



Universität Hamburg

Department  
Chemie



**Synthese und Photochemie**  
**von**  
**4-substituierten**  
***2H*-1-Benzo(thio)pyran-2-onen**

**Dissertation**

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

vorgelegt von  
**MARKO SOLTAU**  
aus Hamburg

Hamburg, Oktober 2006



1. Gutachter: Prof. DR. P. MARGARETHA

2. Gutachter: Prof. DR. W. FRANCKE

Tag der Disputation: 08.12.2006



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.08.2003 bis 31.10.2006 unter der Leitung von Herrn Prof. DR. P. MARGARETHA im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Prof. DR. P. MARGARETHA, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, an diesem interessanten Thema zu forschen, sein stetes Interesse am Verlauf dieser Arbeit sowie den damit verbundenen wissenschaftlichen Diskussionen.



**Dank an**

**meine lieben Eltern**

**und**

**meine Schwester Britta**





**Für**

**Katharina**

**und**

**Emilia**



„Was die meisten von uns eint, sind unsere Zweifel,  
was uns trennt, unsere Überzeugungen.“

SIR PETER USTINOV (1921-2004)



<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
<b>A. Allgemeiner Teil</b>	1-10
<b>1. Einleitung</b>	1
<b>2. Aufgabenstellung</b>	9
<b>B. Hauptteil</b>	11-88
<b>1. Darstellung der Photoedukte</b>	11
1.1 Darstellung von 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2 <i>H</i> -1-benzothiopyran-2-on ( <b>1a</b> )	11
1.1.1 Darstellung von 4-Hydroxythiocumarin ( <b>9a</b> )	12
1.1.1.1 Darstellung von 2-Mercaptoacetophenon ( <b>10</b> )	15
[ <i>Syntheseweg 1</i> ]	
1.1.1.2 Darstellung von <i>S</i> <sup>1</sup> , <i>S</i> <sup>3</sup> -Diphenylpropandithioat ( <b>14</b> )	16
[ <i>Syntheseweg 2</i> ]	
1.1.2 Darstellung von 4-(4-Tosyloxy)-2 <i>H</i> -1-benzothiopyran-2-on ( <b>7a</b> )	18
1.1.3 Darstellung von 3,3-Dimethylbuten ( <b>8a</b> )	19
1.2 Darstellung von 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2 <i>H</i> -1-benzopyran-2-on ( <b>1b</b> )	20
1.2.1 Darstellung von 4-(4-Tosyloxy)-2 <i>H</i> -1-benzopyran-2-on ( <b>7b</b> )	21
1.3 Darstellung von 4-[2-(Trimethylsilyl)-ethinyl]-2 <i>H</i> -1-benzopyran-2-on ( <b>1c</b> )	22
1.4 Darstellung von 4-(3-Methyl-but-3-en-1-ynyl)-2 <i>H</i> -1-benzopyran-2-on ( <b>3</b> )	
[ <i>Syntheseweg 1</i> ]	23
1.4.1 Darstellung von Bromcumarin ( <b>22b</b> )	
[ <i>Syntheseweg 2</i> ]	25
1.4.2 Darstellung von 2-Methyl-but-1-en-3-in ( <b>20</b> )	26
1.4.2.1 Darstellung von 2-Methylbut-1-en-3-in-Kalium-trifluorborat ( <b>25</b> )	27
1.4.3 Darstellung von 2-(1,1-Dimethyl)-ethyl-but-1-en-3-in ( <b>21</b> )	28
1.5 Versuch zur Darstellung von 4-(3-Methyl-but-3-en-1-ynyl)-2 <i>H</i> -1-benzothio- pyran-2-on ( <b>3a</b> )	29
1.5.1 Darstellung von Bromthiocumarin ( <b>22a</b> )	29
1.6 Darstellung von 4-Methylcumarin ( <b>4b</b> )	30
1.7 Darstellung von 7-Methoxy-4-methylcumarin ( <b>6</b> )	31
1.8 Darstellung von 4-Methylthiocumarin ( <b>4a</b> )	31

1.8.1	Darstellung von 2-Methyl-thiochromon ( <b>34</b> ) . . . . .	34
1.9	Darstellung von 4,6-Dimethylthiocumarin ( <b>5</b> ) . . . . .	35
1.9.1	Darstellung von <i>S</i> -(4-Methylphenyl)-3-oxo-butanthioat ( <b>36</b> ). . . . .	36
1.10	Versuch zur Darstellung von 1-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)-naphthalen ( <b>38</b> ) . . . . .	37
1.10.1	Darstellung von 1-Naphthyl-4-methylbenzensulfonat ( <b>39</b> ) . . . . .	38
1.11	Versuch zur Darstellung von 4-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)- 1,2-dihydronaphthalen ( <b>42</b> ) . . . . .	38
1.12	Spektroskopische Daten der Photoedukte <b>1a-c</b> , <b>3</b> , <b>4a/b</b> , <b>5</b> und <b>6</b> . . . . .	40
1.12.1	NMR -Spektroskopie . . . . .	40
1.12.2	Röntgenstrukturanalyse von <b>1a</b> und <b>14b</b> . . . . .	44
1.12.3	Massenspektroskopie . . . . .	45
1.12.4	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	49
<b>2.</b>	<b>Photochemische Untersuchungen</b> . . . . .	<b>54</b>
2.1	Theoretische Grundlagen. . . . .	54
2.2	Bestrahlungen der Photoedukte <b>1a-c</b> in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en ( <b>2</b> ) . . . . .	58
2.2.1	Bestrahlung . . . . .	58
2.2.2	Reaktionsverfolgung . . . . .	61
2.2.3	Vergleich der spektroskopischen Daten . . . . .	63
2.2.3.1	NMR-Spektroskopie . . . . .	63
2.2.3.2	Röntgenstrukturanalyse von <b>50a</b> . . . . .	74
2.2.3.2	Massenspektroskopie . . . . .	75
2.3	Bestrahlungen der Photoedukte <b>1b/c</b> in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in ( <b>20</b> ) bzw. der Photoedukte <b>1a/b</b> in Gegenwart von 2-(1,1-Dimethyl)-ethyl-but-1-en-3-in ( <b>21</b> ) . . . . .	76
2.3.1	Bestrahlung . . . . .	76
2.3.2	Vergleich der spektroskopischen Daten . . . . .	77
2.3.2.1	NMR -Spektroskopie . . . . .	77
2.3.2.2	Massenspektroskopie . . . . .	79
2.4	Bestrahlungen der Photoedukte <b>4a/b</b> , <b>5</b> und <b>6</b> in Gegenwart von 3,3-Dimethylbut-2-en ( <b>2</b> ) . . . . .	80
2.4.1	Bestrahlung . . . . .	80
2.4.2	Vergleich der spektroskopischen Daten . . . . .	81

2.4.2.1 NMR -Spektroskopie	. . . . .	81
2.4.2.2 Massenspektroskopie	. . . . .	82
2.5 Bestrahlungen der Photoedukte <b>4a/b</b> , <b>5</b> und <b>6</b>	. . . . .	83
2.5.1 Bestrahlung	. . . . .	83
2.5.2 Vergleich der spektroskopischen Daten	. . . . .	85
2.5.2.1 NMR-Spektroskopie	. . . . .	85
2.4.2.2 Massenspektroskopie	. . . . .	87
2.5.2.3 Röntgenstrukturanalyse von <b>60</b>	. . . . .	87
<b>C. Zusammenfassung</b>	. . . . .	89-95
1. Auswertung	. . . . .	89
2. Formelsammlung.	. . . . .	91
3. Namensübersicht.	. . . . .	93
<b>D. Abstract</b>	. . . . .	96-97
<b>E. Experimenteller Teil</b>	. . . . .	98-181
1. Geräte und Methoden	. . . . .	98
2. Darstellung der Photoedukte und Vorstufen	. . . . .	101
3. Photochemie	. . . . .	140
<b>F. Literaturverzeichnis</b>	. . . . .	182-186
<b>G. Sicherheitsdaten</b>	. . . . .	187-188
<b>H. Anhang.</b>	. . . . .	189-195
1. Danksagungen	. . . . .	189
2. Publikationsliste	. . . . .	191
3. Lebenslauf	. . . . .	192
4. Erklärung.	. . . . .	195





## A. Allgemeiner Teil

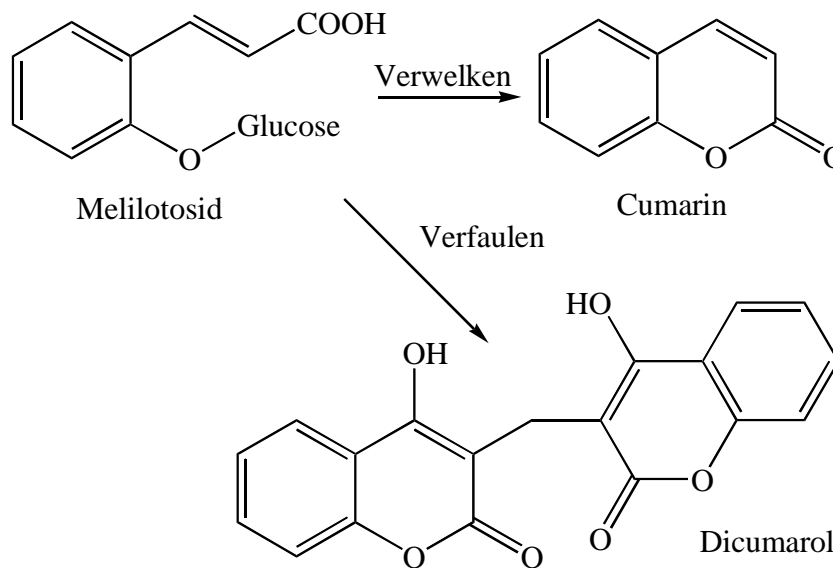
„Das Licht, das auf die Dinge fällt, verwandelt sie.“

DOM HELDER PESSOA CAMARA (1909-1999),  
Erzbischof von Olinda und Recife in Brasilien

### 1. Einleitung

#### Der Naturstoff Cumarin

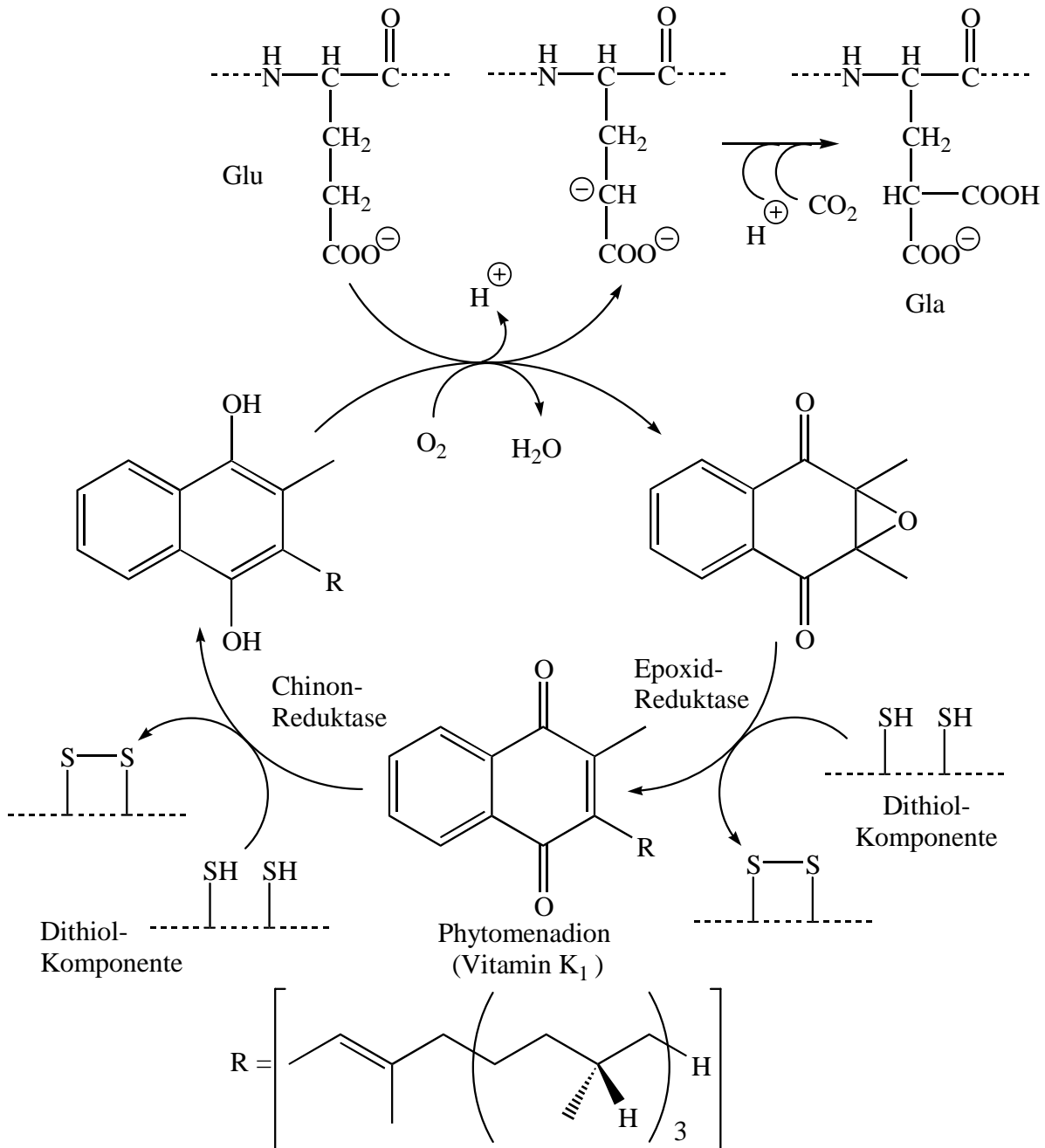
Es gibt vermutlich niemanden, der den angenehmen Duft von Cumarin nicht schon einmal gerochen hat. Sei es bei einem Waldspaziergang, wenn einem der süßliche Geruch von Waldmeister (*Galium (Asperula) odoratum(a)* aus der Familie *Rubiaceae*) in die Nase stieg, in dem das Cumarin in unterschiedlicher glycosidischer Bindung, aber hauptsächlich als Melilotosid (griech.: *meli* = Honig; *lotos* = Klee) vorkommt<sup>1)</sup>. Beim Welken oder auch über die Blüten wird dann enzymatisch Cumarin freigesetzt (Schema 1). So ist es auch der Stoff, der trocknendem Heu seinen Geruch verleiht. Hier dient es als Keimungshemmstoff.



**Schema 1:** Entstehung von Cumarin und Dicumarol in der Natur

Eingesetzt wird es häufig in der Parfümindustrie, wogegen die Verwendung in Limonaden, Backwaren und Tabak im Jahre 1981 nach der Essenzen-Verordnung verboten wurde, da sich in Tierversuchen lebertoxische und kanzerogene Eigenschaften zeigten. Die hepatotoxische Wirkung von Cumarin wird der als Stoffwechselprodukt auftretenden 2-Hydroxyphenylelessigsäure zugeschrieben<sup>2)</sup>. Die Übertragbarkeit der Befunde auf den Menschen ist allerdings strittig, da die Toxizität von Cumarin speziesabhängig unterschiedlich ist. Beim

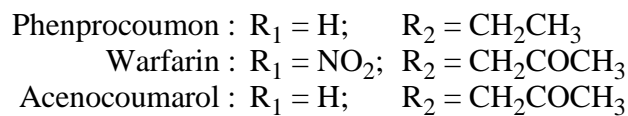
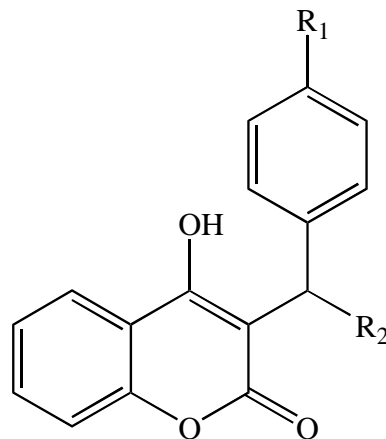
Menschen wird das Risiko toxischer Langzeitschäden nach neuesten Erkenntnissen als gering eingeschätzt. Heute darf bei gewerbsmäßiger Herstellung ein Cumaringehalt von 5 ppm nicht überschritten werden. Trotz der inzwischen veränderten Datenlage ist der kommerzielle Einsatz von Cumarin und Waldmeisterkraut zur Herstellung von Essenzen nach der Aromenverordnung nach wie vor verboten. Das Kraut findet Anwendung in der Naturmedizin als krampfstillendes und beruhigendes Mittel sowie auch bei Leber-, Gallen- und Herzbeschwerden. Nur in hoher Dosis kann der Waldmeister zu Schwindel, Übelkeit und Kopfschmerzen führen.



**Schema 2:** Einfluss von Vitamin K<sub>1</sub> auf die Blutgerinnung

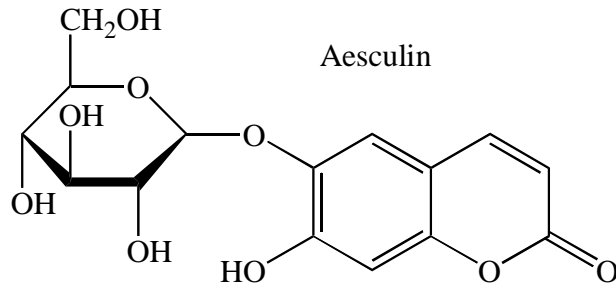
Isoliert wurde das Cumarin erstmals von VOGEL<sup>3)</sup> aus der Tonkabohne (*Dipteryx (Coumarouna) odorata*)<sup>1,4)</sup>, welche ihre Heimat in Guayana und dem Orinoko-Quellgebiet hat und von der das Coumarin seinen Namen erhielt. Synthetisch<sup>5)</sup> ließ sich Cumarin erstmals 1868 nach PERKIN aus dem Natriumsalz von Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid oder später durch den RASCHIG-Prozess aus *ortho*-Cresol herstellen. Die Hauptproduktionsländer sind heute Venezuela und Nigeria.

Setzt der Fäulnisprozess ein, so entsteht ein Dimeres<sup>6,7,8)</sup>: Das Dicumarol (Schema 1), welches Ende der 30er Jahre in Form der „sweet clover disease“ traurige Berühmtheit erlangte. LINK et al. haben hierfür maßgebliche Aufklärungsarbeit geleistet<sup>9)</sup>. Als verdorbener Süßklee (*Melilotus alba*)<sup>10)</sup> an Rinder verfüttert wurde, traten bei diesen innere und äußere Blutungen auf. Dicumarol wirkt antagonistisch zu Vitamin K<sub>1</sub> und hemmt daher die Epoxid-Reduktase (Schema 2). Damit wird die Bildung von Gerinnungsfaktoren in der Leber unterbunden, wofür die Hydroxygruppe am C-4 des Cumarins essentiell ist. Eine Therapie beruht auf Grund des Antagonismus in der Gabe von Vitamin K<sub>1</sub><sup>8,11)</sup>. Synthetisch konnte das Dicumarol durch Kondensation aus 4-Hydroxycumarin und Formaldehyd dargestellt werden<sup>12)</sup>.



**Abbildung 1:** Medizinische Antikoagulantien (Vitamin K<sub>1</sub> Antagonisten)

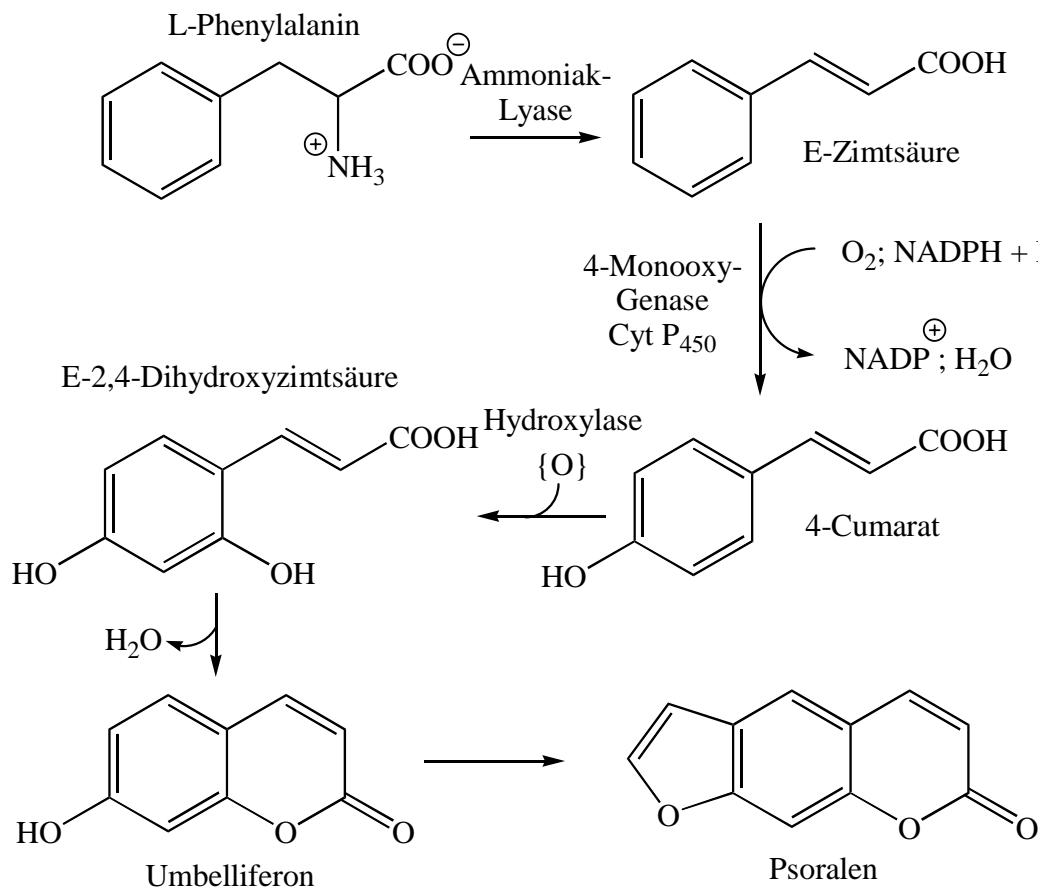
Da schon Paracelsus wusste, dass es bei jedem Gift auf die Dosis ankommt, wurden aus dieser Verbindung orale Antikoagulantien (Abb. 1) entwickelt, z. B. zur Thromboseprophylaxe. In Deutschland kommt heute das hergestellte Phenprocoumon (Marcumar<sup>®</sup>) zum Einsatz. In Amerika und England verwendet man häufiger das ebenfalls synthetische Derivat Warfarin, in Frankreich und Italien das Acenocoumarol. Sie besitzen keine Vorteile, bewirken jedoch wegen der kürzeren Halbwertszeiten eine schlechtere Steuerbarkeit der Therapie, vor allem beim Letztgenannten<sup>11)</sup>. Ironischerweise findet Warfarin gegen Nagetiere auch als Gift Verwendung<sup>13)</sup>.



**Abbildung 2:** Optischer Aufheller und Sonnenschutzmittel

Cumarin bildet den Grundkörper einer weiteren Reihe z. T. photoallergisierender und irritierender Naturstoffe, wie z. B. des Umbelliferons, des Aesculins (Abb. 2) und der Furocumarine.

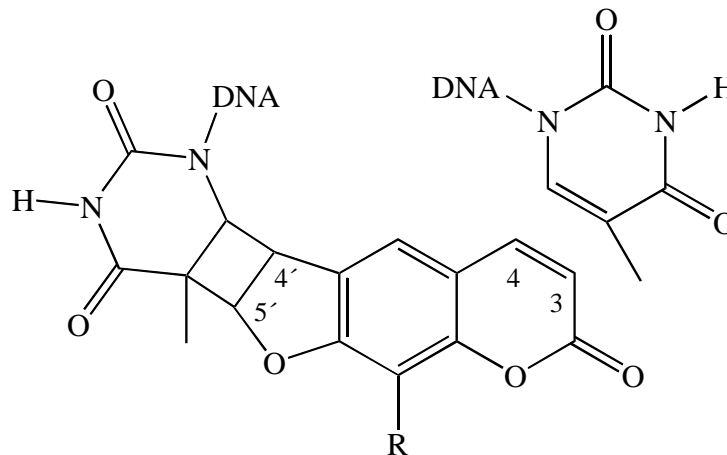
Die wässrige Lösung des Aesculins fluoresziert bei  $\text{pH} > 5,8$  blau, weshalb es bereits 1929 als optischer Aufheller genutzt wurde. Verwendung<sup>14)</sup> findet es, wie z. B. Umbelliferon, als Licht- und Sonnenschutzmittel, in der Bakteriologie zur Differenzierung von Bakterien und auch in der Medizin.



**Schema 3:** Bildung von Psoralen in der *Psoralea corylifolia*

Das Furocumarin Psoralen kommt in der asiatischen Hülsenfrucht *Psoralea corylifolia* (Schema 3) und in mehr als 20 weiteren Pflanzenarten der *Rutaceae* (Bergamott, Limonen, Nelken), *Umbelliferae*, *Leguminosae* und *Moraceae* vor<sup>1,11</sup>. Es dient höheren Pflanzen als Defensivsubstanzen gegen Insektenfraß und Pilzbefall. Psoralene zeigen photodynamische Effekte bei Säugetieren wie auch dem Menschen und werden in der Photochemotherapie gegen Vitiligo (Pigmentstörung)<sup>15,16</sup>, Psoriasis (Schuppenflechte)<sup>8,15,16</sup> und einigen weiteren Hautkrankheiten eingesetzt<sup>15</sup>. Psoralen ist genotoxisch<sup>18</sup>, indem photoaktivierte Psoralene kovalent an Thymin (Abb. 3) in der DNA<sup>19</sup> binden. Dabei bilden sie durch UV-Anregung zunächst über den Furanring Monocycloaddukte (Abb. 3) und anschließend zu einem Thymin des benachbarten DNA-Strangs ein Diaddukt<sup>20</sup>. Dadurch hemmen sie die DNA-Synthese und Zellproliferation. Hierauf beruht wahrscheinlich der Mechanismus der PUVA-Therapie (Psoralenderivat kombiniert mit UV-A-Strahlung) gegen Psoriasis<sup>8,17</sup>. Neueste Studien belegen sogar eine Wirksamkeit des Psoralidins (ohne Abb.), einem Furocumarin aus der gleichen Pflanze, gegen Magenkrebszellen<sup>21</sup>.

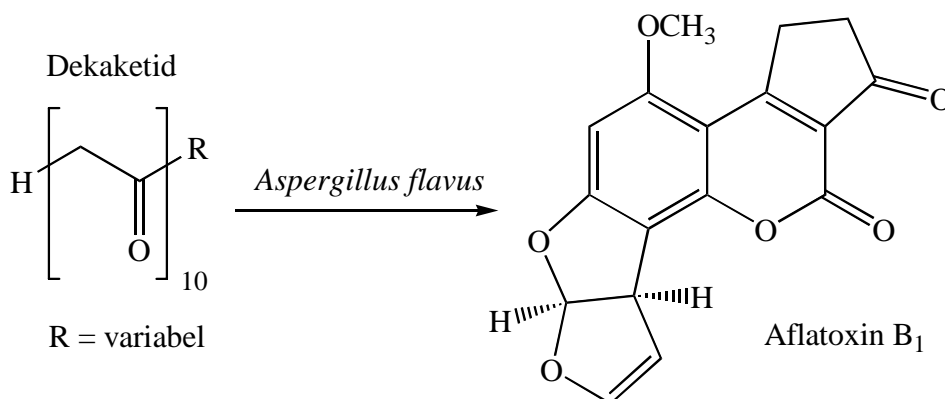
R = H: Psoralen  
 R = OCH<sub>3</sub>: Xanthoxin (Methoxsalen, Meladinine<sup>®</sup>, Ammoidin)



**Abbildung 3:** Monoaddukt des Medikaments Meladinine<sup>®</sup> und eines Thymins bei der Einlagerung an zwei gegenüberliegenden DNA-Strängen in der PUVA-Therapie

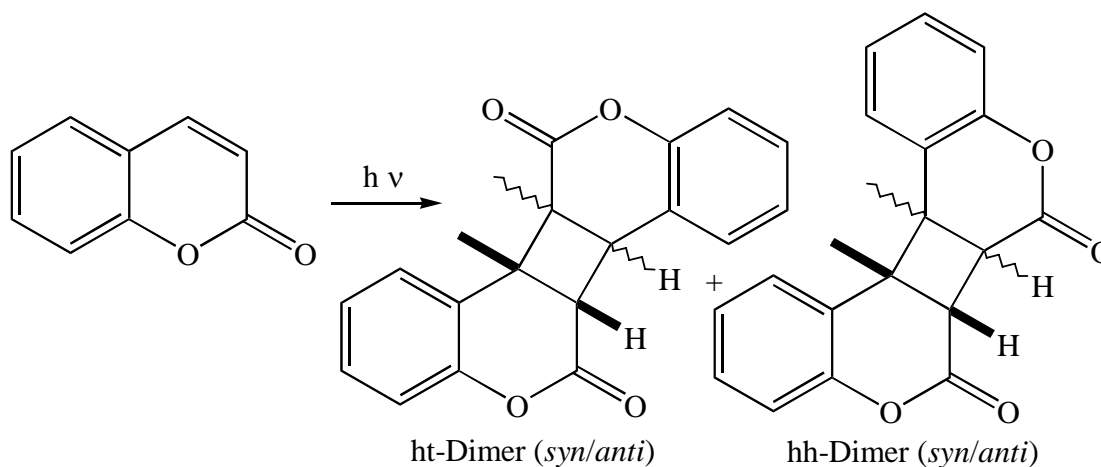
Natürlich darf man die Gruppe der Aflatoxine<sup>7, 22</sup> nicht vergessen (Schema 4), welche von Schimmelpilzen wie *Aspergillus flavus* oder *Aspergillus parasiticus* aus Polyketiden<sup>13</sup> (Poly-( $\beta$ -oxocarbonsäuren) (Schema 4) bei Raumtemperatur auf stärke- und fetthaltigen Lebensmitteln, wie z. B. Nüssen, Brot, Käse, gebildet werden und karzinogen auf die Leber wirken. Da die Aflatoxine von den Schimmelpilzen ausgeschieden werden, sind sie viel beweglicher als die Pilze selbst. Verschimmelte Lebensmittel sind daher nicht mehr für den

Verzehr geeignet und sollten komplett weggeworfen werden. Auch durch Kochen oder Braten können Aflatoxine nicht zerstört werden.



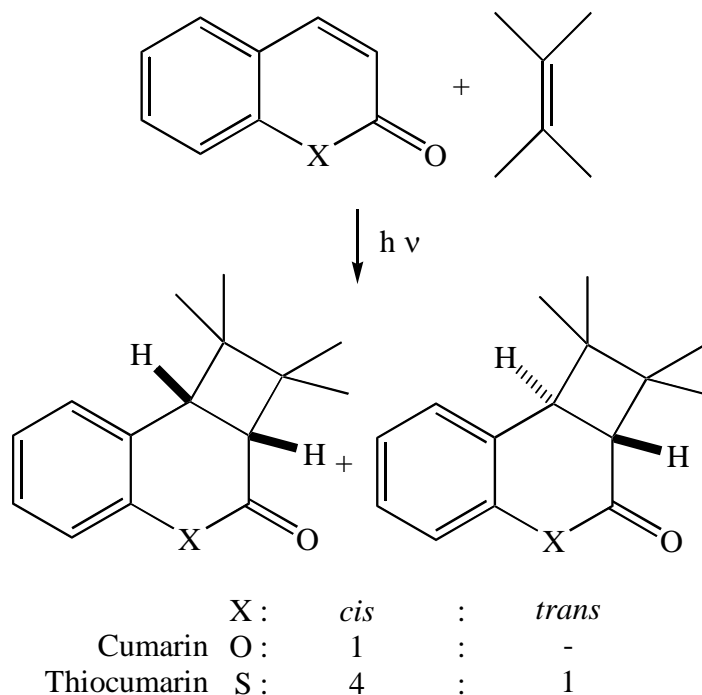
**Schema 4:** Bildung von Aflatoxin B<sub>1</sub> durch bestimmte Schimmelpilzarten; andere Aflatoxine stellen Derivate dieses Grundgerüsts dar

Eingehende Studien<sup>23,24)</sup> beschäftigten sich mit der lichtinduzierten Cyclodimerisierung von Cumarin (Schema 5), bei der sich vier verschiedene Produkte bilden. Es handelt sich dabei um die so genannten hh- (*head-head*) und ht- (*head-tail*) Cycloaddukte, von denen jedes in der *syn*- und der *anti*-Form entstehen kann. Es zeigte sich, dass das relative Mengenverhältnis durch die Reaktionsbedingung beeinflusst werden konnte<sup>24)</sup>. Von medizinischer Bedeutung sind diese Verbindungen, da DE OLIVEIRA eine Wirkung<sup>25)</sup> auf die Larve der Gelbfiebermücke (*Aedes aegypti*) nachweisen konnte, die vor allem in West- und Zentralafrika, sowie Zentral- und Südamerika verbreitet ist und durch die Übertragung des Flavivirus zu hämorrhagischem Fieber mit hoher Letalität führt. Die wirksamen Cumarinderivate isolierte<sup>26)</sup> man hierfür aus der Pflanze *Esenbeckia grandiflora*<sup>1)</sup>, die ihre Heimat in Brasilien hat.



