

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden photochemische Freisetzungsmechanismen flüchtiger Verbindungen untersucht. Dabei wurden zwei Arten von Freisetzungssystemen entwickelt, die sich als Proparfüme eignen, und auf ihre Photoaktivität untersucht.

Als erstes Freisetzungssystem wurden Aldol-*cages* untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit konnten mittels *Mukaiyama*-Reaktion verschiedene Aldolfreisetzungssysteme aus verschiedenen Aldehyden und Ketonen in hoher *syn*-Selektivität erhalten werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass nach dieser Route auch zwei Ketone miteinander verknüpft werden können. Die im Anschluss an die Synthese durchgeführten photochemischen Untersuchungen offenbarten, dass die entwickelten Aldol-*photocages* unter Belichtung mit hohen Quantenausbeuten in einer *Norrish II* Reaktion in die Spaltungsprodukte zerfallen. Sowohl mit UV-Licht als auch mit Solarlicht als Belichtungsquelle werden in hohen Ausbeuten die gewünschten Spaltungsprodukte erhalten.

Darüberhinaus wurden 1,5-Diketon-*photocages* aus Ketonen und α,β -ungesättigter Ketonen mittels *Michael*-Addition synthetisiert. Die anschließende Belichtung mit UV-Licht bzw. Licht des solaren Spektrums führte zur Spaltung der *Photocages* in die entsprechenden Riechstoffe. Darüberhinaus konnten bei der Belichtung einiger Verbindungen Cyclisierungsprodukte und Eliminierungsprodukte nachgewiesen werden. Desweiteren konnte eine photoinduzierte Isomerisierung der Spaltungsprodukte beobachtet werden. Von einigen entwickelten *photocages* wurden die absoluten Quantenausbeuten mittels Transienten-Spektroskopie ermittelt. Aus den Ergebnissen dieser Messungen konnte ein Mechanismuskandidat für die Photospaltung der 1,5-Diketon-*photocages* abgeleitet werden.

Abstract

In this work the photochemical behavior of volatile compounds was examined. In particular two kinds of caged compounds were synthesized and investigated. For these compounds the photochemical activity and the potential as properfumes were examined.

The first class of compound was aldol-*cages*. A series of aldol-*photocages* were synthesized via *Mukaiyama* reactions from various aldehydes and ketones in high *syn*-selectivity. In addition to that a crossed aldol reaction of two ketones could be realized. Photochemical analysis subsequent to the synthesis revealed that the aldol *cages* can be cleaved to the corresponding fragments under high quantum yields following a *Norrish type II* reaction. The photochemical fragmentation was realized by irradiation with solar light and with UV-Light.

Furthermore, 1,5-diketone *photocages* were obtained from ketones and α,β -unsaturated ketones via *Michael*-addition. The following irradiations with solar- respectively UV-light, lead to decomposition of the *photocages* to the corresponding fragments. Moreover, the irradiation of several compounds led to the formation of cyclization- and elimination products. Additionally, a photo induced isomerization of the cleavage-products was detected. The absolute quantum yields of some of the 1,5-diketone-*photocages* were determined using transient spectroscopy. The results of these measurements allowed a proposal for a mechanism for the photo-cleavage of the 1,5-diketone-*photocages*.