

**Photochemische und thermische Anellierungsreaktionen
von konjugierten Alkinylcyclohex-2-enonen**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Birgit Witte

aus Hamburg

Hamburg 1999

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Margaretha

2. Gutachter: Prof. Dr. W. A. König

Tag der mündlichen Prüfung: 08. November 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1995 bis Juli 1999 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Margaretha im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Margaretha danke ich für die Überlassung des Themas und seine wertvolle Unterstützung und Anregung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Andreas
und
Anna Elisabeth
gewidmet

| | |
|--|----|
| A. Allgemeiner Teil | 1 |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Anwendungsmöglichkeiten photochemischer Reaktionen | 1 |
| 1.2 Photocycloadditionsreaktionen von Ketonen..... | 7 |
| 2 Aufgabenstellung | 14 |
| B. Hauptteil | 17 |
| 1 Darstellung der Edukte | 17 |
| 1.1 Übersicht über den Syntheseweg..... | 17 |
| 1.2 Darstellung der Cyclohexenon-Ring-Einheiten..... | 18 |
| 1.2.1 Darstellung von 6,6-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (10c) | 18 |
| 1.2.2 Darstellung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (10a) | 18 |
| 1.2.3 Darstellung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (10b) | 19 |
| 1.2.4 Darstellung von 2-Methylcyclohex-2-en-1-on (24)..... | 20 |
| 1.2.5 Umsetzung der Cyclohexenone 10a-c mit Iod..... | 20 |
| 1.3 Darstellung der Alkynyl-Seitenketten-Einheiten..... | 21 |
| 1.3.1 Darstellung der Alkine..... | 21 |
| 1.3.2 Darstellung der Alkynylstannane..... | 23 |
| 1.4 Synthese der 2-Alkynylcyclohexenone 1 - 4 | 24 |
| <i>Spektroskopische Daten der 2-Alkynylcyclohexenone 1 - 4</i> | 26 |
| 1.5 Synthese der 3-Alkynylcyclohex-2-enone 5 - 8 | 29 |
| <i>Spektroskopische Daten der 3-Alkynylcyclohexenone 5 - 8</i> | 30 |
| 1.6 Darstellung mehrfach funktionalisierter Alkene | 32 |
| 2 Epoxidierung der 2-Alkynylcyclohexenone 1 und 2 | 34 |
| <i>Spektroskopische Daten der Epoxyketone 56 und 57</i> | 38 |
| <i>Spektroskopische Daten der Cyclopentenole 58 und 59</i> | 40 |
| <i>Spektroskopische Daten der Ester 60</i> | 41 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3 | Photochemische Umsetzungen der Cyclohexenone 1 - 8 | 42 |
| 3.1 | Theoretische Grundlagen photochemischer Reaktionen | 42 |
| | <i>UV-Spektren der verwendeten Cyclohexenone</i> | 48 |
| 3.2 | Reaktionen der angeregten Cyclohexenone 1 - 3 und 5 mit mehrfach funktionalisierten Alkenen | 51 |
| 3.2.1 | Bestrahlungen in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (49)..... | 51 |
| | <i>Spektroskopische Daten der Naphthalenone 72, 74 und 78 - 81</i> | 59 |
| | <i>Spektroskopische Daten der Allylether 82 - 85</i> | 61 |
| | <i>Spektroskopische Daten der Bicyclo[4.2.0]octan-2-one 70, 73 und 75</i> | 63 |
| 3.2.2 | Bestrahlungen in Gegenwart von 3-Methylbuta-1,2-dien (51)..... | 65 |
| | <i>Spektroskopische Daten der Bicyclo[4.2.0]octanone 92 – 95 und 97</i> | 69 |
| 3.2.3 | Bestrahlungen in Gegenwart von 5-Methylhexa-3,4-dien-1-ol (54) | 71 |
| | <i>Spektroskopische Daten der Bicyclo[4.2.0]octanone 102 - 105</i> | 72 |
| 3.3 | Intramolekulare Reaktionen | 74 |
| 3.3.1 | Bestrahlung der Cyclohexenone 4, 6-8 | 74 |
| 4 | Diskussion der Ergebnisse | 75 |
| C. | Zusammenfassung | 79 |
| D. | Abstract..... | 85 |
| E. | Experimenteller Teil | 87 |
| F. | Literaturverzeichnis | 155 |
| G. | Sicherheitsdaten..... | 159 |

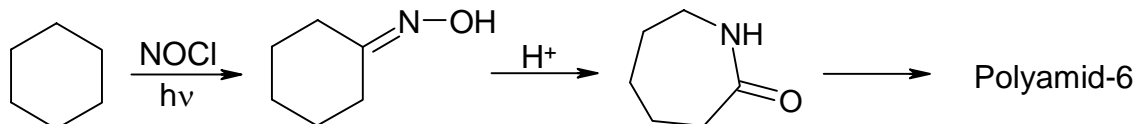
A. Allgemeiner Teil

1 Einleitung

1.1 Anwendungsmöglichkeiten photochemischer Reaktionen

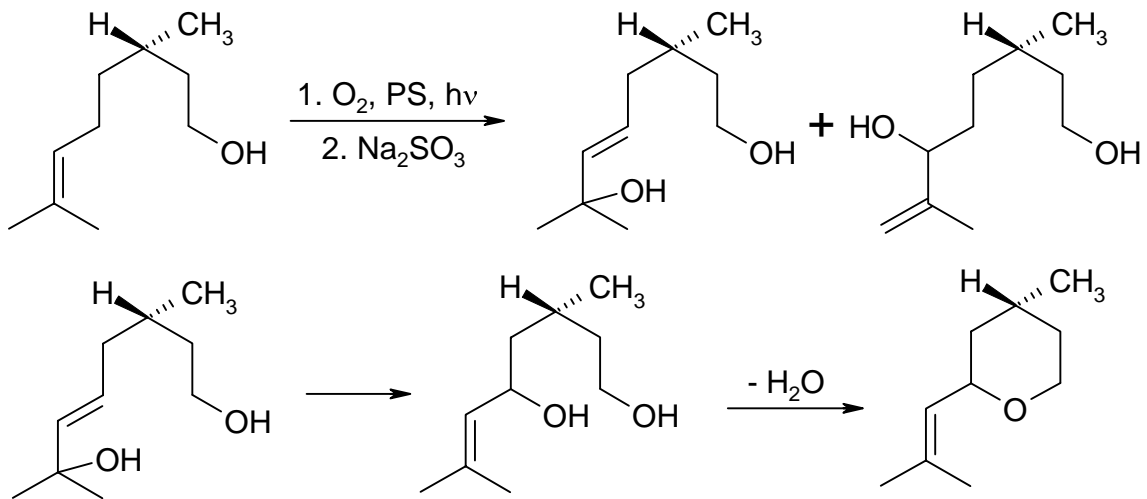
Für photochemische Reaktionen gibt es breitgefächerte Anwendungsmöglichkeiten. Einerseits werden sie in klassischen chemischen Syntheseverfahren und anderen industriellen Prozessen eingesetzt. Andererseits finden durch Sonnenlicht induzierte Prozesse in so unterschiedlichen Dingen statt wie Kunststoffteilen, dem Auge und Bier. Im Folgenden sollen verschiedene beispielhafte Reaktionsmechanismen erläutert werden.¹

Zur Darstellung großer Produktmengen eignen sich aufgrund ihrer hohen Quantenausbeuten hauptsächlich Radikalreaktionen. Dazu gehört die in Schema 1-1 dargestellte Photonitrosylierung von Cyclohexan bei der Herstellung von Caprolactam, der Ausgangsverbindung für Polyamid-6, mit einer Jahresproduktion von mehr als 10^4 t. Häufig genutzt wird auch die Photochlorierung von Methan zur Synthese von Chlormethan mit einer Jahresproduktion von 10^5 t.



Schema 1-1: Photonitrosylierung von Cyclohexan zur Darstellung von Caprolactam.

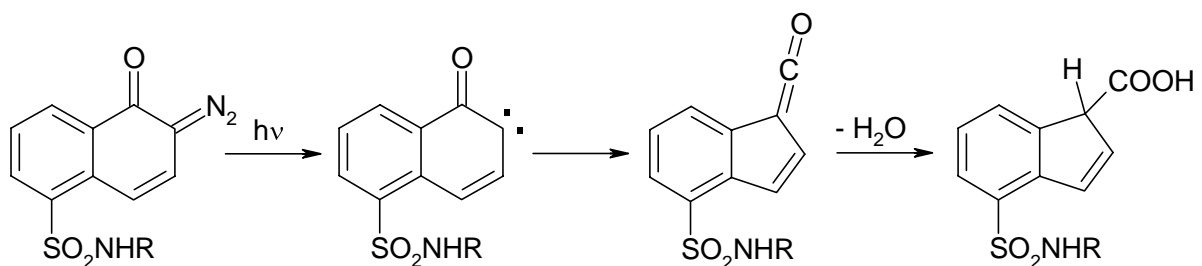
Photochemische Reaktionsschritte mit geringeren Quantenausbeuten werden für die Darstellung spezieller Chemikalien mit einem geringeren Jahresbedarf verwendet. Ein Beispiel dafür ist Rosenoxid, ein Grundstoff der Parfümindustrie, in Schema 1-2. Ausgangsverbindung ist (-)-Citronellol, das in Gegenwart des Photosensibilisators (PS) Bengalrosa und Sauerstoff in einer En-Reaktion photooxygeniert wird. (-)-Rosenoxid wird als Endprodukt der mehrstufigen Synthese in einer Gesamtausbeute von 60 % erhalten. Für Reaktionen dieser Art werden zur Zeit Solarreaktoren entwickelt. Als Lichtquelle dient hierbei Sonnenlicht, welches durch einen Parabolspiegel auf ein Absorberrohr fokussiert wird.



Schema 1-2: Synthese von Rosenoxid.

Eine andere technische Anwendung ist das Abbilden von Informationen auf Photoresists und Chips mit Hilfe von photochemisch aktiven Substanzen.

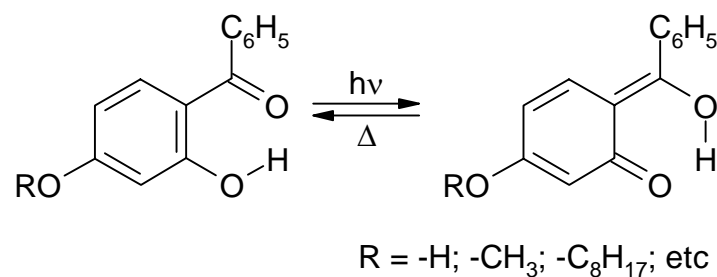
Bei der Herstellung von Positiv-Resists wird ein Kupferfilm, aufgebracht auf einen isolierenden Träger, mit einem viskosen Polymer, angereichert mit einer lichtempfindlichen Verbindung, beschichtet. Anschließend wird durch eine Maske belichtet und an den belichteten Stellen durch die Photoreaktion eine Löslichkeit des Polymers bewirkt. An diesen Stellen kann nun das Polymer abgelöst und der darunter liegende metallische Film weggeätzt werden. Eine zur Löslichkeitserhöhung durch Lichteinstrahlung verwendete Verbindung ist 1,2-Naphthochinonazid aus Novolacken in Schema 1-3. Hier wird die Diazogruppe photochemisch unter Bildung eines Carbens abgespalten, gefolgt von einer Wolff-Umlagerung zum Keten, das mit Wasser zur Carbonsäure reagiert. Diese Säure kann mit Laugen abgelöst werden.



Schema 1-3: Lichtinduzierte Umwandlung von 1,2-Naphthochinonazid.

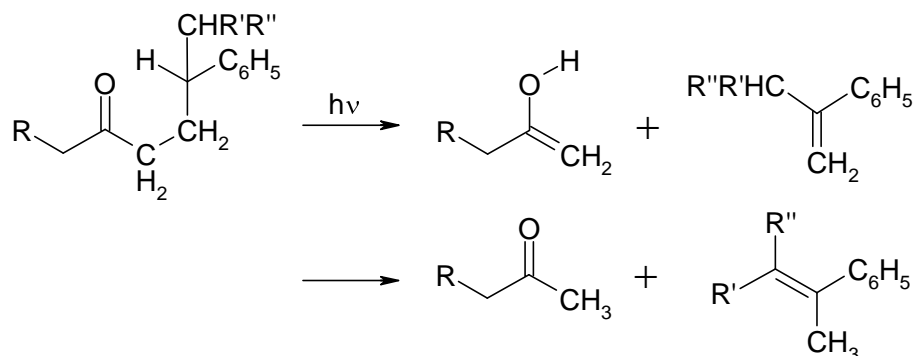
Ähnlich verläuft die Darstellung von Negativ-Resists. Hierbei werden jedoch die Beschichtung und der metallische Film an den nicht belichteten Stellen abgelöst. Dies wird durch eine Löslichkeitsverringerung des Polymers durch Photopolymerisation unter Lichteinwirkung erreicht. Bei diesem Verfahren finden polymere Zimtsäureester Verwendung, deren Doppelbindungen in einer photochemischen [2+2]-Cycloaddition vernetzen.

Ganz unterschiedliche Aufgaben übernehmen Photosensibilisatoren als Zusatzstoffe in Kunststoffen. Einerseits können sie Photonen absorbieren und in Wärme umwandeln und somit das Polymer vor photooxidativem Abbau schützen. Für diesen Einsatz sind substituierte o-Hydroxybenzophenone geeignet, die bei ~ 370 nm phototautomerisieren und unter Wärmeabgabe zurück reagieren, Schema 1-4.



Schema 1-4: Phototautomerisierung von o-Hydroxybenzophenonen.

Bei kurzzeitig genutzten Kunststoffen dagegen ist oft ein lichtinduzierter Abbau des Polymers gewünscht. Eine Möglichkeit ist der Einbau von Carbonylgruppen in die Kette und der Abbau der Polymerkette durch Norrish-Typ-II-Reaktionen, dargestellt in Schema 1-5.



Schema 1-5: Lichtinduzierte C-C-Bindungsspaltung durch Norrish-Typ-II-Reaktion.

Sehr gebräuchlich ist weiterhin der Einsatz von optischen Aufhellern. Hierbei handelt es sich um Verbindungen, die im nahen UV ($\lambda < 400$ nm) absorbieren und mit hoher Quantenausbeute im sichtbaren Bereich ($\lambda > 400$ nm) fluoreszieren. Eine schwach bläuliche Fluoreszenz entspricht hierbei der Komplementärfarbe der Vergilbung. Gebräuchliche Substanzen sind zum Beispiel die Derivate der in Abb. 1-1 dargestellten 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäure, des Naphthalindicarbonsäureimid und des Cumarins.²

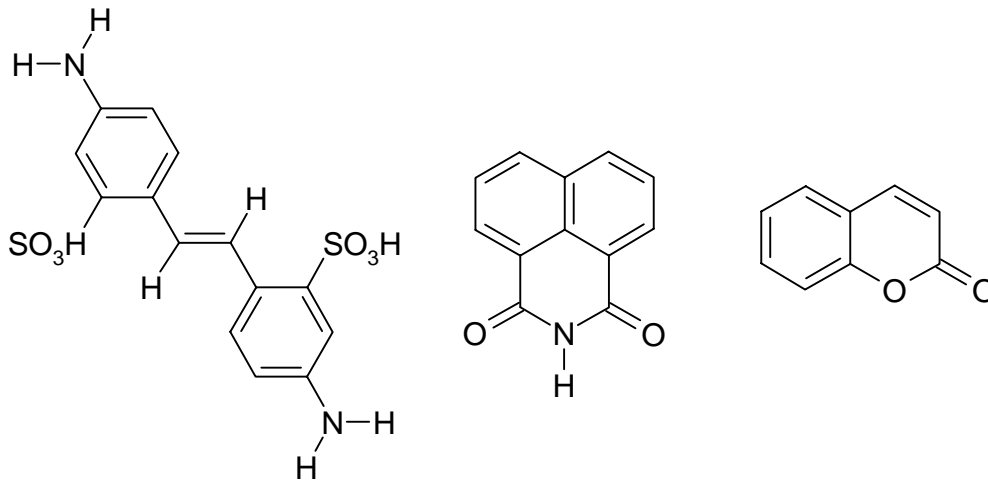


Abb. 1-1: 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäure, Naphthalindicarbonsäureimid und Cumarin, Grundstrukturen von optischen Aufhellern.

Ein populäres Beispiel für eine lichtinduzierte Reaktion aus dem Bereich der Biologie ist der Sehprozeß im Auge. In der Netzhaut wandeln Stäbchenzellen und Zapfenzellen die wahrgenommenen Lichtsignale in elektrische Signale um, die über den Sehnerv zum Gehirn geleitet werden. Im Zentrum steht die photochemische Isomerisierung des 11-(Z)-Retinal zum 11-(E)-Retinal in der lichtempfindlichen Substanz Rhodopsin, Abb. 1-2. Am Ende des biochemischen Prozesses steht das elektrische Signal, das zum Gehirn geleitet wird.³

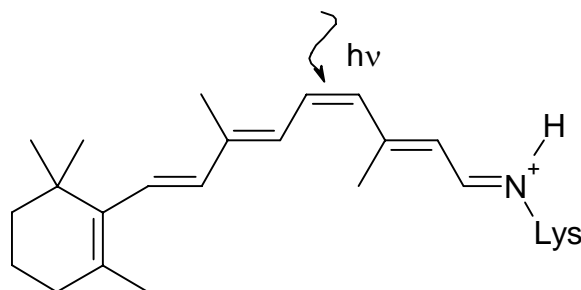


Abb. 1-2: Die photochemische Isomerisierung des 11-(Z)-Retinal-Teils im Rhodopsin.

Eine Verwendungsmöglichkeit für photochemisch aktive Substanzen für medizinische Zwecke ist die Fluoreszenzdiagnostik zum Nachweis biochemischer Vorgänge und der Lokalisierung von biologisch aktiven Molekülen oder selektiven Einschlüssen von Therapeutika. Hierzu werden die entsprechenden Biomoleküle mit fluorochromen oder fluorogenen Substanzen markiert. Zur Erfassung der auftretenden Fluoreszenz werden Spektrofluorometer, Fluoreszenzmikroskope oder Flow-Cytometer verwendet.

Im Gegensatz zu den Fluorochromen sind Fluorogene *nicht* fluoreszierende Verbindungen, aus denen unter anderem durch Enzyme fluoreszierende Moleküle, wie Cumarin- und Naphtholderivate, gebildet werden. Ein aktuelles Beispiel ist der Einsatz von 5-Aminolävulinsäure (ALA) zur Diagnostik von Tumoren. Es reichert sich bevorzugt in Tumoren an, wo es enzymatisch über mehrere Stufen in Protoporphyrin IX überführt wird, Abb. 1-3. Nach Anregung bei $\lambda = 405$ nm wird seine Fluoreszenz bei $\lambda = 600$ bis 680 nm beobachtet. Auf diese Weise ist eine genaue Lokalisierung des Tumors für einen operativen Eingriff möglich.

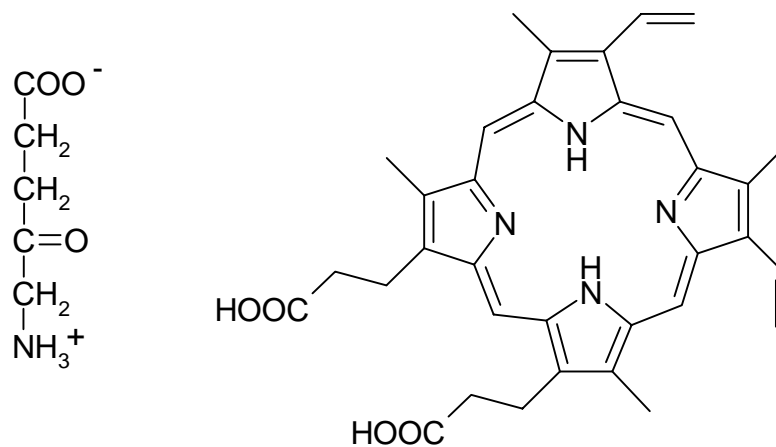
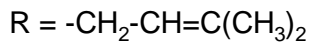
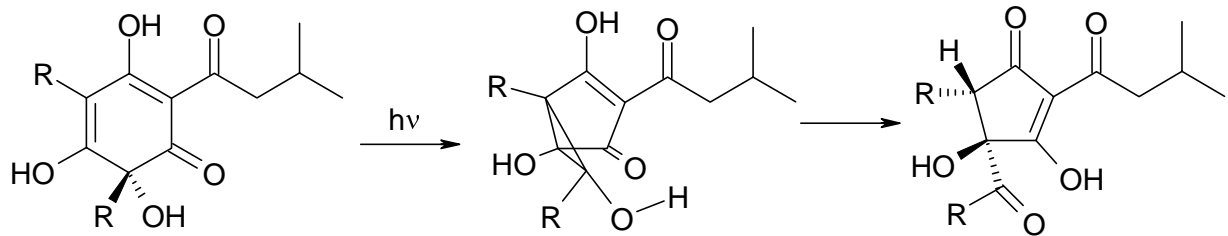


Abb. 1-3: Aminolävulinsäure, Protoporphyrin IX.⁴

Zuletzt ein Beispiel, das deutlich macht, warum bestimmte Lebensmittel vor Sonnenlicht geschützt aufbewahrt werden müssen. So würden der Geschmack und der Geruch von Bier beeinträchtigt, würde es nicht in gefärbten Flaschen aufbewahrt werden. Dafür verantwortlich ist das aus dem Hopfen stammende Humulon (Hu). Es wird bei Bestrahlung mit Tageslicht in Isohumulon (IsoHu) umgewandelt, Schema 1-6. Der Mechanismus besteht aus einer

Oxa-Di- π -Methan-Umlagerung, gefolgt von einer Öffnung des Cyclopropanol-Rings. Das Produkt ist ein Bitterstoff.

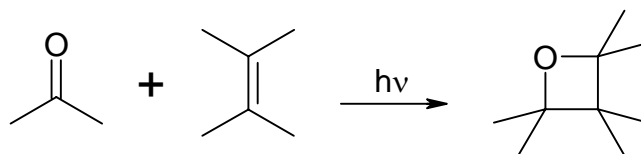


Schema 1-6: Umwandlung von Humulon (Hu) in Isohumulon (IsoHu).

Aus Isohumulon kann durch eine α -Spaltung an der (R-CO-)-Bindung – Norrish-Typ-I-Reaktion – das Radikal $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^*$ abgespalten werden. Es setzt aus Proteinen Thiole wie $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SH}$ frei, die dem Bier einen unangenehmen Geruch verleihen. Im Handel ist Bier in Flaschen aus gefärbtem Glas erhältlich, die den größten Teil des Sonnenlichtes absorbieren.

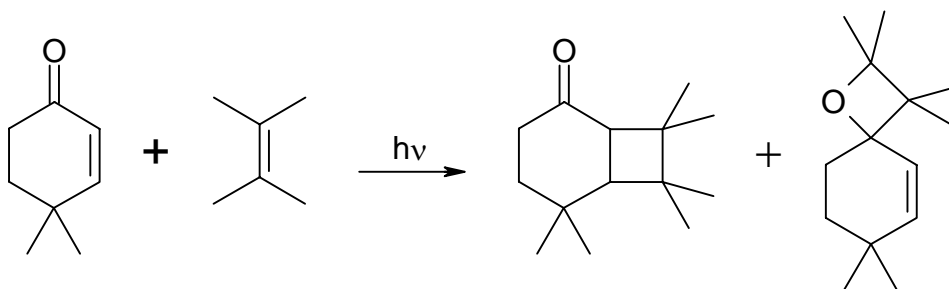
1.2 Photocycloadditionsreaktionen von Ketonen

Bisher wurden einige grundlegende photochemische Reaktionen, wie die Norrish-Typ-I- und -Typ-II-Reaktionen erwähnt, wobei ihre Anwendungsmöglichkeiten im Vordergrund standen. Im Folgenden soll nun ein Überblick über Cycloadditionsreaktionen an Ketonen gegeben werden. Das älteste und bekannteste Beispiel ist die erstmals 1909 von Paterno beschriebene und 1954 von Büchi eingehender untersuchte [2+2]-Cycloaddition von Alkenen an angeregte Ketone unter Ausbildung von Oxetanen, dargestellt in Schema 1-7.⁵



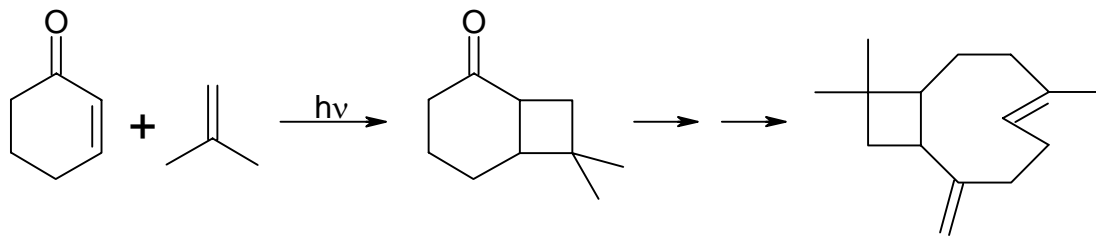
Schema 1-7: Paterno-Büchi Reaktion.

Setzt man statt der aliphatischen, gesättigten Ketone α , β -ungesättigte Cyclohexenone ein, entstehen neue Reaktionsmöglichkeiten. Hier kann, neben der Oxetanbildung, durch eine Addition des Alkens an die C-C-Doppelbindung des angeregten Cyclohexenons ein Cyclobutanring gebildet werden. Das Verhältnis der beiden Produkte hängt von dem Substitutionsmuster beider Komponenten ab, Schema 1-1.⁶



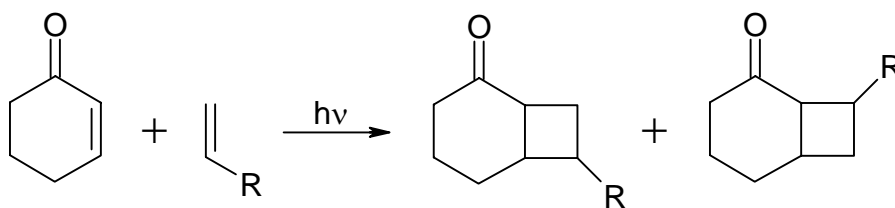
Schema 1-8: [2+2]-Cycloaddition eines Cyclohexenons.

Ein bekanntes Anwendungsbeispiel ist Corey's Totalsynthese von Caryophyllen aus dem Jahr 1964 in Schema 1-9. Hier wurde die [2+2]-Cycloaddition von Isobuten an 2-Cyclohex-2-en-1-on als retrosynthetisch ermittelter Reaktionsschritt genutzt.⁷



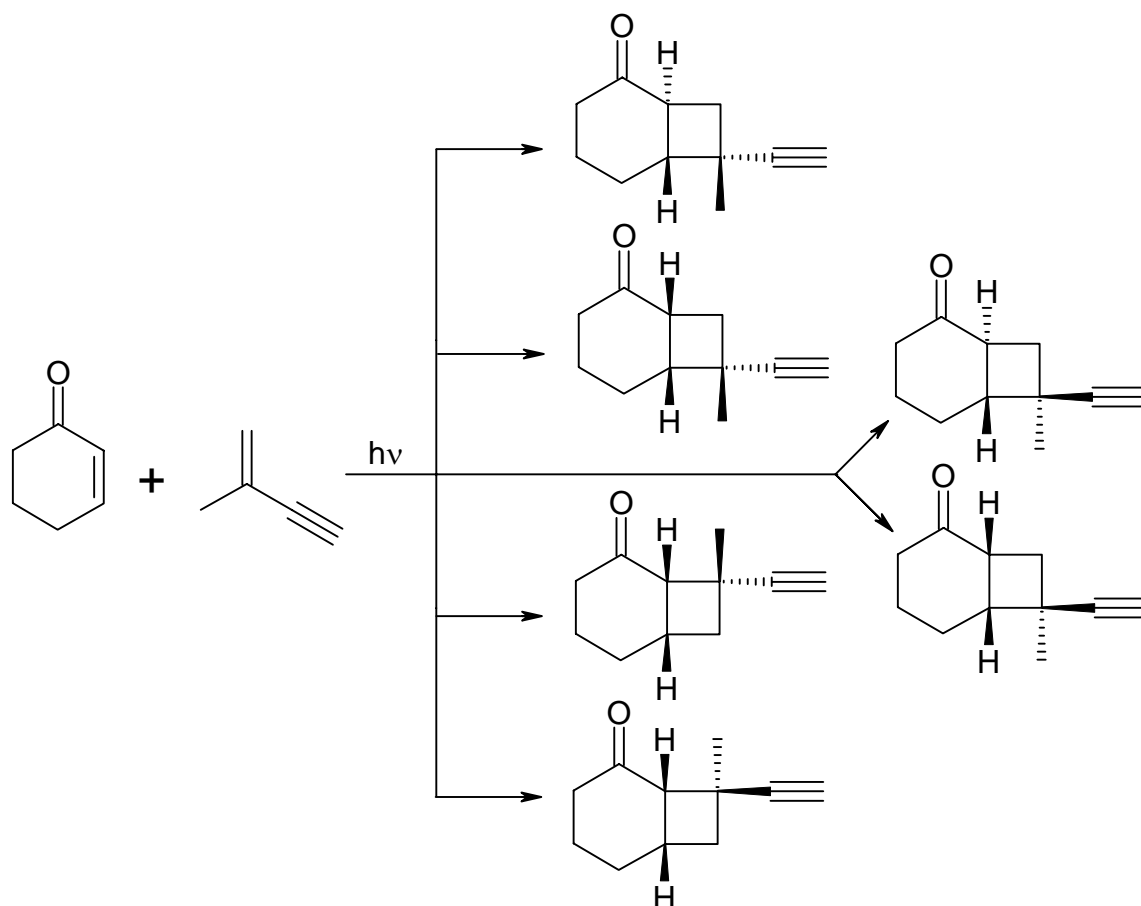
Schema 1-9: Darstellung von Caryophyllen.

Im Verlauf dieser Arbeiten wurden systematische Untersuchungen zur Umsetzung des angeregten Cyclohex-2-en-1-ons mit unsymmetrisch substituierten Alkenen durchgeführt. Demnach entsteht bei der Addition an elektronenreiche Alkene überwiegend das Kopf-Schwanz-Isomer, während bei der Addition an ein elektronenarmes Alken bevorzugt das Kopf-Kopf-Isomer gebildet wird. Die beiden Regioisomere sind in Schema 1-10 dargestellt.⁸



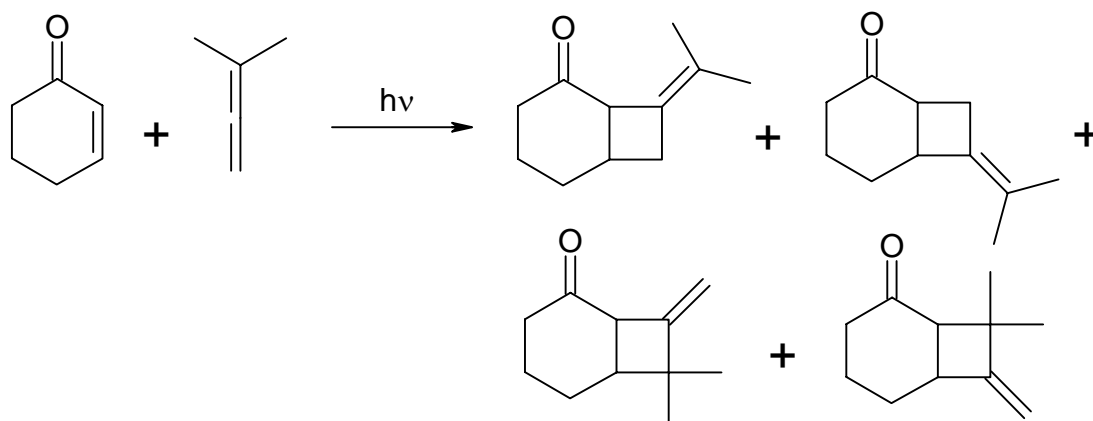
Schema 1-10: Die Bildung regioisomerer Cyclobutanderivate.

Die Photocycloadditionsreaktionen von Cyclohexenonen wurden unter sehr verschiedenen Gesichtspunkten untersucht. Eine Variante ist die Verwendung eines mehrfach ungesättigten Alkens. So setzte 1976 Serebryakov 2-Methylbut-1-en-3-in mit Cyclohex-2-en-1-on um. Er erhielt die sechs isomeren Cyclobutanderivate in Schema 1-11.⁹



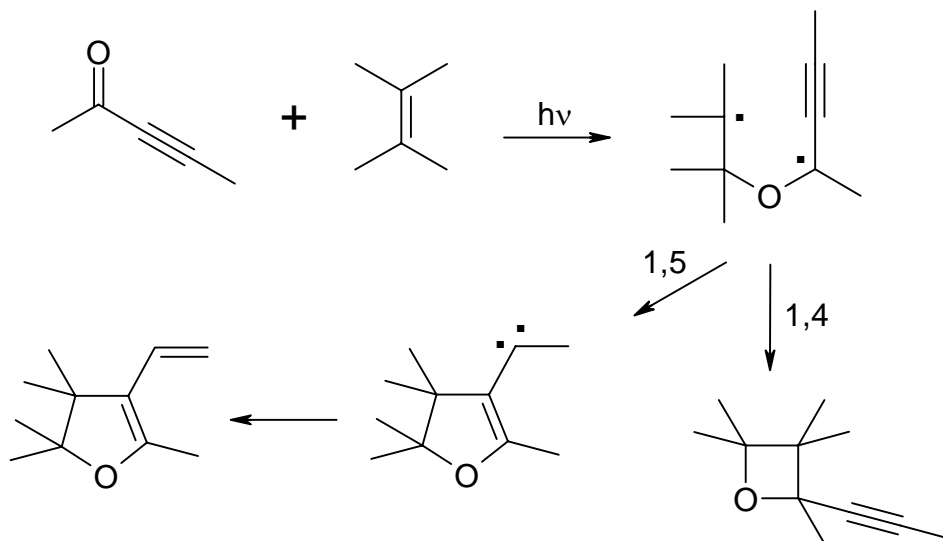
Schema 1-11: [2+2]-Photocycloaddition von Cyclohex-2-en-1-on an 2-Methylbut-1-en-3-in.

Von Becker wurde 1982 die Addition von Cyclohex-2-en-1-on an 3-Methylbuta-1,2-dien beschrieben. Auch hier entstanden Cyclobutanderivate, die sich durch die Orientierung der Substituenten unterscheiden. Die Produkte sind in Schema 1-12 angegeben.^{10, 11}



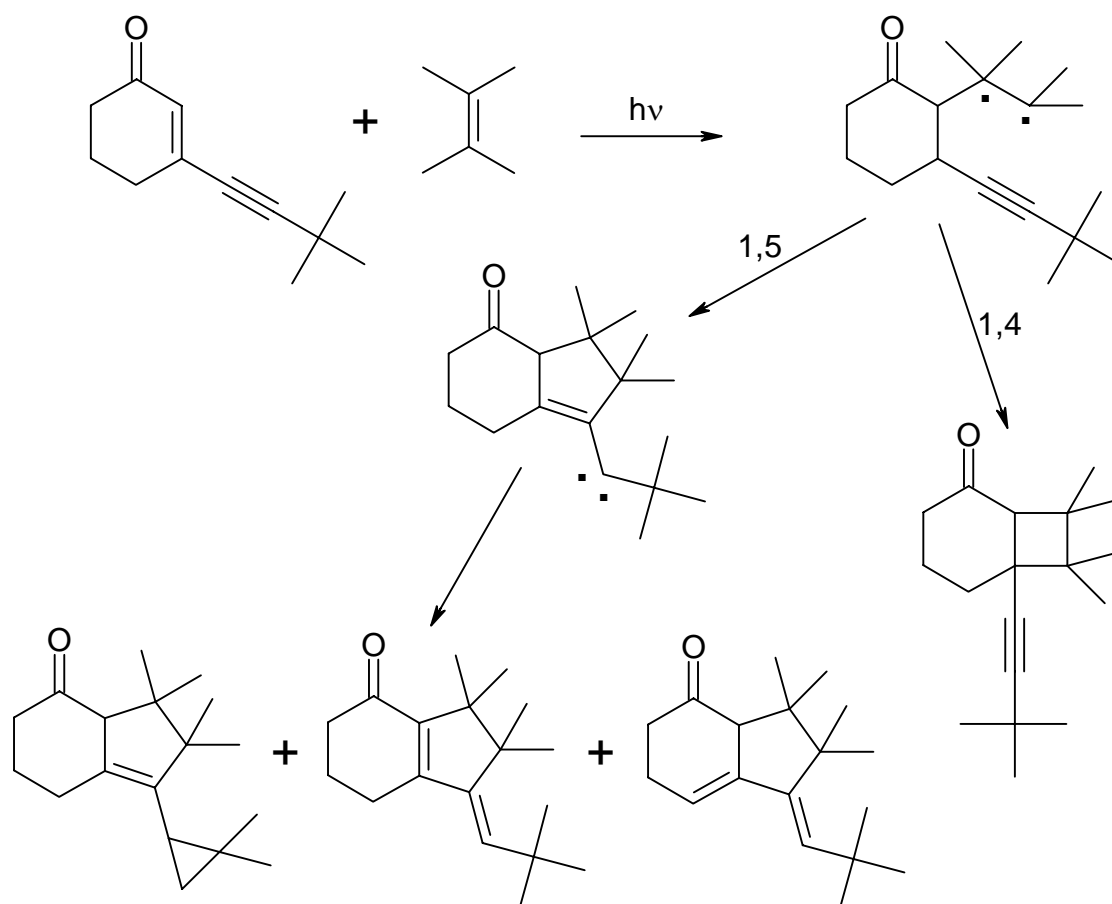
Schema 1-12: [2+2]-Photocycloaddition von Cyclohex-2-en-1-on an 3-Methylbuta-1,2-dien.

Eine andere Richtung wurde durch Untersuchung von Alkinonen eingeschlagen.¹² Das erste Beispiel dieser Art war die Bestrahlung von Pent-3-in-2-on in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en von Agosta und Hussain. Neben dem erwarteten Oxetan entstand in einer [3+2]-Photocycloadditionsreaktion ein neuartiges Dihydrofuran, Schema 1-13.^{13, 14, 15}



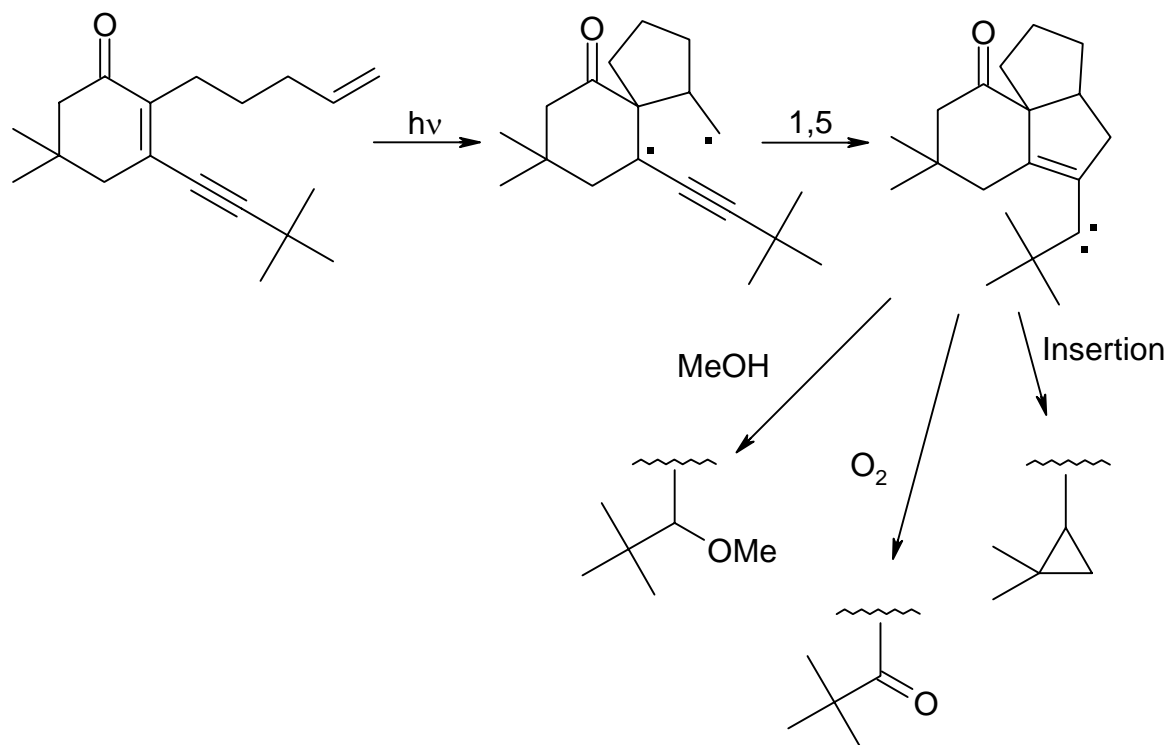
Schema 1-13: [3+2]-Photocycloadditionsreaktion von 3-Pentin-2-on an 2,3-Dimethylbut-2-en.

Auch diese Reaktion wurde auf Cyclohexenone übertragen. Bei Einführung einer Alkynylgruppe in 3-Position durch Rathjen wurde 2,3-Dimethylbut-2-en unter Ausbildung eines Biradikals addiert, das zu einem geringen Anteil zum Cyclobutan schließt, überwiegend aber durch 1,5-Cyclisierung zu einem Carben reagiert. Dieses wiederum hat verschiedene Stabilisierungsmöglichkeiten, Schema 1-14.^{16, 17}



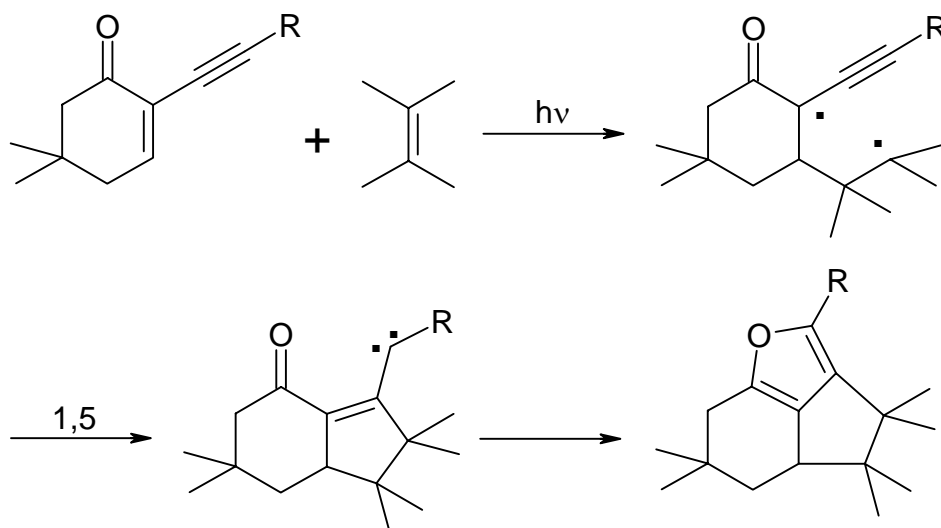
Schema 1-14: Photocycloaddition von 3-(3,3-Dimethyl-1-butynyl)cyclohex-2-en-1-on an 2,3-Dimethylbut-2-en.

Die intramolekulare Reaktionsführung in Schema 1-15 gelang Kisilowski durch Verwendung eines 2-Pentenyl-3-alkinylcyclohexenons. Auch hier entstanden aus dem durch [3+2]-Photocycloaddition gebildeten Carben je nach Reaktionsbedingungen unterschiedliche Endprodukte.^{18, 19}



Schema 1-15: Intramolekulare [3+2]-Photocycloaddition bei einem 2-Alkenyl-3-alkynylcyclohex-2-en-1-on.

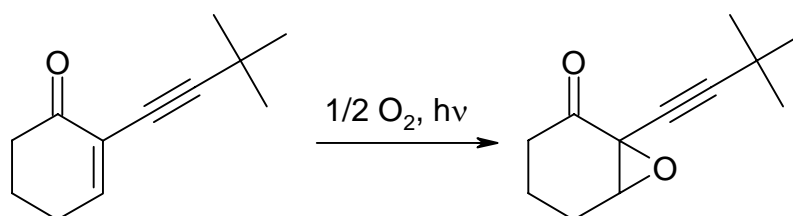
Die analogen 2-Alkynylcyclohexenone wurden von Reichow in Gegenwart von Alkenen bestrahlt. In diesem Fall fand die in Schema 1-16 gezeigte [3+2]-Photocycloaddition statt. Aufgrund der günstigen Lage relativ zur Carbonylgruppe isomerisiert das resultierende Carben zu einem einzigen Produkt, einem tricyclischen Furan.^{20, 21, 22} Diese Untersuchungen wurden in meiner Diplomarbeit auf 2-Trimethylsilylethynylcyclohexenone ausgedehnt.²³



R: *-t*-Bu, $-\text{SiMe}_3$

Schema 1-16: [3+2]-Photocycloaddition von 2-(3,3-Dimethyl-1-butynyl)-cyclohex-2-en-1-on an 2,3-Dimethylbut-2-en.

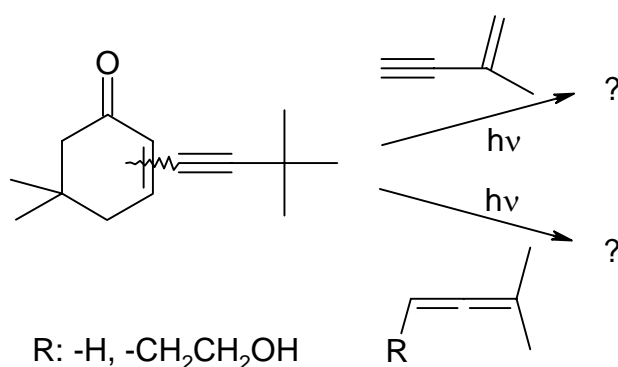
Bei seinen photochemischen Untersuchungen erhielt Reichow Epoxyketone als Nebenprodukte. Gezielte Bestrahlungen der 2-Alkynylcyclohexenone in Gegenwart von Luftsauerstoff führten zu der in Schema 1-17 abgebildeten Oxygenierungsreaktion.²⁰



Schema 1-17: Photochemische Oxygenierung eines 2-Alkynylcyclohexenons.

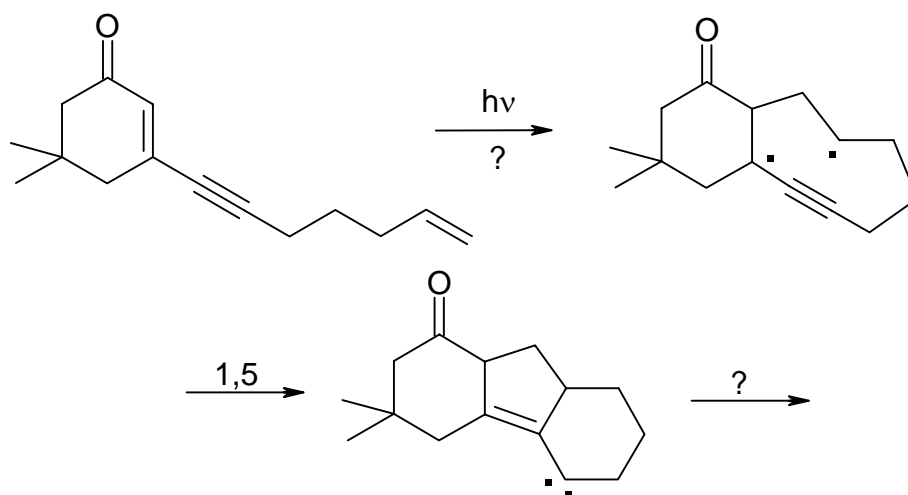
2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Bestrahlungen von 2- bzw. 3-Alkinylcyclohexenonen in Gegenwart von Eninen und Allenen durchgeführt werden, Schema 2-1. Hierbei ist der Einfluß der Dreifachbindung im Enon und der zusätzlichen Dreifachbindung im Enin beziehungsweise dem kumulierten System des Allens auf das Reaktionsverhalten von Interesse.



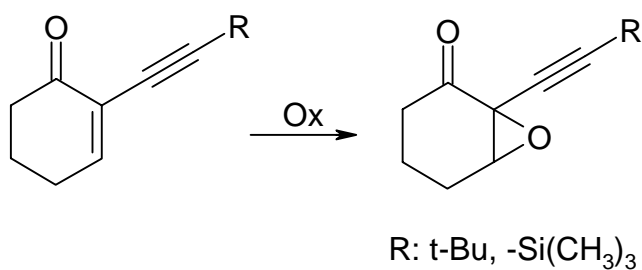
Schema 2-1: Umsetzung von 2- und 3-Alkinylcyclohexenonen mit Eninen und Allenen.

Ein weiterer Themenschwerpunkt soll die Synthese und Untersuchung der Photochemie von 2- und 3-Alkeninylcyclohexenonen sein. Hier besteht die Möglichkeit, eine intramolekulare [3+2]-Photocycloadditionsreaktion unter Ausbildung eines Carbens zu beobachten. Zur besseren Einschätzung auftretender Ringspannungen wird die Kettenlänge des Alkeninyl-Substituenten variiert. In Schema 2-2 sind diese Überlegungen anhand eines Beispiels dargestellt.



Schema 2-2: Möglichkeit einer intramolekularen [3+2]-Photocycloaddition bei Alkeninylcyclohexenonen.

Vor Beginn der photochemischen Arbeiten soll das Verhalten von 2-Alkynylcyclohexenonen gegenüber Oxidantien untersucht werden, um die störende Bildung von Epoxiden als Nebenprodukte bei photochemischen Umsetzungen besser verstehen zu können, Schema 2-3.



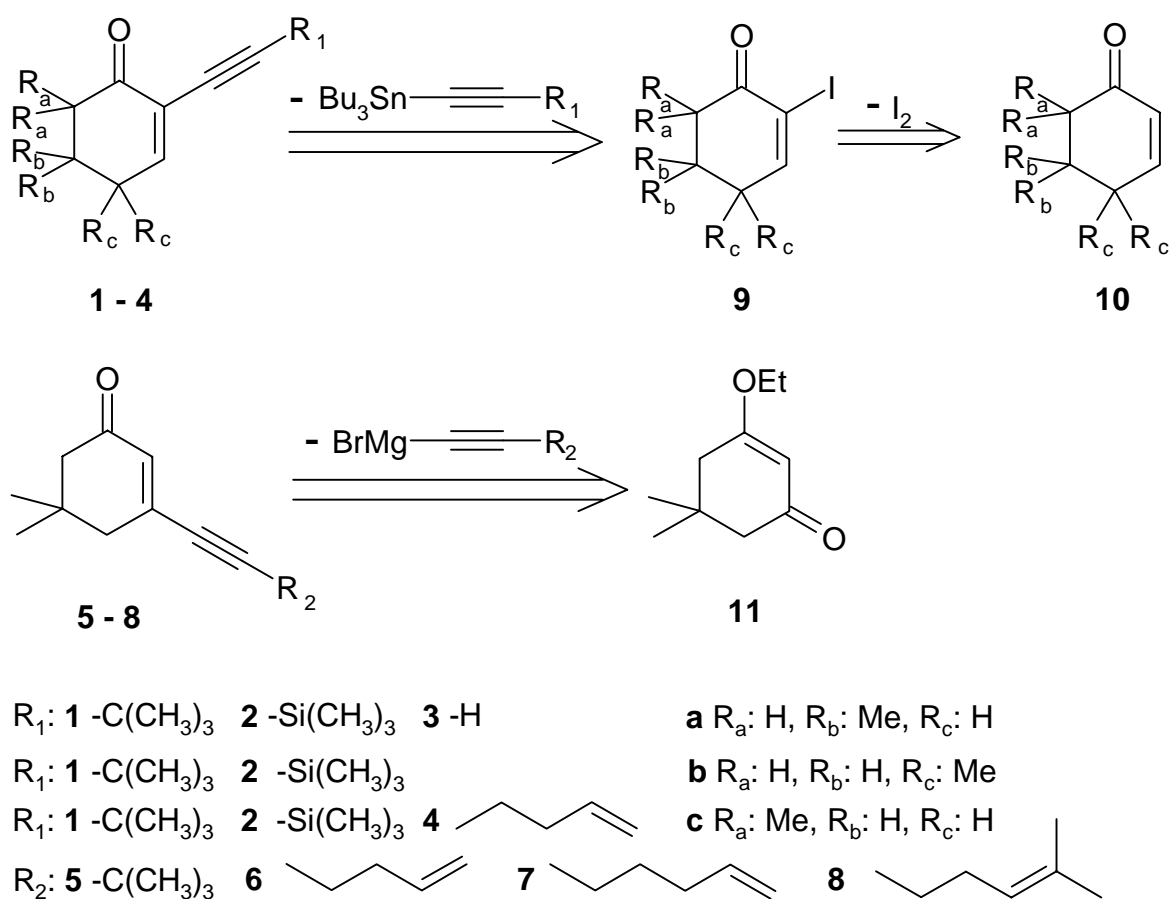
Schema 2-3: Epoxidierung von 2-Alkynylcyclohexenonen.