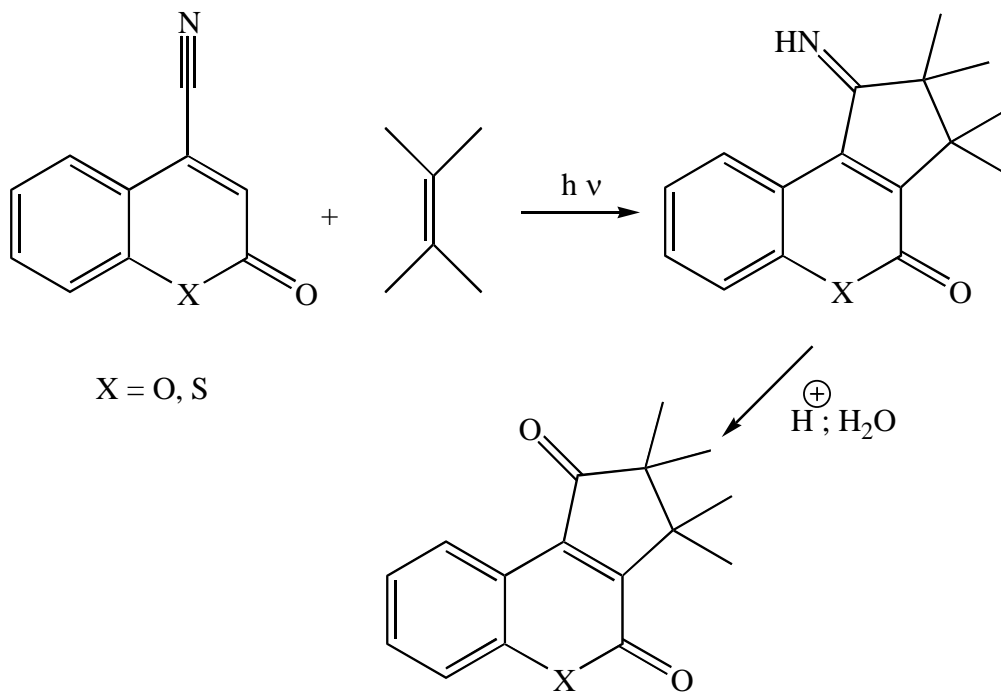
**Schema 5:** Dimerisierung des Cumarins bei Bestrahlung mit UV-Licht

Thiocumarine (Schema 6), unterscheiden sich im Ringheteroatom vom Cumarin, sind aber rein synthetisch und kommen in der Natur nicht vor. Das Thiocumarin selbst wurde erstmals 1913 von CHMELEWSKI und FRIEDLÄNDER<sup>27)</sup> hergestellt. Auch Thiocumarine bilden bei Lichtanregung Photocyclodimere analog zu den Cumarinen. Beschrieben wurden bisher Dimerisierungsreaktionen in Lösung von KARBE<sup>28a)</sup> und in Festphase von KLAUS und MARGARETHA<sup>28b)</sup>. Um die Photocycloaddition an Alkene untersuchen zu können, wählte man einfache Verbindungen wie 2,3-Dimethyl-2-buten, weil die Addukte spektroskopisch gut zu detektieren sind. Bereits in den 60er Jahren haben HANIFIN und COHEN<sup>29)</sup> [2+2]-Cycloadditionen am Cumarin untersucht, bei denen sich das *cis*-verknüpfte Cyclobutan bildete. Es folgten weitere Arbeiten, die die Photochemie an unsubstituiertem Cumarin weitestgehend aufklärten<sup>30)</sup>. Die Ergebnisse des Cumarins wurden bestätigt, jedoch zeigte sich, dass man beim Thiocumarin zum Teil auch das *trans*-Produkt erhielt. Da der C-S-Bindungsabstand im Vergleich zu C-O-Bindung größer ist, hat der Thiopyranring gegenüber dem Pyranring eine größere Flexibilität.



**Schema 6:** [2+2]-Cycloaddition von (*Thio*)Cumarin mit 2,3-Dimethylbut-2-en

In späteren Arbeiten<sup>31,32)</sup> wurde berichtet, dass es bei analoger Umsetzung von 4-Cyanocumarin bzw. 4-Cyanothiocumarin nicht zur Bildung des [2+2]-, sondern des [2+3]-Photocycloadditionsproduktes kommt (Schema 7). Anschließend erfolgte eine Hydrolyse des Imins zum Keton. Für das Cumarin genügte gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung, beim Thiocumarin benötigte man verdünnte Salzsäure. Dies zeigt, dass die längere C-S-Bindung einen stabilisierenden Einfluss auf das Imin haben muss.



**Schema 7:** [2+3]-Cycloaddition von 4-Cyano-(*thio*)cumarin mit 2,3-Dimethylbut-2-en und anschließender Hydrolyse zum Keton

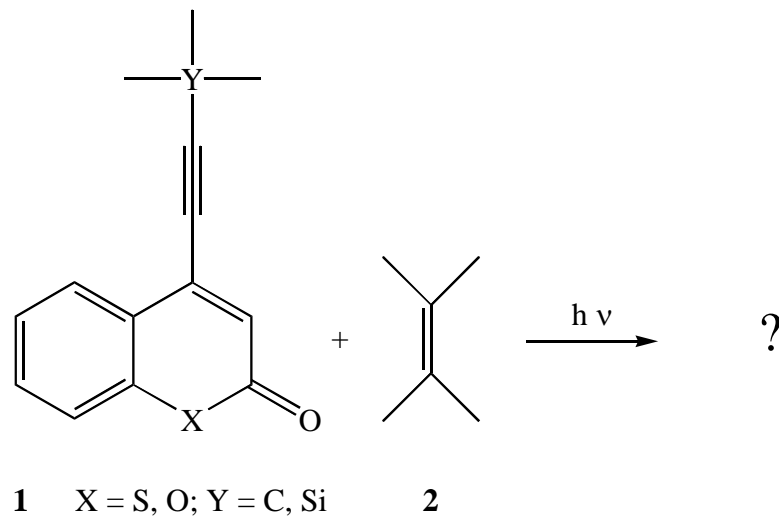
Bei der Bestrahlung von 3-Cyanocumarin erhielt SCHWEBEL<sup>32)</sup> auf analoge Weise ein Keton (ohne Abb.), was einer Vorstufe der Aflatoxine entspricht.



## 2. Aufgabenstellung

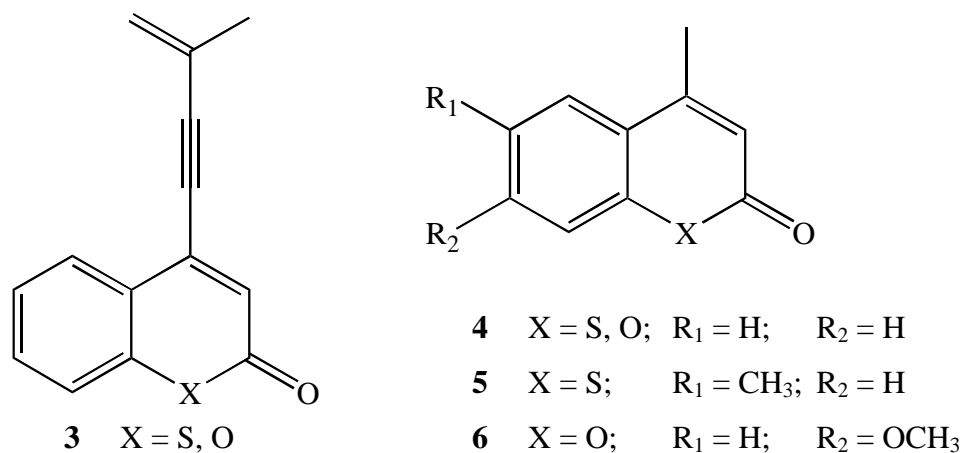
Ziel dieser Arbeit ist es, zunächst 4-alkinylierte Thiocumarine und Cumarine (**1**) zu synthetisieren.

Im Anschluss sollen deren photochemische Eigenschaften in Gegenwart von verschiedenen Alkenen, primär 2,3-Dimethylbut-2-en (**2**) (Abb. 4), untersucht werden. Die entstehenden Photoprodukte sollen charakterisiert und isoliert werden. Ein besonderes Interesse gilt dabei möglichen [2+3]-Photocycloadditionen in Anlehnung an die der 4-Cyanocumarine.



**Abbildung 4:** Untersuchung der photochemischen Eigenschaften von 4-Alkin-funktionalisierten (*Thio*)Cumarinen

Neben diesen Photoedukten werden noch weitere Cumarine und Thiocumarine synthetisiert. Zum einen soll versucht werden die Konjugation der Seitenkette wie im Fall von **3** (Abb. 5) zu erweitern, zum anderen sollen die 4-Methylcumarine und Thiocumarine einen photochemischen Vergleich ermöglichen.



**Abbildung 5:** Weitere Photoedukte **3 - 6**

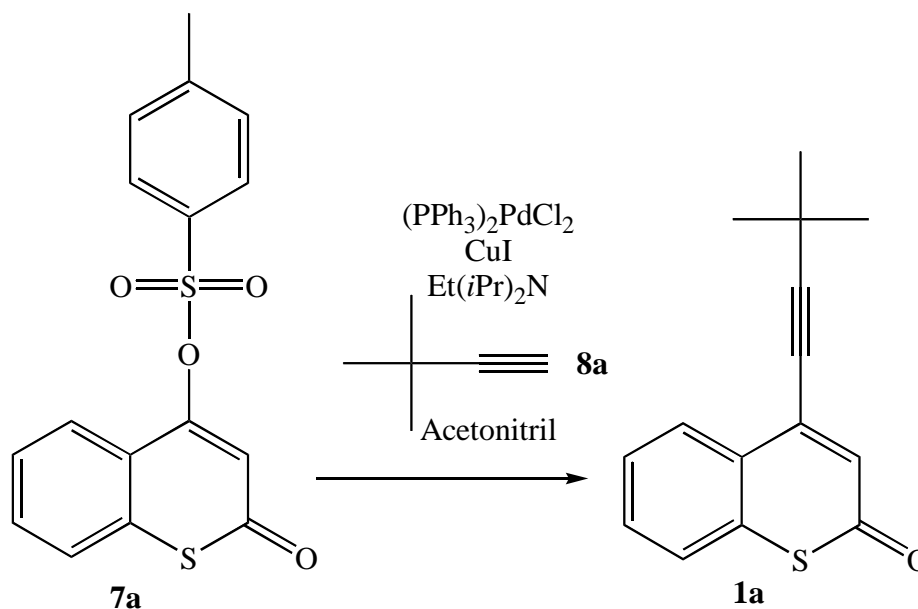
Die auf diesem Weg neuartig funktionalisierten Cumarine und Thiocumarine stellen eine potentielle Vorstufe für die Synthese von Natur- oder künstlichen Wirkstoffen dar, die möglicherweise in der Medizin und Pharmazie von besonderem Interesse sind. Eine Untersuchung der Wirksamkeit soll an dieser Stelle jedoch nicht durchgeführt werden. Primär sollen die Reaktionsmechanismen der Photochemie untersucht werden.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die geläufigen Trivialnamen der Moleküle verwendet. Eine Auflistung der Nomenklatur nach IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) findet sich in der Formelsammlung.

## B. Hauptteil

### 1. Darstellung der Photoedukte

#### 1.1 Darstellung von 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2*H*-1-benzothiopyran-2-on (**1a**)



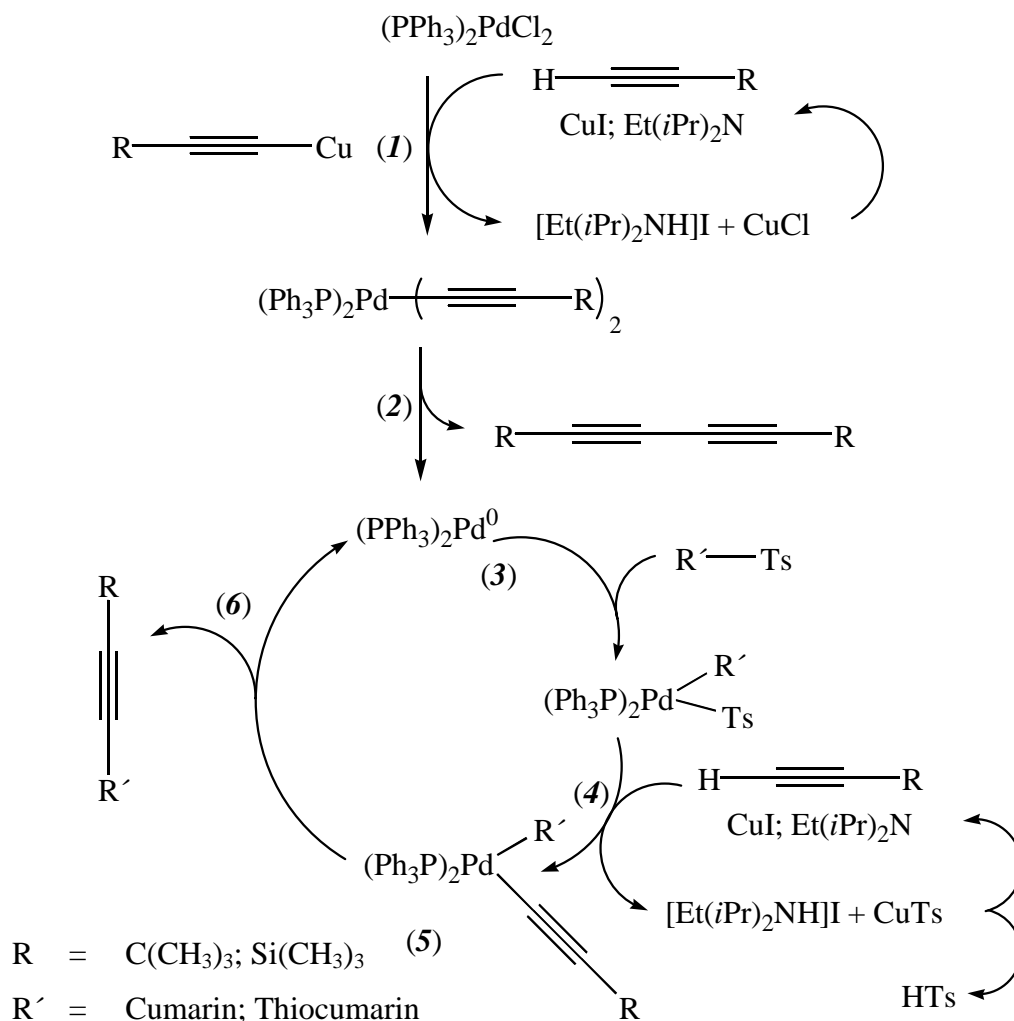
**Schema 8:** Darstellung von 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2*H*-1-benzothiopyran-2-on (**1a**) unter SONOGASHIRA-Reaktionsbedingungen<sup>33)</sup>

Das in der Literatur zuvor noch nicht beschriebene 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2*H*-1-benzothiopyran-2-on (**1a**) konnte analog zu der von YANG<sup>34)</sup> et al. beschriebenen Methode hergestellt werden (Schema 8). Dabei wurde die tosylierte Vorstufe **7a** unter SONOGASHIRA-Reaktionsbedingungen mit einem endständigen Alkin (hier **8a**) verknüpft.

Der genaue Mechanismus der Reaktion muss noch untersucht werden, es scheint jedoch wahrscheinlich, dass die Substitution durch eine vorangegangene Bildung (Schema 9) von Bis-(triphenylphosphin)-dialkynyl-Palladium<sup>II</sup> (**I**) eingeleitet wird, die den eigentlichen Katalysator Bis-(triphenylphosphin)-Palladium<sup>0</sup> in einer reduktiven Eliminierung zum entsprechenden 1,4-(R<sub>2</sub>)-Butadiin bildet (**2**). Hilfreich<sup>35)</sup>, wenn auch nicht immer notwendig<sup>36)</sup>, scheint dabei das Cu<sup>I</sup> zu sein, welches über Bildung eines Metallorganyls in Schritt (**I**) die Synthese katalysiert. Gleiches gilt für das Cu<sup>I</sup> in Schritt (**4**).

Der Eigentliche SONOGASHIRA-Mechanismus erfolgt nun durch oxidative Addition eines Aryl- oder Vinyl-Tosylats (**3**). Gefolgt von einer Alkinylierung des Adduktes (**4**) ergibt sich

ein Aryl- oder Vinyl-Alkynyl Derivat des Palladiums (5). Hieraus bildet sich einerseits leicht der Katalysator zurück und man erhält andererseits das gewünschte Produkt (6).



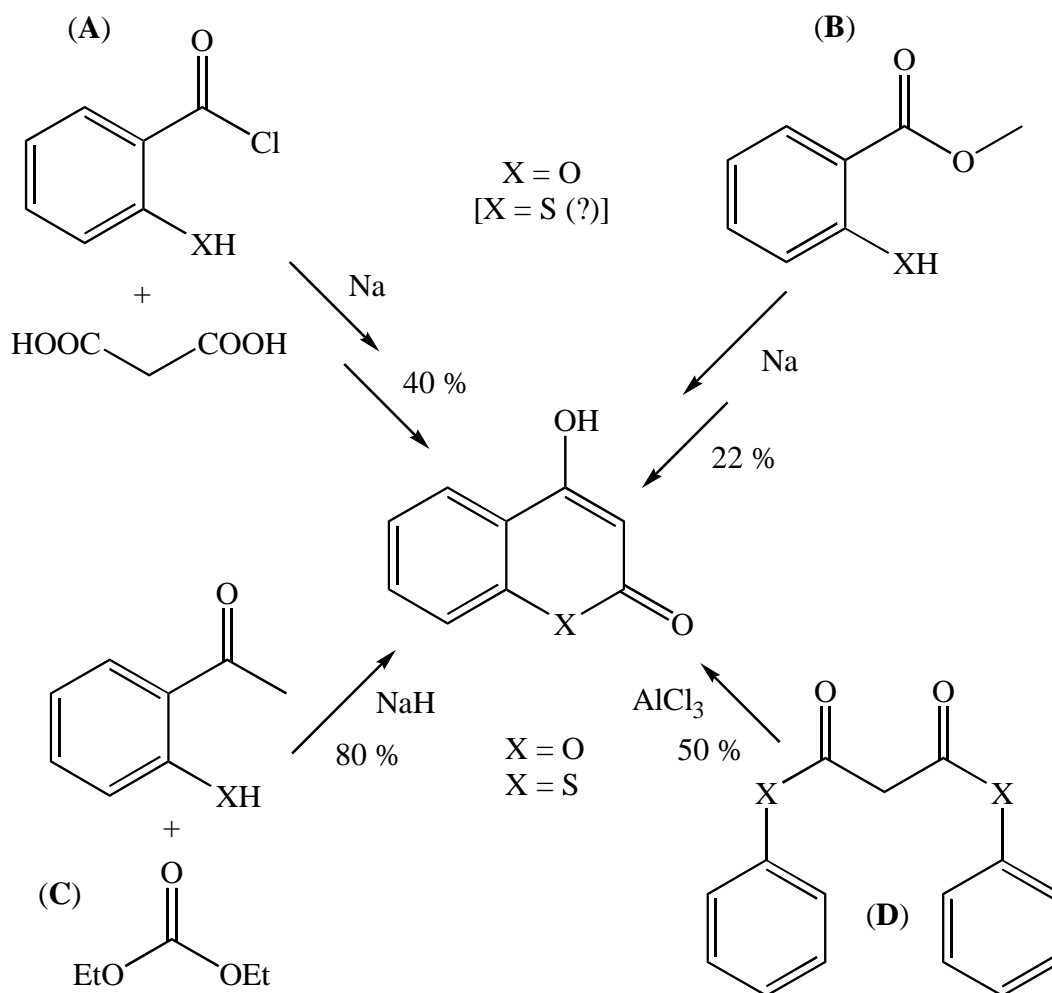
**Schema 9:** Vorgeschlagerer Mechanismus nach SONOGASHIRA<sup>33)</sup>

Um dieses Ziel zu erreichen musste jedoch zunächst 4-Hydroxythiocumarin (9a) hergestellt werden, welches die Vorstufe des 4-(4-Tosyloxy)-2H-1-benzothiopyran-2-on (7a) darstellt.

### 1.1.1 Darstellung von 4-Hydroxythiocumarin (9a)

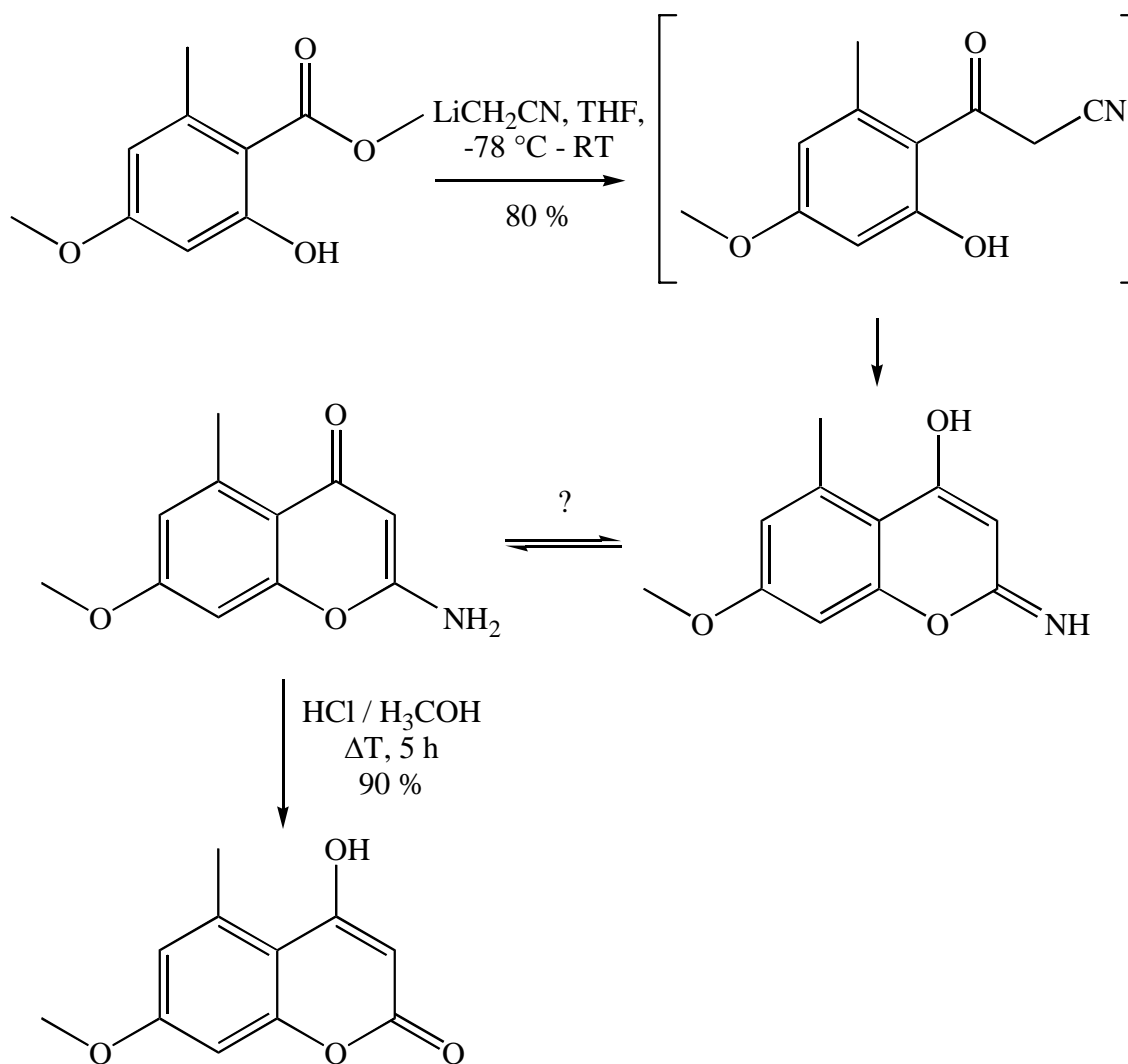
Für die Synthese von 4-Hydroxythiocumarin (9a) finden sich in der Literatur die unterschiedlichsten Literaturvorschriften<sup>37,38,39,40)</sup>, was nicht unbedingt die Zugänglichkeit der Verbindung widerspiegelt. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass man auf die schon früher beschriebenen Vorschriften für das Sauerstoffderivat (9b) zurückgreifen kann.

Für das käufliche 4-Hydroxycumarin (**9b**) sind mindestens ebenso viele Herstellungsmethoden beschrieben (Schema 10). So besteht die Möglichkeit der Kondensation eines Acetylsalicylsäurechlorids mit Acetoacetyl-, Cyanoacetyl- oder auch Malonsäureester nach ANSCHÜTZ<sup>41)</sup> aus dem Jahre 1903, die jedoch technisch kaum realisierbar ist, da zu viele Zwischenstufen durchschritten werden müssen (**A**); die Cyclisierung von Acetylsalicylsäuremethylester in Gegenwart eines Alkalimetalls mit nur 22 % Ausbeute nach PAULY und LOCKEMANN<sup>42)</sup> von 1915, deren Synthese trotz der schlechten Ausbeute aufgrund des kurzen Reaktionsweges eine Zeit lang technische Bedeutung erlangt hatte (**B**); die Kondensation von *ortho*-Hydroxyacetophenon mit Diethylcarbonat oder in Gegenwart eines Alkalimetalls nach einem Patent von WHALLEY<sup>40)</sup> aus dem Jahre 1947 mit Ausbeuten über 80 % (**C**) sowie die Cyclisierung von Diarylmalonsäureester durch  $\text{AlCl}_3$  bei 180 °C nach ZIEGLER und JUNEK<sup>7)</sup> aus dem Jahre 1954 mit einer Gesamtausbeute von etwas mehr als 30 %<sup>43)</sup> (**D**).



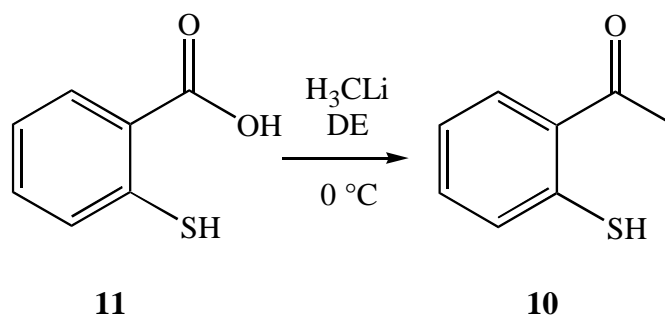
**Schema 10:** Synthesewege für 4-Hydroxy(*thio*)cumarin (**9b**, (**9a**))

Eine neuere Synthese von HÜTTEL<sup>44)</sup> beschreibt eine interessante Variante (Schema 11) ausgehend von 2-Hydroxy-4-methyl-6-methoxybenzoat in der über eine  $\beta$ -Keto-Nitril Zwischenstufe mit anschließender Cyclisierung eine tautomere Vorstufe gebildet wird, die nach saurer Aufarbeitung ein 4-Hydroxycumarin in einer Gesamtausbeute von 72 % ergeben soll.

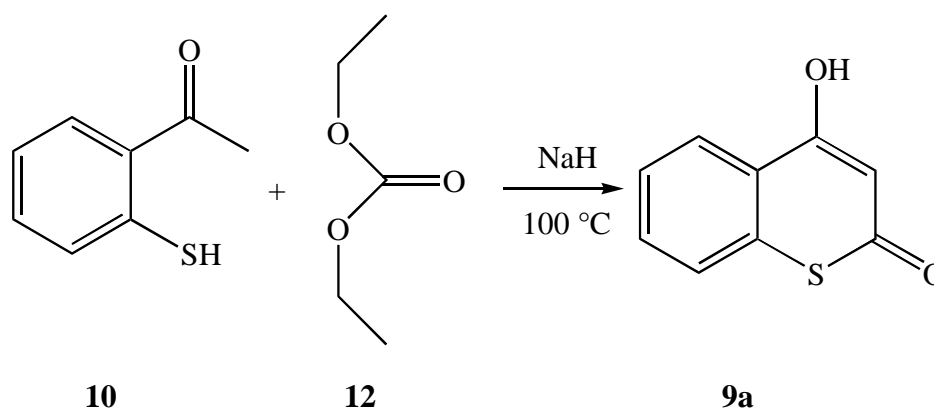


**Schema 11:** Synthese eines 4-Hydroxycumarinderivats von HÜTTEL<sup>44)</sup>

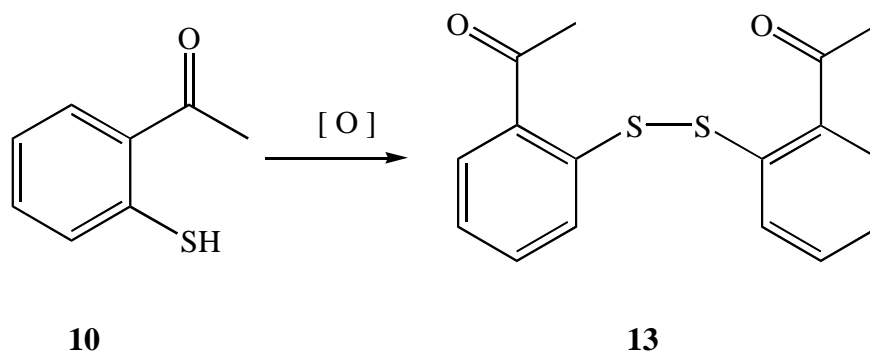
Es stellte sich somit die Aufgabe, die am besten geeignete Synthese für 4-Hydroxythiocumarin (**9a**) im Hinblick auf Ausbeute und Handhabbarkeit zu finden. Aufgrund der hohen Ausbeuten wurde eine Synthesemethode in Analogie zu WHALLEY<sup>40)</sup> durchgeführt (Schema 10).

1.1.1.1 Darstellung von 2-Mercaptoacetophenon (**10**)**Schema 12:** Darstellung von 2-Mercaptoacetophenon (**10**)

Dazu musste zunächst das 2-Mercaptoacetophenon (**10**) aus Thiosalicylsäure (**11**) unter Einwirkung von Methyllithium hergestellt werden (Schema 12). Die Ausbeute des gelben Öls war mit 57 % gegenüber 85 % in der Literatur<sup>45)</sup> eher mittelmäßig.

