ddd, 1H, H-5_{eq}, $J=12.9, 9.8, 2.5$ Hz); 0.45 (s, 3H, Me-4a); -0.53 (s, 3H, Me-4b) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6):

52.71 (C-3); 51.32 (C-6); 42.83 (C-1'); 38.36 (C-5); 32.62 (Me-4a); 24.39 (Me-4b) ppm.

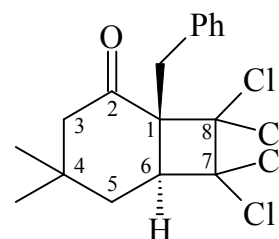
Kopplungskonstanen:

$^2J_{3\text{ax}/3\text{eq}}=19.0$; $^4J_{3\text{eq}/5\text{eq}}=2.5$; $^2J_{5\text{ax}/5\text{eq}}=12.9$; $^3J_{5\text{ax}/6}=12.3$; $^3J_{5\text{eq}/6}=8.6$; $^2J_{1'\text{a}/1'\text{b}}=13.2$ Hz.

1 α ,6 β -1-Benzyl-7,7,8,8-tetrachlor-3,3-dimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (62)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

7.40-6.90 (m, 5H, Ph); 3.42 (d, 1H, H-1'a, $J=14.2$ Hz); 2.90 (d, 1H, H-1'b, $J=14.2$ Hz); 1.88 (d, 1H, H-3_{ax}, $J=13.5$ Hz); 1.68 (dd, 1H, H-3_{eq}, $J=13.5, 2.6$ Hz); 1.12 (ddd, 1H, H-5_{eq}, $J=15.1, 4.7, 2.6$ Hz); 0.52 (s, 3H, Me-4a); 0.47 (s, 3H, Me-4b) ppm.



Kopplungskonstanten:

$^2J_{3\text{ax}/3\text{eq}}=13.5$; $^4J_{3\text{eq}/5\text{eq}}=2.6$; $^2J_{5\text{ax}/5\text{eq}}=15.1$; $^3J_{5\text{eq}/6}=4.7$; $^2J_{1'\text{a}/1'\text{b}}=14.2$ Hz.

2.4.26. Bestrahlung von 2-Benzyl-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (26) in Gegenwart von Acrylonitril (36)

Ansatz: 58.6 mg (0.27 mmol) **26**; 285 mg (5.4 mmol) **36**; 2.7 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 210 min (Umsatz 84 %).

GC-Produktverteilung: 4 Peaks im Verhältnis 45 (A) : 30 (B) : 11 (C, n.i.) : 14 (D).

DC (PE:Toluol:EE 6:1:1): 2 Spots; R_F -Werte: 0.36; 0.30.

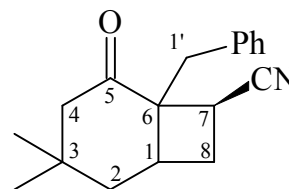
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens PE:Toluol:EE 6:1:1.

Fraktion I: R_F -Wert 0.36; A(**122**) : B(**120**) : C (n.i.) : D (**121**) 33:38:12:17; 17.6 mg; farbloses Öl.

1 α ,6 α -6-Benzyl-3,3-dimethyl-5-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-exo-carbonitril (120)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

7.30-7.10 (m, 5H, Arom.); 3.55 (d, 1H, H-1'a, $J=13.4$ Hz); 3.42 (dd, 1H, H-7, $J=9.0, 8.3$ Hz); 3.05 (d, 1H, H-1'b, $J=13.4$ Hz); 2.88 (dddd, 1H, H-1, $J=8.3, 8.3, 8.2, 4.5$ Hz); 2.57 (ddd, 1H, H-8a, $J=11.6, 8.3, 8.3$ Hz); 2.09 (ddd, 1H, H-8b, $J=11.6, 9.0, 4.5$ Hz); 2.06 (d, 1H, H-4_{eq}, $J=16.1$ Hz); 1.82 (d, 1H, H-4_{ax}, $J=16.1$ Hz); 1.70 (m, 1H, H-2_{eq}); 1.40 (dd, 1H, H-2_{ax}, $J=14.3, 8.2$ Hz); 0.92 (s, 3H, Me-3a); 0.30 (s, 3H, Me-3b) ppm.



¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃):

212.79 (C-5); 136.31 (Arom-q); 130.62 (2C, Arom.); 128.97 (2C, Arom.); 127.58 (Arom.-p); 119.55 (CN); 52.76 (C-4); 52.68 (C-6); 40.77 (C-2); 40.34 (C-1'); 36.30 (C-1); 34.51 (C-3); 31.02 (Me-3a); 28.73 (Me-3b); 28.04 (C-7); 27.99 (C-8) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/2ax}=8.3$; $^3J_{1/2eq}=8.2$; $^3J_{1/8a}=8.3$; $^3J_{1/8b}=4.5$; $^2J_{2ax/2eq}=14.3$; $^2J_{4ax/4eq}=16.1$; $^3J_{7/8a}=8.3$; $^3J_{7/8b}=9.0$;
 $^2J_{8a/8b}=11.6$; $^2J_{1'a/1'b}=13.4$ Hz.

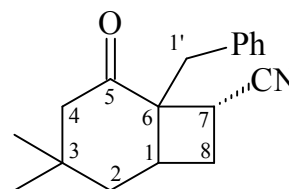
GC-MS (70 eV) *m/z*:

267 (M^+ , 18%); 214 (18%); 210 (13%); 158 (40%); 138 (50%); 91 (100%); 65 (21%); 41 (27%).

1 α ,6 α -6-Benzyl-3,3-dimethyl-5-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-*endo*-carbonitril (121)

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$):

7.30-7.10 (m, 5H, Arom.); 3.35 (d, 1H, H-1'a, $J=13.1$ Hz); 3.00 (ddd, 1H, H-7, $J=9.1, 5.0, 1.3$ Hz); 2.86 (d, 1H, H-1'b, $J=13.1$ Hz); 2.74 (m, 1H, H-1); 2.46 (ddd, 1H, H-8a, $J=12.2, 9.1, 9.1$ Hz); 2.32 (d, 1H, H-4_{ax}, $J=17.4$ Hz); 2.02 (dd, 1H, H-4_{eq}, $J=17.4, 1.2$ Hz); 1.94 (ddd, 1H, H-8b, $J=12.2, 5.0, 4.6$ Hz); 1.75 (m, 1H, H-2_{eq}); 1.52 (m, 1H, H-2_{ax}); 1.04 (s, 3H, Me-3a); 0.39 (s, 3H, Me-3b) ppm.



^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$):

212.02 (C-5); 136.51 (Arom.-q); 130.74 (2C, Arom.); 129.03 (2C, Arom.); 127.68 (Arom.-p); 120.94 (CN); 53.87 (C-4); 53.79 (C-6); 43.01 (C-2); 41.71 (C-1'); 35.86 (C-1); 32.09 (C-3); 30.09 (C-7); 29.61 (Me-3b); 27.75 (C-8); 27.70 (Me-3a) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^4J_{1/7}=1.3$; $^3J_{1/8a}=9.1$; $^3J_{1/8b}=4.6$; $^4J_{2eq/4eq}=1.2$; $^2J_{4ax/4eq}=17.4$; $^3J_{7/8a}=9.1$; $^3J_{7/8b}=5.0$; $^2J_{8a/8b}=12.2$;
 $^2J_{1'a/1'b}=13.1$ Hz.

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

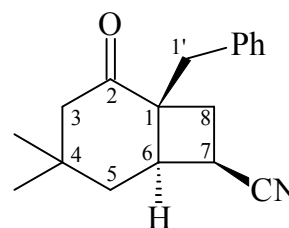
267 (M^+ , 40%); 214 (34%); 210 (28%); 158 (73%); 138 (88%); 91 (100%); 83 (49%); 65 (26%); 41 (30%).

Fraktion 2: R_F -Wert 0.30; 100% A (**122**); 5.5 mg (1 %); farbloses Öl.

***1 α ,6 β* -1-Benzyl-4,4-dimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-*exo*-carbonitril (**122**)**

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):

7.30-7.10 (m, 5H, Arom.); 3.17 (d, 1H, H-1'a, $J=13.2$ Hz); 3.17 (m, 1H, H-6); 3.02 (d, 1H, H-1'b, $J=13.2$ Hz); 2.79 (m, 1H, H-7); 2.76 (m, 1H, H-8a); 2.26 (m, 1H, H-8b); 2.05 (d, 1H, H-3_{ax}, $J=14.8$ Hz); 1.82 (d, 1H, H-3_{eq}, $J=14.8$ Hz); 1.77 (m, 1H, H-5_{ax}); 1.52 (ddd, 1H, H-5_{eq}, $J=14.5, 4.8, 1.2$ Hz) 0.98 (s, 3H, Me-4a); 0.70 (s, 3H, Me-4b) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):

214.54 (C-2); 136.40 (Arom.-q); 130.09 (2C, Arom.); 129.10 (2C, Arom.); 127.62 (Arom.-p); 122.25 (CN); 52.82 (C-3); 51.16 (C-1); 45.38 (C-6); 44.62 (C-1'); 39.19 (C-5); 34.25 (C-4); 32.90 (C-8); 31.38 (Me-4b); 29.41 (Me-4a); 23.60 (C-7) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

6.90-6.70 (m, 5H, Ph); 2.92 (d, 1H, H-1'a, $J=13.2$ Hz); 2.73 (dddd, 1H, H-6; $J=6.9, 6.6, 4.8, 0.6$ Hz); 2.67 (d, 1H, H-1'b, $J=13.2$ Hz); 2.29 (dd, 1H, H-8a, $J=12.0, 9.5$ Hz); 2.10 (ddd, 1H, H-7, $J=9.5, 6.9, 6.9$ Hz); 1.82 (ddd, 1H, H-8b, $J=12.0, 6.9, 0.6$ Hz); 1.74 (dd, 1H, H-3_{eq}, $J=14.8, 1.2$ Hz); 1.47 (d, 1H, H-3_{ax}, $J=14.8$ Hz); 1.01 (dd, 1H, H-5_{ax}, $J=14.5, 6.6$ Hz); 0.76 (ddd, 1H, H-5_{eq}, $J=14.5, 4.8, 1.2$ Hz); 0.48 (s, 3H, Me-4a); 0.23 (s, 3H, Me-4b) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{3ax/3eq}=14.8$; $^4J_{3eq/5eq}=1.2$; $^2J_{5ax/5eq}=14.5$; $^3J_{5ax/6}=6.6$; $^3J_{5eq/6}=4.8$; $^3J_{6/7}=6.9$; $^4J_{6/8b}=0.6$; $^3J_{7/8a}=9.5$; $^3J_{7/8b}=6.9$; $^2J_{8a/8b}=12.0$; $^2J_{1'a/1'b}=13.2$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

267 (M^+ , 18%); 214 (18%); 210 (13%); 158 (40%); 138 (50%); 91 (100%); 65 (21%); 41 (27%).

2.4.27. Bestrahlung von 2-Benzyl-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (26) in Gegenwart von Methacrylonitril (37)

Ansatz: 168.3 mg (0.31 mmol) **26**; 416 mg (6.2 mmol) **37**; 3.1 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 180 min (Umsatz 59%).

GC-Produktverteilung: 2 Produkte: 48 (A) : 52 (B).

NMR-Produktverteilung: 2 Produkte im Verhältnis 1.4 (A) : 1 (B) (in CDCl₃).

DC (PE:Toluol:EE 70:15:15): 2 Spots; R_F-Werte: 0.47, 0.41.

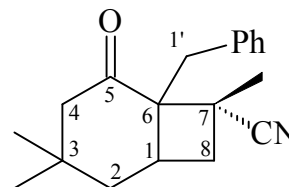
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens PE:Toluol:EE 70:15:15.

Fraktion 1: R_F-Wert: 0.47; 100% A (**123**); 84 mg (30%); gelbliches Öl.

1α,6α-6-Benzyl-3,3,7-trimethyl-5-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-endo-carbonitril (123)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

7.30-7.10 (m, 5H, Ph); 3.49 (d, 1H, H-1'a, J=12.7 Hz); 2.67 (dddd, 1H, H-1, J=10.7, 8.5, 7.6, 2.5 Hz); 2.66 (d, 1H, H-1'b, J=12.7 Hz); 2.45 (dd, 1H, H-8a, J=12.0, 8.5 Hz); 2.38 (d, 1H, H-4_{ax}, J=18.6 Hz); 2.23 (dd, 1H, H-8b, J=12.0, 2.5 Hz); 1.95 (dd, 1H, H-2_{ax}, J=14.2, 10.7 Hz); 1.92 (dd, 1H, H-4_{eq}, J=18.6, 2.6 Hz); 1.72 (ddd, 1H, H-2_{eq}, J=14.2, 7.6, 2.6 Hz); 1.55 (s, 3H, Me-7); 0.91 (s, 3H, Me-3a); -0.12 (s, 3H) ppm.



¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃):

212.73 (C-5); 135.97 (Arom.-q); 130.96 (2C, Arom.); 128.56 (2C, Arom.); 127.14 (Arom.-p); 124.73 (CN); 55.07 (C-6); 53.30 (C-4); 39.03 (C-2); 37.80 (C-7) 37.66 (C-1'); 35.80 (C-8); 32.87 (C-1); 32.48 (Me-3a); 31.72 (C-3); 25.11 (Me-3b); 20.38 (Me-7) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/2ax}=10.7$; $^3J_{1/2eq}=7.6$; $^3J_{1/8a}=8.5$; $^3J_{1/8b}=2.5$; $^2J_{2ax/2eq}=14.2$; $^4J_{2eq/4eq}=2.6$; $^2J_{4ax/4eq}=18.6$; $^2J_{8a/8b}=12.0$; $^2J_{1'a/1'b}=12.7$ Hz.

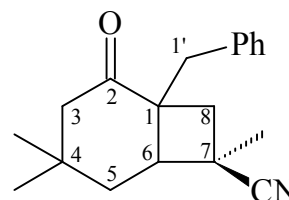
GC-MS (70 eV) m/z :

281 (M^+ , 15%); 91 (100%).

Fraktion 2: R_F -Wert 0.41; 100% B (**124**); 56 mg (20%); gelbliches Öl.

1 α ,6 α -1-Benzyl-4,4,7-trimethyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-exo-carbonitril (124) **1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$):**

7.30-7.10 (m, 5H, Arom.); 3.55 (d, 1H, H-1'a, $J=13.6$ Hz); 3.42 (d, 1H, H-1'b, $J=13.6$ Hz); 3.13 (ddd, 1H, H-6, $J=12.3, 6.9, 3.0$ Hz); 2.54 (dd, 1H, H-8a, $J=12.3, 3.0$ Hz); 2.30 (d, 1H, H-8b, $J=12.3$ Hz); 2.10 (d, 1H, H-3_{ax}, $J=17.6$ Hz); 2.02 (dd, 1H, H-3_{eq}, $J=17.6, 2.2$ Hz); 1.55 (ddd, 1H, H-5_{eq}, $J=13.6, 6.9, 2.2$ Hz); 1.46 (dd, 1H, H-5_{ax}, $J=13.6, 12.3$ Hz); 1.40 (s, 3H, Me-7); 0.95 (s, 3H, Me-4a); 0.30 (s, 3H, Me-4b) ppm.

 **^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$):**

214.98 (C-2); 136.85 (Arom.-q); 130.29 (2C, Arom.); 128.64 (2C, Arom.); 127.09 (Arom.-p); 126.68 (CN); 51.89 (C-3); 48.20 (C-1); 43.32 (C-6); 42.35 (C-1'); 41.02 (C-7); 40.85 (C-8); 35.82 (C-5); 32.87 (Me-4a); 32.46 (C-4); 25.59 (Me-4b); 20.39 (Me-7) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{3ax/3eq}=17.6$; $^4J_{3eq/5eq}=2.2$; $^2J_{5ax/5eq}=13.6$; $^3J_{5ax/6}=12.3$; $^3J_{5eq/6}=6.9$; $^4J_{6/8a}=3.0$; $^2J_{8a/8b}=12.3$; $^2J_{1'a/1'b}=13.6$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

281 (M^+ , 20%); 91 (100%).

2.4.28. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-cyclohex-2-enon (23) in Gegenwart von Tetrachlorethen (33)

Ansatz: 16 mg (0.08 mmol) **23** / 258.7 mg (1.56 mmol) **33**; 0.8 ml Benzol

Bestrahlungszeit: 91h (Umsatz 65 %).

GC-Produktverteilung: 1 Produkt A.

DC (PE:Et₂O 6:1): 1 Spot; R_F-Wert 0.85.

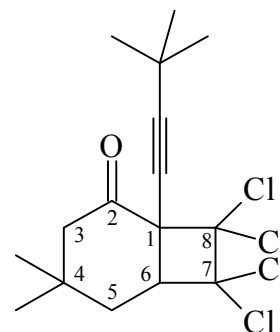
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 0.2 mm); Eluens PE:Et₂O 6:1.

Fraktion 1: R_F-Wert 0.85; 100% A (**63**); 2.2 mg (7.5 %); gelbliches Öl.

1 α ,6 α -7,7,8,8-Tetrachlor-4,4-dimethyl-1-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-bicyclo[4.2.0]octan-2-on (63)

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz):

3.37 (dd, 1H, H-6, J=12.3, 8.8 Hz); 2.07 (dd, 1H, H-3_{eq}, J=18.6, 2.8 Hz); 1.92 (d, 1H, H-3_{ax}, J=18.6 Hz); 1.64 (dd, 1H, H-5_{ax}, J=13.6, 12.3 Hz); 1.35 (ddd, 1H, H-5_{eq}, J=13.6, 8.8, 2.8 Hz); 1.15 (s, 9h, t-Bu); 0.63 (s, 3H, Me-4a); 0.51 (s, 3H, Me-4b) ppm.



¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz):

199.02 (C-2); 97.59 (C-2'); 92.83 (C-7); 87.01 (C-8); 77.68 (C-1'); 58.82 (C-6); 56.94 (C-1); 52.41 (C-3); 37.27 (C-5); 31.47 (C-4); 31.12 (Me-4b); 30.53 (C-4'); 26.99 (C-3'); 25.71 (Me-4a) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{3ax/3eq}=18.6$; $^4J_{3eq/5eq}=2.8$; $^2J_{5ax/5eq}=13.6$; $^3J_{5ax/6}=12.3$; $^3J_{5eq/6}=8.8$ Hz.

GC-MS (70ev) *m/z*:

370 (M^+ , 0.1%); 355 (10%); 333 (100%).

2.4.29. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-cyclohex-2-enon (23) in Gegenwart von 2-*tert*-Butylbut-1-en-3-in (35)

Ansatz: 20 mg (0.1 mmol) **23**; 216.4 mg (2 mmol) **35**; 1 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 44 h (Umsatz 65%).

GC-Produktverteilung: 1 Produkt (A).

DC (CH_2Cl_2 :PE 15:1): 1 Spots; R_F -Werte: 0.65.

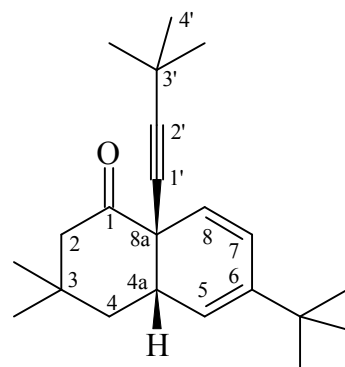
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens CH_2Cl_2 :PE 15:1.

Fraktion I: R_F -Wert 0.65; 100% A (**46**); 5 mg (16%), farbloses Öl.

4 α ,8 α -6-*tert*-Butyl-3,3-dimethyl-8a-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-3,4,4a,8a-tetrahydro-2*H*-naphthalen-1-on (46**)**

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6):

6.08 (dd, 1H, H-8, $J=9.8$, 1.6 Hz); 5.70 (d, 1H, H-7, $J=9.8$); 5.40 (d, 1H, H-5, $J=4.7$ Hz); 2.87 (m, 1H, H-4a); 2.52 (d, 1H, H-2_{ax}, $J=12.5$); 2.12 (dd, 1H, H-2_{eq}, $J=12.5$, 1.5 Hz); 1.27 (s, 9H, t-Bu-8a); 1.24 (dd, 1H, H-4_{ax}, $J=13.0$, 12.2 Hz); 1.08 (ddd, 1H, H-4_{eq}, $J=13.0$, 6.0, 1.5 Hz); 1.03 (s, 9H, t-Bu-6); 0.95 (s, 3H, Me-3a);



0.84 (s, 3H, Me-3b) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{2ax/2eq}=12.5$; $^4J_{2eq/4eq}=1.5$; $^2J_{4ax/4eq}=13.0$; $^3J_{4ax/4a}=12.2$; $^3J_{4eq/4a}=6.0$; $^3J_{4a/5}=4.7$; $^4J_{4a/8}=1.6$; $^3J_{7/8}=9.8$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

312 (M^+ , 11%); 297 (13%); 255 (33%); 199 (43%); 157 (28%); 128 (14%); 57 (100%); 41 (51%).

2.4.30. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-cyclohex-2-enon (23) in Gegenwart von 2-tert-Butylbut-1-en-3-in (35) und von Essigsäure

Ansatz: 100 mg (0.49 mmol) **23**; 794 mg (7.34 mmol) **35**; 60 mg (1.00 mmol) Essigsäure; 5 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 44 h (Umsatz 65%).

GC-Produktverteilung: 3 Produkte im Verhältnis 3 (A) : 54 (B) : 52 (C).

DC (CH_2Cl_2 :PE 15:1): 3 Spots; R_F -Werte: 0.65, 0.49, 0.31.

Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens CH_2Cl_2 :PE 15:1.

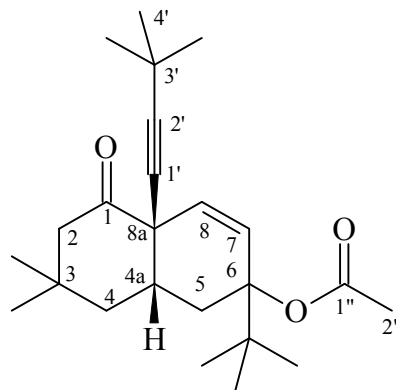
Fraktion 1: R_F -Wert 0.65; 100% A (**46**); 0.5 mg (0.3 %); farbloses Öl.

Fraktion 2: R_F -Wert 0.49; 100% B (**50**); 7.7 mg (4.3%); gelbliches Öl.

4 α ,8 α - 6-Acetyl-6-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-8a-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2*H*-naphthalen-1-on (50**)**

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

6.58 (dd, 1H, H-8, $J=10.4$, 2.0 Hz); 6.17 (d, 1H, H-7, $J=10.4$ Hz); 3.32 (d, 1H, H-2 $_{\text{ax}}$, $J=12.3$ Hz); 2.87 (dddd, 1H, H-4 $_{\text{a}}$, $J=13.6$, 6.3, 2.5, 2.5 Hz); 2.59 (dd, 1H, H-4 $_{\text{ax}}$, $J=14.5$, 6.3 Hz); 2.02 (dd, 1H, H-2 $_{\text{eq}}$, $J=12.3$, 1.6 Hz); 1.96 (ddd, 1H, H-5 $_{\text{ax}}$, $J=13.6$, 13.2, 2.0 Hz); 1.87 (dd, 1H, H-5 $_{\text{eq}}$, $J=13.2$, 2.5 Hz); 1.58 (s, 3H, Me-2''); 1.29 (m, 1H, H-4 $_{\text{eq}}$); 1.07 (s, 9H, *t*-Bu-8a); 0.95 (s, 9H, *t*-Bu-6); 0.92 (s, 3H, Me-3a); 0.88 (s, 3H, Me-3b) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6):

207.35 (C-1); 171.56 (C-1''); 131.44 (C-7); 128.55 (C-8); 99.57 (C-2'); 87.89 (C-6); 80.95 (C-1'); 50.55 (C-2); 48.07 (C-8a); 41.19 (C-4a); 40.94 (C-4); 38.84 (C-3); 34.60 (Me-3a); 34.34 (C-5); 33.39 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -6); 30.90 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -8a); 28.65 (Me-3b); 28.23 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -8a); 25.89 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -6); 21.66 (C-2'') ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{2\text{ax}/2\text{eq}}=12.3$; $^4J_{2\text{eq}/4\text{eq}}=1.6$; $^2J_{4\text{ax}/4\text{eq}}=14.5$; $^3J_{4\text{ax}/4\text{a}}=6.3$; $^3J_{4\text{eq}/4\text{a}}=2.5$; $^3J_{4\text{a}/5\text{ax}}=13.6$; $^3J_{4\text{a}/5\text{eq}}=2.5$; $^2J_{5\text{ax}/5\text{eq}}=13.2$; $^5J_{5\text{ax}/8}=2.0$; $^3J_{7/8}=10.4$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

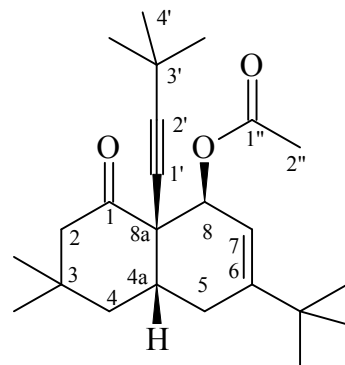
371 (M^+ , 5%); 330 (18%); 273 (44%); 255 (38%); 205 (59%); 199 (17%); 126 (54%); 111 (25%); 57 (100%); 43 (60%).