B. Hauptteil

1 Darstellung der Edukte

1.1 Übersicht über den Syntheseweg

Bei retrosynthetischer Betrachtung der verwendeten Alkynylcyclohexenone erscheint eine separate Darstellung der Cyclohexenon- sowie der Alkynyl-Einheit und eine Verknüpfung in einem letzten Reaktionsschritt am geeignetsten, Schema 1-1. Dieser letzte Reaktionsschritt besteht bei den 2-Alkynylcyclohexenonen aus einer Stille-Kupplung, bei den 3-Alkynylcyclohexenonen aus einer Grignard-Reaktion mit anschließender saurer Aufarbeitung.

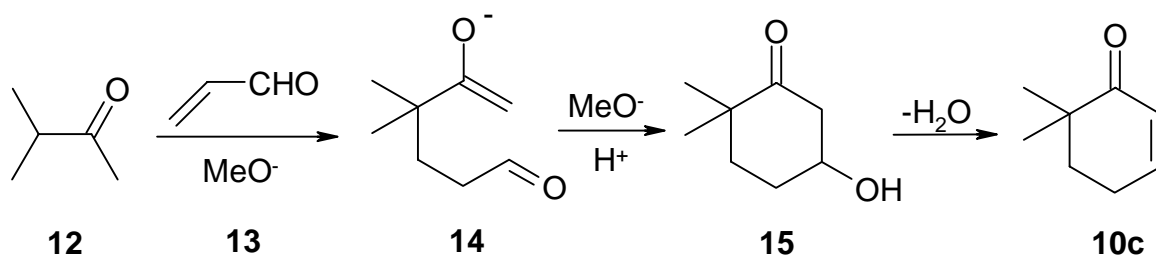


Schema 1-1: Synthese der Alkynylcyclohexenone **1-8**.

1.2 Darstellung der Cyclohexenon-Ring-Einheiten

1.2.1 Darstellung von 6,6-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (10c)

6,6-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (**10c**) wurde in einer Robinson-Anellierung aus 3-Methylbutan-2-on (**12**) und Acrolein (**13**) dargestellt, Schema 1-2. Der erste Reaktionsschritt ist eine durch Kaliummethanolat katalysierte Michael-Reaktion. Die entstehende Verbindung **14** enthält sowohl eine Enolat- als auch eine Aldehyd-Funktion, so daß es in einer intramolekularen Aldolreaktion zu einem Ringschluß unter Bildung von **15** kommt. Das gewünschte Produkt entsteht durch saure Aufarbeitung mit katalytischen Mengen konzentrierter Salzsäure unter Abspaltung von Wasser. Die Gesamtausbeute ist gering. In den eigenen Versuchen konnten 10 % erzielt werden, in der Literatur werden 12 % angegeben. Ein Grund sind die vielfältigen Möglichkeiten zur Bildung polymerer Nebenprodukte.²⁴

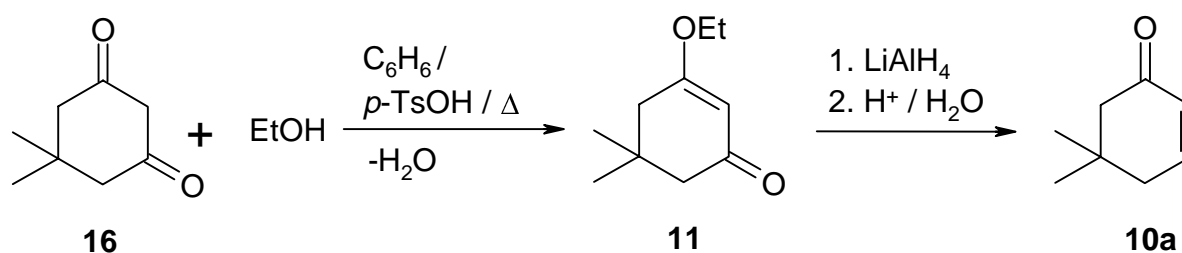


Schema 1-2: Darstellung von 6,6-Dimethyl-2-cyclohexen-1-on (**10c**).

1.2.2 Darstellung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (10a)

Das 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (**10a**) wurde, wie in Schema 1-3 dargestellt, in zwei Reaktionsstufen aus Dimedon (**16**) hergestellt. Zuerst wurde die, bevorzugt in der Enol-Form vorliegende, β -Dicarbonylverbindung durch Umsetzung mit Ethanol und katalytischen Mengen p-Toluolsulfonsäure in den Enolether **11** überführt. Die Ausbeute betrug 74 % gegenüber einer Literatúrausbeute von 70 – 75 %.²⁵

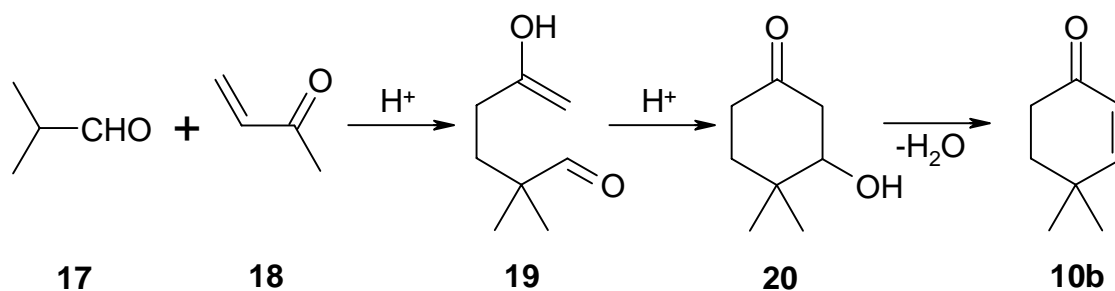
Die zweite Reaktion bestand aus einer Reduktion der ungeschützten Ketogruppe mit Lithiumaluminiumhydrid. Während der anschließenden sauren Aufarbeitung wurde der Enolether hydrolysiert und durch Eliminierung von Wasser wurde das 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on gebildet. Die erzielte Ausbeute betrug 75 %, in der Literatur werden Ausbeuten zwischen 62 und 75 % angegeben.²⁶



Schema 1-3: Darstellung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (**10a**).

1.2.3 Darstellung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (**10b**)

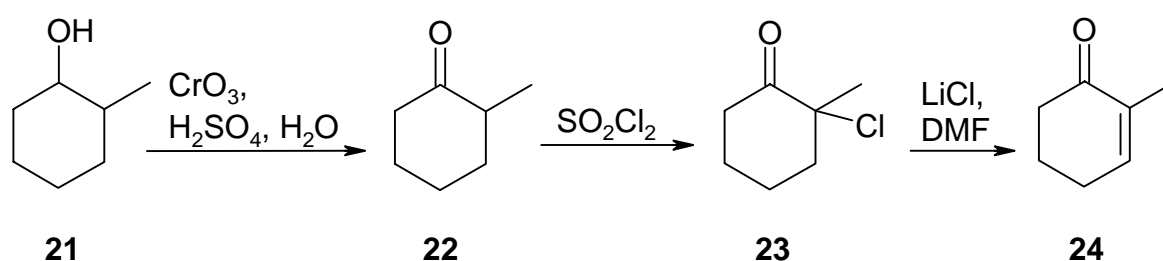
Die Ausgangsverbindungen für die Darstellung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (**10b**) waren 2-Methylpropionaldehyd (**17**) und But-3-en-2-on (**18**), Schema 1-4. In einer sauer katalysierten Reaktionssequenz enolisiert zunächst der Aldehyd und greift dann das Keton in β -Position an. Die entstandene Verbindung lagert sich in ihre terminale Enolform **19** um und cyclisiert in einer intramolekularen Aldolreaktion zu **20**. Das gewünschte Produkt wird durch Eliminierung von Wasser gebildet. Die Reaktion kann auch basisch katalysiert werden, bei der sauer katalysierten Variante entstehen jedoch weniger Nebenprodukte. Die Ausbeute betrug 45 % bei einer Literatursausbeute von 67 %.²⁷



Schema 1-4: Darstellung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (**10b**).

1.2.4 Darstellung von 2-Methylcyclohex-2-en-1-on (**24**)

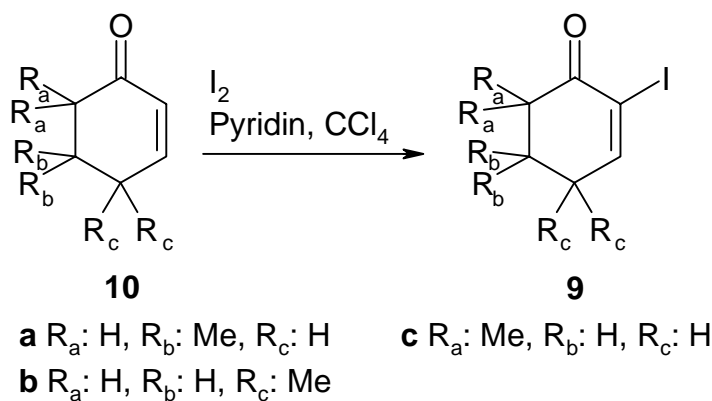
2-Methylcyclohex-2-en-1-on (**24**) wurde über den in Schema 1-5 gezeigten dreistufigen Syntheseweg aus 2-Methylcyclohexanol (**21**) hergestellt. Der Alkohol wurde durch Oxidation mit Jones-Reagenz zu dem Keton **22** oxidiert.²⁸ Die Ausbeute betrug hier 88 %. Anschließend erfolgte die Einführung der Doppelbindung durch die Sequenz Halogenierung zu **23** und Dehydrohalogenierung zu dem Enon **24**. Für die Halogenierung konnte eine Ausbeute von 67 % erzielt werden, für die Dehydrohalogenierung 29 %. In der Literatur wurden Ausbeuten von 83 - 85 % beziehungsweise 43 - 54 % angegeben.²⁹



Schema 1-5: Darstellung von 2-Methylcyclohex-2-en-1-on (**24**).

1.2.5 Umsetzung der Cyclohexenone **10a-c** mit Iod

Die selektive Einführung eines Iodatoms am Kohlenstoffatom C-2 der Cyclohexenon-Verbindungen **10 a-c**, Schema 1-6, erfolgt nach Johnson *et al.* unter Verwendung von Iod, gelöst in einer Mischung aus Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin im Verhältnis 1:1.³⁰ Als Reaktionsmechanismus wird eine nukleophile Addition, gefolgt von einem elektrophilen Einfang und einer Eliminierung vermutet. Genaue mechanistische Untersuchungen liegen nicht vor. Die Ausbeuten für **9 a-c** lagen in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster zwischen 68 und 85 %. Die Literaturausbeuten variieren zwischen 67 und 81 %.²⁰

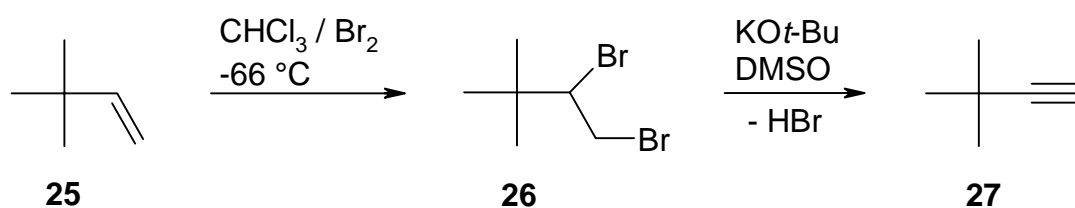


Schema 1-6: Iodierung der Cyclohexenone **10a-c**.

1.3 Darstellung der Alkynyl-Seitenketten-Einheiten

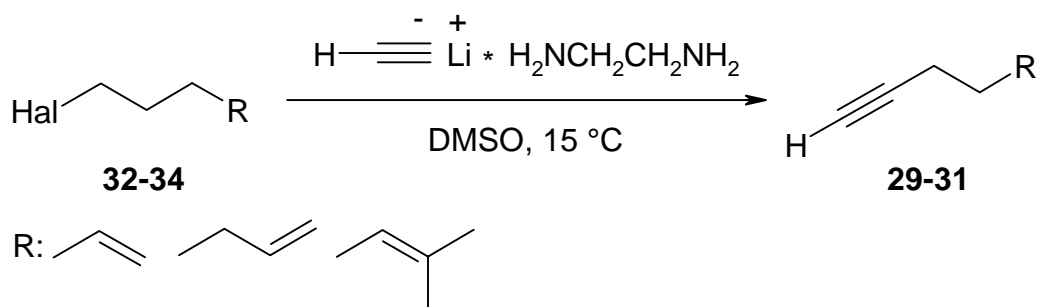
1.3.1 Darstellung der Alkine

Es wurde 3,3-Dimethylbut-1-in (**27**) über die in Schema 1-7 dargestellte Synthesefolge aus 3,3-Dimethylbuten (**25**) über Dibromierung zu **26** und Eliminierung von zwei Äquivalenten HBr mit Kalium-*tert.*-butanolat hergestellt. Die Ausbeuten für beide Reaktionsschritte lagen bei 90 % und 89 %, die Literaturausbeuten betragen 93 %³¹ und 95 %.³² Dagegen ist Trimethylsilylethin (**28**) käuflich erhältlich.



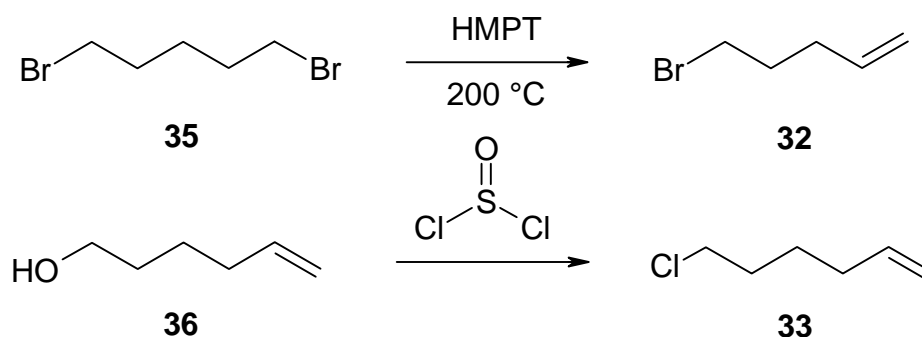
Schema 1-7: Darstellung von 3,3-Dimethylbut-1-in (**27**).

Hept-1-en-6-in (**29**), Oct-1-en-7-in (**30**) und 2-Methyloct-2-en-7-in (**31**) wurden aus den gut zugänglichen Halogenalkenen 5-Brompenten (**32**), 6-Chlorhexen (**33**) und 6-Chlor-2-methylhex-2-en (**34**) hergestellt. Die Alkin-Funktion wurde über eine nukleophile Substitution des Bromidions durch Acetylid, eingesetzt als Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex, eingeführt, Schema 1-8. Je nach Substitutionsmuster konnten Ausbeuten zwischen 39 und 80 % erzielt werden, wobei in der Literatur für **29** 70 %³³ und für **30** 60 %³⁴ angegeben werden.



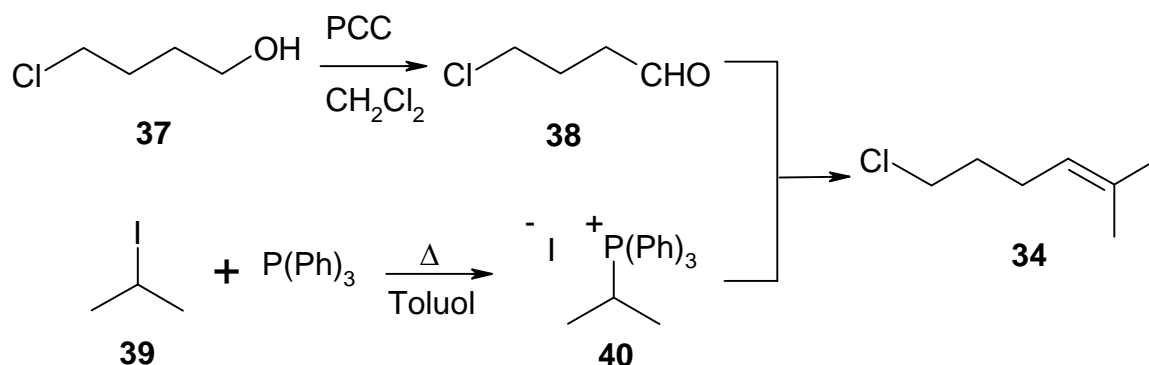
Schema 1-8: Darstellung der Alkenine **29** – **31**.

Im Folgenden soll kurz auf die Synthese der einzelnen Halogenalkene eingegangen werden. Durch Zutropfen von HMPT zu 1,5-Dibrompentan (**35**) bei 200 °C entsteht 5-Brompent-1-en (**32**) mit einer Ausbeute von 52 %, bei einer Literatausbeute von 60 %.³⁵ 6-Chlorhexen (**33**) wurde aus dem im Handel erhältlichen Hex-5-en-1-ol (**36**) durch Chlorierung mit Thionylchlorid bei 0 °C mit einer Ausbeute von 58 % hergestellt.³⁶ Die Literatausbeute betrug hier 66 %³⁷, Schema 1-9.



Schema 1-9: Darstellung von 5-Brompent-1-en (**32**) und 6-Chlorhexen (**33**).

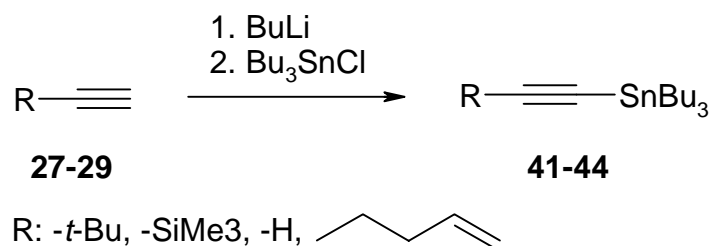
Die Ausgangsverbindung für die Darstellung von 6-Chlor-2-methylhex-2-en (**34**) war das 4-Chlorbutanol (**37**) in Schema 1-10. Dieses wurde zunächst mit Pyridiniumchlorochromat zu 4-Chlorbutanal (**38**) oxidiert.³⁸ Die Ausbeute entsprach mit 35 %³⁹ in etwa der Literatausbeute. In einer Wittig-Reaktion entstand aus der Aldehydgruppe die substituierte Alkenfunktion mit einer Ausbeute von 37 % bei einer Literatausbeute von 55 %.³⁹ Das benötigte Phosphor-Ylid wird *in situ* durch Deprotonierung des Phosphonium-Salzes **40** mit n-Butyllithium erzeugt. Das Phosphonium-Salz wiederum wurde zuvor durch nukleophile Substitution des Iodatoms in 2-Iodpropan (**39**) durch Triphenylphosphan gewonnen.⁴⁰



Schema 1-10: Darstellung von 6-Chlor-2-methylhex-2-en (**34**).

1.3.2 Darstellung der Alkynylstannane

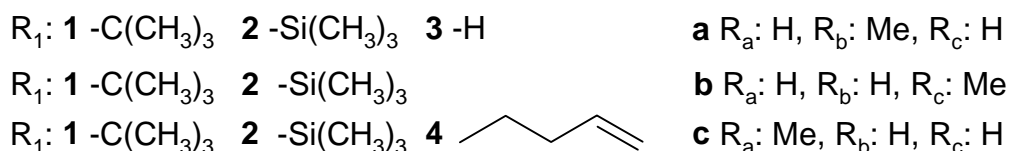
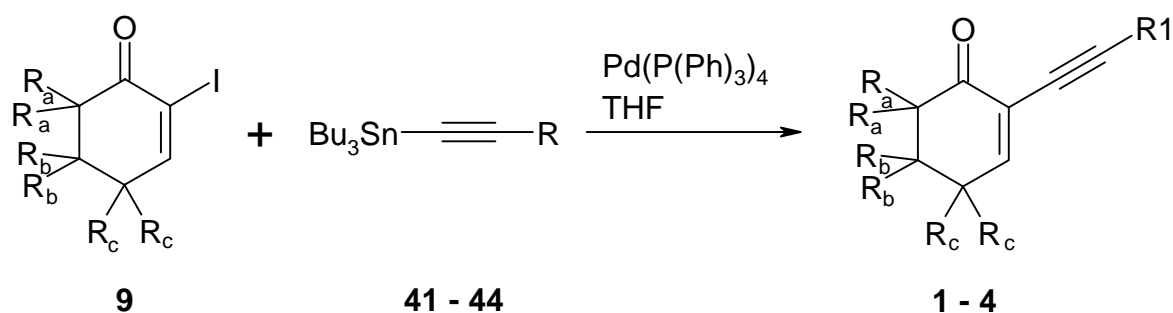
Zur Darstellung der Alkynylstannane **41** - **44** wurde das entsprechende Alkin mit *n*-Butyllithium am leicht aciden *sp*-hybridisierten Kohlenstoffatom deprotoniert und mit Tributylchlorstannan umgesetzt, Schema 1-11.^{41, 42} Zur Darstellung des Ethynylstannans (**43**) wurde der Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex direkt mit Tributylstannan versetzt. Wichtig ist die Vermeidung eines Überschusses an *n*-Butyllithium, andernfalls könnte Tetrabutylstannan als Nebenprodukt entstehen. Dieses ist jedoch nur unzureichend von dem gewünschten Produkt abtrennbar. Die Ausbeuten für **41**, **42** und **43** lagen bei 80 – 85 %, bei einer Literatursausbeute von 83 % für **41**²⁰ und 91 % für **42**.⁴¹ Für **44** konnten 67 % erreicht werden.



Schema 1-11: Darstellung der Alkynylstannane **41** – **44**.

1.4 Synthese der 2-Alkinylcyclohexenone **1 - 4**

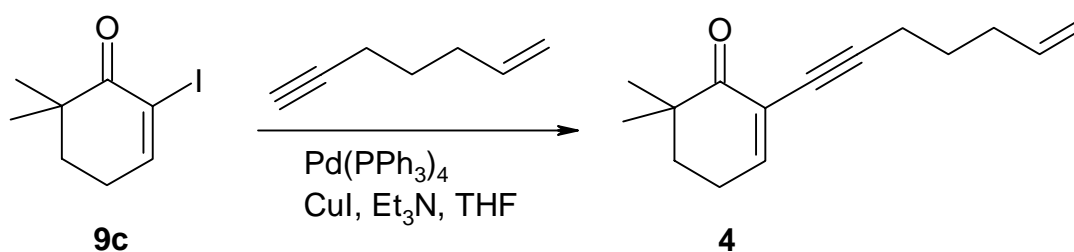
Die Darstellung der 2-Alkinylcyclohexenone **1 - 4** erfolgte über eine Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion, Schema 1-12. Die mit Standardmethoden nicht mögliche C-C-Verknüpfung zweier ungesättigter Einheiten wird durch die Reaktionsführung über einen Übergangsmetallkomplex als Zwischenprodukt ermöglicht. Für die Darstellung der 2-Alkinylcyclohexenone wurde die Stille-Kupplung gewählt.⁴² Hierbei wird das Iodonon mit dem Alkinylstannan unter Katalyse von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium verknüpft. Die Ausbeuten für die Alkinylcyclohexenone lagen je nach Substitutionsmuster zwischen 24 und 81 %. In der Literatur werden für die 2-(3,3-Dimethylbutinyl)cyclohexenone **1a-c** zwischen 53 und 81 % angegeben.²⁰



Schema 1-12: Darstellung der 2-Alkinylcyclohexenone **1 - 4**.

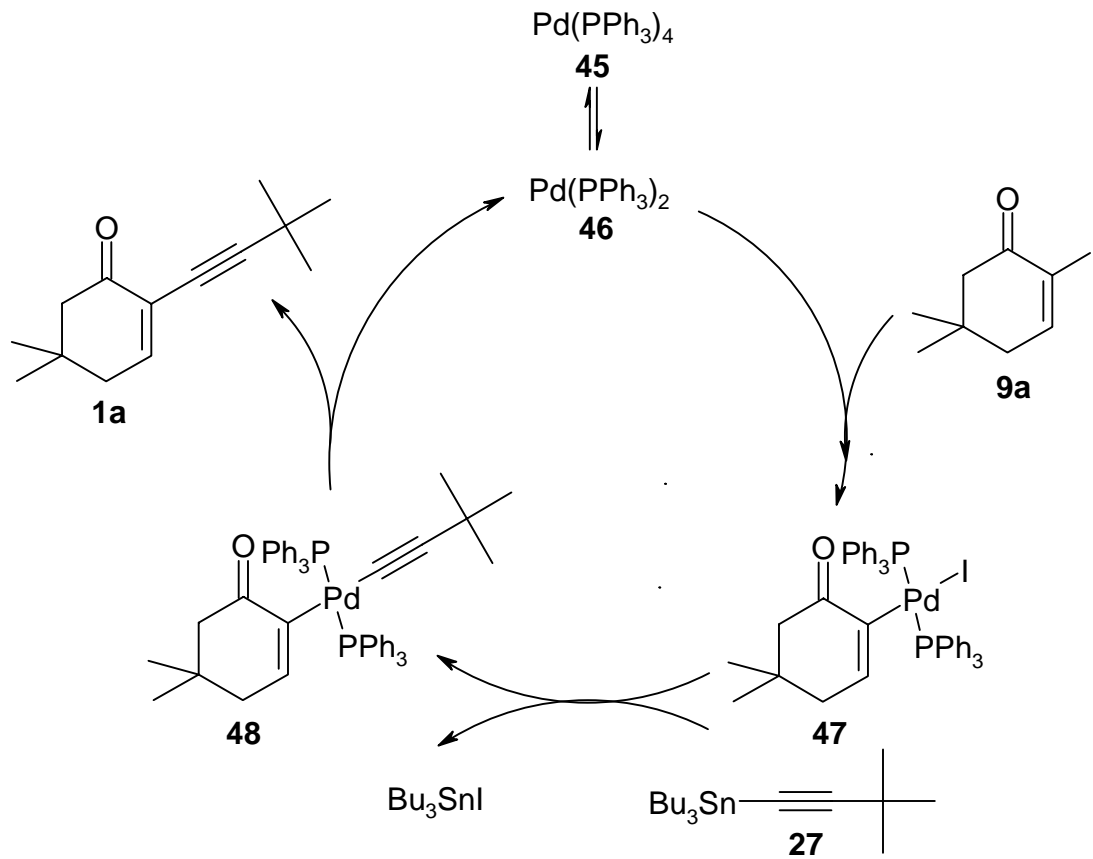
Für diese Reaktionen werden Tributylzinnalkine als Kupplungspartner verwendet, wobei zur Entfernung des entstehenden Tributyljodstannans eine Behandlung mit wässriger Kaliumfluoridlösung notwendig ist. Alternativ zu den Tributylzinnalkinen als Kupplungspartner wäre der Einsatz der reaktiveren Trimethylzinnalkine möglich gewesen, wobei das entstehende Trimethyljodstannan mit Wasser aus der Reaktionslösung extrahierbar wäre. Allerdings sind die Trimethylzinnverbindungen erheblich instabiler und somit schlechter zu handhaben.⁴²

Da die Umsetzungen für das Alkinenylcyclohexenon **4** deutlich langsamer verlief, wurde hier alternativ die Methode von Sonogashira eingesetzt, bei der das Iodenon **9c** direkt mit dem Alkin **29** umgesetzt wurde. Der verwendete Katalysator war auch hier Tetrakis(triphenylphosphin)palladium, allerdings mit Kupferiodid als Cokatalysator, Schema 1-13.⁴³ Auch hier wurden nur äußerst geringe Ausbeuten erzielt. Da die ersten photochemischen Untersuchungen nicht sehr vielversprechend verliefen, wurde auf eine weitere Optimierung der Synthese verzichtet. Denkbar wäre etwa der Einsatz von Bis(triphenylphosphin)dichlorpalladium als Katalysator oder die Alkenylierung der terminalen Dreifachbindung des entsprechenden 2-Ethynylcyclohexenons.



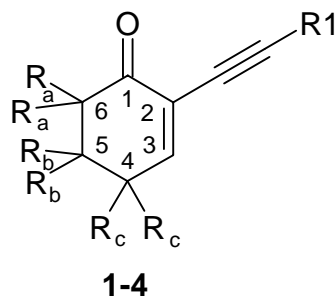
Schema 1-13: Alternative Alkeninylierungsmethode zur Darstellung von **4**.

In Schema 1-14 ist der Katalyse-Zyklus der Stille-Kupplung dargestellt. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (**45**) bildet unter Abspaltung zweier Substituenten die katalytisch wirksame Spezies Bis(triphenylphosphin)palladium (**46**). Durch oxidative Addition inseriert diese in die C-I-Bindung des Iodenons **9a**. Es folgt eine Alkinylierung des Adduktes **47** zu dem Alkinyl-Vinyl-Derivat des Palladiums **48**. Abschließend wird durch reduktive Eliminierung unter Regeneration des Katalysators **46** das Alkinylcycloalkenon **1a** freigesetzt.⁴⁴



Schema 1-14: Katalysemechanismus der Stille-Kupplung.⁴⁴

Spektroskopische Daten der 2-Alkinylcyclohexenone 1 - 4



| | | | |
|--|--------------------------------------|------|--|
| R ₁ : 1 -C(CH ₃) ₃ | 2 -Si(CH ₃) ₃ | 3 -H | a R _a : H, R _b : Me, R _c : H |
| R ₁ : 1 -C(CH ₃) ₃ | 2 -Si(CH ₃) ₃ | | b R _a : H, R _b : H, R _c : Me |
| R ₁ : 1 -C(CH ₃) ₃ | 2 -Si(CH ₃) ₃ | 4 | c R _a : Me, R _b : H, R _c : H |

Abb. 1-1: Nummerierung der 2-Alkinylcyclohexenone 1 - 4.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) ist für alle Verbindungen das Signal des olefinischen Protons H-3, siehe Abb. 1-1, bei 6.85 bis 7.25 ppm charakteristisch. Die Signale der Wasserstoffatome am Kohlenstoffatom C-4 sind durch die Allyl-Stellung zur Doppelbindung tieffeldverschoben und liegen bei 2.31 - 2.42 ppm. Ebenfalls leicht zu tieferem Feld verschoben sind die Signale der Wasserstoffatome am Kohlenstoffatom C-6 durch die unmittelbare Nachbarschaft zur Carbonylgruppe, 2.30 - 2.48 ppm. Für die drei 5,5-Dimethylcyclohexenone **1a**, **2a**, **3a** liegen die Signale der Wasserstoffatome H-4 und H-6 bei Messungen in Deuteriochloroform zufällig übereinander. Das Wasserstoffatom des Ethinylsubstituenten von Verbindung **3a** ergibt ein deutlich sichtbares Singulett bei 3.09 ppm. Die Wasserstoffatome der exocyclischen Doppelbindung in Verbindung **4** ergibt ein Signal bei 5.77 für das tertiäre Kohlenstoffatom sowie bei 5.01 und 4.94 ppm für die sekundären Kohlenstoffatome.

Typische Signale in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren liefert das Carbonylkohlenstoffatom mit einer chemischen Verschiebung von 195 ppm. Die Kohlenstoffatome der Doppelbindung liegen bei 150 und 125 ppm, bzw. bei 160 und 120 ppm für die beiden in 4-Position methylierten Cyclohexenone **1b** und **2b**. Das Kohlenstoffatom C-3 ist durch die Konjugation mit der Carbonylgruppe stärker zu tiefem Feld verschoben als C-2. Die Signale der Dreifachbindungen erscheinen bei 99 und 97 ppm für die Trimethylsilyl-substituierten Verbindungen **2a-c**, bei 101 und 73 ppm für die *t*-Butyl-substituierten **1a-c** sowie bei 93 und 76 ppm für **4**. Die Kohlenstoffatome der terminalen Ethinylgruppe von **3** liegen bei 80 und 78 ppm, wobei das tertiäre Kohlenstoffatom im *dept* ein sehr schwaches Signal liefert.

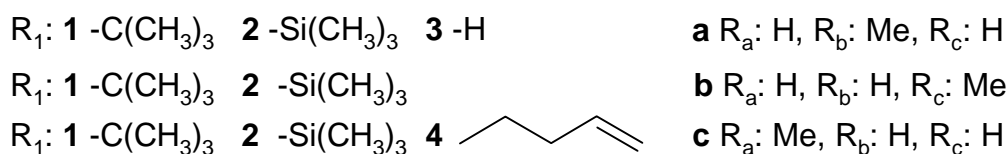
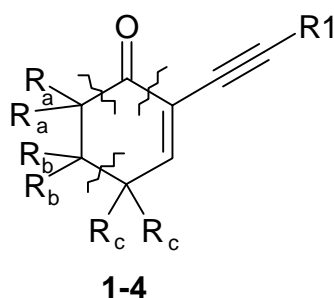


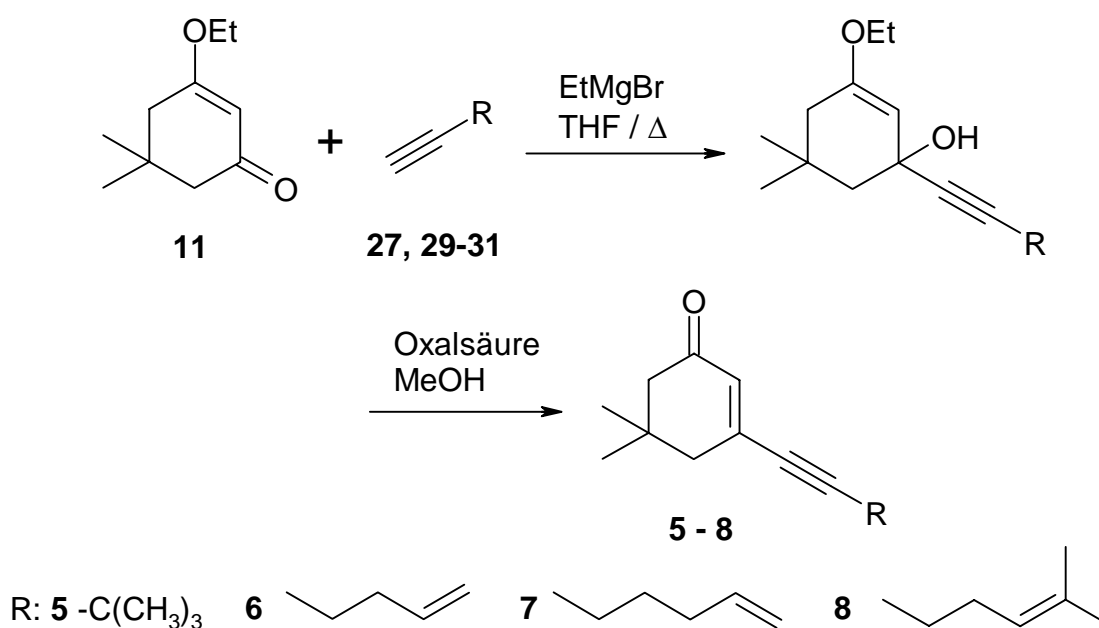
Abb. 1-2: Fragmentierungsmuster der 2-Alkinylcyclohexenone **1-4**.

In den Massenspektren der Trimethylsilylethynylcyclohexenone **2a-c** und den beiden 2-(3,3-Dimethylbutinyl)cyclohexenonen **1c** und **1b** entsteht der Basispeak $m/z = 205$ beziehungsweise 189 durch Abspaltung einer Methylgruppe ($M^+ - 15$).

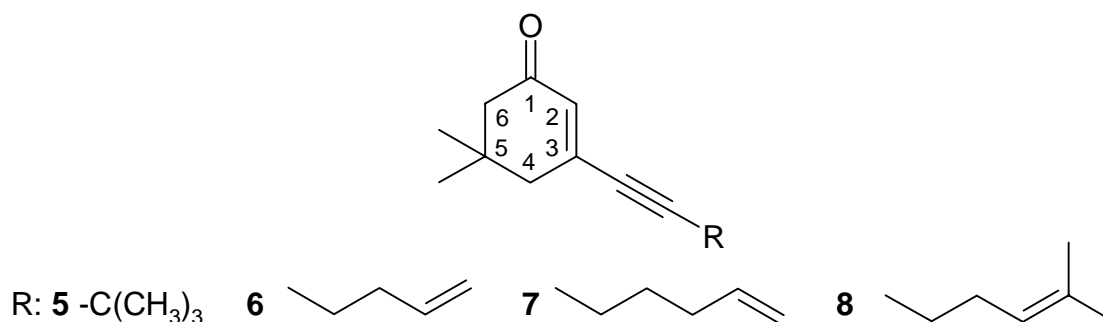
Im folgenden findet eine Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Abspaltung von 2-Methylpropen, 56 mu, statt. Dieses Fragment bildet den Basispeak für **1a**. Im weiteren Verlauf der Fragmentierung erfolgt der Verlust von CO mit 28 mu. Das Fragmentierungsmuster der 2-Alkynylcyclohexenone ist in Abb. 1-2 dargestellt.

1.5 Synthese der 3-Alkinylcyclohex-2-enone **5 - 8**

Die Darstellung der 3-Alkinylcyclohex-2-enone **5 - 8** erfolgte durch eine Grignard-Reaktion des Alkins mit 5,5-Dimethyl-3-ethoxycyclohex-2-en-1-on (**11**) und einer anschließenden Behandlung mit Oxalsäure in Methanol, Schema 1-15. Das Alkylmagnesiumbromid wurde durch Ummetallierung aus Ethylmagnesiumbromid *in situ* erzeugt.⁴⁵ Die erzielten Ausbeuten lagen zwischen 6 und 18 %, von Rathjen werden für **5** 34% angegeben.¹⁶ Mit dieser Reaktion konnten bei handlich dimensionierten Ansatzgrößen trotz der vergleichsweise gering erscheinenden Ausbeuten die benötigten Produktmengen hergestellt werden.



Schema 1-15: Darstellung der 3-Alkinylcyclohexenone **5 - 8**.

Spektroskopische Daten der 3-Alkynylcyclohexenone **5 - 8**Abb. 1-3: Nummerierung der 3-Alkynylcyclohexenone **5 - 8**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aller vier Verbindungen liegt das Signal des Wasserstoffatoms H-2, siehe Abb. 1-3, bei 6.1 ppm. Bei Verbindung **5** ist es durch die allylische Kopplung mit den Wasserstoffatomen H-4 zum Triplet aufgespalten, sonst liegt es als verbreitertes Singulett vor. Die Wasserstoffatome H-4 und H-6 haben eine chemische Verschiebung von 2.3 und 2.2 ppm. Die jeweils an einem Ringkohlenstoffatom gebundenen Protonen sind chemisch äquivalent, so daß es zu keiner weiteren Aufspaltung kommt. Für die Doppelbindung in der Alkeninylkette von **6** und **7** liegt das Signal des tertiären Wasserstoffatoms wiederum bei 5.8 ppm, für **8** bei 5.1 ppm. Die terminalen Wasserstoffatome von **6** und **7** erscheinen bei 5 ppm.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum liegt das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms bei 199 ppm. Die Kohlenstoffatome der Ringdoppelbindung haben eine chemische Verschiebung von 142 ppm für das quartäre Kohlenstoffatom und von 131 ppm für das tertiäre Kohlenstoffatom. Die Kohlenstoffatome der Doppelbindung in der Alkeninylkette von **6** und **7** erscheinen bei 138 und 115 ppm, in der von **8** bei 133 und 123 ppm. Die Werte für die sp-hybridisierten Kohlenstoffatome von **5** mit 110 und 80 unterscheiden sich leicht von denen der Alkeninylcyclohexenone **6 - 8** mit 101 und 80 ppm.

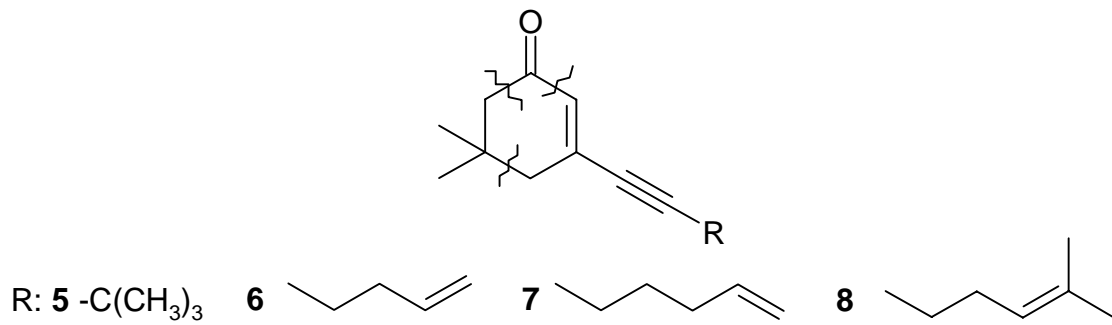
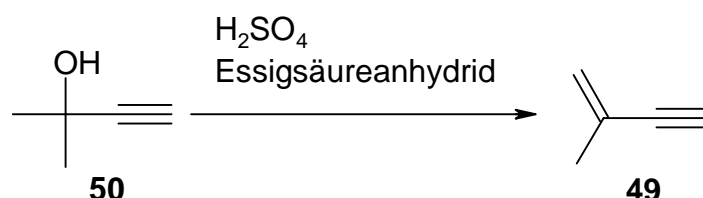


Abb. 1-4: Fragmentierungsmuster der 3-Alkynylcyclohexenone **5 - 8**.

Die Fragmentierung im Massenspektrum, Abb. 1-4, erfolgt nach einem ähnlichen Muster wie bei den in 2-Position substituierten Verbindungen, Abb. 1-4. Es kommt wiederum zur Abspaltung einer Methylgruppe ($\text{M}^+ - 15$) und einer Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Verlust von 2-Methyl-propen, mit 56 mu. Im Anschluß daran findet auch hier die Abspaltung von CO mit 28 mu statt. Das daraus resultierende Fragment-Ion liefert für alle vier Verbindungen den Basispeak.

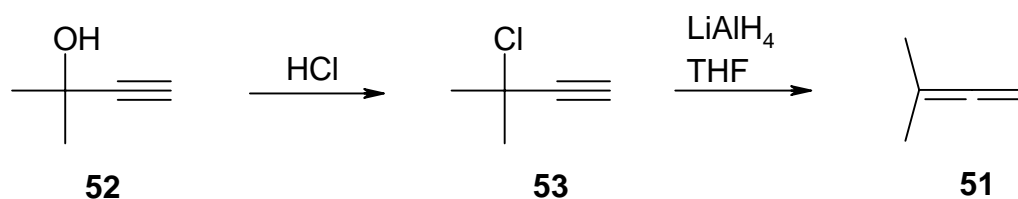
1.6 Darstellung mehrfach funktionalisierter Alkene

2-Methylbut-1-en-3-in (**49**) wurde durch Eliminierung von Wasser aus 2-Methylbut-3-in-2-ol (**50**) mit einer Ausbeute von 60 % hergestellt.⁴⁶ In der Literatur werden Ausbeuten von 72 % angegeben.



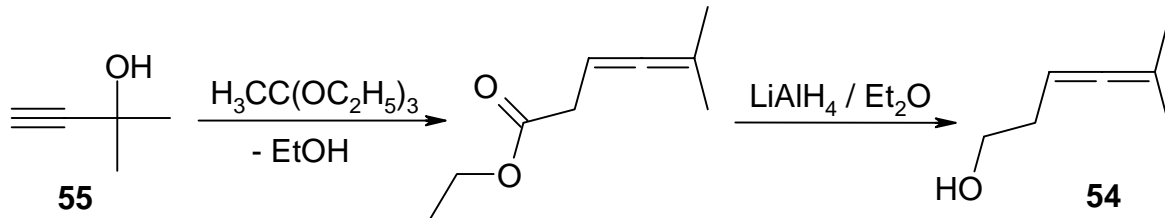
Schema 1-16: Darstellung von 2-Methylbut-1-en-3-in (**49**).

Über den in Schema 1-17 dargestellten zweistufigen Syntheseweg wurde 3-Methylbuta-1,2-dien (**51**) aus 2-Methylbut-3-in-1-ol (**52**) hergestellt. Durch Behandlung mit Salzsäure wurde zunächst die OH-Gruppe gegen ein Chloratom substituiert. Im nächsten Reaktionsschritt erfolgte die Bildung des leicht flüchtigen Allens durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid aus **53**. Das Produkt wurde mit etwas THF aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Die Abtrennung des THF erfolgte durch wiederholtes Ausschütteln mit destilliertem Wasser. Die Ausbeute für den ersten Reaktionsschritt betrug 25 % gegenüber einer Literatursausbeute von 28 %.⁴⁷ Für den zweiten Schritt konnten 43 % erzielt werden. In der Literatur werden Ausbeuten von 49 – 54 % angegeben.⁴⁷



Schema 1-17: Darstellung von 3-Methylbuta-1,2-dien (**51**).

5-Methyl-3,4-hexa-3,4-dien-1-ol (**54**) war im Arbeitskreis in ausreichender Menge vorhanden. Es kann in einer zweistufigen Synthese aus 2-Methyl-3-buten-2-ol (**55**) und Orthoessigsäuretriethylester über eine Claisenkondensation und eine anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt werden.⁴⁸

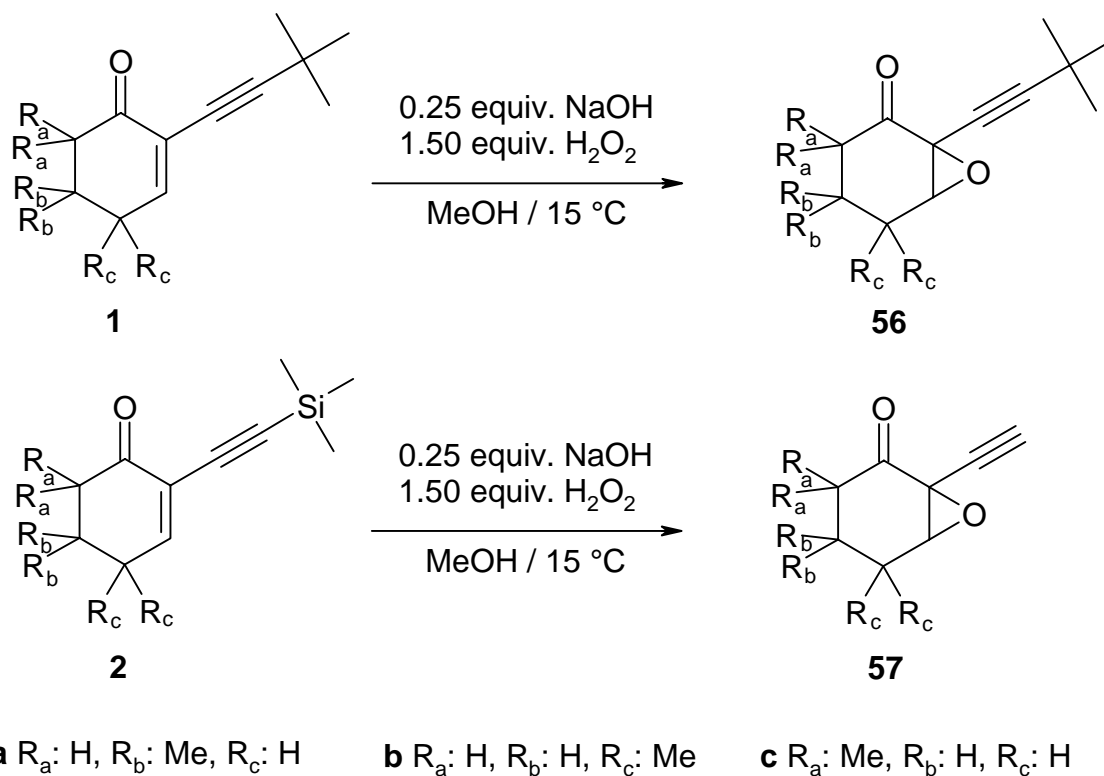


Schema 1-18: Darstellung von 5-Methylhexa-3,4-dien-1-ol (**54**).

2 Epoxidierung der 2-Alkinylcyclohexenone 1 und 2

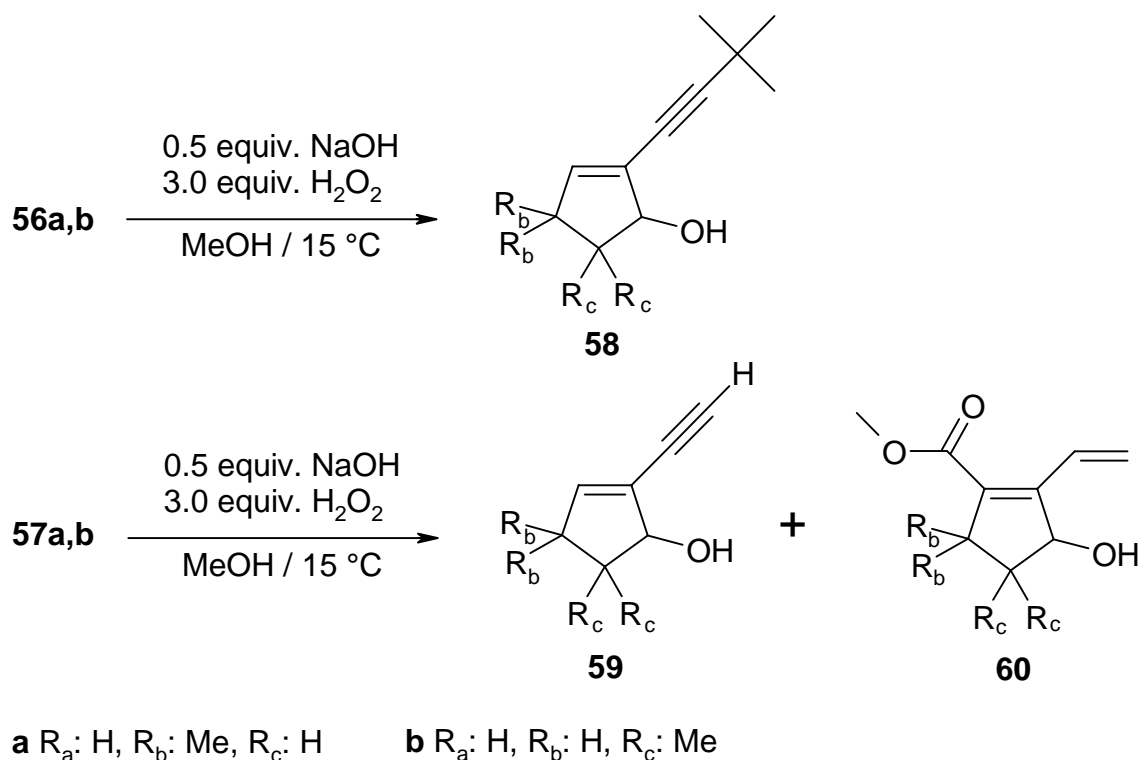
Bei vorausgegangenen photochemischen Umsetzungen der 2-(3,3-Dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-one **1** wurde als Nebenreaktion die Bildung von Epoxiden beobachtet.²⁰ Durch Bestrahlung von zuvor mit Luft gesättigten Proben wurde das Oxidationsverhalten der 2-(3,3-Dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-one unter photochemischen Reaktionsbedingungen untersucht.