**Schema 13:** Darstellung von 4-Hydroxythiocumarin (**9a**) nach JUNG<sup>37)</sup>

Die Umsetzung zum 4-Hydroxythiocumarin (**9a**) erfolgte durch Cyclisierung von 2-Mercaptoacetophenon (**10**) und Diethylcarbonat (**12**) in Gegenwart der Base Natriumhydrid (Schema 13). Die in der Literatur<sup>37)</sup> beschriebenen Ausbeuten von 85 % konnten bei weitem nicht erreicht werden, was vermutlich an zwei Faktoren lag: Zum einen zeigte sich, dass sich unter Einfluss von Sauerstoff aus 2-Mercaptoacetophenon (**10**) als Oxidationsprodukt das kristalline Dithiol (**13**) bildete (Schema 14), was man aber unter Verwendung von Argon als Schutzgas auf ein Minimum reduzieren konnte.



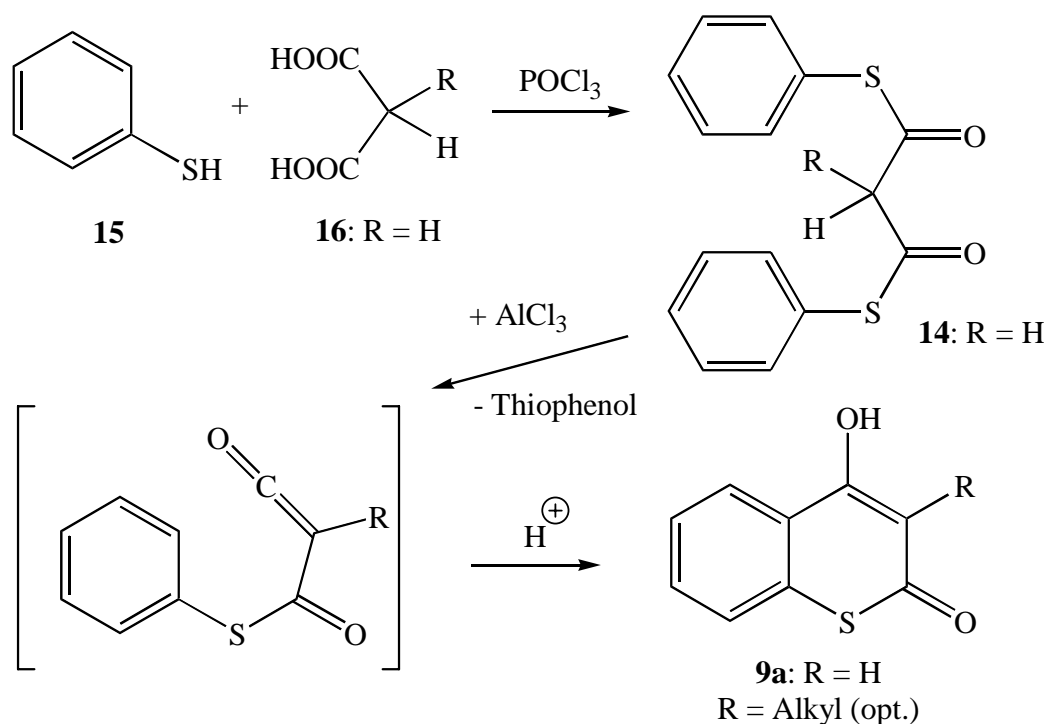
**Schema 14:** Dimerisierung von 2-Mercaptoacetophenon (**10**) unter Sauerstoffeinfluss zu 1-{2-[(2-Acetylphenyl)-disulfanyl]-phenyl}-1-ethanon (**13**)

Zum anderen war vermutlich das verwendete NaH nicht mehr aktiv genug. Auf eine weitere Prozessoptimierung wurde jedoch verzichtet, da sich mit der Methode von ZIEGLER und JUNEK<sup>7)</sup> eine viel versprechende Vorgehensweise bot, die auch schon mehrfach Anwendung<sup>7,43)</sup> fand.

#### 1.1.1.2 Darstellung von $S^1,S^3$ -Diphenylpropandithioat (**14**)

Eine wie sich zeigte hervorragende Methode, um 4-Hydroxythiocumarin (**9a**) herzustellen, ist die Synthese von ZIEGLER und JUNEK<sup>7)</sup>. Hiernach wurde Thiophenol (**15**) in Gegenwart von  $\text{POCl}_3$  mit Malonsäure (**16**) kondensiert, um anschließend mit Hilfe von  $\text{AlCl}_3$  zum Produkt **14** cyclisiert zu werden (Schema 15).  $S^1,S^3$ -Diphenylpropandithioat (**14**) wurde nach 30 Minuten und Erhitzen unter Rückfluss bei 110 °C durch Zerlegung des Reaktionsproduktes mit kaltem Ethanol erhalten. Das Produkt **14** kristallisierte spontan nach Anreiben im Kolben aus. Der feste Ester wurde filtriert und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen. Es ergab sich eine Ausbeute von 35 % gegenüber 62 % in der Literatur<sup>7)</sup>.





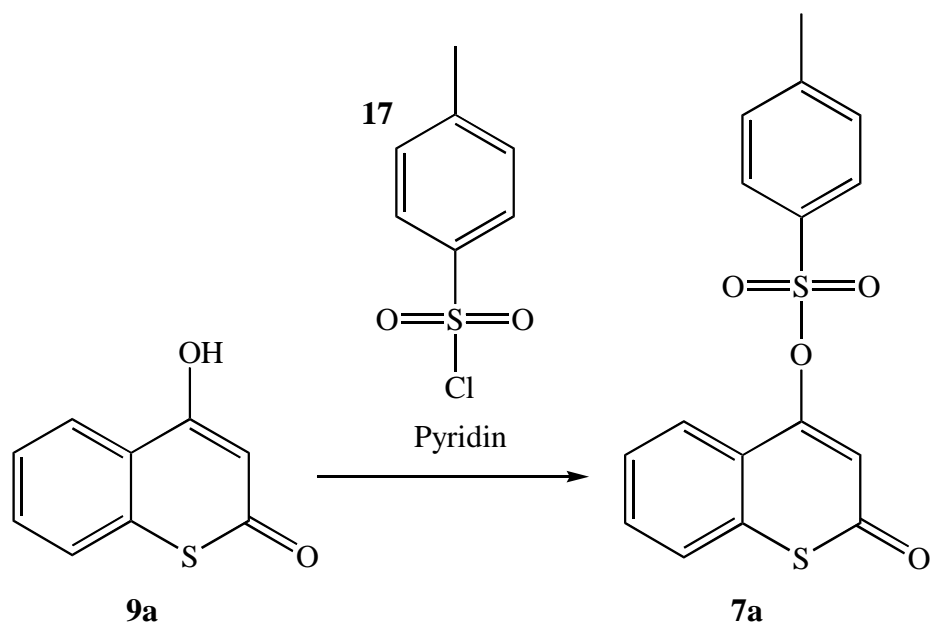
**Schema 15:** Von RAJAGOPAL<sup>43)</sup> vorgeschlagener Mechanismus zur Synthese von 4-Hydroxythiocumarin (**9a**)

Der Mechanismus ist nicht genau geklärt, jedoch nimmt RAJAGOPAL<sup>43)</sup> an, dass bei der Umwandlung des Dithiophenylmalonesters (**14**) in das 4-Hydroxythiocumarin (**9a**) als Zwischenprodukt ein Ketenthioester (Schema 18) entsteht, wie es bereits von ZIEGLER<sup>7)</sup> gezeigt werden konnte.

Das Produkt ließ sich säulenchromatographisch reinigen, indem es auf dem Kieselgel mit dem PE/EE-Laufmittelgemisch liegen blieb und dadurch von größeren Verunreinigungen befreit werden konnte. Ein anschließendes Lösen vom Kieselgel mit Aceton und folgender Umkristallisation erbrachte mit einer Ausbeute von 30 % das Produkt als weißen Feststoff, gegenüber 50 % der Literatur<sup>7)</sup>. In weiteren Synthesen wurde das Rohprodukt **9a** direkt für die nächste Synthesestufe zu Gunsten größerer Ausbeuten eingesetzt.

Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Synthese besteht darin, dass auf diese Weise auch verschiedene 3-Alkyl-substituierte 4-Hydroxycumarine und -thiocumarine zugänglich werden.

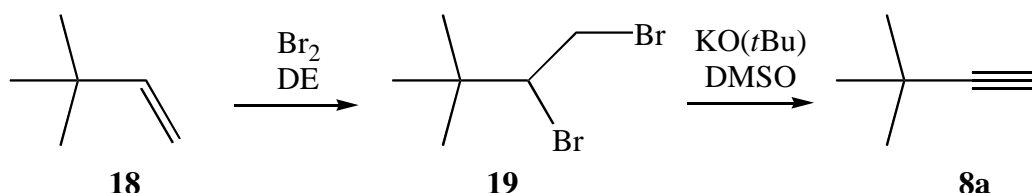
Weitere Literatur berichtet vom Austausch des AlCl<sub>3</sub> durch Polyphosphorsäure<sup>39)</sup> oder auch von Gemischen aus POCl<sub>3</sub> und ZnCl<sub>2</sub> in einem Reaktionsschritt<sup>46)</sup>. Es sind aber keine besseren als die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ausbeuten angegeben. Ebenso wird von der Möglichkeit berichtet, das Heteroatom im Ring durch Selen auszutauschen<sup>39)</sup>.

1.1.2 Darstellung von 4-(4-Tosyloxy)-2*H*-1-benzothiopyran-2-on (**7a**)**Schema 16:** Darstellung von 4-(4-Tosyloxy)-2*H*-1-benzothiopyran-2-on (**7a**)

Die Tosylierung des 4-Hydroxythiocumarins (**9a**) erfolgte gemäß der Vorschrift für Cumarine von MAJUMDAR<sup>47)</sup> mit ähnlich hohen Ausbeuten von 90 % (Schema 16). Meist wurde das ungereinigte 4-Hydroxythiocumarin eingesetzt, da die Löslichkeit und dadurch die Handhabung in der Chromatographie des 4-Tosylthiocumarins (**7a**) Vorteile hinsichtlich der Gesamtausbeute brachten. Für die Umsetzung wurde mit Tosylchlorid (**17**) in Pyridin für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch. Eine rötliche Färbung der Kristalle ließ sich nicht beseitigen.

### 1.1.3 Darstellung von 3,3-Dimethylbutin (**8a**)

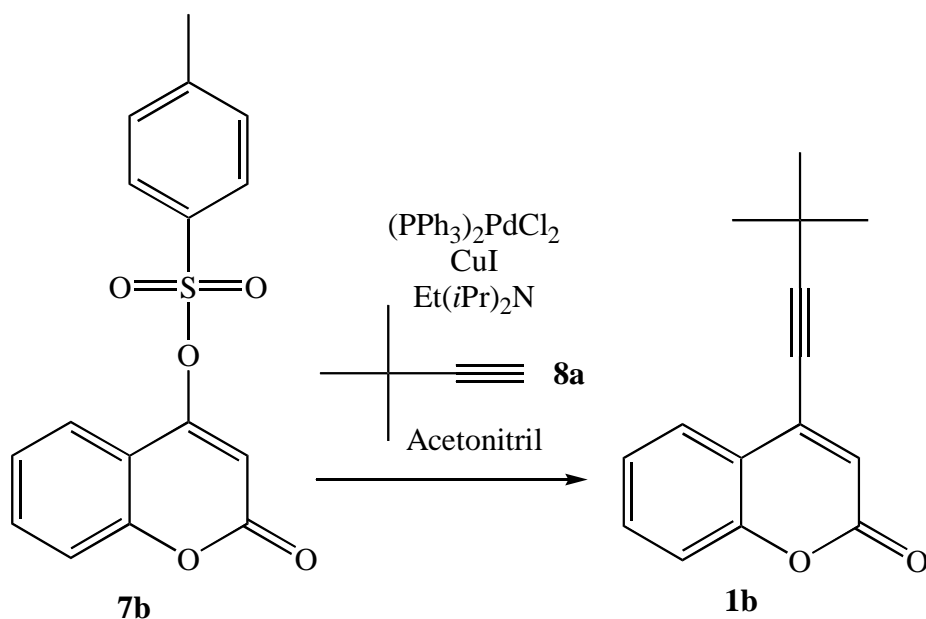
Für die Synthese von *tert*-Butylacetylen (**8a**) konnte nach einer Methode von COLLIER und MACOMBER<sup>48a)</sup> aus dem Jahre 1973 vorgegangen werden und man erhielt mit 73 % annähernd so gute Ausbeuten, wie die beschriebenen 81 % über zwei Stufen (Schema 17).



**Schema 17:** Darstellung von 3,3-Dimethylbutin (**8a**) über zwei Stufen

Hierfür wurde von 3,3-Dimethylbut-1-en (**18**) ausgegangen, welches zunächst bei einer Temperatur von maximal  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  bromiert wurde, um 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (**19**) zu erhalten. Hier lagen die Ausbeuten bei 95 % im Gegensatz zu 70-90 % aus der Literatur<sup>48a)</sup>.

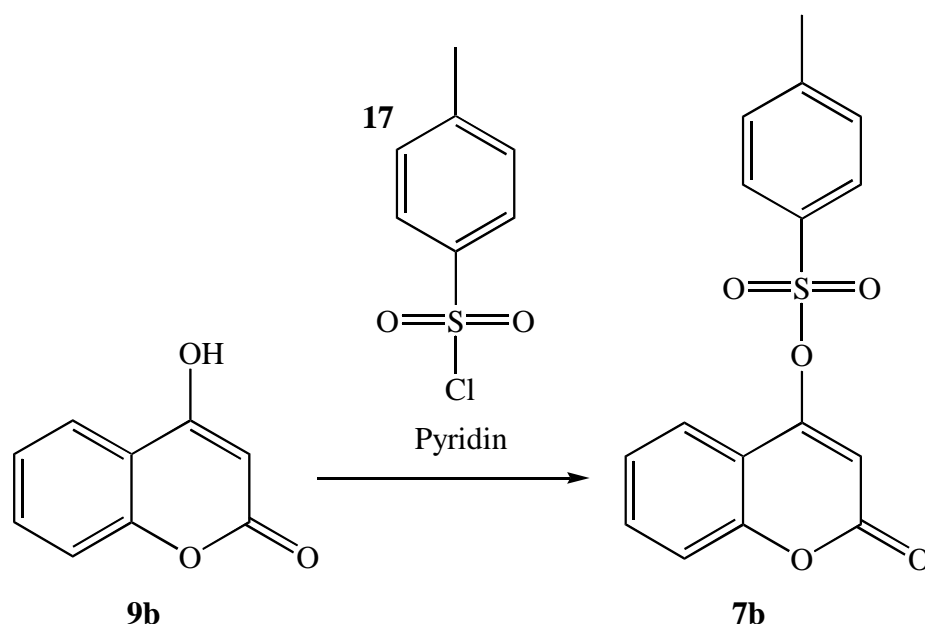
Im Anschluss folgte eine *vicinale* Dehydrobromierung mit Hilfe von Kalium-*tert*-butanolat in  $\text{DMSO}$  gekoppelt mit einer Destillation bei bis zu  $110\text{ }^\circ\text{C}$  auf eine gekühlte Vorlage. Dies brachte das Produkt mit einem Siedepunkt von  $38\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>48b)</sup> und einer Ausbeute von 77 %. Als Nebenprodukt wurde *tert*-Butanol erhalten, welches nach erneuter fraktionierter Destillation entfernt werden konnte.

**1.2 Darstellung von 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2H-1-benzopyran-2-on (1b)****Schema 18:** Darstellung von 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2H-1-benzopyran-2-on (**1b**)

Das 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2H-1-benzopyran-2-on (**1b**) wurde ebenso wie **1a** nicht von YANG et al.<sup>34)</sup> synthetisiert. Jedoch brachte die Umsetzung gleicher Art eine Ausbeute von 81 % (Schema 18). Im Verlauf dieser Arbeit ist im Jahr 2004 eine weitere Synthesemöglichkeit<sup>49)</sup> von KABALKA veröffentlicht worden, die von einer Ausbeute um 97 % berichtet. Diese Variante wurde jedoch ausschließlich für die Synthese des Photoedukts **3** verwendet (Abschnitt 1.4).

1.2.1 Darstellung von 4-(4-Tosyloxy)-2H-1-benzopyran-2-on (7b)

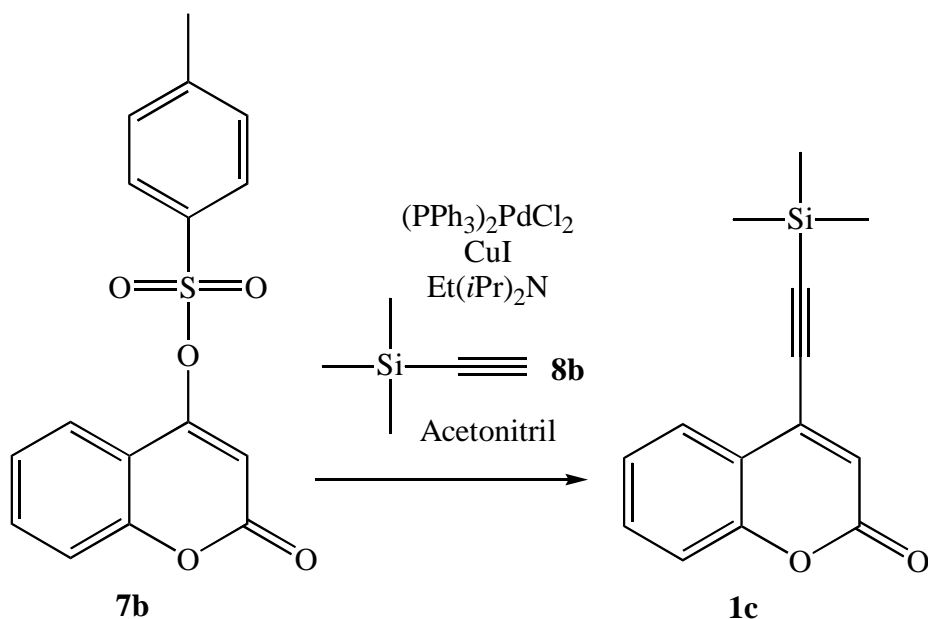
Für die Darstellung von 4-(4-Tosyloxy)-2H-1-benzopyran-2-on (**7b**) aus 4-Hydroxycumarin (**15b**) wurde nach einer Vorschrift von MAJUMDAR<sup>47)</sup> verfahren. Man ging dafür von käuflichem 4-Hydroxycumarin (**15b**) aus, welches mit Tosylchlorid (**17**) in Pyridin innerhalb von 30 Minuten bei Raumtemperatur das gewünschte 4-Tosylcumarin (**14b**) ergab (Schema 19). Eine Kühlung, wie an anderer Stelle beschrieben, war nicht notwendig<sup>50)</sup>. 4-Tosylcumarin (**14b**) bildete nach dem Auskristallisieren aus dem Rohprodukt in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> große reine Kristalle aus.



**Schema 19:** Darstellung von 4-(4-Tosyloxy)-2H-1-benzopyran-2-on (**7b**)

### 1.3 Darstellung von 4-[2-(Trimethylsilyl)-ethynyl]-2*H*-1-benzopyran-2-on (**1c**)

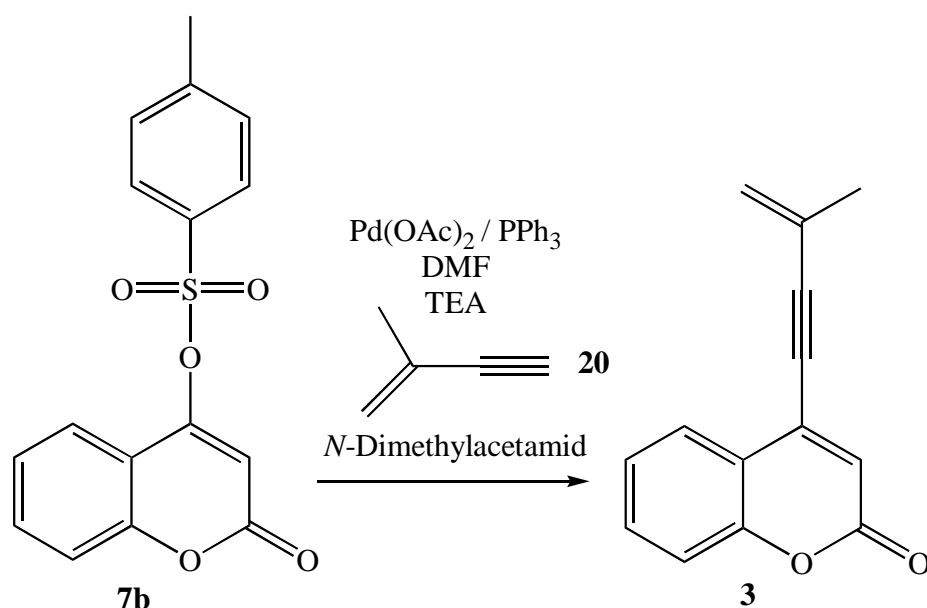
Das 4-[2-(Trimethylsilyl)-ethynyl]-2*H*-1-benzopyran-2-on (**1c**) wurde im Gegensatz zu **1a** und **1b** bereits von YANG<sup>34)</sup> et al. synthetisiert. Die Ausbeute liegt mit 85 % über der in der Literatur<sup>34)</sup> mit 68 % angegebenen (Schema 20). Es ist jedoch das einzige Photoedukt, welches durch SONOGASHIRA-Kopplung<sup>33)</sup> mit 2-(Trimethylsilyl)-ethin (**8b**) hergestellt wurde. Ein Grund ist zum Beispiel die erschwerte Charakterisierung der zu erwartenden Photoprodukte im NMR. Selbst für das Photoedukt **1c** wurde nicht nur auf das standardmäßig verwendete CDCl<sub>3</sub> zurückgegriffen, sondern auf Benzol-D<sub>6</sub>. Auf die Kopplung von 4-(4-Tosyloxy)-2*H*-1-benzothiopyran-2-on (**7a**) mit 2-(Trimethylsilyl)-ethin (**8b**) wurde verzichtet, da hierdurch keine neuen Erkenntnisse erwartet wurden. Die Verbindung **8b** musste nicht wie **8a** synthetisiert werden, sondern konnte von der Firma Fluka in größtmöglicher Reinheit bezogen werden.



**Schema 20:** Darstellung von 4-[2-(Trimethylsilyl)-ethynyl]-2*H*-1-benzopyran-2-on (**1c**)

#### 1.4 Darstellung von 4-(3-Methyl-but-3-en-1-ynyl)-2H-1-benzopyran-2-on (**3**)

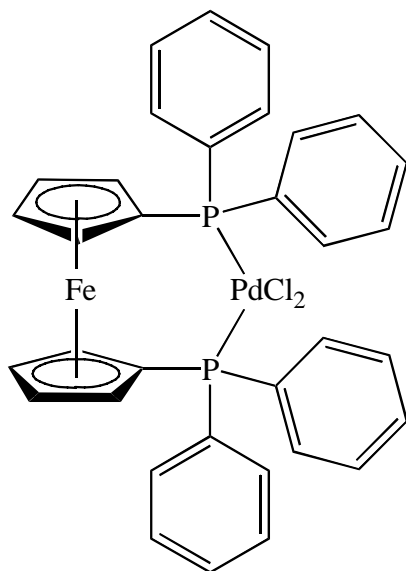
Die formale Erweiterung der Konjugation an der Seitenkette des Photoedukts **1b** stellt die Verbindung **3** in Schema 21 dar. Diese Verbindung ist bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Die durchgeführte Kopplungsreaktion nach YANG<sup>34)</sup> et al. gelang hier nicht. Gründe dafür mögen darin liegen, dass die hohe Elektronendichte an dem verwendeten 2-Methyl-but-1-en-3-in (**20**) und auch bei Versuchen mit 2-(1,1-Dimethyl)ethyl-but-1-en-3-in (**21**) den Katalysator in einer *side-on* Anlagerung blockiert. Für die Vermutung spricht, dass mit dem Bis-triphenylphosphin-palladium<sup>II</sup>-dichlorid-Katalysator [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] ausschließlich von Kupplungen mit Alkyl- oder Phenyl-Alkinen berichtet wurde, jedoch nie von olefinischen Alkinen. Die Lösung dieses Problems könnte in der Verwendung eines anderen Katalysators liegen. Es bieten sich zwei Synthesevorschläge<sup>36,49)</sup> mit jeweils unterschiedlichen Katalysatoren an. Zum einen berichtete FU<sup>36)</sup> et al. im Jahre 2002 von einer Synthese, die ebenfalls vom dem bereits hergestellten 4-Tosylcumarin (**7b**) ausgeht. Der Katalysator Palladium<sup>II</sup>-Acetat wird zusammen mit äquimolaren Mengen Triphenylphosphin eingesetzt und kommt dabei ausdrücklich ohne Cu<sup>I</sup> aus. Der Mechanismus dürfte ähnlich wie der zuvor in Schema 12 beschriebene ablaufen, weshalb auch keine hohen Ausbeuten zu erwarten wären, sollte sich unsere Vermutung bezüglich der Blockierung bewahrheiten. Mut zur Hoffnung macht eine beschriebene Synthese mit 1-Ethynyl-cyclohex-1-en, welche zwar nicht mit Cumarinderivaten durchgeführt wurde, jedoch zu einer Ausbeute von 91 % führte<sup>36)</sup>.



**Schema 21:** Darstellung von 4-(3-Methyl-but-3-en-1-ynyl)-2H-1-benzopyran-2-on (**3**) nach FU<sup>36)</sup> et al. [Syntheseweg 1]

Die Ausbeute lag tatsächlich nur bei 4 %, was in anderen Zahlen bedeutet, dass man für 2 g 4-Tosylcumarin 50 mg des Produkts **3** nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhält. Ein weiteres Problem liegt in der Reproduzierbarkeit, was die durchschnittliche Ausbeute noch weiter senkt.

Der zweite Synthesevorschlag ist von KABALKA<sup>49)</sup> et al. und geht von 4-Bromcumarin (**22b**) als Kopplungspartner aus. Des Weiteren wird das Alkin zum entsprechenden Alkinyltrifluorborat umgesetzt. Als Katalysator dient Diphenylphosphin-ferrocen-palladium-(II)-dichlorid (Abb. 6). Leider zeigte sich, dass die SONOGASHIRA-Kreuzkupplungsreaktion<sup>33)</sup> wie in unserem Fall nicht immer die gewünschten Ausbeuten liefert. So handelt es sich bei dieser neuen Kupplungsreaktion zwischen  $sp^2$ - $sp$  hybridisierten Kohlenstoffatomen um einen Mechanismus nach SUZUKI-MIYAURA<sup>51)</sup>. Was diesen Katalysator möglicher Weise von den vorigen unterscheidet, ist die sterische Hinderung um das aktive Zentrum, wodurch eine *side-on* Anlagerung eventuell verhindert wird. Ein weiterer Vorteil der Borate gegenüber anderen Organometall-Verbindungen wie Zinn (STILLE) oder Zink (NEGISHI) liegt in der Ungiftigkeit und der hohen Stabilität gegenüber Sauerstoff und Temperatur. Einen guten Überblick über die Literatur liefert MOLANDER<sup>52)</sup>.

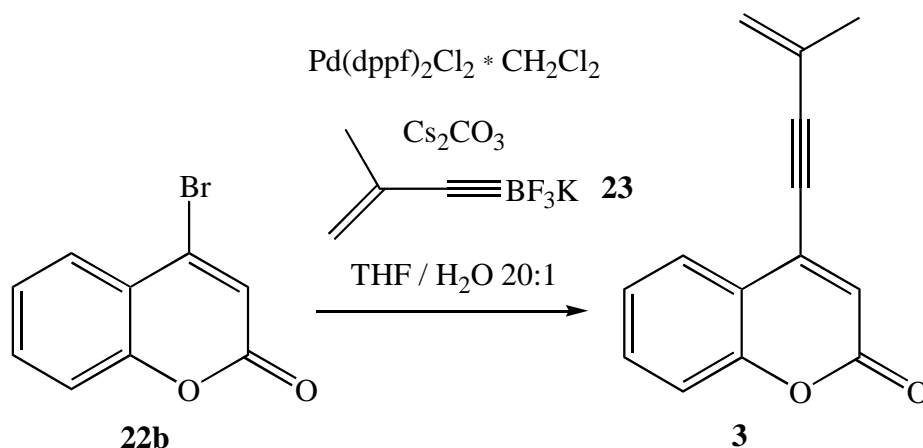


**Abbildung 6:** Modell des von KABALKA verwendeten Katalysators

Es wird für die Synthese von 4-Alkinylfunktionalisierten Cumarinen, unter anderem dem Photoedukt **1b** von einer Ausbeute von 97 % und immerhin von einer 82 %igen Ausbeute bei Kupplung mit Kalium-[ethinyl-cyclohex-1-en]-trifluorborat berichtet<sup>52)</sup>. Dazu wird  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$



als Cokatalysator im 3-fachen molaren Überschuss eingesetzt, wobei er bei anderen Kupplungspartnern, außer 4-Bromcumarin (**22b**), auch vernachlässigt werden kann. Als Lösungsmittel fungiert ein 20:1 THF/Wasser-Gemisch.



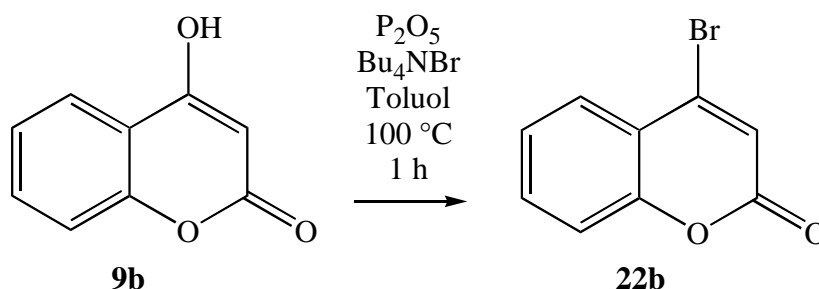
**Schema 22:** Darstellung von 4-(3-Methyl-but-3-en-1-ynyl)-2H-1-benzopyran-2-on (**3**) nach KABALKA<sup>49)</sup> et al. [*Syntheseweg 2*]

Es konnte für diesen Syntheseweg eine leicht bessere Ausbeute von 10 % erreicht werden, was aber an der noch nicht optimierten Synthese des Borats **23** liegen dürfte. Als Edukte mussten zunächst 4-Bromcumarin (**22b**) und Kalium-[2-methylbut-1-en-3-in]-trifluorborat (**23**) hergestellt werden.

#### 1.4.1 Darstellung von 4-Bromcumarin (**22b**)

Generell kann 4-Bromcumarin (**22b**) aus 4-Hydroxycumarin (**9b**) mit PBr<sub>3</sub><sup>53)</sup> oder auch POBr<sub>3</sub><sup>54)</sup> hergestellt werden, jedoch haben diese Synthesen Nachteile, wie die Handhabung gefährlicher Reagenzien, die Einhaltung exakter Reaktionstemperaturen oder auch die Entstehung giftiger Nebenprodukte wie Bromwasserstoff bei der Aufarbeitung mit Wasser. Aus diesem Grund ist die von KATO<sup>55)</sup> et al. vorgeschlagene Methode sowohl für den Labormaßstab, als auch für großtechnische Verfahren wertvoll. Er verwendet eine Kombination aus P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit einem quartären Ammoniumbromid [Bu<sub>4</sub>NBr] als Bromid-Ionenquelle. Dabei wird das 4-Hydroxycumarin (**9b**) zusammen mit den Bromierungsreagenzien für eine Stunde in Toluol auf 100 °C erhitzt (Schema 23). Es konnte mit 75 % nach Umkristallisation aus Aceton (oder auch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) annähernd die 79 % Ausbeute der

Literatur erreicht werden. 4-Bromcumarin (**22b**) bildet im Gegensatz zu 4-Hydroxycumarin (**9b**) kein weißes Pulver sondern lange nadelförmige Kristalle aus.