Fraktion 3: R_F -Wert 0.31; 100% C (49); 5.0 mg (2.7%); gelbliches Öl.

4 α ,8 α - 8-Acetyl-6-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-8a-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-4,3,3a,5,8,8a-hexahydro-2*H*-naphthalen-1-on (49)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

5.91 (dd, 1H, H-8_{eq}, $J=4.4, 1.9$ Hz); 5.85 (dd, 1H, H-7, $J=4.4, 1.9$ Hz); 2.65 (dddd, 1H, H-5_{ax}, $J=17.0, 5.9, 2.2, 1.9$ Hz); 2.50 (m, 1H, H-4a); 2.43 (dd, 1H, H-2_{eq}, $J=15.7, 2.2$ Hz); 2.39 (d, 1H, H-2_{ax}, $J=15.7$ Hz); 2.02 (dd, 1H, H-4_{ax}, $J=13.7, 12.7$ Hz); 1.85 (dd, 1H, H-5_{eq}, $J=17.0, 2.5$ Hz); 1.47 (s, 3H, Me-2''); 1.15 (s, 9H, *t*-Bu-8a); 1.05 (ddd, 1H, H-4_{eq}, $J=12.7, 6.7, 2.2$ Hz); 0.98 (s, 9H, *t*-Bu-6); 0.86 (s, 3H, Me-3a); 0.82 (s, 3H, Me-3b) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6):

206.72 (C-1); 174.43 (C-1''); 148.20 (C-6); 114.39 (C-7); 93.16 (C-1'); 78.69 (C-2'); 71.73 (C-8); 54.02 (C-2); 50.69 (C-8a); 39.88 (C-4); 35.67 (C-4a); 32.96 (C-3); 32.48 (C-5); 32.18 (Me-3a); 31.15 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -8a); 29.34 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -6); 28.59 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -6); 28.53 (Me-3b); 27.63 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -8a); 20.76 (C-2'') ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{2\text{ax}/2\text{eq}}=15.7$; $^4J_{2\text{eq}/4\text{eq}}=2.2$; $^2J_{4\text{ax}/4\text{eq}}=12.7$; $^3J_{4\text{ax}/4\text{a}}=13.7$; $^3J_{4\text{eq}/4\text{a}}=6.7$; $^3J_{4\text{a}/5\text{ax}}=5.9$; $^3J_{4\text{a}/5\text{eq}}=2.5$; $^4J_{4\text{a}/8}=1.9$;
 $^2J_{5\text{ax}/5\text{eq}}=17.0$; $^4J_{5\text{ax}/7}=2.2$; $^5J_{5\text{ax}/8\text{eq}}=1.9$; $^3J_{7/8}=4.4$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

371 (M^+ , 5%); 330 (12%); 313 (5%); 273 (23%); 255 (38%); 205 (31%); 126 (27%); 57 (100%); 43 (43%).

2.4.31. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-cyclohex-2-enon (**23**) in Gegenwart von Acrylonitril (**36**)

Ansatz: 204 mg (1 mmol) **23**; 1.06 g (20 mmol) **36**; 10 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 8h (Umsatz 80%).

GC-Produktverteilung: 2 Produkte im Verhältnis 82 (A) : 18 (B).

DC (PE:Et₂O 7:3): 2 Spots; R_F-Werte: 0.47; 0.42.

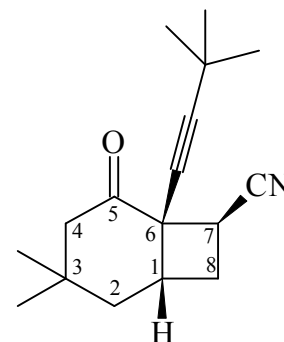
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens PE:Et₂O 7:3.

Fraktion 1: R_F-Wert 0.47; A (**125**) : B (**126**) 50:50; 35 mg; gelbliches Öl.

1 α ,6 α -3,3-Dimethyl-6-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-5-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-*exo*-carbonitril (125**)**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

3.61 (ddd, 1H, H-7, J=9.5, 6.0, 0.9 Hz); 3.17 (dddd, 1H, H-1, 9.2, 8.2, 7.6, 7.0, 0.9 Hz); 2.59 (d, 1H, H-4_{eq}, J=14.5 Hz); 2.37 (ddd, 1H, H-8a, J=11.9, 9.2, 6.0 Hz); 2.07 (d, 1H, H-4_{ax}, J=14.5 Hz); 1.99 (ddd, 1H, H-8b, J=11.9, 9.5, 7.0 Hz); 1.73 (dd, 1H, H-2_{ax}, J=14.5, 8.2 Hz); 1.24 (dd, 1H, H-2_{eq}, J=14.5, 7.6 Hz); 1.17 (s, 9H, t-Bu); 1.13 (s, 3H, Me-3a); 0.96 (s, 3H, Me-3b) ppm.



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

3.28 (ddd, 1H, H-7, J=9.5, 6.0, 0.9 Hz); 2.75 (dddd, 1H, H-1, J=9.2, 8.2, 7.6, 7.0, 0.9 Hz); 2.39 (d, 1H, H-4_{eq}, J=14.5 Hz); 1.94 (ddd, 1H, H-8a, J=11.9, 9.2, 6.0 Hz); 1.84 (d, 1H, H-4_{ax}, J=14.5 Hz); 1.30 (ddd, 1H, H-8b, J=11.9, 9.5, 7.0 Hz); 1.21 (s, 9H, t-Bu); 1.11 (dd, 1H, H-2_{ax},

E. Experimenteller Teil

$J=13.8, 8.2$ Hz); 0.68 (s, 3H, Me-3a); 0.59 (s, 3H, Me-3b); 0.58 (dd, 1H, H-2_{eq}, $J=13.8, 7.6$ Hz) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6):

205.12 (C-5); 118.05 (CN); 95.96 ($\text{C}\equiv\text{C-tBu}$); 74.61 ($\text{C}\equiv\text{C-tBu}$); 50.58 (C-6); 48.62 (C-4); 41.26 (C-1); 37.73 (C-2); 34.59 (C-3); 29.59 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 28.61 (Me-3b); 28.52 (Me-3a); 28.31 (C-7); 27.11 (C-8); 26.45 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^3J_{1/2\text{ax}}=8.2$; $^3J_{1/2\text{eq}}=7.6$; $^4J_{1/7}=0.9$; $^3J_{1/8\text{a}}=9.2$; $^3J_{1/8\text{b}}=7.0$; $^2J_{2\text{ax}/2\text{eq}}=13.8$; $^2J_{4\text{ax}/4\text{eq}}=14.5$; $^3J_{7/8\text{a}}=6.0$; $^3J_{7/8\text{b}}=9.5$; $^2J_{8\text{a}/8\text{b}}=11.9$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

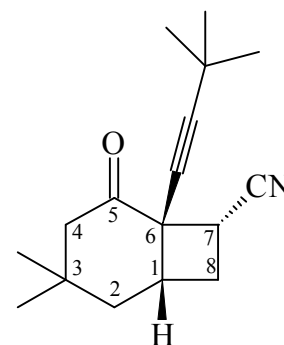
257 (M^+ , 2%); 242 (37%); 204 (25%); 201 (36%); 189 (46%); 186 (38%); 148 (100%); 105 (21); 91 (20%); 41 (40%).

Fraktion 2: R_F -Wert 0.42; 100% A (**125**); 101 mg (49%); gelblicher Feststoff; Schmelzpunkt 33-35 °C.

1 α ,6 α -3,3-Dimethyl-6-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-5-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-endo-carbonitril (126)

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3):

3.19 (dd, 1H, H-7, $J=9.2, 6.0$ Hz); 2.87 (dddd, 1H, H-1, $J=7.9, 7.9, 7.9, 7.9$ Hz); 2.63 (m, 1H, H-8a); 2.48 (dd, 1H, H-4_{eq}, $J=15.4, 1.0$ Hz); 2.22 (d, 1H, H-4_{ax}, $J=15.4$ Hz); 1.99 (ddd, 1H, H-8b, $J=12.0, 9.2, 6.0$ Hz); 1.81 (ddd, 1H, H-2_{eq}, $J=14.5, 7.9, 1.0$ Hz); 1.55 (m, 1H, H-2_{ax}); 1.07 (s, 9H, t-Bu); 1.02 (s, 3H, Me-3a); 0.99 (s, 3H, Me-3b) ppm.



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

2.80 (ddd, 1H, H-7, J=9.2, 6.0, 1.0 Hz); 2.39 (m, 1H, H-1) 2.32 (dd, 1H, H-4_{eq}, J=15.4, 1.0 Hz); 2.21 (d, 1H, H-4_{ax}, J=15.4 Hz); 2.00 (ddd, 1H, H-8a, J=12.0, 9.2, 7.9 Hz); 1.43 (ddd, 1H, H-8b, J=12.0, 7.9, 6.0 Hz); 1.27 (m, 1H, H-2_{ax}); 1.19 (m, 1H, H-2_{eq}); 1.11 (s, 9H, t-Bu); 0.67 (s, 3H, Me-3a); 0.64 (s, 3H, Me-3b) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

203.30 (C-5); 117.90 (CN); 92.18 (C≡C-tBu); 71.72 (C≡C-tBu); 50.58 (C-4); 46.84 (C-6); 40.67 (C-1); 39.08 (C-2); 32.53 (C-3); 30.09 (C-7); 29.52 (C(CH₃)₃); 28.68 (Me-3b); 28.61 (Me-3a); 27.50 (C-8); 26.76 (C(CH₃)₃) ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{1/2ax}=7.9; ³J_{1/2eq}=7.9; ⁴J_{1/7}=1.0; ³J_{1/8a}=7.9; ³J_{1/8b}=7.9; ²J_{2ax/2eq}=14.5; ⁴J_{2eq/4eq}=1.0; ²J_{4ax/4eq}=15.4; ³J_{7/8a}=9.2; ³J_{7/8b}=6.0; ²J_{8a/8b}=12.0 Hz.

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

257 (M⁺, 4%); 242 (29%); 189 (32%); 186 (34%); 158 (20%); 148 (73%); 117 (21%); 105 (47%); 91 (54%); 77 (39%); 65 (27%); 55 (48%); 41 (100%).

2.4.32. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-cyclohex-2-enon (23) in Gegenwart von Methacrylonitril (37)

Ansatz: 61 mg (0.3 mmol) **23**; 201 mg (3.0 mmol) **37**; 3 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 175 min (Umsatz 90 %).

GC-Produktverteilung: 1 Produkt A.

DC (PE:EE 6:1): 1 Spots; R_F-Werte: 0.63.

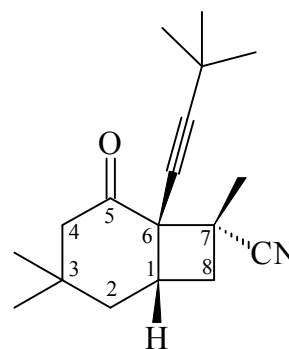
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm) Eluens: PE:EE 6:1.

Fraktion 1: R_F -Wert 0.63; 100% A (**127**); 45 mg (55%); orangebraunes Öl.

1 α ,6 α -3,3,7-Trimethyl-6-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-5-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-endo-carbonitril (127)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

2.45 (d, 1H, H-4_{ax}, $J=17.8$ Hz); 2.38 (dddd, 1H, H-1, $J=3.6, 8.1, 8.6, 11.2$ Hz); 2.28 (dd, 1H, H-4_{eq}, $J=2.6, 17.8$ Hz); 1.89 (dd, 1H, H-8a, $J=8.6, 12.2$ Hz); 1.73 (dd, 1H, H-8b, $J=3.6, 12.2$ Hz); 1.58 (dd, 1H, H-2_{ax}, $J=11.2, 13.8$ Hz); 1.39 (s, 3H, 7Me); 1.35 (ddd, 1H, H-2_{eq}, $J=2.6, 8.1, 13.8$ Hz); 1.10 (s, 9H, t-Bu); 0.72 (s, 3H, Me-3a); 0.66 (s, 3H, Me-3b) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6):

204.419 (C=O); 123.691 (C $\equiv$ N); 96.431 (C $\equiv$ C-tBu); 77.113 (C $\equiv$ C-tBu); 52.443 (C-4); 51.046 (C-6); 40.945 (C-2); 38.759 (C-1); 36.977 (C-7); 36.563 (C-8); 32.615 (C-3); 30.969 (-C(CH₃)₃); 30.191 (Me-3b); 27.849 (-C(CH₃)₃); 26.550 (Me-3a); 23.409 (Me-7) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{4ax/4eq}=17.8$; $^4J_{4eq/2eq}=2.6$; $^2J_{2ax/2eq}=13.8$; $^3J_{2ax/1}=11.2$; $^3J_{2eq/1}=8.1$; $^3J_{1/8a}=8.6$; $^3J_{1/8b}=3.6$; $^2J_{8a/8b}=12.2$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

271 (M^+ , 1%); 148 (100%).