Aufgrund dieses Befundes schien eine eingehendere Untersuchung des Oxidationsverhaltens der 2-Alkinylcyclohexenone **1** und **2** von Interesse. Als Oxidationsmittel wurde Wasserstoffperoxid mit Natronlauge und als Lösungsmittel Methanol gewählt.^{49, 50} Es zeigte sich, daß die in der Literatur verwendeten Mengen von 3 Äquivalenten Wasserstoffperoxid und 0.5 Äquivalenten Methanol⁵¹ je nach Substitutionsmuster des untersuchten 2-Alkinylcyclohexenons zu unterschiedlichen Produktgemischen führten. Nur die beiden in 6-Position methylierten Verbindungen **1c** und **2c** führten unter diesen Bedingungen zu den gewünschten Epoxiden **56c** und **57c**. Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde die Wasserstoffperoxidmenge halbiert und das Fortschreiten der Reaktion in Abhängigkeit von der zugegebenen Methanolmenge gaschromatographisch verfolgt. Nach Zugabe von 0.25 Äquivalenten Natronlauge war eine vollständige Umsetzung von **1a**, **2a** und **2b** zu den Epoxiden erreicht, die Epoxide **56a**, **57a** und **57b** konnten isoliert und charakterisiert werden (Schema 2-1). Einzig bei Verbindung **1b** war die Epoxidbildung deutlich langsamer als die Folgereaktion, so daß es weiterhin zur Bildung eines Produktgemisches kam. Bei der Verwendung der Trimethylsilylethynyl-substituierten Cyclohexenone **2** wurden nur Ethynyl-substituierte Epoxide gefunden. Die Trimethylsilylgruppe wurde vermutlich unter den Reaktionsbedingungen durch einen nukleophilen Angriff des Hydroperoxidanions an dem Siliciumatom abgespalten. Die Ausbeuten lagen im Durchschnitt bei 70 %.



Schema 2-1: Darstellung der Epoxyketone **56** und **57**.

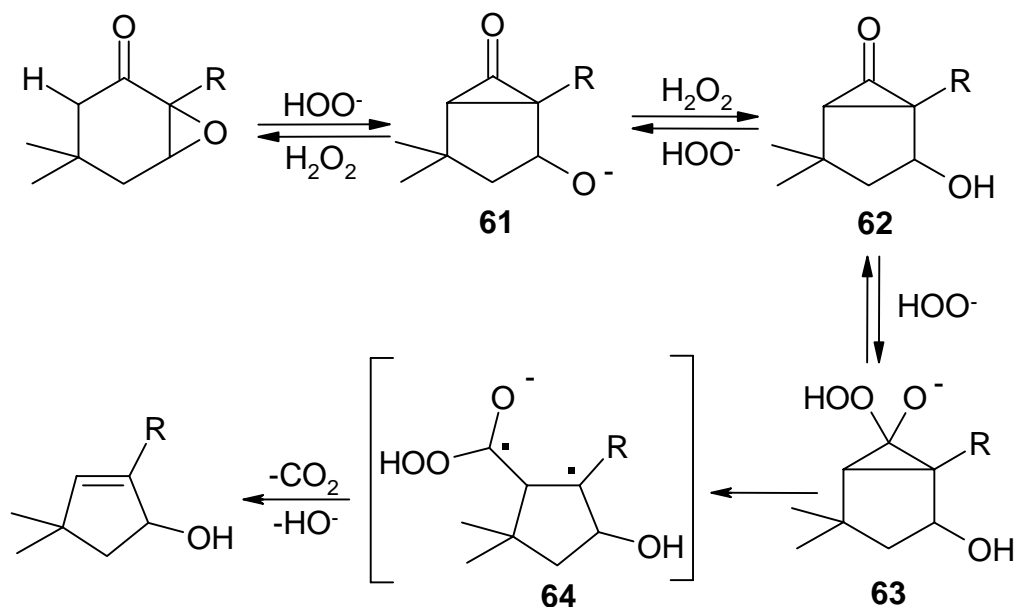
Die weitere schrittweise Erhöhung der Natronlaugekonzentration auf 0.5 Äquivalente führte bei Einsatz von **56a** und **56b** zur Bildung der Cyclopentenole **58a** und **58b** mit Ausbeuten von etwa 50 %. Dagegen entstanden bei **57a** und **57b** Produktgemische aus **59a** / **60a** im Verhältnis 4:1 beziehungsweise **59b** / **60b** im Verhältnis 2:1 (Schema 2-2). Werden die Epoxyketone **57a** und **57b** mit methanolischer Natronlauge ohne Zusatz von Wasserstoffperoxid behandelt, entstehen nur die Ester **60a** und **60b** mit Ausbeuten um 30 %.



Schema 2-2: Cyclopentenole **58** und **59** sowie Ester **60** aus Epoxyketonen.

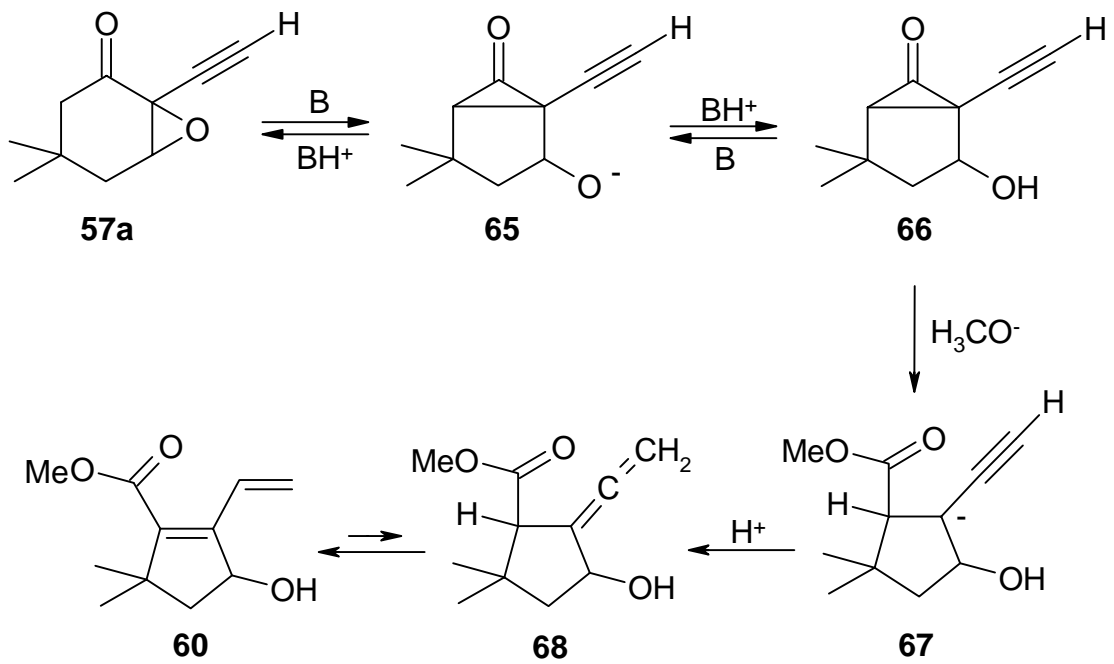
Ein möglicher Mechanismus für die Bildung der Cyclopentenole **58** und **59** ist in Schema 2-3 dargestellt. Der erste Schritt ist eine Farvorskii-Umlagerung unter Bildung der bicyclischen Verbindung **62** über das Alkoholat **61**. Durch einen nukleophilen Angriff des Hydroperoxid-Anions am Carbonylkohlenstoffatom entsteht das Anion **63**, das unter Aufbrechen des Cyclopropanringes zum Biradikal **64** reagiert. Diese Ringöffnung kann entweder homolytisch unter direkter Ausbildung beider Radikalzentren erfolgen oder durch heterolytischen Bindungsbruch mit anschließendem Ein-Elektronentransfer von dem entstandenen Carbanion zur Peroxy-Säuregruppe. Aus dem Biradikal **64** entsteht unter Abspaltung von Kohlendioxid das Cyclopentenol. Für eine Farvorskii-Umlagerung als ersten Schritt spricht die Stabilität der Epoxide **56c** und **57c** unter diesen Reaktionsbedingungen. Ohne Wasserstoffatom benachbart zur Ketogruppe ist die Bildung eines Dreiringes nicht möglich. Treibende Kraft der Reaktion ist die Stabilität des propargylischen Biradikals. Die oxidative Decarbonylierung eines Cyclopropanringes durch Abspaltung eines Moleküls CO_2 wird von Baldwin und Cardellina für eine neue Synthese von Alkenen aus α -Halogenketonen unter Einsatz von Wasserstoffperoxid und einer Base beschrieben.⁵² Ein Reaktionsmechanismus wird nicht angegeben.

Der Autor verweist aber auf frühere Arbeiten von Treibs, der eine 1,3-Dihydroxycyclopentancarboxylsäure als instabiles Intermediat bei der Reaktion des Epoxids von Piperiton mit Wasserstoffperoxid in alkalischem Methanol postuliert.⁵³



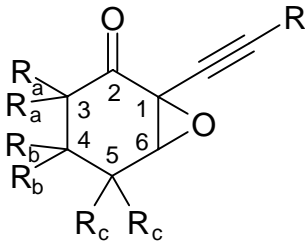
Schema 2-3: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Bildung der Cyclopentenole.

Die Bildung der Carboxylate **60** verläuft ebenfalls über eine baseninduzierte Farvorskii-Umlagerung über **65** zu **66**, Schema 2-4. Hier erfolgt die Öffnung des Cyclopropanringes jedoch durch den Angriff eines Methanolat-Anions unter Ausbildung des propargylichen Carbanions **67**. Protonierung des terminalen Kohlenstoffatoms führt zum Allenester **68**, der zum konjugierten Ester **60** tautomerisiert. Begünstigt wird die Ringöffnung gegenüber der Rückreaktion zum Alkoholat wohl durch die Resonanz-Stabilisierung des Propargyl-Allenyl-Carbanion **67**. Beispiele für die Ringverkleinerung des Cycloalkanonringes von entsprechenden Epoxiden unter Ausbildung von Hydroxycycloalkancarboxylsäuren oder -carboxylaten sowie die Öffnung des Oxiranringes wurden von Reusch 1979 untersucht.⁵⁴



Schema 2-4: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Bildung der Carboxylate.

Spektroskopische Daten der Epoxyketone 56 und 57



- 56** R: $-C(CH_3)_3$ **a** R_a : H, R_b : Me, R_c : H
b R_a : H, R_b : H, R_c : Me
c R_a : Me, R_b : H, R_c : H
- 57** R: -H **a** R_a : H, R_b : Me, R_c : H
b R_a : H, R_b : H, R_c : Me
c R_a : Me, R_b : H, R_c : H

Abb. 2-1: Nummerierung der Epoxyketone **56** und **57**.

Für alle untersuchten Epoxyketone charakteristisch ist das Signal des Wasserstoffatoms H-6, Abb. 2-1, zwischen 3.40 und 3.75 ppm, gemessen in Deuteriochloroform. Während es für **56b** und **57b** als Singulett vorliegt, findet bei **56a** und **57a** eine Aufspaltung zum Dublett statt mit der Kopplungskonstante $J = 4.6$ Hz. Bei **56c** und **57c** ist ein dd zu erkennen mit zwei kleinen Kopplungskonstanten von 2.5 und 1.0 Hz. Methylgruppen in 4-Position führen demnach zu einer stärkeren Stabilisierung einer Sesselform. Aufgrund des quartären Kohlenstoffatoms C-1 ist eine genaue Aussage über die Konformation der Epoxyketone schwierig. Eine Möglichkeit ist in Abb. 2-2 dargestellt. Ein deutliches Zeichen für den Verlust der Trimethylsilylgruppe während der Epoxygenierung ist das Verschwinden des Singuletts bei 0.2 ppm und das Erscheinen eines Singuletts im Bereich von 2.4 ppm, dort liegen üblicherweise die Signale von Alkynylprotonen. Die übrigen Signale liegen im erwarteten Bereich. Aufgrund des Oxiranringes sind die beiden Seiten des Cyclohexanons jedoch nicht mehr äquivalent, so daß die Ringprotonen und -methylgruppen stärker aufspalten.

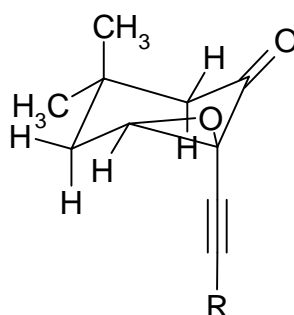
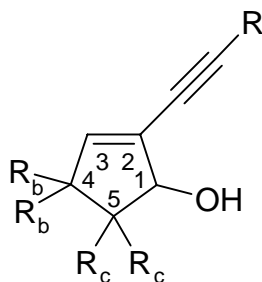


Abb. 2-2: Mögliche Konformation der Epoxyketone.

Im ¹³C-NMR-Spektrum liegt, wie in den Edukten, das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe bei 200 ppm. Auch die Alkynylgruppe der *tert*-Butylgruppe verändert sich kaum. Das quartäre Kohlenstoffatom der Ethinylgruppe liegt bei 78 ppm, das tertiäre bei 75 ppm. Auch hier erscheint dieses Signal im *dept* ungewöhnlich klein. Das tertiäre Kohlenstoffatom des Epoxidringes liegt bei 63 ppm, das quartäre bei 52 ppm.

In den Massenspektren ist der M⁺-Peak deutlich zu erkennen, ansonsten wurden keine charakteristischen Fragmentierungsmuster gefunden.

Spektroskopische Daten der Cyclopentenole **58** und **59**

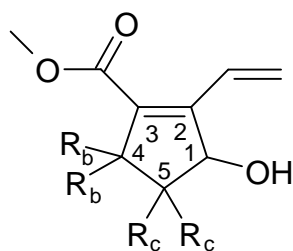
| | | |
|-----------|-------------------------------|--|
| 58 | R: $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | a R_b : Me, R_c : H |
| | | b R_b : H, R_c : Me |
| 59 | R: -H | a R_b : Me, R_c : H |
| | | b R_b : H, R_c : Me |

Abb. 2-3: Nummerierung der Cyclopentenole **58** und **59**.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Cyclopentenole sind die Signale der Wasserstoffatome H-3 bei 5.9 ppm sowie H-1 bei 4.8 ppm besonders aussagekräftig, Abb. 2-3. Bei Verbindung **58a** ist eine allylische Kopplung von 1 Hz zwischen beiden zu erkennen. Die beiden Wasserstoffatome am Kohlenstoffatom C-5 in **58a** und **59a** liegen bei 2.1 und 1.6 ppm. Die Kopplungskonstanten für die vicinale Kopplung mit H-1 betragen 7 und 5 Hz, die geminale Kopplung zwischen H-5 und H-5' beträgt 13 Hz. In **58b** und **59b** haben beide Wasserstoffatome am Kohlenstoffatom C-4 die gleiche chemische Verschiebung. Sie sind zu einem Dublett aufgespalten und haben durch die vicinale Kopplung mit H-3 beide die gleiche Kopplungskonstante von 4.5 Hz. Das Signal der Ethynylgruppe von **59a** und **59b** liegt hier bei 3.0 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **58** und **59** wird der Verlust der Carbonylgruppe besonders deutlich, da es kein Signal mehr im Bereich um 200 ppm gibt. Die Kohlenstoffatome der Doppelbindung absorbieren bei 148 und 125 ppm, wobei das tertiäre C-3 stärker zu tiefem Feld verschoben ist. Das Signal des Kohlenstoffatoms, an das die Hydroxygruppe gebunden ist, liegt bei 79 ppm.

Die Massenspektren aller vier Verbindungen zeigen deutlich den jeweiligen Molekülionen-Peak. Bei **58b** und **59b** entsteht der Basispeak durch Abspaltung einer Methylgruppe.

Spektroskopische Daten der Ester **60**

60 a R_b : Me, R_c : H
60 b R_b : H, R_c : Me

Abb. 2-4: Nummerierung der Ester **60**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist deutlich die terminale Doppelbindung mit den Signalen bei 7.3, 5.7 und 5.4 ppm zu erkennen. Neu ist zudem eine Methoxygruppe bei 3.8 ppm. Ähnlich wie bei den Cyclopentenolen ist auch hier das Signal des Wasserstoffatoms H-1, Abb. 2-4, aufgrund der benachbarten Hydroxygruppe mit einer chemischen Verschiebung von 5.0 ppm für **60a** und 4.4 ppm für **60b** tieffeldverschoben. Für **60a** ist dieses Signal zu einem doppelten Dublett mit den Kopplungskonstanten 3 und 7 Hz aufgespalten. Im Gegensatz zu den Cyclopentenolen sind in **60b** die Wasserstoffatome H-4 und H-4' zu einem AB-System mit einer Kopplungskonstante von 17 Hz aufgespalten. Ihre chemische Verschiebung ist mit 2.6 und 2.4 ppm im erwarteten Bereich.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **60** ist die Carboxylatgruppe an einem quartären Kohlenstoffatom bei 166 ppm, dem Carbonylkohlenstoff, und einem primären Kohlenstoffatom 51 ppm, dem Methoxykohlenstoff, zu erkennen. Die beiden Signale der Ringdoppelbindung liegen bei 148 und 141 ppm. Die terminale Doppelbindung ist bei 130 und 121 ppm zu finden. Das Kohlenstoffatom C-1 liegt auch hier bei 75 ppm.

In den Massenspektren konnten außer den Molekülionen-Peaks wiederum keine charakteristischen Molekülfragmente gefunden werden.

3 Photochemische Umsetzungen der Cyclohexenone 1 - 8

3.1 Theoretische Grundlagen photochemischer Reaktionen

Photochemische Reaktionen unterscheiden sich von anderen Reaktionsformen dadurch, daß die reaktive Spezies nicht ein Molekül im Grundzustand, sondern eines in einem elektronisch angeregten Zustand ist. Die Übergänge zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen sind in dem modifizierten Jablonski-Diagramm in Abb. 3-1 dargestellt.⁵⁵

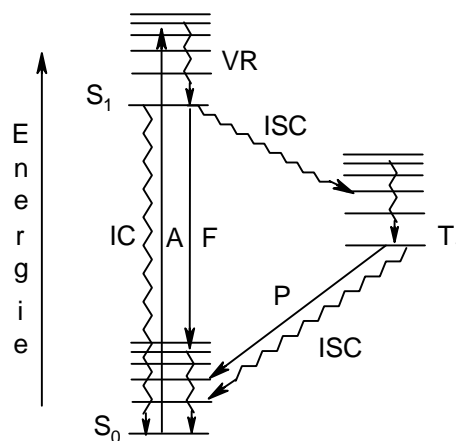


Abb. 3-1: Schematische Darstellung eines modifizierten Jablonski-Diagramms. Strahlungslose Übergänge sind als Wellenlinien gezeichnet.

Durch Absorption (A) eines Lichtquants, dessen Energie sich aus dem Planckschen Gesetz $\Delta E = h \nu$ ergibt, wird ein Elektron eines Elektronenpaares aus einem bindenden oder nichtbindenden Orbital des Moleküls in ein antibindendes Orbital promoviert. Der Elektronenübergang aus dem Grundzustand - im allgemeinen ein Singulettzustand S_0 - für den unter Beibehaltung der Multiplizität die geringste Energie notwendig ist, ist der in den Singulettzustand S_1 . Dieser Zustand ist sehr kurzlebig, und auch höhere Singulettzustände spielen aufgrund ihrer geringen Lebensdauer in chemischen Umsetzungen nur eine untergeordnete Rolle. Die Abgabe der Energie erfolgt zunächst durch einen strahlungslosen Übergang in den Schwingungsgrundzustand von S_1 , bezeichnet als Schwingungsrelaxation (VR). Aus diesem Zustand kann das Molekül durch Aussenden eines Photons, Fluoreszenz (F), oder durch einen strahlungslosen Übergang, *internal conversion* (IC), in den Grundzustand übergehen. Eine weitere Möglichkeit ist der Übergang in den energetisch niedriger liegenden Triplettzustand T_1 durch Spinumkehr, *intersystem crossing* (ISC).

Ein Übergang von dem Triplettzustand in den Grundzustand ist mit Spinpaarung verbunden und daher ein relativ langsamer Prozeß. Die überschüssige Energie kann zum einen strahlungslos durch *intersystem crossing* (ISC), zum anderen durch Aussenden eines Photons, Phosphoreszenz (P), abgegeben werden. Sowohl aus dem S_1 - als auch aus dem T_1 -Zustand heraus können chemische Reaktionen stattfinden. Da der T_1 -Zustand langlebiger ist, findet der überwiegende Teil der bimolekularen chemischen Reaktionen aus diesem Zustand heraus statt.^{56, 57, 58}

Die für α,β -ungesättigte Ketone zu erwartenden Elektronenübergänge lassen sich anhand des Energieniveaudiagramms in Abb. 3-2 veranschaulichen.⁵⁵

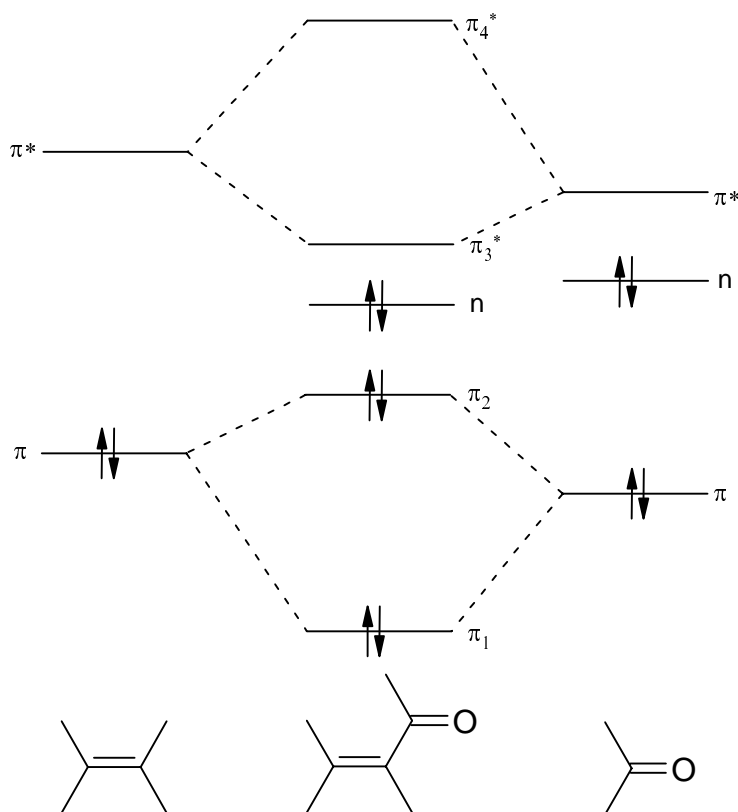


Abb. 3-2: Energieniveaudiagramm für α,β -ungesättigte Ketone.

Der Übergang mit der geringsten Energie führt von dem nicht bindenden Orbital des Sauerstoffs n in das π_3^* -Orbital. Er wird bei 300-350 nm beobachtet. Da die involvierten Orbitale bei einer planaren Carbonylgruppe nahezu orthogonal aufeinander stehen, ist der Übergang spin-verboden und hat mit $\epsilon_{\max} \sim 50 - 100 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ einen recht kleinen Extinktionskoeffizienten.

Der nächst höhere Elektronenübergang ist ein $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ Übergang, bei einer Wellenlänge von λ_{\max} 220 - 250 nm und einem Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\max} > 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Die Grundlage für die Untersuchung des Reaktionsmechanismus von [2+2]-Photocycloadditionsreaktionen zwischen einem α,β -ungesättigten Cyclohexenon und einem Alken bildet der in Abb. 3-3 abgebildete Corey-de Mayo Mechanismus.⁵⁹

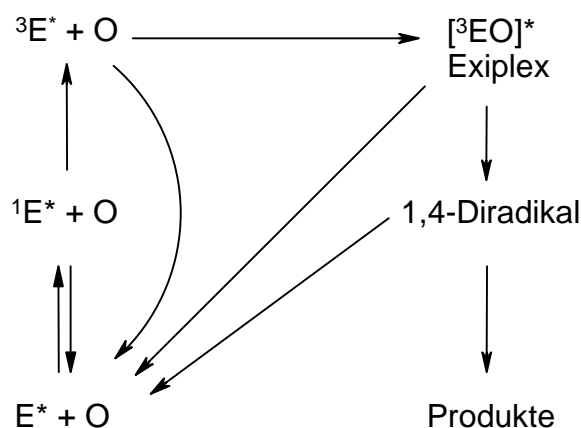
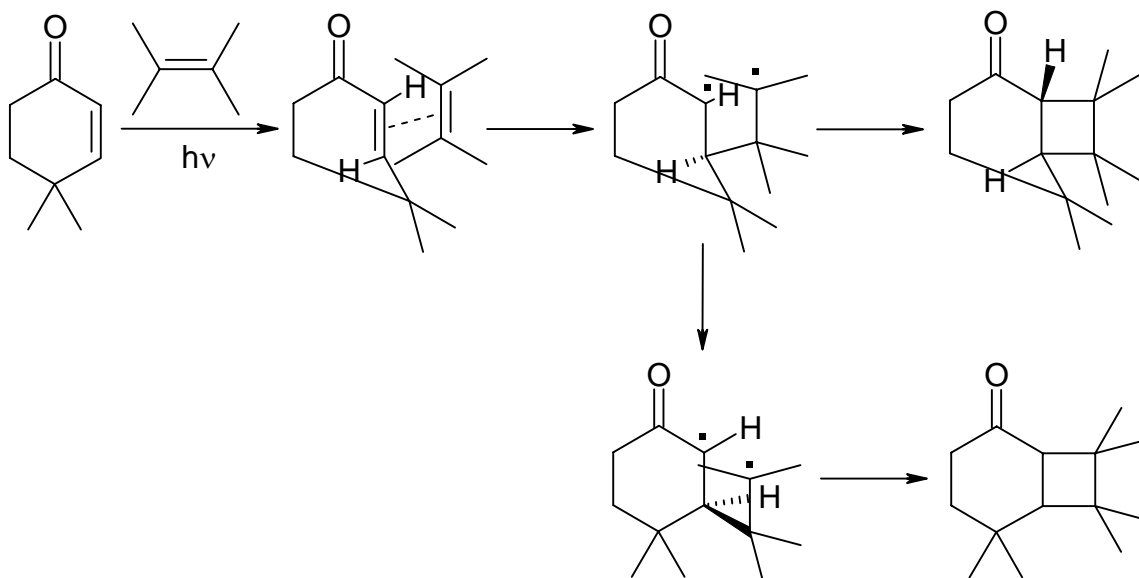


Abb. 3-3: Corey-de Mayo Mechanismus für die Addition von Cyclohexenonen an Alkene.

Demnach wird das Enon angeregt und geht durch *intersystem crossing* in den Triplettzustand T_1 über. Dann findet eine Wechselwirkung zwischen dem angeregten Enon und dem Alken im Grundzustand statt. Es entsteht ein Exciplex - orientierter π -Komplex -, der nach Bonneau um die C=C-Doppelbindung verdrillt ist.⁶⁰ In dem Exciplex fungiert das Enon als Akzeptor und das Alken als Donor, wobei beide durch Coulomb-Wechselwirkungen angezogen werden. Kinetischen Untersuchungen de Mayos zufolge ist die Bildung des Exciplexes irreversibel.⁵⁹ Er hat eine sehr kurze Lebensdauer, nach der er entweder unter Zerfall in die Edukte oder unter Ausbildung eines 1,4-Biradikals abreagiert. In Abhängigkeit von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Bindungspartner wird zuerst die Bindung zum Kohlenstoffatom C-2 oder C-3 des Cyclohexenons geknüpft. Aus dem Biradikal entstehen durch einen Ringschluß die Cyclobutanaddukte oder es zerfällt in die Edukte.

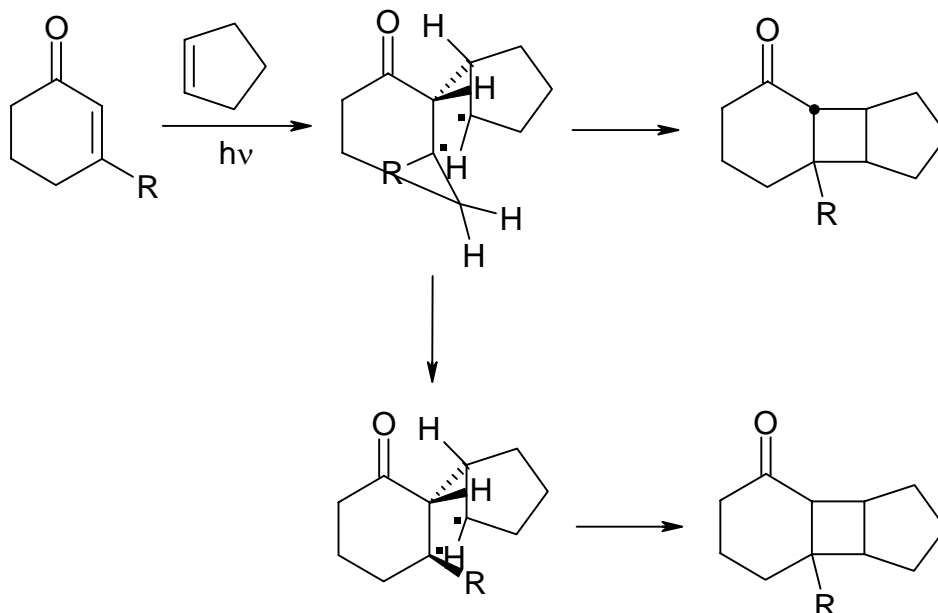
Ist das Enon an den Kohlenstoffatomen C-2 und C-3 unsubstituiert, erfolgt der Angriff nach Schuster bevorzugt an C-3.⁶¹ Es entsteht ein verdrilltes Biradikal, das zu dem *trans*-Cyclobutan führt. Ist dieser Prozeß langsam, kann eine Relaxation zum energetisch stabileren 1,4-Biradikal stattfinden. Bei dem anschließenden Ringschluß entsteht nun das *cis*-Cyclobutan.

In Schema 3-1 ist dieser Mechanismus anhand der Reaktion von 4,4-Dimethyl-cyclohex-2-en-1-on mit 2,3-Dimethylbut-2-en dargestellt. In diesem Fall ist das *trans*-Cyclobutan das Hauptprodukt.



Schema 3-1: [2+2]-Photocycloaddition von 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-on mit 2,3-Dimethylbut-2-en.

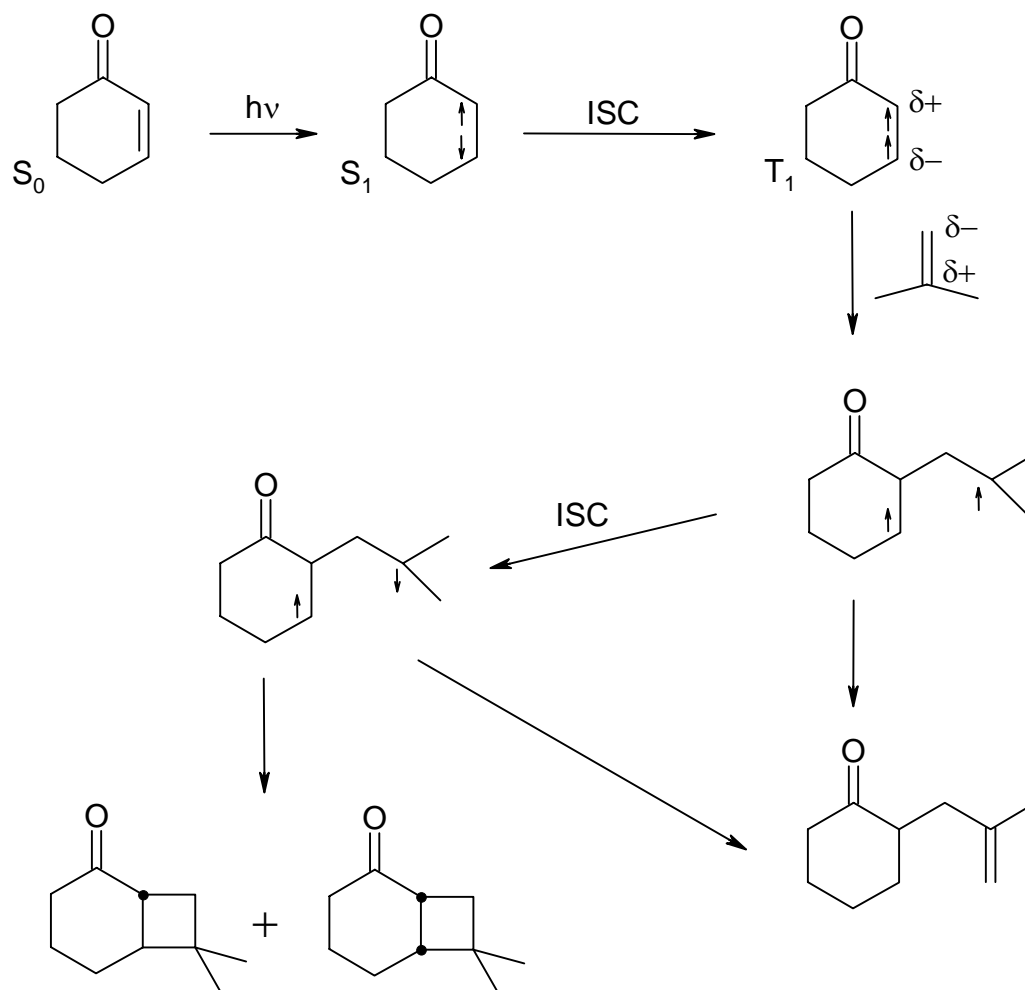
Trägt das Cyclohexenon in 3-Position einen Substituenten, erfolgt der Angriff nach McCullough und Cantrell bevorzugt am Kohlenstoffatom C-2.^{62, 63} Auch hier entsteht ein verdrilltes 1,4-Biradikal. In dem in Schema 3-2 gezeigten Beispiel ist das entsprechende *cis*-Cyclobutan das Hauptprodukt.



Schema 3-2: [2+2]-Photocycloaddition eines substituierten Cyclohexenons mit Cyclopenten.

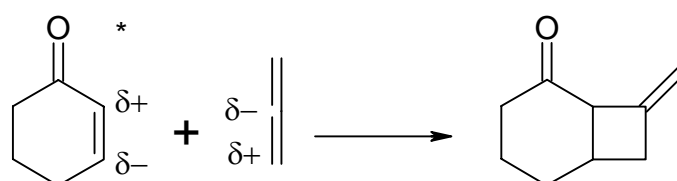
Werden unsymmetrisch substituierte Alkene für diese [2+2]-Photocycloadditionsreaktion eingesetzt, spielt zusätzlich die Orientierung des Alkens eine Rolle. In dem angeregten Cyclohexenon im Triplett-Zustand ist C-2 positiv und C-3 negativ polarisiert. In einem Alken mit Donor-Substituenten ist C-2 stärker negativ polarisiert als C-1. Die erste Bindung unter Ausbildung des 1,4-Biradikals erfolgt dementsprechend zwischen dem Kohlenstoffatom C-2 des Cyclohexenons und C-1 des Alkens. In Schema 3-3 ist der Mechanismus an der Reaktion von Cyclohex-2-en-1-on mit 2-Methylpropen gezeigt.⁸

Dieses Ergebnis konnte von Rathjen auf die Reaktion von 3-(3,3-Dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-on mit 2-Methylpropen übertragen werden.^{16, 17} Die von Reichow untersuchten 2-(3,3-Dimethylbutinyl)cyclohexenone reagieren mit 3,3-Dimethylbut-1-en zu analogen Produkten, während mit 2-Methylpropen [3+2]-Photocycloadditionsreaktionen stattfinden.²⁰



Schema 3-3: Reaktion von Cyclohex-2-en-1-on mit 2-Methylpropen.

Für die Bestrahlung von Cyclohex-2-en-1-on in Gegenwart von Propa-1,2-dien wurde von Corey die in Schema 3-4 abgebildete Ladungsverteilung angenommen.⁸ Das Kohlenstoffatom C-2 erhält eine negative Partiaalladung, da sp -hybridisierte Kohlenstoffatome elektronegativer als sp^2 -hybridisierte sind. Neuere Berechnungen widersprechen dieser Annahme und favorisieren eine parallele Addition wie in 1,6-Dienen.^{10, 64}



Schema 3-4: Reaktion von Cyclohex-2-en-1-on mit Propa-1,2-dien.

UV-Spektren der verwendeten Cyclohexenone

Die UV-Spektren zeigen alle einen $n \rightarrow \pi_3^*$ Übergang mit geringer Intensität. In einigen Spektren, zum Beispiel von **1a**, ist er nur als Schulter des wesentlich intensitätsstärkeren $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ Übergangs zu erkennen. Für Verbindung **2a** liegt die $n \rightarrow \pi_3^*$ Bande bei 380 bis 310 nm mit einem Absorptionsmaximum bei 327 nm, dort beträgt der Extinktionskoeffizient $\epsilon = 71 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. In Abb. 3-4 sind die UV-Spektren der in 2-Position verschieden alkylierten 5,5-Dimethylcyclohexenone **2a**, **3a** und **10a** im Vergleich zu 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on **1a** dargestellt.

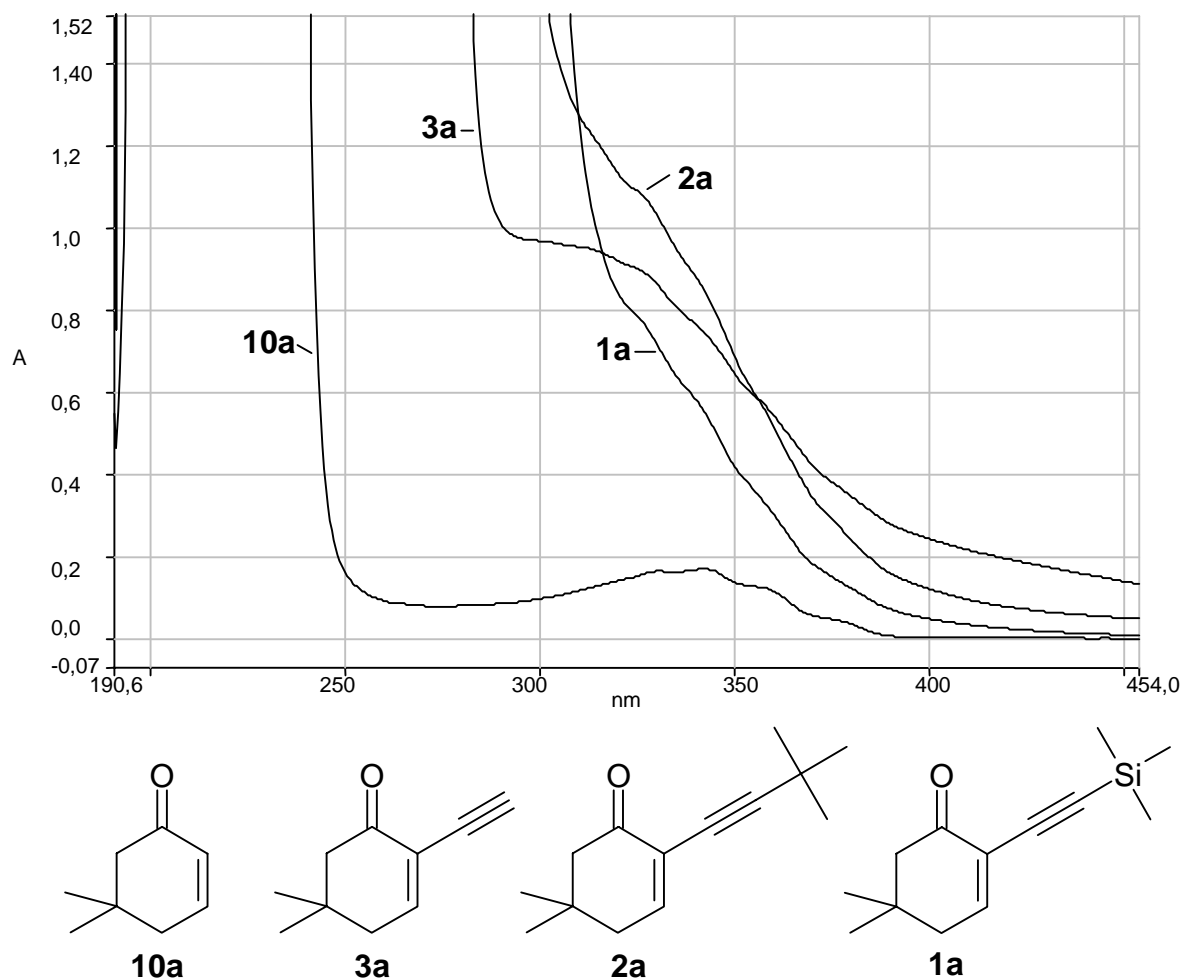


Abb. 3-4: Die $n \rightarrow \pi_3^*$ Banden der 2-Alkinylcyclohexenone **1a**, **2a** und **3a** sowie des Cyclohexenons **10a**

Eine Alkynylgruppe in 3-Position verändert das UV-Spektrum nicht signifikant. Ein Vergleich der Spektren der beiden 3,3-Dimethylbutinyl-substituierten 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-one **1a** und **5** zeigt lediglich eine leichte Verschiebung der $n \rightarrow \pi_3^*$ Bande zu höheren Wellenlängen. Abb. 3-5 zeigt die Spektren der photochemisch umgesetzten 3-Alkynylcyclohexenone **5-8** im Vergleich zu der unsubstituierten und der methylierten Verbindung **10a** und **69**.

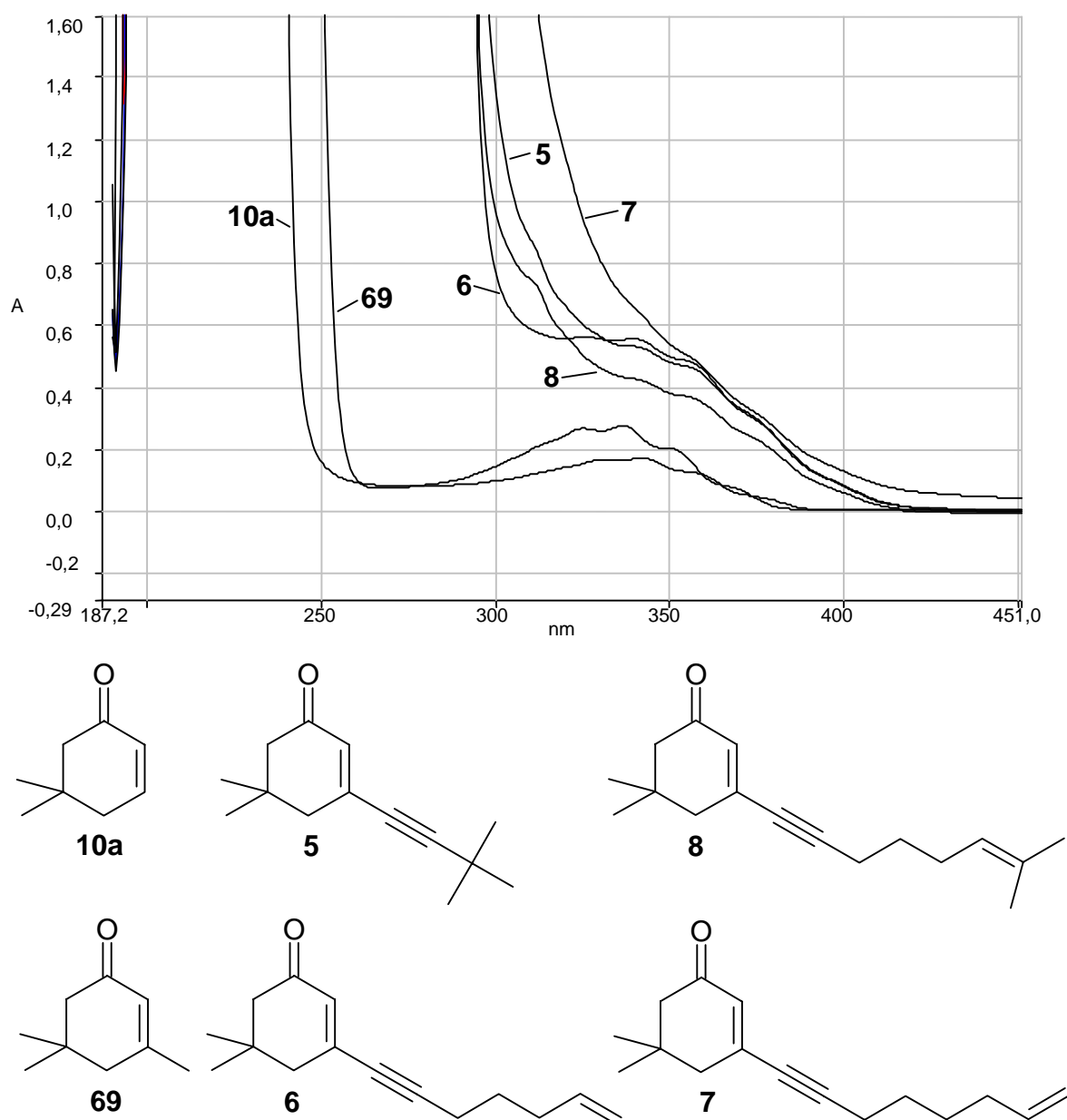


Abb. 3-5: Die $n \rightarrow \pi_3^*$ Banden der 3-Alkynylcyclohexenone **5-8** sowie der Cyclohexenone **10a** und **69**

Für die im Folgenden beschriebenen photochemischen Versuche wurde Licht mit einem Wellenlängenbereich von 350 – 310 nm verwendet, so daß überwiegend mit $n \rightarrow \pi_3^*$ Übergängen zu rechnen ist. Alle verwendeten Cyclohexenone haben jedoch einen $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ Übergang mit einem Absorptionsmaximum bei 260 nm und einem Extinktionskoeffizienten von 7000 - 10000 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Das UV-Spektrum von 2-Methylcyclohex-2-en-1-on **24** zeigt zusätzlich ein Maximum bei 270 nm mit $\epsilon = 60 \text{ l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

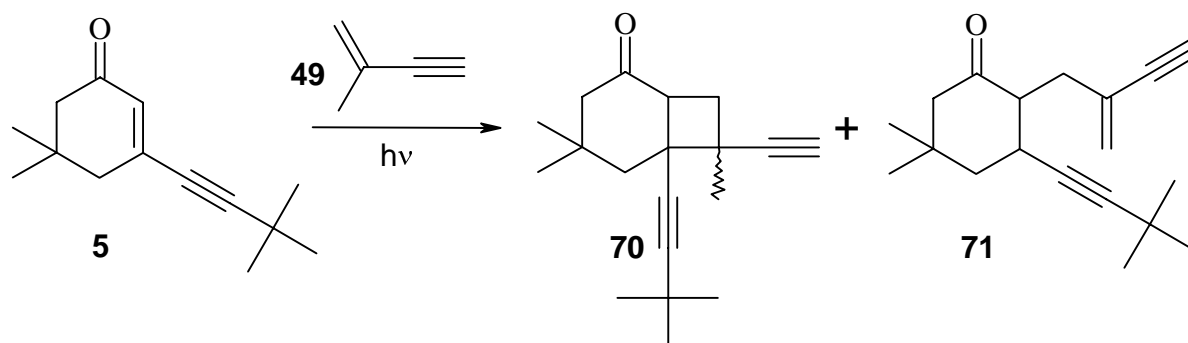
3.2 Reaktionen der angeregten Cyclohexenone **1** - **3** und **5** mit mehrfach funktionalisierten Alkenen

Schwerpunkt dieses Abschnittes sind die photochemischen Reaktionen von 2- bzw. 3-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)cyclohexenonen mit Alkeninen und Allenen. Bekannt waren einige Untersuchungen an einfachen Cyclohexenonsystemen, die zur Bildung von [2+2]-Photocycloadditionsprodukten führten. Hier soll untersucht werden, inwieweit die Einführung des Alkynyl-Substituenten an C-2 oder C-3 des Cyclohex-2-en-1-ons zu einer Erweiterung des Reaktionsspektrums führt.

3.2.1 Bestrahlungen in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (**49**)

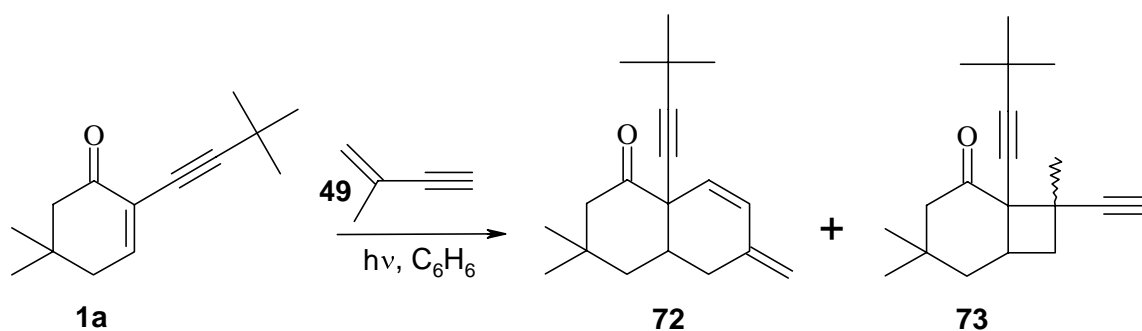
Aufbauend auf die Ergebnisse von Serebryakov⁹ für die Umsetzung von Cyclohex-2-en-1-on mit 2-Methylbut-1-en-3-in wurde mit der Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohexenon (**5**) begonnen. Während aus Cyclohex-2-en-1-on ein Produktgemisch aus Cyclobutanaddukten entstanden war, stellte sich die Frage, inwieweit eine Dreifachbindung in Konjugation zum Enon-System neue Reaktionsmöglichkeiten eröffnet. Sollte auch hier die Reaktion über ein 1,4-Biradikal als Zwischenprodukt laufen, wäre dieses weitgehend symmetrisch und der bevorzugte Cyclisierungsschritt schwer abschätzbar.

Begonnen wurde mit der Umsetzung von 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (**5**) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (**49**) in Benzol, Schema 3-5. Als Hauptprodukt **70** wurde hier das Produkt einer [2+2]-Photocycloadditionsreaktion gebildet. In kleinen Mengen, im Verhältnis 0.1 : 1, konnte das Cyclohexanon **71** isoliert werden. Die Einführung des Alkynyl-Substituenten hatte somit nicht zu neuen Produkten geführt, jedoch das Reaktionsgleichgewicht zugunsten eines Hauptproduktes verschoben.



Schema 3-5: Umsetzung von 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (**5**) mit 2-Methylbut-1-en-3-in (**49**)

Um den Einfluß des Alkynylsubstituenten besser einschätzen zu können, wurde als nächstes 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (**1a**) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (**49**) bestrahlt. Auch hier konnte das Produkt einer [2+2]-Cycloadditionsreaktion isoliert werden, Verbindung **73** in Schema 3-6. Als Hauptprodukt entstand aber eine Verbindung, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf das Vorhandensein einer exocyclischen Doppelbindung und einer Ringdoppelbindung mit zwei vicinalen olefinischen Protonen in einem neuartigen Sechsringsystem deutete. Die genauere Analyse der NMR-Daten zeigten eine Übereinstimmung mit der Struktur des Naphthalenons **72**.



Schema 3-6: Umsetzung von 5,5-Dimethyl-2-alkynylcyclohexenon (**1a**) mit 2-Methylbut-1-en-3-in (**49**) in Benzol

Um einen Überblick über den Einfluß des Alkylierungsmusters des eingesetzten 2-Alkynylcyclohexenons **2a** auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktverteilung zu

bekommen, wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen unter vergleichbaren Bedingungen in Benzol bestrahlt.