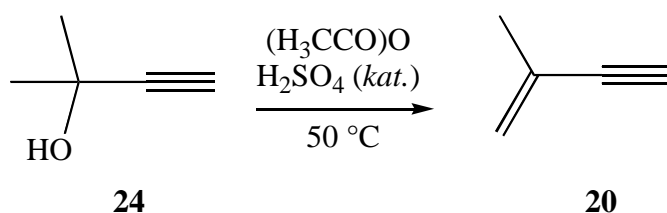


**Schema 23:** Darstellung von 4-Bromcumarin (**22b**) nach KATO<sup>55)</sup> et al.

#### 1.4.2 Darstellung von 2-Methyl-but-1-en-3-in (**20**)

Die Synthese von 2-Methyl-but-1-en-3-in (**20**) gelang nach der Vorschrift von DEFRANQ<sup>56)</sup> mit einer Ausbeute von 72 % gegenüber 60 % in der Literatur<sup>57)</sup> (Schema 24). Hierfür wurde 2-Methyl-3-butin-2-ol (**24**) mit Essigsäureanhydrid unter katalytischer Mitwirkung von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dehydratisiert.

Diese Methode ist durchaus eleganter als frühere Synthesen<sup>58)</sup>, in denen ausschließlich konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für die Eliminierung eingesetzt wurde, jedoch mit erheblich schlechteren Ausbeuten. Die farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 33 °C erhielt man durch fraktionierte Destillation.



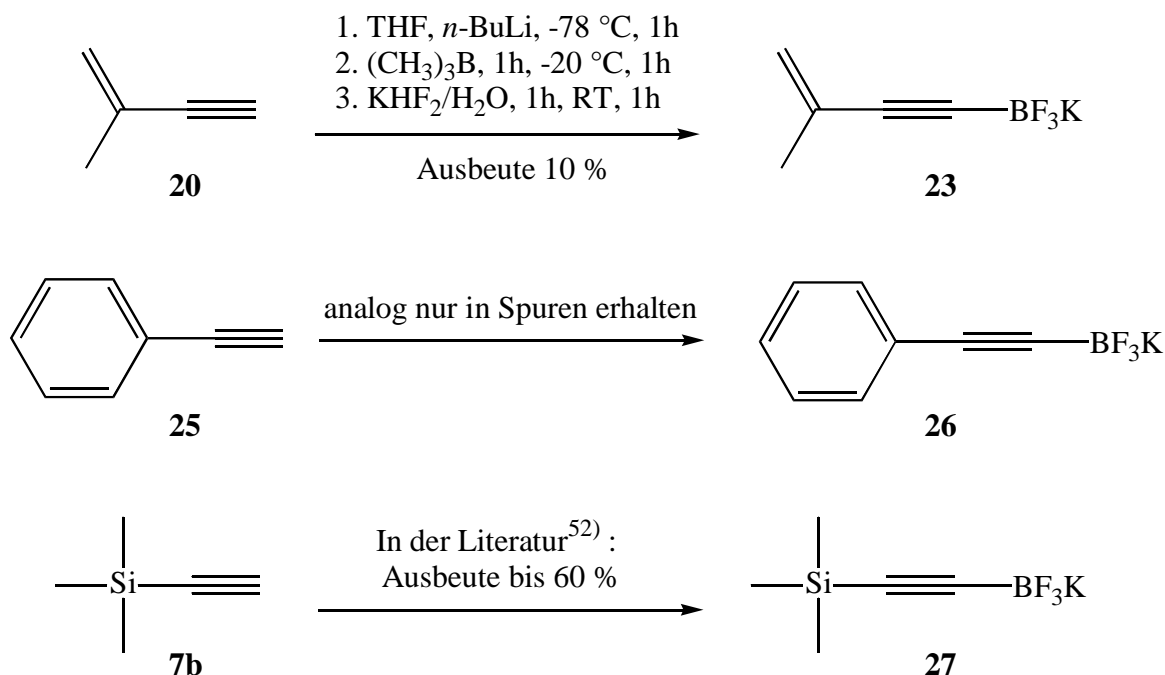
**Schema 24:** Darstellung von 2-Methylbut-1-en-3-in (**20**)

---

#### 1.4.2.1 Darstellung von Kalium-[2-methyl-but-1-en-3-in]-trifluorborat (**23**)

Die Synthese von Boraten, die für die SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplungsreaktion geeignet sind, wurde ausführlich von MOLANDER<sup>52)</sup> beschrieben. Dabei wurde zu einem terminalen Alkin in trockenem THF unter Argon bei -78 °C eine Lösung aus *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) getropft. Nach einstündigem Rühren wurde Trimethylborat tropfenweise zugegeben und nach einer weiteren Stunde auf -20 °C erwärmt. Wiederum nach einer Stunde wurde eine gesättigte wässrige Lösung von KHF<sub>2</sub> zugegeben, eine Stunde bei -20 °C und noch eine bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt für mindestens 2 Stunden im Hochvakuum getrocknet, um das Wasser vollständig zu eliminieren. Das Produkt wurde in heißem Aceton gelöst, abfiltriert und aus dem Filtrat mit Diethylether zur Kristallisation gebracht. In der Literatur wird für das Kalium-[2-methylbut-1-en-3-in]-trifluorborat (**23**) von einer Ausbeute um 87 % berichtet, wobei wir nur annähernd 10 % erreichten (Schema 25). Die Synthese wurde ebenfalls mit den Alkinen **8a**, **21** und käuflichem 1-Ethynylbenzen (**25**) versucht, was lediglich bei dem Letztgenannten in Spuren zu Kalium-(benzenethinyl)-trifluorborat (**26**) führte. Für das Kalium-[2-(trimethylsilyl)-ethinyl]-trifluorborat (**27**) aus dem 2-(Trimethylsilyl)-ethin (**7b**), dass wir nicht herzustellen versuchten, berichtet die Literatur<sup>52)</sup> auch nur von Ausbeuten bis 60 %.

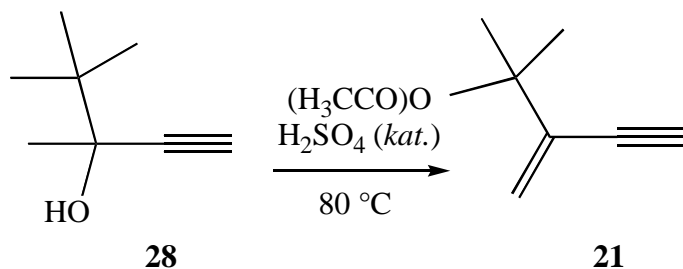
Ein Grund für die schlechten Ausbeuten im Vergleich zur Literatur konnte noch nicht gefunden werden. Um die Zusammensetzung der Chemikalien als Fehlerquelle auszuschließen wurden diese mehrfach neu angesetzt bzw. bestellt, was allerdings keine Verbesserung bewirkte. Als nächsten Schritt könnte ein Austausch beispielsweise des *n*-Butyllithiums gegen *tert*-Butyllithium oder eine Zugabe von KHF<sub>2</sub> mit weniger oder keinem Wasser, als in einer gesättigten Lösung vorhanden wäre, eine Umsatzverbesserung bewirken. Eine weitere Übersicht über die Chemie der Organotrifluorborate liefern KABALKA und MEREDDY<sup>59)</sup>.



**Schema 25:** Darstellung verschiedener Alkynyltrifluorborate nach MOLANDER<sup>52)</sup>

### 1.4.3 Darstellung von 2-(1,1-Dimethyl)-ethyl-but-1-en-3-in (**21**)

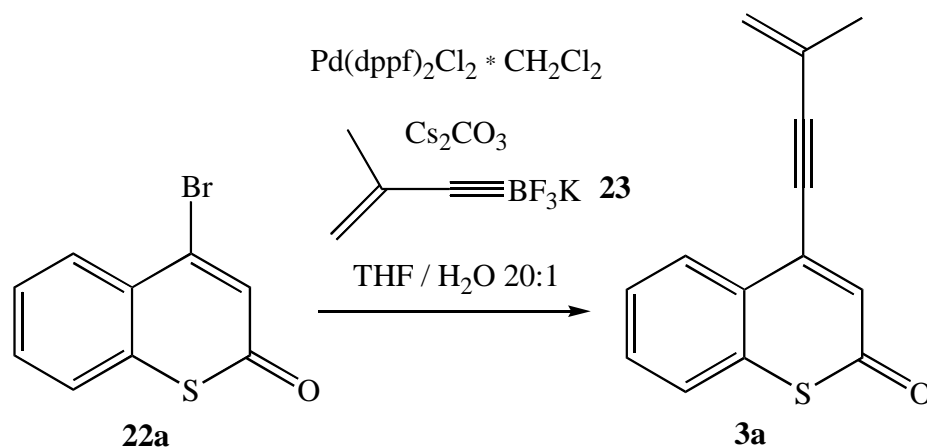
Die Synthese von 2-(1,1-Dimethyl)-ethyl-but-1-en-3-in (**21**) ist in der Literatur kaum beschrieben<sup>60)</sup>, wobei DE MEIJERE<sup>61)</sup> eine interessante Variante mit *para*-Toluolsulfonsäure bei 120 °C mit einer Ausbeute von 59 % vorschlägt. In Anlehnung an die unter Abschnitt 1.2 beschriebene Synthese wurde mit Erfolg eine analoge Umsetzung aus 3,4,4-Trimethyl-pent-1-in-3-ol (**28**) mit einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C versucht (Schema 26). Damit lag man immer noch unter der Siedetemperatur des Produkts von 98 °C und erhielt nach fraktionierter Destillation eine Ausbeute von 83 %.



**Schema 26:** Darstellung von 2-(1,1-Dimethyl)-ethyl-but-1-en-3-in (**21**)

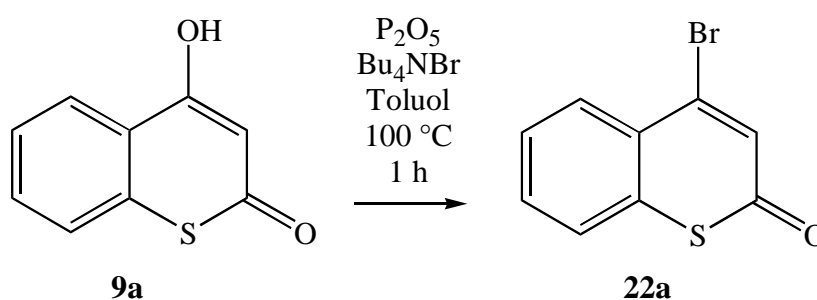
### 1.5 Versuch zur Darstellung von 4-(3-Methyl-but-3-en-1-ynyl)-2H-1-benzothiopyran-2-on (3a)

Für die Darstellung von 4-(3-Methyl-but-3-en-1-ynyl)-2H-1-benzothiopyran-2-on (**3a**) kann man ebenfalls auf die Synthese von KABALKA<sup>49</sup>) et al. zurückgreifen (Schema 27). Leider müssen hierfür ebenfalls die Synthese des Trifluorborats und die Synthese zum Photoedukt **3a** mit besseren Ausbeuten gelingen.



**Schema 27:** Darstellung von 4-(3-Methyl-but-3-en-1-ynyl)-2H-1-benzothiopyran-2-on (**3a**) nach KABALKA<sup>49</sup>) et al.

#### 1.5.1 Darstellung von 4-Bromthiocumarin (22a)



**Schema 28:** Darstellung von 4-Bromthiocumarin (**22a**) analog zu KATO<sup>55</sup>) et al.

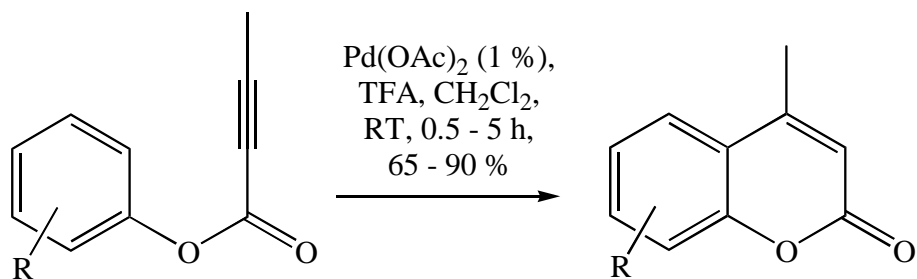
Die Synthese zum 4-Bromthiocumarin (**22a**) wurde in der Literatur zuvor noch nicht beschrieben, kann aber entsprechend der Sauerstoffverbindungen nach KATO<sup>55</sup>) et al. in Ausbeuten um 63 % hergestellt werden (Schema 28). Die zweite Stufe verläuft annähernd quantitativ, wobei das 4-Bromthiocumarin (**22a**) als rostbraunes Pulver nach mehrmaligem Lösen mit Pentan aus dem Rohprodukt und anschließender Filtration rein erhalten werden konnte.

## 1.6 Darstellung von 4-Methylcumarin (4b)

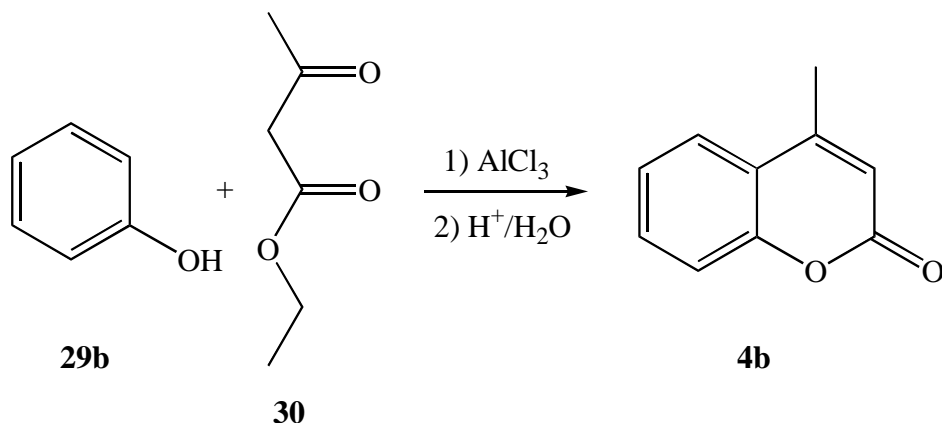
Für die Synthese 4-Methyl-substituierter Cumarine und Thiocumarine findet man in der Literatur brauchbare<sup>62,63)</sup> wie nutzlose<sup>64,65)</sup> Quellen. So zeigte sich, dass die Synthese von 4-Methylcumarin (**4b**) mit dem bereits zuvor bewährten  $\text{AlCl}_3$  im 4-fachen molaren Überschuss aus Phenol (**29b**) und Ethylacetoacetat (**30**) in Nitrobenzol bei bis zu 130 °C und saurer Aufarbeitung zu akzeptablen Ausbeuten um 40 % gegenüber 85 % in der Literatur<sup>62)</sup> führte (Schema 30). Die Reaktion folgt dem Mechanismus einer PECHMANN-Reaktion. Der Reaktions-mechanismus kann als FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung gekoppelt mit einer Umesterung beschrieben werden.

Katalytische Mengen  $\text{BiCl}_3$ <sup>64)</sup> führen zu keinem guten Ergebnis und LEWIS-Säure ist wie  $\text{TiCl}_3$  zu hydrolyseempfindlich und größere Mengen sind wiederum zu teuer. Weitere Literatur<sup>65)</sup> berichtet von  $\text{Zn/I}_2$  als Mittel der Wahl, liefert aber auch nur 40 % Ausbeute.

Eine interessante, jedoch nicht selbst synthetisierte Variante, stellt die Methode von FUJIWARA<sup>63)</sup> et al. dar (Schema 29). Hier wird von käuflichen einfachen Alkinoylsäuren und Phenol unter katalytischer Einwirkung von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  berichtet mit Ausbeuten für verschiedene 4-Methylcumarinderivate zwischen 65 und 90 %.

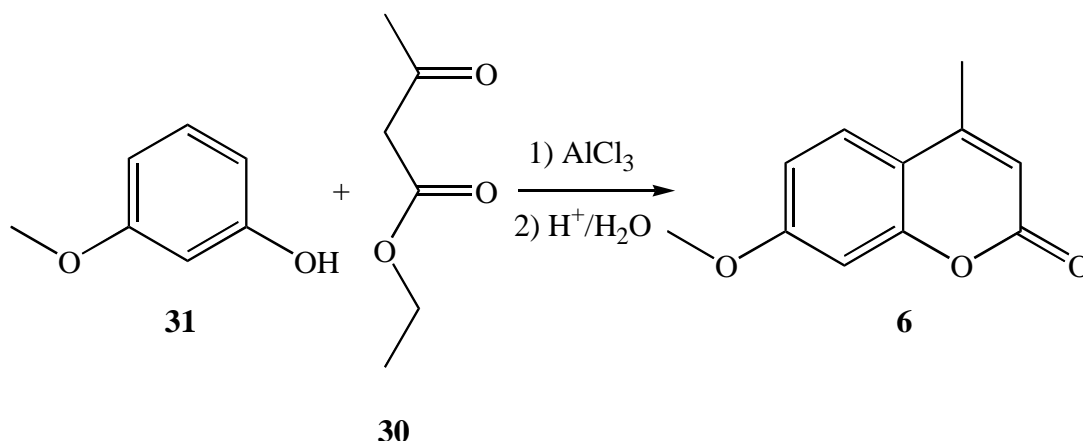


**Schema 29:** Synthesemethode von 4-Methylcumarinen nach FUJIWARA<sup>63)</sup>



**Schema 30:** Darstellung von 4-Methylcumarin (**4b**) nach HORNING<sup>62)</sup>

### 1.7 Darstellung von 7-Methoxy-4-methylcumarin (6)



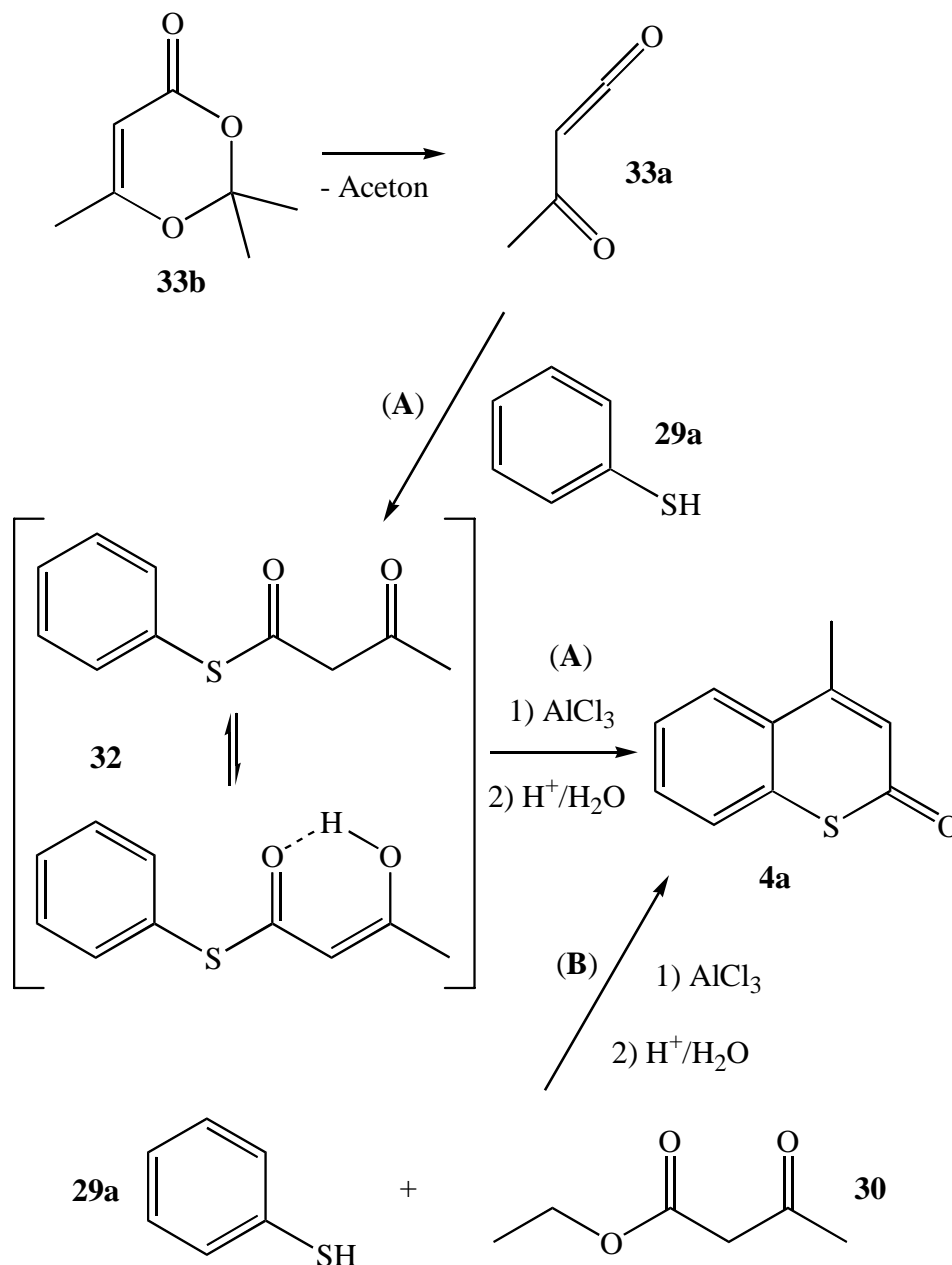
**Schema 31:** Darstellung von 7-Methoxy-4-methylcumarin (6)

Die Synthese zum 7-Methoxy-4-methylcumarin (6) wurde gegenüber der Vorschrift von HORNING<sup>62)</sup> insofern variiert, als dass man auf Lösungsmittel verzichtete (Schema 31). Die Ausbeute lag bei noch ausreichenden 20 %. Es zeigte sich in Syntheseversuchen zum 4-Methylthiocumarin (4a), dass eine Reaktion mit Lösungsmittel zu sehr schlechten Ausbeuten gegenüber den lösungsmittelfreien Reaktionen führte. Offensichtlich muss die Konzentration von AlCl<sub>3</sub> bei schwefelanalogen Reaktionen höher sein.

### 1.8 Darstellung von 4-Methylthiocumarin (4a)

4-Methylthiocumarin (4a) konnte auf zwei verschiedene Wege hergestellt werden. Die zunächst gewählte Methode bestand in einem zweistufigen Reaktionsweg, in dem als Erstes Thiophenylacetoacetat (32) gewonnen und anschließend mit AlCl<sub>3</sub> zum Produkt 4a umgesetzt wurde. Die Synthese von Thiophenylacetoacetat (32) gestaltete sich trotz der letztendlich einfachen Synthese als schwierig. Zunächst sollte ausgehend von Thiophenol (29a) unter Stickstoffatmosphäre die Addition von Diketen (33a) (Schema 32) durchgeführt werden. Diketen (33a) ist instabil gegenüber Sauerstoff und wird deshalb mit Kupfersulfat stabilisiert. Leider war dieser Weg nicht erfolgreich, obwohl er in der Literatur<sup>66)</sup> mit guten Ausbeuten beschrieben wird. Es kann vermutet werden, dass entweder der Stabilisator die Reaktion verhindert oder das instabile Diketen (33a) bereits zerstört war. Da es vom Kupfersulfat-stabilisierten Diketen (33a) eine andere stabilisierte Variante in Form eines Aceton-Adduktes

(**33b**) (Schema 32) gibt, wurde in weiteren Synthesen von dieser ausgegangen. Recherchen ergaben, dass auf diese Weise sogar schon Thiophenylacetoacetat (**32**) synthetisiert worden ist<sup>67</sup>). Hierfür wurde von 2,2,6-Trimethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-on (**33b**) ausgegangen, welches luftstabil ist. Bei der Reaktion wird Aceton aus der Reaktion destillativ entfernt, was zur Bildung der abgebildeten postulierten Zwischenstufe führt, die mit einem Nucleophil wie Thiophenol (**29a**) weiterreagiert. Man erhält Thiophenylacetoacetat (**32**) in einer Ausbeute von 31 % der Theorie gegenüber 72 % in der Literatur<sup>67</sup>).



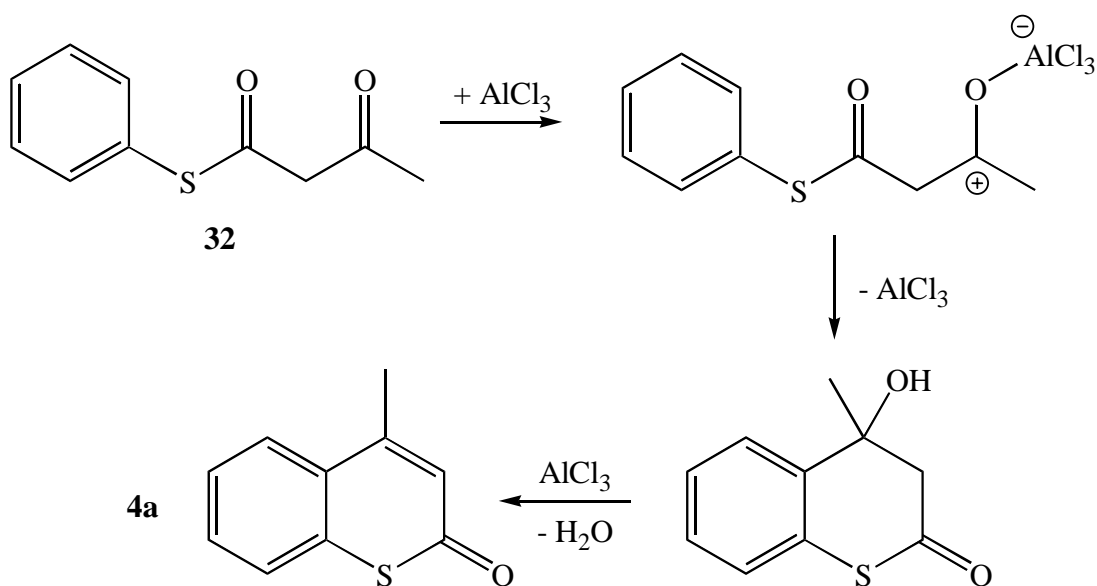
**Schema 32:** Synthese von 4-Methylthiocoumarin (**4a**) über einen zweistufigen (A) und einen einstufigen (B) Syntheseweg.



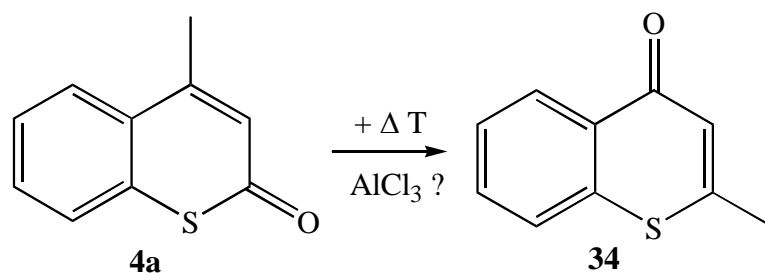
Die um 50 % schlechtere Ausbeute ist nicht erklärbar. Für das Thiophenylacetoacetat (**32**) ließ sich Keto-Enol-Tautomerie beobachten. Es ergab sich ein Keto-Enol-Verhältnis von 2:1. Entscheidend für die Cyclisierungsreaktion mit  $\text{AlCl}_3$  dürfte das Enol mit der endständigen Hydroxy-Gruppe sein.

Zur Synthese von 4-Methylthiocumarin (**4a**) wird Thiophenylacetoacetat (**32**) mit  $\text{AlCl}_3$  versetzt (Schema 33). Die anschließende saure Hydrolyse liefert **4a** in einer Ausbeute von 35 % gegenüber 48 % der Literatur<sup>67</sup>. Es ergibt sich eine Gesamtausbeute über die zwei Stufen von 11 % statt den rechnerischen 35 %.

Als alternativer Syntheseweg stellte sich der einstufige Schritt ausgehend von Thiophenol (**29a**) und Ethylacetoacetat (**30**) heraus. Analoge Synthesen für 4-Methylcumarin (**4b**) wurden mit Nitrobenzol als Lösungsmittel beschrieben<sup>62</sup>, was sich für 4-Methylthiocumarin (**4a**) als nicht praktikabel erwies, da sich kein Umsatz zeigte. Die Steuerbarkeit der Reaktion war jedoch nicht so gut, da sich trotz leicht besserer Ausbeuten mehr Nebenprodukt bildete. Dieses konnte nur schwer chromatographisch entfernt werden, so dass sich der zweistufige gegenüber dem einstufigen Reaktionsweg als geeigneter erwies.

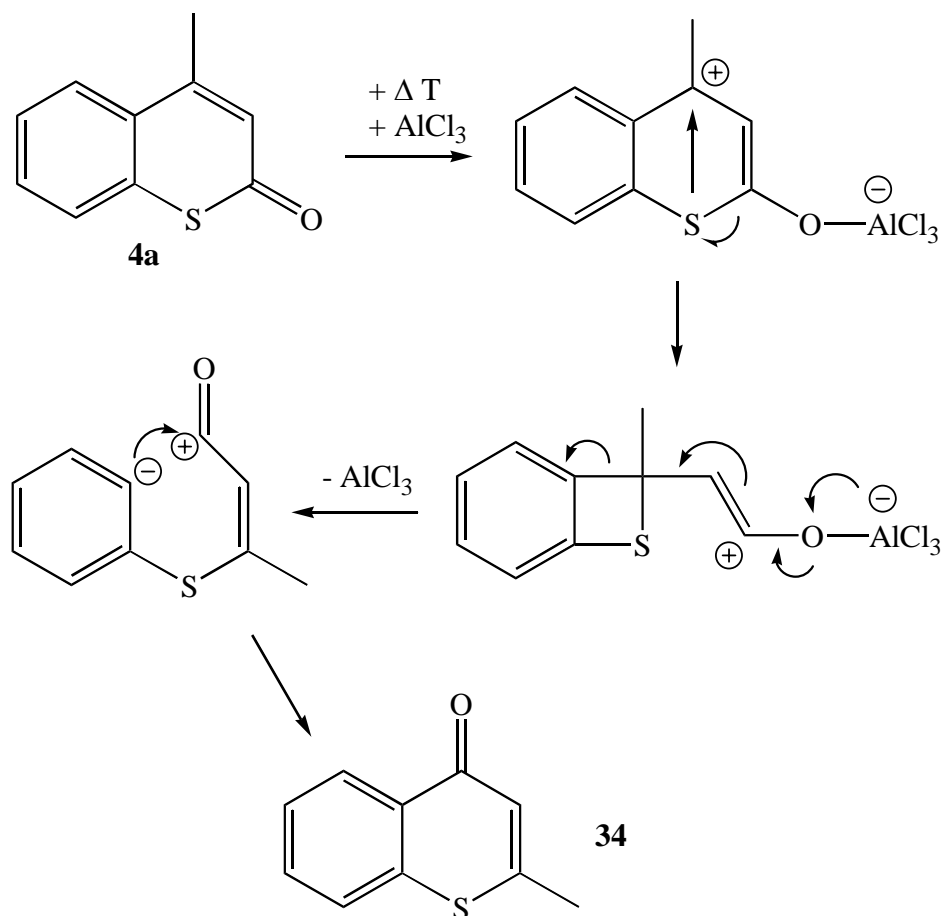


**Schema 33:** Mechanismus zur Darstellung von 4-Methylthiocumarin (**4a**)

1.8.1 Darstellung von 2-Methyl-thiochromon (**34**)

**Schema 34:** Umlagerung von 4-Methylthiocumarin (**4a**) zu 2-Methylthiochromon (**34**)

Es wurde festgestellt, dass bei einer Umsetzung bei höherer Temperatur mehr Nebenprodukt entsteht. Aus den NMR-spektroskopischen Daten war ersichtlich, dass es sich bei dem Nebenprodukt um 2-Methylthiochromon (**34**) handelt (Schema 34).