2.4.33. Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-cyclohex-2-enon (23) in Anwesenheit von *tert*-Butylacrylonitril (38)

Ansatz: 100 mg (0.48 mmol) **23**; 1.05 g (9.6 mmol) **38**; 4.8 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 24.0 h (Umsatz 91 %).

GC-Produktverteilung: 1 Produkt A.

DC (PE:Et₂O 3:1): 2 Spots; R_F-Werte: 0.66.

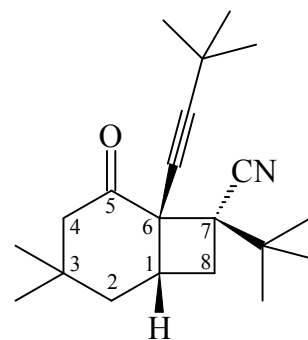
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens PE:Et₂O 3:1.

Fraktion 1: R_F-Wert 0.66; 100% A (**128**); 85 mg (57%); weißer Feststoff; Schmelzpunkt 72-75 °C.

1 α, 6 α -7-*tert*-Butyl-3,3-dimethyl-6-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-5-oxobicyclo[4.2.0]octan-7-*endo*-carbonitril (**128**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

2.83 (dddd, 1H, H-1, J=10.2, 10.0, 7.9, 4.6 Hz); 2.70 (dd, 1H, H-8a, J=12.2, 10.2 Hz); 2.49 (dd, 1H, H-4_{eq}, J=17.6, 2.0 Hz); 2.40 (d, 1H, H-4_{ax}, J=17.6 Hz); 1.99 (dd, 1H, H-8b, J=12.2, 4.6 Hz); 1.89 (ddd, 1H, H-2_{eq}, J=14.0, 7.9, 2.0 Hz); 1.74 (dd, 1H, H-2_{ax}, J=14.0, 10. Hz); 1.28 (s, 3H, Me-3a)??; 1.25 (s, 3H, Me-3b); 1.24 (s, 9H, t-Bu-6); 1.18 (s, 9H, t-Bu-7) ppm.



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

2.49 (d, 1H, H-4_{ax}, J=17.6 Hz); 2.47 (dddd, 1H, H-1, J=10.2, 10.0, 7.9, 4.6 Hz); 2.35 (dd, 1H, H-8a, J=12.2, 10.2 Hz); 2.34 (dd, 1H, H-4_{eq}, J=17.6, 2.0 Hz); 1.64 (dd, 1H, H-2_{ax}, J=14.0, 10.0 Hz).

Hz); 1.63 (dd, 1H, H-8b, $J=12.2, 4.6$ Hz); 1.42 (ddd, 1H, H-2_{eq}, $J=14.0, 7.9, 2.0$); 1.28 (s, 3H, Me-3a); 1.25 (s, 9H, t-Bu-7); 1.17 (s, 3H, Me-3b); 1.07 (s, 8H, t-Bu-6) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

205.13 (C-5); 123.79 (CN); 96.66 (C-2'); 79.89 (C-1'); 52.30 (C-4); 50.38 (C-6); 41.80 (C-2); 38.93 (C-1); 36.02 (C-7); 32.69 (C-3); 31.33 (C-8); 31.13 (Me-3a); 31.01 (Me-3b); 30.68 (C(CH₃)₃-6); 30.51 (C(CH₃)₃-6); 27.14 (C(CH₃)₃-7); 26.51 (C(CH₃)₃-7) ppm.

Kopplungskonstanten:

³J_{1/2ax}=10.0; ³J_{1/2eq}=7.9; ³J_{1/8a}=10.2; ³J_{1/8b}=4.6; ²J_{2ax/2eq}=14.0; ⁴J_{2eq/4eq}=2.0; ²J_{4ax/4eq}=17.6; ²J_{8a/8b}=12.2 Hz.

MS (70 eV) *m/z*:

313 (M⁺, 3%); 298 (10%); 256 (18%); 242 (7%); 204 (50%); 189 (43%); 148 (100%); 57 (10%).

2.4.34. Bestrahlung von 2-Oxocyclohex-6-en-1-carbonitril (3) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (34)

Ansatz: 40 mg (0.33 mmol) **3**; 200 mg (3 mmol) **34**; 3 ml Benzol.

Bestrahlungszeit: 75 min (Umsatz 88%).

GC-Produktverteilung: 5 Peaks im Verhältnis 11 (A) : 15 (B) : 15 (C) : 44 (D) : 15 (E).

DC (PE:Et₂O 1:3): 5 Spots; R_F-Werte 0.45; 0.40; 0.36; 0.30; 0.28.

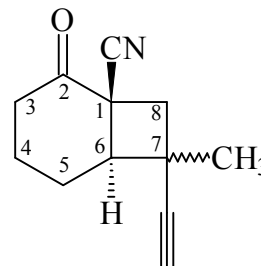
Reinigung und Isolierung: Präparative DC (Kieselgel 2mm); Eluens PE:Et₂O 1:3

Fraktion 1: R_F -Wert 0.45; 100% A (**55**); 3 mg (5%); farbloses Öl.

7-Ethynyl-7-methyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-1-carbonitril (55**)**

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

2.70 (d, 1H, H-8a, $J=12.0$ Hz); 2.37 (ddd, 1H, H-3a, $J=14.6, 12.0, 7.6$ Hz); 2.24 (dd, 1H, H-6, $J=13.2, 3.2$ Hz); 1.88 (d, 1H, H-8b, $J=12.0$ Hz); 1.86 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$); 1.77 (ddd, 1H, H-3b, $J=14.6, 6.4, 2.5$ Hz); 1.60 (m, 1H, H-5a); 1.47 (s, 3H, Me) 1.36 (m, 1H, H-5b); 0.97 (m, 2H, H-4) ppm.



Kopplungskonstanten:

$^2J_{3a/3b}=14.6$; $^3J_{3a/4x}=7.6$; $^3J_{3a/4x}=12.0$; $^3J_{3b/4x}=2.5$; $^3J_{3b/4x}=6.4$; $^3J_{5x/6}=3.2$; $^3J_{5x/6}=13.2$; $^2J_{8a/8b}=12.0$ Hz.

GC-MS (70 eV) m/z :

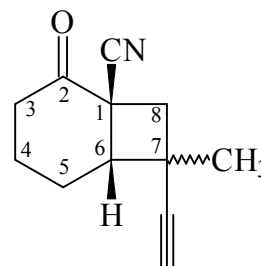
187 (M^+ , 3%); 159 (10%); 130 (18%); 121 (24%); 93 (100%); 55 (98%).

Fraktion 2: R_F -Wert 0.40; 100% B (**54**); 4.3 mg (7%); farbloses Öl.

7-Ethynyl-7-methyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-1-carbonitril (54**)**

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

2.62 (d, 1H, H-8a, $J=12.3$ Hz); 2.42 (dd, 1H, H-6, $J=7.2, 5.4$ Hz); 1.97 (d, 1H, H-8b, $J=12.3$ Hz); 1.82 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$); 1.77-0.98 (m, 6H); 1.07 (s, 3H, Me) ppm.



Kopplungskonstanten:

$^3J_{6/5a}=5.4$; $^3J_{6/5b}=7.2$; $^2J_{8a/8b}=12.3$ Hz.

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

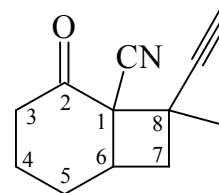
187 (M^+ , 4%); 158 (24%); 130 (40%); 116 (48%); 91 (54%); 66 (100%).

Fraktion 3: R_F -Wert 0.36; 100% C (**56**); 3.7 mg (6%); farbloses Öl.

8-Ethynyl-8-methyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-1-carbonitril (56**)**

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

2.44 (dddd, 1H, H-6, $J=9.2, 6.0, 6.0, 6.0$ Hz); 2.25 (ddd, 1H, H-3b, $J=18.3, 6.9, 5.6$ Hz); 1.97 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$); 1.91 (ddd, 1H, H-3a, $J=18.3, 8.5, 5.4$ Hz); 1.73 (dd, 1H, H-7b, $J=12.3, 9.2$ Hz); 1.69 (dd, 1H, H-7a, $J=12.3, 6.0$ Hz); 1.47 (s, 3H, Me); 1.46 (m, 1H, H-4b); 1.10 (m, 2H, H-5a/b); 1.03 (m, 1H, H-4a) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6):

199.85 (C-2); 118.47 (CN); 85.92 ($\text{C}\equiv\text{CH}$); 75.20 ($\text{C}\equiv\text{CH}$); 52.58 (C-1); 39.36 (C-3); 37.35 (C-7); 37.23 (C-8); 35.96 (C-6); 27.83 (Me); 26.01 (C-5); 19.13 (C-4) ppm.

Kopplungskonstanten:

$^2J_{3a/3b}=18.3$; $^3J_{3a/4a}=5.4$; $^3J_{3a/4b}=8.5$; $^3J_{3b/4a}=6.9$; $^3J_{3b/4b}=5.6$; $^3J_{6/5a}=6.0$; $^3J_{6/5b}=6.0$; $^3J_{6/7a}=6.0$; $^3J_{6/7b}=9.2$; $^2J_{7a/7b}=12.3$ Hz.

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

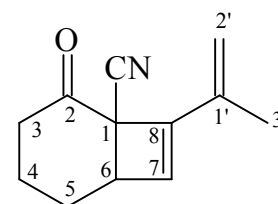
187 (M^+ , 4%); 158 (2%); 122 (24%); 78 (24%); 66 (100%).

Fraktion 4: R_F -Wert 0.30; 100% D (**52**); 13.5 mg (22%); farbloses Öl.

8-(2-Propenyl)-2-oxobicyclo[4.2.0]oct-7-en-1-carbonitril (52**)**

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6):

5.63 (s, 1H, H-2'(E)); 5.34 (s, 1H, H-7); 4.84 (s, 1H, H-2'(Z)); 3.00 (m,



1H, H-6); 2.05 (ddd, 1H, H-3a, J=18.9, 6.6, 3.2 Hz); 1.71 (ddd, 1H, H-3b, J=18.9, 11.0, 7.9 Hz); 1.45 (s, 3H, Me); 1.15 (m, 1H, H-4a); 1.06 (m, 1H, H-5a); 0.92 (m, 1H, H-4b); 0.87 (ddd, 1H, H-5b, J=13.5, 4.4, 3.8 Hz) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆):

200.59 (C-2); 143.05 (C-1'); 138.27 (C-8); 134.42 (C-7); 117.55 (CN); 117.28 (C-2'); 51.85 (C-1); 46.63 (C-6); 38.17 (C-3); 25.70 (C-5); 18.10 (C-4); 17.74 (C-3') ppm.

Kopplungskonstanten:

²J_{3a/3b}=18.9; ³J_{3a/4a}=3.2; ³J_{3a/4b}=6.6; ²J_{3b/4a}=11.0; ³J_{3b/4b}=7.9; ³J_{4a/5b}=4.4; ³J_{4b/5b}=3.8; ²J_{5a/5b}=13.5 Hz.

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

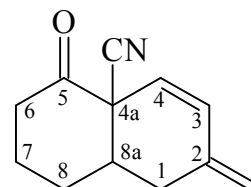
187 (M⁺, 38%); 154 (30%); 131 (66%); 116 (100%); 91 (50%); 55 (80%); 40 (100%).

Fraktion 5: R_F-Wert 0.28; D (**52**) : E (**51**) 75:25; 1.2 mg; farbloses Öl.

2-Methylen-5-oxo-2H,5H-1,4a,6,7,8,8a-hexahydronaphthalen-4a-carbonitril (51**)**

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

5.88 (d, 1H, H-4, J=9.4 Hz); 5.00 (d, 1H, H-3, J=9.4 Hz); 4.71 (s, 1H, H-1'(E)); 4.66 (s, 1H, H-1'(Z)) ppm.



Kopplungskonstanten:

³J_{3/4}=9.4 Hz.