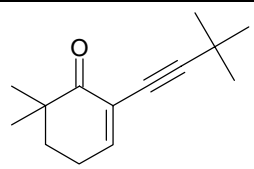
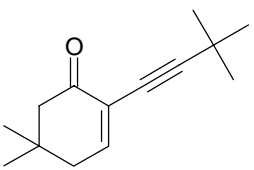
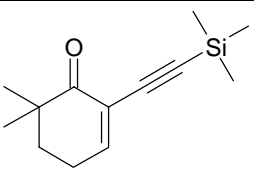
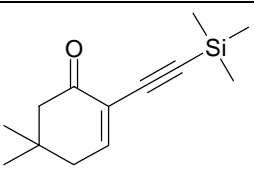
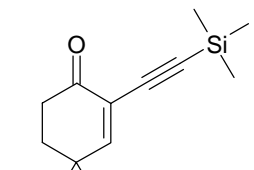
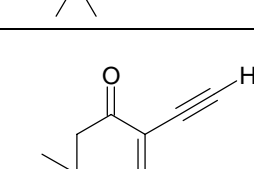
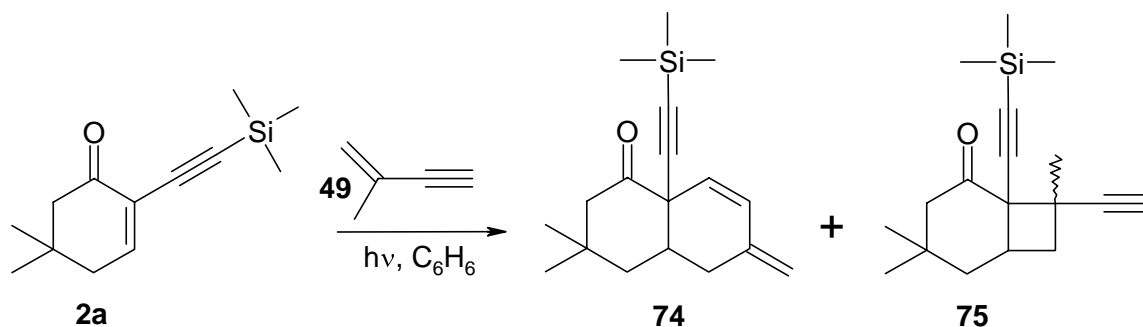
| | Edukt | Cyclobutan- addukt | Naphthalenon | Gesamt- umsatz |
|---|-------|-----------------------|--------------|-------------------|
|  1c | 1 | 0.4 2.0 | 0.2 1.0 | 38 % |
|  1a | 1 | 1.7 0.2 | 8.5 1.0 | 91 % |
|  2c | 1 | 1.7 1.4 | 1.2 1.0 | 74 % |
|  2a | 1 | 0.7 0.3 | 2.2 1.0 | 74 % |
|  2b | 1 | 0.04 0.6 | 0.07 1.0 | 9 % |
|  3a | 1 | 1.8 0.5 | 3.8 1.0 | 85 % |

Tabelle 1: Übersicht über die Ergebnisse der gaschromatographischen Reaktionskontrolle für die Bestrahlungen der 2-Alkynylcyclohexenone **1**, **2** und **3** in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (**49**) in Benzol. Angegeben sind die entstandenen Produktmengen bezogen auf die nicht umgesetzte Eduktmenge sowie das Verhältnis der Produkte zueinander.

Säulenchromatographisch isoliert und charakterisiert wurden neben **72** und **73** die Produkte der Umsetzung von 5,5-Dimethyl-2-trimethylsilylethynylcyclohex-2-en-1-on (**2a**), die Verbindungen **74** und **75** in Schema 3-7.



Schema 3-7: Umsetzung von 5,5-Dimethyl-2-alkynylcyclohexenon **2a** mit 2-Methylbut-1-en-3-in (**49**) in Benzol.

Die Bestrahlungsergebnisse der Verbindungen **1a**, **2a** und **3a** zeigen, daß die Variation des Alkynylsubstituenten zu vergleichbaren Ergebnissen führt. Dagegen hat die Position der Methylgruppen am Cyclohexenon-Ring einen deutlichen Einfluß sowohl auf die Reaktionsgeschwindigkeit als auch auf die Produktverteilung. Die Bestrahlung von 4,4-Dimethyl-2-(trimethylsilylethinyl)cyclohex-2-en-1-on (**2b**) liefert zwar auch das Cyclohexenaddukt im Überschuß, die Reaktion ist jedoch deutlich langsamer. Die beiden untersuchten 6,6-Dimethyl-substituierten Cyclohexenone **1c** und **2c** werden zwar noch vergleichsweise schnell umgesetzt, es entsteht aber ein Überschuß des Cyclobutanadduktes.

Auch die in 2- oder 3-Position Methyl-substituierten Cyclohexenone **24**, **76** und **77** führen bei Bestrahlung in Benzol zu einem ähnlichen Produktbild, Tabelle 2. Aus den Reaktionslösungen wurden die in Abb. 3-6 dargestellten Naphthalenone **78**, **80**, **81** säulenchromatographisch abgetrennt. Während die literaturbekannte Umsetzung von Cyclohex-2-en-1-on⁹ zu einem Produktgemisch aus sechs Cyclobutanderivaten führt, konnte für 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (**10a**) trotz einer insgesamt ähnlichen Produktverteilung im Gaschromatogramm in geringen Mengen das Naphthalenon **79** in Abb. 3-6 isoliert werden.

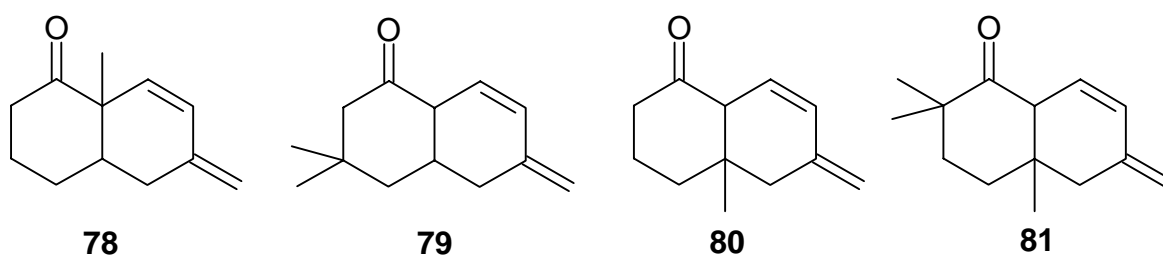


Abb. 3-6: Weitere isolierte Naphthalenone.

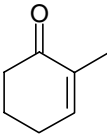
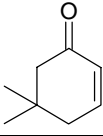
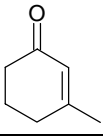
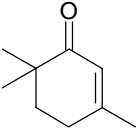
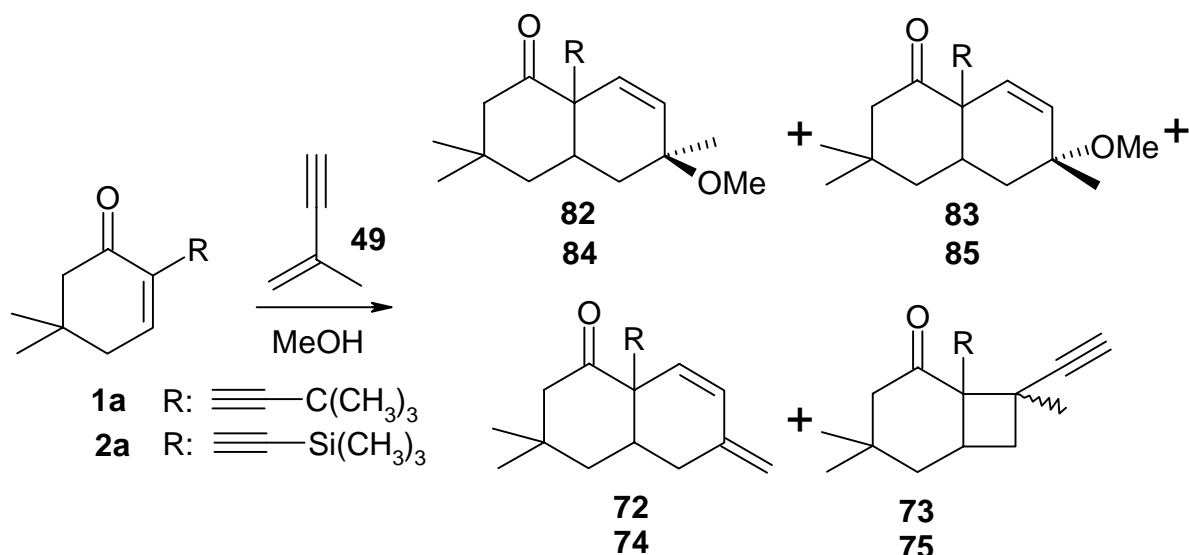
| | Edukt | Cyclobutan- addukt | Naphthalenon | Gesamt- umsatz |
|--|-------|---|-------------------|-------------------|
|  24 | 1 | 1.5 <i>0.7</i> | 2.1 <i>1.0</i> | 78 % |
|  10a | 1 | 4.3;0.3; 2.4; 0.8; 0.8 <i>5.7</i> | 1.5 <i>1.0</i> | 91 % |
|  76 | 1 | 0.9; 0.9; 0.5 <i>2.3</i> | 1 <i>1.0</i> | 70 % |
|  77 | 1 | 4.5; 7.5 <i>1.9</i> | 6.2 <i>1.0</i> | 95 % |

Tabelle 2: Übersicht über die Ergebnisse der gaschromatographischen Reaktionskontrolle für die Bestrahlungen der Cyclohexenone **24**, **10a**, **76** und **77** in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (**49**) in Benzol. Angegeben sind die entstandenen Produktmengen bezogen auf die nicht umgesetzte Eduktmenge sowie das Verhältnis der Produkte zueinander.

Die Verbindungen **1a** und **1b** wurden auch in Methanol statt Benzol umgesetzt, in der Hoffnung, eine carbenoide Zwischenstufe als Methanoladdukt abfangen zu können und auf diese Weise Einblick in den Reaktionsmechanismus zu bekommen. In beiden Reaktionen wurden neben dem Cyclobutanaddukt **73** / **75** und dem Naphthalenon **72** / **74** die beiden isomeren Allylether **82** / **83** und **84** / **85** in Schema 3-8 erhalten, die isoliert und charakterisiert werden konnten. Ein Vergleich der Produktverhältnisse zeigt, daß die Menge an entstandenem Cyclobutanderivat gleich blieb, während die Naphthalenon-Menge um die der neu entstandenen Methanoladdukte verringert wurde, Tabelle 3. Bei der Umsetzung von 2-Methylcyclohex-2-en-1-on **24** in Methanol wurden Hinweise auf die Bildung eines Methanoladduktes gefunden. Eine Isolierung war jedoch nicht möglich, da es deutlich instabiler war als die analogen Verbindungen.



Schema 3-8: Umsetzung der 5,5-Dimethyl-2-alkynylcyclohexenone **1a** und **2a** mit 2-Methylbut-1-en-3-in (**49**) in Methanol

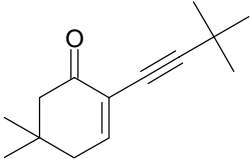
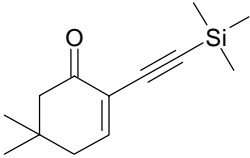
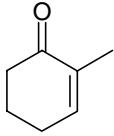
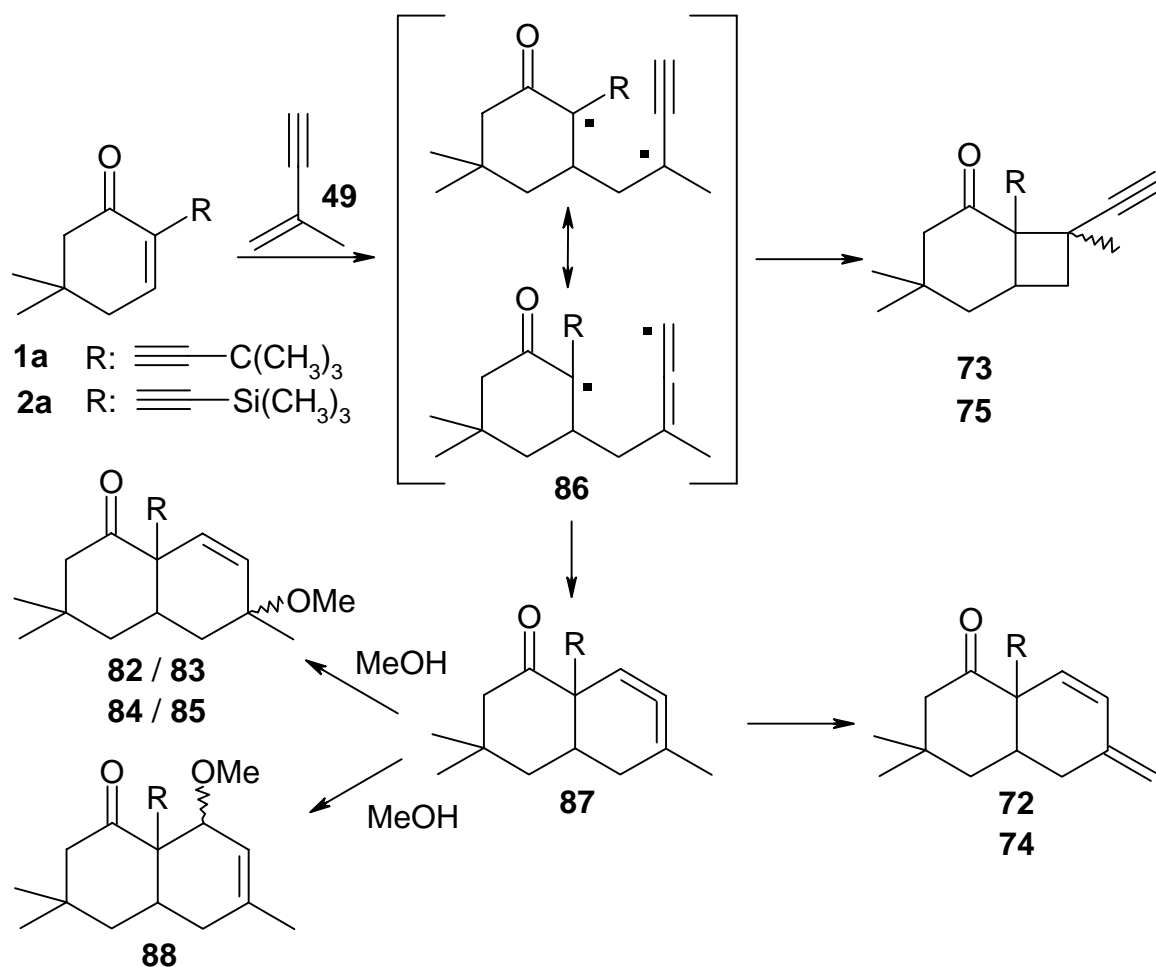
| | Edukt | Cyclobutan- addukt | Naphthalenon | Enolether 1 und 2 | | Gesamt- umsatz |
|---|-------|-----------------------|---------------------|----------------------|-------------------|-------------------|
|  1a | 1 | 3.2 <i>1.3</i> | 2.4 <i>1.0</i> | 4.6 <i>1.9</i> | 5.4 <i>2.3</i> | 94 % |
|  2a | 1 | 4.0 <i>1.1</i> | 3.7 <i>1.0</i> | 5.1 <i>1.4</i> | 6.0 <i>1.6</i> | 95 % |
|  24 | (-) | (1) 5 | (0.2) <i>1.0</i> | (1.1) 5.5 | | 100 % |

Tabelle 3: Übersicht über die Ergebnisse der gaschromatographischen Reaktionskontrolle für die Bestrahlungen der Cyclohexenone **1a**, **2a** und **24** in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (**49**) in Methanol. Angegeben sind die entstandenen Produktmengen bezogen auf die nicht umgesetzte Eduktmenge sowie das Verhältnis der Produkte zueinander.

Im Einklang mit den Versuchsergebnissen steht der in Schema 3-9 dargestellte Reaktionsmechanismus. Dabei bindet das Alkenin mit dem Kohlenstoffatom C-1 an das Kohlenstoffatom C-3 des angeregten Cyclohexenons. Aus dem Biradikal **86** entsteht durch

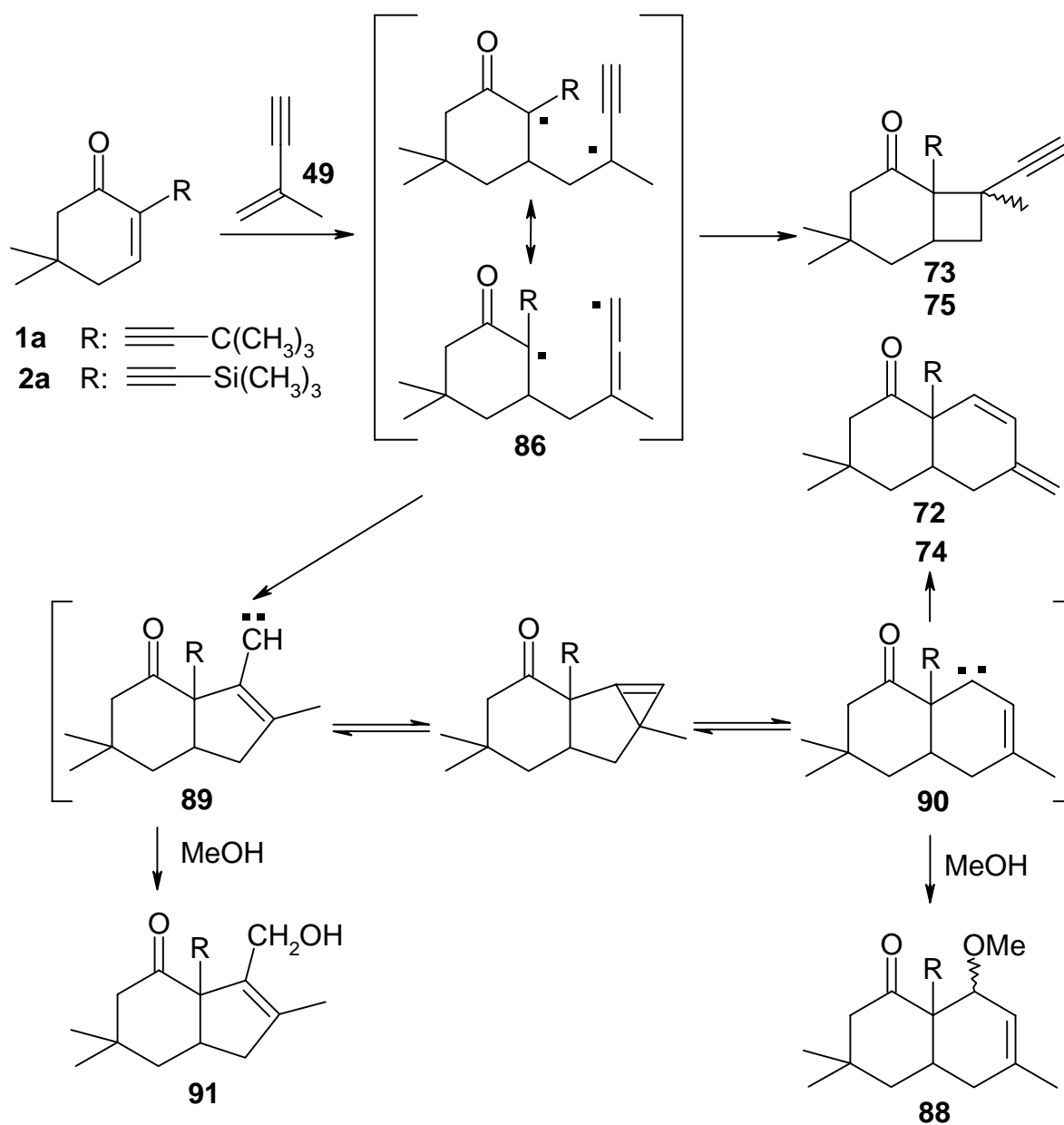
1,6-Cyclisierung des cyclischen Allen **87**. Anschaulicher wird dieser Ringschluß durch die allenische Grenzstruktur des propargylischen Radikalzentrums. Durch 1,3-Wasserstoffverschiebung entsteht das Naphthalenon, während in Gegenwart von Methanol der überwiegende Teil der Moleküle abgefangen wird und die Methanoladdukte **82**/**83** bzw. **84**/**85** entstehen. In einer 1,4-Cyclisierung reagiert das Biradikal **86** zum Cyclobutanderivat.



Schema 3-9: Reaktionsmechanismus zur Addition von 2-Methylbut-1-en-3-in (**49**) an die 2-Alkynylcyclohexenone **1a** und **2a**

Für eine solche schrittweise [4+2]-Cycloaddition zwischen einem Enin und einem Enon-System ist kein Beispiel aus der Literatur bekannt. Es gibt jedoch theoretische Vorhersagen für das Auftreten gespannter cyclischer Cumulene als Intermediate in Diels-Alder Cycloadditionen von Eninen und Diinen.⁶⁵ Berichtet wird auch über die Bildung eines 2,3-Cycloheptadien-1-ons durch eine 1,7-Cyclisierung eines Acyl-Propargyl-1,5-Biradikals.⁶⁶ Unterstützt wird der vorgeschlagene Mechanismus durch die ausschließliche Beobachtung der

Methanoladdition am Kohlenstoffatom C-6. Kleinere Mengen des durch Methanoladdition an C-8 entstandenen Produktes **88** könnten bei der säulenchromatographischen Auftrennung der Produkte an Kieselgel in dem leicht sauren Milieu isomerisieren. Hinweise auf **88** wurden aber auch im $^1\text{H-NMR}$ des Rohproduktes nicht gefunden. Ein alternativer Reaktionsmechanismus ist in Schema 3-10 dargestellt. Hier sollte aber das Carben **89** abgefangen werden können und das Methanoladdukt **91** neben dem Methanoladdukt **88** oder seinen Folgeprodukten **82** / **83** bzw. **84** / **85** zu finden sein.



Schema 3-10: Alternativer Reaktionsmechanismus zur Addition von 2-Methylbut-1-en-3-in (**49**) an die 2-Alkynylcyclohexenone **1a** und **2a**.

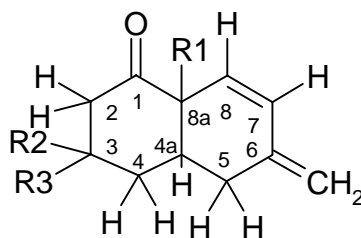
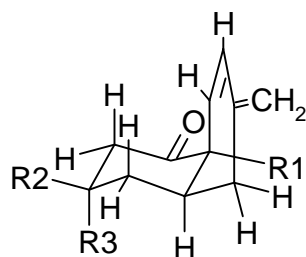
Spektroskopische Daten der Naphthalenone **72**, **74** und **78** - **81**

Abb. 3-7: Nummerierung der Naphthalenone.

In Tabelle 4 sind charakteristische ¹H-NMR Daten ausgewählter Naphthalenone aufgeführt. Die Messungen wurden überwiegend in Deuterobenzol, teilweise jedoch auch in Deuteriochloroform durchgeführt. Die Nummerierung der Wasserstoffatome ist in Abb. 3-7 dargestellt. Charakteristisch für das Doppelbindungssystem sind zwei Dubletts bei etwa 6.0 und 5.3 ppm für die olefinischen Wasserstoffatome im Ring sowie zwei Singulets bei 5 ppm für die der exocyclischen Methylengruppe. Die Zuordnung von H-7 und H-8 ist nicht eindeutig geklärt. Die Wechselwirkungen im HMBC deuten darauf hin, daß H-7 stärker tieffeldverschoben ist als H-8, während in Verbindung **79** eine Kopplung zwischen H-8a und dem stärker tieffeldverschobenen Signal eine umgekehrte Zuordnung nahelegen. Die Daten liefern deutliche Hinweise für eine *cis*-Verknüpfung der beiden Ringe und die axiale Stellung von H-4a, Abb. 3-8. Zum einen ist die Kopplung zwischen H-8a und H-4a in Verbindung **79** klein, zum anderen spaltet das Signal von H-4a nur in eine große Kopplung, zu H-4ax, auf, während zu H-5 und H-5' zwei kleine Kopplungen auftreten. Diese Daten sind vergleichbar mit denen des *cis*-Produktes der Diels-Alder-Reaktion von 2,5,5-Trimethylcyclo-hexenon und Isopren.⁶⁷ Weitere NMR-Daten liefern Hexahydroindenone und -naphthalinone, die durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen und Entschützen der Addukte aus O-Silylcyanhydrinen dargestellt wurden.⁶⁸

Abb. 3-8: *cis*-Verknüpfung der Ringe im Naphthalenon.

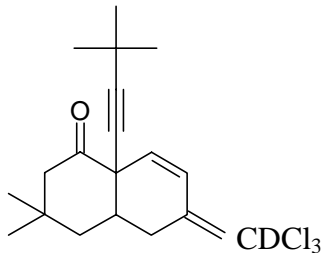
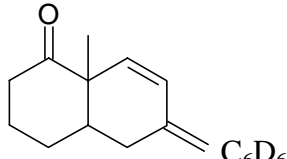
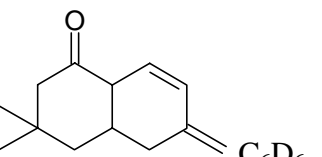
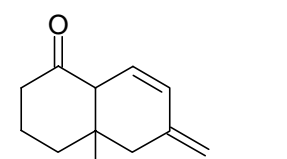
| | H-8a | H-4 ax | H-4 äq | H-4a | H-5 ax | H-5 äq | =CH ₂ | H-7 | H-8 |
|---|------------------------|--------------|-------------|-------------------------------|--------------|--------------|------------------|--------------------|--------------------|
|  <p>72</p> | - | 1.55 13.2 | 1.34 4.6 | 2.43 12.4, 3.8 3.8, 3.6 | 2.94 4.4 | 2.20 3.6 | 5.00 4.98 | 6.21 9.7 | 5.39 9.7 |
|  <p>78</p> | - | 1.36 m | 1.29 3.6 | 1.56 13.7, 3.6 | 2.30 4.1 | 1.92 5.1 | 4.83 4.78 | 6.01 9.7 | 5.30 9.7 |
|  <p>79</p> | 3.06 Peakbr 11.3 | 1.45 3.2 | 0.85 4.1 | 1.99 12.1, 4.3 4.6, 3.2 | 2.16 4.1 | 1.89 3.1 | 4.83 4.79 | 5.22 9.7 | 6.06 9.7 3.1 |
|  <p>80</p> | 2.59 | 1.40 m | 0.91 m | - | 1.93 14.2 | 1.71 14.2 | 4.85 4.76 | 6.10 9.7 2.0 | 5.41 9.7 3.6 |

Tabelle 4: Charakteristische ¹H-NMR-Daten ausgewählter Naphthalenone.

Auch in den ¹³C-NMR Spektren sind deutlich die Signale des Doppelbindungssystems zu erkennen. Die beiden tertiären Kohlenstoffatome der Ring-Doppelbindung liegen bei 130 und 125 ppm, während das quartäre und das sekundäre Kohlenstoffatom der Methylengruppe bei 140 und 115 ppm liegen. Ähnlich wie in den Alkynylcyclohex-2-en-1-onen sind die charakteristischen Signale der Carbonylgruppe bei 200 ppm und die der beiden Kohlenstoffatome der Dreifachbindung bei 90 und 80 ppm vorhanden.

Die Massenspektren der Naphthalenone zeigen eine α -Spaltung an der Carbonylgruppe, gefolgt von einem Wasserstofftransfer von Kohlenstoffatom C-2 zu C-8a. Aus diesem resonanzstabilisierten Radikal wird nun unter Ausbildung einer Doppelbindung ein Ion mit 84 mu abgespalten. Bei den Alkynyl-substituierten Naphthalenonen **1** und **2** ist zusätzlich der Verlust einer Methylgruppe aus der Alkynylgruppe zu erkennen

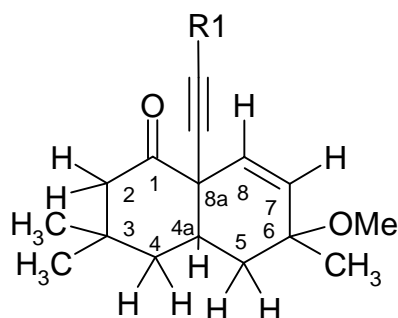
Spektroskopische Daten der Allylether **82** - **85**

Abb. 3-9: Nummerierung der Allylether.

Die charakteristischen ¹H-NMR Daten der Allylether **82** und **83** sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome ist in Abb. 3-9 abgebildet. Die beiden Signale der Ring-Doppelbindung haben ähnliche Verschiebungen wie im Naphthalenon **72**. Deutlich zu erkennen ist das Signal einer Methoxygruppe bei 3 ppm. Durch die Rehybridisierung des Kohlenstoffatoms entsteht bei der Addition der Methoxygruppe ein neues Chiralitätszentrum. Es wurden somit zwei Stereoisomere gebildet, die säulenchromatographisch getrennt werden konnten und deren NMR-Spektren unterscheidbar waren. Eine Zuordnung zu einer räumlichen Struktur war jedoch nicht möglich.

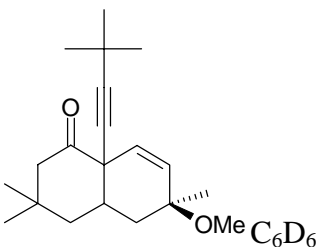
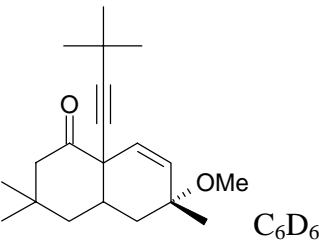
| | H-4 ax | H-4 äq | H-4a | H-5 | H-5' | -OMe | -Me C-6 | H-7 | H-8 |
|--|--------------|--------------|--------------------------------------|--------------|--------------|------|------------|--------------|--------------|
|  <p>82</p> | 2.15 5.60 | 1.32 3.56 | 2.90 10.8 5.47 5.34 3.05 | 1.96 3.05 | 1.53 11.2 | 3.05 | 1.10 | 5.61 10.2 | 5.97 9.66 |
|  <p>83</p> | 1.85 5.08 | 1.66 7.12 | 2.45 8.13 7.6 5.04 3.56 | 2.02 9.16 | 1.72 3.56 | 3.05 | 1.16 | 5.64 10.2 | 5.75 10.2 |

Tabelle 5: Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Allylether **82** und **83**.

Bei beiden Verbindungen kann man wiederum von einer *cis*-Verknüpfung der Ringe ausgehen, da der Abfang durch Methanol nach dem Ringschluß stattfindet. In Abb. 3-10 sind mögliche Konformationsisomere der beiden isomeren Allylether abgebildet.

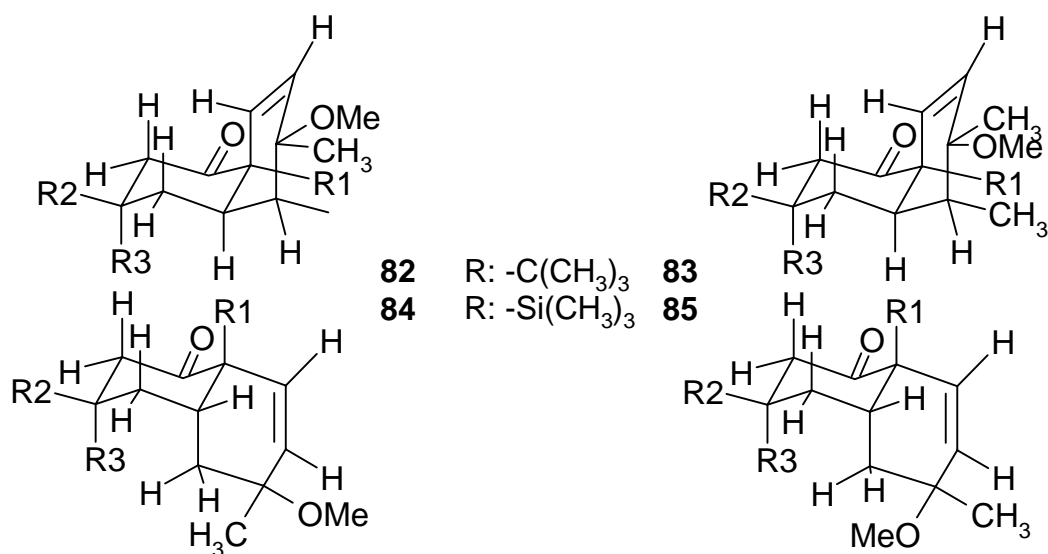


Abb. 3-10: Mögliche Konformationsisomere der isomeren Allylether **82** / **83** und **84** / **85**.

In den Massenspektren der Allylether ist der Molekül-Ionenpeak sehr klein. Deutlich zu erkennen sind jedoch die Fragment-Ionensignale $m/z = 287$ für **82** und $m/z = 303$ für **84** / **85**. Als nächstes ist die Abspaltung von Methanol mit 32 m/z zu beobachten.

Spektroskopische Daten der Bicyclo[4.2.0]octan-2-one **70**, **73** und **75**

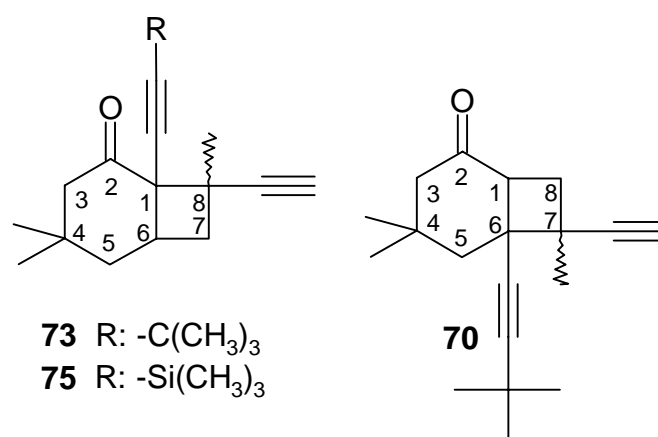


Abb. 3-11: Nummerierung der Bicyclo[4.2.0]octan-2-one **70**, **73** und **75**.

Die spektroskopischen Daten der in Abb. 3-11 dargestellten Bicyclo[4.2.0]octa-2-one **70**, **73** und **75** geben Aufschluß über die Orientierung der Ethinylgruppe. Dagegen sind genaue Aussagen über die Ringverknüpfung schwierig, da keine in 1- und 6-Position unsubstituierten Produkte isoliert wurden.

Im $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung **70** liegt das zum Triplett aufgesplattene Signal des Wasserstoffatoms H-1 bei 3 ppm, die beiden benachbarten Wasserstoffatome liegen bei 2.2 und 1.8 ppm.

Das Wasserstoffatom H-6 von **73** und **75** hat eine chemische Verschiebung von 2.6 ppm. Es ist zum dddd aufgesplattent. Die Kopplungskonstante für die Wechselwirkung mit H-5_{ax} beträgt 12 Hz, mit H-5_{äq} 8 Hz, mit H-7_{ax} 9 Hz sowie 3 Hz mit H-7_{äq}.

Die Spektren wurden in Deuterobenzol aufgenommen, da es dort zu weniger Signalüberlagerungen kam als in Deuteriochloroform. Hier fallen jedoch die beiden Signale der Wasserstoffatome am Kohlenstoffatom C-3 zusammen.

Im ^{13}C -NMR Spektrum sind neben der Carbonylgruppe die vier Kohlenstoffatome der beiden Dreifachbindungen zwischen 70 und 95 ppm deutlich zu erkennen.

Die Massenspektren weisen auch hier auf den Verlust einer Methylgruppe und die Abspaltung eines Fragment-Ions mit $m/z = 84$ in Folge einer α -Spaltung. Anschließend wird der noch verbliebene Teil des Alkinylsubstituenten abgespalten ($m/z = 81-15$).

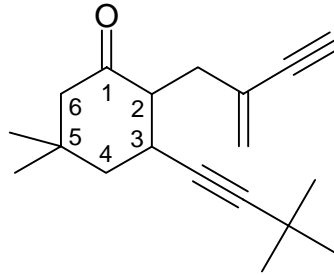
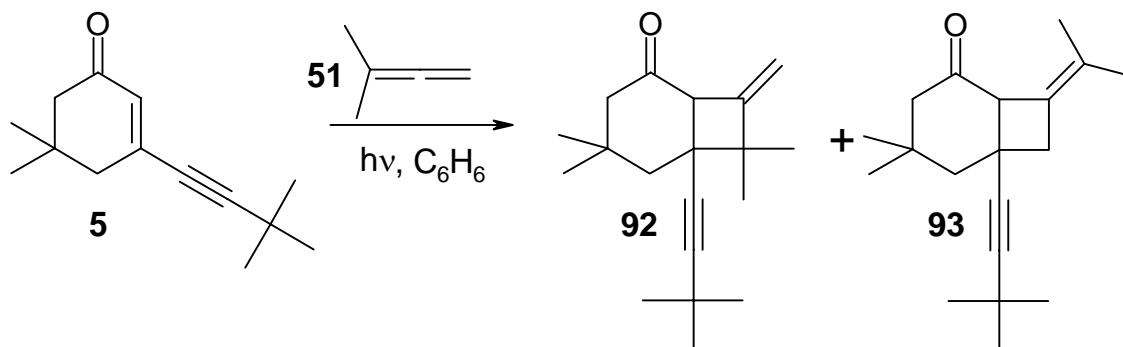


Abb. 3-12: Nummerierung des Cyclohexanons **71**.

Charakteristisch für das Cyclohexanon **71** in Abb. 3-12 ist das Auftreten zweier Singulets bei 5.49 und 5.46 ppm im ^1H -NMR-Spektrum. Auffällig ist zudem die fehlende Ringdoppelbindung. Statt dessen liegen zwei stark aufgespaltene Signale bei 3.15 und 2.72 ppm vor. Auf das Vorhandensein der Ethinylgruppe deutet ein Singulett bei 2.85 ppm.

3.2.2 Bestrahlungen in Gegenwart von 3-Methylbuta-1,2-dien (51)

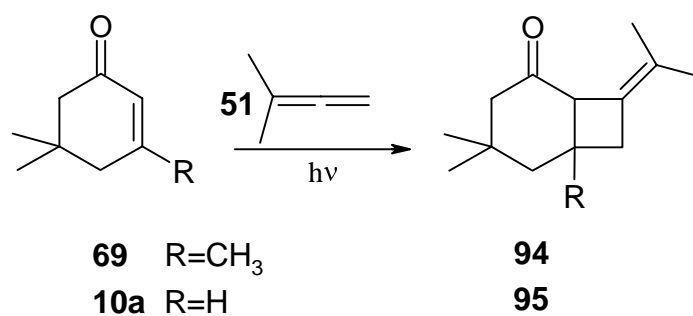
Bei der Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-on (**5**) in Gegenwart von 3-Methylbuta-1,2-dien (**51**) in Benzol konnten die beiden [2+2]-Photocycloadditionsprodukte **92** und **93** in Schema 3-11 isoliert werden.



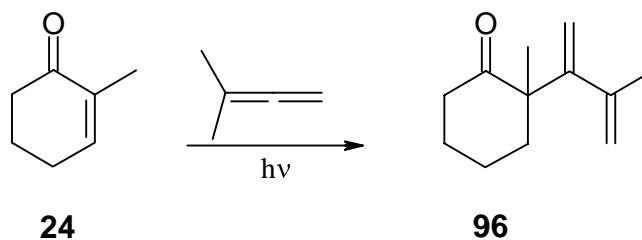
Schema 3-11: Umsetzung von 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-on (**5**) mit 3-Methylbuta-1,2-dien (**51**) in Benzol

Der Einsatz von 6,6-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-on (**1c**) und 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-on (**1a**) führte dagegen unter den gleichen Bedingungen zum Abbau des Eduktes unter Bildung kleiner Mengen nicht identifizierter Produkte.

Zum Vergleich wurden Isophoron (**69**), 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (**10a**) und 2-Methylcyclohex-2-en-1-on (**24**) unter analogen Bedingungen eingesetzt, Schema 3-12 und Schema 3-13.



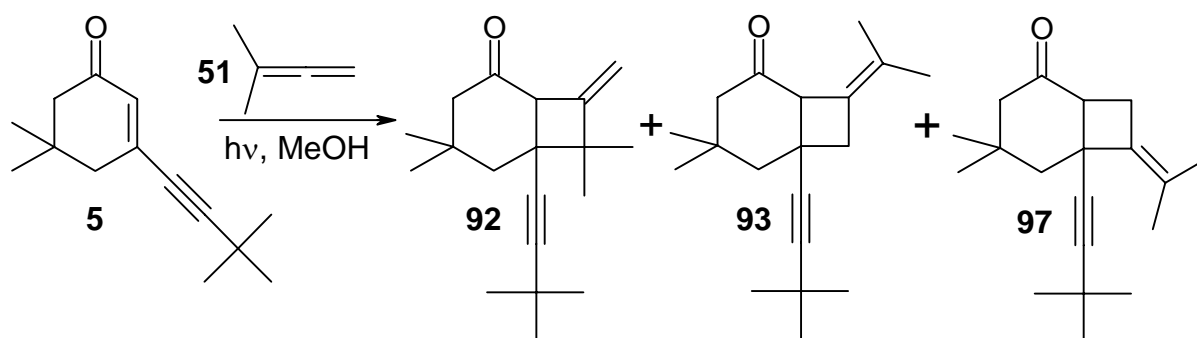
Schema 3-12: Umsetzung der Cyclohexenone **69** und **10a** mit 3-Methylbuta-1,2-dien (**51**).



Schema 3-13: Umsetzung von **24** mit 3-Methylbuta-1,2-dien (**51**).

Für **69** und **10a** verkürzte sich die Bestrahlungsdauer deutlich. Als Hauptprodukt entstanden die entsprechend substituierten Isopropyliden-Addukte **94** bzw. **95**. Die Methylgruppe in 2-Position von **24** führte zu einer deutlichen Verlangsamung der Reaktion. Es entstand ein Produktgemisch aus dem ein Produkt isoliert werden konnte, dessen spektroskopische Daten zu **96** passen.

Die Bestrahlung von **5** in Methanol führte zu keiner deutlichen Veränderung der Produktverteilung. Zusätzlich konnte hier eine kleine Menge **97** isoliert werden. Auch hierbei handelt es sich um ein Isopropylidenaddukt, allerdings mit einer Kopf-Schwanz-Orientierung zur Carbonylgruppe, Schema 3-14. Einen Überblick über die erzielten Ergebnisse gibt Tabelle 6.



Schema 3-14: Umsetzung von 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-on (**5**) mit 3-Methylbuta-1,2-dien (**51**) in Benzol.

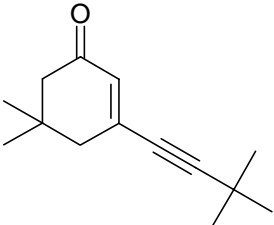
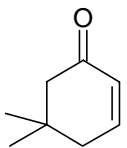
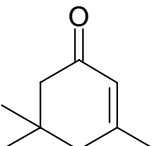
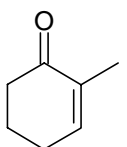
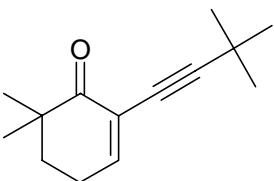
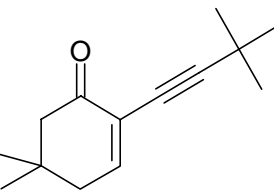
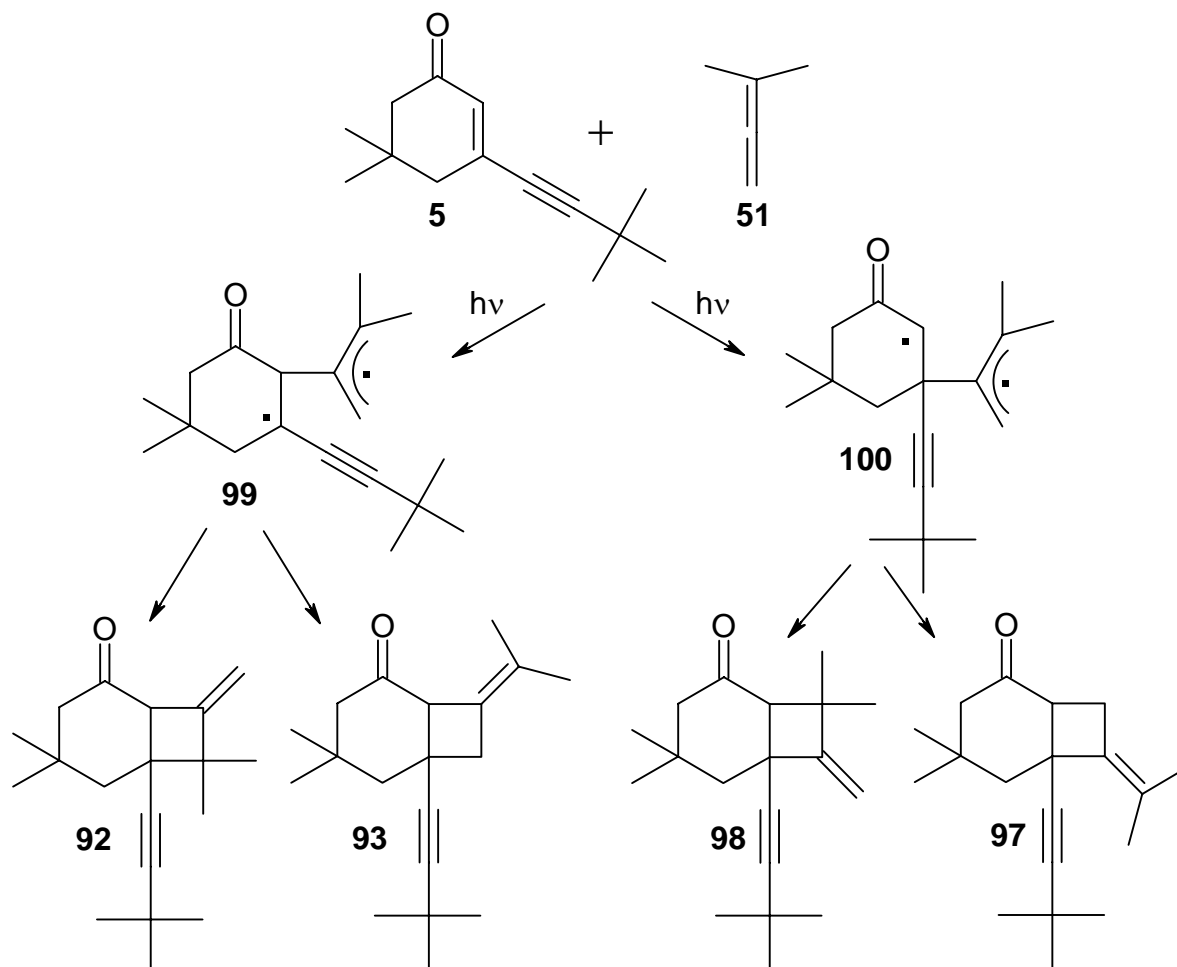
| | Lösungsm. | Produktverteilung (* isoliert) | Gesamtumsatz |
|--|-----------|--|--------------|
|  5 | Benzol | 1.0* : 0.1 : 0.4* | 66 % |
| | Methanol | 1.0* : 0.7* : 0.4 : 0.4* | 98 % |
|  10a | Benzol | 0.6 : 1.0* | vollst. |
|  9 | Benzol | 0.2 : 0.1 : 1.0* : 0.1 | 90 % |
|  24 | Benzol | 0.3 : 1.0* : 0.2 : 0.4 : 0.9 | 18 % |
|  1c | Benzol | 0.6 ^a : 1.0 ^a Oxidationsprodukt | 94 % |
|  1a | Benzol | 0.4 : 1.3 : 0.4 : 1.0 : 1.8 : 0.7 | 85 % |

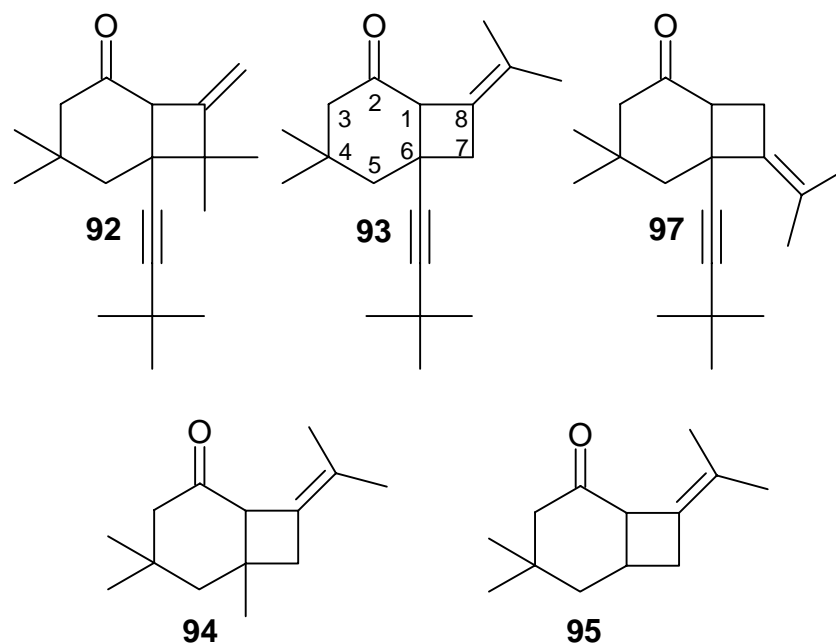
Tabelle 6: Übersicht über die Ergebnisse der Bestrahlungen in Gegenwart von 3-Methylbuta-1,2-dien (**51**).

Der Reaktionsmechanismus dieser [2+2]-Photocycloadditionsreaktion ist in Schema 3-15 am Beispiel von **5** dargestellt. Im angeregten Zustand kann das Cyclohexenon **5** sowohl in 2-Position als auch in 3-Position von dem Allen **51** unter Ausbildung des Biradikals **99** oder **100** angegriffen werden. Das Allen wird über das Kohlenstoffatom C-2 addiert, da nur so ein

resonanzstabilisiertes Radikalzentrum entsteht. Im Cyclohexanon ist die Stabilität des Radikals vom Substitutionsmuster abhängig. Im 3-Alkynyl-substituierten Molekül **5** erfolgt der Angriff bevorzugt an C-2, da hier die sterische Hinderung geringer und in **99** eine Resonanzstabilisierung über die Dreifachbindung möglich sind. Ein Angriff an C-3 ermöglicht dagegen eine Stabilisierung des Radikals **100** durch die benachbarte Ketogruppe. Für den nachfolgenden Ringschluß gibt es wiederum je zwei Möglichkeiten, entweder unter der Ausbildung einer Methylengruppe zu **92** bzw. **98** oder der einer Isopropylidengruppe zu **93** bzw. **97**. Die Ausbildung einer Methylengruppe wird dadurch begünstigt, daß der Ringschluß über das stärker substituierte und somit das Elektron besser stabilisierende Kohlenstoffatom des Allylsystems erfolgt. Verbindung **98** konnte nicht isoliert werden, es wurden jedoch kleinere Mengen nicht zugeordneter Nebenprodukte detektiert.



Schema 3-15: Reaktionsmechanismus der Addition von 3-Methylbuta-1,2-dien an 5,5-Dimethyl-3-(3-dimethylbutynyl)cyclohex-2-en-1-on.

Spektroskopische Daten der Bicyclo[4.2.0]octanone **92** – **95** und **97**Abb. 3-13: Isolierte Bicyclo[4.2.0]octanone **92** – **95** und **97**, Nummerierung am Beispiel von **93**.