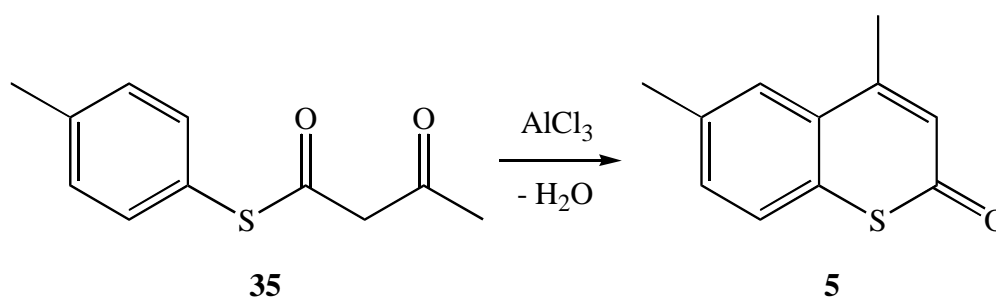


**Schema 35:** Vorgeschlagener Mechanismus für die Umlagerung von 4-Methylthiocumarin (**4a**) zu 2-Methylthiochromon (**34**)

Wahrscheinlich handelt es sich bei der Reaktion um eine Umlagerung ähnlich einer FRIES-Verschiebung<sup>68)</sup>. Der Mechanismus der Umlagerung konnte nur vermutet werden (Schema 35). Es wurde nicht genauer untersucht, ob eine Umlagerung auch bei Abwesenheit von  $\text{AlCl}_3$  stattfindet. Das 2-Methylchromon (**34**) wurde in der Literatur<sup>69)</sup> ausführlich beschrieben. Von einer derartigen Umlagerung wurde bislang allerdings nicht berichtet.

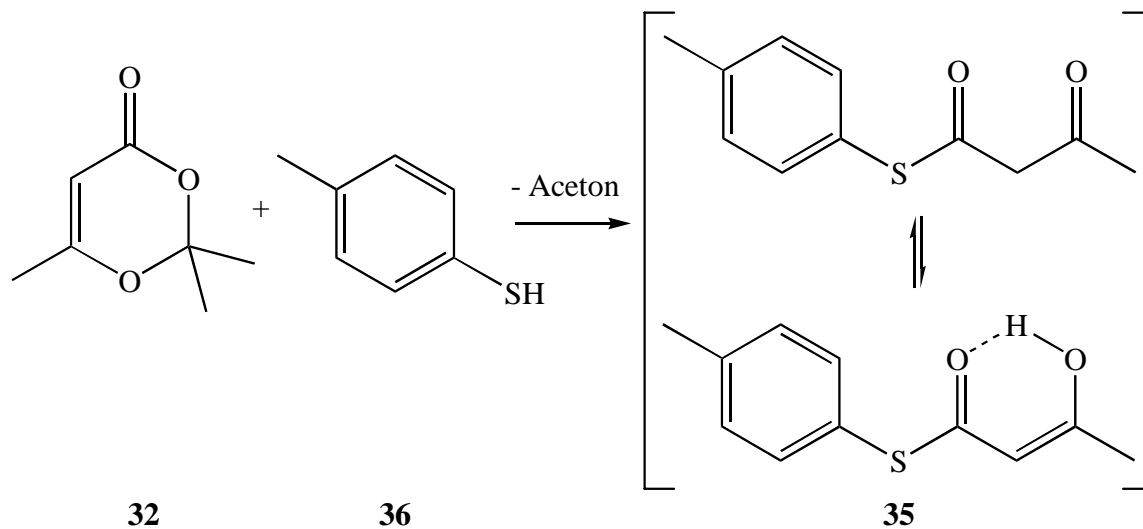
### 1.9 Darstellung von 4,6-Dimethylthiocumarin (**5**)

Nach den Erfahrungen mit der Synthese von 4-Methylcumarin (**4a**) wurde 4,6-Dimethylthiocumarin (**5**) über den zweistufigen Reaktionsweg mit moderaten Temperaturen von 90 °C im zweiten Schritt und einer leicht verbesserten Gesamtausbeute von 14 % erhalten (Schema 36).

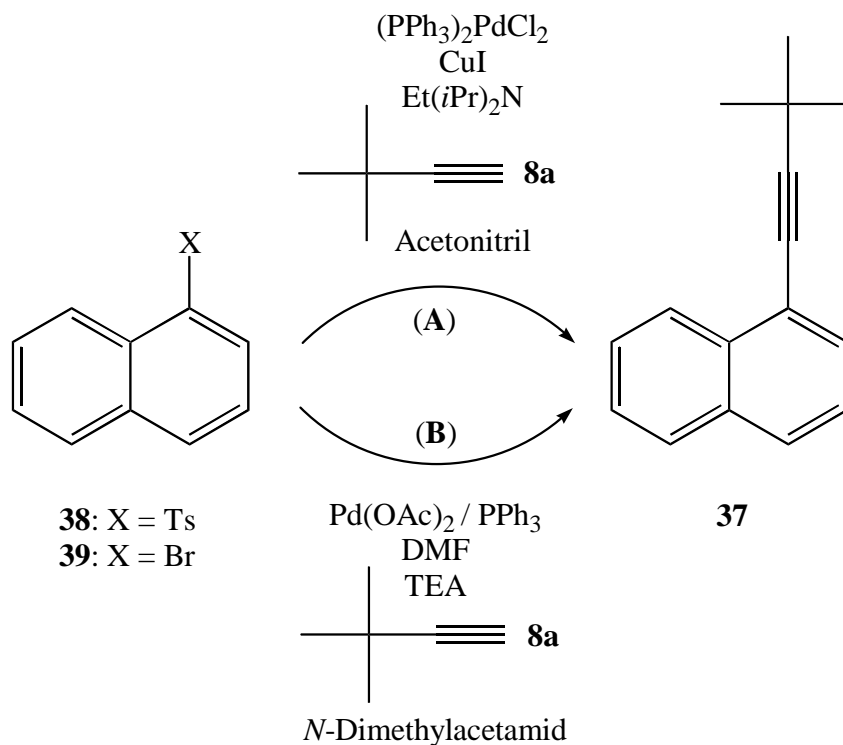


**Schema 36:** Darstellung von 4,6-Dimethylthiocumarin (**5**)

Eine Umlagerung entsprechend der FRIES-Verschiebung zum entsprechenden Chromon konnte aufgrund der Temperaturwahl verhindert werden.

1.9.1 Darstellung von *S*-(4-Methylphenyl)-3-oxo-butanthioat (35)**Schema 37:** Darstellung von *S*-(4-Methylphenyl)-3-oxo-butanthioat (35)

Nach destillativem Entfernen des Acetons konnte das *S*-(4-Methylphenyl)-3-oxo-butanthioat (35) in einer Ausbeute von 45 % aus dem Diketen-Aceton-Addukt (32) und 4-Methylthiophenol (36) erhalten werden (Schema 37). Das Produkt lag in einem Keto-Enol-Verhältnis von 1.9:1 vor.

1.10 Versuche zur Darstellung von 1-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)-naphthalin (**37**)

**Schema 38:** Versuch zur Darstellung von 1-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)-naphthalin (**37**) über vier verschiedenen Synthesewege

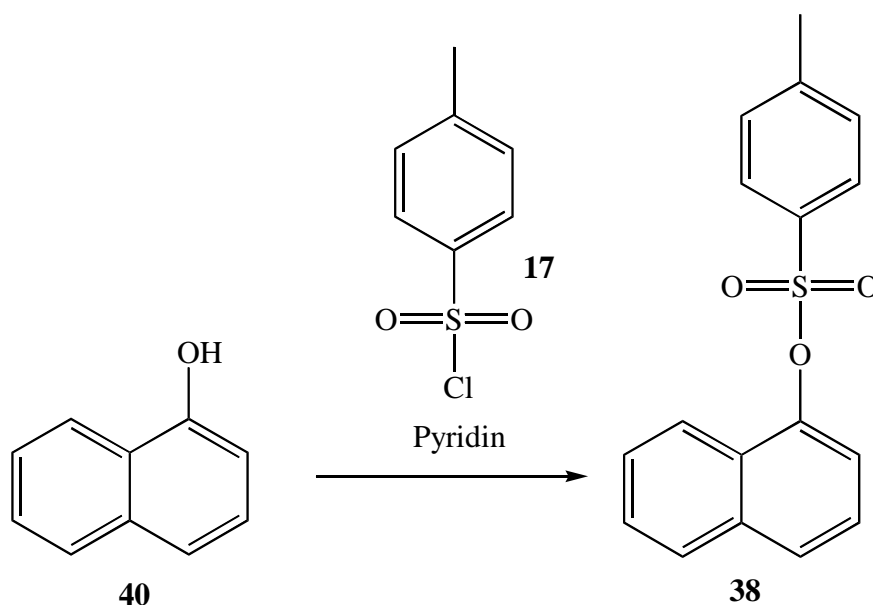
Die Synthese zum 1-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)-naphthalin (**37**) (Schema 38) war über die vier verschiedenen Kombinationen synthetisch nicht zu erhalten. Von Interesse hätte das Molekül **37** sein können, um photochemische Vergleiche zu den Verbindungen **1a** und **1b** anstellen zu können.

Von YANG<sup>34</sup>) et al. wurde, wie bereits beschrieben, die Synthese über den Syntheseweg (A) mit 4-Tosylcumarin (**7b**) und 2-(Trimethylsilyl)-ethin (**8b**) durchgeführt. Ebenso berichten FU<sup>36</sup>) et al. von erfolgreichen Synthesen mit verschiedenen terminalen Alkinen und 4-Tosylcumarin (**7b**) über Syntheseweg (B). Keiner von Beiden berichtet über Synthesen mit 4-Bromcumarinen oder 4-Bromnaphthalin (**39**) und es scheint sich zu bestätigen, dass keiner der Wege für die Kupplung von aromatischen  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen geeignet ist.

KABALKA<sup>49</sup>) et al. hat diese Synthese, wie unter Kapitel 1.4 beschrieben, ebenfalls nur mit 4-Bromcumarin durchgeführt. Weitere Synthesen um 1-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)-naphthalin (**37**) herzustellen wurden nicht untersucht.

### 1.10.1 Darstellung von 1-Naphthalinyl-4-methylbenzensulfonat (**38**)

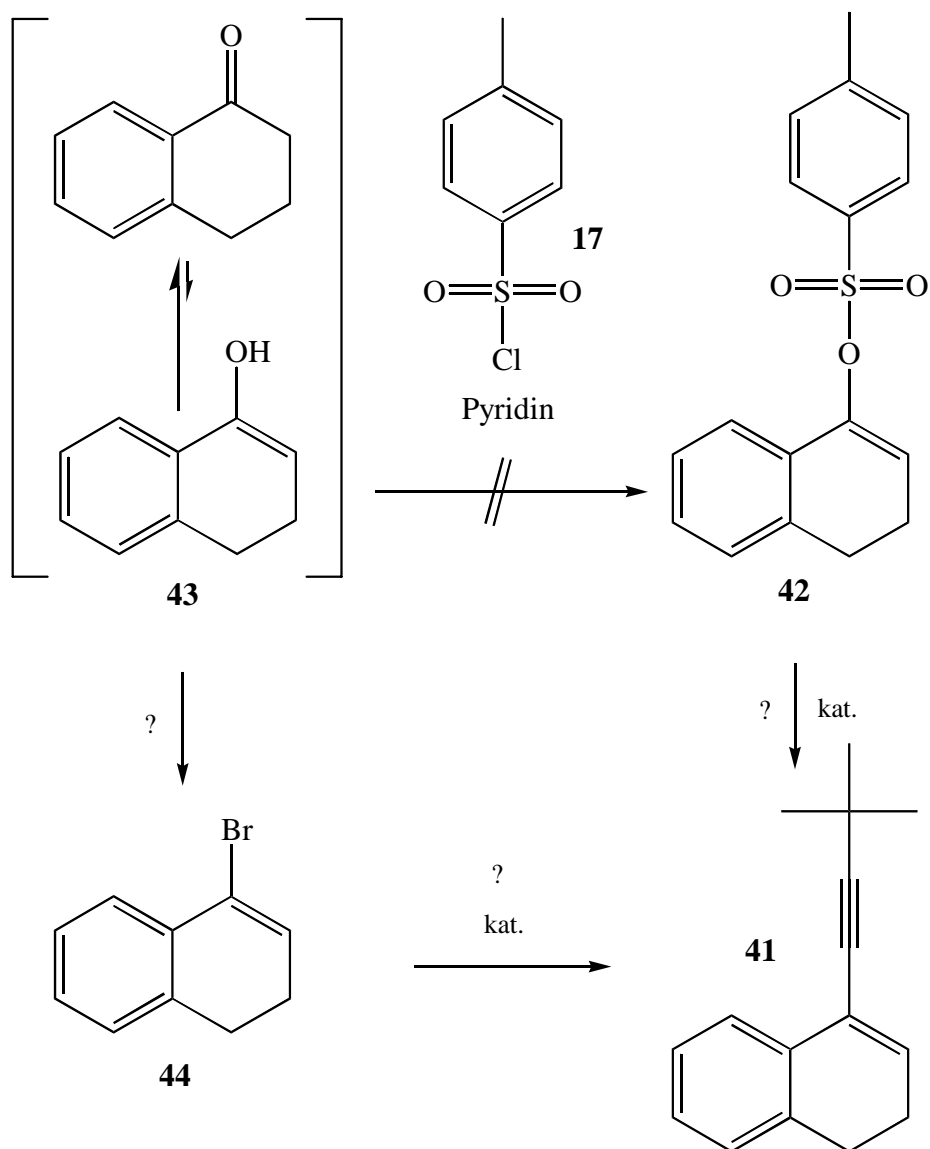
Für die Versuche zur Darstellung von 1-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)-naphthalin (**37**) musste zunächst 1-Naphthalinyl-4-methylbenzensulfonat (**38**) aus 1-Naphtol (**40**) hergestellt werden (Schema 39), welches, im Gegensatz zu 4-Bromnaphthalin (**39**) nicht käuflich zu erwerben war. Man kann dafür nach bewährter Methode von MAJUMDAR<sup>47)</sup> vorgehen und kommt dabei zu Ausbeuten bis 82 %.



**Schema 39:** Darstellung von 1-Naphthyl-4-methylbenzensulfonat (**38**)

### 1.11 Versuch zur Darstellung von 4-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)-1,2-dihydro-naphthalin (**41**) über 3,4-Dihydro-1-naphthalinyl-methylbenzensulfonat (**42**)

Der Versuch **42** herzustellen (Schema 40) scheiterte bereits an der Lage des Keto-Enol-Verhältnisses der Ausgangssubstanz 3,4-Dihydro-1-naphthalinol (**43**), welche ausschließlich als 3,4-Dihydro-1-(2*H*)-naphthalinon (**43**) vorliegt. Ein Versuch die Lage des Gleichgewichts zu verschieben gelang nicht. Aus diesem Grund und da noch keine optimale Synthese für die Darstellung von 1-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)-naphthalin (**37**) gefunden worden ist, wurde auf den Versuch einer Bromierung zur Darstellung von 1-Brom-3,4-dihydro-naphthalin (**44**) verzichtet.

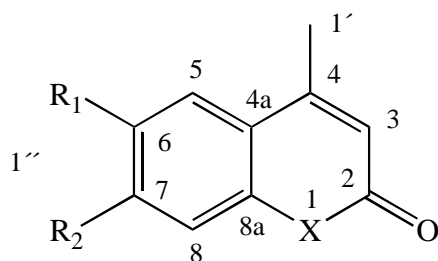
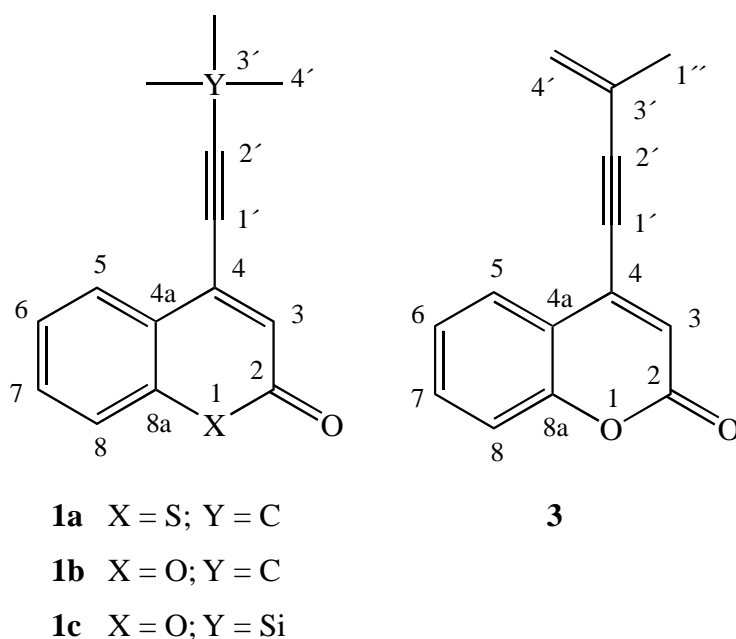


**Schema 40:** Potentielle Wege zur Darstellung von 4-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)-1,2-dihydro-naphthalin (**41**)

## 1.12 Spektroskopische Daten der Photoedukte

### 1.12.1 $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ - NMR-Spektroskopie

Für die Diskussion der NMR-Spektroskopischen Daten ist es sinnvoll, die Kerne im Molekül zu nummerieren. In Abbildung 7 ist die Nummerierung der einzelnen Kerne der verwendeten Photoedukte zu sehen.



- 4a** X = S; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H  
**4b** X = O; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H  
**5** X = S; R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = H  
**6** X = O; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>

**Abbildung 7:** Übersicht über die Nummerierung der Kerne im Molekül



**Tabelle 1:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Kerne

Photoedukte (PE)		chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]						
		<b>H-3</b>	<b>H-5</b>	<b>H-6</b>	<b>H-7</b>	<b>H-8</b>	<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>andere</b>
<b>1a</b>	CDCl <sub>3</sub>	6.74	8.19	7.43	7.48	7.42	1.41	-
<b>1a</b>	Benzol-D <sub>6</sub>	6.75	8.13	6.93	6.84	6.79	1.15	-
<b>1b</b>	CDCl <sub>3</sub>	6.47	7.81	7.31	7.54	7.32	1.41	-
<b>1b</b>	Benzol-D <sub>6</sub>	6.31	7.70	6.81	6.90	6.89	1.11	-
<b>1c</b>	CDCl <sub>3</sub>	6.56	7.85	7.33	7.56	7.32	0.35	-
<b>1c</b>	Benzol-D <sub>6</sub>	6.28	7.70	6.76	6.88	6.82	0.13	-
<b>3</b>	CDCl <sub>3</sub>	6.54	7.84	7.32	7.56	7.33	2.07	=CH <sub>2</sub> : 5.63, 5.54
<b>4a</b>	CDCl <sub>3</sub>	6.55	7.87	7.42	7.48	7.47	2.55	-
<b>4b</b>	CDCl <sub>3</sub>	6.28	7.61	7.31	7.53	7.30	2.44	-
<b>5</b>	CDCl <sub>3</sub>	6.78	8.26	-	7.38	7.34	2.40	Bn-CH <sub>3</sub> : 2.42
<b>6</b>	CDCl <sub>3</sub>	6.14	7.50	6.87	-	6.82	2.40	H <sub>3</sub> CO-: 3.87

Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Chloroform benutzt. Benzol wurde lediglich ergänzend für die Verbindungen **1a-c** verwendet, um eine bessere Vergleichbarkeit zu den Photoprodukten, wie wir in Abschnitt 2 noch sehen werden zu gewährleisten. Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS). Lediglich das Molekül **1c** wurde auch ohne TMS gemessen, da das Molekül ein Trimethylsilyl-Rest beinhaltet. Dieser weicht jedoch zum Teil erheblich vom definierten Nullpunkt ab. Bei einer Messung ohne TMS fungiert das Lösungsmittel als Referenz.

Für alle Photoedukte **1a-c**, **3**, **4a/b**, **5** & **6** erhält man ein charakteristisches Signal zwischen 6.50 und 6.75 ppm. Es handelt sich um ein Singulett für das Proton an 3-Position. Eine Hochfeldverschiebung, also zu kleineren ppm-Werten, findet bei Verwendung von deuteriertem Benzol oder bei manchen Resten statt. Den Einfluss eines Restes im Molekül sieht man bei dem Vergleich der Cumarine **4b** und **6**, bei denen die räumlich weit entfernte Methoxy-Gruppe an C-7 noch eine Wirkung um 0.14 ppm zu auf H-3 niedrigeren Werten hat. Bei den Thiocumarinen **4a** und **5** hat der Methyl-Rest an C-6 einen Tieffeld verschiebenden

Einfluss von 0.23 ppm. Die größte Wirkung bei einem Wechsel des Lösungsmittels sieht man an den Methyl-Werten ( $CH_3$ ) der Seitenkette der Verbindungen **1a-c** und den aromatischen Protonen H-6, H-7 und H-8, bei denen die Hochfeld Verschiebung bis zu 0.68 ppm ausmacht. Die geringste Verschiebung sieht man bei dem ebenfalls charakteristischen Proton H-5 am Aromaten, welches gegenüber den übrigen aromatischen Protonen markant zum tieferen Feld verschoben ist.

Zu den Kopplungskonstanten der H-Kerne im Aromaten bleibt zu sagen, dass die  $^3J$ -Kopplungen zwischen den Kernen H-5/H-6, H-7/H-8 und H-6/H-7 generell in absteigender Reihenfolge um 8 Hz liegt. Die entsprechenden  $^4J$ -Kopplungen zwischen den Kernen H-5/H-7 und H-6/H-8 liegen um 1.2 Hz.

**Tabelle 2a:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^{13}C$ -Kerne

PE	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]									
	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-4a	C-8a	CH <sub>3</sub>
<b>1a</b>	184.0	130.0	136.9	130.5	127.0	130.1	126.0	126.6	137.7	30.6
<b>1b</b>	160.8	118.4	138.4	127.1	124.7	132.5	117.3	119.2	154.0	30.9
<b>1c</b>	160.5	119.6	137.3	127.1	124.9	132.7	117.3	118.7	154.0	-0.1
<b>3<sup>*)</sup></b>	160.2	118.5	137.2	126.6	124.4	132.2	117.0	118.4	153.6	22.9
<b>4a</b>	184.8	124.7	151.1	127.5	126.5	129.7	126.3	126.5	137.2	22.2
<b>4b</b>	160.7	115.1	152.4	124.6	124.2	131.8	117.0	120.0	153.5	18.6
<b>5<sup>**)</sup></b>	180.5	124.7	151.2	128.2	137.7	125.8	132.7	130.4	134.6	23.2
<b>6<sup>***)</sup></b>	163.1	112.3	153.2	126.0	112.8	161.9	101.2	114.0	155.7	19.1

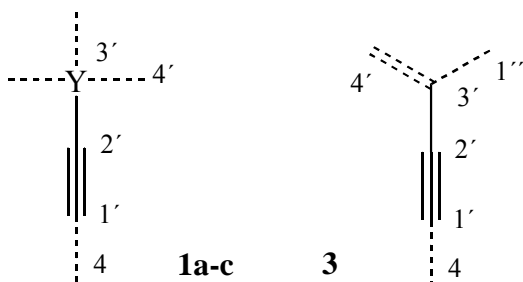
<sup>\*)</sup> 126.0 (sek., C-4'); <sup>\*\*)</sup> 22.2 (prim., C-1''); <sup>\*\*\*)</sup> 56.2 (prim., C-1'')

Für die chemischen Verschiebungen der  $^{13}C$ -Kerne wurde auf eine tabellarische Auflistung der Werte für die in Benzol-D<sub>6</sub> gemessenen Verbindungen **1a-c** verzichtet, da sich hier eine zu vernachlässigende Abweichung zu CDCl<sub>3</sub>-Werten von maximal 2 ppm zeigte.

Betrachtet man die  $^{13}C$ -NMR-Spektren, so zeigt sich ein charakteristisches Signal für die Methyl-Kohlenstoffkerne ( $CH_3$ ) bei 31 ppm für **1a** und **1b**, um 0.0 für **1c** und zwischen 19 bis

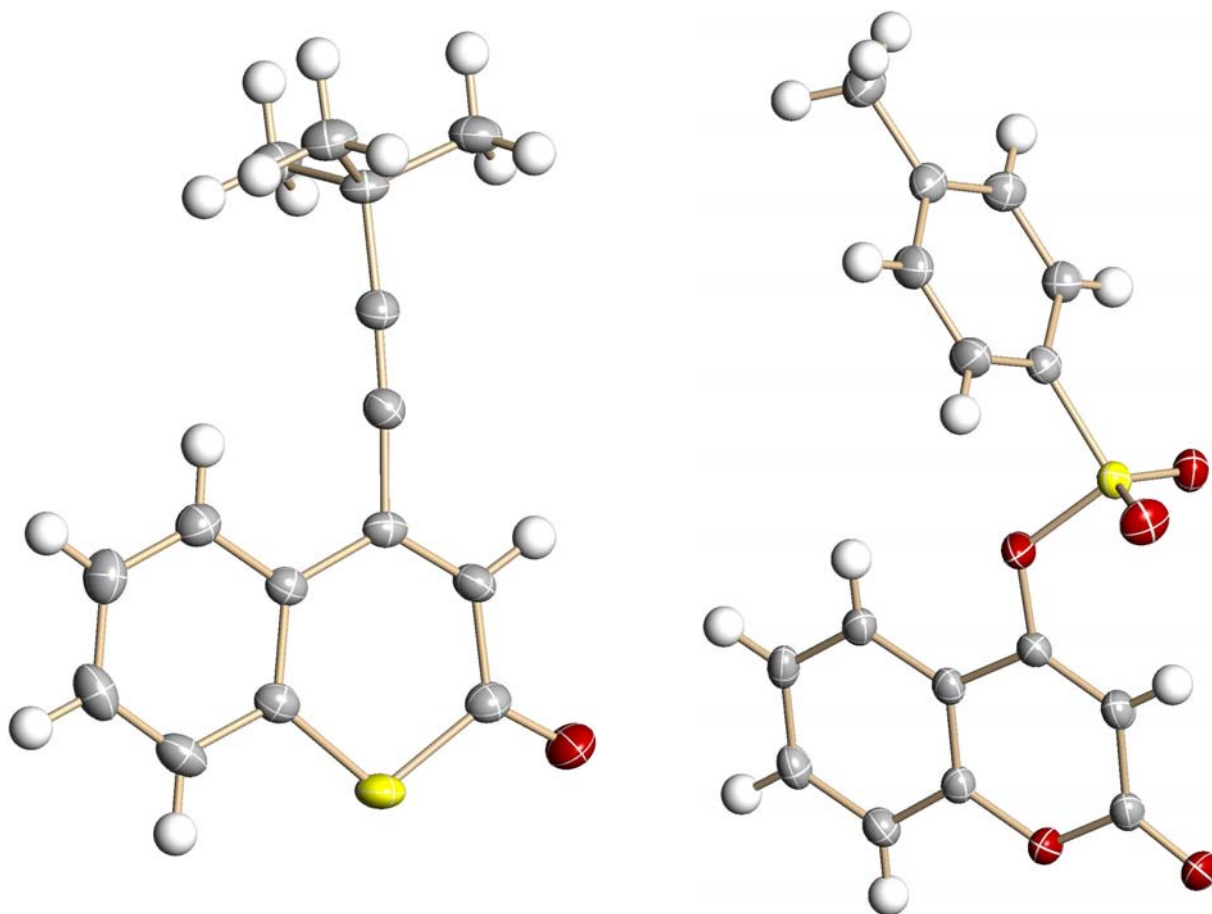
23 ppm für die zum Olefin benachbarten Kerne von **3-6**. Für die aromatischen Kerne C-5 bis C-7, sofern sie tertiär sind, liegen die Werte zwischen 124 bis 132 ppm. C-8 und das olefinische C-3 liegen generell bei ähnlichen Werten. Betrachtet man die quartären Kohlenstoffkerne, so fällt der Unterschied zwischen Cumarinen und Thiocumarinen am deutlichsten auf. Der Lacton- bzw. Thiolacton-Kern C-2 liegt bei 160 bzw. 184 ppm. Ebenso ist die Wirkung des Ringheteroatoms auf die Verschiebung der inneren Kerne C-4a und C-8a erkennbar. Das zum Sauerstoff benachbarte C-8a liegt bei 154 ppm während es sich neben Schwefel bei Werten um 137 ppm befindet. Bei dem etwas weiter entfernten Kern C-4a ist die Verschiebung genau konträr. Bei Cumarinen liegen die Werte für C-4a um 119 ppm, dagegen für Thiocumarine darüber bei 126 ppm.

**Tabelle 2b:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne in der Seitenkette der Photoedukte **1a-c** und **3**



PE	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]		
	C-1'	C-2'	C-3'
<b>1a</b>	76.3	111.4	28.7
<b>1b</b>	73.9	113.2	29.1
<b>1c</b>	97.5	110.0	Si
<b>3</b>	81.7	103.1	125.7

Die Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne in der Seitenkette ist in Tabelle 2b aufgelistet. Die Werte für die quartären Kohlenstoffe, sofern sie aus den  $^{13}\text{C}$ -PENDANT-Spektren nicht eindeutig genug hervorgingen, konnten mit Hilfe der HMBC-Messungen über die benachbarten  $^1\text{H}$ -Kerne verifiziert werden. Dies gilt insbesondere für die quartären Kerne im (*Thio*)Cumarin selbst.

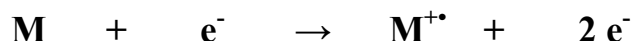
1.12.2 Röntgenstrukturanalyse

**Abbildung 8:** Röntgenstrukturen des Photoedukts **1a** (links) und der Vorstufe **14b** (rechts) der Photoedukte **1b/c**

Bei der Betrachtung der Röntgenstrukturen (Abb. 8) von **1a** und **14b** fällt auf, dass die (*Thio*)Cumarin-Grundgerüste relativ planar sind. Die Bindungen der Heteroatome im Ring sind mit 138 pm für den Sauerstoff und 175 pm für den Schwefel annähernd gleich lang. Es fällt auf, dass die Schwefelbindung zum Benzolring geringfügig kürzer ist, während die kürzere der beiden Bindungen in **14b** die zum Carbonyl-Kohlenstoff ist. In der Seitenkette von **1a** ist die *sp*-hybridisierte Bindung im Kristall an beiden Kohlenstoffen um ca. 3.5 ° gekrümmt.

## 1.12.3 Massenspektroskopie

Im Folgenden sind die ermittelten massenspektrometrischen Daten der Zerfälle der Photoedukte tabellarisch aufgeführt. Als Standardverfahren wurde die Elektronenstoß-Ionisierungsmethode (EI) mit einer Ionisierungsspannung von 70 eV verwendet, bei der ein Elektron ( $e^-$ ) das ionisierende Teilchen darstellt und Fragmente des Typs ( $M^{+\bullet}$ ) detektiert werden können.