F. Sicherheitsdaten

Nichts ist ohn' Gift, nur die Dosis macht, dass es Gift sei!

Paracelsus

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

1. Cyclohex-2-enone

Stellvertretend für die verwendeten Cyclohex-2-enone sollen hier die Sicherheitsdaten von Cyclohex-2-enon aufgeführt werden⁵⁸. Es gelten die Gefahrenhinweise: Entzündlich; Giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.

Als Sicherheitsratschläge werden angegeben: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen; Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich das Etikett vorzeigen).

2. Halogenalkane

Stellvertretend für die verwendeten Halogenalkane sollen hier die Sicherheitsdaten von Iodmethan aufgeführt werden⁵⁸. Es gelten die Gefahrenhinweise: Giftig beim Einatmen und Verschlucken; Reizt die Atmungsorgane und die Haut; Verdacht auf krebserzeugende Wirkung. Als Sicherheitsratschläge werden angegeben: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen; Bei unzureichender Belüftung Atemschutzmaske tragen; Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich das Etikett vorzeigen).

3. Konjugierte Enin-Systeme

Stellvertretend für die verwendeten Halogenalkane sollen hier die Sicherheitsdaten von 2-Methylbut-1-en-3-in aufgeführt werden⁵⁹. Es gelten die Gefahrenhinweise: Hochentzündlich; Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken; Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut; Gesundheitsschädlich, kann beim Verschlucken Lungenschädigungen verursachen.

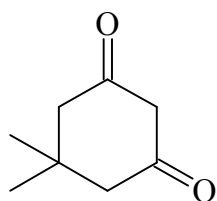
Als Sicherheitsratschläge werden angegeben: Behälter an gut gelüftetem Ort aufbewahren; Von Zündquellen fernhalten, nicht rauchen; Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen; Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen; Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen, Sofort ärztlichen Rat einholen und Etikett vorzeigen.

4. α,β -ungesättigte Nitrile

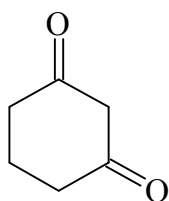
Stellvertretend für die verwendeten Halogenalkane sollen hier die Sicherheitsdaten von Methacrylonitril aufgeführt werden⁵⁸. Es gelten die Gefahrenhinweise: Leichtentzündlich; Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut; Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich; Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.

Als Sicherheitsratschläge werden angegeben: Behälter an gut gelüftetem Ort aufbewahren; Von Zündquellen fernhalten, nicht rauchen; Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben; Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich das Etikett vorzeigen); Freisetzung in die Umwelt vermeiden, besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

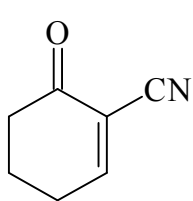
G. Formelsammlung



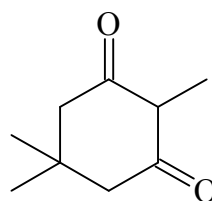
1



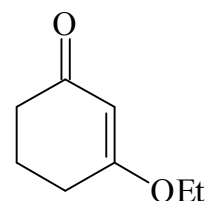
2



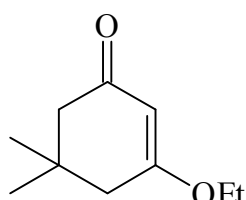
3



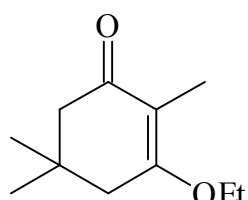
4



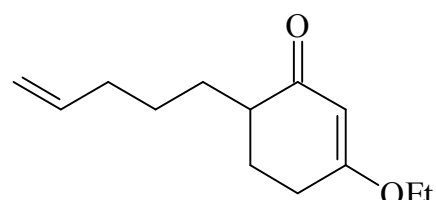
5



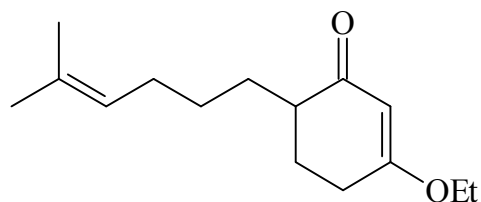
6



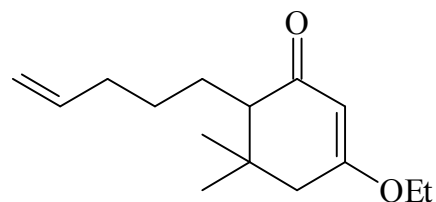
7



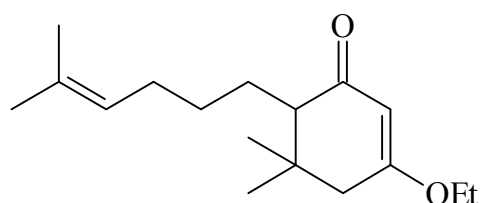
8



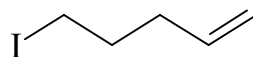
9



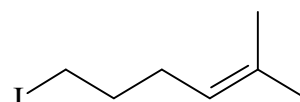
10



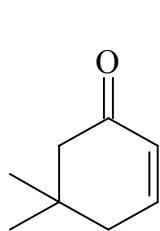
11



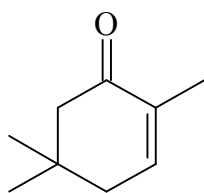
12



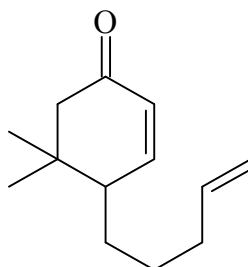
13



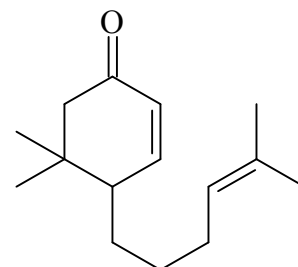
14



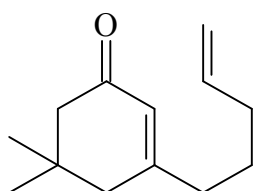
15



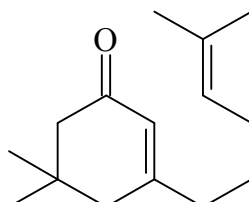
16



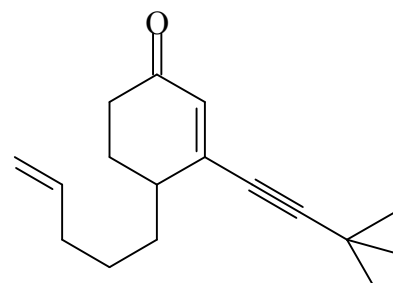
17



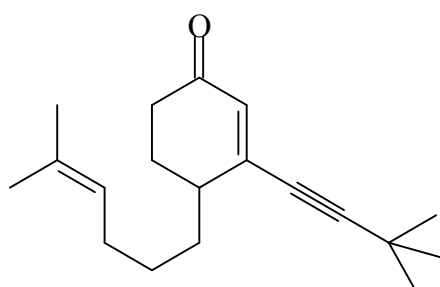
18



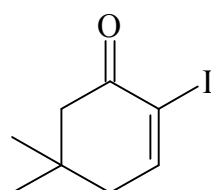
19



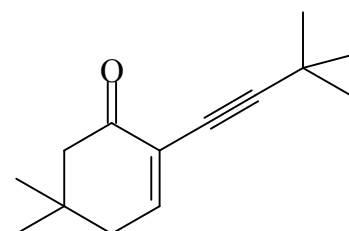
20



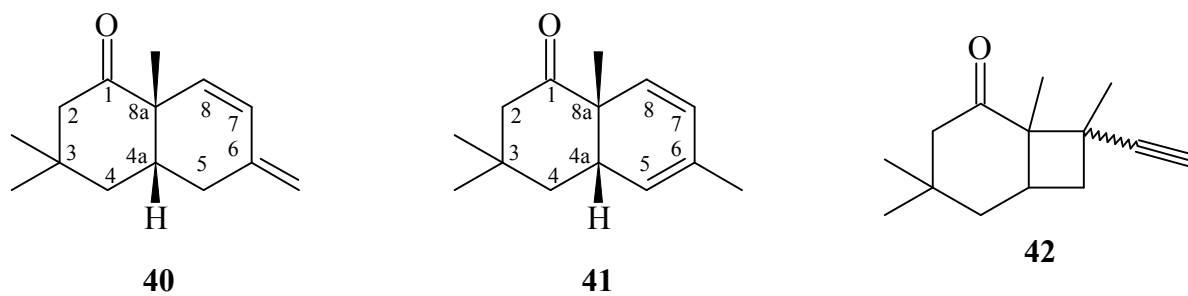
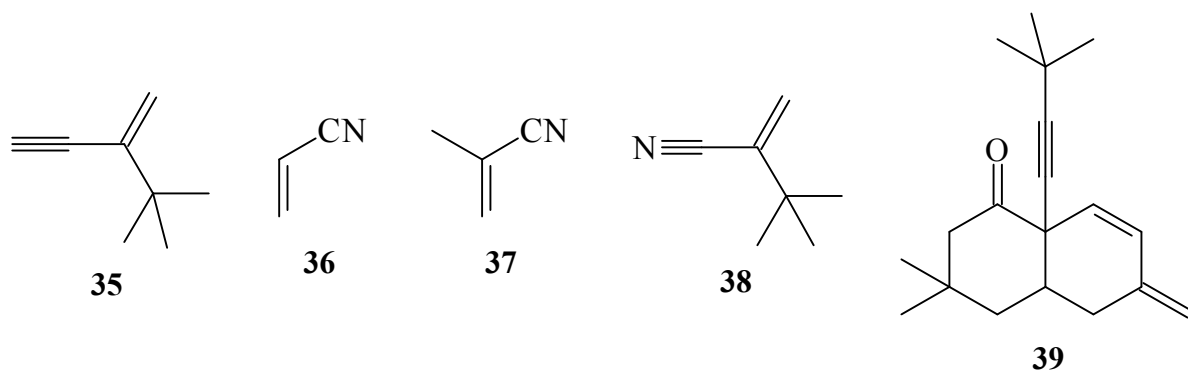
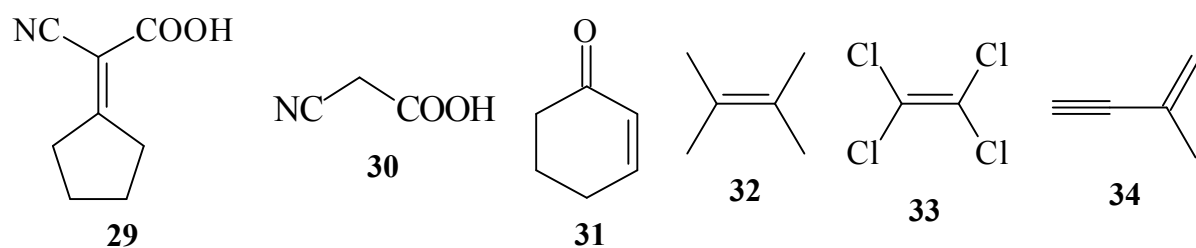
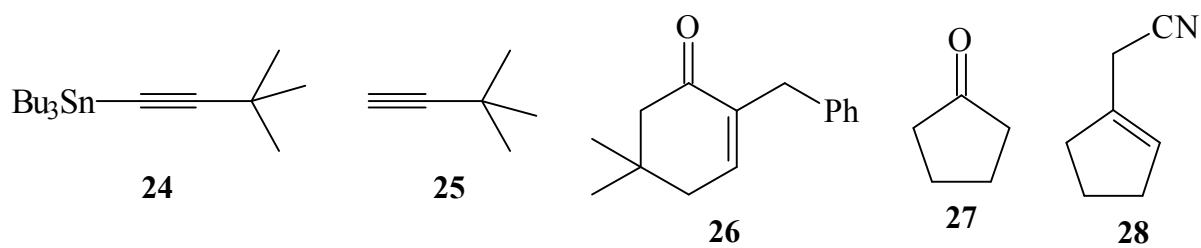
21