Wesentliches Unterscheidungskriterium für die in Abb. 3-13 dargestellten Cyclobutanderivate **92**, **93** und **97** ist das Signal des Wasserstoffatoms H-1 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. In **92** ist es ein durch die benachbarte Methylengruppe verbreitertes Singulett. Für diese Verbindung ist zusätzlich das Auftreten dieser Methylengruppe mit Signalen bei 4.80 und 4.71 ppm und das Vorhandensein von zwei zusätzlichen Methylgruppen bei 1.17 und 1.07 ppm charakteristisch. Auch in Verbindung **93** liegt H-1 als Singulett vor. Zusätzlich ist hier eine CH_2 -Gruppe vorhanden, deren Protonen ein AB-System ergeben. In **97** schließlich ist H-1 zum doppelten Dublett aufgespalten.

Aus 3,5,5-Trimethylcyclohex-2-en-1-on (**69**) und 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (**10a**) entstanden **94** und **95**, die analogen Produkte zu **93**. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind vergleichbar. Bei **95** läßt die Kopplungskonstante für die Wechselwirkung zwischen H-1 und H-6 eine Vermutung über die Ringverknüpfung zu. Das Signal von H-1 ist verbreitert. Als Kopplungskonstante ergeben sich 5.7 Hz. Das Signal von H-6 ist durch die Wasserstoffatome H-5_{ax} / H-5_{äq} und H-7_{ax} / H-7_{äq} stark aufgespalten, so daß eine Bestätigung dieses Ergebnisses nicht möglich ist. Eine kleine Kopplungskonstante deutet nach den Untersuchungen von Er⁶⁹ für 3-Oxabicyclo[4.2.0]octan-5-one auf eine *cis*-Verknüpfung der

Ringe. Im ^1H -NMR-Spektrum von **94** ist deutlich die Analogie der Signale von H-5, H-6, H-7 zu den entsprechenden Signalen von **93** zu erkennen.

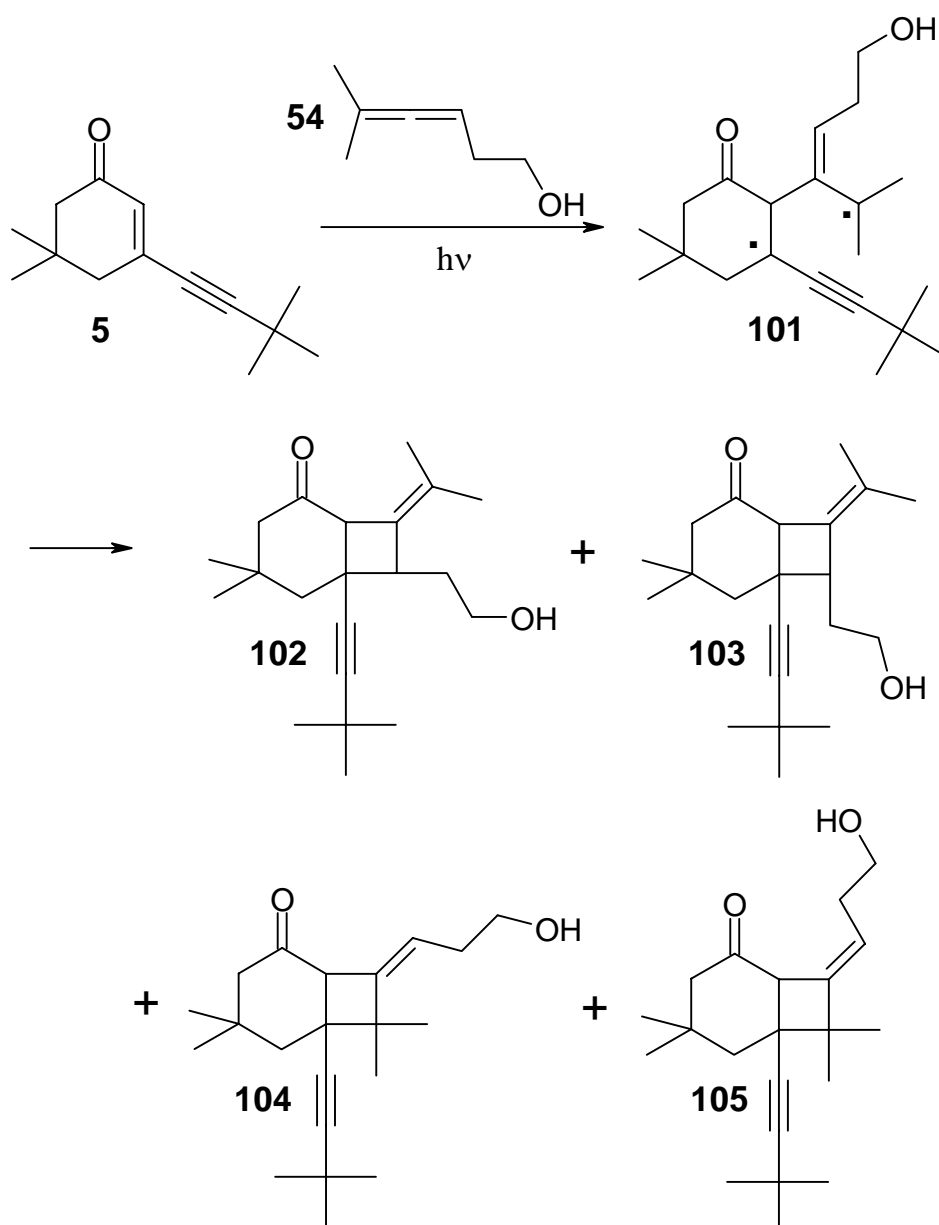
In den ^{13}C -NMR-Spektren hat die Doppelbindung der Isopropylidengruppe zwei Signale bei 128 und 124 ppm. Für die Methylengruppe liegt das Signal des sekundären Kohlenstoffatoms bei 105 ppm, das des quartären bei 154 ppm. Das Kohlenstoffatom C-1 hat eine chemische Verschiebung von 58-60 ppm.

Die Massenspektren zeigen eine analoge Fragmentierung zu den Cyclobutanderivaten **70** und **73**.

Für Verbindung **96** wurde die in Schema 3-13 abgebildete Struktur vorgeschlagen, da im ^1H -NMR-Spektrum vier Singulets mit einer chemischen Verschiebung von 4.88– 5.28 ppm vorliegen. Zusätzlich sind die nicht aufgespaltenen Signale zweier Methyl-Gruppen bei 1.90 und 1.28 ppm vorhanden. Das Cyclohexanon **96** entsteht aus dem Biradikal **99** durch H-Transfer unter Ausbildung zweier terminaler Doppelbindungen. Eine Verknüpfung über C-3, wie in **100** würde zu einer Dublettierung der Methylgruppe an C-2 durch das geminale Wasserstoffatom führen. Die genaue Zuordnung der Ringprotonen war aufgrund der stark aufgespaltenen Signale nicht möglich.

3.2.3 Bestrahlungen in Gegenwart von 5-Methylhexa-3,4-dien-1-ol (54)

Die Bestrahlungen der Alkynylcyclohexenone **5**, **1c** und **1a** in Gegenwart von 5-Methylhexa-3,4-dien-1-ol (**54**) verlief analog zu denen in Gegenwart von 3-Methylbuta-1,2-dien (**51**). Allerdings konnten bei der Umsetzung von 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-on (**5**) die vier Produkte **102** - **105** im Verhältnis 0.2 : 1.0 : 0.1 : 0.2 isoliert werden, die aus dem Biradikal **101** entstanden, Schema 3-16.



Schema 3-16: Umsetzung von 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-on mit 5-Methylhexa-3,4-dien-1-ol

Die Reaktion verläuft nach dem gleichen Mechanismus wie die Umsetzung mit 3-Methylbuta-1,2-dien (**51**), aufgrund des neu eingeführten Substituenten ist die Selektivität jedoch herabgesetzt. Ein ähnlicher Verlust der Selektivität wurde für die Bestrahlung von Cyclohex-2-en-1-on bei dem Wechsel von 3-Methylbuta-1,2-dien zu 1,2-Hexadien als Additionspartner beobachtet.¹¹

Bei der Verwendung von 6,6-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)-cyclohex-2-en-1-on (**1c**) und 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)-cyclohex-2-en-1-on (**1a**) wurde kein isolierbares Produkt gebildet.

Spektroskopische Daten der Bicyclo[4.2.0]octanone **102** - **105**

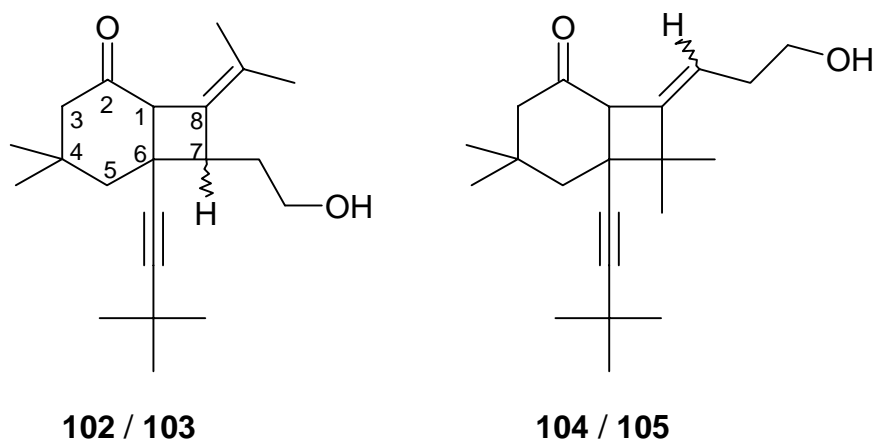


Abb. 3-14: Die isolierten Bicyclo[4.2.0]octanone **102** - **105**, Nummerierung am Beispiel von **102** / **103**.

In den ¹H-NMR-Spektren der Isomere **104** und **105** fällt das zum dt aufgespaltene Signal des Wasserstoffatoms der Doppelbindung bei 5.02 beziehungsweise 5.25 ppm auf. Neben der vicinalen Kopplung zur benachbarten CH₂-Gruppe tritt hier auch eine allylische Kopplung zum Wasserstoffatom H-1 von 2.5 und 3.1 Hz auf. Das Singulett von H-1 bei 3.6 ppm ist verbreitert, da zusätzlich weitere kleinere W-Kopplungen auftreten. Die Protonen der beiden Methylgruppen am Cyclobutanring haben eine chemische Verschiebung von 1.35 und 1.24 ppm. Auch in den ¹H-NMR-Spektren der Isomere **102** und **103** liegt das Signal von H-1

bei 3.6 ppm. Es ist auch hier aufgrund der W-Kopplungen verbreitert. Das Signal des Wasserstoffatoms H-7 ist bei 3.2 ppm zu finden.

Die isolierten Mengen reichten nur bei Verbindung **103** zur Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums aus. Die chemische Verschiebung für die Kohlenstoffatome der Doppelbindung beträgt 128.6 und 128.5 ppm. Die Signale der Kohlenstoffatome C-1 und C-7 sind bei 58.2 und 50.8 ppm zu finden.

Die Massenspektren aller vier Isomere zeigen neben dem Molekülionen-Peak mit $m/z = 316$ die Abspaltung einer Methylgruppe mit 15 mu und die Abspaltung von Wasser mit 18 mu.

3.3 Intramolekulare Reaktionen

3.3.1 Bestrahlung der Cyclohexenone **4**, **6** - **8**

Die Alkeninylcyclohexenone **6** - **8** und **4** in Abb. 3-15 wurden in Benzol bei 310 bis 350 nm bestrahlt. Eine Bestrahlungsdauer von 5 bis 7 Tagen führte zwar bei allen Verbindungen zu einem Abbau des Eduktes, einzig aus Verbindung **8** entstanden jedoch zwei Produkte im Verhältnis 1:1. Durch eine gaschromatographische Reaktionskontrolle konnte ein Umsatz von 94 % ermittelt werden. Die säulenchromatographische Auftrennung des Gemisches gelang bisher nicht.

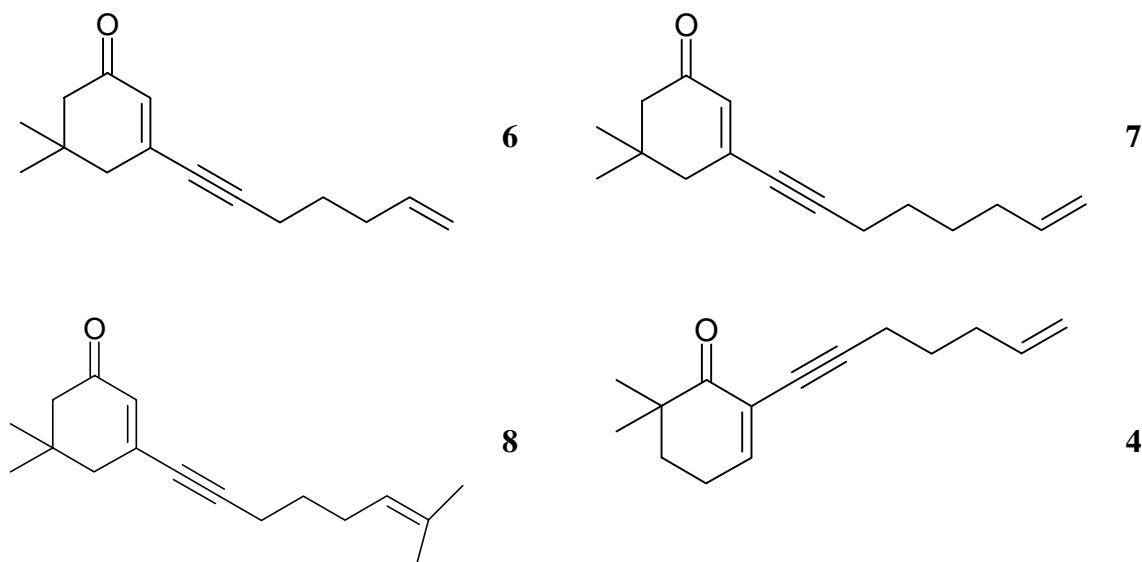


Abb. 3-15: Photochemisch umgesetzte Alkeninylcyclohexenone **6** - **8** und **4**.

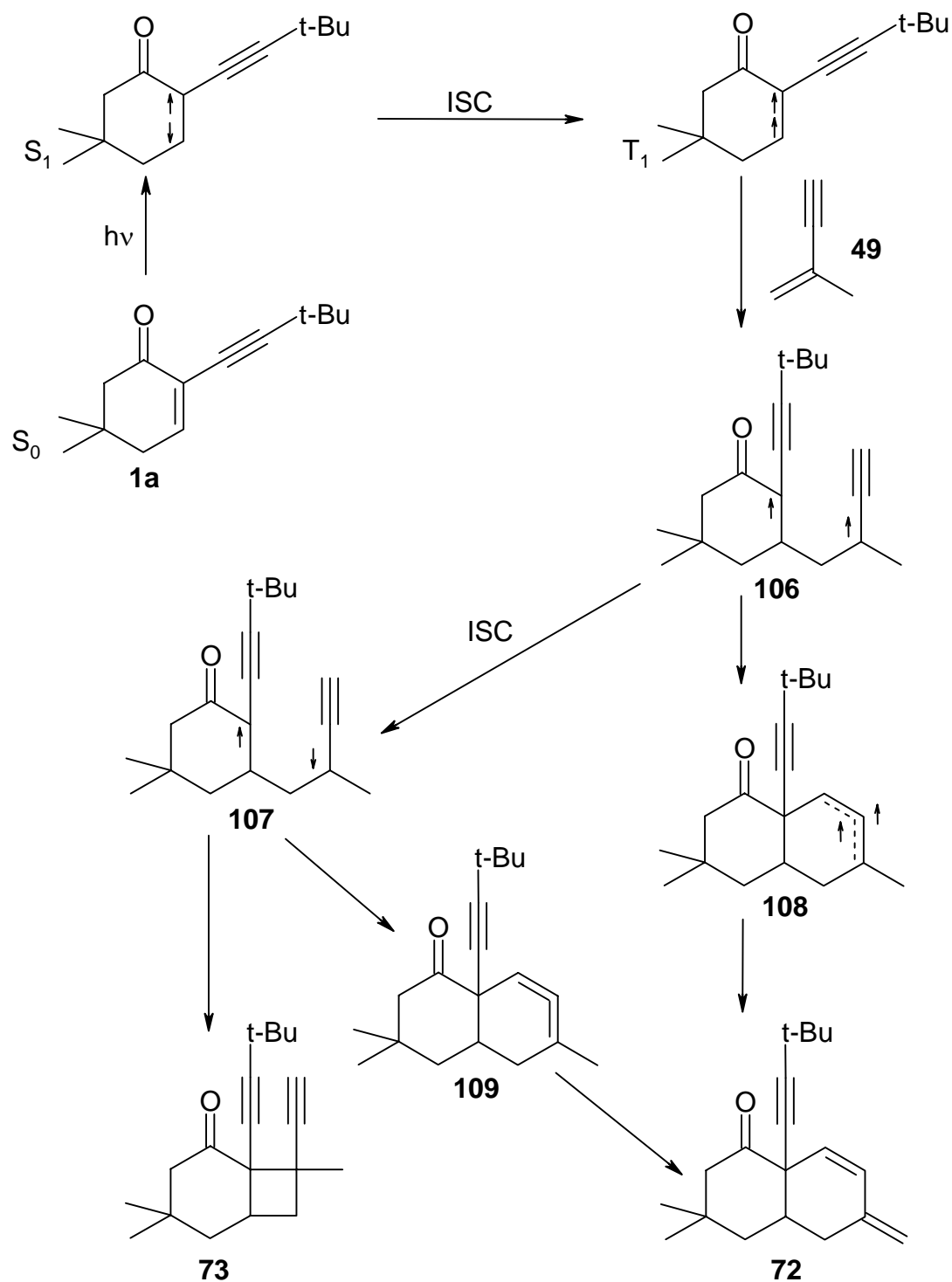
Die GC/MS-Analyse der aus **6**, **7** und **4** erhaltenen Produktgemische zeigte vereinzelt die Bildung geringer Mengen eines Dimeren, auch waren geringe Mengen von Substanzen mit dem gleichen Molekülionen-Peak wie dem des Eduktes vorhanden. Die Ergebnisse reichten aber nicht aus, um Rückschlüsse auf mögliche Produkte zu ziehen. Für die Bestrahlung von **8** wurden durch GC/MS-Analyse zwei Massenspektren gewonnen, die ein ähnliches Fragmentierungsmuster wie das Edukt **8** zeigen.

4 Diskussion der Ergebnisse

Die Auswahl der synthetisierten Photoedukte **1**, **2**, **3** und **5** erfolgte aufbauend auf die im Arbeitskreis durchgeführten Untersuchungen zur photochemischen Umsetzung der Alkinylcyclohexenone bei Bestrahlungen in Gegenwart von einfachen Alkenen zu [3+2]-Photocycloadditionsprodukten.^{12, 16, 20} Eine analoge [3+2]-Photocycloaddition wurde bei der Bestrahlung in Gegenwart der mehrfach ungesättigten Alkene **49**, **51** und **54** nicht beobachtet. Statt dessen bildeten sich bei der Bestrahlung der 2-Alkinylcyclohexenone **1a** und **2a** in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-2-in (**49**) in einer neuen Form einer schrittweisen [4+2]-Cycloaddition Naphthalenone. Als Nebenprodukte wurden durch [2+2]-Cycloaddition entstandene Cyclobutanderivate isoliert. Das 3-Alkinylcyclohexenon **5** reagierte überwiegend durch [2+2]-Photocycloaddition. Bei Bestrahlungen der 2-Alkinylcyclohexenone **1c** und **1a** in Gegenwart der Allene **51** und **54** konnten keine Produkte isoliert werden.

In Schema 4-1 wird der Reaktionsmechanismus für die Umsetzung der Cyclohexenone mit dem Alkenin **49** am Beispiel der Reaktion von **1a** vorgeschlagen. Das Cyclohexenon **1a** im Grundzustand S_0 wird durch Absorption eines Lichtquants in den Singulett-Zustand S_1 angeregt und geht von dort durch Spinumkehr in den Triplett-Zustand T_1 über. Nun erfolgt die Addition über das Kohlenstoffatom C-3 des Cyclohexenons an das im Grundzustand vorliegende Alken unter Bildung des Triplett-bis-Propargyl-1,4-Biradikals **106**. Zur Bildung des Naphthalenons gibt es zwei Wege, da die Triplett-Energie von 1,2-Cyclohexadienen nur 15 – 25 kcal/mol über dem Grundzustand liegt.⁷⁰ Einerseits kann aus dem Triplett-bis-Propargyl-1,4-Biradikal die Triplett-Allen-Struktur **108** entstehen, andererseits kann das Biradikal durch *intersystem crossing* in den Singulett-Zustand **107** übergehen und dann das Singulett-Allen **109** bilden. Durch eine 1,3-H-Verschiebung entsteht aus beiden Strukturen das Naphthalenon **72**. Zusammenfassend ergibt sich hieraus eine schrittweise [4+2]-Cycloaddition. Das Cyclobutanaddukt **73** entsteht in jedem Fall aus dem Singulett-1,4-Biradikal durch einen 1,4-Ringschluß. Alle weiteren isolierten Cyclobutane entstehen nach einem ähnlichen Mechanismus.

Die Bildung des Biradikals, hier **106**, erfolgt auf der Alkenseite unter Ausbildung des stabilsten Radikalzentrums. Bei 2-Methylbut-1-en-3-in (**49**) erfolgt die Bindungsbildung daher am Kohlenstoffatom C-1 bei den Allenen an C-2 (**51**) beziehungsweise C-4 (**54**).



Schema 4-1: Reaktionsmechanismus der Addition von Alkenin **49** an 2-Alkynylcyclohexenon **1a**.

Die Verknüpfung an C-2 oder C-3 des Cyclohexenons ist abhängig vom Substitutionsmuster, von der Stabilität des entstehenden Radikalzentrums und von der partiellen Ladungsverteilung beider Reaktionspartner. Bei der Umsetzung der 2-Alkynylcyclohexenone **1** und **2** sollte der Angriff über das Kohlenstoffatom C-3 des Cyclohexenons erfolgen. Dieser Angriff ist

sterisch weniger gehindert und das entstehende Radikalzentrum wird durch Mesomerie zu den benachbarten π -Bindungen der Carbonylgruppe und der Dreifachbindung stabilisiert. Bei dem 3-Alkynylcyclohexenon **5** erfolgt der Angriff überwiegend an C-2, dieses ist hier weniger stark sterisch gehindert und das Radikalzentrum wird durch die benachbarte Dreifachbindung stabilisiert.

Bei der Bestrahlung in Gegenwart von 3-Methylbuta-1,2-dien (**51**) wird aus sterischen Gründen mit dem 3-Alkynylcyclohexenon **5** als Hauptprodukt das Cyclobutanaddukt **92** mit einer Methylengruppe gebildet, während bei **69** und **10a** das Cyclobutanderivat mit einer Isopropylidengruppe **94** bzw. **95** das Hauptprodukt ist. Für Cyclohex-2-en-1-on wird in der Literatur das Analogon zu **94** / **95** als Hauptprodukt angegeben.¹¹

Der Einsatz des unsymmetrisch substituierten Allens **54** führt zu einem Produktgemisch aus vier Produkten. Durch den zusätzlichen Substituenten werden beide Reaktionszentren des Allylradikals ähnlicher, wodurch die Selektivität des 1,4-Ringschlusses geringer wird.

Die Umsetzung der Alkeninylcyclohexenone **6** - **8** und **4** zu intramolekularen Cycloadditionsprodukten verlief vergleichsweise schlecht. Da keine Produkte isoliert werden konnten, kann über die Ursachen nur spekuliert werden. Eine Möglichkeit ist eine zu kurze Kettenlänge im Alkeninyl-Substituenten. Bei der Cyclisierung treten dann zu große Spannungen auf. Weiterhin ist der Ringschluß entropisch ungünstig. Bei einer Kettenverlängerung sollten sich diese Effekte teilweise verringern. Der Übergang von Hepteninyl- zum Octeninyl-Substituenten in **6** und **7** brachte jedoch keine deutliche Verbesserung der Ergebnisse.

Die Stabilisierung eines Radikalzentrums in der Alkeninylkette ist bei der 7-Methyloct-6-en-1-ynylgruppe größer als bei einer terminalen Doppelbindung. Dieses mag ein Grund dafür sein, weshalb bei dem Cyclohexenon **8** eine bessere Umsetzung zu beobachten ist.

Den Abschluß dieses Abschnittes soll ein Ausblick auf mögliche zukünftige Themenstellungen bilden. Es wäre mit Sicherheit interessant, die Übertragbarkeit der Naphthalenonbildung auf verwandte Cycloalkenonsysteme, wie 2-Cyanoalk-2-enone zu untersuchen. Ein anderer Ansatz wäre die Variation des Alkenins. Auch hier könnte die Alkynylgruppe durch eine Cyanogruppe ersetzt werden. Um den Mechanismus der Reaktion besser kennen zu lernen, könnte einerseits die Methylgruppe des Alkenins durch eine *t*-Butylgruppe oder ein Wasserstoffatom ausgetauscht werden, andererseits wäre ein Ersatz des Alkynyl-H-Atoms durch eine *t*-Butylgruppe denkbar.

C. Zusammenfassung

Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung des photochemischen Verhaltens der Alkinylcyclohexenone **1a** und **5** bei Bestrahlungen in Gegenwart der mehrfach-funktionalisierten Alkene **49**, **51** und **54**. Herausstechendes Ergebnis war die Bildung des Naphthalenons **72** neben dem Cyclobutanderivat **73** bei der Umsetzung von **1a** mit **49** in Benzol. Bestrahlungen in Methanol führten zu einer Reduzierung der gebildeten Menge an **72**, statt dessen entstanden die beiden isomeren Methanoladdukte **82** und **83**. Für **2a** wurden analoge Ergebnisse erzielt.

Eine Ausdehnung der Untersuchungen auf die Cyclohexenone **10a**, **24**, **76** sowie **77** mit unterschiedlichem Substitutionsmuster führte zu Produktgemischen, aus denen die Naphthalenone **78**, **79**, **80** bzw. **81** isoliert werden konnten. Hierdurch wird deutlich, daß der Alkiny substituent in 2-Position nicht notwendigerweise vorhanden sein muß, eine Methylgruppe, wie in **24**, führt zu ähnlichen Ergebnissen. Eine Methylgruppe in 3-Position, wie in **76** und **77** resultiert jedoch in einer verringerten Naphthalenon-Bildung. Bei dem 3-Alkinylcyclohexenon **5** stellt das Cyclobutanderivat **70** das Hauptprodukt dar. Hier konnte kein Naphthalenon mehr isoliert werden. Sind keine Substituenten in 2- und 3-Position vorhanden wie in **10a**, entsteht ein Produktgemisch. Obwohl nur in geringem Maße vorhanden, konnte auch hier ein Naphthalenon isoliert werden.

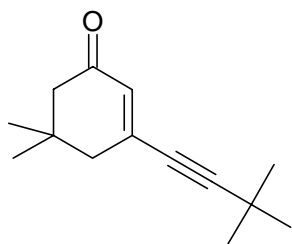
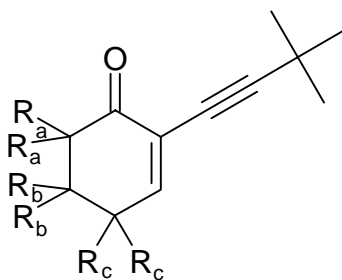
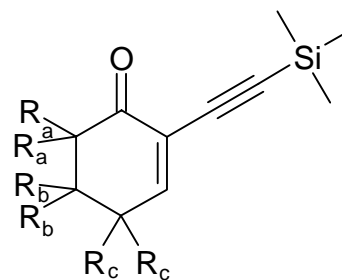
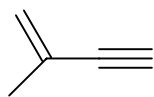
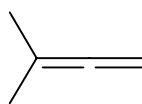
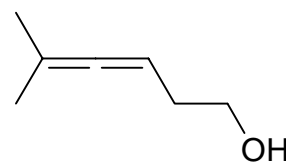
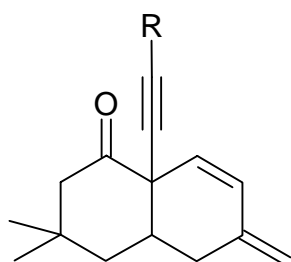
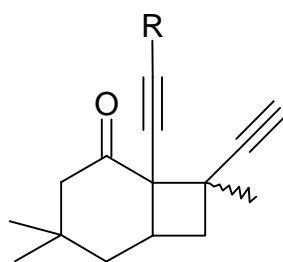
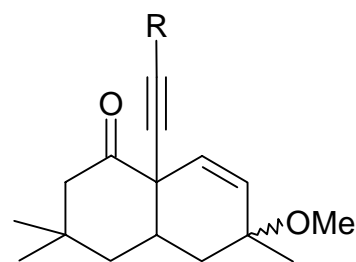
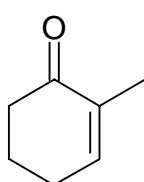
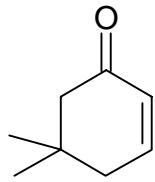
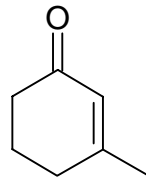
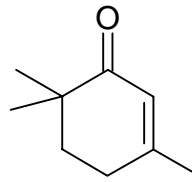
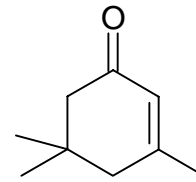
Unter den Alkinylcyclohexenonen **1a,c**, **2a-c** und **3a** wurde in Abhängigkeit vom Methylierungsmuster eine unterschiedliche Bildungstendenz für das Naphthalenon und das Cyclobutanderivat gefunden. Methylgruppen in 5-Position unterstützen die Bildung des Naphthalenons, während aus **1c** und **2c** überwiegend Cyclobutanderivate gebildet werden und Methylgruppen in 4-Position wie in **2c** zwar auch zu Naphthalenonen führen, die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch aufgrund der sterischen Hinderung stark herabgesetzt ist.

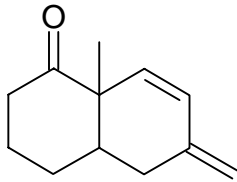
Der für die Entstehung des Naphthalenons vorgeschlagene Mechanismus beginnt mit der Bildung des 1,4-Biradikals **86** durch die Addition des Kohlenstoffatoms C-3 des angeregten Cyclohexenons an das Kohlenstoffatom C-1 des Alkenins **49**, gefolgt von einer 1,6-Cyclisierung zum cyclischen Allen **87**. Dieses reagiert in einer 1,3-Wasserstoffverschiebung zum Naphthalenon. Bei Bestrahlungen in Methanol wird an **87** überwiegend Methanol unter Bildung von **82** und **83** addiert. Das Cyclobutanaddukt **73** entsteht ebenfalls aus dem Biradikal **86**, jedoch durch 1,4-Cyclisierung.

Bei der Bestrahlung des 3-Alkynylcyclohexenons **5** in Gegenwart der Allene **51** und **54** wurden nur Cyclobutanderivate gefunden. Während bei Verwendung von **51** als Hauptprodukt **92** neben **93** entsteht, konnten beim Einsatz von **54** die vier Produkte **102** - **105** im Verhältnis 0.2 : 1.0 : 0.1 : 0.2 isoliert werden. Die Reaktionen verlaufen analog zur Bildung des Cyclobutans **73**. Die geringere Selektivität beim Einsatz von **54** läßt sich durch die Ähnlichkeit beider Reaktionszentren des Allens erklären. In Gegenwart von **51** wurden auch die Alkyl-substituierten Cyclohexenone **69**, **10a** und **24** bestrahlt, um einen Einblick in die Ringverknüpfung und den Einfluß der Substituenten auf die Orientierung im Produkt zu erhalten. Bei **69** und **10a** wurden die Isopropyliden-substituierten Cyclobutane **94** und **95** gebildet. 2-Methylcyclohex-2-en-1-on **24** führt zu einem Produktgemisch, aus dem lediglich **96** isoliert werden konnte. Bei den Umsetzungen von **1a** und **1c** mit der sterisch anspruchsvolleren Alkynylgruppe in 2-Position konnten keine Produkt isoliert werden.

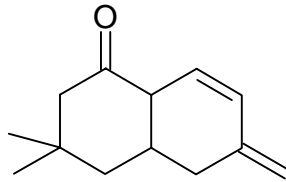
Weiterhin wurden die Alkeninylcyclohexenone **6** - **8** und **4** synthetisiert. Ausgangspunkt waren die gleichen Cyclohexenoneinheiten wie für die Synthese der Alkynylcyclohexenone **1** - **3**. Die Alkenin-Substituenten wurden aus den entsprechenden Halogenalkenen durch Umsetzen mit Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex hergestellt und in einem abschließenden Reaktionsschritt mit dem Cyclohexenon verknüpft. Bei **4** war dieses eine Stille-Kupplung, die eine Überführung des Alkenins in ein Stannan voraussetzte, bei **6** - **8** eine Grignard-Reaktion. Von diesen vier Verbindungen setzte sich nur **8** zu zwei Produkten um, die jedoch nicht isoliert werden konnten.

Die Oxigenierung der Cyclohexenone **1a-c** und **2a-c** führt zu den Epoxiden **56a-c** und **57a-c**. Wird die Menge an Oxidationsmittel erhöht, bleiben nur **56c** und **57c** erhalten. Aus **56a** und **56b** bilden sich die Cyclopentenole **58a** und **58b**, während **57a** und **57b** zu einem Gemisch aus **59a** und **60a** bzw. **59b** und **60b** führen. Setzt man **57a** und **57b** in methanolischer Natronlauge ohne Zusatz von Wasserstoffperoxid um, entstehen **60a** und **60b**.

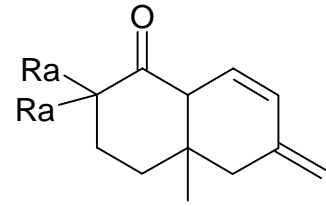
**5****1a** R_a : H, R_b : Me, R_c : H**1b** R_a : H, R_b : H, R_c : Me**1c** R_a : Me, R_b : H, R_c : H**2a** R_a : H, R_b : Me, R_c : H**2b** R_a : H, R_b : H, R_c : Me**2c** R_a : Me, R_b : H, R_c : H**49****51****54****72** R : $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ **74** R : $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ **73** R : $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ **75** R : $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ **82 / 83** R : $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ **84 / 85** R : $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ **24****10a****76****77****69**



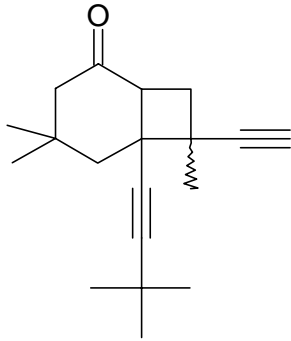
78



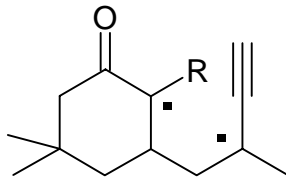
79



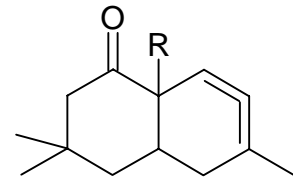
80 Ra: -H
81 Ra: -CH₃



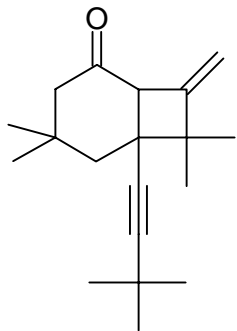
70



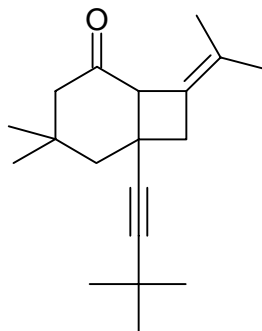
86



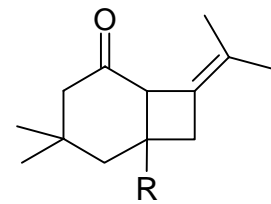
87



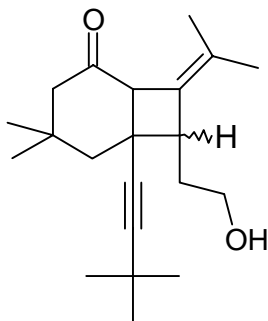
92



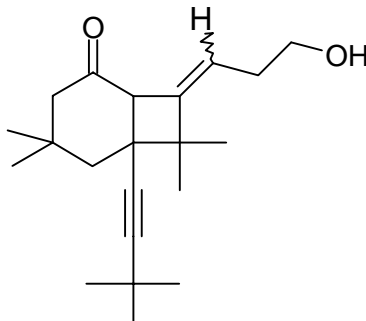
93



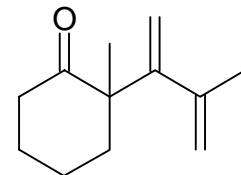
94 R: -CH₃
95 R: -H



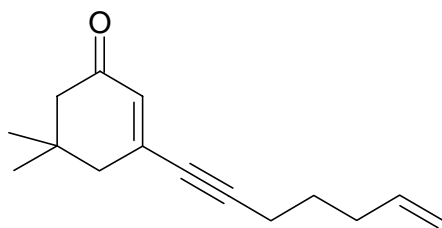
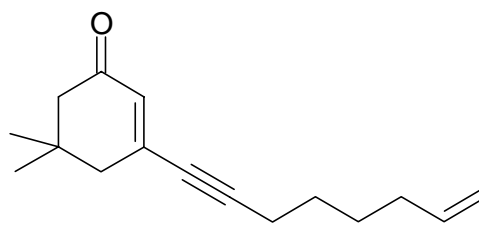
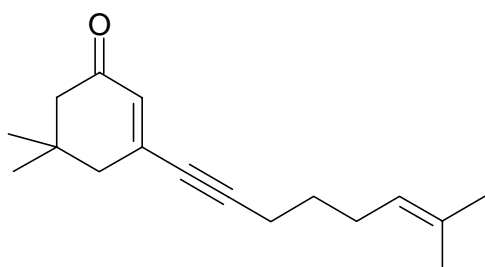
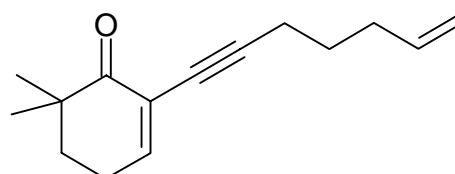
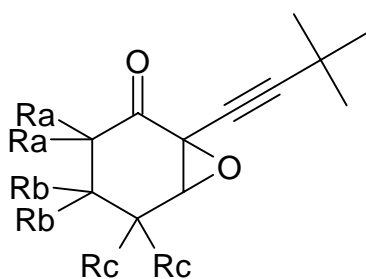
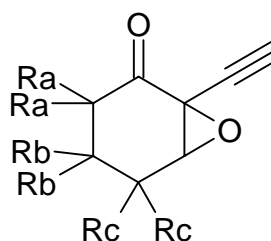
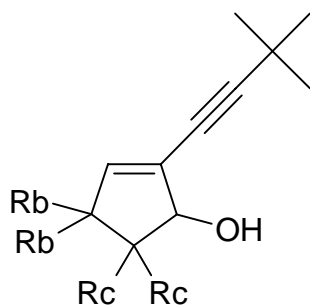
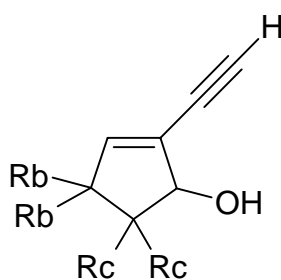
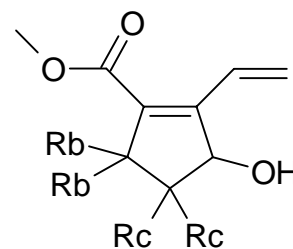
102 / 103



104 / 105



96

**6****7****8****4****56a** $R_a: H, R_b: Me, R_c: H$ **56b** $R_a: H, R_b: H, R_c: Me$ **56c** $R_a: Me, R_b: H, R_c: H$ **57a** $R_a: H, R_b: Me, R_c: H$ **57b** $R_a: H, R_b: H, R_c: Me$ **57c** $R_a: Me, R_b: H, R_c: H$ **58b** $R_a: H, R_b: H, R_c: Me$ **58c** $R_a: Me, R_b: H, R_c: H$ **59b** $R_a: H, R_b: H, R_c: Me$ **59c** $R_a: Me, R_b: H, R_c: H$ **60b** $R_a: H, R_b: H, R_c: Me$ **60c** $R_a: Me, R_b: H, R_c: H$

D. Abstract

The main part of this thesis deals with the investigation of the photochemical behaviour of alkynylcyclohexenones **1a** and **5** in the presence of multifunctional alkenes as **49**, **51** and **54**. The most important result occurred in the formation of naphthalenone **72** as major product in the photoaddition of **1a** to **49** in benzene. In methanol as solvent ethers **82** and **83** are formed in similar amounts as **72**. Enone **2a** exhibits a very similar behaviour as **1a**.

Cyclohexenones **10a**, **24**, **76** and **77** also afford naphthalenones under the same reaction conditions but now in minor amounts of. Nevertheless compounds **78**, **79**, **80** and **81** were isolated and fully characterised. From these reactions it becomes evident that the alkynyl substituent on C-2 of the cyclohexenone is *not* required for naphthalenone formation, a methyl group (as in **24**) inducing the same effect. Alkyl groups on C-3 tend to diminish the relative amount of naphthalenone formed, while an alkynyl group on C-3 seems to prevent its formation. Cyclohexenones without alkyl group on C-2 and C-3 afford minor amounts of naphthalenones.

Alkyl groups on C-4 to C-6 of the cyclohexenone exert an influence both on the naphthalenone / cyclobutane ratio and on the overall rate of conversion. Highest yields of naphthalenones were obtained from C-5-dimethylcyclohexenones and lowest for the corresponding C-6-dimethyl isomers. Alkyl groups on C-4 slow down the reaction.

The proposed mechanism for naphthalenone formation consists of a) formation of **86** by addition of the methylene carbon atom to C-3 of the excited cyclohexenone, followed by b) 1,6-cyclisation to cyclohexa-1,2-diene **87** and finally c) an 1,3-hydrogen shift to the final product. Intermediate **87** is trapped by methanol to afford ethers **82** and **83**.

On irradiation of 3-alkynylcyclohexenone **5** in the presence of allenes **51** and **54** only [2+2]-cycloadducts are formed. The reaction of **5** and **51** gives **92** as main and **93** as minor product. In case of adding **54** to cyclohexenone **5**, the four products **102** – **105** were isolated in a 0.2 : 1.0 : 0.1 : 0.2 ratio. The mechanism is supposed to be similar to the one discussed for the formation of **73**. The addition of **54** is followed by a loss of selectivity due to the more similar reaction centres in the allene structure. In order to verify the influence of the substitution pattern, the three cyclohexenones **69**, **10a** and **24** were irradiated in the presence of **51**. For **69** and **10a**, both with a methyl-group at C-3, the isopropylidene-substituted

cyclobutanes **94** and **95** were formed as main products. For **24** the formation of a product mixture was observed and only **96** was isolated and purified. For the 2-alkynylcyclohexenones **1a,c** no products could be isolated.

Furthermore the alkenynylcyclohexenones **4**, **6 - 8** were prepared by a similar pathway as the alkynylcyclohexenones **1 - 3**. The alkenynyl-sidechain was prepared from the corresponding haloalkene and acetylide ethylene-diamine complex. Finally it was linked to the cyclohexenone via a Stille reaction to form **4** or via a Grignard addition to 3-ethoxy-2-cyclohexen-1-one to form **6 - 8**. On irradiation only **8** showed the formation of a reasonable amount of two products, but even these could not be isolated.

The oxygenation of the cyclohexenones **1a-c** and **2a-c** yielded the epoxides **56a-c** and **57a-c**. By increasing the concentration of the amount of the oxidation reagent, only **56c** and **57c** were stable. Under these conditions **56a,b** rearranged to form the cyclopentenols **58a,b**, while **57a,b** yielded a mixture of **59a,b** and **60a,b**. The reaction of **57a,b** in methanolic NaOH in the absence of H₂O₂ gave **60a,b**.

E. Experimenteller Teil

1 Allgemeines

| | |
|-------------------------------|---|
| ¹ H-NMR-Spektren: | 400 MHz, WM 400 (Bruker) 500 MHz, DRX 500 (Bruker) |
| ¹³ C-NMR-Spektren: | 100.63 MHz, WM 400 (Bruker) |
| FT-IR-Spektren: | 1720 X (Perkin Elmer) |
| UV-Spektren: | PE 552 und Lambda 20 (Perkin Elmer), Einheit des Extinktionskoeffizienten ϵ : [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] Wellenlänge λ : 500 - 190 nm |
| Massenspektren (GC/MS): | 311 A, 70 eV (Varian MAT) gekoppelt mit Gaschromatograph Fraktovap 2101 (Carlo Erba) 25 m Quarzglas Kapillare, belegt mit SE 54 |
| Gaschromatographie (GC): | Fraktovap 2150 (Carlo Erba) FID und Fraktovap 2400 T FID (Carlo Erba) sowie PE 8600 und PE 8420 (Perkin Elmer), 30 m Quarzglas Kapillare, belegt mit SE 30 Integrator: HP 3390 A und HP 3396 (Hewlett Packard) sowie C-R6A und C-R3A (Shimadzu) Temperaturprogramm: von 100 bis 220 °C bei 10 °C/min |
| HPLC: | Beckman Biosys 2000; Säule: Nucleosil RP 18 (4,6 mm x 250 mm); Gradient: 10 % - 90 % Acetonitril / Wasser, 20 min, 1 ml / min |
| Dünnschichtchromatographie: | Polygram SIL G/UV 254 (Macherey-Nagel, Düren) |
| Säulenchromatographie: | Kieselgel 60, 40-63 mesh (Merck) |
| Schmelzpunkte: | Electrothermal Melting Point Apparatus, unkorrigiert |

Photolysen: Rayonet RPR 100 Photochemical Reactor (The Southern
N. E. Ultraviolet Co.)
Lampen: $\lambda_{\max} \sim 350 \text{ nm}$

Für die NMR-Signale werden folgende Abkürzungen verwendet:

s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett). Alle chemischen Verschiebungen sind in der δ -Skala angegeben und beziehen sich, wie angegeben, auf $\delta = 0.00 \text{ ppm}$ für Tetramethylsilan oder $\delta = 7.24 / 77.0 \text{ ppm}$ für Chloroform. Die Einheit für die Kopplungskonstanten J ist Hz.

Trocknung der verwendeten Lösungsmittel:

Tetrachlorkohlenstoff und Aceton werden über Phosphorpentoxid destilliert. Diethylether und Tetrahydrofuran werden über Natrium, versetzt mit Benzophenon, destilliert.

Darstellung der Verbindungen:

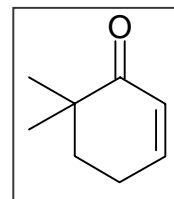
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (**45**), 5-Methylhexa-3,4-dien-1-ol (**54**) und 3,6,6-Trimethylcyclohex-2-en-1-on (**77**) waren im Arbeitskreis vorhanden.

Pyridiniumchlorochromat und Prop-2-enyltriphenylphosphoniumiodid (**40**) wurden gemäß Literatur dargestellt

2 Darstellung der Cyclohexenone

2.1 Darstellung von 6,6-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (10c)

Zu 20 ml einer 2 N Kaliummethanolatlösung werden 284 g (3.3 mol) 3-Methylbutan-2-on hinzugegeben. Anschließend werden 56 g (1.0 mol) Acrolein so zugetropft, daß die Temperatur 60 °C nicht übersteigt. Ist die



Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, wird mit konz. Salzsäure neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird bei vermindertem Druck destilliert, wobei ein Großteil des Rohproduktes als zähe, dunkel gefärbte Masse zurück bleibt.

Ausbeute: 12.65 g (0.10 mol), 10 % (Lit.: 12 %) ²⁴

farblose Flüssigkeit

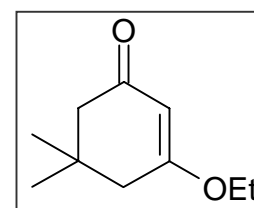
Sdp: 80 °C / 52 mbar (Lit.: 85 - 90 °C / 27 mbar) ²⁴

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.87 (dt, 1H, H-3, J_{H-3,H-2} = 10.2, J_{H-3,H-4} = 4.1), 5.91 (dt, 1H, H-2, J_{H-2,H-3} = 10.2, J_{H-2,H-4} = 2.0), 2.38 (ddt, 2H, H-4, J_{H-4,H-5} = 6.1, J_{H-4,H-3} = 4.1, J_{H-4,H-2} = 2.0), 1.83 (t, 2H, H-5, J_{H-5,H-4} = 6.1), 1.11 (s, 6H, -CH₃).

2.2 Darstellung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (10a)

2.2.1 5,5-Dimethyl-3-ethoxycyclohex-2-en-1-on (11)

Es werden 17.5 g (0.125 mol) 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexandion und 0.6 g p-Toluolsulfonsäure in einem Gemisch aus 70 ml abs. Ethanol und 240 ml Benzol gelöst und zum Sieden erhitzt. Das Azeotrop wird über



eine 25 cm-Vigreuxkolonne abdestilliert. Die Reaktion ist beendet, wenn die Dampftemperatur 78 °C beträgt. Die Lösung wird nach dem Abkühlen am Rotationsverdampfer eingengt und in 50 ml Diethylether aufgenommen. Anschließend wird die Reaktionslösung viermal mit je 25 ml einer 10 %igen Kaliumhydroxidlösung, die mit Natriumchlorid gesättigt ist, extrahiert und so oft mit je 25 ml Wasser gewaschen, bis die wäßrige Phase eine neutrale Reaktion zeigt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und am

Rotationsverdampfer eingengt. Das erhaltene gelbliche Öl kristallisiert im Gefrierschrank über Nacht aus und wird dann aus Petrolether (50/70) umkristallisiert.

Ausbeute: 15.4 g (92 mmol), 74 % (Lit.: 70 - 75 %) ²⁵

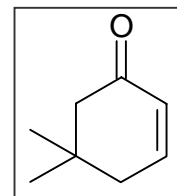
farbloser Feststoff

Smp: 60 °C (Lit.: 62 °C) ²⁵

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.33 (s, 1H, H-2), 3.90(q, 2H, -CH₂-CH₃, ³J = 7), 2.27 (s, 2H, H-4 oder H-6), 2.20 (s, 2H, H-4 oder H-6), 1.37(t, 3H, -CH₂-CH₃, ³J = 7), 1.06 (s, 6H, -CH₃).

2.2.2 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (10a)

Zu 2.01 g (52 mmol) Lithiumaluminumhydrid in 70 ml abs. Diethylether wird unter Rühren eine Suspension von 17.1 g (102 mmol) 5,5-Dimethyl-3-ethoxy-2-cyclohexen-1-on in 45 ml abs. Diethylether so zugetropft, daß das Reaktionsgemisch leicht siedet. Nach dem Abkühlen der Lösung werden 10 ml Wasser tropfenweise hinzugegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung in 170 ml einer 10 %igen Schwefelsäure gegossen und 2 Minuten kräftig gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml Wasser und mit 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und das erhaltene Rohprodukt bei vermindertem Druck destilliert.



Ausbeute: 9.5 g (76.5 mmol), 75 % (Lit.: 62 - 75 %) ²⁶

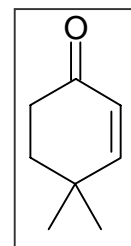
farblose Flüssigkeit

Sdp: 85 °C / 50 mbar (Lit.: 66 - 68.5 °C / 0.53 mbar) ²⁶

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.85 (m, 1H, H-3), 6.03 (m, 1H, H-2), 2.27 (s, 2H, H-6), 2.25 (m, 2H, H-4), 1.05 (s, 6H, -CH₃).

UV(C₆H₁₂): λ_{max} = 219 nm (ε = 6502), λ_{max} = 343 nm (ε = 17).