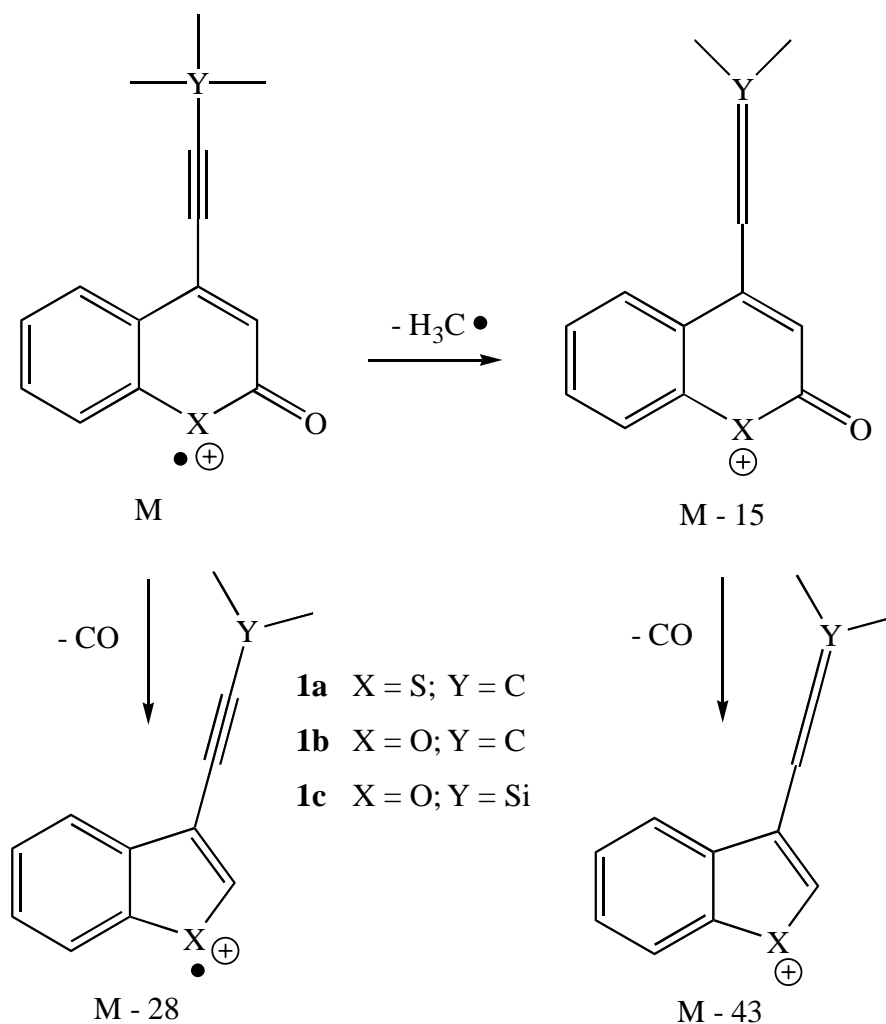


**Tabelle 3:** Zerfallsmuster der Moleküle **1a-c**, **3**, **4a/b**, **5**, **6** und **34**.

PE	$M^{+\bullet}$	Masseverlust										weitere Fragmente	
	[g/mol]	-15	-28	-29	-40	-43	-57	-58	-67	-68	-69	[g/mol]	
	[%]	Massepeak [in %]										[%]	
<b>1a</b>	242 21%	51	64	-	-	100	-	50	-	-	-	-	-
<b>1b</b>	226 61%	89	20	-	-	100	-	52	-	-	-	-	-
<b>1c</b>	242 34%	100	6	-	-	26	-	-	25	-	-	-	-
<b>3</b>	210 100%	-	78	-	-	-	-	22	-	-	-	-71 18%	-134 18%
<b>4a</b>	176 54%	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>4b</b>	160 79%	-	-	100	-	-	18	-	-	-	-	-83 34%	-
<b>5</b>	190 100%	-	-	40	34	-	-	-	-	-	29	-	-151 52%
<b>6</b>	190 100%	-	92	-	-	88	-	-	-	-	-	-99 90%	-125 63%
<b>34</b>	176 100%	-	-	76	54	-	-	-	-	38	-	-	-

Der Nachteil dieses Messverfahrens liegt darin, dass der Massepeak des untersuchten Moleküls fehlen kann, was in unserem Fall jedoch nicht vorkam. Da alle Moleküle stabil gegenüber der Gaschromatographie zu sein scheinen, wurde die gekoppelte GC/MS-Methode angewendet, was den Vorteil bringt, jegliche Verunreinigung und sei es nur Lösungsmittel im Vorwege zu entfernen. Die MS-Methode eignet sich außerdem nur für Feststoffe, was im Fall der Verbindung **3** leider nicht vorlag.

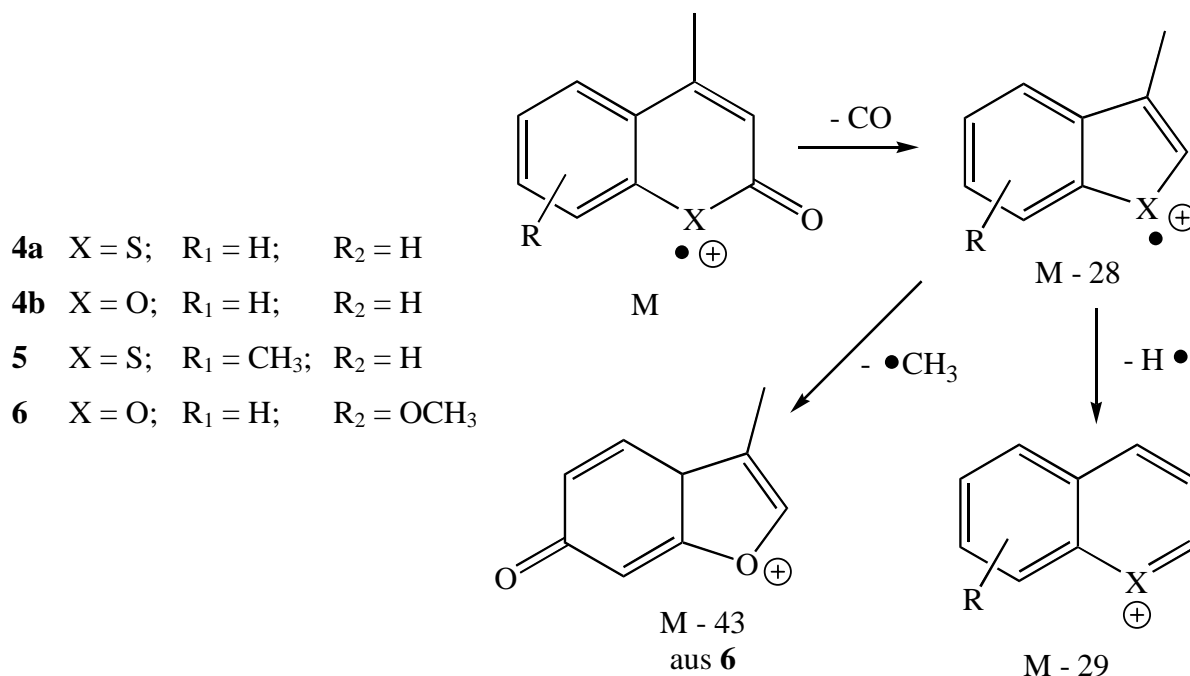
Zunächst wurde festgestellt, dass für alle untersuchten Moleküle die Masse des Moleküls detektiert werden konnte. Auf die weiteren Zerfälle soll im Folgenden näher eingegangen werden (Schema 41 & 42).



**Schema 41:** Zerfallsmuster der Photoedukte **1a-c**

Der Zerfall der Moleküle **1a-c** könnte nach dem Schema 40 verlaufen. Mit dem Verlust von 15 g/mol könnte sich ein Methyl-Radikal abspalten, was nach erneuter Abspaltung von CO

das  $M^{+}-43$  Signal erklären würde. Auffällig ist auch, dass Molekül **3** dieses Zerfallsmuster nicht zeigt, da er dort nicht möglich wäre. Das Signal von  $M^{+}-28$  ist auf die direkte Abspaltung von CO aus  $M^{+}$  zu erklären. Die weiteren Zerfallsmuster können an dieser Stelle nicht erklärt werden.

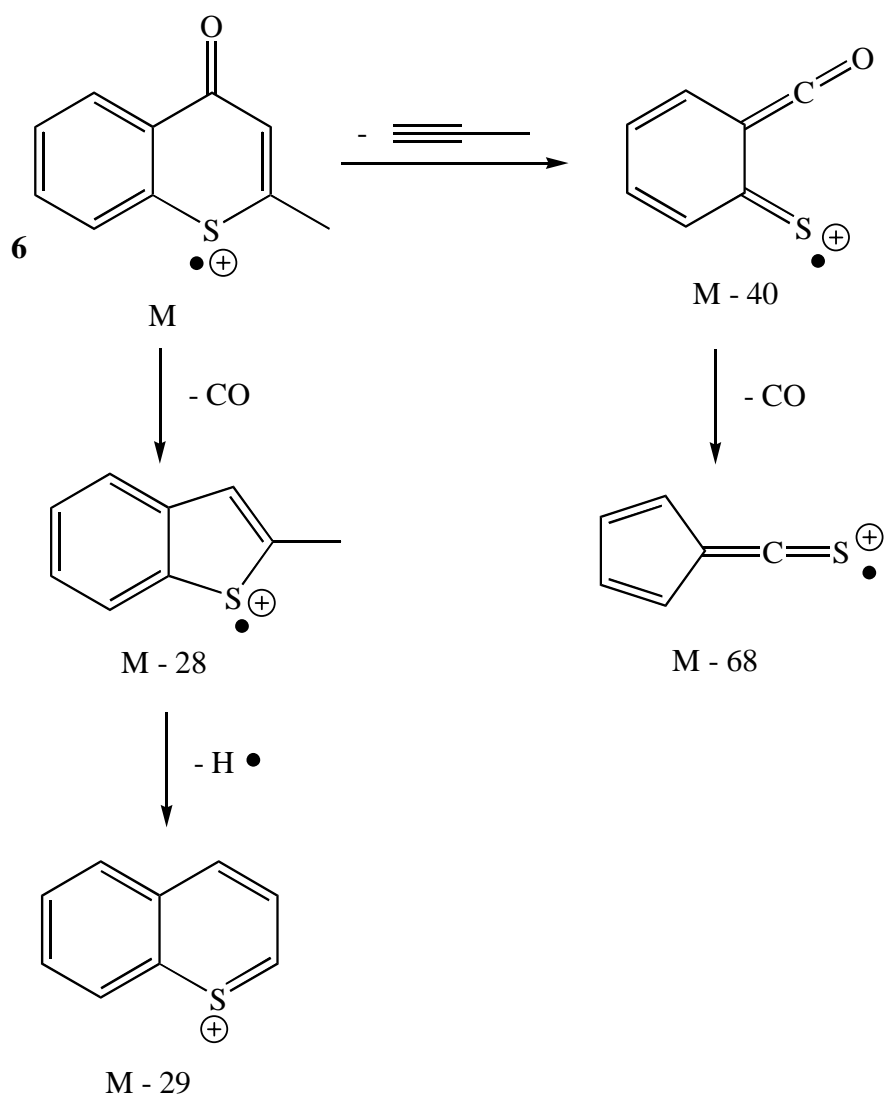


**Schema 42:** Zerfallsmuster der Photoedukte **4a/b**, **5** und **6**

Für die Moleküle **4a/b**, **5** und **6** zeigt sich ein Zerfallsmuster, welches nach Schema 41 ablaufen könnte. Darin wird zunächst CO abgespalten, worauf eine  $H^{\bullet}$ -Abspaltung folgen kann. In der Tabelle 3 sind für die Moleküle **4a/b** und **5** der Masseverlust von 29 g/mol aufgelistet. Nach obigem Vorschlag muss es auch ein  $M^{+}-28$  Signal geben, was aber aufgrund einer zu geringen Intensität unterhalb der Messgrenze liegen kann. Bei der Betrachtung der Signale des 7-Methoxy-4-methylcumarin (**6**) fällt auf, dass dort der  $M^{+}-28$  Peak beobachtet wird, nicht aber der  $M^{+}-29$ , was wiederum mit der Signalintensität begründet werden mag. Als Besonderheit wird dort eine Methyl-Radikal Abspaltung, wie oben zu sehen, vorgeschlagen, welche den  $M^{+}-43$  Peak erklären würde.

Markant ist auch die Abweichung der Signale von **5** gegenüber **4a/b** und einer Ähnlichkeit gegenüber dem Chromon **34**, was nur mit einer potentiellen FRIES-Verschiebung im Gaschromatographen erklärt werden kann, da es sich nach den NMR-spektroskopischen Daten bei **5** mit Sicherheit nicht um ein Chromon handelte. Der Zerfall von **34**, dem Umlagerungsprodukt von **4a**, ist in Schema 42 beschrieben.

Für das Chromon **34** haben KITAO und NAKAZUMI<sup>66)</sup> bereits 1977 folgenden Zerfall vorgeschlagen (Schema 43).

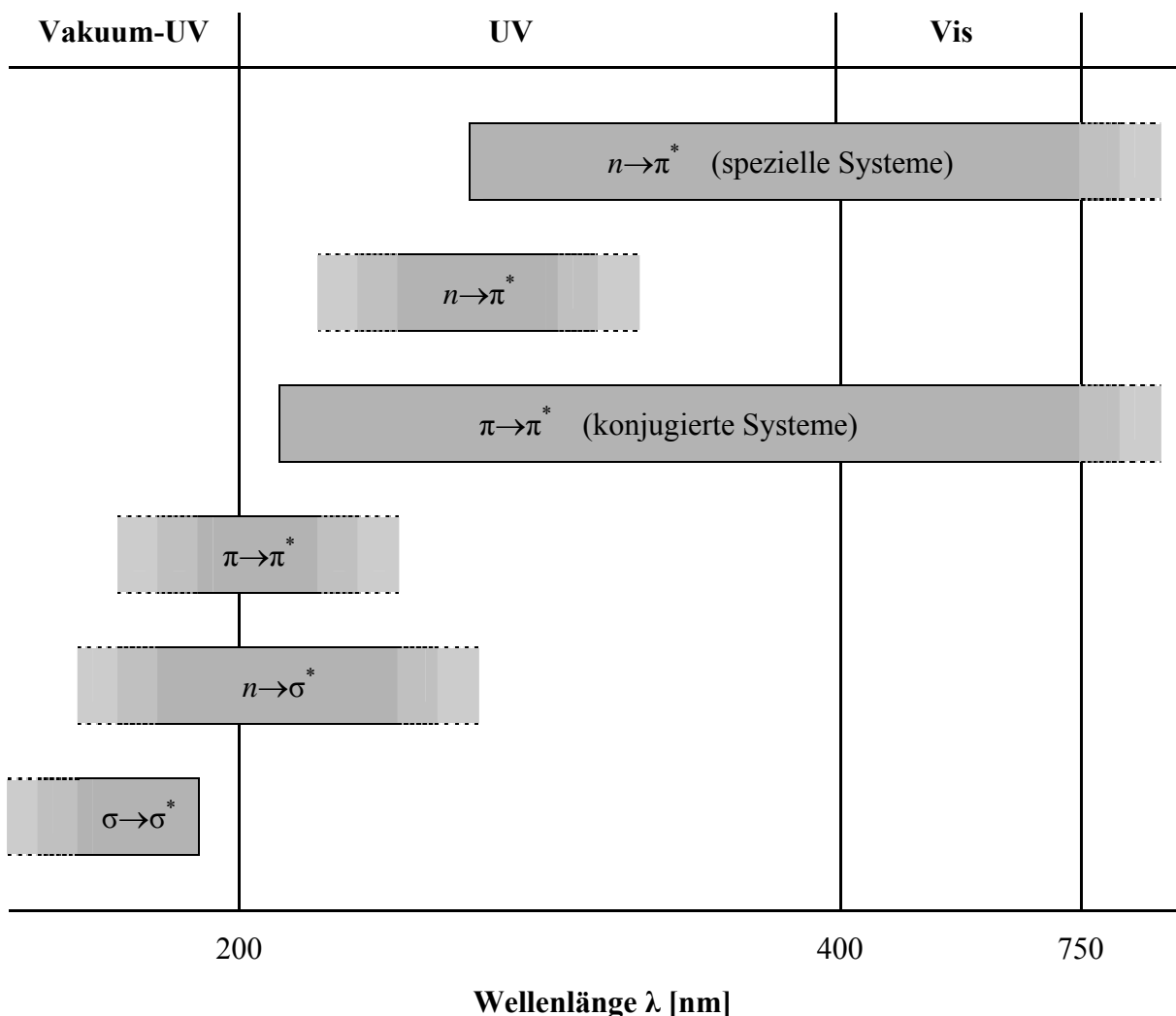


**Schema 43:** Zerfallsmuster von 2-Methyl-thiochromon (**34**) nach KITAO und NAKAZUMI<sup>66)</sup>

Dabei wird als Hauptfragment die Eliminierung von Propin in einer Retro-DIELS-ALDER-Reaktion vorgeschlagen, gefolgt von dem Verlust von CO. Der andere Weg bestünde in dem direkten Verlust von CO, gefolgt von einem Wasserstoff-Atom, was zur Bildung eines Thio-naphthalinium-Ions führen würde, wie wir es auch schon für die 4-Methylthiocumarine **4a** und **5** vorgeschlagen haben, bzw. eines Chromenium-Ions für die 4-Methylcumarine **4b** und **6**.



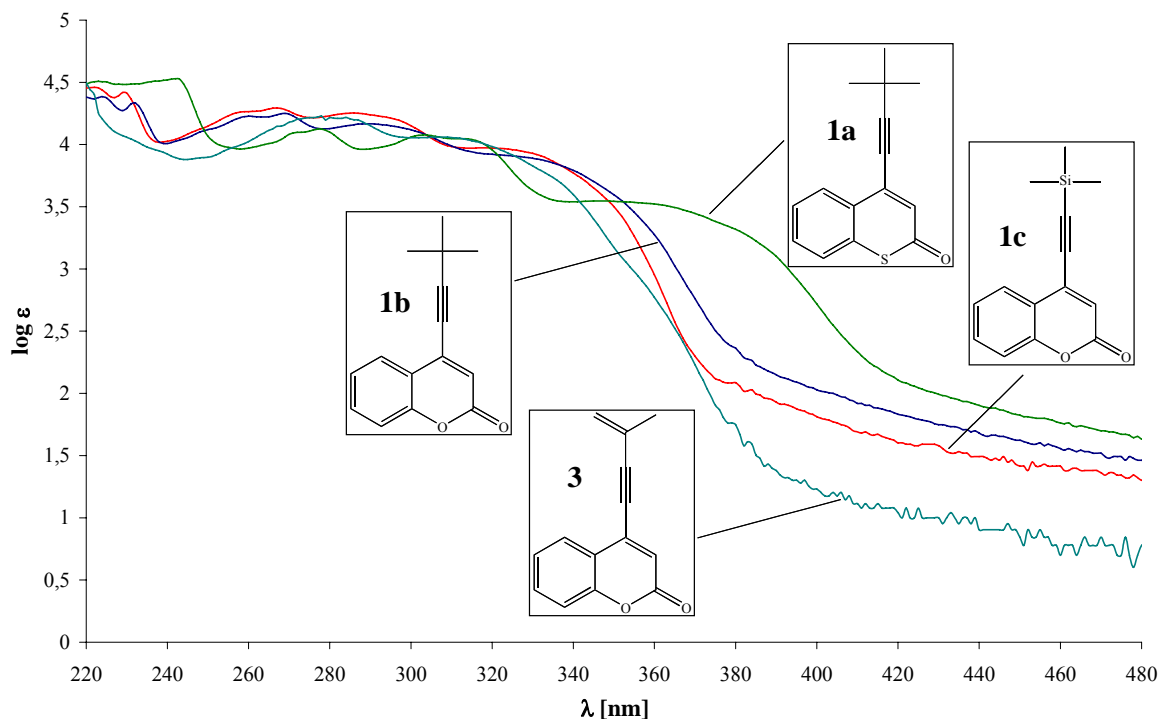
## 1.12.4 UV/Vis-Spektroskopie



**Abbildung 9:** Absorptionsbereiche der verschiedenen Elektronenübergänge<sup>70)</sup>

Die Absorption von Licht verschiedener Wellenlängen kann durch Übergänge von Elektronen aus verschiedenen bindenden  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Orbitalen bzw. aus nicht bindenden  $n$ -Orbitalen (freie Elektronenpaare) in die leeren antibindenden  $\sigma^*$ - oder  $\pi^*$ -Orbitale angehoben werden (Abb. 9). Entsprechend werden die Elektronenübergänge nach KASHA<sup>70,71)</sup> kurz mit  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  bezeichnet. Durch sterische, induktive und mesomere Effekte, zu denen insbesondere der Einbau in ein konjugiertes System zählt, wird die Absorptionslage stark beeinflusst. Das Lösungsmittel kann dabei auch einen Einfluss haben. Die Spektren wurden alle in Acetonitril aufgenommen, wobei die Bestrahlungen in Benzol stattfanden, da hier nicht die Gefahr der H-Abstraktion besteht.

Eine Verschiebung der Übergänge zu längeren Wellenlängen (Rotverschiebung) wird bathochromer Effekt, eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen (Blauverschiebung) hypsochromer Effekt genannt. Eine Veränderung auf der anderen Achse, der Intensität, nennt man hyperchromen Effekt bei einer Erhöhung. Hypochrom nennt man eine Intensitätserniedrigung<sup>70)</sup>.



**Abbildung 10:** UV/Vis-Spektrum der Photoedukte **1a-c** und **3** als  $\log \epsilon = f(\lambda)$

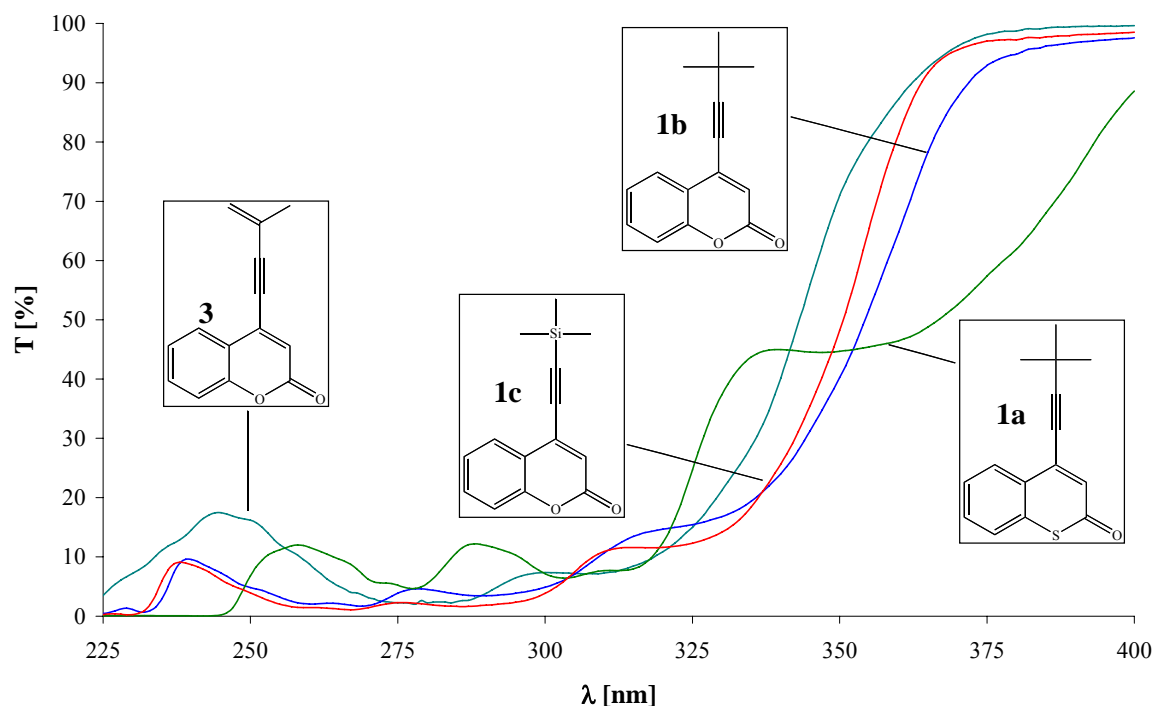
Wie schon erläutert, wurden alle UV/VIS-Spektren in Acetonitril bei einer Konzentration von  $1.0 \cdot 10^{-4}$  mol/l aufgenommen. Um diese Konzentration zu erreichen wurde eine entsprechende Verdünnungsreihe angefertigt.

In Abbildung 10 sind die Spektren der Verbindungen **1a-c** und **3** vergleichbar. Parallel dazu sind zur besseren Übersichtlichkeit die Maxima in der Tabelle 4 aufgelistet. Deutlich zu erkennen sind die  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge bei einer Wellenlänge von 347 nm für **1a**, ca. 325 nm für die Coumarine **1b/c** und 307 nm für das um eine konjugierte Doppelbindung erweiterte Coumarin **3**. Ein ähnliches Bild zeigt sich für die um einiges intensivere  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande zwischen 303 bis 284 nm. Als Besonderheit, welche auf die hohe Konjugation der Systeme zurückzuführen sein mag, ist ein zweites Maximum in Form einer  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 280 nm für **1a** und **3** bzw. 270 nm für **1b/c**.

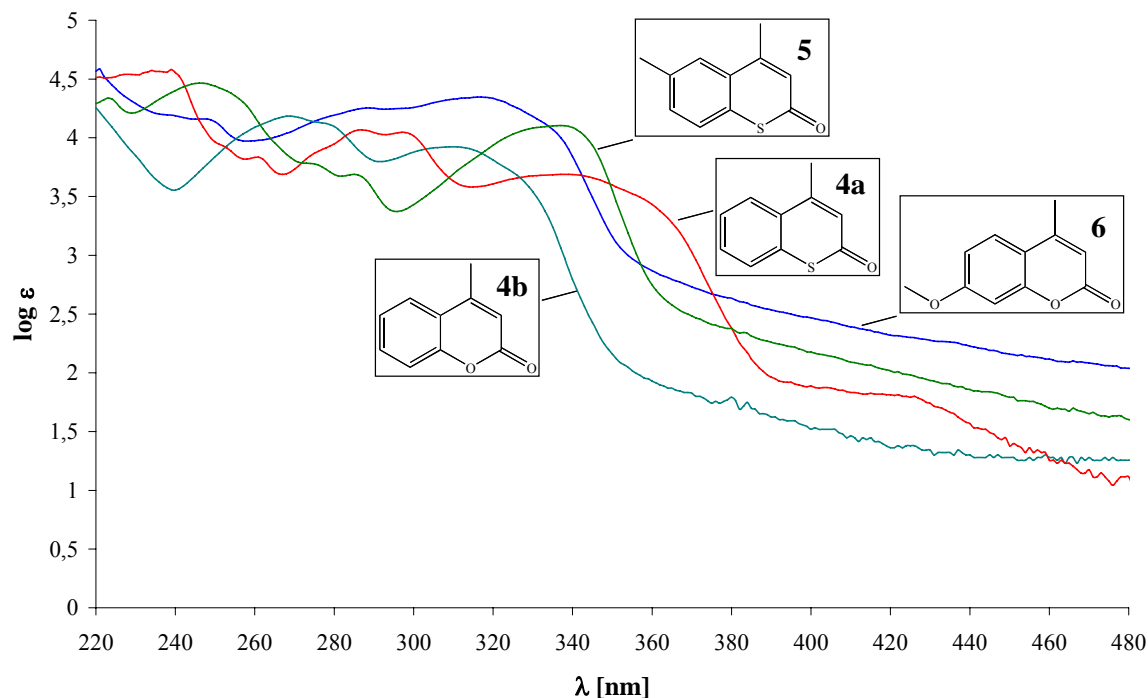
**Tabelle 4:** Maxima aus dem UV/Vis-Spektrum der Photoedukte **1a-c** und **3**

UV/Vis (H <sub>3</sub> CCN)	n→π*		π→π*			
	λ <sub>max</sub>	log ε	λ <sub>max</sub>	log ε	λ <sub>max</sub>	log ε
<b>1a</b>	347	3.55	303	4.08	278	4.12
<b>1b</b>	325	3.91	290	4.24	267	4.29
<b>1c</b>	320	3.92	289	4.17	269	4.25
<b>3</b>	307	4.06	284	4.22	278	4.23

Üblicherweise wird für eine photochemische Reaktion eine Wellenlänge gewählt die den schonendsten Umsatz ermöglicht, d.h. dass das entstehende Produkt aufgrund des eingestrahlt Lichts nicht zu Sekundärprodukten weiterreagiert oder zerstört wird. Die optimale Wellenlänge für eine Bestrahlung liegt im Idealfall bei einer etwas höheren Wellenlänge als dem n→π\*-Übergang. In Abbildung 11 ist aus dem Transmissions-Spektrum ersichtlich, welche Wellenlänge sich als die optimale Wellenlänge erweist. Es wurde UV-Licht mit einer mittleren Wellenlänge von 350 nm gewählt. Für das Thiocumarin-Photoedukt **1a** entspricht dies leider exakt der Wellenlänge des n→π\*-Übergangs.

**Abbildung 11:** Transmissions-Spektrum der Photoedukte **1a-c** und **3**

Eine schlechtere Ausbeute wurde deshalb jedoch nicht erwartet, da der Verlust des Enon-Systems während der Reaktion zu einer Verschiebung des  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs zu kleineren Wellenlängen führen sollte. Wie stark diese Verschiebung ausfällt, wurde nicht untersucht.



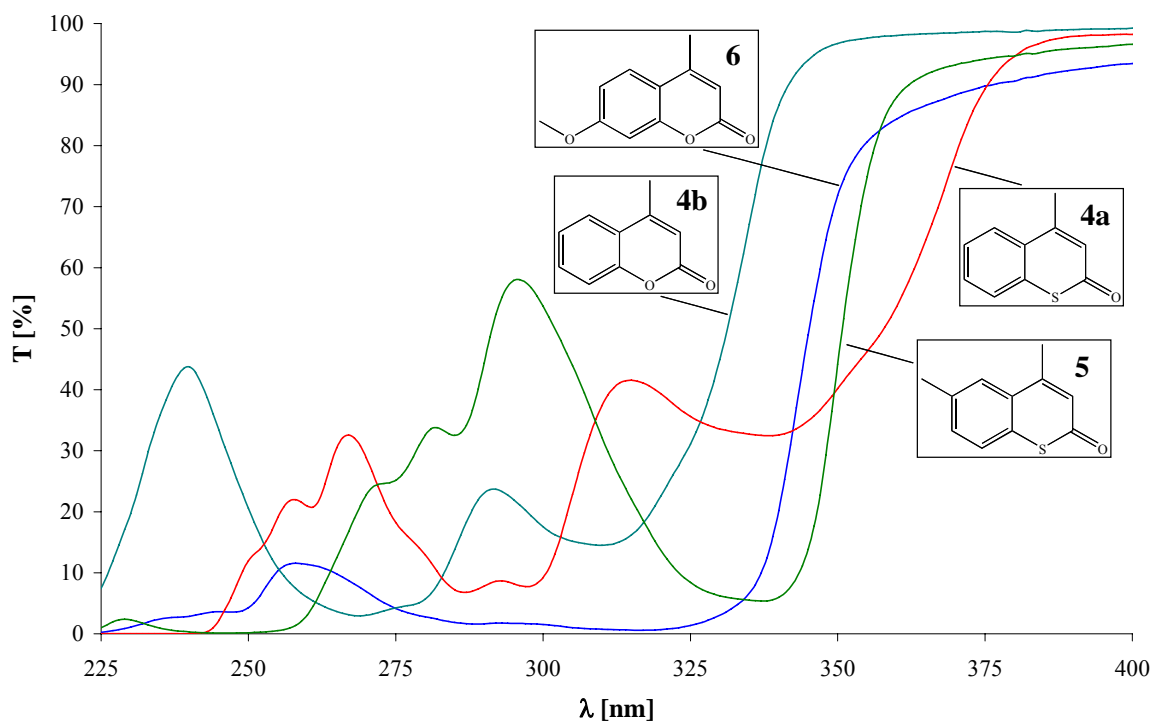
**Abbildung 12:** UV/Vis-Spektrum der Photoedukte **4a/b**, **5**, **6** als  $\log \epsilon = f(\lambda)$

Betrachtet man die 4-Methyl-(thio)cumarine, so zeigt sich hier ein sehr viel uneinheitlicheres Bild (Abb. 12). Für die photochemische Umsetzung wurde für die 4-Methyl-substituierten Cumarine **4b** & **6** eine Wellenlänge von 300 nm gewählt, während die Thiocumarine **4a** & **5** bei 350 nm bestrahlt wurden.

**Tabelle 5:** Maxima aus dem UV/Vis-Spektrum der Photoedukte **4a/b**, **5**, **6**

UV/Vis (H <sub>3</sub> CCN)	$n \rightarrow \pi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$	
	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$
<b>4a</b>	339	3.69	297	4.05
<b>4b</b>	310	3.92	269	4.18
<b>5</b>	337	4.10	285	3.69
<b>6</b>	316	4.35	289	4.25

Den größten Einfluss auf den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  hat offensichtlich die Methoxy-Gruppe in Verbindung **6** im Vergleich zu **4b**.