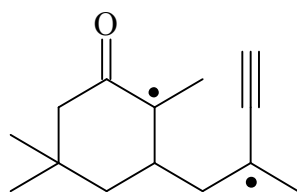


22

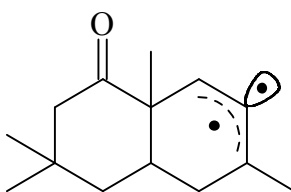


23

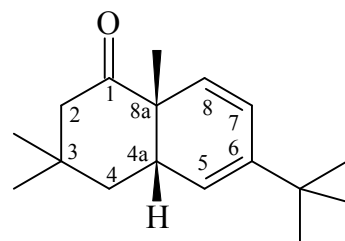




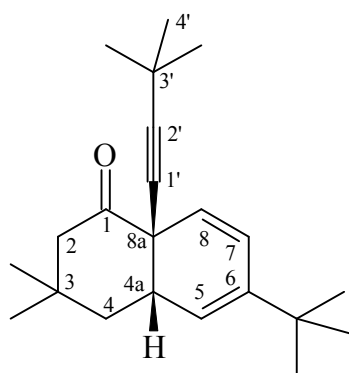
43



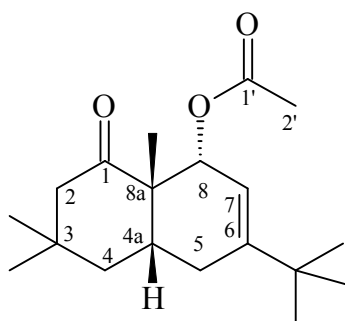
44



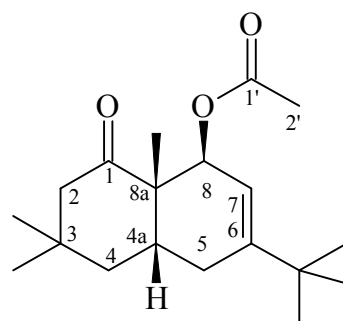
45



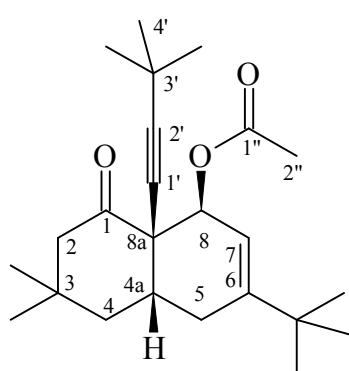
46



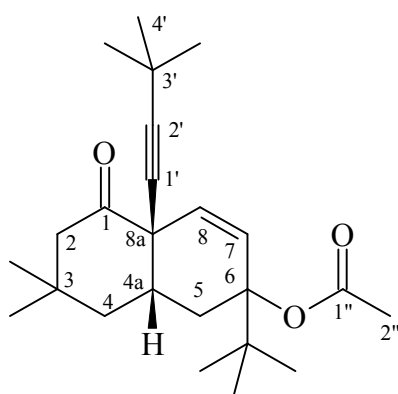
47



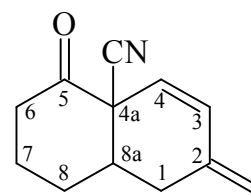
48



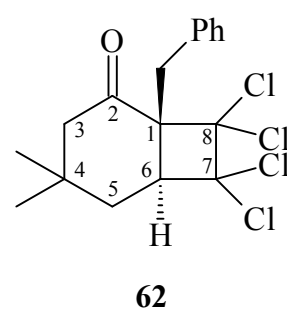
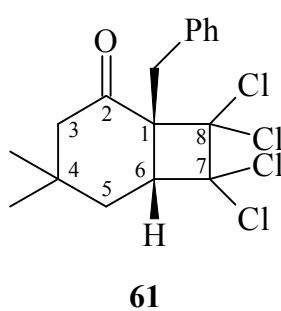
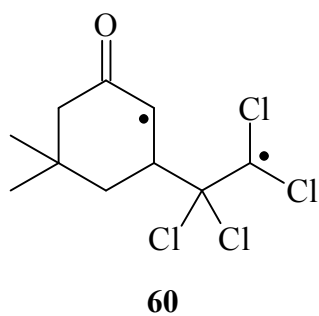
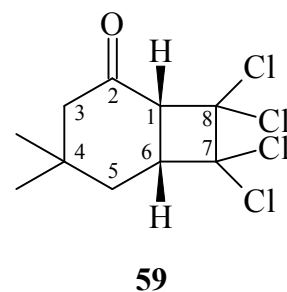
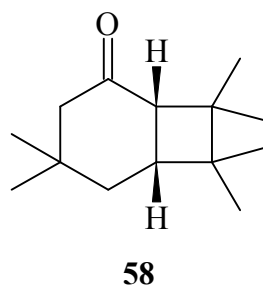
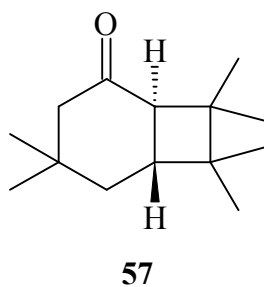
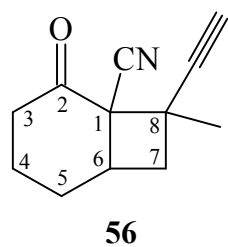
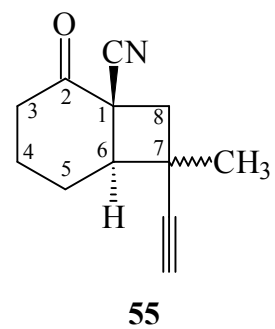
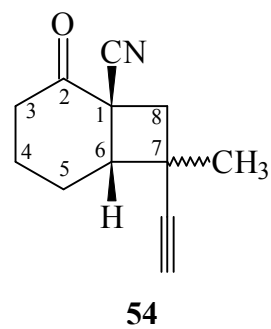
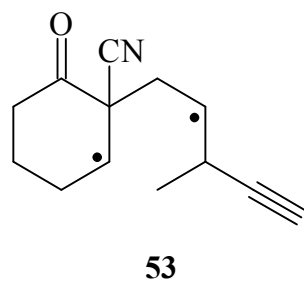
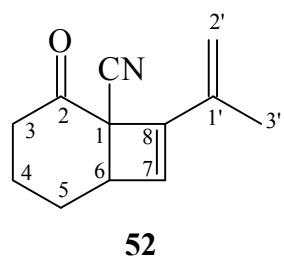
49

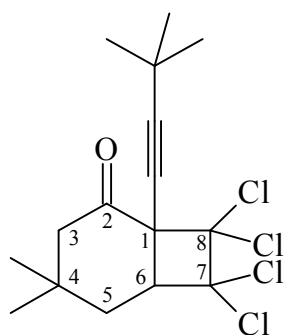


50

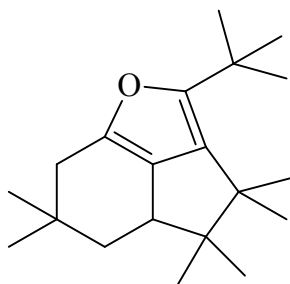


51

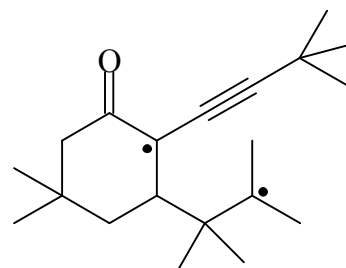




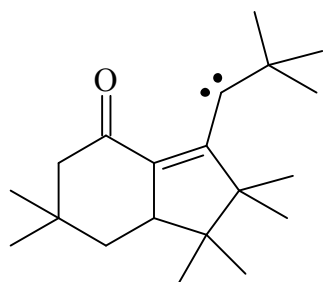
63



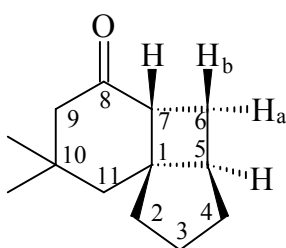
64



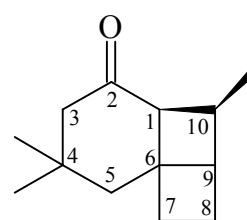
65



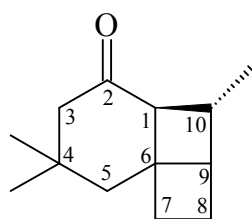
66



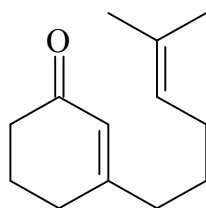
67



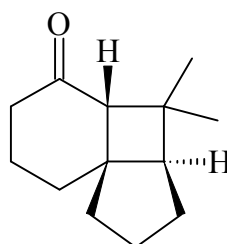
68



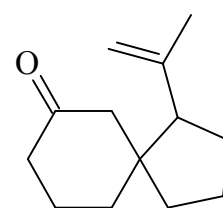
69



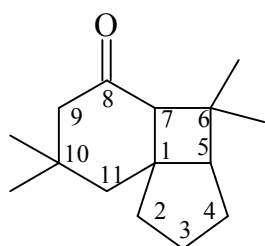
70



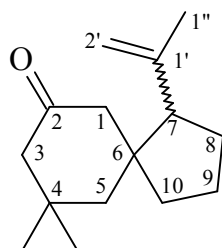
71



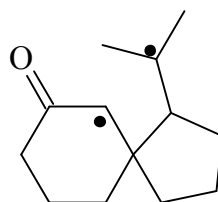
72



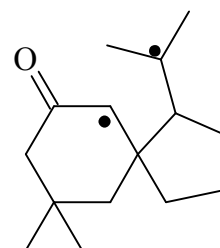
73



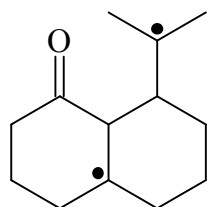
74



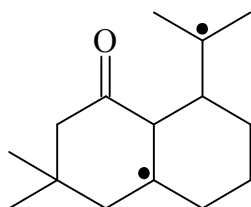
75



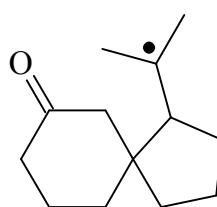
76



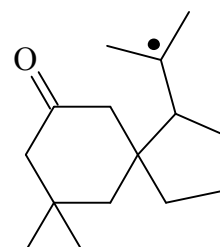
77



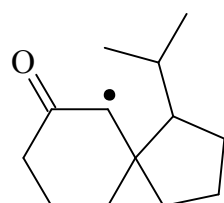
78



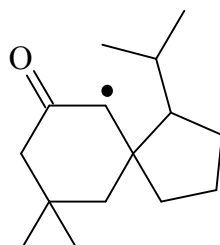
79



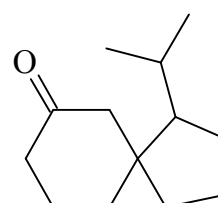
80



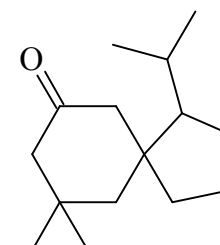
81



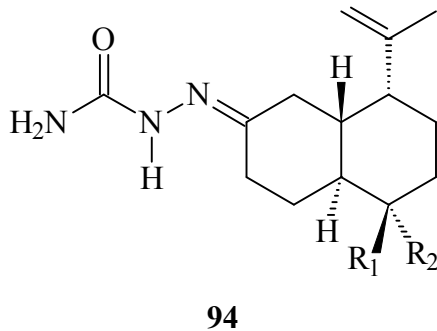
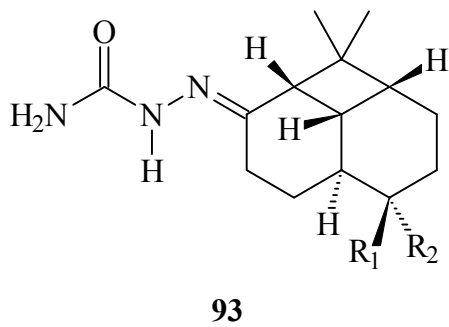
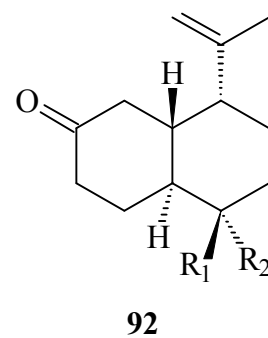
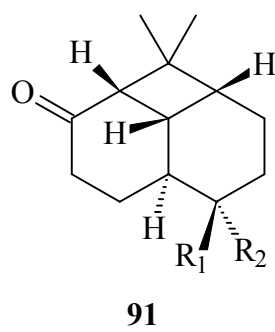
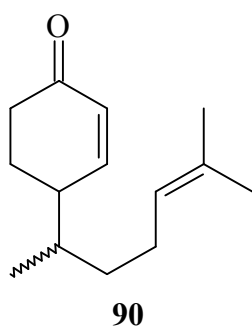
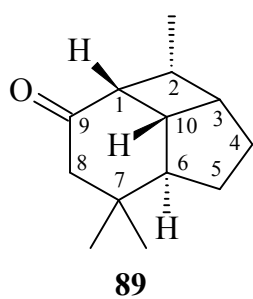
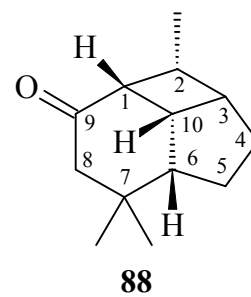
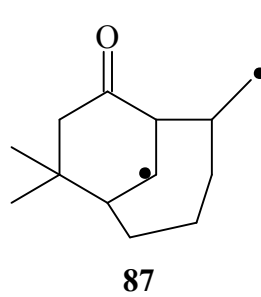
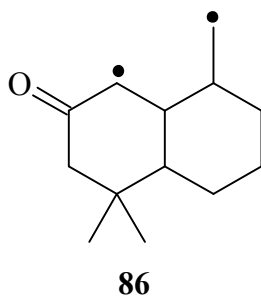
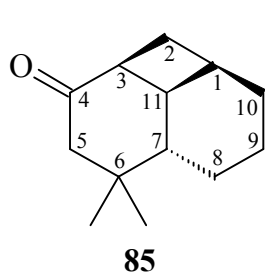
82