2.3 Darstellung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (10c)



14.4 g (0.2 mol) 2-Methylpropanal, 14.0 g (0.2 mol) But-1-en-3-on, 80 ml Benzol und 0.2 ml konz. Schwefelsäure werden zusammengegeben. Es wird am Wasserscheider unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach dem Abkühlen auf RT wird mit 20 ml 10%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt. Die wäßrige Phase wird mit 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand bei vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 10.98 g (0.09 mol), 45 % (Lit.: 67 %) ²⁷

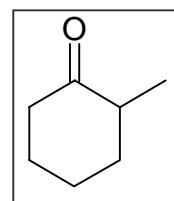
farblose Flüssigkeit

Sdp: 76 °C / 25 mbar (Lit.: 78 - 80 °C / 26 mbar) ²⁷

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.66 (d, 1H, H-3, J_{H-3, H-2} = 10.17), 5.83 (d, 1H, H-2), 2.45 (dd, 2H, H-5/6, J_{H-5, H-6} = 7.1), 1.87 (dd, 2H, H-5/6), 1.17 (s, 6H, -CH₃).

2.4 Darstellung von 2-Methylcyclohex-2-en-1-on (24)

2.4.1 Darstellung von 2-Methylcyclohexan-1-on (22)



7.76 g (8.3 ml, 68 mmol) 2-Methylcyclohexanol werden in 50 ml Aceton gelöst. Zu der Lösung wird langsam Jones-Reagenz zugetropft, bis sich eine braune Farbe bildet, die mehrere Minuten bestehen bleibt. Zur Aufarbeitung wird mit Isopropanol versetzt und mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat vorsichtig vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Vakuumdestillation.

Ausbeute: 6.9 g (0.06 mol), 88 %

farblose Flüssigkeit

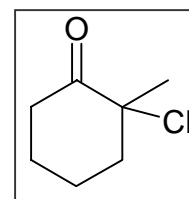
Sdp: 161 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.42 – 2.26 (m, 3H, H-1, H-6), 1.86 – 1.34 (m, 6H, H-3, H-4, H-5), 1.03 (d, 3H, Me, $J^3 = 6.6$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 213.7 (q), 45.4 (t), 41.9 (s), 36.2 (s), 28.0 (s), 25.2 (s), 14.8 (p).

GC / MS (70 eV): $m/z = 112$ (M^+ , 53 %), 68 (96 %), 56 (91 %), 41 (100 %).

2.4.2 Darstellung von 2-Chlor-2-methylcyclohexan-1-on (23)



Zu 6.9 g (62 mmol) 2-Methylcyclohexanon in 30 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff werden 5.5 ml (9.15 g, 68 mmol) Sulfurylchlorid in 10 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff über eine Periode von 1 Stunde unter Rühren addiert. Die leicht exotherme Reaktion wird mit einem Wasserbad leicht gekühlt. Es wird für 2 Stunden weiter gerührt. Anschließend wird die gelbe Lösung dreimal mit je 10 ml dest. Wasser, zweimal mit je 5 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und dann mit 5 ml gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt. Der Rückstand kann im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert werden, für die Darstellung von 2-Methylcyclohex-2-enon wird das Rohprodukt verwendet.

Ausbeute: 5.95 g (0.04 mol), 67 % (Lit.: 83 - 85 %) ²⁹

farblose Flüssigkeit

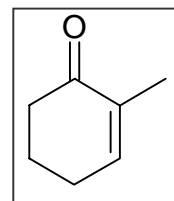
Sdp: 80 °C / 20 mbar (Lit.: 94 - 96 °C / 27 mbar) ²⁹

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.08 - 3.00 (m, 1H), 2.36 - 1.66 (m, 7H), 1.62 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 205.2 (q), 70.5 (q), 43.0 (s), 38.7 (s), 27.1 (s), 26.6 (p), 21.4 (s).

GC / MS (70 eV): $m/z = 146$ (M^+ , 13 %), 102 (94 %), 55 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$, 100 %).

2.4.3 Darstellung von 2-Methylcyclohex-2-en-1-on (24)



Es werden 0.65 g (15 mmol) Lithiumchlorid, 12 ml Dimethylformamid und 3.1 g (21 mmol) 2-Chlor-2-methylcyclohexanon unter Schutzgas erhitzt. Während die Ölbadtemperatur bei 100 °C gehalten wird, erwärmt sich die Reaktionslösung innerhalb von 10 Minuten auf 100 °C, dann auf 112 °C und wieder auf 105 °C in weiteren 25 Minuten. Danach wird die Reaktionslösung abgekühlt, mit 25 ml Diethylether und 25 ml 2.5 %iger Schwefelsäure versetzt und 4 Stunden gerührt, um das Dimethylformamid zu zerstören. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, mit Natriumchlorid gesättigt und viermal mit je 5 ml Diethylether extrahiert. Die Etherphasen werden vereint, mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt und der Rückstand säulenchromatographisch an 200 g Kieselgel mit Petrolether Essigester 4:1 gereinigt.

Ausbeute: 0.63 g (6 mmol, 29 %) (Lit.: 43 - 54 %) ²⁹

Farblose Flüssigkeit

R_f-Wert: 0.33 (PE:EE 4:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.75 (br s, 1H, H-3), 2.43 (m, 2H), 2.33 (m, 2H), 1.99 (m, 2H), 1.78 (d, 3H, -Me, J⁴ = 1.0 Hz).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 200.2 (q), 145.7 (t), 135.7 (q), 41.6 (s), 26.0 (s), 23.3 (s), 16.0 (p).

GC / MS (70 eV): m/z = 110 (M⁺, 71 %), 82 (M-C=O, 100 %).

UV(C₆H₁₂): λ_{max} = 239 nm (ε = 1719), λ_{max} = 273 nm (ε = 65), λ_{max} = 327 nm (ε = 46).

2.5 Umsetzung der Cycloalkanone mit Iod

2.5.1 Reaktionsvorschrift (AAV 1)

Zu 50 mmol Enon in 200 ml einer 1:1-Mischung aus abs. Tetrachlorkohlenstoff und abs. Pyridin werden bei 0 °C unter Rühren langsam 25.4 g (0.1 mol) Iod, gelöst in 200 ml einer 1:1-Mischung aus abs. Tetrachlorkohlenstoff und abs. Pyridin, tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird unter langsamer Erwärmung auf RT weiter bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Das Reaktionsende wird gaschromatographisch festgestellt. Anschließend wird die Lösung mit 800 ml Diethylether verdünnt und jeweils mit 200 ml 20 %iger Na₂S₂O₃-Lösung so oft ausgeschüttelt, bis keine weitere Entfärbung auftritt. Dann wird mit 200 ml Wasser gewaschen und fünfmal mit je 200 ml 10 %iger Salzsäure extrahiert. Zum Schluß wird mit je 200 ml 10 %iger Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenfiltration an 100 g Kieselgel mit Petrolether/Essigester (4:1) als Laufmittel gereinigt.

2.5.2 Darstellung von 6,6-Dimethyl-2-iodcyclohex-2-en-1-on (9c)

Eingesetztes Enon: 9.88 g (79.6 mmol) 6,6-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (10c)

Ausbeute: 14.81 g (59.2 mmol), 74 % (Lit.: 67 %) ²⁰

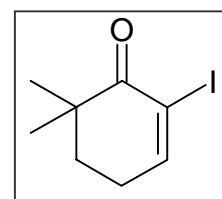
bräunliche Flüssigkeit

R_f = 0.44 (PE/EE 4:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.66 (dd, 1H, H-3, J_{H-3,H-4} = J_{H-3,H-4'} = 4.6), 2.46 (ddd, 2H, H-4, H-4', J_{H-4,H-5} = 6.1 = 6.1), 1.91 (dd, 2H, H-5, H-5', J_{H-5,H-4} = J_{H-5,H-4'} = 6.1), 1.17 (s, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 197.1 (q), 157.6 (t), 103.3 (q), 42.3 (q), 36.0 (s), 27.6 (s), 24.7 (p).

GC / MS (70 eV): m/z = 250 (M⁺, 20 %), 194 (M-C₄H₈, 100 %).



2.5.3 Darstellung von 5,5-Dimethyl-2-iodcyclohex-2-en-1-on (9a)

Eingesetztes Enon: 9.2 g (74.1 mmol) 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (**10a**)

Ausbeute: 15.7 g (62.8 mmol), 85 % (Lit.: 81 %) ²⁰

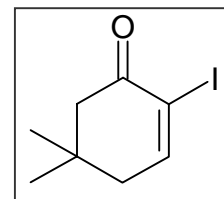
gelbliche Flüssigkeit

R_f = 0.42 (PE/EE 4:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.62 (t, 1H, H-3, J_{H-3,H-4} = 4.6), 2.50 (s, 2H, H-6), 2.34 (d, 2H, H-4, J_{H-3,H-4} = 4.6).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 192.4 (q), 157.1 (t), 102.5 (q), 50.7 (s), 43.9 (s), 34.5 (q), 28.0 (p).

GC / MS (70 eV): m/z = 250 (M⁺, 32 %), 194 (M-C₄H₈, 100 %).

**2.5.4 Darstellung von 4,4-Dimethyl-2-iodcyclohex-2-en-1-on (9b)**

Eingesetztes Enon: 6.25 g (50 mmol) 4,4-Dimethyl-2-cyclohexen-1-on (**10b**)

Ausbeute: 8.50 g (34 mmol), 68 % (Lit.: 81 %) ²⁰

gelber Feststoff

R_f = 0.32 (PE/EE 4:1)

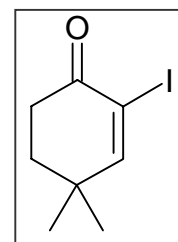
Smp.: 33 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.46 (s, 1H, H-3), 2.68 (t, 2H, H-5/6,

J³ = 6.61), 1.93 (t, 2H, H-5/6), 1.20 (s, 3 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 191.9 (q), 168.0 (t), 101.8 (q), 38.0 (q), 36.0 (s), 33.4 (s), 27.4 (p).

GC / MS (70 eV): m/z = 250 (M⁺, 12 %), 123 (M-I, 100 %).

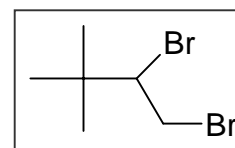


3 Darstellung der Alkinyl-Einheiten

3.1 Darstellung von 3,3-Dimethylbutin (27)

3.1.1 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (26)

Es werden 42 ml (27.3 g, 0.32 mol) 3,3-Dimethylbut-1-en in 50 ml abs. Chloroform vorgelegt. Unter Rühren werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 16.6 ml (51.7 g,



0.32 mol) Brom, gelöst in 40 ml Chloroform so zugetropft, daß die Innentemperatur $-66\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht übersteigt. Es wird auf RT erwärmt und mit je 80 ml ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird bei vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 71.5 g (0.29 mol), 90 % (Lit.: 93 %) ³¹

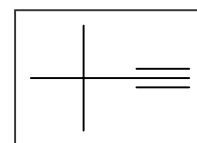
farblose Flüssigkeit

Sdp: $94\text{ }^{\circ}\text{C} / 20\text{ mbar}$ (Lit.: $85\text{ }^{\circ}\text{C} / 16\text{ mbar}$) ³¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.05 (dd, 1H, H-1, $J_{\text{H-1,H-2}} = 9.6$, $J_{\text{H-1, H-1'}} = 2.5$), 3.98 (dd, 1H, H-1', $J_{\text{H-1,H-2}} = 11.2$, $J_{\text{H-1, H-1'}} = 2.5$), 3.56 (dd, 1H, H-2), 1.12 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

3.1.2 3,3-Dimethylbutin (27)

Zu 76 g (0.68 mol) Kalium-*tert.*-butanolat werden 70 ml abs. Dimethylsulfoxid zugegeben und die Suspension 30 min gerührt.



Anschließend wird eine Lösung von 71.5 g (0.29 mol) 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan in 30 ml abs. Dimethylsulfoxid so zugetropft, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht übersteigt. Das Produkt beginnt während der Reaktion überzudestillieren. Nachdem das Zutropfen beendet ist, wird unter Rühren bis zu einer Badtemperatur von $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ überdestilliert. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Ausbeute: 21.1g (0.26 mmol), 89 % (Lit.: 95 %) ³²

farblose Flüssigkeit

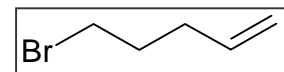
Sdp: $38 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lit.: $38\text{ }^{\circ}\text{C}$) ³²

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.05 (s, 1H, H-1), 1.24 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 93.1 (q), 66.4 (t), 30.9 (s).

3.2 Darstellung von Hept-1-en-6-in (29)

3.2.1 5-Brompent-1-en (32)



Es werden 84.9 g (50 ml, 369 mmol) 1,5-Dibrompentan unter Rühren erhitzt. Bei einer Ölbadtemperatur von 195 °C werden 70 ml Hexamethylphosphorsäure-triamid mit einer Tropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen pro Sekunde zugegeben. Die Temperatur wird auf 220 °C erhöht, bis kein Produkt mehr überdestilliert wird. Das Produkt wird destillativ gereinigt.

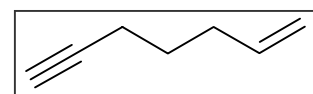
Ausbeute: 28.4 g (0.19 mol), 52 % (Lit.: 60 %) ³³

Farblose Flüssigkeit

Sdp.: 130 °C (Lit.: 126 - 128 °C) ³³

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 5.77 (ddt, 1H, $J_{\text{H-2, H-1E}} = 17.0$, $J_{\text{H-2, H-1Z}} = 10.2$, $J_{\text{H-2, H-3}} = 7.1$), 5.08 (dq, 1H, H-1E, $J_{\text{H-1E, H-1Z}} = 1.5$, $J_{\text{H-1E, H-3}} = 1.5$), 5.02 (ddt, 1H, H-1Z, $J_{\text{H-Z, H-3}} = 1.02$), 3.42 (t, 2H, H-5, $J_{\text{H-5, H-4}} = 7.1$), 2.21 (tq, 1H, H-3 7.1), 1.95 (qui, 1H, H-4).

3.2.2 Hept-1-en-6-in (29)



Zu 18,4 g (200 mmol) Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex und 100 ml DMSO werden bei 0 °C 20,4 g (136,8 mmol) 5-Brom-1-penten in 10 ml DMSO so zugegeben, daß die Temperatur unter 10 °C bleibt. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionslösung 1 h bei 25 °C gerührt. Anschließend werden langsam 50 ml Wasser so zugegeben, daß die Temperatur bei oder unterhalb 35 °C liegt. Das Produkt wird über einen Wasserabscheider abdestilliert. Die Destillation ist beendet, wenn nur noch Wasser überdestilliert wird. Die organische Phase wird abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und erneut destilliert.

Ausbeute: 8,74 g (93 mmol), 68 % (Lit.: 70 %) ³³

Farblose Flüssigkeit

Sdp: 92 °C (Lit.: 96 °C)³³

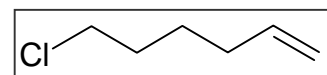
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.79 (ddt, 1H, J_{H-2, H-1E} = 17.0, J_{H-2, H-1Z} = 10.2, J_{H-2, H-3} = 6.6), 5.05 (dq, 1H, H-1E, J_{H-1E, H-1Z} = 1.5, J_{H-1E, H-3} = 2.0), 5.00 (ddt, 1H, H-1Z, J_{H-1Z, H-3} = 1.02), 2.20 (dt, 2H, H-5, J_{H-5, H-4} = 7.1), 2.18 (m, 2H, H-3), 1.95 (m, 1H, H-7), 1.63 (m, 2H, H-4).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 137.7 (t), 115.3 (s), 84.3 (q), 68.3 (t), 32.7 (s), 27.7 (s), 17.8 (s).

GC / MS (70 eV): m/z = 94 (M⁺, 1 %), 93 (17 %), 79 (100 %).

3.3 Darstellung von Oct-1-en-7-in (30)

3.3.1 6-Chlorhex-1-en (33)



Es werden 10 ml (16.4 g, 0.138 mol) Thionylchlorid bei 0 °C unter Rühren zu 9.52 ml (8.0 g, 0.08 mol) 5-Hexen-1-ol zugetropft. Nach dem Erwärmen auf RT wird 1h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird durch Zugabe einiger Tropfen Wasser und von festem Kaliumcarbonat neutralisiert. Das Rohprodukt wird destillativ gereinigt.

Ausbeute: 5.4 g (0.046 mmol), 58 % (Lit.: 66 %)³⁷

farblose Flüssigkeit

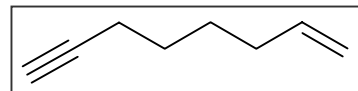
Sdp: 127 °C (Lit.: 129 °C)³⁷

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.77 (ddt, 1H, J_{H-2, H-1E} = 17.3, J_{H-2, H-1Z} = 10.2, J_{H-2, H-3} = 6.6); 5.02 (dq, 1H, H-1E, J_{H-1E, H-1Z} = 1.5, J_{H-1E, H-3} = 1.5); 4.97 (ddt, 1H, H-1Z, J_{H-1Z, H-3} = 1.02); 3.54 (t, 2H, H-6, J_{H-6, H-5} = 6.6); 2.09 (tq, 2H, H-3, J_{H-3, H-4} = 7.1); 1.79 (qui, 2H, H-4/5); 1.54 (qui, 2H, H-4/5).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 138.3 ((t); 114.7 (s); 62.9 (s); 33.5 (s); 32.1 (s); 25.0 (s).

GC / MS (70 eV): m/z = 120 (M⁺ (³⁷Cl), 1 %); 118 (M⁺ (³⁵Cl) 4 %); 82 (M⁺ (³⁵Cl) -HCl, 24 %); 41 (Allyl, 100 %).

3.3.2 Oct-1-en-7-in (30)



Zu einer Mischung aus 3.0 g (28.0 mmol) Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex in 15 ml abs. DMSO werden bei 15 °C 3.3 g (27.8 mmol) 6-Chlor-1-hexen innerhalb einiger Minuten zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf RT erwärmt und 15 h gerührt. Anschließend werden 10 ml 6N Salzsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird in 30 ml Wasser gegossen und mit 30 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit 15 ml destilliertem Wasser und 10 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt und das Rohprodukt durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Ausbeute: 1.14 g (10.6 mmol), 39 % (Lit.: 60 %)³⁴

farblose Flüssigkeit

Sdp: 118 °C (Lit.: 120 °C)³⁴

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.80 (m, 1H, H-2), 5.02 (m, 1H, H-1E), 4.97 (m, 1H, H-1Z), 2.20 (m, 2H, H-6), 2.10 (m, 2H, H-3), 1.95 (m, 1H, H-8), 1.55 (m, 4H, H-4, H-5).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 138.7 (t), 114.6 (s), 84.5 (q), 68.2 (t), 33.2 (s), 27.9 (s), 27.9 (s), 18.3 (s).

3.4 Darstellung von 2-Methyloct-2-en-7-in (31)

3.4.1 5-Chlorbutanal (38)



Zu einer gut gerührten Suspension von 38 g (0.18 mmol) Pyridiniumchlorochromat in 250 ml wasserfreiem Dichlormethan werden 11.9 ml (13.0 g, 0.12 mol) 4-Chlorbutanol auf einmal zugefügt. Das Gemisch wird 90 min bei RT gerührt und anschließend mit 250 ml wasserfreiem Diethylether versetzt. Die organische Phase wird abdekantiert und der schwarze Rückstand dreimal mit je 60 ml Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über 24 g Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt und der Rückstand bei vermindertem Druck destilliert.

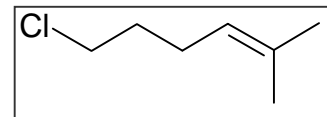
Ausbeute: 4.54 g (0.04 mmol), 35 % (Lit.: 33 %) ³⁹

farblose Flüssigkeit

Sdp: 54 - 55 °C / 19 mbar (Lit.: 50 - 51 °C / 17 mbar) ³⁹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.81 (t, 1H, H-1, J_{H-1, H-2} = 1.02), 3.60 (2H, H-4, J_{H-4, H-3} = 6.6), 2.67 (dt, 2H, H-2, J_{H-2, H-3} = 7.1), 2.10 (qui, 2H, H-3).

3.4.2 6-Chlor-2-methylhex-2-en (34)



In 60 ml abs. Tetrahydrofuran werden 50.4 ml (0.083 mol) einer 15 %-igen n-Butyllithium Lösung in Hexan vorgelegt. Die Lösung wird mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch auf -15 °C abgekühlt. Über einen Zeitraum von 45 Minuten werden portionsweise 35.84 g (0.083 mol) Prop-2-enyltriphenylphosphonium-iodid dazu gegeben. Anschließend werden 8.9 g (0.083 mol) 4-Chlorbutanal gelöst in 30 ml abs. Tetrahydrofuran innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Es wird noch für weitere 30 Minuten bei -15 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Aufarbeitung werden vorsichtig 260 ml destilliertes Wasser zugegesetzt. Die Reaktionslösung wird dreimal mit je 90 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 15 ml destilliertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotaionsverdampfer abgetrennt und der Rückstand destillativ gereinigt.

Ausbeute: 4.16 g (0.030 mol), 37 % (Lit.: 55 %) ³⁹

farblose Flüssigkeit

Sdp: 44 °C / 22 mbar

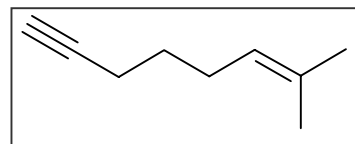
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.07 (m, 1H, H-3), 3.53 (2H, H-6, J_{H-6, H-5} = 6.61), 2.14 (q, 2H, H-4, J_{H-4, H-3} = J_{H-4, H-5} = 7.1), 1.79 (qui, 2H, H-5), 1.70 (d, 3H, -CH₃, J_{H-3, -CH₃} = 1.0), 1.63 (br s, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 133.2 (q), 122.5 (t), 44.8 (s), 32.9 (s), 25.6 (p), 25.1 (s), 17.6 (p).

GC / MS (70 eV): m/z = 134 (M⁺(³⁷C), 1 %), 132 (M⁺(³⁵C), 3 %), 117 (M⁺(³⁵C)-CH₃, 8 %), 69 (100 %).

3.4.3 2-Methyloct-2-en-7-in (31)

Zu einer Mischung aus 1.73 g (16.15 mmol) Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex in 9 ml Dimethylsulfoxid werden bei



15 °C unter Stickstoff 2.12 g (16 mmol) 6-Chlor-2-methylhex-2-en innerhalb einiger Minuten zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 15 Stunden gerührt. Anschließend werden 6 ml 6N Salzsäure zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird in 30 ml dest. Wasser gegossen und mit 20 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit 10 ml dest. Wasser und 5 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird vorsichtig am Rotationsverdampfer abgetrennt und der Rückstand fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 1.63 g (13.33 mmol), 80 %

farblose Flüssigkeit

Sdp: 125 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.08 (m, 1H, H-3), 2.18 (dt, J_{H-6, H-5} = 7.1, J_{H-6, H-8} = 2.5), 2.09 (q, 2H, H-4, J_{H-4, H-5} = J_{H-4, H-3} = 7.1), 1.94 (t, 1H, H-8), 1.69 (br s, 3H, -CH₃), 1.62 (br s, 3H, -CH₃), 1.56 (qui, 2H, H-5).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 132.5 (q), 123.5 (t), 84.7 (q), 68.1 (t), 28.7 (s), 27.0 (s), 25.7 (p), 17.9 (s), 17.7 (p).

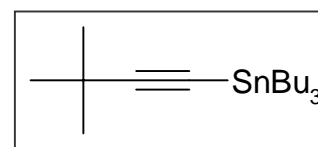
GC / MS (70 eV): m/z = 122 (M⁺, 1 %), 59 (100 %).

3.5 Darstellung der Alkinylstannane

Reaktionsvorschrift (AAV 2)

Es werden 27 mmol des Alkins in 45 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und auf - 40 °C gekühlt. Innerhalb von 20 min werden unter Rühren 13.5 ml (21.4 mmol) n-Butyllithium zugetropft. Anschließend wird auf - 30 °C erwärmt und in einem Zeitraum von 10 min werden 5.8 ml (21.5 mmol) Tributylchlorstannan zugegeben. Die Reaktionslösung wird 1 h bei 0 °C gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung in eine Lösung aus 11.25 g Ammoniumchlorid in 90 ml Wasser gegossen und ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird mit 20 ml Petrolether (50/70) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt im Ölpumpenvakuum destilliert.

3.5.1 Darstellung von (3,3-Dimethylbutinyl)tributylstannan (41)



Eingesetztes Alkin: 2.0 g (24 mmol) 3,3-Dimethylbutin (**27**)

Ausbeute: 5.70 g (15 mmol), 80 % (Lit.: 83 %) ²⁰

farblose Flüssigkeit

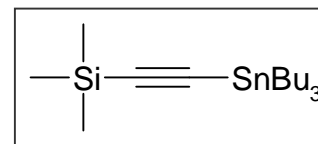
Sdp: 126 - 130 °C / 2 mbar (Lit.: 124 - 128 °C / 1.5 mbar) ⁴¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.55 (m, 2H, H-2), 1.34 (m, 2H, H-3), 1.22 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 0.94 (s, 2H, H-1), 0.90 (s, 3H, H-4).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 121.1 (q), 78.4 (q), 31.5 (p), 28.9 (s), 28.5 (q), 26.9 (s), 13.7 (p), 11.0 (s).

GC / MS (70 eV): m/z = 315 (M⁺-15, 44 %), 269 (100 %).

3.5.2 Darstellung von [(Trimethylsilyl)ethynyl]tributylstannan (42)



Eingesetztes Ethin: 3.7 ml (26.7 mmol) Trimethylsilylethin (28)

Ausbeute: 7.1 g (18.3 mmol), 85 % (Lit.: 91 %) ⁴¹

farblose Flüssigkeit

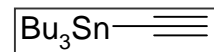
Sdp: 71 °C / 0.11 mbar (Lit.: 89 °C / 0.34 mbar) ⁴¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.54 (m, 2H, H-2), 1.32 (m, 2H, H-3), 0.96 (m, 2H, H-1), 0.88 (m, 3H, H-4), 0.14 (s, 9H, -Si(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 118.8 (q), 113.2 (q), 28.8 (s), 26.9 (s), 13.6 (p), 11.1 (s), 0.3 (p).

GC / MS (70 eV): m/z = 331 (M⁺-Bu, 100 %), 217 (94 %).

3.5.3 Darstellung von (Ethynyl)tributylstannan (43)



Das Ethin wird als Lithiumsalz, stabilisiert durch Bildung eines Ethylendiamin-Komplexes eingesetzt. Die Reaktion beginnt daher direkt mit der Zugabe von Tributylzinnchlorid bei -30°C. Anschließend wird weiter nach der AAV 2 gearbeitet.

Eingesetztes Alkin: 2.48 g (27 mmol) Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex

Ausbeute: 5.41g (17 mmol), 80 %

farblose Flüssigkeit

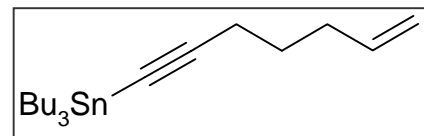
Sdp: 84 °C / 0.1 mbar

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.20 (s, 1H, Ethynyl-), 1.57 (m, 2H, H-2), 1.34 (m, 2H, H-3), 1.02 (m, 2H, H-1), 0.91 (m, 3H, H-4).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 96.8 (t), 89.0 (q), 28.8 (s), 26.9 (s), 13.6 (p), 11.0 (s).

GC / MS (70 eV): m/z = 259 (M⁺-Bu, 100 %), 203 (97 %).

3.5.4 Darstellung von (Hept-6-en-1-ynyl)tributylstannan (44)



Eingesetztes Alkin: 3.76 g (24 mmol) Hept-1-en-6-in (29)

Ausbeute: 4.89 g (13 mmol), 67 %

farblose Flüssigkeit

Sdp: 95 °C / 0.5 mbar

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.80 (ddt, 1H, J_{H-2, H-1E} = 17.3, J_{H-2, H-1Z} = 10.2, J_{H-2, H-3} = 6.6), 5.03 (dq, 1H, H-1E, J_{H-1E, H-1Z} = 1.5, J_{H-1E, H-3} = 2.0), 5.00 (ddt, 1H, H-1Z, J_{H-1Z, H-3} = 1.02), 2.26 (t, 2H, H-5, J_{H-5, H-4} = 7.1), 2.17 (q, 2H, H-3; J_{H-3, H-4} = 6.6), 1.61 (m, 2H, H-4), 1.56 (m, 2H, H-2'), 1.34 (m, 2H, H-3'), 0.96 (m, 2H, H-1'), 0.90 (m, 3H, H-4').

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 138.1 (t), 115.0 (s), 111.5 (q), 81.8 (q), 32.7 (s), 29.0 (s), 28.9 (s), 27.0 (s), 19.6 (s), 14.7 (p), 11.0.

GC / MS (70 eV): m/z = 327 (M⁺-Bu, 100 %), 121 (49 %).

4 Darstellung der 2-Alkinylcyclohexenone

Reaktionsvorschrift (AAV 3)

Es werden 5 mmol des Iod-Cycloalkenons, 7.5 mmol des Stannans und 55 mg (0.05 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium(0) in 6 ml abs. Tetrahydrofuran bis zum vollständigen Umsatz unter Rückfluß gekocht. Der Reaktionsverlauf wird gaschromatographisch überwacht. Ist die Umsetzung vollständig, wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird in 200 ml Diethylether aufgenommen und je nach eingesetztem Stannan unterschiedlich lange mit einer Lösung aus 23 g Kaliumfluorid in 100 ml Wasser behandelt. Bei Verwendung von (Phenylethynyl)tributylstannan wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei Reaktionen mit [(Trimethylsilyl)ethynyl]tributylstannan wird die Reaktionslösung 5 min im Scheidetrichter mit der Kaliumfluoridlösung ausgeschüttelt. Anschließend wird in beiden Fällen die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wird durch säulenchromatographische Trennung an der angegebenen Menge Kieselgel mit dem angegebenen Laufmittel durchgeführt.

4.1 Darstellung von 6,6-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-on (1c)

Eingesetztes Iod-Cycloalkenon: 0.83 g (3.3 mmol)

6,6-Dimethyl-2-iod-2-cyclohexen-1-on (9c)

Eingesetztes Stannan: 1.86g (5.0 mmol) (3,3-Dimethylbutinyl)tributylstannan (41)

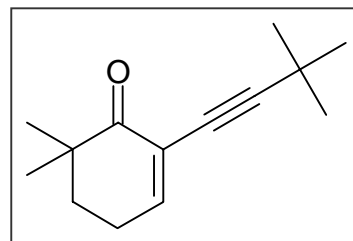
Kieselgelmenge: 300 g, Laufmittel: PE/EE 6:1

$R_f = 0.56$ (PE/EE 6:1)

Ausbeute: 0.35 g (1.7 mmol), 52 % (Lit.: 53 %) ²⁰

gelber Feststoff

Smp: 46 °C (Lit.: 49 °C) ²⁰



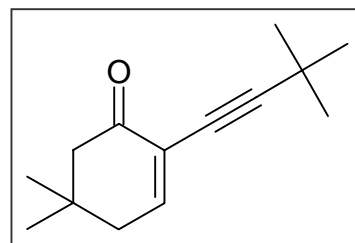
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.06 (dd, 1H, H-3, J_{H-3,H-4} = J_{H-3,H-4'} = 4.6), 2.42 (ddd, 2H, H-4, H-4', J_{H-4,H-5} = 6.1, J_{H-4',H-5} = 6.1, J_{H-4,H-3} = 4.6), 1.83 (dd, 2H, H-5, H-5', J_{H-5,H-4} = J_{H-5,H-4'} = 6.1), 1.27 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.13 (s, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 200.7 (q), 151.0 (t), 123.6 (q), 100.6 (q), 74.0 (q), 41.5 (q), 35.8 (s), 30.9 (p), 27.9 (q), 24.2 (p), 23.4 (s).

GC / MS (70 eV): m/z = 204 (M⁺, 40 %), 189 (M⁺-15, 100 %), 148 (45 %).

UV(C₆H₁₂): λ_{max} = 266 nm (ε = 7860).

4.2 Darstellung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-on (1a)



Eingesetztes Iod-Cycloalkenon: 1.67 g (6.7 mmol) 5,5-Dimethyl-2-iod-2-cyclohexen-1-on (**9a**)

Eingesetztes Stannan: 3.71 g (10.0 mmol) (3,3-Dimethylbutinyl)tributylstannan (**41**)

Kieselgelmenge: 300 g, Laufmittel: PE/EE 6:1

R_f = 0.23 (PE/EE 6:1)

Ausbeute: 0.79 g (3.8 mmol), 56 % (Lit.: 54 %) ²⁰

gelber Feststoff

Smp: 85 °C (Lit.: 88 °C) ²⁰

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.03 (dd, 1H, H-3, J_{H-3,H-4} = J_{H-3,H-4'} = 4.6), 2.31 (dd, 2H, H-4, H-4', J_{H-3,H-4} = 4.6), 2.30 (s, 2H, H-6), 1.28 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.04 (s, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 196.1 (q), 150.6 (t), 124.7 (q), 101.5 (q), 73.2 (q), 51.7 (s), 40.4 (s), 33.9 (q), 31.0 (p), 28.3 (p), 28.0 (q).

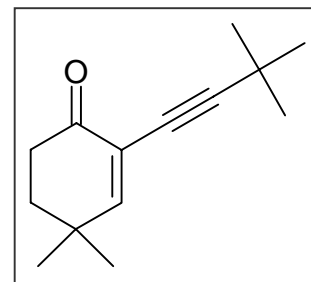
GC / MS (70 eV): m/z = 204 (M⁺, 24 %), 189 (M⁺-15, 42 %), 148 (M⁺-56, 100 %), 105 (74 %).

UV(C₆H₁₂): λ_{max} = 266 nm (ε = 6741), λ_{max} = 326 nm (ε = 78).

4.3 Darstellung von 4,4-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-on (1b)

Eingesetztes Iod-Cycloalkenon: 1.25 g (5.0 mmol) 4,4-Dimethyl-2-iod-2-cyclohexen-1-on (**9b**)

Eingesetztes Stannan: 2.79 g (7.5 mmol) (3,3-Dimethylbutinyl)-tributylstannan (**41**)



Kieselgelmeng: 300 g, Laufmittel: PE/EE 6:1

$R_f = 0.38$ (PE/EE 6:1)

Ausbeute: 0.25 g (1.20 mmol), 24 % (Lit.: 81 %) ²⁰

gelber Feststoff

Smp: 95 °C (Lit.: 97 °C) ²⁰

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.85 (s, 1H, H-3), 2.48 (t, 2H, H-6, $J_{H-4, H-5} = 6.6$), 1.84 (t, 2H, H-5), 1.27 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.17 (s, 6H, -CH₃).

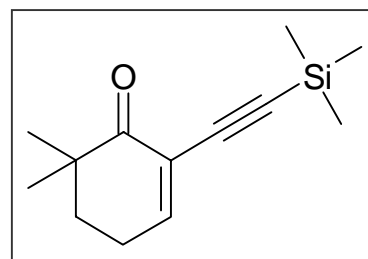
¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 195.7 (q), 161.6 (t), 122.7 (q), 101.2 (q), 73.4 (q), 35.7 (s), 34.4 (s), 33.5 (q), 30.9 (p), 28.0 (q), 27.7 (p).

GC / MS (70 eV): $m/z = 204$ (M^+ , 43 %), 189 ($M^+ - 15$, 100 %), 105 (13 %), 57 (67 %).

UV(C₆H₁₂): $\lambda_{max} = 265$ nm ($\epsilon = 10690$), $\lambda_{max} = 314$ nm ($\epsilon = 57$).

4.4 Darstellung von 6,6-Dimethyl-2-(2-trimethylsilylethynyl)cyclohex-2-en-1-on (2c)

Eingesetztes Iod-Cycloalkenon: 1.33 g (5.32 mmol) 6,6-Dimethyl-2-iod-2-cyclohexen-1-on (**9c**)



Eingesetztes Stannan: 3.10g (8.00 mmol) [(Trimethylsilyl)ethynyl]tributylstannan (**42**)

Kieselgelmeng: 300 g, Laufmittel: PE/EE 8:1

$R_f = 0.16$ (PE/EE 8:1)

Ausbeute: 0.30 g (1.36 mmol), 26 %

weißer Feststoff

Smp: 67 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.19 (dd, 1H, H-3, $J_{\text{H-3,H-4}} = J_{\text{H-3,H-4}'} = 4.6$), 2.42 (ddd, 2H, H-4, H-4', $J_{\text{H-4,H-5}} = 6.1$, $J_{\text{H-4',H-5}} = 6.1$, $J_{\text{H-4,H-3}} = 4.6$), 1.8 (dd, 2H, H-5, H-5', $J_{\text{H-5,H-4}} = J_{\text{H-5,H-4}'} = 6.1$), 1.10 (s, 6H, -CH₃), 0.18 (s, 9H, -Si(CH₃)₃).

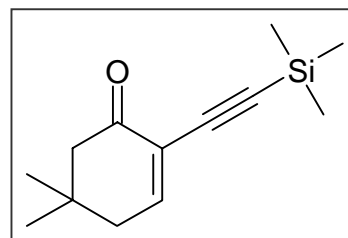
¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 200.3 (q), 153.5 (t), 123.5 (q), 99.8 (q), 96.8 (q), 41.5 (q), 35.6 (s), 24.1 (p), 23.6 (s), -0.1 (p).

GC / MS (70 eV): m/z = 220 (M⁺, 9 %), 205 (M⁺-15, 100 %), 164 (M⁺-56, 29 %), 136 (M⁺-56-28, 18 %).

UV(C₆H₁₂): λ_{max} = 263 nm (ε = 7934), λ_{max} = 327 nm (ε = 71).

4.5 Darstellung von 5,5-Dimethyl-2-(2-trimethylsilyl-ethinyl)cyclohex-2-en-1-on (2a)

Eingesetztes Iod-Cycloalkenon: 1.25 g (5.0 mmol) 5,5-Dimethyl-2-iod-2-cyclohexen-1-on (**9a**)



Eingesetztes Stannan: 2.9 g (7.49 mmol) [(Trimethylsilyl)ethinyl]tributylstannan (**42**)

Kieselgelmenge: 300 g, Laufmittel: PE/EE 8:1

R_f = 0.19 (PE/EE 8:1)

Ausbeute: 0.76 g (3.45 mmol), 69 %

gelber Feststoff

Smp: 69 °C

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.16 (dd, 1H, H-3, $J_{\text{H-3,H-4}} = J_{\text{H-3,H-4}'} = 4.6$), 2.31 (dd, 2H, H-4, H-4', $J_{\text{H-3,H-4}} = 4.6$), 2.30 (s, 2H, H-6), 1.02 (s, 6H, -CH₃), 0.19 (s, 9H, -Si(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 193.6 (q), 151.6 (t), 125.2 (q), 100.6 (q), 97.5 (q), 51.5 (s), 39.9 (s), 33.3 (q), 27.8 (p), 0.0 (p).

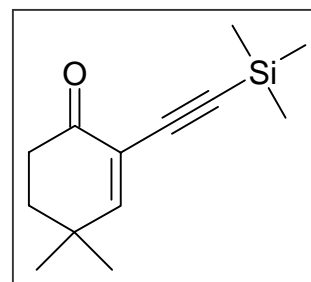
GC / MS (70 eV): $m/z = 220$ (M^+ , 10 %), 205 (M^+-15 , 100 %), 164 (M^+-56 , 11 %), 136 ($M^+-56-28$, 7 %).

UV(C_6H_{12}): $\lambda_{max} = 264$ nm ($\epsilon = 7520$), $\lambda_{max} = 311$ nm ($\epsilon = 97$).

4.6 Darstellung von 4,4-Dimethyl-2-(2-trimethylsilyl-ethinyl)cyclohex-2-en-1-on (2b)

Eingesetztes Iod-Cycloalkenon: 1.25 g (5 mmol) 4,4-Dimethyl-2-iod-2-cyclohexen-1-on (**9b**)

Eingesetztes Stannan: 2.90 g (7.49 mmol) [(Trimethylsilyl)ethinyl]-tributylstannan (**42**)



Kieselgelmenge: 300 g, Laufmittel: PE/EE 6:1

$R_f = 0.33$ (PE/EE 6:1)

Ausbeute: 0.90g (4.09 mmol), 81 %

brauner Feststoff

Smp: 79 °C

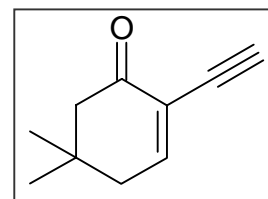
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.98 (s, 1H, H-3), 2.47 (t, 2H, H-6, $J_{H-4, H-5} = 6.6$), 1.83 (t, 2H, H-5), 1.16 (s, 6H, $-CH_3$), 0.19 (s, 9H, $-Si(CH_3)_3$).

^{13}C -NMR (100.63 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 195.1 (q), 163.9 (t), 122.5 (q), 99.2 (q), 97.2 (q), 35.5 (s), 34.3 (s), 33.7 (q), 27.6 (p), -0.1 (p).

GC / MS (70 eV): $m/z = 205$ (M^+ , 100 %), 190 (M^+-15 , 6 %), 75 (40 %).

UV(C_6H_{12}): $\lambda_{max} = 263$ nm ($\epsilon = 7129$), $\lambda_{max} = 326$ nm ($\epsilon = 60$).

4.7 Darstellung von 5,5-Dimethyl-2-ethinylcyclohex-2-en-1-on (3a)



Eingesetztes Iod-Cycloalkenon: 1.25 g (5.0 mmol) 2-Iod-2-cyclohexen-1-on (**9a**)

Eingesetztes Stannan: 2.39 g (7.5 mmol) Ethinyltributylstannan (**43**)

Kieselgelmenge: 300 g, Laufmittel: PE/EE 6:1

$R_f = 0.23$ (PE/EE 6:1)

Ausbeute: 0.30 g (2.0 mmol), 41 %

gelber Feststoff

Smp: 54 °C

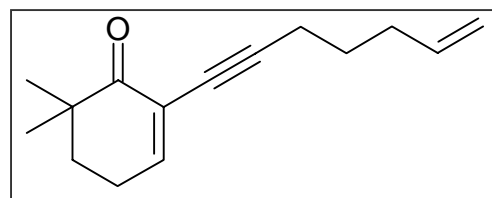
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.25 (t, 1H, H-3, $J_{\text{H-3, H-4}} = 4.6$), 3.09 (s, 1H, Ethinyl), 2.36 (s, 2H, H-6), 2.36 (d, 2H, H-4), 1.07 (s, 6H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 195.7 (q), 153.7 (t), 123.6 (q), 80.3 (t), 77.9 (q), 51.4 (s), 40.4 (s), 33.9 (q), 28.3 (p).

GC / MS (70 eV): $m/z = 148$ (M^+ , 34 %), 133 (M^+-15 , 16 %), 105 (26 %), 92 (100 %), 64 (71 %).

UV(C_6H_{12}): $\lambda_{\text{max}} = 254$ nm ($\epsilon = 5273$), $\lambda_{\text{max}} = 311$ nm ($\epsilon = 96$).

4.8 Darstellung von 6,6-Dimethyl-2-(hept-6-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (4)



Eingesetztes Iod-Cycloalkenon: 1.25 g (5 mmol)
6,6-Dimethyl-2-iodcyclohex-2-en-1-on (**9c**)

Eingesetztes Stannan: 2.87 g (7.5 mmol) [(Hept-6-en-1-ynyl)tributylstannan (**29**)

Kieselgelmenge: 300 g, Laufmittel: PE/EE 6:1

$R_f = 0.47$ (PE/EE 6:1)

Ausbeute: 0.69 g (0.32 mmol), 6 %

Öl

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.06 (t, 1H, H-3, J_{H-3, H-4} = 4.6), 5.77 (ddt, 1H, H-6' J_{H-6', H-7'E} = 17.0, J_{H-6', H-7'Z} = 10.2, J_{H-6', H-5'} = 6.6), 5.01 (dq, 1H, H-7'E, J_{H-7'E, H-7'Z} = 1.5, J_{H-7'E, H-5'} = 2.0), 4.94 (ddt, 1H, H-7'Z, J_{H-7'Z, H-5'} = 1.02), 2.40 (dt, 2H, H-4, J_{H-4, H-5ax} = J_{H-4, H-5äq} = 6.1), 2.34 (t, 2H, H-3', J_{H-3', H-4'} = 7.1), 2.15 (dt, 2H, H-5', J_{H-5', H-4'} = 7.1), 1.80 (t, 2H, H-5), 1.63 (qui, 2H, H-4'), 1.11 (s, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 201.3 (q), 151.6 (t), 138.3 (t), 124.1 (q), 115.5 (s), 92.7 (q), 76.2 (q), 41.9 (q), 36.2 (s), 33.2 (s), 28.2 (s), 25.1 (p), 23.9 (s), 19.2 (s).

GC / MS (70 eV): m/z = 216 (M⁺, 7 %), 201 (M⁺-15, 37 %), 173 (25 %), 160 (23 %), 145 (34 %), 132 (58 %), 117 (100 %), 91 (67 %).

4.9 Alternativmethode zur Darstellung von 6,6-Dimethyl-2-(hept-6-en-1-ynyl)-cyclohex-2-en-1-on (4)

In einen Kolben mit 0.15 g (0.13 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 0.12 g (0.64 mmol) Kupfer(I)iodid wird bei Raumtemperatur unter Argon eine Lösung aus 2.2 g (8.8 mmol) Iodenon und 1.21 g (13.02 mmol) 1-Hepten-6-in in 3.1 ml Triethylamin und 150 ml Tetrahydrofuran gegeben. Die Lösung wird auf 60 °C erhitzt. Das Reaktionsende wird gaschromatographisch festgestellt. Anschließend wird die dunkelgrüne Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 70 ml dest. Wasser sowie 35 ml Diethylether versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 15 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel werden Petrolether und Diethylether im Verhältnis 6:1 verwendet.

Kieselgelmenge: 300 g, Laufmittel: PE/EE 6:1

R_f = 0.47 (PE/EE 6:1)

Ausbeute: 0.0723 g (0.334 mmol) 4 %

5 Darstellung der 3-Alkinylcyclohexenone

Reaktionsvorschrift (AAV 4)

Aus 1.35 g (56 mmol) Magnesium und 2.1 ml (3.1 g, 28.5 mmol) Bromethan in 20 ml abs. Tetrahydrofuran wird eine Grignard-Lösung hergestellt. Anschließend werden 30 mmol des Alkins in 5 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Es wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung werden 4.2 g (25 mmol) 3-Ethoxy-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on in 5 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wird die Reaktionslösung 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird in kalte gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegossen und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit destilliertem Wasser und dann mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Diethylether wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand in 40 ml Methanol aufgenommen. Nach der Zugabe von 4 ml gesättigter Oxalsäure-Lösung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, der Hauptteil des Methanols im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur abdestilliert, destilliertes Wasser hinzugegeben und die Lösung zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Dichlormethan wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an der angegebenen Menge Kieselgel und dem angegebenen Laufmittel eluiert.

5.1 Darstellung von 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-on (5)

Eingesetztes Alkin: 2.5 g (30 mmol) 3,3-Dimethylbutin (**27**)

Kieselgelmenge: 300 g, Laufmittel: Dichlormethan/Pentan 9:1

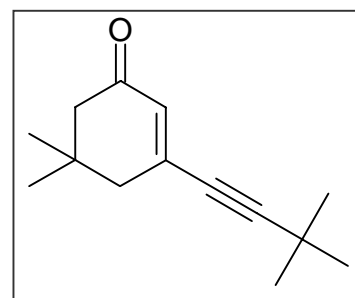
$R_f = 0.46$ (CH₂Cl₂:Pentan 9:1)

Ausbeute: 0.9 g (4.5 mmol), 18 % (Lit.: 34 %) ¹⁶

gelber Feststoff

Smp: 36 °C (Lit.: 37 - 38 °C) ¹⁶

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.12 (t, 1H, H-2, $J_{H-2, H-4} = 1.5$), 2.29 (d, 2H, H-4), 2.23 (s, 2H, H-6), 1.27 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.05 (s, 6H, -CH₃).



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 199.3 (q), 142.4 (q), 130.7 (t), 109.7 (q), 79.2 (q), 51.0 (s), 44.9 (s), 33.6 (q), 30.6 (p), 28.4 (q), 28.1 (p).

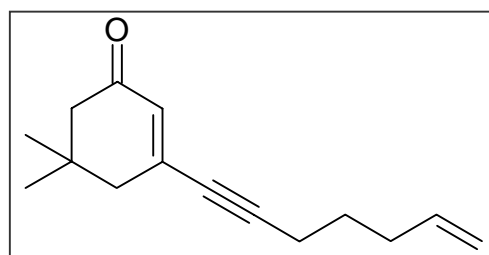
GC / MS (70 eV): m/z = 204 (M^+ , 66%), 189 (M^+-15 , 49 %), 148 (80 %), 105 (100 %).

UV(C_6H_{12}): λ_{max} = 266 nm (ϵ = 24154), λ_{max} = 341 nm (ϵ = 56).

5.2 Darstellung von 5,5-Dimethyl-3-(hept-6-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (6)

Eingesetztes Alkin: 2.82 g (30 mmol)

Hept-1-en-6-in (29)



Kieselgelmenge: 300 g, Laufmittel: Petrolether : Essigester 6:1

R_f = 0.41 (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 1.1 g (4.9 mmol), 19 %

gelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.14 (s, 1H, H-2), 5.80 (ddt, 1H, $J_{\text{H-6'}, \text{H-7E}}$ = 17.0, $J_{\text{H-6'}, \text{H-7Z}}$ = 10.2, $J_{\text{H-6'}, \text{H-5'}}$ = 6.6), 5.06 (dq, 1H, H-1E, $J_{\text{H-7E}, \text{H-7Z}}$ = 1.5, $J_{\text{H-7E}, \text{H-5'}}$ = 2.0), 5.01 (ddt, 1H, H-7'Z, $J_{\text{H-7'Z}, \text{H-5'}}$ = 1.53), 2.41 (t, 2H, H-3', $J_{\text{H-3'}, \text{H-4'}}$ = 7.1), 2.30 (d, 2H, H-4/6, J = 1.5), 2.24 (s, 2H, H-4/6), 2.10 (q, 2H, H-5', $J_{\text{H-5'}, \text{H-4'}}$ = 7.1), 1.67 (qui, 2H, H-4'), 1.05 (s, 6H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 199.2 (q), 142.2 (q), 137.5 (t), 130.9 (t), 115.5 (s), 101.4 (q), 80.9 (q), 51.0 (s), 44.8 (s), 33.7 (q), 32.8 (s), 28.1 (p), 27.5 (s), 19.2 (s).

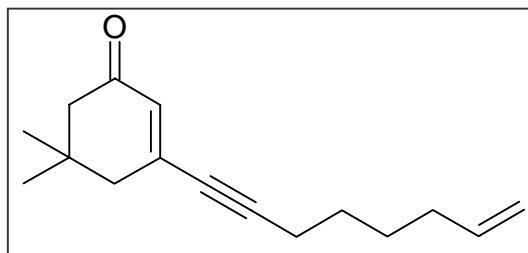
GC / MS (70 eV): m/z = 216 (M^+ , 41 %), 201 (M^+-15 , 15 %), 160 (M^+-56 , 39 %), 132 (60 %), 117 (100 %), 91 (62 %).

UV(C_6H_{12}): λ_{max} = 266 nm (ϵ = 7077), λ_{max} = 341 nm (ϵ = 53).