**Abbildung 13:** Transmissions-Spektrum der Photoedukte **4a/b**, **5**, **6**

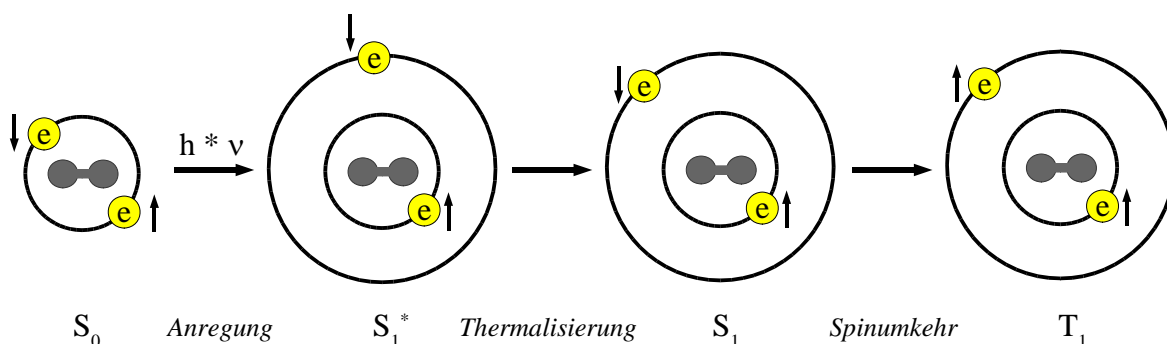
Die Rayonet-Bestrahlungskammern, die für die photochemischen Untersuchungen zur Verfügung standen, haben Lampen der Wellenlänge 300 nm und 350 nm. Dies bedeutet jedoch nur, dass dort deren Maximum liegt und ein gewisser Tolleranzbereich möglich ist. Sollte es nötig sein, einen bestimmten Wellenlängenbereich auszuschließen, hätte man mit Filterlösungen arbeiten können, was in unserem Fall jedoch nicht durchgeführt wurde.

## 2. Photochemische Untersuchungen

### 2.1. Theoretische Grundlagen

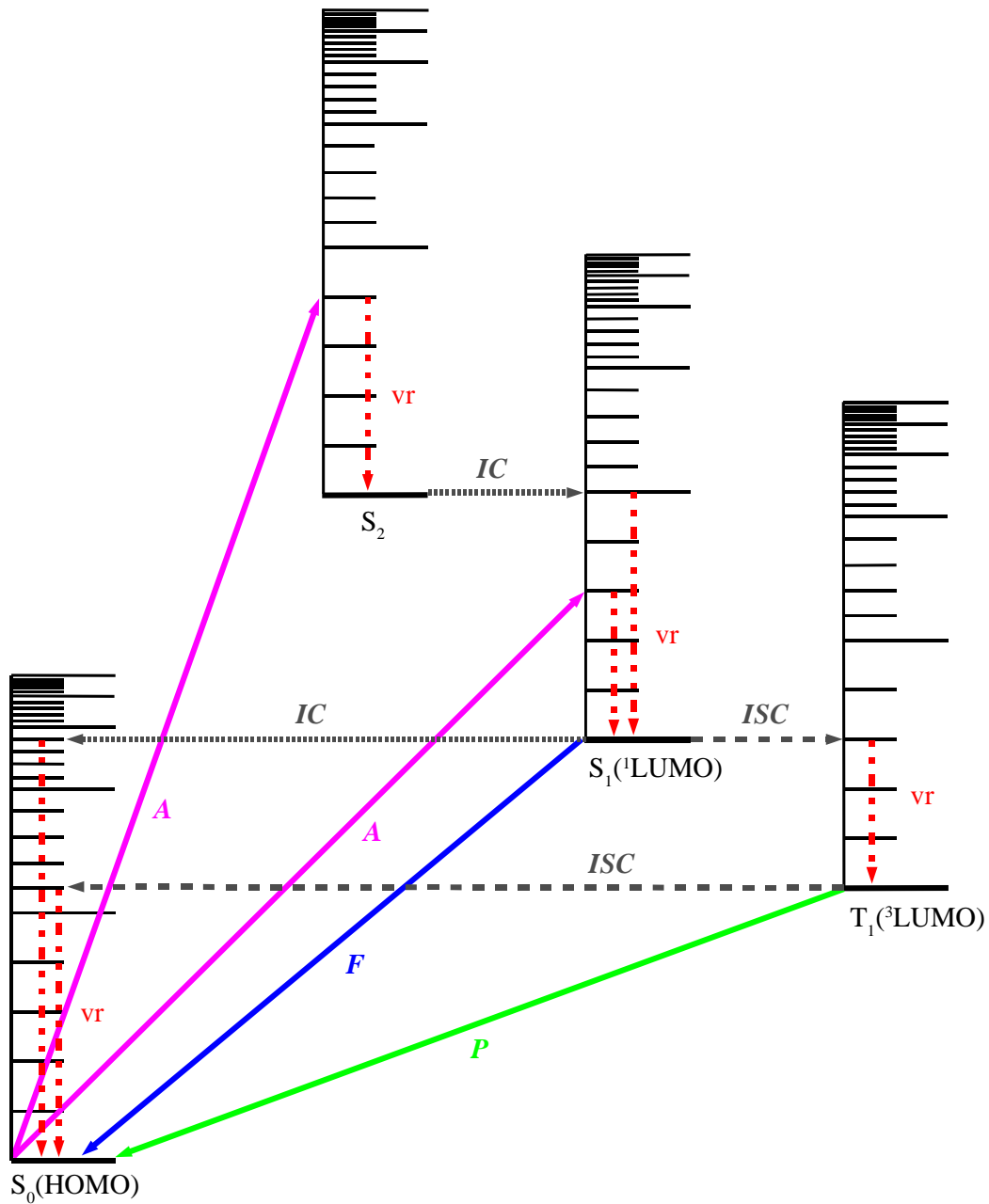
In der Einleitung wurde bereits erwähnt, dass sich diese Arbeit mit Photocycloadditionsreaktionen von Cumarinen bzw. Thiocumarinen beschäftigt. Im Folgenden soll ein allgemein akzeptierter mechanistischer Überblick gegeben werden<sup>13, 72-74</sup>.

*Primärprozesse* (vgl. Abb. 14): Im Grundzustand befinden sich die meisten Moleküle im so genannten Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ), in dem sich die Elektronen gepaart mit antiparallelen ausgerichteten Spins (symbolisch dargestellt als:  $\uparrow\downarrow$ ) auf derselben Bahn (Orbital) befinden. Durch Absorption eines Photons gehen Moleküle vom Grundzustand in den angeregten Zustand über, und zwar zunächst ebenfalls in einen Singulettzustand ( $S_1^*$ ). Dadurch besetzt das eine Elektron nun ein vom Kern weiter entferntes Orbital. Die Multiplizität ändert sich dabei nicht. Die Übergangswahrscheinlichkeit für diesen Vorgang ist von Auswahlregeln abhängig, die auf Eigenschaften der Wellenfunktionen von Grund- und Anregungszustand beruhen.



**Abbildung 14:** Übergang eines Moleküls vom Grund- ( $S_0$ ) in den (angeregten ( $S_1^*$ )) Singulett- ( $S_1$ ) und über Spinumkehr in den Triplettzustand ( $T_1$ ).

Während des nur  $10^{-15}$  s dauernden Absorptions- und Anregungsprozesses ändern sich die relativen Kernabstände nicht wesentlich (FRANCK-CONDON-Prinzip), doch müssen sich diese neu einschwingen, nachdem das Elektron sein kernferneres Orbital eingenommen hat. Vom Absorptionsprozess herrührende, überschüssige Schwingungsenergie geben die Moleküle unter Übergang in den  $S_1$ -Zustand an die Umgebung (z.B. das Lösungsmittel) ab. Man nennt diesen Vorgang der thermischen Gleichgewichts-Einstellung der elektronisch angeregten Moleküle Thermalisierung oder allgemeine Relaxation.



- Abkürzungen:
- A** = Absorption ( $h\nu$ ),
  - F** = Fluoreszenz ( $h\nu_F$ ),
  - P** = Phosphoreszenz ( $h\nu_P$ ),
  - vr** = Vibrationsrelaxation (*vibrational relaxation*),
  - IC** = innere Umwandlung (*interval conversion*),
  - ISC** = Interkombinationsübergänge (*intersystem crossing*).

Abbildung 15: JABLONSKI-Diagramm

*Sekundärprozesse:* Aus dem  $S_1$ -Zustand kann das Molekül auf verschiedenen Wegen in den Grundzustand  $S_0$  zurückkehren. Einige dieser Möglichkeiten zeigt die Abbildung 15, ein auch als JABLONSKI-Diagramm bezeichnetes, hier vereinfacht wiedergegebenes, Energiediagramm.

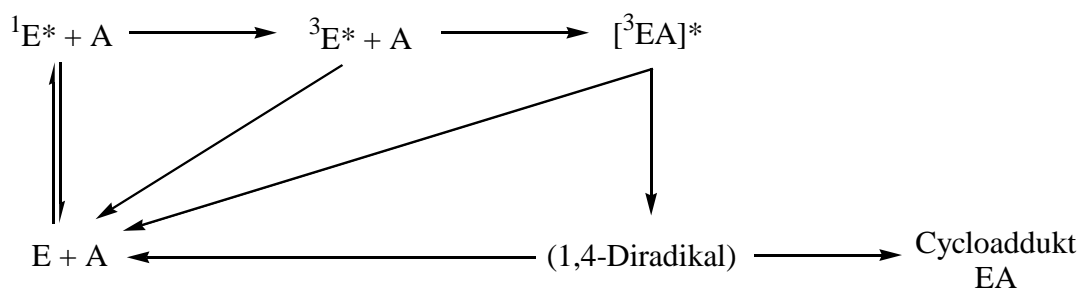
Ein Molekül im  $S_1$ -Zustand kann auf strahlungslosem Wege in den Grundzustand zurückkehren, wobei die elektronische Energie des Moleküls zunächst durch so genannte interne Konversion (*IC*) in Schwingungsenergie des elektronischen Grundzustandes  $S_0$  umgewandelt wird. Durch Schwingungsrelaxation kehrt das Molekül wieder in die niedrigen Schwingungszustände zurück. Die frei werdende Energie wird durch Stoßprozesse mit der Umgebung als Wärme abgegeben (Energie-Dissipation).

Durch Aussendung eines Fluoreszenz-Lichtquants ( $h\nu_F$ ), das im Allgemeinen energieärmer als das absorbierte Quant ( $h\nu$ ) ist, wird der Grundzustand ebenfalls erreicht. Ferner kann das Molekül durch so genannte Interkombinationsübergänge (*ISC*) von Singulett-Zuständen in Triplett-Zustände hin- und herwechseln. Beim Übergang  $S_1 \rightarrow T_1$  muss allerdings eine Spinumkehr des Anregungselektrons eintreten (s. a. Abb. 14): Im Triplett-Zustand  $T_1$  haben die beiden Elektronen parallele Spins (symbolisch dargestellt als:  $\uparrow\uparrow$ ). *Intersystem crossing* (*IC*) ist also mit einer Multiplizitätsänderung verbunden und nach den Auswahlregeln eigentlich verboten. Die Rückkehr des angeregten Moleküls von  $T_1$  in den Grundzustand  $S_0$  kann strahlungslos oder unter Emission eines Phosphoreszenz-Lichtquants ( $h\nu_p$ ) erfolgen. Die Lebensdauer der verschiedenen Zustände ist sehr unterschiedlich:  $S_1$  ca.  $10^{-10}$  -  $10^{-7}$  s, und  $T_1 \geq 10^{-3}$  s.  $T_1$  ist ein metastabiler Zustand, dessen relativ lange Lebensdauer dadurch zu erklären ist, dass es sich bei  $T_1 \rightarrow S_0$  um einen verbotenen Übergang handelt. Höher angeregte Zustände ( $S_2$ ,  $S_3$  usw.) spielen aufgrund ihrer geringeren Lebensdauer eine untergeordnete Rolle. Von verzögerter Fluoreszenz spricht man, wenn diese später eintritt, als nach den oben genannten Zeiten zu erwarten wäre. Als Ursachen kommen Stoßprozesse (sogenannte Triplett-Triplett-Annihilation) oder reversibles *intersystem crossing* vom thermisch angeregten  $T_1$ - in den elektronisch angeregten  $S_1$ -Zustand in Frage. Man spricht von photostationären Zuständen, wenn in der Zeiteinheit ebenso viele angeregte Moleküle gebildet werden, wie durch strahlende oder strahlungslose Prozesse oder durch chemische Reaktionen verschwinden.

Photochemische Reaktionen können aus dem  $S_1$ - oder  $T_1$ -Zustand stattfinden<sup>71)</sup>. Aufgrund der unterschiedlichen Lebensdauern erfolgen bimolekulare Reaktionen häufig aus dem  $T_1$ -Zustand<sup>75,76)</sup>.



Die Grundlage für die Untersuchung des Reaktionsmechanismus von [2+2]-Photocycloadditionsreaktionen zwischen einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Keton und einem Alken bildet der COREY-DE MAYO Mechanismus<sup>77-79)</sup> (Schema 44). Dieser basiert auf der Untersuchung von Cyclohexenon in Gegenwart von Alkenen.



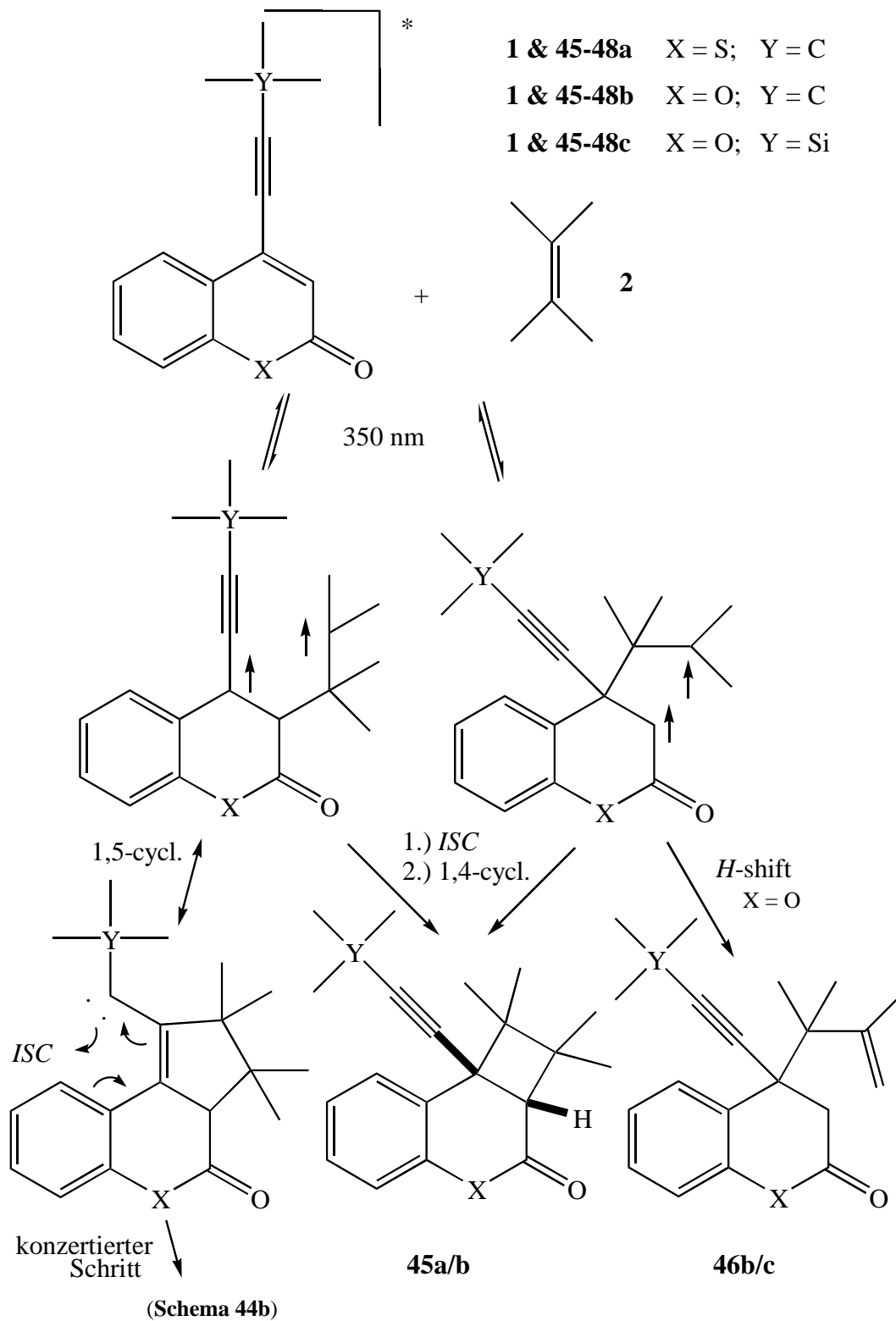
**Schema 44:** COREY-DE MAYO Mechanismus

Das angeregte Enon ( ${}^1E^*$ ) geht durch Interkombinationsübergänge (*ISC*) in den Triplettzustand ( ${}^3E^*$ ) über. Anschließend entsteht ein Exiplex  $[{}^3EA]^*$  - orientierter Komplex - aus angeregtem Enon ( ${}^3E^*$ ) und Alken (A) im Grundzustand. Dieser Exiplex kann entweder in die Edukte ( $E + A$ ) zerfallen oder zum 1,4-Diradikal abreagieren, welches wiederum zerfallen oder zum [2+2]-Cycloadditionsprodukt EA weiterreagieren kann.

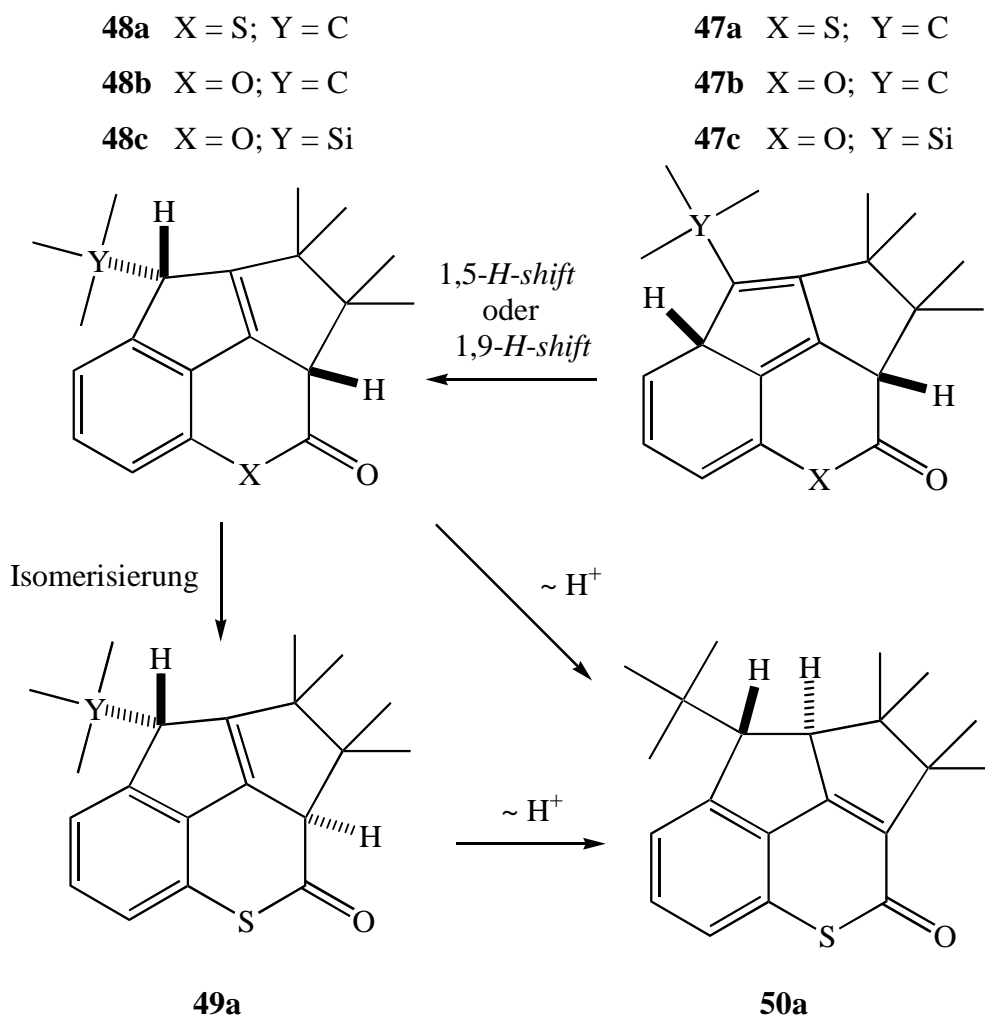
Zwar handelt es sich bei den untersuchten Cumarinen nicht um  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone, doch kann man diesen Mechanismus eingeschränkt auch auf die durchgeführten Photocycloadditionen übertragen.

2.2 Bestrahlung der Photoedukte 1a-c in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (2)

2.2.1 Bestrahlung



**Schema 45a:** Photochemischer Mechanismus für die Bildung von 45-48(a-c)



**Schema 45b:** Bildung von **48a-c** und Umlagerung von **48a** zu **49a** und **50a**

Die Bestrahlung von je 100 mg des Thiocumarins **1a** bzw. der Cumarine **1b/c** in Gegenwart von 50-fachem Überschuss an 2,3-Dimethylbut-2-en (**2**) zeigt unterschiedliches Reaktionsverhalten (Schema 45a/b). Die Reaktion wurde in einem Rayonet-Bestrahlungsreaktor bei einer mittleren Wellenlänge von 350 nm in Benzol unter Argon durchgeführt. Nach einer Bestrahlungsdauer von 8 Stunden für **1a**, 36 Stunden für **1b** bzw. 32 Stunden für **1c** ergab sich folgendes Produktverhältnis: **48a** zu **45a** = 3.7 : 1, **48b** zu **46b** zu **45b** = 6.6 : 2 : 1 und **48c** zu **46c** = 2.8 : 1. Die Produkte **45a** und **46c** konnten auf säulenchromatographischem Wege isoliert werden. Die Produkte **45b**, **46b** und **48a-c** besitzen einen nahezu identischen  $R_f$ -Wert und waren nicht zu trennen. Bei Produkt **45** handelt es sich um das [2+2]-Cycloaddukt von **1a** bzw. **1b** mit **2**. Für **1c** konnte ein solches Produkt nicht beobachtet werden. Das Cumarin **1b** bildete ein weiteres Produkt in Form des Moleküls **46b**. Hierbei handelt es sich um das direkte Konkurrenzprodukt zu **45b**, welches keinen Ringschluss, dafür aber einen *H*-shift von einer der endständigen Methylgruppen des bereits an C-4 Position

addierten 2,3-Dimethylbut-2-ens (**2**) zur C-3 Position des Cumarins vollführt, unter Bildung einer endständigen Doppelbindung in der neuen Seitenkette. Für **1a** konnte kein solches Produkt beobachtet werden. Gründe hierfür mögen in der größeren Flexibilität des Thiolacton-Rings liegen, was eine [2+2]-Cycloaddition begünstigt und dadurch dazu führt, dass ausschließlich die Cyclobutan-Form **45a** als Nebenprodukt zu **48a** auftritt.

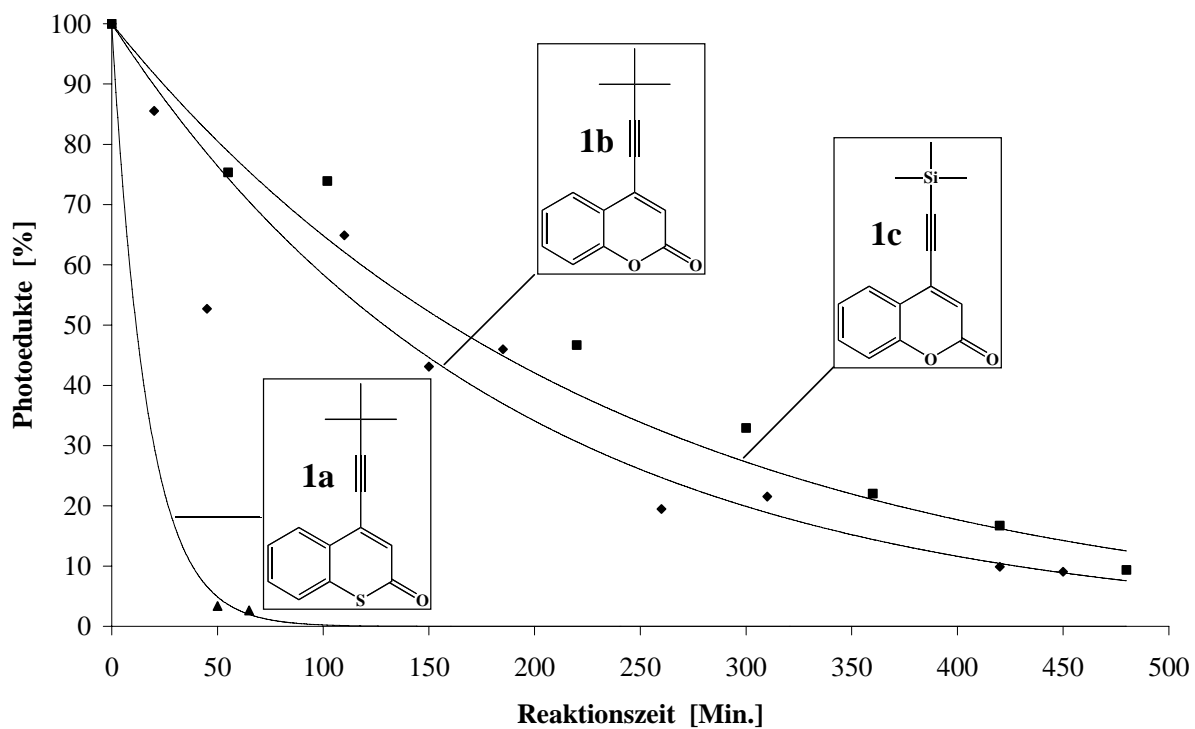
Als Hauptprodukt aller dieser Photoreaktionen konnten jedoch die Produkte **48a-c** identifiziert werden. Für die Bildung dieses Moleküls kommt es nach einer Addition von **2** an C-3 Position der Edukte zu einer [2+3]-Cycloaddition analog zu den bereits beschriebenen<sup>31,32)</sup> 4-Cyanothiocumarinen. Der Unterschied zeigt sich darin, dass eine Stabilisierung des entstandenen Carbens nicht über einen *H-shift* aus C-3-Position sondern mit dem räumlich näher gelegenen aromatischen Wasserstoff erfolgt. Ob das Carben aus einem Triplett oder einem Singulett Zustand reagiert kann nicht geklärt werden. Es kommt zunächst zur kurzlebigen Zwischenstufe **47**, welche sich über einen 1,5- bzw. einen 1,9-*H-shift* zum Produkt **48** unter Rückbildung des aromatischen Systems stabilisiert. Die Cumarinderivate **48b/c** sind im Rohprodukt unter Argon relativ stabil, zersetzen sich jedoch nach Aufreinigung an Kieselgel zu einem Großteil. Eine Isomerisierung, wie sie bei **49a** nach säulenchromatographischer Trennung unter Substanzverlusten erfolgt, konnte nicht beobachtet werden. Eine direkte säulenchromatographische Aufreinigung von **48a** oder dem Isomeren **49a** an Kieselgel gelang nicht, da die  $R_f$ -Werte zu **45a** zu ähnlich sind und sie sich zu schnell zu **50a** umlagern.

### 2.2.2 Reaktionsverfolgung

Für die Reaktionsverfolgung wurde eine erste Bestrahlung mit einem Probeansatz von jeweils 10 mg in einem inerten Standard in Form von Tridecan durchgeführt. Die Bestrahlung erfolgte im Fall vom Thiocumarin **1a** über einen Zeitraum von 65 Minuten. Die sauerstoffanalogen Edukte (**1b** & **1c**) reagierten offensichtlich viel langsamer als das Thiocumarinderivat (Abb. 16). Hier ergab sich eine Eduktabnahme von über 90 % erst nach ca. 450 Minuten. Dass es sich bei der Eduktabnahme um Umsatz handelte, wurde erst aus den NMR-spektroskopischen Daten ermittelt. Eine gegenüberstellende Auftragung von Edukt zu Produkten war nicht möglich, da sich die Produkte im Gaschromatographen teilweise zersetzten. Eine Identifizierung der *Peaks* und damit der Produkte gelang jedoch mittels GC/MS-Spektroskopie. Auf eine Reaktionsverfolgung per NMR-Analyse wurde verzichtet, da die Produkte unterschiedliche Stabilität aufwiesen, was eine Verfälschung der Ergebnisse zur Folge gehabt hätte.

**Tabelle 6:** Abnahme der Konzentration bei Bestrahlung von **1a-c** in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (**2**)

Zeit [Min.]	<b>1a</b> [%]	<b>1b</b> [%]	<b>1c</b> [%]
0	100	100 (normiert)	100
20	-	85,5	-
45	-	52,7	-
50	3,4	-	-
55	-	-	75,3
65	2,6	-	-
102	-	-	73,9
110	-	64,9	-
150	-	43,1	-
185	-	46,0	-
220	-	-	46,7
260	-	19,5	-
300	-	-	32,9
310	-	21,5	-
360	-	-	22,0
420	-	9,9	-
420	-	-	16,7
450	-	9,1	-
480	-	-	9,4



**Abbildung 16:** Abnahme der Photoedukte **1a-c** bei Bestrahlung in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (**2**)

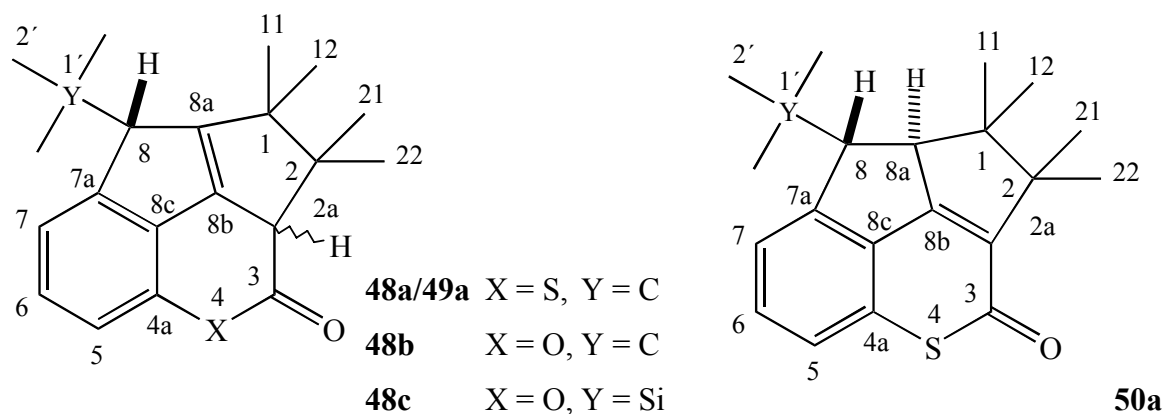
Am Ende der Bestrahlungen ergibt sich für die Photoedukte **1a-c** eine durchschnittliche Gesamtausbeute von über 90 %.