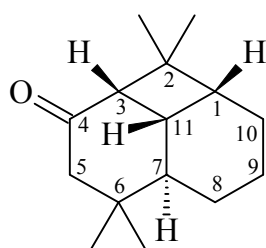


83

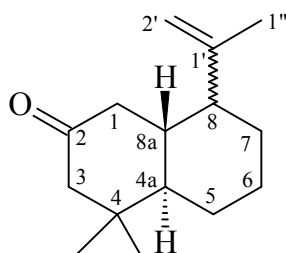


84

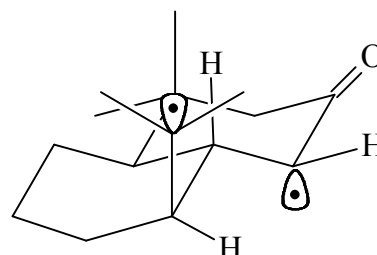




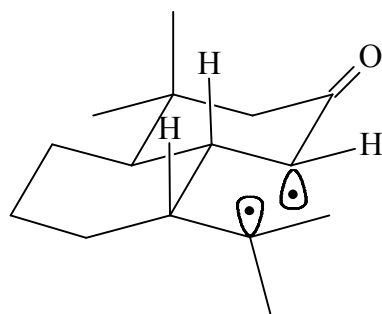
95



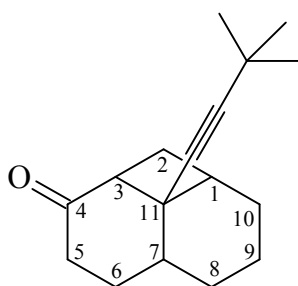
96



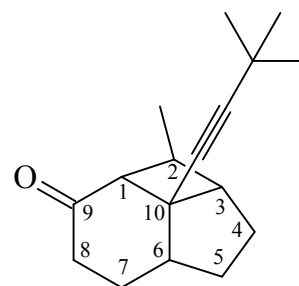
97



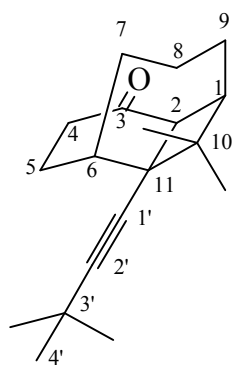
98



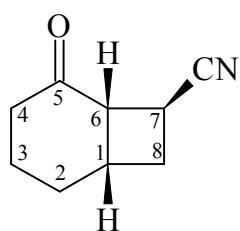
99



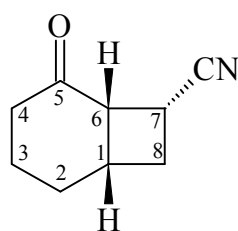
100



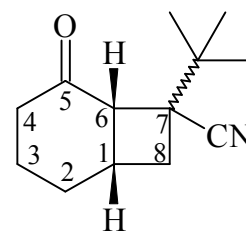
101



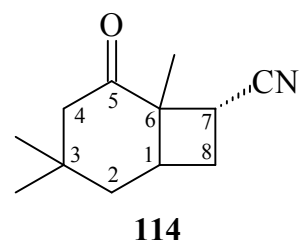
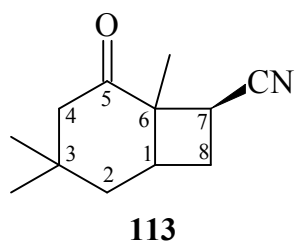
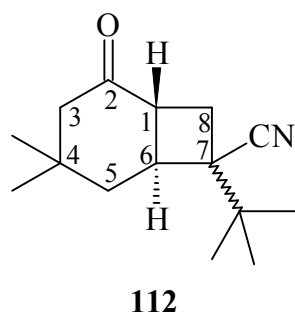
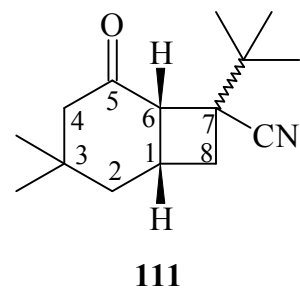
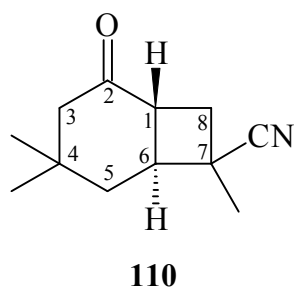
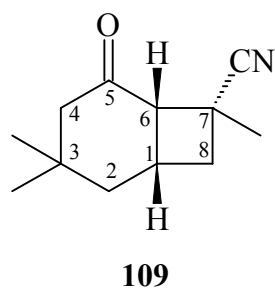
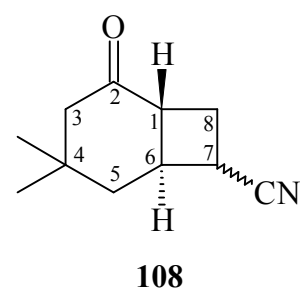
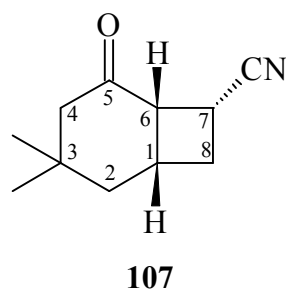
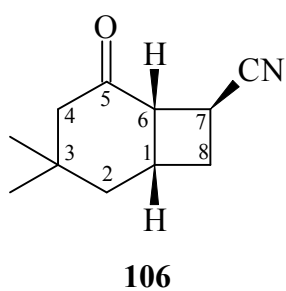
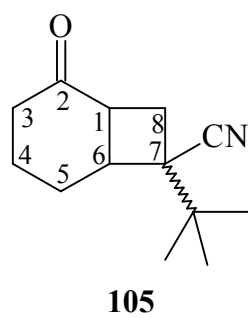
102

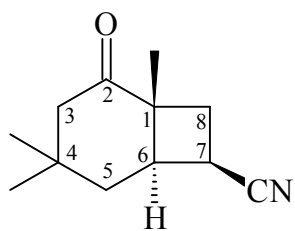


103

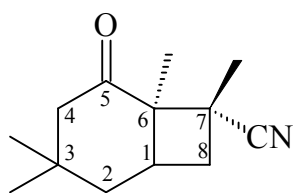


104

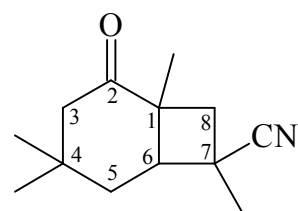




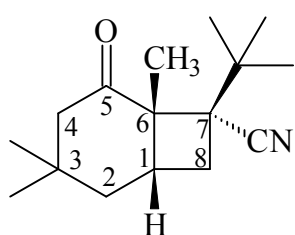
115



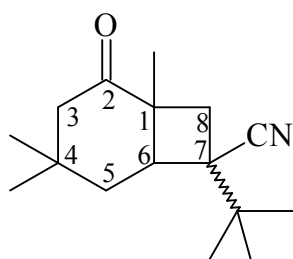
116



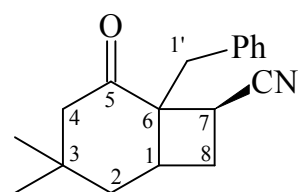
117



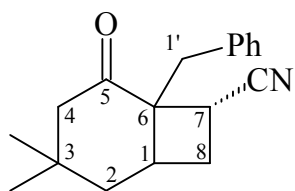
118



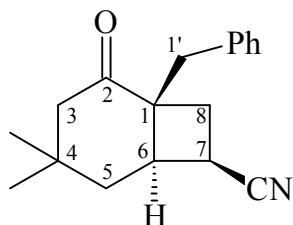
119



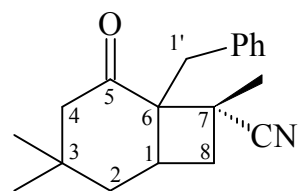
120



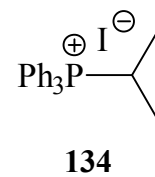
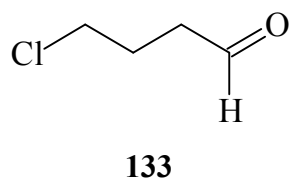
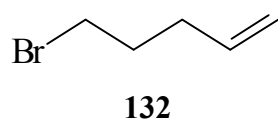
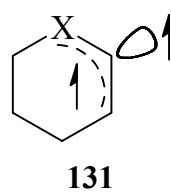
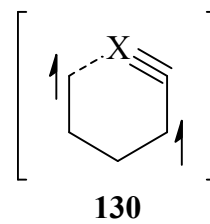
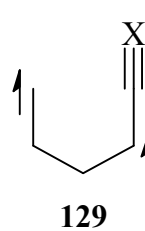
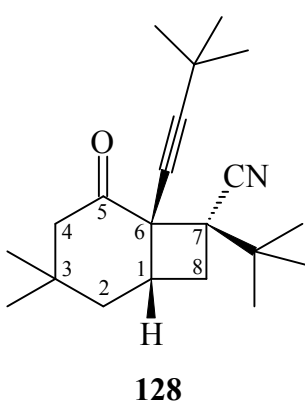
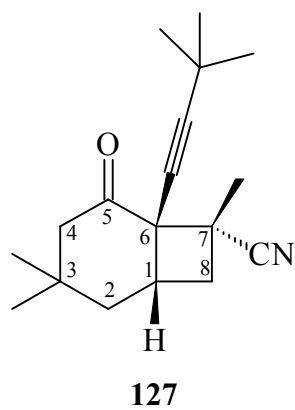
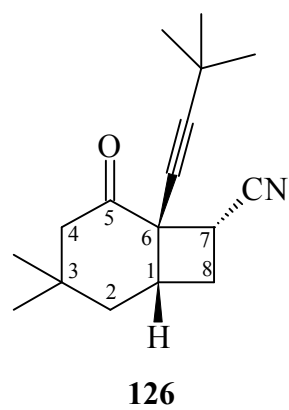
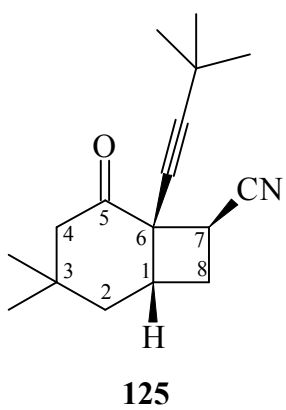
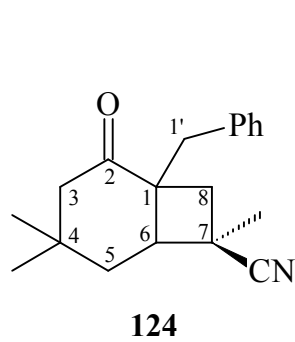
121