5.3 Darstellung von 5,5-Dimethyl-3-(oct-7-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (7)

Eingesetztes Alkin: 1.1 g (10.3 mmol)

Oct-1-en-7-in (30)



Kieselgelmenge: 300 g, Laufmittel: Dichlormethan/Pentan 9:1

$R_f = 0.42$ (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 0.1 g (0.5 mmol), 6 %

gelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.14 (br s, 1H, H-2), 5.81 (ddt, 1H, H-7' $J_{\text{H-7}', \text{H-8'E}} = 17.3$, $J_{\text{H-7}', \text{H-8'Z}} = 10.2$, $J_{\text{H-7}', \text{H-6'}} = 6.6$), 5.02 (dq, 1H, H-8'E, $J_{\text{H-8'E}, \text{H-8'Z}} = 1.5$, $J_{\text{H-8'E}, \text{H-6'}} = 1.5$), 4.97 (ddt, 1H, H-8'Z, $J_{\text{H-8'Z}, \text{H-6'}} = 1.02$), 2.41 (t, 2H, H-3', $J_{\text{H-3'}, \text{H-4'}} = 6.6$), 2.30 (d, 2H, H-2, $J_{\text{H-2}, \text{H-4}} = 1.5$), 2.24 (s, 2H, H-6), 2.09 (tq, 2H, H-6', $J_{\text{H-6'}, \text{H-5'}} = 7.1$), 1.57 (m, 4H, H-4, H-5), 1.05 (s, 6H, $-\text{CH}_3$).

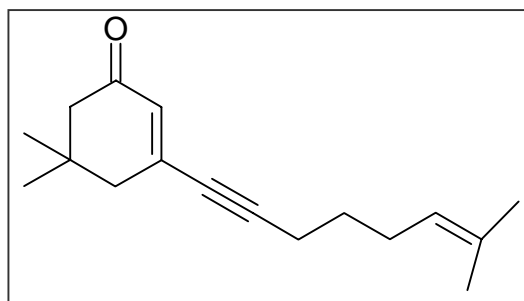
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 199.2 (q), 142.3 (q), 138.4 (t), 130.9 (t), 114.8 (s), 101.7 (q), 80.8 (q), 51.0 (s), 44.8 (s), 33.6 (q), 33.2 (s), 28.1 (p), 28.0 (s), 19.7 (s).

GC / MS (70 eV): $m/z = 230$ (M^+ , 3%), 215 ($\text{M}^+ - 15$, 11 %), 174 ($\text{M}^+ - 56$, 38 %), 131 (100 %), 117 (75 %), 91 (66 %).

UV(C_6H_{12}): $\lambda_{\text{max}} = 266$ nm ($\epsilon = 10113$), $\lambda_{\text{max}} = 343$ nm ($\epsilon = 42$).

5.4 Darstellung von 5,5-Dimethyl-3-(7-methyl-oct-6-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (8)

Eingesetztes Alkin: 2.1 g (20 mmol) 2-Methyloct-2-en-7-in (31)



Kieselgelmenge: 300 g, Laufmittel: Petrolether : Essigester 6:1

$R_f = 0.28$ (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 0.3 g (1.2 mmol), 8 %

gelbes Öl

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.14 (br s, 1H, H-2), 5.10 (m, 1H, H-6'), 2.39 (t, 2H, H-3'; $J_{\text{H-3'}, \text{H-4'}} = 7.1$), 2.30 (d, 2H; H-4, $J_{\text{H-2}, \text{H-4}} = 1.5$), 2.27 (s, 2H, H-6), 2.10 (q, 2H, H-5', $J_{\text{H-5'}, \text{H-6'}} = J_{\text{H-5'}, \text{H-4'}} = 7.1$), 1.70 (br s, 3H, -CH₃), 1.62 (br s, 3H, -CH₃), 1.60 (qui, 2H, H-4'), 1.05 (s, 6H, -CH₃).

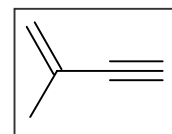
¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 199.3 (q), 142.4 (q), 132.8 (q), 130.8 (t), 123.3 (t), 102.0 (q), 80.8 (q), 51.1 (s), 44.8 (s), 33.7 (q), 28.4 (s), 28.1 (p), 27.1 (s), 25.8 (p), 19.3 (s), 17.7 (p).

GC / MS (70 eV): $m/z = 244$ (M⁺, 2 %), 229 (M⁺-15, 20 %), 201 (15 %), 173 (11 %), 160 (22 %), 145 (61 %), 41 (100 %).

UV(C₆H₁₂): $\lambda_{\text{max}} = 267$ nm ($\epsilon = 14671$), $\lambda_{\text{max}} = 343$ nm ($\epsilon = 64$).

6 Darstellung der mehrfach funktionalisierten Alkene

6.1 Darstellung von 2-Methylbut-1-en-3-in (49)



Eine Lösung bestehend aus 50 g (0.49 mol) Essigsäureanhydrid und 2 g konz. Schwefelsäure wird bei 50 °C zu 2-Methylbut-3-in-2-ol getropft. Das Produkt wird durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Ausbeute: 9.5 g (0.14 mmol), 60 % (Lit.: 72 %) ⁴⁶

farblose Flüssigkeit

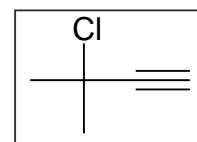
Sdp: 30 - 31 °C (Lit.: 32 - 33 °C) ⁴⁶

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.39 (br s, 1H, H-1), 5.30 (br s, 1H, H-1'), 2.87 (s, 1H, H-4), 1.9 (br s, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 125.9 (q), 123.4 (s), 84.9 (q), 76.1 (t), 23.2 (p).

6.2 Darstellung von 3-Methylbuta-1,2-dien (51)

6.2.1 3-Chlor-3-methylbut-1-in (53)



55.2 g (64 ml; 0.66 mol) 2-Methyl-3-butin-2-ol und 200 ml konz. Salzsäure werden in einem Scheidetrichter für 10 Minuten bei Raumtemperatur geschüttelt. Die organische Phase wird über Nacht bei 0 °C über Kaliumcarbonat getrocknet. Die leicht gelbe Flüssigkeit wird von frischem Kaliumcarbonat destilliert.

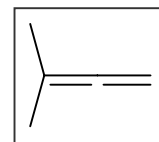
Ausbeute: 16.4 g (0.16 mmol), 25 % (Lit.: 28 %) ⁴⁷

farblose Flüssigkeit

Sdp: 34 °C (Lit.: 35 - 36 °C) ⁴⁷

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.63 (s, 1H, Alkinyl-), 1.89 (s, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 86.6 (q), 71.9 (t), 57.0 (q), 34.6 (p).

6.2.2 3-Methylbuta-1,2-dien (51)

Zu einer Suspension aus 1.5 g (0.04 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 350 ml abs. Tetrahydrofuran werden 16.4 g (0.16 mol) 3-Chlor-3-methylbut-1-in so zugetropft, daß das Lösungsmittel siedet. Anschließend wird für 1.5 Stunden zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Hydrid wird mit dest. Wasser zerstört. Es wird genug Salzsäure zugegeben, daß der pH-Wert der organischen Phase 3 ist. Das Produkt und Teile des Tetrahydrofurans werden aus der Reaktionslösung abdestilliert, über Kaliumcarbonat getrocknet und fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 4.7 g (0.07 mol), 43 % (Lit.: 49 - 54 %) ⁴⁷

farblose Flüssigkeit

Sdp: 40 °C (Lit.: 40.5 - 41 °C) ⁴⁷

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.52 (sep, 2H, H-1, J_{H-1, -Me} = 3.1), 1.69 (t, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 206.7 (q); 94.1 (q); 72.6 (s); 20.2 (p).

7 Oxigenierung der 2-Alkinylcyclohex-2-ene

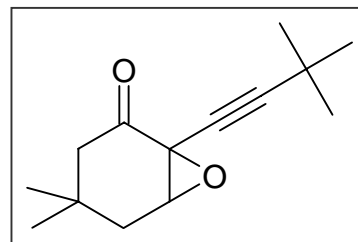
7.1 Darstellung der Epoxyketone

Reaktionsvorschrift (AAV 5)

Zu einer Lösung von 0.01 mol 2-Alkinylcyclohex-2-enon und 1.43 ml (0.015 mol) 30 %igem Wasserstoffperoxid in 20 ml Methanol werden bei 15 °C 0.5 ml (0.0025 mol) 5 N Natronlauge innerhalb von 10 Minuten tropfenweise zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionslösung für 40 Minuten bei 20 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung in 30 ml dest. Wasser gegossen und zweimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

7.2 4,4-Dimethyl-1-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-7-oxa-bicyclo[4.1.0]heptan-2-on (56a)

Eingesetztes Cyclohexenon: 560 mg (2.7 mmol) 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-on (**1a**)



Ausbeute: 447 mg (2.0 mol), 74 %

Öl

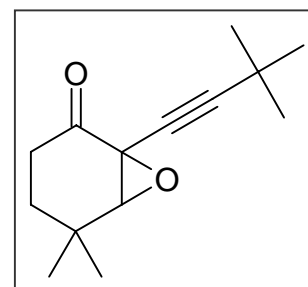
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.41 (d, J = 4.6), 2.43 (d, J = 13.2), 1.69 (dd, J = 2.5, 13.2), 1.53 (d, J = 15.3), 1.26 (ddd, J = 2.5, 4.6, 15.3), 1.21 (s, 9H), 0.62 (s, 3H), 0.57 (s, 3H).

¹³C-NMR (100.63 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 201.0 (q), 96.3 (q), 72.6 (q), 64.9 (t), 54.2 (q), 48.3 (s), 37.3 (s), 36.0 (q), 30.8 (p), 30.5 (p), 27.9 (p), 27.7 (q).

GC / MS (70 eV): m/z = 220 (M⁺, 14 %), 83 (100 %).

7.3 5,5-Dimethyl-1-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-7-oxa-bicyclo[4.1.0]heptan-2-on (56b)

Eingesetztes Cyclohexenon: 48.8 mg (0.24 mmol) 4,4-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-on (**1b**)



Ausbeute: 6.9 mg (0.03 mmol), 16 %

Öl

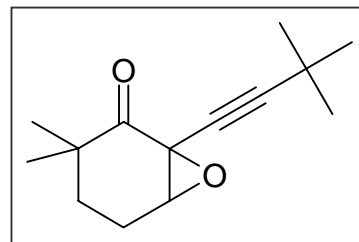
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.30 (s), 2.42 (ddd, J = 3.5, 6.0, 18.5), 2.19 (ddd, J = 7.0, 11.5, 18.5), 1.79 (ddd, J = 6.0, 11.5, 13.5), 1.33 (ddd, J = 3.5, 7.0, 13.5), 1.22 (s, 9H), 1.17 (s, 3H), 1.09 (s, 3 H).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 200.8 (q), 96.1 (q), 72.3 (t), 71.9 (q), 54.9 (q), 33.2 (s), 31.0 (q), 30.6 (p), 27.5 (q), 23.2 (p).

GC / MS (70 eV): m/z = 220 (2, M⁺), 69 (100 %).

7.4 3,3-Dimethyl-1-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)- 7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on (56c)

Eingesetztes Cyclohexenon: 93 mg (0.46 mmol) 6,6-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)cyclohex-2-en-1-on (**1c**)



Ausbeute: 83 mg (0.38 mmol), 82 %

Smp: 29 °C

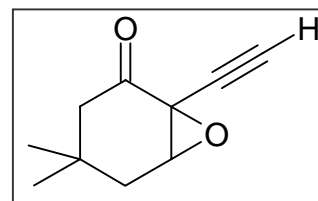
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.62 (d, J = 2.5), 2.12 (dddd, J = 2.5, 2.5, 5.1, 15.5), 2.03 (ddd, J = 4.1, 13.4, 15.5), 1.76 (ddd, J = 5.1, 13.1, 13.4), 1.28 (ddd, J = 2.5, 4.1, 13.1), 1.18 (s, 9H), 1.07 (s, 3H), 1.01 (s, 3H).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 204.1 (q), 95.4 (q), 72.4 (q), 62.7 (t), 52.2 (q), 41.8 (q), 30.6 (p), 29.7 (s), 27.4 (q), 25.3 (p), 24.7 (p), 20.3 (s).

GC / MS (70 eV): m/z = 220 (M⁺, 3 %), 121 (100 %).

7.5 4,4-Dimethyl-1-ethinyl-7-oxabicyclo[4.1.0]-heptan-2-on (57a)

Eingesetztes Cyclohexenon: 500 mg (2.3 mmol) 5,5-Dimethyl-2-(2-trimethylsilylethinyl)cyclohex-2-en-1-on (**2a**)



Ausbeute: 281 mg (11.7 mmol), 75 %

Smp: 73 °C

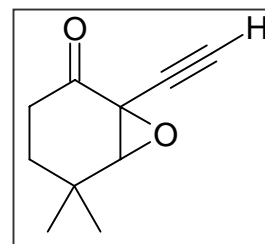
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.30 (d, J = 4.6), 2.33 (d, J = 13.7), 2.08 (s), 1.62 (dd, J = 2.5, 13.7), 1.40 (d, J = 15.3), 1.12 (ddd, J = 2.5, 4.6, 15.3), 0.53 (s, 3H), 0.47 (s, 3H)

¹³C-NMR (100.63 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 200.2 (q), 77.7 (q), 75.6 (t), 64.6 (t), 53.6 (q), 48.0 (s), 36.9 (d), 36.9 (s), 36.0 (q), 30.3 (p); 27.6 (p).

GC / MS (70 eV): m/z = 164 (M⁺, 6 %), 83 (100 %).

7.6 5,5-Dimethyl-1-ethinyl-7-oxabicyclo[4.1.0]-heptan-2-on (57b)

Eingesetztes Cyclohexenon: 100 mg (0.45 mmol) 4,4-Dimethyl-2-(2-trimethylsilylethinyl)cyclohex-2-en-1-on (**2b**)



Ausbeute: 54 mg (0.33 mmol), 73 %

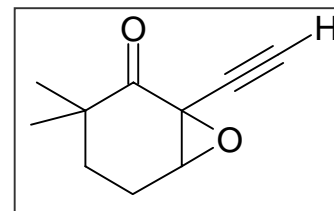
Smp: 58 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.40 (s), 2.51 (s), 2.46 (ddd, J = 3.6, 6.1, 18.6); 2.24 (ddd, J = 7.1, 11.7, 18.6); 1.82 (ddd, J = 6.1, 11.7, 13.5); 1.36 (ddd, J = 3.6, 7.1, 13.5); 1.19 (s, 3H).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 200.2 (q); 77.7 (q); 75.6 (t); 64.6 (t); 53.6 (q); 48.0 (s); 36.9 (s); 36.0(q); 30.3 (p); 27.6 (p).

GC / MS (70 eV): m/z = 164 (M⁺, 0.5 %), 69 (100 %).

7.7 6,6-Dimethyl-1-ethinyl-7-oxabicyclo[4.1.0]-heptan-2-on (57c)



Eingesetztes Cyclohexanon: 50 mg (0.23 mmol) 6,6-Dimethyl-2-(2-trimethylsilylethynyl)cyclohex-2-en-1-on (**2c**)

Ausbeute: 16 mg (0.10 mol), 42 %

Farbloses Öl

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.75 (dd, J = 1.0, 2.5), 2.47 (s), 2.19 (dddd, J = 2.5, 2.5, 5.0, 14.8), 2.08 (dddd, J = 1.0, 4.3, 14.1, 14.8), 1.81 (ddd, J = 5.0, 13.7, 14.1), 1.33 (ddd, J = 2.5, 4.3, 13.7), 1.13 (s, 3H), 1.05 (s, 3H).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 203.6 (q), 77.6 (q), 74.6 (t), 62.5 (t), 51.7 (q), 41.9 (q), 29.4 (s), 25.3 (p), 24.8 (p), 20.3 (s).

GC / MS (70 eV): m/z = 164 (M⁺, 0.5 %), 56 (100 %).

7.8 Darstellung der Cyclopentenole

Reaktionsvorschrift (AAV 6)

Zu einer Lösung aus 0.004 mol Alkinyloxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on und 1.43 ml (0.015 mol) Wasserstoffperoxid-Lösung in 10 ml Methanol werden bei 15 °C innerhalb von 5 Minuten tropfenweise 1 ml (0.003 mol) einer 3 N Natronlauge zugegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung 30 Minuten bei 15 – 20 °C gerührt, in 20 ml dest. Wasser gegossen und zweimal mit 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt.

7.9 4,4-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclopent-2-en-1-ol (58a)

Eingesetztes Alkinyloxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on: 40 mg (0.18 mmol)

4,4-Dimethyl-1-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-7-oxabicyclo[4.1.0]-heptan-2-on (56a)

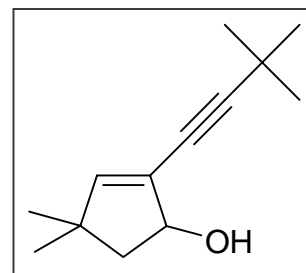
Ausbeute: 22 mg (0.11 mmol), 63 %

Farblose Flüssigkeit

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.86 (d, J = 1.0), 4.72 (ddd, J = 1.0, 5.1, 7.1), 2.10 (dd, J = 7.1, 13.2), 1.58 (dd, J = 5.1, 13.2), 1.24 (s, 9H), 1.13 (s, 3H), 1.03 (s, 3H).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 148.0 (t), 125.1 (q), 101.6 (q), 78.7 (t), 73.8 (q), 48.2 (s), 43.9 (q), 31.1 (p), 29.6 (p), 28.6 (s), 28.1 (p).

GC / MS (70 eV): m/z = 192 (M⁺, 32 %), 159 (100 %).



7.10 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclopent-2-en-1-ol (58b)

Eingesetztes Alkinyloxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on:

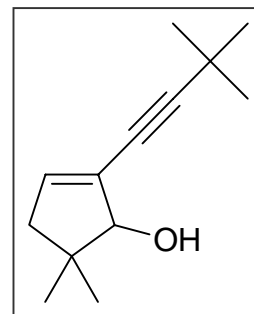
6.9 mg (0.031 mmol) 5,5-Dimethyl-1-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-7-oxabicyclo[4.1.0]-heptan-2-on (56b)

Ausbeute: 2.9 mg (0.015 mmol), 51 %

Farblose Flüssigkeit

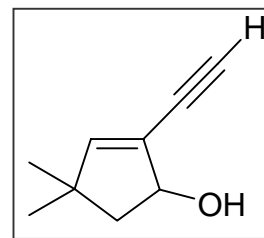
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.75 (t, J = 4.5), 4.80 (s), 2.30 (d, J = 4.5, 2H), 1.25 (s, 9H), 1.23 (s, 3H), 1.13 (s, 3H).

GC / MS (70 eV): m/z = 192 (M⁺, 82 %), 177 (100 %).



7.11 4,4-Dimethyl-2-ethynylcyclopent-2-en-1-ol (59a)

Eingesetztes Alkinyloxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on:

40 mg (0.24 mmol) 4,4-Dimethyl-1-ethynyl-7-oxabicyclo[4.1.0]-heptan-2-on (**57a**)

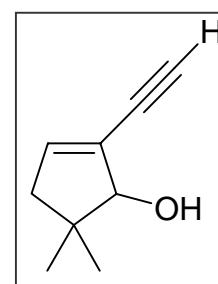
Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen entstehen **59a** und **60a** im Verhältnis 4:1. **59a** konnte säulenchromatographisch an 20 g Kieselgel mit dem Laufmittel Petrolether : Essigester 2:1 abgetrennt werden.

Ausbeute: 19 mg (0.14 mmol), 58 %

Farblose Flüssigkeit

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.07 (s), 4.81 (dd, J = 5.1, 7.1), 3.00 (s), 2.14 (dd, J = 7.1, 13.2), 1.61 (dd, J = 5.1, 13.2), 1.15 (s, 3H), 1.05 (s, 3H).**GC / MS** (70 eV): m/z = 136 (M⁺, 15 %), 77 (100 %).**7.12 5,5-Dimethyl-2-ethynylcyclopent-2-en-1-ol (59b)**

Eingesetztes Alkinyloxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on:

20 mg (0.12 mmol) 5,5-Dimethyl-1-ethynyl-7-oxabicyclo[4.1.0]-heptan-2-on (**57b**)

Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen entstehen **59b** und **60b** im Verhältnis 2:1. **59b** konnte säulenchromatographisch abgetrennt werden.

Ausbeute: 5 mg (0.04 mmol), 32 %

Farblose Flüssigkeit

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.87 (t, J = 4.5), 4.85 (s), 2.98 (s), 2.35 (d, J = 4.5, 2H), 1.28 (s, 3H), 1.18 (s, 3H).

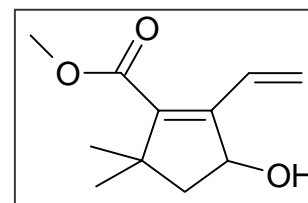
GC / MS (70 eV): $m/z = 136$ (M^+ , 22 %), 121 (100 %).

7.13 Darstellung der Cyclopent-1-encarboxylate

Reaktionsvorschrift (AAV 7)

Zu einer Lösung von 0.004 mol Alkinyloxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on in 10 ml Methanol werden bei 15 °C 2 ml (0.012 mol) 6 N Natronlauge zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird sie in 20 ml dest. Wasser gegossen und zweimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Ether-Extrakte werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt.

7.14 Methyl-5,5-dimethyl-2-ethenyl-3-hydroxycyclopent-1-en-1-carboxylat (60a)



Eingesetztes Alkinyloxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on:

40 mg (0.24 mmol) 4,4-Dimethyl-1-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on (**57a**)

Ausbeute: 13 mg (0.07 mmol), 28 %

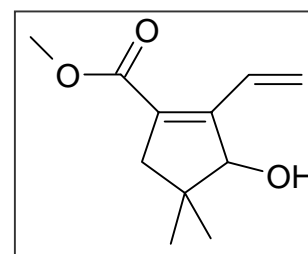
Farblose Flüssigkeit

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.06 (dd, $J = 11.2, 17.8$), 5.71 (dd, $J = 1.5, 17.8$), 5.44 (dd, $J = 1.5, 11.2$), 5.03 (dd, $J = 3.1, 7.1$), 3.76 (s, 3H), 2.08 (dd, $J = 3.1, 13.5$), 1.72 (dd, $J = 7.1, 13.5$), 1.34 (s, 3H), 1.18 (s, 3H).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.4 (q), 148.0 (q), 140.6 (q), 130.4 (t), 121.0 (s), 74.6 (t), 51.2 (p), 49.3 (s), 45.7 (q), 29.0 (p), 27.9 (p).

GC / MS (70 eV): $m/z = 196$ (M^+ , 15 %), 93 (100 %).

7.15 Methyl-4,4-dimethyl-2-ethenyl-3-hydroxycyclopent-1-en-1-carboxylat (60b)



Eingesetztes Alkinyloxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on:

20 mg (0.12 mmol) 5,5-Dimethyl-1-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on
(**57b**)

Ausbeute: 8 mg (0.04 mmol), 33 %

Öl

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.35 (dd, J = 11.5, 17.5), 5.75 (dd, J = 1.5, 17.5), 5.45 (dd, J = 1.5, 11.5), 4.43 (s), 3.75 (s, 3H), 2.61, 2.39 (AB, J = 17.4, 2H), 1.11 (s, 3H), 1.02 (s, 3H).

GC / MS (70 eV): m/z = 196 (M⁺, 31 %), 121 (100 %).

8 Photochemische Umsetzung der Alkynyl-2-cyclohexen-1-one mit 2-Methylbut-1-en-3-in (49)

8.1 Bestrahlungen in Benzol

Reaktionsvorschrift (AAV 8)

Etwa 0.125 mmol des Cycloalkanons werden in einem Bestrahlungsröhrchen in 2 ml Benzol gelöst und mit 82.5 mg (1.25 mmol) 2-Methylbut-1-en-3-in versetzt. Das Röhrchen wird mit einem Septum verschlossen und mit Argon gesättigt. Die Lösung wird unter gaschromatographischer Reaktionskontrolle bestrahlt. Danach wird am Rotationsverdampfer eingengt und säulenchromatographisch an der angegebenen Menge Kieselgel und dem angegebenen Laufmittel eluiert.

8.1.1 Bestrahlung von 6,6-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (1c)

Eingesetztes Cyclohexenon: 16 mg (0.08 mmol) 6,6-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)-cyclohex-2-en-1-on (1c)

Bestrahlungsdauer: 3 Tage

Gesamtumsatz nach GC: 38 %, N (nicht isoliert) : P1 (nicht charakterisiert) 1.0 : 2.0

N (nicht isoliert):

GC/MS (70 eV): $m/z = 270$ (M^+ , 6 %), 255 (M^+-15 , 6 %), 227 (30 %), 171 (77 %), 157 (100 %).

8.1.2 Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (1a)

Eingesetztes Cyclohexenon: 40 mg (0.20 mmol) 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)-cyclohex-2-en-1-on (**1a**)

Bestrahlungsdauer: 4 Tage

Gesamtumsatz nach GC: 91 %, Naphthalenon **72** : Cyclobutanaddukt **73** 1.0 : 0.2

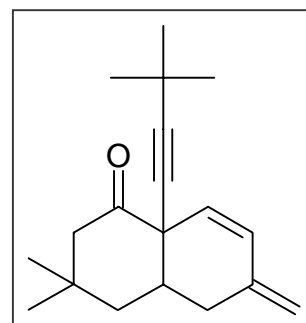
Kieselgelmenge: 20 g, Laufmittel: Petrolether: Essigester 6:1

3,3-Dimethyl-8a-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-6-methylen-3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2H-naphthalen-1-on (72)

$R_f = 0.27$ (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 11 mg (0.04 mmol), 20 %

Farbloses Öl

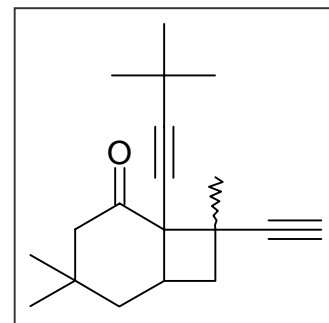


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.21 (d, 1H; H-7, $J_{H-7, H-8} = 9.7$), 5.39 (dd, 1H; H-8, $J_{H-8, H_2C=} = 1.5$), 5.00 (s, 1H; =CH₂), 4.98 (d, 1H, =CH₂), 2.94 (dd, 1H, H-5ax, $J_{H-5ax, H-5\ddot{a}q} = 14.8$, $J_{H-5ax, H-4a} = 4.4$), 2.43 (dddd, 1H; H-4a, $J_{H-4a, H-4ax} = 12.4$, $J_{H-4a, H-4\ddot{a}q} = 4.6$, $J_{H-4a, H-5\ddot{a}q} = 3.6$), 2.32 (d, 1H, H-2ax, $J_{H-2ax, H-2\ddot{a}q} = 13.2$), 2.20 (dd, 1H, H-5\ddot{a}q), 2.12 (dd, 1H, H-2\ddot{a}q, $J_{H-2\ddot{a}q, H-4\ddot{a}q} = 2.5$), 1.55 (dd, 1H, H-4ax, $J_{H-4ax, H-4\ddot{a}q} = 13.2$), 1.34 (ddd, 1H, H-4\ddot{a}q), 1.21 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 0.98 (s, 3H, -CH₃), 0.94 (s, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 208.0 (q), 139.5 (q), 129.7 (t), 126.5 (t), 114.9 (s), 94.4 (q), 77.7 (q), 50.9 (s), 50.6 (q), 39.6 (s), 39.2 (t), 34.7 (q), 33.3 (s), 31.6 (p), 31.2 (p), 27.5 (q), 26.1 (p).

GC/MS (70 eV): $m/z = 270$ (M⁺, 75 %), 255 (M⁺-15, 71 %), 227 (24 %), 171 (53 %), 157 (100 %).

1-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-8-ethynyl-4,4,8-trimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (73)



$R_f = 0.24$ (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 2 mg (0.01 mmol), 4 %

Farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 2.54 (dddd, 1H, H-6, $J_{\text{H-6, H-5ax}} = 12.2$, $J_{\text{H-6, H-7ax}} = 9.2$, $J_{\text{H-6, H-5äq}} = 8.1$, $J_{\text{H-6, H-7äq}} = 3.0$), 2.44 (d, 1H, H-3ax, $J_{\text{H-3ax, H-3äq}} = 17.8$), 2.33 (dd, 1H, H-3äq, $J_{\text{H-3äq, H-5äq}} = 2.5$), 2.24 (dd, 1H, H-7, $J_{\text{H-7ax, H-7äq}} = 11.7$), 2.00 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Alkinyl}}$), 1.85 (dd, 1H, H-5ax, $J_{\text{H-5ax, H-5äq}} = 13.8$), 1.81 (dd, 1H, H-7äq), 1.63 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.50 (ddd, 1H, H-5äq), 1.18 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.85 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$), 0.78 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 205.4 (q), 95.0 (q), 89.5 (q), 79.2 (q), 73.2 (t), 53.9 (s), 52.0 (q), 41.8 (s), 38.8 (s), 38.4 (t), 32.5 (q), 31.4 (p), 31.2 (p), 27.8 (q), 26.8 (p), 26.0(p).

GC / MS (70 eV): $m/z = 270$ (M^+ , 3.6 %), 255 (M^+-15 , 62 %), 227 (25 %), 213 (45 %), 199 (75 %), 171 (100 %), 158 (75 %), 105 (100 %).

8.1.3 Bestrahlung von 6,6-Dimethyl-2-(trimethylsilylethynyl)cyclohex-2-en-1-on (2c)

Eingesetztes Cyclohexenon: 60 mg (0.27 mmol) 6,6-Dimethyl-2-(trimethylsilylethynyl)-cyclohex-2-en-1-on (2c)

Bestrahlungsdauer: 3 Tage

Gesamtumsatz nach GC: 74 %, N (nicht isoliert): C (nicht isoliert) 1.0 : 1.4

N (nicht isoliert):

GC/MS (70 eV): $m/z = 286$ (M^+ , 6 %), 271 (M^+-15 , 7 %), 243 (5 %), 187 (10 %), 173 (23 %), 73 (100 %).

C (nicht isoliert):

GC/MS (70 eV): $m/z = 286$ (M^+ , 5 %), 271 (M^+-15 , 10 %), 215 (10 %), 187 (10 %), 73 (100 %).

8.1.4 Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(trimethylsilylethynyl)cyclohex-2-en-1-on (**2a**)

Eingesetztes Cyclohexenon: 67 mg (0.30 mmol) 5,5-Dimethyl-2-(trimethylsilylethynyl)-cyclohex-2-en-1-on (**2a**)

Bestrahlungsdauer: 3 Tage

Gesamtumsatz nach GC: 74 %, *Naphthalenon 74* : *Cyclobutanaddukt 75* 1.0 : 0.3

Kieselgelmenge: 20 g, Laufmittel: CH_2Cl_2 :Pentan 9:1

3,3-Dimethyl-6-methylen-8a-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2H-naphthalen-1-on (**74**)

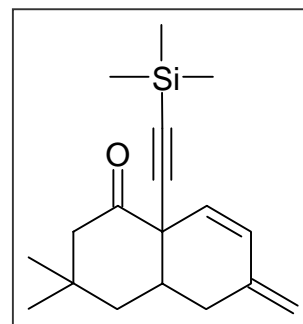
$R_f = 0.60$ (CH_2Cl_2 :Pentan 9:1)

Ausbeute: 1 mg (0.003 mmol), 1 %

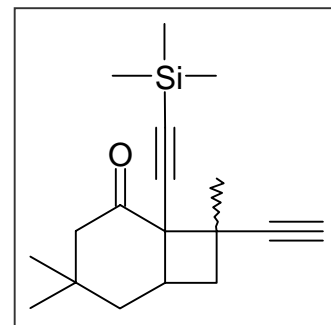
Farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.25 (d, 1H; H-7, $J_{\text{H-7, H-8}} = 9.7$), 5.40 (dd, 1H; H-8, $J_{\text{H-8, H}_2\text{C}=\text{C}} = 1.0$), 5.03 (s, 1H; $=\text{CH}_2$), 5.01 (d, 1H, $=\text{CH}_2$), 2.96 (dd, 1H, H-5ax, $J_{\text{H-5ax, H-5äq}} = 15.0$, $J_{\text{H-5ax, H-4a}} = 4.5$), 2.51 (dddd, 1H; H-4a, $J_{\text{H-4a, H-4ax}} = 12.8$, $J_{\text{H-4a, H-4äq}} = 4.5$, $J_{\text{H-4a, H-5äq}} = 3.5$), 2.32 (d, 1H, H-2ax, $J_{\text{H-2ax, H-2äq}} = 13.2$), 2.21 (dd, 1H, H-5äq), 2.12 (dd, 1H, H-2äq, $J_{\text{H-2äq, H-4äq}} = 2.5$), 1.55 (dd, 1H, H-4ax, $J_{\text{H-4ax, H-4äq}} = 13.2$), 1.34 (ddd, 1H, H-4äq), 0.99 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.95 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.16 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

GC/MS (70 eV): $m/z = 286$ (M^+ , 6 %); 271 (M^+-15 , 4 %), 243 (3 %), 187 (4 %), 173 (32 %), 155 (23 %), 73 (100 %).



8-Ethynyl-4,4,8-trimethyl-1-(2-trimethylsilylethynyl)-bicyclo-[4.2.0]octan-2-on (75)



$R_f = 0.48$ (CH_2Cl_2 :Pentan 9:1)

Ausbeute: 1 mg (0.003 mmol), 1 %

Farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.72 (dddd, 1H, H-6, $J_{\text{H-6, H-5ax}} = 12.2$, $J_{\text{H-6, H-7ax}} = 9.2$, $J_{\text{H-6, H-5äq}} = 8.1$, $J_{\text{H-6, H-7äq}} = 3.0$), 2.42 (dd, 1H, H-7ax, $J_{\text{H-7ax, H-7äq}} = 11.7$), 2.40 (m, 1H, H-3ax), 2.39 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Alkinyl-}}$), 2.33 (dd, 1H, H-3äq, $J_{\text{H-3äq, H-3ax}} = 17.8$, $J_{\text{H-3äq, H-5äq}} = 2.5$), 1.98 (dd, 1H, H-7äq), 1.92 (dd, 1H, H-5ax, $J_{\text{H-5ax, H-5äq}} = 13.7$), 1.85 (ddd, 1H, H-5äq), 1.52 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.04 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$), 0.96 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.16 (s, 9 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

GC/MS (70 eV): $m/z = 271$ ($\text{M}^+ - 15$, 1 %), 215 (2 %), 187 (2 %), 73 (100 %).

8.1.5 Bestrahlung von 4,4-Dimethyl-2-(trimethylsilylethynyl)cyclohex-2-en-1-on (2b)

Eingesetztes Cyclohexenon: 24 mg (0.11 mmol) 4,4-Dimethyl-2-(trimethylsilylethynyl)-cyclohex-2-en-1-on (**2b**)

Bestrahlungsdauer: 3 Tage

Gesamtumsatz nach GC: 9 %, N (nicht isoliert) : C (nicht isoliert) 1.0 : 0.6

N (nicht isoliert):

GC/MS (70 eV): $m/z = 286$ (M^+ , 3 %), 271 ($\text{M}^+ - 15$, 3 %), 232 (15 %), 189 (17 %), 176 (100 %), 161 (50 %), 73 (25 %).

C (nicht isoliert):

GC/MS (70 eV): $m/z = 189$ ($\text{M}^+ - 97$, 1 %), 176 (8 %), 161 (6 %), 73 (100 %).

8.1.6 Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-ethinylcyclohex-2-en-1-on (3a)

Eingesetztes Cyclohexenon: 39 mg (0.26 mmol) 5,5-Dimethyl-2-ethinylcyclohex-2-en-1-on (**3a**)

Bestrahlungsdauer: 3 Tage

Gesamtumsatz nach GC: 85 %, N (nicht isoliert) : C (nicht isoliert) 1.0 : 0.5

N (nicht isoliert):

GC/MS (70 eV): $m/z = 214$ (M^+ , 4 %), 199 (M^+-15 , 2 %), 171 (7 %), 129 (34 %), 115 (100 %).

C (nicht isoliert):

GC/MS (70 eV): $m/z = 199$ (M^+-15 , 4 %), 171 (5 %), 129 (31 %), 115 (67 %), 52 (100 %).

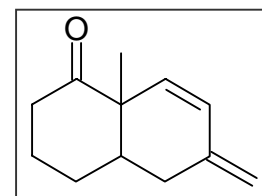
8.1.7 Bestrahlung von 2-Methylcyclohex-2-en-1-on (24)

Eingesetztes Cyclohexenon: 44 mg (0.40 mmol) 2-Methylcyclohex-2-en-1-on (**24**)

Bestrahlungsdauer: 1 Tag

Gesamtumsatz nach GC: 78 %, *Naphthalenon 78* : C (nicht isoliert) 1.0 : 0.7

Kieselgelmenge: 20 g, Laufmittel: CH_2Cl_2 :Pentan 9:1

8a-Methyl-6-methylen-3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2H-naphthalen-1-on (78)

$R_f = 0.55$ (CH_2Cl_2 :Pentan 9:1)

Ausbeute: 3.7 mg (0.02 mmol), 5 %

Farbloses Öl

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 6.01 (d, 1H; H-7, $J_{\text{H-7, H-8}} = 9.7$), 5.30 (d, 1H; H-8), 4.83 (s, 1H; =CH₂), 4.78 (s, 1H, =CH₂), 2.30 (dd, 1H, H-5ax, $J_{\text{H-5ax, H-5äq}} = 15.3$, $J_{\text{H-5ax, H-4a}} = 4.1$), 2.16 (ddd, 1H, H-2ax, $J_{\text{H-2ax, H-2äq}} = 14.0$, $J_{\text{H-2ax, H-3ax}} = 10.2$, $J_{\text{H-2ax, H-3äq}} = 1.5$), 2.08 (dd, 1H, H-2äq, $J_{\text{H-2äq, H-3äq}} = 10.7$), 1.92 (dd, 1H, H-5äq, $J_{\text{H-5äq, H-4a}} = 5.1$), 1.56 (dddd, 1H; H-4a, $J_{\text{H-4a, H-4ax}} = 13.7$, $J_{\text{H-4a, H-4äq}} = 3.6$), 1.48 (m, 1H, H-3ax), 1.36 (m, 1H, H-4ax), 1.31 (m, 1H, H-3äq), 1.29 (m, 1H, H-4äq), 1.20 (s, 3H, -CH₃).

GC / MS (70 eV): $m/z = 176$ (M⁺, 27 %), 161 (M⁺-15, 3 %), 132 (72 %), 119 (47 %), 105 (100 %), 91 (80 %).

C (nicht isoliert):

GC / MS (70 eV): $m/z = 176$ (M⁺, 4 %), 161 (M⁺-15, 7 %), 132 (11 %), 111 (16 %), 91 (33 %), 82 (100 %).

8.1.8 Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (**10a**)

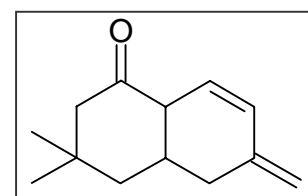
Eingesetztes Cyclohexenon: 20 mg (0.16 mmol) 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (**10a**)

Bestrahlungsdauer: 0.3 Tage

Gesamtumsatz nach GC: 91 %, *Naphthalenon 79* : 5 Produkte (nicht charakterisiert, im Verhältnis 2.9 : 0.2 : 1.6 : 0.5 : 0.5) 1.0 : 5.7

Kieselgelmenge: 20 g, Laufmittel: CH₂Cl₂:Pentan 9:1

3,3-Dimethyl-6-methylen-3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2H-naphthalen-1-on (**79**)



$R_f = 0.11$ (CH₂Cl₂:Pentan 9:1)

Ausbeute: 1 mg (0.005 mmol), 3 %

gelbes Öl

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 6.06 (dd, 1H; H-8, J_{H-8, H-7} = 9.7, J_{H-8, H-8a} = 3.1), 5.22 (d, 1H; H-8), 4.83 (s, 1H; =CH₂), 4.79 (s, 1H, =CH₂), 3.06 (br s, 1H, H-8a), 2.16 (dd, 1H, H-5ax, J_{H-5ax, H-5äq} = 14.2, J_{H-5ax, H-4a} = 4.1), 2.03 (d, 1H, H-2ax, J_{H-2ax, H-2äq} = 13.2), 1.99 (dddd, 1H; H-4a, J_{H-4a, H-4ax} = 12.1, J_{H-4a, H-4äq} = 4.1, J_{H-4a, H-5äq} = 3.1), 1.92 (ddd, 1H, H-2äq, J_{H-2äq, H-4äq} = 2.0, J_{H-2äq, H-4äq} = 2.0), 1.89 (dd, 1H, H-5äq), 1.45 (dd, 1H, H-4ax, J_{H-4ax, H-4äq} = 13.2), 1.00 (s, 3H, -CH₃), 0.91 (s, 3H, -CH₃), 0.85 (ddd, 1H, H-4äq).

GC / MS (70 eV): m/z = 190 (M⁺, 11 %), 175 (9 %), 146 (36 %), 106 (40 %), 91 (100 %).

8.1.9 Bestrahlung von 3-Methylcyclohex-2-en-1-on (76)

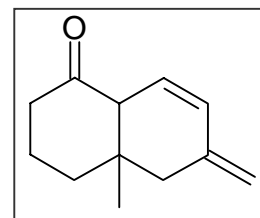
Eingesetztes Cyclohexenon: 30 mg (0.27 mmol) 3-Methylcyclohex-2-en-1-on (76)

Bestrahlungsdauer: 1 Tag

Gesamtumsatz nach GC: 70 %, *Naphthalenon 80* : 3 Produkte (nicht isoliert, im Verhältnis 0.9 : 0.9 : 0.5) 1.0 : 2.3

Kieselgelmenge: 20 g, Laufmittel: CH₂Cl₂:Pentan 9:1

4a-Methyl-6-methylen-3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2H-naphthalen-1-on (80)



R_f = 0.49 (CH₂Cl₂:Pentan 9:1)

Ausbeute: 1.6 mg (0.009 mmol), 3 %

gelbes Öl

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 6.10 (dd, 1H; H-7, J_{H-7, H-8} = 9.7, J_{H-7, H-8a} = 2.0), 5.41 (dd, 1H; H-8, J_{H-8, H-8a} = 3.6), 4.85 (s, 1H; =CH₂), 4.76 (s, 1H, =CH₂), 2.59 (m, 1H, H-8a), 2.05 (m, 1H, H-2ax), 1.95 (m, 1H, H-2äq), 1.93 (d, 1H, H-5ax, J_{H-5ax, H-5äq} = 14.2), 1.71 (d, 1H, H-5äq), 1.44 (m, 1H, H-3ax), 1.40 (m, 1H, H-4ax), 1.35 (m, 1H, H-3äq), 0.91 (m, 1H, H-4äq), 0.75 (s, 3H, -CH₃).

GC / MS (70 eV): m/z = 176 (M⁺, 30 %), 161 (M⁺-15, 10 %), 148 (14 %), 133 (28 %), 119 (26 %), 105 (77 %), 91 (100 %).

3 Produkte (nicht isoliert):

GC / MS (70 eV): $m/z = 176$ (M^+ , 1 %), 161 (M^+-15 , 4 %), 133 (3 %), 111 (36 %), 82 (100 %).

GC / MS (70 eV): $m/z = 176$ (M^+ , 54 %), 161 (M^+-15 , 21 %), 148 (30 %), 133 (56 %), 119 (93 %), 105 (100 %).

GC / MS (70 eV): $m/z = 176$ (M^+ , 1 %), 161 (M^+-15 , 4 %), 133 (3 %), 111 (29 %), 82 (100 %).

8.1.10 Bestrahlung von 3,6,6-Trimethylcyclohex-2-en-1-on (77)

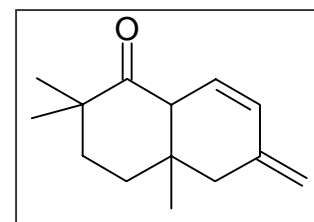
Eingesetztes Cyclohexenon: 30 mg (0.22 mmol) 3,6,6-Trimethylcyclohex-2-en-1-on (77)

Bestrahlungsdauer: 1 Tag

Umsatz: 95 %, *Naphthalenon 81* : 2 Produkte (nicht isoliert, im Verhältnis 0.7 : 1.2) 1.0 : 1.9

Kieselgelmenge: 20 g, Laufmittel: CH_2Cl_2 :Pentan 9:1

2,2,4a-Trimethyl-6-methylen-3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2H-naphthalen-1-on (81)



$R_f = 0.56$ (CH_2Cl_2 :Pentan 9:1)

Ausbeute: 6 mg (0.03 mmol), 13 %

Farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 6.15 (dd, 1H; H-7, $J_{\text{H-7, H-8}} = 10.2$, $J_{\text{H-7, H-8a}} = 2.0$), 5.64 (dd, 1H; H-8, $J_{\text{H-8, H-8a}} = 4.07$), 4.86 (s, 1H; = CH_2), 4.77 (s, 1H, = CH_2), 2.76 (dd, 1H, H-8a,), 2.05 (d, 1H, H-5ax, $J_{\text{H-5ax, H-5äq}} = 14.8$), 1.65 (d, 1H, H-5äq), 1.50 – 1.10 (m, 4H, H-3, H-4), 0.99 (s, 3H, - CH_3), 0.97 (s, 3H, - CH_3), 0.80 (s, 3H, - CH_3).

GC / MS (70 eV): $m/z = 204$ (M^+ , 24 %), 189 (4 %), 176 (7 %), 161 (20 %), 149 (20 %), 133 (72 %), 105 (100 %).

2 Produkte (nicht isoliert):

GC / MS (70 eV): $m/z = 204$ (M^+ , 4 %), 189 (3 %), 176 (1 %), 161 (4 %), 149 (4 %), 138 (15 %), 133 (11 %), 105 (17 %), 82 (100 %).

GC / MS (70 eV): $m/z = 204$ (M^+ , 6 %), 189 (4 %), 175 (15 %), 161 (3 %), 139 (4 %), 111 (76 %), 91 (19 %), 69 (100 %).

8.1.11 Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (5)

Eingesetztes Cyclohexenon: 60 mg (0.29 mmol) 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-cyclohex-2-en-1-on (5)

Bestrahlungsdauer: 7 Tage

Umsatz: 57 %, *Cyclobutanaddukt 70* : P1 (nicht isoliert) : *Alkeninaddukt 71* 1.0 : 0.05 : 0.1

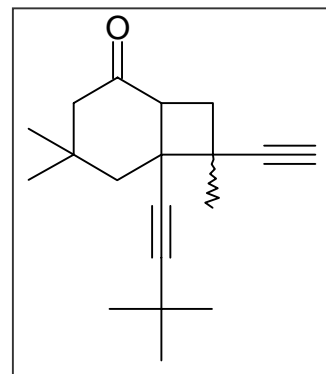
Kieselgelmenge: 20 g, Laufmittel: Petrolether:Essigester 6:1

6-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-8-ethinyl-4,4,7-trimethyl-bicyclo[4.2.0]octan-2-on (70)

$R_f = 0.52$ (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 26 mg (0.10 mmol), 33 %

gelbes Öl



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 3.00 (dd, 1H, H-1, $J_{\text{H-1, H-8ax}} = J_{\text{H-1, H-8äq}} = 10.1$), 2.35 (d, 1H, H-5ax, $J_{\text{H-5ax, H-5äq}} = 14.2$), 2.21 (dd, 1H, H-8ax, $J_{\text{H-8ax, H-äq}} = 11.4$), 2.09 (d, 1H, H-3ax, $J_{\text{H-3ax, H-3äq}} = 14.5$), 2.05 (d, 1H, H-3äq), 1.98 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Ethinyl}}$), 1.93 (d, 1H, H-5äq), 1.80 (dd, 1H, H-8äq), 1.48 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.08 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.07 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$), 0.83 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

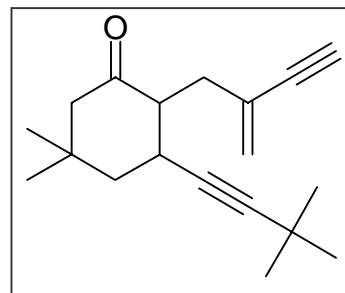
^{13}C -NMR (100.63 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 208.8 (q), 94.0 (q), 87.3 (q), 81.9 (q), 71.9 (t), 51.4 (s), 47.0 (t), 44.7 (s), 43.4 (q), 37.7 (q), 35.6 (s), 35.1 (q), 31.9 (p), 31.0 (p), 27.5 (q), 26.9 (p), 24.8 (p).

GC/MS (70 eV): m/z = 270 (M^+ , 9 %), 255 (M^+-15 , 31 %), 227 (10 %), 214 (17 %), 204 (71 %), 189 (71 %), 171 (22 %), 148 (100 %), 105 (68 %).

P1 (nicht isoliert):

GC/MS (70 eV): m/z = 270 (M^+ , 50 %), 255 (M^+-15 , 88 %), 227 (36 %), 214 (70 %), 199 (70 %), 171 (89 %), 157 (42 %), 41 (100 %).

5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-2-(2-methenylbut-3-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (71)



R_f = 0.56 (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 1.4 mg (0.005 mmol), 2 %

gelbes Öl

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 5.49 (s, 1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 5.46 (s, 1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 3.15 (m, 1H, H-3), 2.85 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Ethynyl}}$), 2.72 (m, 1H, H-2), 2.56 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 2.24 (d, 1H, H-6ax, $J_{\text{H-6ax, H-6äq}} = 12.9$), 2.20 (d, 1H, H-6äq), 1.86 (dd, 1H, H-4ax, $J_{\text{H-4ax, H-4äq}} = 13.9$, $J_{\text{H-4ax, H-3}} = 4.7$), 1.81 (dd, 1H, H-4äq, $J_{\text{H-4äq, H-3}} = 5.1$), 1.17 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.16 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.01 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

GC/MS (70 eV): m/z = 270 (M^+ , 3 %), 255 (M^+-15 , 11%), 237 (11 %), 227 (9 %), 199 (11 %), 171 (34 %), 157 (27 %), 143 (30 %), 131 (100 %).

8.2 Bestrahlungen in Methanol

Reaktionsvorschrift (AAV 9)

Etwa 0.125 mmol des Cycloalkanons werden in einem Bestrahlungsröhrchen in 2 ml Methanol gelöst und mit 0.083 g (1.25 mmol) 2-Methylbut-1-en-3-in versetzt. Das Röhrchen wird mit einem Septum verschlossen und mit Argon gesättigt. Die Lösung wird unter gaschromatographischer Reaktionskontrolle bestrahlt. Danach wird am Rotationsverdampfer eingengt und säulenchromatographisch an der angegebenen Menge Kieselgel und dem angegebenen Laufmittel eluiert.

8.2.1 Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (1a)

Eingesetztes Cyclohexenon: 65 mg (0.32 mmol) 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-cyclohex-2-en-1-on (**1a**)

Bestrahlungsdauer: 3 Tage

Gesamtumsatz nach GC: 94 %,

Naphthalenon 72 : *Cyclobutanaddukt 73* : *Allylether 82* : *Allylether 83* 1.0 : 1.3 : 1.9 : 2.3

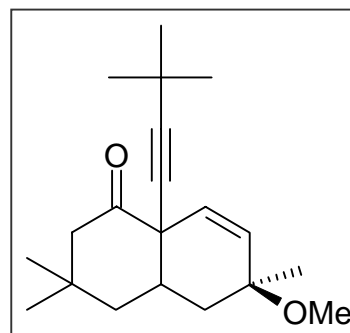
Kieselgelmenge: 20 g, Laufmittel: Petrolether:Essigester 6:1, nach Allylether **82** auf Essigester wechseln.

8a-(Dimethylbut-3-ynyl)-6-methoxy-3,3,6-trimethyl-3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2H-naphthalen-1-on (**82**)

$R_f = 0.20$ (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 6 mg (0.02 mmol), 6 %

Farbloses Öl



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 5.97 (d, 1H, H-8, $J_{H-8, H-7} = 10.2$), 5.61 (d, 1H, H-7), 3.05 (s, 3H, -OCH₃), 3.01 (d, 1H, H-2ax, $J_{H-2ax, H-2\ddot{a}q} = 12.7$), 2.90 (dddd, 1H, H-4a, $J_{H-4a, H-5\ddot{a}q} = 11.2$, $J_{H-4a, H-4ax} = 5.5$, $J_{H-4a, H-4\ddot{a}q} = 5.0$, $J_{H-4a, H-5ax} = 3.1$), 2.15 (dd, 1H, H-4ax, $J_{H-4ax, H-4\ddot{a}q} = 13.2$), 2.01 (dd, 1H, H-2\ddot{a}q, $J_{H-2\ddot{a}q, H-4\ddot{a}q} = 1.5$), 1.96 (dd, 1H, H-5ax, $J_{H-5ax, H-5\ddot{a}q} = 13.7$), 1.53

(dd, 1H, H-5äq), 1.32 (ddd, 1H, H-4äq), 1.11 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.10 (s, 3H, -CH₃), 0.85 (s, 3H, -CH₃), 0.83 (s, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 207.2(q), 131.9 (t), 131.3 (t), 93.5 (q), 80.4 (q), 71.6 (q), 50.7 (s), 50.0 (p), 41.0 (s), 40.4 (t), 38.7 (s), 37.1 (q), 32.3 (p), 31.0 (p), 29.2 (p), 27.7 (q), 25.9 (p).