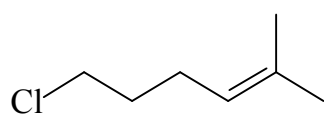


122

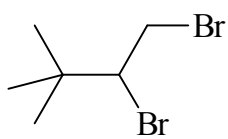


123

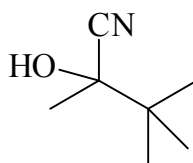




135



136



137

H. Literatur

1. Wöhrle, D.; Tausch, M.W.; Stoher, W.-D.; *Photochemie*; Wiley-VCH, Weinheim; **1998**; 283-307.
2. Büchi, G.; Inman, C.G.; Lipnisky, E.S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1954**; 76; 4327-4331.
3. Margaretha, P.; Thi, G.V.; *Helv. Chim. Acta*; **1976**; 59; 2236-2243.
4. Corey, E.J.; Bass, J.D.; Mitra, R.B.; Uda, H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1964**; 86; 485-492.
5. Corey, E.J.; Bass, J.D.; Le Mahieu, R.; Mitra, R.B.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1964**; 86; 5570.
6. Rathjen, H.-J.; *Dissertation*; Uni-Hamburg; **1991**.
7. Rathjen, H.-J.; Margaretha, P.; Wolff, S.; Agosta, W.C.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1991**; 113; 3904-3909.
8. Agosta, W.C.; Margaretha, P.; *Acc. Chem. Res.*; **1996**; 29; 179.
9. Reichow, S.; *Dissertation*; Uni-Hamburg; **1992**.
10. Margaretha, P.; Reichow, S.; Agosta, W.C.; *JCS Chem. Commun.*; **1992**; 797-798.
11. Margaretha, P.; Reichow, S.; Agosta, W.C.; *J. Org. Chem.*; **1994**; 59; 5393-5396.
12. Andresen, S.; *Dissertation*; Uni-Hamburg; **1997**.
13. Dilling, W.L.; *Chem. Rev.*; **1966**; 66; 373.
14. Koft, E.R.; Smith III, A.B.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1984**; 106; 2115-2121.
15. Kisilowski, B.; *Dissertation*; Uni-Hamburg; **1996**.
16. Kisilowski, B.; Margaretha, P.; *JCS Chem. Commun.*; **1996**; 2065.
17. Constien, R.; Kisilowski, B.; Meyer, L.; Margaretha, P.; *Russ. Chem. Bull.*; **1999**; 512-514 (engl.); *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.*; **1999**; 514-516 (russ.).
18. Meyer, L.; *Diplomarbeit*; Uni-Hamburg; **1997**.
19. Fleming, F.F.; Huang, A.; Sharief, V.A.; Pu, Y.; *J. Org. Chem.*; **1997**; 62; 3036-3037.
20. Desci, R.D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1932**; 54; 1079.

21. Schinzer, D.; Dettmer, G.; Ruppelt, M.; Sölyom, S.; Steffen, J.; *J. Org. Chem.*; **1988**; 53; 3823.
22. Schlosser, M.; *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*; Springer Verlag, Berlin; **1973**.
23. Johnson, C.R.; Adams, J.P.; Braun, M.P.; Senanayake, C.B.W.; Wovkulich, P.M.; Uskoković, M.R.; *Tetrahedron Lett.*; **1992**; 33; 917.
24. Djuardi, E.; Bovonsombat, P.; Mc Nelis, E.; *Synthetic Communications*; **1997**; 27(14); 2497.
25. Stille, J.K.; Simpson, J.H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1987**; 109; 2138.
26. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Lett.*; **1975**; 50; 4467-4470.
27. Miller, M.W.; Johnson, C.R.; *J. Org. Chem.*; **1997**; 62; 1582-1583.
28. Margaryan, A.K.; Serebryakov, E.P.; Kuchero, V.F.; *Izv. Akad Nauk SSSR. Ser. Khim.*; **1976**; 25; 840.
29. Witte, B.; *Dissertation*; Uni-Hamburg; **1999**.
30. Witte, B.; Meyer, L.; Margaretha, P.; *Helv. Chim. Acta.*; **2000**; 83; 554-561.
31. a) de Mayo, P.; *Acc. Chem. Res.*; **1971**; 4; 41.
b) Loutfy, R.O.; de Mayo, P.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1977**; 99; 3559.
32. Bonneau, R.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1980**; 102; 2816.
33. Cargill, R.L.; Dalton, J.R.; O'Connor, S.; Michels, D.G.; *Tetrahedron Lett.*; **1978**; 4465.
34. Hoye, T.R.; Martin, S.J.; Peck, D.R.; *J. Org. Chem.*; **1981**; 47; 331-337.
35. Croft, K.D.; Ghisalberti, E.L.; Jefferies, P.R.; Stuart, A.D.; Raston, C.L.; White, A.H.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*; **1981**; 1473-1480.
36. Sykes, P.; *Reaktionsmechanismen der organischen Chemie*; 9. überarbeitete Auflage; VCH Verlag; **1988**; 419.
37. Audley, M.; Geraghty, N.W.A.; *Tetrahedron Lett.*; **1996**; 37; 1641-1644.

-
38. Stothers, J. B.; *Carbon-13 NMR-Spectroscopy*; Academic Press; New York, London; **1972**; 414.
39. Meyer, L.; Elsholz, B.; Reulecke, I.; Schmidt, K.; Margaretha, P.; Wessig, P.; *Helv. Chim. Acta*; **2002**; 85; 2065.
40. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Zakrewski, V.G.; Montgomery Jr., J.A.; Stratmann, R.E.; Burant, J.C.; Dapprich, S.; Millam, J.M.; Daniels, A.D.; Kudin, K.N.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G.A.; Ayala, P.Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J.V.; Baboul, A.G.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomberts, R.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Chalacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnsons, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Andres, J.L.; Gonzales, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E.S.; Pople, J.A.; *Gaussian Inc.*; Pittsburgh PA, **1998**.
41. Becke, A.D.; *J. Chem. Phys.*; **1993**; 98; 5648.
42. Perdew, J.P.; Burke, K.; Wang, Y.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter*; **1996**; 54; 16533.
43. Gannon, W.F.; House, H.O.; Baumgarten, H.E. (Ed.); *Org. Synth. Coll. Vol. V*; John Wiley and Sons, New York - London - Sydney - Toronto; **1973**; 539-541.
44. Gannon, W.F.; House, H.O.; Baumgarten, H.E. (Ed.); *Org. Synth. Coll. Vol. V*; John Wiley and Sons, New York - London - Sydney - Toronto; **1973**; 294-296.
45. Jursic, B.; Ladika, M.; Bosner, B.; Kobetic, R.; Sunko, D.E.; *Tetrahedron*; **1988**; 44; 2311-2318.
46. Negishi, E.; Tan, Z.; Liou, S.; Liao, B.; *Tetrahedron*; **2000**; 56; 10197 - 10208.
47. Cope, A.C.; D'Addieco, A.A.; Whyte, D.E.; Glickman, S.A.; Rabjohn, N. (Ed.); *Org. Synth. Coll. Vol. IV*; John Wiley and Sons, New York - London - Sydney - Toronto; **1963**; 234.
48. Kraus, G. A.; Landgrebe, K.; *Synthesis*; **1984**; 885.
-

49. Tietze, L.F.; Eicher, Th; *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*; Thieme Verlag Stuttgart, New York; **1981**; 82.
50. Fukuzawa, A.; Sato, H.; Masamune, T.; *Tetrahedron Lett.*; **1987**; 28; 4303.
51. Tietze, L.F.; Eicher, Th; *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*; Thieme Verlag Stuttgart, New York; **1981**; 38.
52. Brandsma, L.; *Preparativ Acetylenic Chemistry*; 2nd Ed.; Elsevier Science Publishing Company Inc.; New York; **1988**; 120.
53. Defranq, E.; Zesiger, T.; Tabacchi, R.; *Helv. Chim. Acta*; **1993**; 76; 425-430.
54. Greaves, P.M.; Landor, S.R.; Laws, D.R.J.; *J. Chem. Soc*; **1966**; 1976-1978.
55. Autorenkollektiv; *Organikum*; Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin; 18. Auflage; **1990**; 445.
56. Reinhart, K.L.; Perkins, E.G.; Rabjohn, N. (Ed.); *Org. Synth. Coll. Vol. IV*; John Wiley and Sons, New York - London - Sydney - Toronto; **1963**; 444.
57. Charakterisierung siehe Lit.: 15.
58. *Chemikalien Reagenzien*; MERCK; **2003**.
59. *Forschungschemikalien*; LANCASTER; **2002-2003**.

Danksagungen

Herrn Dr. Sinnwell und seinen Mitarbeiterinnen in der NMR-Abteilung des Instituts für Organische Chemie danke ich für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren. Aus meinen „dünnen Proben“ habt ihr das Optimum herausgeholt!

Herrn M. Preuße und Frau A. Meiners aus dem Institut für Organische Chemie danke ich für die Messung zahlreicher Massenspektren.

Frau Dr. Claudia Paul gilt mein Dank für die Unterstützung bei der präparativen Gaschromatographie. Deine Säulen trennten immer!

Herrn Prof. Dr. W. A. König danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. P. Margaretha möchte ich für seine stete Unterstützung danken. Sie waren mir ein guter Chef und Kollege zugleich.

Den übrigen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Dr. P. Margaretha danke ich für die gute Zusammenarbeit, das mehr als angenehme Arbeitsklima und ihre ständige Diskussionsbereitschaft, auch bei den „*abendlichen Seminaren*“. Gleiches gilt für viele andere Mitglieder des Fachbereichs Chemie.

Ein ganz besonderer Dank gilt einer fantastischen Laborantin, Kollegin und sportlich Gleichgesinnten: Frau Kerstin Schmidt, ohne Dich wär's nicht passiert!

Mein Dank gilt auch den vielen fleißigen Händen der Praktikanten aus dem OC-F- bzw. Naturstoff-Praktikum, deren namentliche Erwähnung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Stellvertretend sollen hier Herr Dipl. Chem. Stefan Steffens und Herr Dipl. Chem. Bruno Elsholz Erwähnung finden, die sogar ein Schwerpunktpraktikum mit mir überstanden haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die gewährte finanzielle Förderung.

Meinen Eltern danke ich für die fortwährende Unterstützung während meines gesamten Studiums, sowie ihrem Interesse und ihrer Geduld.

Ein besonderer Dank gilt meiner Lebensgefährtin Frau Delphina Nordmann für ihr Interesse, ihre Geduld, wenn's mal wieder länger dauerte und dafür, dass es sie gibt!

Lebenslauf

05.06.1969	In Hamburg geboren
1975 - 1979	Gorch-Fock-Grundschule, Hamburg
1979 - 1988	Gymnasium Willhöden, Hamburg
Abschluß	Abitur
1988 - 1989	Grundwehrdienst im Flugabwehrbattalion, Heide
1989 - 1998	Studiengang Diplom-Chemie an der Universität Hamburg
10.1992	Vordiplom
01.1998	Erwerb des Diploms
02.1998-10.2003	Dissertation am Institut für Organische Chemie

Beruflicher Werdegang:

09.1990 - 07.1991	Übungsleiter Cobolkurs für Wirtschaftswissenschaftler, RRZ Universität Hamburg
03.1994 - 03.1996	Datenbankprogrammierer (F & A) und CAD-Zeichner (EPLAN) bei Microflex GmbH, Norderstedt
04.1996 - 06.1998	Schichtleiter und Datenerfasser bei DS Presse GmbH, Hamburg
02.1999 - 03.2000	Wissenschaftlicher Assistent (BAT IIa/2) im Rahmen des DFG-Projektes Ma 896
04.2000 - 09.2003	Assistent im chemischen Praktikum für Mediziner und Zahnmediziner

Veröffentlichungen

R. Constien, B. Kisilowski, L. Meyer, P. Margaretha;

Russ. Chem. Bull., **1999**, 512-514 (engl.); *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.* **1999**, 514-516 (russ.).

Rearrangement of Intermediate 1,4-Biradicals in Photocycloadditions of Cyclohex-2-enones to Alkenes

B. Witte, L. Meyer, P. Margaretha;

Helv. Chim. Acta, **2000**, 83, 554-561.

Photocycloaddition of Cyclohex-2-enones to 2-Methylbut-1-en-3-yne

M.A. Kinder, L. Meyer, P. Margaretha;

Helv. Chim. Acta, **2001**, 84, 2373-2378.

Photocycloaddition of Isocoumarins and Isothiocoumarins to Alkenes

L. Meyer, B. Elsholz, I. Reulecke, K. Schmidt, P. Margaretha, P. Wessig

Helv. Chim. Acta, **2002**, 85, 2065-2072.

Photocycloaddition of Cyclohex-2-enones to 2-Alkylprop-2-enenitriles

L. Meyer, N. Alouane, K. Schmidt, P. Margaretha;

Can. J. Chem., **2003**, 81, 417-422.

Photocycloaddition of Cyclohex-2-enones to Acrylonitrile

G.R. Lenz, R.A. Lessor, P.W. Rafalko, E.F. Ezell, Z. Kosarych and L. Meyer, P. Margaretha

Helv. Chim. Acta, **2003**, in Press

Oxidative Rearrangement of 1-Alkylidene-N-trichloroacetyl-3,4-dihydrisoquinolines to 10b-Trichloromethyl-1,5,6,10b-tetrahydrooxazolo[4,3-a]isoquinolin-3(2H)-ones