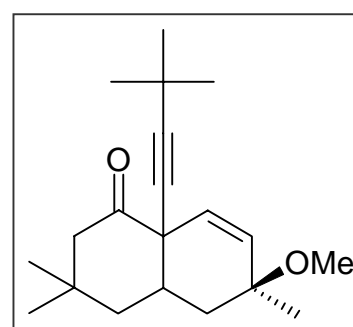
GC / MS (70 eV): m/z = 302 (M⁺, 1 %), 287 (M⁺-15, 3 %), 255 (M⁺-15-32, 9 %), 227 (1 %), 98 (100 %).

8a-(Dimethylbut-3-ynyl)-6-methoxy-3,3,6-trimethyl-3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2H-naphthalen-1-on (83)

R_f = 0.15 (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 4 mg (0.01 mmol), 4 %

Farbloses Öl



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 5.75 (d, 1H, H-8, J = 10.2), 5.64 (d, 1H, H-7), 3.05 (s, 3H, -OCH₃), 2.70 (d, 1H, H-2ax, J_{H-2ax, H-2äq} = 12.7), 2.45 (dddd, 1H, H-4a, J_{H4a, H-5ax} = 9.2, J_{H-4a, H-4äq} = 7.5, J_{H-4a, H-4ax} = 5.0, J_{H-4a, H-5äq} = 3.6), 2.05 (d, 1H, H-2äq), 2.02 (dd, 1H, H-5ax, J_{H-5ax, H-5äq} = 13.7), 1.85 (dd, 1H, H-4ax, J_{H-4ax, H-4äq} = 14.2), 1.72 (dd, 1H, H-5äq), 1.66 (dd, 1H, H-4äq), 1.16 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.16 (s, 3H, -CH₃), 0.83 (s, 3H, -CH₃), 0.82 (s, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 206.6(q), 132.9 (t), 128.9 (t), 93.3 (q), 80.6 (q), 72.7 (q), 50.9 (s), 50.4 (q), 49.3 (p), 41.3 (t), 40.6 (s), 36.1 (q), 36.0 (s), 31.4 (p), 30.2 (p), 30.1 (p), 27.7 (q), 26.0 (p).

GC / MS (70 eV): m/z = 255 (M⁺-15-32, 2 %), 171 (2 %), 58 (100 %).

8.2.2 Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(2-trimethylsilylethynyl)cyclohex-2-en-1-on (2a)

Eingesetztes Cyclohexenon: 59 mg (0.27 mmol) 5,5-Dimethyl-2-(2-trimethylsilylethynyl)-cyclohex-2-en-1-on (2a)

Bestrahlungsdauer: 3 Tage

Gesamtumsatz nach GC: 95 %,

Naphthalenon 74 : *Cyclobutanaddukt 75* : *Allylether 84* : *Allylether 85* 1.0 : 1.1 : 1.4 : 1.6

Kieselgelmenge: 20 g, Laufmittel: CH₂Cl₂:Pentan 9:1

6-Methoxy-3,3,6-trimethyl-8a-(2-(trimethylsilyl)-ethynyl)-3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2H-naphthalen-1-on (84)

$R_f = 0.37$ (CH₂Cl₂:Pentan 9:1)

Ausbeute: 11 mg (0.03 mmol), 13 %

Farbloses Öl

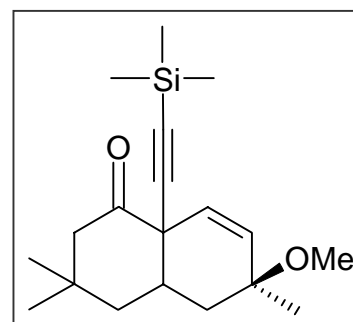
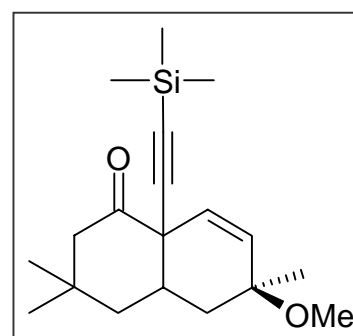
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 5.94 (d, 1H, H-8, $J_{H-8, H-7} = 10.1$), 5.60 (d, 1H, H-7), 3.05 (s, 3H, -OCH₃), 3.01 (d, 1H, H-2ax, $J_{H-2ax, H-2äq} = 12.6$), 2.94 (dddd, 1H, H-a, $J_{H-4a, H-5äq} = 11.0$, $J_{H-4a, H-4ax} = 5.7$, $J_{H-4a, H-4äq} = 5.0$, $J_{H-4a, H-5ax} = 3.2$), 2.15 (dd, 1H, H-2äq, $J_{H-2äq, H-4äq} = 1.5$), 2.09 (dd, 1H, H-4ax, $J_{H-4ax, H-4äq} = 13.9$), 1.99 (dd, 2H, H-5ax, $J_{H-5ax, H-5äq} = 13.9$), 1.49 (dd, 1H, H-5äq), 1.32 (dd, 1H, H-4äq), 1.08 (s, 3H, -CH₃), 0.81 (s, 3H, -CH₃), 0.79 (s, 3H, -CH₃), 0.12 (s, 9H, -Si(CH₃)₃).

GC / MS (70 eV): $m/z = 303$ (M⁺-15, 3 %), 271 (M⁺-15-32, 1 %), 189 (8 %), 173 (9 %), 157 (9 %), 98 (70 %), 73 (100 %).

6-Methoxy-3,3,6-trimethyl-8a-(2-(trimethylsilyl)-ethynyl)-3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2H-naphthalen-1-on (85)

$R_f = 0.29$ (CH₂Cl₂:Pentan 9:1)

Ausbeute: 8 mg (0.03 mmol), 11 %



gelbes Öl

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 5.70 (d, 1H, H-8, J_{H-8, H-7} = 10.2), 5.64 (d, 1H, H-7), 3.01 (s, 3H, -OCH₃), 2.61 (d, 1H, H-2ax, J_{H-2ax, H-2äq} = 12.7), 2.49 (dddd, 1H, H-4a, J_{H-4a, H-5ax} = 8.1, J_{H-4a, H-5äq} = 8.0, J_{H-4a, H-4ax} = 5.1, J_{H-4a, H-5äq} = 3.6), 2.05 (d, 1H, H-2äq), 1.97 (dd, 1H, H-5ax, J_{H-5ax, H-5äq} = 13.7), 1.85 (dd, 1H, H-4ax, J_{H-4ax, H-4äq} = 14.2), 1.78 (dd, 1H, H-5äq), 1.72 (dd, 1H, H-4äq), 1.12 (s, 3H, -CH₃), 0.79 (s, 3H, -CH₃), 0.78 (s, 3H, -CH₃), 0.16 (s, 9H, -Si(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 205.7(q), 133.5 (t), 128.3 (t), 107.2 (q), 89.0 (q), 72.2 (q), 51.6 (q), 50.9 (s), 49.2 (p), 40.6 (t), 40.3 (s), 35.8 (s), 30.3 (p), 29.4 (p), 25.8 (p).

GC / MS (70 eV): m/z = 318 (M⁺, 0.5 %), 303 (M⁺-15, 3 %), 271 (10 %), 189 (6 %), 73 (100 %).

8.2.3 Bestrahlung von 2-Methylcyclohex-2-en-1-on (24)

Eingesetztes Cyclohexenon: 37 mg (0.34 mmol) 2-Methylcyclohex-2-en-1-on (24)

Bestrahlungsdauer: 1 Tag

Gesamtumsatz nach GC: vollständig,

N (nicht charakterisiert) : C (nicht charakterisiert) : E (nicht isoliert) 0.2 : 1.0 : 1.1

E (nicht isoliert):

GC / MS (70 eV): m/z = 208 (M⁺, 3 %), 193 (M⁺-15, 6 %), 176 (7 %), 161 (9 %), 133 (36 %), 119 (34 %), 107 (100 %), 91 (56 %).

9 Photochemische Umsetzung der Alkynyl-2-cyclohexen-1-one mit 2-Methyl-1,2-butadien (51)

9.1 Bestrahlungen in Benzol

Reaktionsvorschrift (AAV 10)

Etwa 0.125 mmol des Cyclohexenons werden in einem Bestrahlungsröhrchen in 2 ml Benzol gelöst und mit 0.12 ml (0.085 g, 1.25 mmol) 3-Methylbuta-1,2-dien versetzt. Das Röhrchen wird mit einem Septum verschlossen und mit Argon gesättigt. Die Lösung wird unter gaschromatographischer Reaktionskontrolle bestrahlt. Danach wird am Rotationsverdampfer eingengt und säulenchromatographisch an der angegebenen Menge Kieselgel mit dem angegebenen Laufmittel eluiert.

9.1.1 Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (5)

Eingesetztes Cyclohexenon: 44 mg (0.215 mmol) 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbutynyl)-cyclohex-2-en-1-on (5)

Bestrahlungsdauer: 3 Tage

Gesamtumsatz nach GC: 68 %,

Cyclobutanaddukt 92 : P1 (nicht charakterisiert) : *Cyclobutanaddukt 93* 1.0 : 0.1 : 0.4

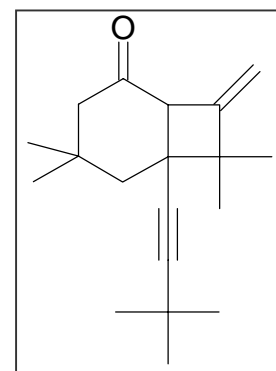
Kieselgelmenge: 20 g, Laufmittel: Petrolether : Essigester 6:1

6-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-8-methylen-4,4,7,7-tetramethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (92)

$R_f = 0.57$ (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 9 mg (0.03 mmol), 15 %

gelbes Öl



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.80 (dd, 1H, $\text{C}=\text{CH}_2$, $J^2 = 3.06$, $J_{\text{C}=\text{CH}_2, \text{H}-1} = 1.0$), 4.71 (dd, 1H, $\text{C}=\text{CH}_2$, $J_{\text{C}=\text{CH}_2, \text{H}-1} = 1.0$), 3.65 (br s, 1H, H-1), 2.19 (d, 1H, H-3ax, $J_{\text{H}-3\text{ax}, \text{H}-3\text{äq}} = 15.3$), 2.07 (d, 1H, H-3äq), 1.86 (d, 1H, H-5ax, $J_{\text{H}-5\text{ax}, \text{H}-5\text{äq}} = 13.7$), 1.67 (d, 1H, H-5äq), 1.31

(s, 3H, -C-7-(CH₃)₂), 1.17 (s, 9H, -C-(CH₃)₃), 1.10 (s, 3H, -C-7-(CH₃)₂), 1.07 (s, 3H, -C-5-(CH₃)₂), 1.03 (s, 3H, C-5-(CH₃)₂).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 209.0 (q), 154.0 (q), 103.5 (s), 92.8 (q), 81.5 (q), 57.7 (t), 51.7 (s), 50.4 (q), 42.3 (s), 40.6 (q), 31.8 (p), 31.1 (p), 27.4 (q), 26.7 (p), 26.5 (p), 20.2 (p).

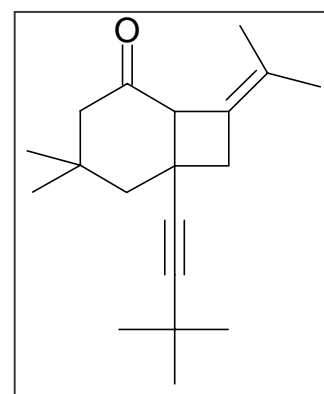
GC/MS (70 eV): m/z = 272 (M⁺, 17 %), 257 (M⁺-15, 63 %), 216 (M⁺-56, 57 %), 201 ((M⁺-15)-56, 100 %), 173 (44 %), 145 (23 %).

4,4-Dimethyl-6-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-8-isopropyliden-bicyclo[4.2.0]octan-2-on (93)

R_f = 0.61 (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 5 mg (0.02 mmol), 9 %

gelbes Öl



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.62 (br s, 1H, H-1), 2.81 (d, 1H, H-7_{ax}, J_{H-ax, H-7äq} = 14.24), 2.54 (d, 1H, H-7_{äq}), 2.23 (d, 1H, H-3_{ax}, J_{H-3ax, H-3äq} = 14.2), 2.08 (ddd, 1H, H-3_{äq}, J_{H-3äq, H-1} = 2.5, J_{H-3äq, H-5äq} = 1.5), 2.03 (dd, 1H, H-5_{äq}, J_{H-5äq, H-5ax} = 13.7), 1.76 (d, 1H, H-5_{ax}), 1.50 (m, 3H, C=C(CH₃)₂), 1.49 (m, 3H, C=C(CH₃)₂), 1.15 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.02 (s, 3H, -CH₃), 0.99 (s, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 210.6 (q), 128.0 (q), 124.0 (q), 90.6 (q), 85.0 (q), 59.7 (t), 52.9 (s), 48.8 (s), 45.6 (s), 35.9 (q), 32.7 (q), 31.5 (p), 31.1 (p), 27.6 (q), 25.8 (p), 19.4 (p), 18.0).

GC/MS (70 eV): m/z = 272 (M⁺, 67 %), 257 (M⁺-15, 74 %), 215 (100 %), 201 ((M⁺-15)-56, 97 %), 173 (70 %), 148 (67 %).

9.1.2 Bestrahlung von 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (10a)

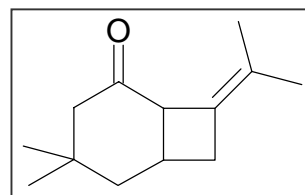
Eingesetztes Cyclohexenon: 25 mg (0.198 mmol) 5,5-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (10a)

Bestrahlungsdauer: 1 Tag

Gesamtumsatz nach GC: vollständig, P1 (nicht isoliert) : *Cyclobutanaddukt* 95 0.6 : 1.0

Kieselgelmenge: 20 g, Laufmittel: Dichlormethan:Pentan 9:1

6-Isopropyliden-4,4-dimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (95)



$R_f = 0.52$ (CH_2Cl_2 : Pentan 9:1)

Ausbeute: 1 mg (0.005 mmol), 3 %

gelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.55 (br d, 1H, H-1, $J_{\text{H-1}, \text{H-6}} = 5.7$), 2.78 (ddq, 1H, H-7, $J_{\text{H-7}, \text{H-7}'} = 14.5$, $J_{\text{H-7}, \text{H-6}} = 8.2$, $J_{\text{H-7}, =\text{C}(\text{CH}_3)_2} = 1.9$), 2.64 (m, 1H, H-6), 2.23 (d, 1H, H-3ax, $J_{\text{H-3ax}, \text{H-3äq}} = 15.1$), 2.16 (d, 1H, H-7'), 2.08 (ddd, 1H, H-3äq, $J_{\text{H-3äq}, \text{H-5äq}} = 2.5$, $J_{\text{H-3äq}, \text{H-1äq}} = 1.3$), 1.86 (ddd, 1H, H-5äq, $J_{\text{H-5äq}, \text{H-5ax}} = 13.9$, $J_{\text{H-5äq}, \text{H-6}} = 5.6$), 1.52 (s, 3H, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (d, 3H, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.45 (dd, 1H, H-5ax, $J_{\text{H-5ax}, \text{H-6}} = 9.5$), 1.03 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.84 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

GC/MS (70 eV): $m/z = 192$ (M^+ , 100 %), 177 (M^+-15 , 96 %), 135 (93 %).

P 1 (nicht isoliert):

GC/MS (70 eV): $m/z = 192$ (M^+ , 24 %), 177 (M^+-15 , 63 %), 134 (46 %), 105 (69 %), 91 (100 %).

9.1.3 Bestrahlung von 3,5,5-Trimethylcyclohex-2-en-1-on (69)

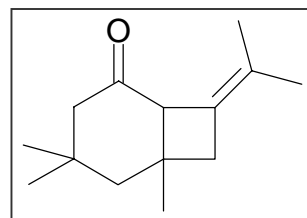
Eingesetztes Cyclohexenon: 52 mg (0.375 mmol) 3,5,5-Trimethylcyclohex-2-en-1-on (69)

Bestrahlungsdauer: 1 Tag

Gesamtumsatz nach GC: 90 %, P1 (nicht charakterisiert) : P2 (nicht charakterisiert) :
Cyclobutanaddukt 94 : P4 (nicht charakterisiert) 0.2 : 0.1 : 1.0 : 0.1

Kieselgelmenge: 20 g, Laufmittel: Dichlormethan:Pentan 9:1

6-Isopropyliden-4,4,6-trimethylbicyclo[4.2.0]octan-2-on (**94**)



$R_f = 0.38$ (CH_2Cl_2 : Pentan 9:1)

Ausbeute: 26.4 mg (0.126 mmol), 34 %

farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.55 (br s, 1H, H-1), 2.48 (d, 1H, H-7, $J_{\text{H-7}, \text{H-7}'} = 14.8$), 2.36 (d, 1H, H-7'), 2.32 (d, 1H, H-3ax, $J_{\text{H-3ax}, \text{H-3äq}} = 14.2$), 2.03 (ddd, 1H, H-3äq, $J_{\text{H-3äq}, \text{H-5äq}} = 1.5$, $J_{\text{H-3äq}, \text{H-1äq}} = 1.5$), 1.74 (d, 1H, H-5ax, $J_{\text{H-5ax}, \text{H-5äq}} = 13.7$), 1.60 (dd, 1H, H-5äq), 1.52 (d, 3H, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $J_{=\text{C}(\text{CH}_3)_2, \text{H-7}} = 1.5$), 1.54 (d, 3H, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $J_{=\text{C}(\text{CH}_3)_2, \text{H-7}} = 1.5$), 1.27 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.03 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.90 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 211.9 (q), 128.2 (q), 123.7 (q), 59.1 (t), 52.5 (s), 49.5 (s), 44.9 (s), 36.4 (q), 35.4 (q), 31.0 (p), 30.6 (p), 28.1 (p), 19.2 (p), 18.4 (p).

GC/MS (70 eV): $m/z = 206$ (M^+ , 37 %), 191 (M^+-15 , 65 %), 149 (M^+-56 , 46 %), 135 (32 %), 107 (100 %).

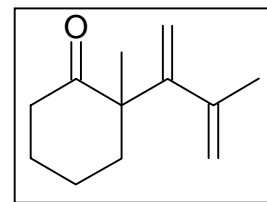
9.1.4 Bestrahlung von 2-Methylcyclohex-2-en-1-on (**24**)

Eingesetztes Cyclohexenon: 41 mg (0.375 mmol) 2-Methylcyclohex-2-en-1-on (**24**)

Bestrahlungsdauer: 1 Tag

Gesamtumsatz nach GC: 18 %, P1 (nicht charakterisiert) : *Cyclobutanaddukt 96* : P3 (nicht charakterisiert) : P4 (nicht charakterisiert) : P5 (nicht charakterisiert) 0.3 : 1.0 : 0.2 : 0.4 : 0.9

Kieselgelmenge: 20 g, Laufmittel: CH_2Cl_2 :Pentan 9:1

2-Methyl-2-(3-methylbuta-1,3-dien-2-yl)cyclohexan-1-on (96)

$R_f = 0.48$ (CH_2Cl_2 : Pentan 9:1)

Ausbeute: 2 mg (0.11 mmol), 3 %

farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 5.28 (s, 1H, = CH_2), 5.10 (s, 1H, = CH_2), 4.94 (s, 1H, = CH_2), 4.88 (s, 1H, = CH_2), 2.49 - 1.97 (m, 4H, Ringprotonen), 1.90 (s, 3H, =C- CH_3), 1.82 - 1.48 (m, 4 H, Ringprotonen), 1.28 (s, 1H, - CH_3).

GC/MS (70 eV): $m/z = 178$ (M^+ , 41 %), 163 (M^+-15 , 52 %), 149 (100 %), 135 (32 %), 107 (55 %).

Produkt P5:

GC/MS (70 eV): $m/z = 178$ (M^+ , 100 %), 163 (M^+-15 , 65 %), 149 (27 %), 135 (45 %), 107 (81 %).

9.1.5 Bestrahlung von 6,6-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (1c)

Eingesetztes Cyclohexenon: 10 mg (0.049 mmol) 6,6-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)-cyclohex-2-en-1-on (**1c**)

Bestrahlungsdauer: 4 Tage

Gesamtumsatz nach GC: 94 %, OX (nicht isoliert) : P1 (nicht isoliert) 0.6 : 1.0

OX (nicht isoliert):

GC / MS (70 eV): $m/z = 220$ (M^+ , 3 %), 121 (100 %).

P1 (nicht isoliert):

GC/MS (70 eV): $m/z = 272$ (M^+ , 2 %), 257 (M^+-15 , 3 %), 201 ((M^+-15)-56, 5 %), 173 (8 %), 57 (90 %), 41 (100 %).

9.1.6 Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (1a)

Eingesetztes Cyclohexenon: 10 mg (0.049 mmol) 6,6-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)-cyclohex-2-en-1-on (1a)

Bestrahlungsdauer: 3 Tage

Gesamtumsatz nach GC: 85 %, Produktgemisch aus 6 Produkten (z. T. nicht charakterisiert):
0.4 : 1.3 : 0.4 : 1.0 : 1.8 : 0.7

Hinweise auf Cyclobutanaddukte.

Produkt 1 (nicht isoliert):

GC/MS (70 eV): m/z = 257 (M^+ -15, 4 %), 201 (M^+ -56, 20 %), 57 (100 %), 41 (61 %).

Produkt 2 (nicht isoliert):

GC/MS (70 eV): m/z = 272 (M^+ , 43 %), 257 (M^+ -15, 100 %), 201 ((M^+ -15)-56, 48 %),
173 (54 %), 57 (66 %).

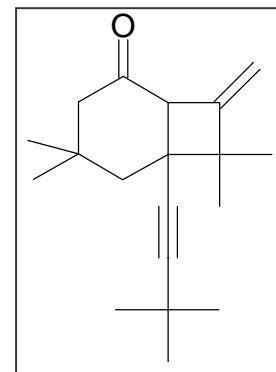
9.2 Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (5) in Methanol

Es werden 41.3 mg (0.202 mmol) 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on in einem Bestrahlungsröhrchen in 3 ml Methanol gelöst und mit 0.19 ml (0.136 g, 2.02 mmol) 3-Methylbuta-1,2-dien versetzt. Das Röhrchen wird mit einem Septum verschlossen und mit Argon gesättigt. Die Lösung wird unter gaschromatographischer Reaktionskontrolle bestrahlt. Danach wird am Rotationsverdampfer eingengt und säulenchromatographisch an 20 g Kieselgel mit Petrolether:Essigester 6:1 getrennt.

Bestrahlungsdauer: 2 Tage

Gesamtumsatz nach GC: 98 %, Cyclobutanaddukt **92** : Cyclobutanaddukt **97** : Cyclobutanaddukt **93** : P4 (nicht charakterisiert) 1.0 : 0.7 : 0.4 : 0.4

6-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-8-methylen-4,4,7,7-tetramethyl-bicyclo[4.2.0]octan-2-on (92)



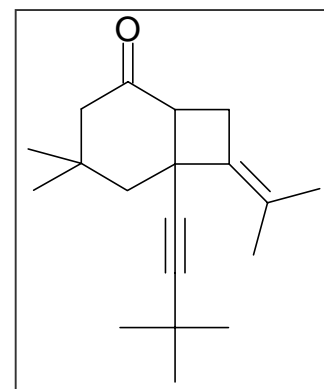
$R_f = 0.57$ (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 3 mg (0.011 mmol), 5 %

gelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.80 (dd, 1H, $\text{C}=\underline{\text{CH}}_2$, $J^2 = 3.06$, $J_{\text{C}=\underline{\text{CH}}_2, \text{H-1}} = 1.0$), 4.71 (dd, 1H, $\text{C}=\underline{\text{CH}}_2$, $J_{\text{C}=\underline{\text{CH}}_2, \text{H-1}} = 1.0$), 3.65 (br s, 1H, H-1), 2.19 (d, 1H, H-3ax, $J_{\text{H-3ax}, \text{H-3äq}} = 15.3$), 2.07 (d, 1H, H-3äq), 1.86 (d, 1H, H-5ax, $J_{\text{H-5ax}, \text{H-5äq}} = 13.7$), 1.67 (d, 1H, H-5äq), 1.31 (s, 3H, $-\text{C}-7-(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.17 (s, 9H, $-\text{C}-(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.10 (s, 3H, $-\text{C}-7-(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.07 (s, 3H, $-\text{C}-5-(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.03 (s, 3H, $\text{C}-5-(\underline{\text{CH}}_3)_2$).

4,4-Dimethyl-6-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-7-isopropyliden-bicyclo[4.2.0]octan-2-on (97)



$R_f = 0.53$ (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 2 mg (0.007 mmol), 3 %

gelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.96 (dd, 1H, H-1, $J_{\text{H-1}, \text{H-8}} = J_{\text{H-1}, \text{H-8}'} = 9.8$), 2.34 (m, 3 H, Ringprotonen), 2.15 (d, 1H, H-3äq, $J_{\text{H-3äq}, \text{H-3ax}} = 13.4$), 2.09 (m, 1H, H-8), 1.87 (d, 1H, H-5äq, $J_{\text{H-5äq}, \text{H-5ax}} = 14.0$), 1.50 (s, 3H, $\text{C}=\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.17 (s, 3H, $\text{C}=\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.17 (s, 9H, $-\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.09 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.05 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

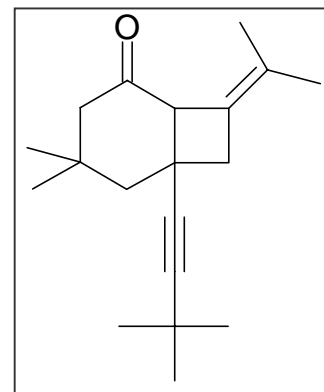
GC/MS (70 eV): $m/z = 272$ (M^+ , 0.4 %), 255 (12 %), 204 (41 %), 189 (50 %), 148 (100 %), 105 (75 %).

4,4-Dimethyl-6-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-8-isopropyliden-bicyclo[4.2.0]octan-2-on (93)

$R_f = 0.61$ (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 0.5 mg (0.002 mmol), 1 %

gelbes Öl



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.62 (br s, 1H, H-1), 2.81 (d, 1H, H-7_{ax}, $J_{\text{H-ax, H-7äq}} = 14.24$); 2.54 (d, 1H, H-7_{äq}); 2.23 (d, 1H, H-3_{ax}, $J_{\text{H-3ax, H-3äq}} = 14.2$); 2.08 (ddd, 1H, H-3_{äq}, $J_{\text{H-3äq, H-1}} = 2.5$, $J_{\text{H-3äq, H-5äq}} = 1.5$); 2.03 (dd, 1H, H-5_{äq}, $J_{\text{H-5äq, H-5ax}} = 13.7$); 1.76 (d, 1H, H-5_{ax}); 1.50 (m, 3H, $\text{C}=\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_2$); 1.49 (m, 3H, $\text{C}=\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_2$); 1.15 (s, 9H, $-\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$); 1.02 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 0.99 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

10 Photochemische Umsetzung der Alkynyl-2-cyclohexen-1-one mit 5-Methylhexa-3,4-dien-1-ol (54)

10.1 Bestrahlungen in Benzol

Reaktionsvorschrift (AAV 11)

Etwa 0.125 mmol des Cycloalkanons werden in einem Bestrahlungsröhrchen in 2 ml Benzol gelöst und mit 0.14 g (1.25 mmol) 5-Methylhexa-3,4-dien-1-ol versetzt. Das Röhrchen wird mit einem Septum verschlossen und mit Argon gesättigt. Die Lösung wird unter gaschromatographischer Reaktionskontrolle bestrahlt. Danach wird am Rotationsverdampfer eingengt und das Produktgemisch mittels HPLC oder säulenchromatographisch aufgetrennt.

10.1.1 Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (5)

Eingesetztes Cyclohexenon: 62 mg (0.303 mmol) 5,5-Dimethyl-3-(3,3-dimethylbutinyl)-cyclohex-2-en-1-on (5)

Bestrahlungsdauer: 1 Tag

Gesamtumsatz nach GC: vollständig, *Cyclobutanaddukt 105* : *Cyclobutanaddukt 103* : *Cyclobutanaddukt 102* : *Cyclobutanaddukt 104* 0.19 : 1.0 : 0.05 : 0.15

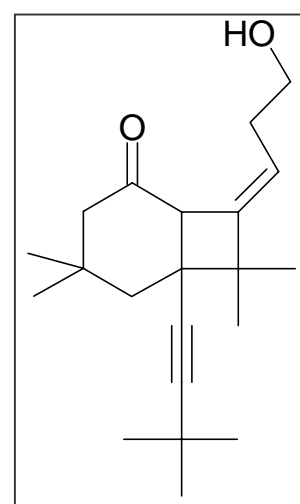
Kieselgelmenge: 20 g, Laufmittel: Petrolether:Essigester 6:1

6-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-8-(3-hydroxypropylen-4,4,7,7-trimethyl-bicyclo[4.2.0]octan-2-on (105)

Isolierung mit HPLC zur NMR-Analyse

gelbes Öl

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.25 (dt, 1H, C=CHCH₂, J_{C=CHCH₂}, C=CHCH₂ = 7.6, J_{C=CHCH₂}, H-1 = 3.1), 3.73 (br s, 1H, H-1), 3.57 (m, 2H, CH₂OH), 2.21 (d, 1H, H-3ax, J_{H-3ax}, H-3äq = 14.8), 2.14 (d, 1H, H-3äq), 2.10 (m, 2H, C=CHCH₂), 1.92 (d, 1H, H-5ax, J_{H-5ax}, H-5äq = 13.7), 1.68 (d, 1H, H-5äq), 1.28 (s, 3H, -CH₃), 1.16 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.08 (s, 3H, -CH₃), 1.06 (s, 3H, -CH₃), 1.04 (s, 3H, -CH₃).



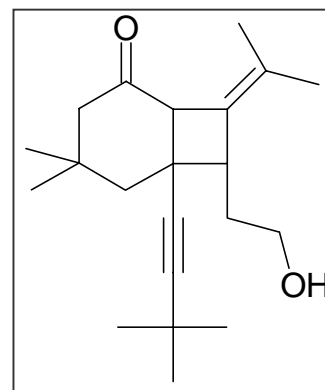
GC/MS (70 eV): $m/z = 316$ (M^+ , 17 %), 301 (M^+-15 , 20 %), 283 ($(M^+-15)-18$), 100 %).

6-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-7-(2-hydroxyethyl)-8-isopropyliden-4,4-dimethyl-bicyclo[4.2.0]octan-2-on (103)

$R_f = 0.19$ (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 6 mg (0.02 mmol), 7 %

gelbes Öl



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.77 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 3.61 (br s, 1H, H-1), 2.69 (br t, 1H, H-7, $J_{\text{H-7}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}} = 6.6$), 2.24 (1H, d, H-3ax, $J_{\text{H-3ax}, \text{H-3äq}} = 13.9$), 2.12 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.09 (m, 1H, H-3äq), 2.06 (m, 1H, H-5äq), 1.79 (d, 1H, H-5ax, $J_{\text{H-5ax}, \text{H-5äq}} = 14.2$), 1.79 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.57 (m, 3H, $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.47 (s, 3H, $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.02 (s, 3H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (s, 3H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 210.8 (q), 128.6 (q), 128.5 (q), 93.9 (q), 82.3 (q), 61.6 (s), 58.2 (t), 52.8 (s), 50.8 (t), 49.6 (s), 37.4 (q), 36.4 (q), 34.6 (s), 31.6 (p), 31.0 (p), 27.4 (q), 25.9 (p), 19.5 (p), 18.2 (p).

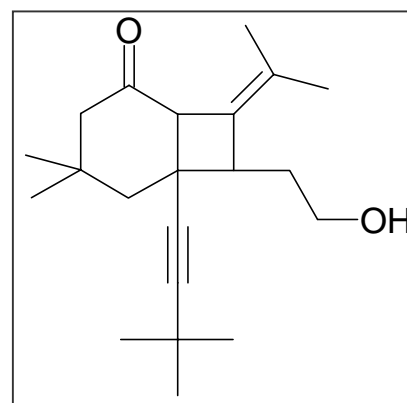
GC/MS (70 eV): $m/z = 316$ (M^+ , 24 %), 301 (M^+-15 , 21 %), 285 (54 %), 271 (29 %), 259 (46 %), 229 (50 %), 205 (43 %), 83 (100 %), 41 (100 %).

6-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-7-(2-hydroxyethyl)-8-isopropyliden-4,4-dimethyl-bicyclo[4.2.0]octan-2-on (102)

$R_f = 0.26$ (PE:EE 6:1)

Ausbeute: 2 mg (0.006 mmol), 2 %

gelbes Öl

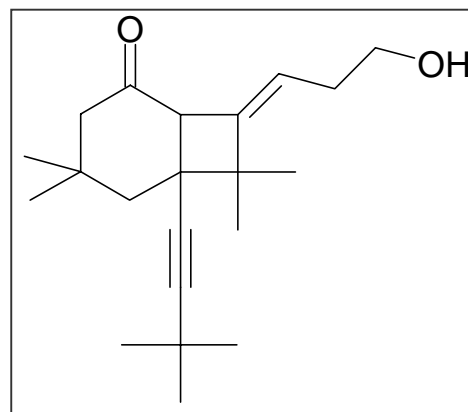


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.76 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 3.48 (br s, 1H, H-1), 3.19 (m, 1H, H-7), 2.21 (1H, d, H-3ax, $J_{\text{H-3ax}, \text{H-3äq}} = 13.7$), 2.15 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.07 (br d, 1H, H-3äq), 1.94 (d, 1H, H-5ax, $J_{\text{H-5ax}, \text{H-5äq}} = 13.7$), 1.88 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.75 (br d,

1H, H-5äq), 1.61 (t, 3H, C=C(CH₃)₂, J⁴ = 2.0), 1.43 (t, 3H, C=C(CH₃)₂, J⁴ = 2.0), 1.16 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.06 (s, 3H, -C(CH₃)₂), 1.00 (s, 3H, -C(CH₃)₂).

GC/MS (70 eV): m/z = 316 (M⁺, 7 %), 301 (M⁺, 5 %), 285 (15 %), 259 (13 %), 229 (16 %), 205 (20 %), 40 (100 %).

6-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-8-(3-hydroxypropyliden-4,4,7,7-trimethyl-bicyclo[4.2.0]octan-2-on (104)



Isolierung mit HPLC zur NMR-Analyse

gelbes Öl

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.02 (dt, 1H,

C=CHCH₂, J_{C=CHCH₂}, C=CHCH₂ = 6.6, J_{C=CHCH₂, H-1} = 2.5), 3.59 (dt, 2H, CH₂OH, J_{CH₂OH}, C=CHCH₂ = 6.6), 3.55 (br s, 1H, H-1), 2.27 (m, 2H, C=CHCH₂), 2.16 (d, 1H, H-3ax, J_{H-3ax}, H-3äq = 15.4), 2.08 (d, 1H, H-3äq), 1.89 (d, 1H, H-5ax, J_{H-5ax}, H-5äq = 13.9), 1.69 (d, 1H, H-5äq), 1.35 (s, 3H, C-7-(CH₃)₂), 1.24 (s, 3H, C-7-(CH₃)₂), 1.17 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.06 (s, 3H, C-4-(CH₃)₂), 1.03 (s, 3H, C-4-(CH₃)₂).

GC/MS (70 eV): m/z = 316 (M⁺, 19 %), 305 (M⁺, 11 %), 285 (33 %), 259 (37 %), 229 (37 %), 205 (33 %), 41 (100 %).

10.1.2 Bestrahlung von 6,6-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (1c)

Eingesetztes Cyclohexenon: 10 mg (0.05 mmol) 6,6-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)-cyclohex-2-en-1-on (**1c**)

Bestrahlungsdauer: 4 Tage

Gesamtumsatz nach GC: vollständiger Abbau des Eduktes, 20 % des Eduktes, bezogen auf den internen Standard n-Dodecan, setzten sich zu 4 Produkten um: OX (nicht isoliert) : P1 (nicht charakterisiert) : P2 (nicht charakterisiert) : P3 (nicht charakterisiert) 1.0 : 0.6 : 0.6 : 1.2

OX (nicht isoliert):

GC / MS (70 eV): $m/z = 220$ (M^+ , 3 %), 121 (100 %).

10.1.3 Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (**1a**)

Eingesetztes Cyclohexenon: 60 mg (0.30 mmol) 5,5-Dimethyl-2-(3,3-dimethylbutinyl)-cyclohex-2-en-1-on (**1a**)

Bestrahlungsdauer: 6 Tage

Umsatz: langsamer Abbau des Eduktes, keine signifikante Produktbildung

11 Photochemische Umsetzung der Alkeninylcyclohex-2-en-1-one

11.1 Bestrahlungen in Benzol

Reaktionsvorschrift (AAV 12)

Etwa 0.125 mmol des Alkeninylcyclohex-2-en-1-ons werden in einem Bestrahlungsröhrchen in 2 ml Benzol gelöst. Das Röhrchen wird mit einem Septum verschlossen und mit Argon gesättigt. Die Lösung wird unter gaschromatographischer Reaktionskontrolle bestrahlt. Danach wird am Rotationsverdampfer eingengt und an der angegebenen Menge Kieselgel und dem angegebenen Laufmittel eluiert.

11.1.1 Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(hept-6-en-1-inyl)cyclohex-2-en-1-on (6)

Eingesetztes Cyclohexenon: 20 mg (0.09 mmol) 5,5-Dimethyl-3-(hept-6-en-1-inyl)-cyclohex-2-en-1-on (7)

Bestrahlungsdauer: 7 Tage

Umsatz: 96 %, Abbau des Eduktes, keine signifikante Produktbildung

11.1.2 Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(oct-7-en-1-inyl)cyclohex-2-en-1-on (7)

Eingesetztes Cyclohexenon: 16 mg (0.07 mmol) 5,5-Dimethyl-3-(oct-7-en-1-inyl)-cyclohex-2-en-1-on (7)

Bestrahlungsdauer: 5 Tage

Umsatz: 97 %, Abbau des Eduktes, keine signifikante Produktbildung

11.1.3 Bestrahlung von 5,5-Dimethyl-3-(7-methyloct-6-en-1-inyl)cyclohex-2-en-1-on (8)

Eingesetztes Cyclohexenon: 40 mg (0.16 mmol) 5,5-Dimethyl-3-(7-methyloct-6-en-1-inyl)cyclohex-2-en-1-on (8)

Bestrahlungsdauer: 4 Tage

Umsatz: 94 %, P1 (nicht isoliert) : P2 (nicht isoliert) 1.0 : 1.0

P1 (nicht isoliert):

GC / MS (70 eV): $m/z = 244$ (M^+ , 3 %), 229 (M^+-15 , 4 %), 201 (3 %), 173 (13 %), 159 (36 %), 145 (100 %).

P2 (nicht isoliert):

GC / MS (70 eV): $m/z = 244$ (M^+ , 29 %), 229 (M^+-15 , 41 %), 215 (20 %), 201 (19 %), 173 (26 %), 159 (56 %), 145 (100 %), 41 (100 %).

11.1.4 Bestrahlung von 6,6-Dimethyl-2-(hept-6-en-1-ynyl)cyclohex-2-en-1-on (4)

Eingesetztes Cyclohexenon: 22 mg (0.10 mmol) 6,6-Dimethyl-2-(hept-6-en-1-ynyl)-cyclohex-2-en-1-on (4)

Bestrahlungsdauer: 2 Tage

Umsatz: 98 %, Abbau des Eduktes, keine signifikante Produktbildung

F. Literaturverzeichnis

- ¹ a) D. Wöhrle, M. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie*, Wiley-VCH, Weinheim 1998, S.271-312.
b) A. M. Braun, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, 39, 515.
- ² CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995.
- ³ K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim **1990**, 710.
- ⁴ L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft, Heidelberg **1990**, 620 f.
- ⁵ G. Büchi, C. G. Inman, E. S. Lipnisky, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4327-4331.
- ⁶ P. Margaretha, G. V. Thi, *Helv. Chim. Acta* **1976**, 59, 2236-2243.
- ⁷ E. J. Corey, R. B. Mitra, H. Uda, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 485-492.
- ⁸ E. J. Corey, J. D. Bass, R. Le Mahieu, R. B. Mitra *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5570.
- ⁹ A. K. Margaryan, E. P. Serebryakov, V. F. Kucherov, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* **1976**, 25, 840.
- ¹⁰ D. Becker, Z. Harel, M. Nagler, A. Gillon, *J. Org. Chem* **1982**, 47, 3297-3306.
- ¹¹ D. Becker, Z. Harel, M. Nagler, A. Gillon, *J. Org. Chem* **1983**, 48, 2584-2590.
- ¹² W. C. Agosta, P. Margaretha, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 179.
- ¹³ S. Hussain, W. C. Agosta, *Tetrahedron* **1981**, 37, 3301-3305.
- ¹⁴ W. C. Agosta, R. A. Caldwell, J. Jay, L. J. Johnston, B. R. Venepalli, J. C. Scaiano, M. Singh, S. Wolff, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3050-3057.
- ¹⁵ S. Wolff, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2363-2367.
- ¹⁶ H.-J. Rathjen, Dissertation, Universität Hamburg **1991**.
- ¹⁷ H. J. Rathjen, P. Margaretha, S. Wolff, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3904-3903.

- ¹⁸ B. Kisilowski, Dissertation, Universität Hamburg **1996**.
- ¹⁹ B. Kisilowski, P. Margaretha, *JCS Chem. Commun.* **1996**, 2065.
- ²⁰ S. Reichow, Dissertation, Universität Hamburg **1995**.
- ²¹ P. Margaretha, S. Reichow, W. C. Agosta, *JCS Chem. Commun.* **1992**, 797-798.
- ²² P. Margaretha, S. Reichow, W. C. Agosta, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5393-5396.
- ²³ B. Sander, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1995**.
- ²⁴ J. Colonge, J. Dreux, M. Thiers, *Bull. Soc. Chim. France* **1959**, 26, 450-452.
- ²⁵ W. F. Gannon, H. O. House, *Org. Synth. Coll. Vol. V*, John Wiley&Sons, New York **1973**, 539-541.
- ²⁶ W. F. Gannon, H. O. House, *Org. Synth. Coll. Vol. V*, John Wiley&Sons, New York **1973**, 294-296.
- ²⁷ M. E. Flaugh, T. A. Crowell, D. S. Farlow, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5399.
- ²⁸ S. Saito, M. Ito, H. Jamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 611.
- ²⁹ E. W. Warnhoff, D. G. Martin, W. S. Johnson, *Org. Synth., Coll Vol IV*, John Wiley&Sons, New York **1963**, 162-166.
- ³⁰ C. R. Johnson, *Tetrahedron Letters* **1992**, 33, 917-918.
- ³¹ L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1991**, 46.
- ³² *ibid*, 38.
- ³³ E. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, F. E. Cederbaum, D. R. Swanson, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3336-3346.
- ³⁴ a) N. E. Schore, M. C. Croudace, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 5436-5438.
b) G. Pandey, B. B. V. S. Sekhar, *Tetrahedron* **1995**, 51, 1483-1494.
- ³⁵ G. Kraus, K. Landgrebe, *Synthesis* **1984**, 885.
- ³⁶ M. C. Caserio, W. H. Graham, J. D. Roberts, *Tetrahedron* **1960**, 11, 171-182.
- ³⁷ R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3116-3120.

- ³⁸ L. F. Tietze, Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, Thieme Verlag Stuttgart, New York **1981**, S. 82.
- ³⁹ S. Andresen, Dissertation, Universität Hamburg **1997**.
- ⁴⁰ Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. Aufl., J. A. Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig **1996**, S. 508.
- ⁴¹ a) L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd Edition, Elsevier **1988**, 120.
b) M. W. Logue, K. Teng, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 2549-2553.
c) E. T. Bogorodovskii, V. S. Zargorodnii, A. A. Petrov, *Journal of General Chemistry of the USSR* **1977**, 47, 1421.
- ⁴² J. K. Stille, J. H. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2138-2152.
- ⁴³ R. L. Halterman, T. M. Ramsey, N. A. Pailes, M. A. Khan, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 43-53.
- ⁴⁴ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470.
- ⁴⁵ a) R. Ramage, A. Sattar, *JCS Chem. Commun.* **1970**, 173.
b) M. Vandewalle et. al., *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1976**, 85(7), 503.
- ⁴⁶ E. Defranq, T. Zesiger, R. Tabacchi, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 425-430.
- ⁴⁷ a) T. L. Jacobs, E. G. Teach, D. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6254.
b) G. F. Hennion, J. J. Sheehan, D. E. Maloney, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 3542.
- ⁴⁸ a) J. K. Crandall, G. L. Tindell, *JCS Chem. Commun.* **1970**, 1411.
b) Autorenkollekt., *Organikum*, 20. Aufl., J. A. Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig **1996**.
c) R. Constien, Dissertation, Universität Hamburg **1998**.
- ⁴⁹ E. Weitz, A. Scheffer, *Chem. Ber.* **1921**, 54, 2327.
- ⁵⁰ H. O. House, R. L. Wasson, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1488.
- ⁵¹ R. L. Wasson, H. O. House, *Org. Synth., Coll. Vol. IV* **1963**, 552.
- ⁵² J. E. Baldwin, J. H. I. Cardellina, *JCS Chem. Commun.* **1968**, 558.
- ⁵³ W. Treibs, *Chem. Ber.* **1933**, 66, 610.
- ⁵⁴ R. W. Mouk, K. M. Patel, W. Reusch, *Tetrahedron* **1975**, 31, 13.

- ⁵⁵ D. Schuster, in *The Chemistry of Enones Part 2*, S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons, New York **1989**, 623-756.
- ⁵⁶ J. March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York **1990**.
- ⁵⁷ P. Margaretha, *Preparative Organic Photochemistry, Top. Curr. Chem.* **1982**, 103, 6.
- ⁵⁸ H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie, von den Grundlagen zur Forschung Band II*, Otto Salle Verlag, Verlag Sauerländer, Frankfurt a. M. **1990**, 1. Aufl., 210-222.
- ⁵⁹ a) P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 41.
b) R. O. Loutfy, P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3559.
- ⁶⁰ R. Bonneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3816.
- ⁶¹ D. I. Schuster, M. M. Greenberg, I. M. Nunez, C. P. Tucker, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2615.
- ⁶² J. J. McCullough, B. R. Ramachandran, F. F. Snyder, G. N. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6767-6776.
- ⁶³ T. S. Cantrell, W. S. Haller, J. C. Williams, *J. Org. Chem.* **1968**, 34, 509-519.
- ⁶⁴ L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5339.
- ⁶⁵ R. C. Burell, K. J. Daoust, A. Z. Bradley, K. J. DiRico, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4218.
- ⁶⁶ D. Venugopal, L. D. Todaro, P. Margaretha, W. C. Agosta, *JCS Chem. Commun.* **1993**, 1014.
- ⁶⁷ E. C. Angell, F. Fringuelli, L. Minuti, F. Pizzo, A. Taticchi, E. Wenkert, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 5177.
- ⁶⁸ K. Fischer, S. Hünig, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2590-2608.
- ⁶⁹ E. Er, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 904.
- ⁷⁰ R. O. Angus Jr., M. W. Schmidt, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 532.
- ⁷¹ *Chemikalien Reagenzien*, Merck **1999**.
- ⁷² *Katalog Handbuch Feinchemikalien*, Aldrich **1999-2000**.
- ⁷³ *Chemika BioChemika Analytika*, Fluka **1997/98**.

G. Sicherheitsdaten

Die Gefahrenabschätzung der erstmals synthetisierten Substanzen erfolgt auf der Grundlage von Daten, die für typische Vertreter der entsprechenden Verbindungsklassen zugänglich sind. Bei den erstmals hergestellten Verbindungen handelt es sich um nicht vollständig geprüfte Stoffe. Es 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.

Alkinylstannane

Für Tributylzinnchlorid, das zur Synthese der Alkinylstannane verwendet wird, gelten die folgenden Gefahrenhinweise: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut. Giftig beim Verschlucken. Reizt die Augen und die Haut. Es besteht die Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.⁷¹

Als Sicherheitsratschläge wird angegeben: Abfälle und Behälter in gesicherter Weise beseitigen. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, das Etikett vorzeigen).⁷¹

Cyclohex-2-enone

Stellvertretend für die verwendeten Cyclohexenone sollen hier die Sicherheitsdaten von Cyclohex-2-enon aufgeführt werden. Es gelten die Gefahrenhinweise: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.⁷²

Es werden folgende Sicherheitsratschläge angegeben: Dämpfe nicht einatmen. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, das Etikett vorzeigen).⁷²

7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-one

Für 7-Oxabicycloheptan als Stammverbindung wird als Gefahrenhinweise angegeben: Entzündlich. Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut. Verursacht Verätzungen.⁷¹

Als Sicherheitshinweise gilt: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, das Etikett vorzeigen).⁷¹

Methyl-2-ethenyl-3-hydroxycyclopent-1-en-1-carboxylate

Für Methylcyclopent-1-en-1-carboxylat werden folgende Sicherheitsratschläge angegeben. Dampf nicht einatmen. Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.⁷³

Danksagungen

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

Herrn M. Preuße und Frau A. Meiners gilt mein Dank für die Anfertigung der Massenspektren.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit. Besonders danken möchte ich Herrn Dr. Stefan Reichow für die zahlreichen Anregungen zu Beginn meiner Arbeit sowie Leticia Oliveira Ferrer für die vielen, nicht immer chemischen, Diskussionen und das Korrekturlesen eines Teiles dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Dipl. Chem. Andreas Witte für das Korrekturlesen der Arbeit und seine zahlreichen Hilfestellungen.

Für die vielfältige Unterstützung und erwiesene Geduld während des Studiums bedanke ich mich herzlich bei meiner Tochter Anna, meinen Eltern und der übrigen Familie.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Birgit Witte, geb. Sander

Geburtsdatum: 06.03.1970

Geburtsort: Hamburg

Familienstand: verheiratet, ein Kind

Schulische Ausbildung:

Sep. 1976 – Juni 1980 Grundschule Scheeßeler Kehre, Grundschule Marmstorf, Hamburg

Aug. 1980 – Mai 1989 Gymnasium Sinstorf, Hamburg

Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Studium:

Okt. 1989 Immatrikulation im Diplomstudiengang Chemie an der
Universität Hamburg

Febr. 1992 Vordiplom

Jan. 1993 – März 1993 Studienaufenthalt an der Universität Newcastle / Großbritannien

Mai 1995 Hauptdiplom

Diplomarbeit:

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Margaretha am Inst. f. Org. Chemie

Thema:

Licht-induzierte Reaktionen von 2-Alkinyl-2-cycloalken-1-onen

Juni 1995 Beginn der Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Margaretha

Veröffentlichungen von B. Witte, geb. Sander

1. B. Sander, S. Andresen, S. Reichow, K. Dubois, W. C. Agosta, P. Margaretha, "2-Alkynylcyclopent-2-enols from 2-Alkynylcyclopent-2-enols from 2-Alkynylcyclohex-2-enones via 1-Alkynyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-ones", *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 1428 - 1434.
2. B. Witte, P. Margaretha, "Photochemical Formation of 3,4,4a,5,6,8a-Hexahydro-2H-naphthalen-1-ones from Cyclohex-2-enones and 2-Methylbut-1-en-3-yne", *Org. Letters* **1999**, 1, 173 - 174.