## 2.2.3 Vergleich der spektroskopischen Daten

2.2.3.1  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie2.2.3.1.1 Vergleich der Hauptprodukte **48a-c** und der Umlagerungsprodukte **49a** & **50a****Tabelle 7:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Kerne

Photoprodukte (PP)	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]									
	H- 7	H- 6	H- 5	H- 2 $\alpha\alpha$	H- 8 $\alpha$	H- 11	H- 12	H- 21	H- 22	H- 2'
<b>48a</b>	7.30	7.08	6.96	3.57	3.49	1.27	1.16	1.21	0.97	1.12
<b>48a</b> <sup>*)</sup>	7.11	6.85	6.75	3.20		1.12	1.08	0.93	0.64	0.95
<b>48b</b>	7.24	7.03	6.81	3.85	3.60	1.32	1.08	1.21	1.13	1.11
<b>48b</b> <sup>*)</sup>	7.07	6.84	6.73	3.56	3.05	1.11	0.99	0.93	0.83	0.95
<b>48c</b> <sup>*)</sup>	7.02	6.85	6.71	3.22	3.28	1.10	0.90	0.92	0.83	-0.14
<b>49a</b>	7.25	7.01	6.90	3.98 <sup>**)</sup>	3.37	1.30	0.82	1.29	1.03	1.14
<b>49a</b> <sup>*)</sup>	7.06	6.79	6.73	3.46 <sup>**)</sup>	3.03	1.12	0.69	0.98	0.72	0.99
<b>50a</b>	7.35	7.37	7.27	3.40 <sup>***)</sup>	3.27	1.15	0.69	1.36	1.21	1.12
<b>50a</b> <sup>*)</sup>	7.01	6.90	6.87	3.16 <sup>***)</sup>	3.01	0.84	0.36	1.24	1.21	0.87

<sup>\*)</sup> Benzol- $d_6$ ; <sup>\*\*)</sup> H-2 $\alpha\beta$ ; <sup>\*\*\*)</sup> H-8 $\alpha\beta$ .

**Abbildung 17:** Übersicht über die Nummerierung der Kerne in den Molekülen

Für die Struktur von **48a-c** spricht die Änderung der Signale im aromatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -Spektrums. Es sind bei allen Bestrahlungen nur noch drei Signale der Protonen H-5, H-6 und H-7 gefunden worden, welche ein typisches Kopplungsmuster zeigten. Als weiteres Indiz finden sich zwei Protonensignale zwischen 3 und 4 ppm, welche nach  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY-Spektren an unterschiedliche Kohlenstoffe gebunden sein müssen, jedoch untereinander je nach Verbindung zwischen 4.4 Hz (**48a**) bis 5.2 Hz (**48c**) koppeln. Des Weiteren ergeben sich aus den HMBC-Messungen Muster, die auf die Strukturen von **48a-c** schließen lassen.

Dass es sich bei den Verbindungen **48a-c** um die gezeigte Konfiguration handelt ist auf den Vergleich der Kopplungskonstanten von **48a** und **49a** zurück zu führen, welche im Fall von **48a** bei 4.4 Hz und von **49a** bei 3.2 Hz liegen. Bei *trans*-ständigen Wasserstoffen wie in **49a** sollte die Kopplungskonstante kleiner ausfallen als in **48a**, wo die Wasserstoffe *cis*-ständig sind. Für Verbindung **50a** konnte die Röntgenstruktur, wie sie in Abbildung 27a/b zu sehen ist, ermittelt werden. Kristallographisch kann man zwei Isomere unterscheiden, was NMR-spektroskopisch nicht möglich ist.

**Tabelle 8a:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne

PP	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]										
	C-8	C-3	C-5	C-6	C-7	C-7a	C-8c	C-8b	C-8a	C-2a	C-4a
<b>48a</b>	63.7	196.5	121.8	126.2	124.4	148.6	124.5	145.1	155.7	59.3	135.0
<b>48a</b> <sup>*)</sup>	64.2	195.4	124.5	126.5	122.0	147.9	124.5	145.3	155.7	59.5	134.4
<b>48b</b>	69.2	167.3	112.2	126.9	123.2	148.2	127.3	141.5	155.5	50.6	147.8
<b>48b</b> <sup>*)</sup>	68.8	166.1	112.3	127.0	122.6	148.1	127.2	142.3	154.3	50.1	148.0
<b>48c</b> <sup>*)</sup>	47.2	166.8	111.5	126.9	121.8	147.3	127.9	141.8	154.8	51.3	147.6
<b>49a</b>	64.0	197.4	122.8	125.8	124.9	148.1	124.7	146.4	160.1	59.5	134.0
<b>49a</b> <sup>*)</sup>	63.6	196.4	122.5	125.6	124.7	148.0	123.4	147.4	159.3	59.0	134.7
<b>50a</b>	57.3	183.7	123.3	131.0	124.3	152.0	129.9	171.8	56.8	130.8	139.6
<b>50a</b> <sup>*)</sup>	57.4	182.5	123.1	130.8	124.1	151.8	130.2	170.9	56.9	130.3	140.1

<sup>\*)</sup> Benzol- $\text{D}_6$ .



Für die Bildung von **50a** sprach in den NMR-Daten die Tatsache, dass der ehemalige Carbonylkohlenstoff des Thiolactons nun bei 183 ppm statt den vorherigen 197 ppm ein Signal lieferte. Dies ist aufgrund der Konjugation analog des Photoedukts auch zu erwarten gewesen. Auffällig ist die Erhöhung C-8b von vorher durchschnittlich 146 ppm in den Molekülen **48a** und **49a** auf 171 ppm in **50a**, wofür sich in der Literatur auch kein vergleichbares Beispiel finden ließ. Die Kopplung von H-8 und H-8a lag bei 4.2 Hz.

**Tabelle 8b:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne

PP	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]							
	C-1	C-2	C-11	C-12	C-21	C-22	C-1'	C-2'
<b>48a</b>	53.1	56.5	21.9	19.9	23.2	24.0	34.1	30.1
<b>48a</b> <sup>*)</sup>	52.9	56.4	21.6	19.8	23.1	23.7	32.6	29.9
<b>48b</b>	56.5	61.5	22.1	20.3	23.1	25.4	34.0	29.6
<b>48b</b> <sup>*)</sup>	56.0	60.9	21.5	19.9	22.7	24.9	33.5	29.2
<b>48c</b> <sup>*)</sup>	55.7	63.9	22.1	20.3	23.1	25.4	-	0.0
<b>49a</b>	53.1	56.1	22.5	20.3	20.5	23.1	34.9	29.7
<b>49a</b> <sup>*)</sup>	51.4	58.5	21.8	19.9	19.9	22.6	34.5	29.40
<b>50a</b>	55.9	53.8	21.9	20.1	20.4	22.4	33.7	29.0
<b>50a</b> <sup>*)</sup>	56.1	53.6	21.9	19.9	20.7	22.3	33.5	28.9

<sup>\*)</sup> Benzol-D<sub>6</sub>.

In den Abbildungen 18-23 sind verschiedene NMR-Spektren aufgeführt, in denen man die unterschiedlichen Isomerisierungsgrade sehen kann. Am deutlichsten wird dies bei der Betrachtung der nicht aromatischen tertiär gebundenen Protonen. In Abbildung 17 sind zunächst die Kerne, der nach der Bestrahlungsreaktion entstandenen Verbindungen **48a** und **45a** zu sehen. 24-stündiges Rühren in Gegenwart von pH-neutralem Alox Super I unter Wasserausschluss in Benzol führte zur Isomerisierung von **48a** zu **49a** und **50a** in einem Produktverhältnis von ca. 4.5 : 1 (Abb. 18). Der Versuch einer säulenchromatographischen Trennung führte zu gleichem Ergebnis, aber keiner Trennung. Das Signal bei 3.52 ppm gehört zu einer bisher nicht identifizierten Verbindung.

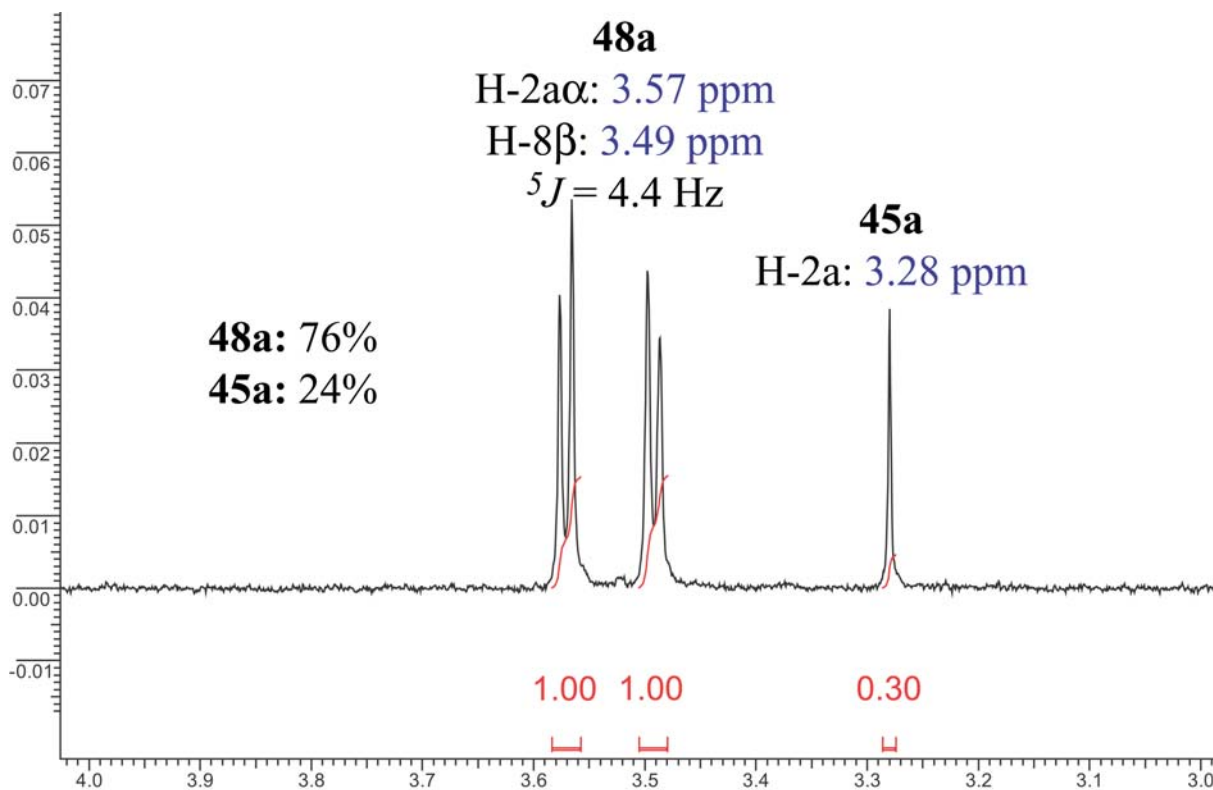


Abbildung 18: Ausschnitt des NMR-Spektrums der Photoprodukte **45a** & **48a**

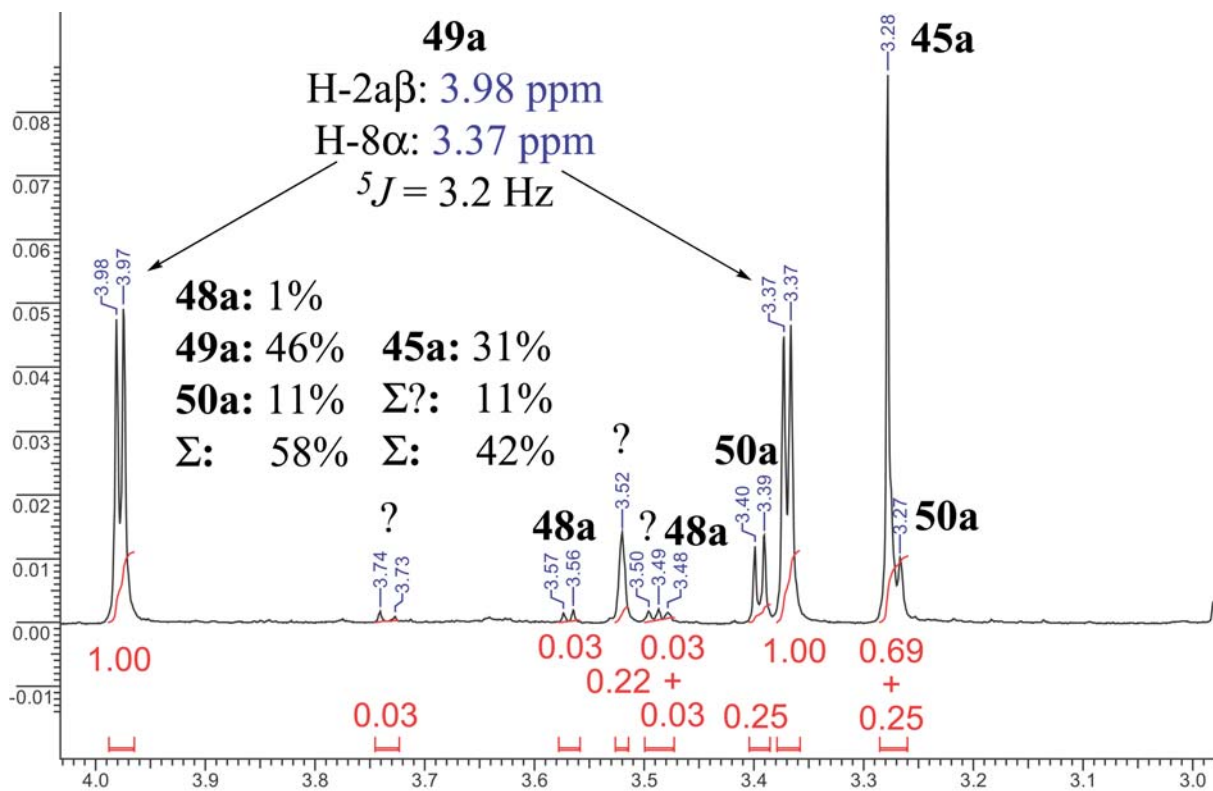
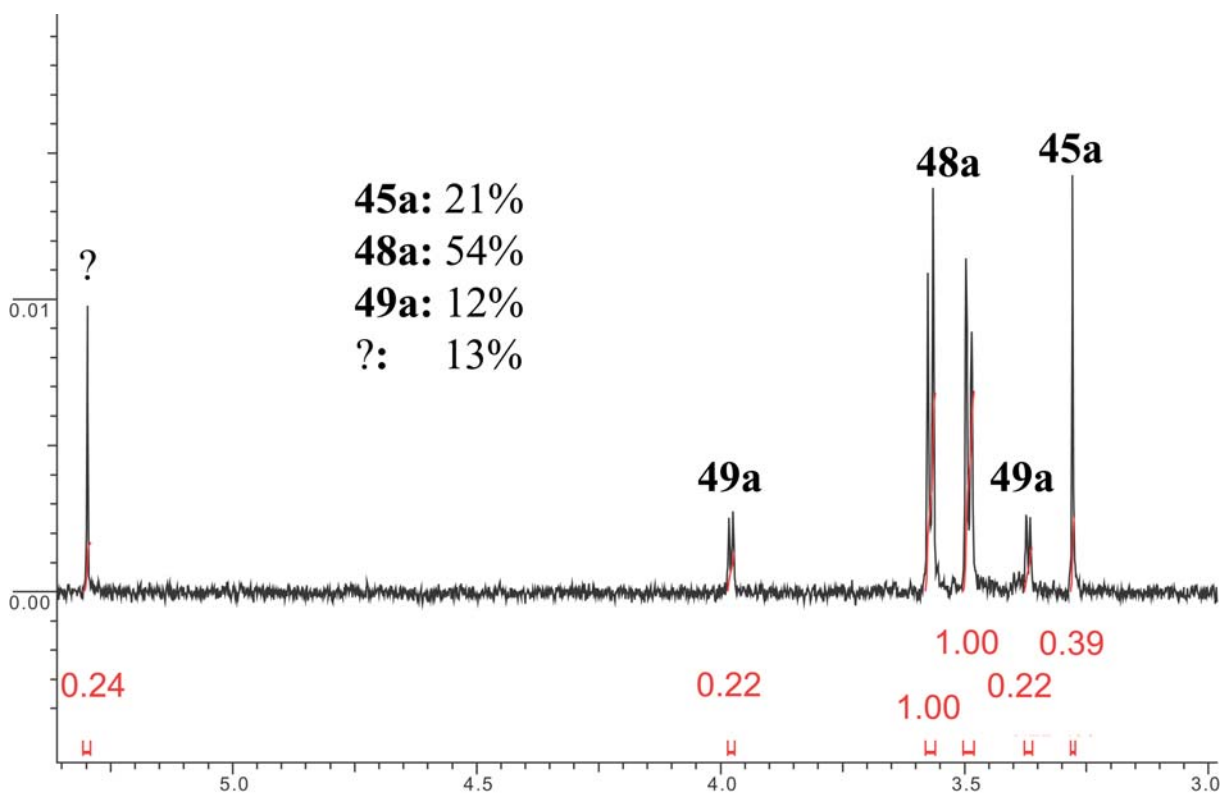


Abbildung 19: Veränderung des Spektrums nach 24-stündiger Gegenwart von Alox Super I (pH 7) unter Wasserausschluss

Im Folgenden wurden verschiedene Isomerisierungsversuche des Bestrahlungsrohprodukts bei unterschiedlicher Expositionsdauer gegenüber SiO<sub>2</sub> in Benzol und unter Argon durchgeführt. Wie in Abbildung 20 ersichtlich erfolgt die Isomerisierung von **48a** zu **49a** relativ schnell. Schon nach 10 Minuten sind bereits 12 % der Verbindung **49a** entstanden, wobei ebenfalls ein neues Signal bei 5.30 ppm auftaucht, bei dem es sich um ein weiteres Nebenprodukt handeln dürfte.



**Abbildung 20:** Veränderung des Spektrums nach 10-minütiger Gegenwart von SiO<sub>2</sub>

Nach Erhöhung der Expositionszeit auf 3 Stunden ergeben sich neben den bekannten Isomeren drei Signale für andere Nebenprodukte, von 40 % Ausbeute in Bezug auf das Bestrahlungsrohprodukt (Abb. 21). Die Menge an anderen Nebenprodukten erhöht sich auch nach dreitägiger Exposition nur unwesentlich auf 49 %, während sich das Produktbild zugunsten von **50a** verschiebt (Abb. 22).

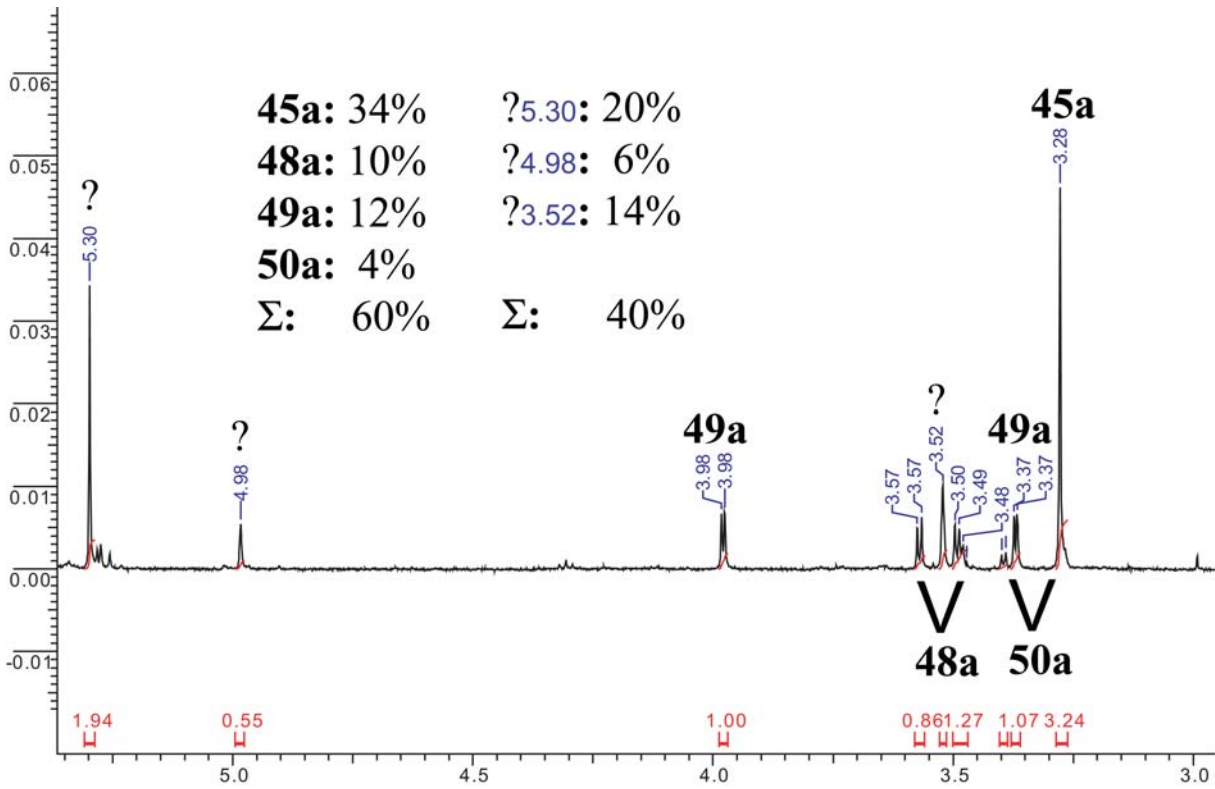


Abbildung 21: Veränderung des Spektrums nach 3-stündiger Gegenwart von SiO<sub>2</sub>

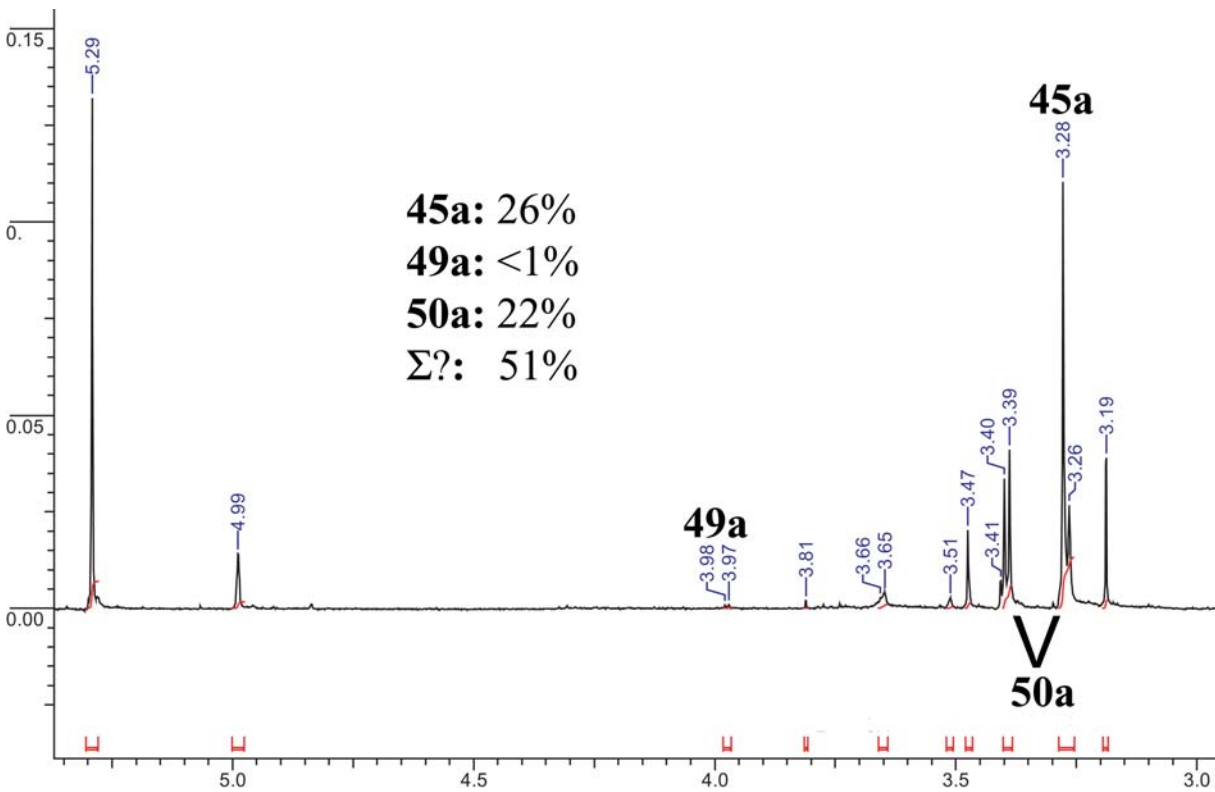
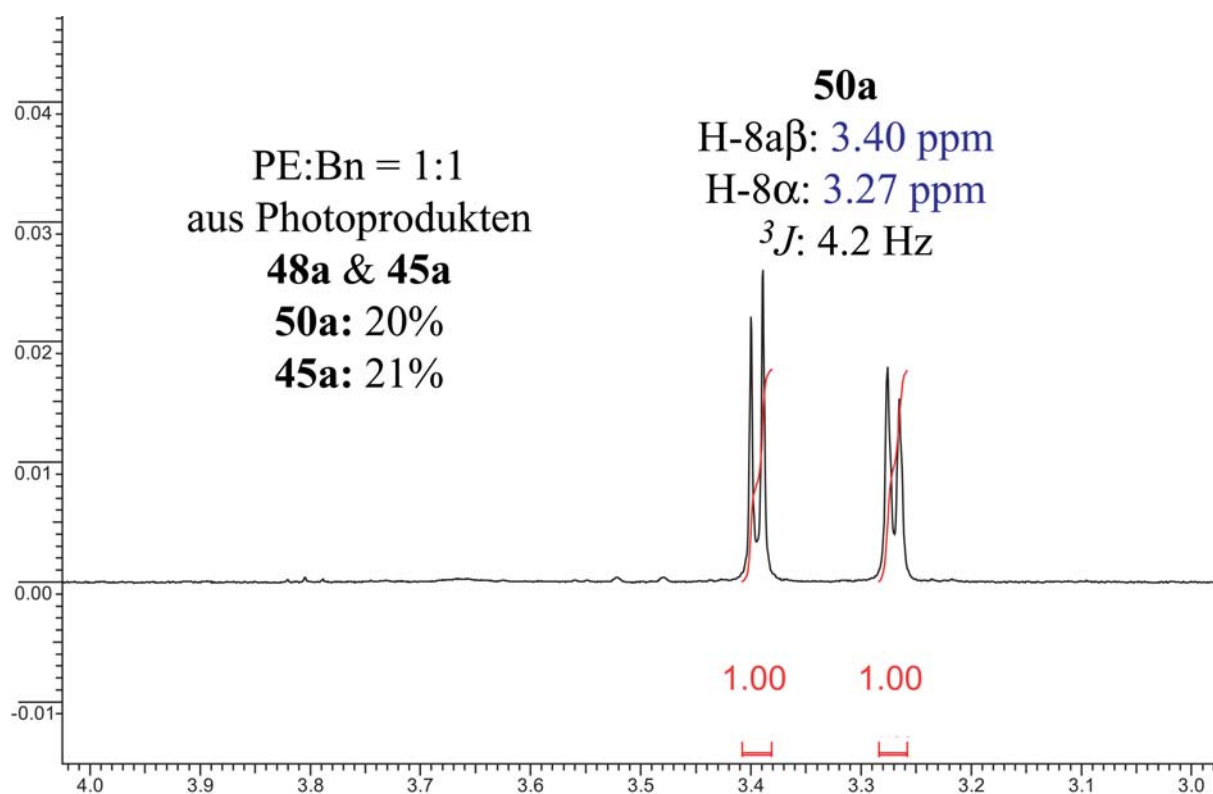


Abbildung 22: Veränderung des Spektrums nach 72-stündiger Gegenwart von SiO<sub>2</sub>

Es ist anzunehmen, dass sich der Protonentransfer von C-2a zu C-8a langsam und unter Verlusten in Richtung der anderen Nebenprodukte vollzieht. Die These eines ionischen Mechanismus wird gestützt durch die Tatsache, dass die Trennung von **50a** gelang, während der  $R_f$ -Wert dies nicht vermuten lässt. Der  $R_f$ -Wert von **50a** unterscheidet sich kaum von dem der anderen Verbindungen (**45a**, **48a** & **49a**), jedoch zeigte sich bei den säulen- als auch dünnschichtchromatographischen Trennversuchen ein schlechteres Laufverhalten. Dies wird damit begründet, dass die ionisierte Zwischenstufe zur Bildung von **50a** länger am sauren  $\text{SiO}_2$  haften bleibt und so eine Trennung ermöglicht (Abb. 23).

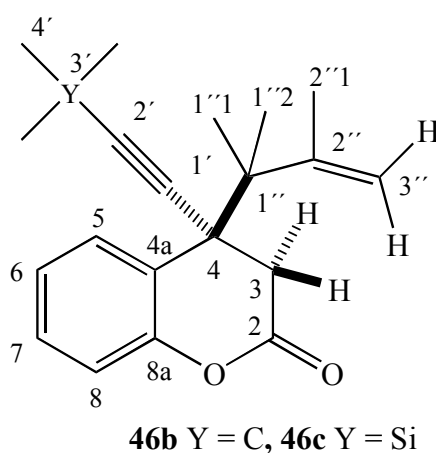


**Abbildung 23:** Verbindung **50a** nach säulenchromatographischer Trennung über  $\text{SiO}_2$

3.2.3.1.2 Vergleich der Nebenprodukte **46b/c****Tabelle 9:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Kerne

(PP)	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]											
	H- 3 $\alpha$	H- 3 $\beta$	H- 5	H- 6	H- 7	H- 8	H- 1''1	H- 1''2	H- 2''1	H- 3''a	H- 3''b	H- 4'
<b>46b</b>	3.29	2.82	7.63	7.16	7.29	7.00	1.27	1.10	1.57	5.00	4.89	1.25
<b>46b</b> <sup>*)</sup>	3.19	2.43	7.65	6.90	6.88	6.86	1.18	1.06	1.60	5.01	4.95	1.11
<b>46c</b> <sup>*)</sup>	3.16	2.40	7.64	6.92	6.87	6.79	1.15	1.01	1.56	4.96	4.90	0.11

<sup>\*)</sup> Benzol-D<sub>6</sub>.

**Abbildung 24:** Übersicht über die Nummerierung der Kerne in den Molekülen

Für die Bildung der Nebenprodukte **46b** und **46c** sprechen zunächst die olefinischen Signale der Wasserstoffe H-3'' um 5 ppm, welche an den selben Kohlenstoff gebunden sind und die Protonen H-3 zwischen 2.4 und 3.3 ppm, welche ebenfalls an einen Kohlenstoff binden und, wie aus HMBC-Messung hervorgeht, benachbart sind zum Carbonylkohlenstoff bei 167 ppm. Es gibt des Weiteren auch nur drei passende Methyl-Signale aus der Seitenkette, während man bei den anderen Produkten vier Signale findet.

**Tabelle 10a:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne

PP	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]								
	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-4a	C-8a
<b>46b</b>	167.4	38.5	43.8	130.6	123.7	129.0	116.7	124.7	151.2
<b>46b</b> <sup>*)</sup>	166.3	38.7	46.1	130.8	123.5	129.3	117.1	125.1	147.9
<b>46c</b> <sup>*)</sup>	166.4	38.7	47.3	131.4	124.3	130.2	117.8	126.0	154.0

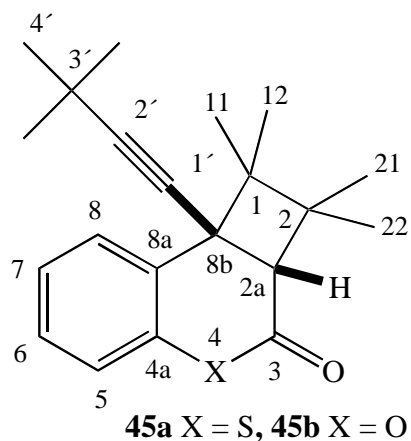
\*) Benzol-D<sub>6</sub>.**Tabelle 10b:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne

PP	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]									
	C-1''	C-2''	C-3''	C-1''1	C-1''2	C-2''1	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'
<b>46b</b>	45.8	147.3	116.3	24.8	24.0	22.3	81.7	92.9	35.9	30.8
<b>46b</b> <sup>*)</sup>	45.4	147.5	116.7	25.0	24.2	22.7	82.3	92.7	30.2	30.9
<b>46c</b> <sup>*)</sup>	46.6	147.2	116.9	25.5	24.8	23.3	86.9	107.4	-	0.0

\*) Benzol-D<sub>6</sub>.3.2.3.1.3 Vergleich der Nebenprodukte **45a/b****Tabelle 11:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Kerne

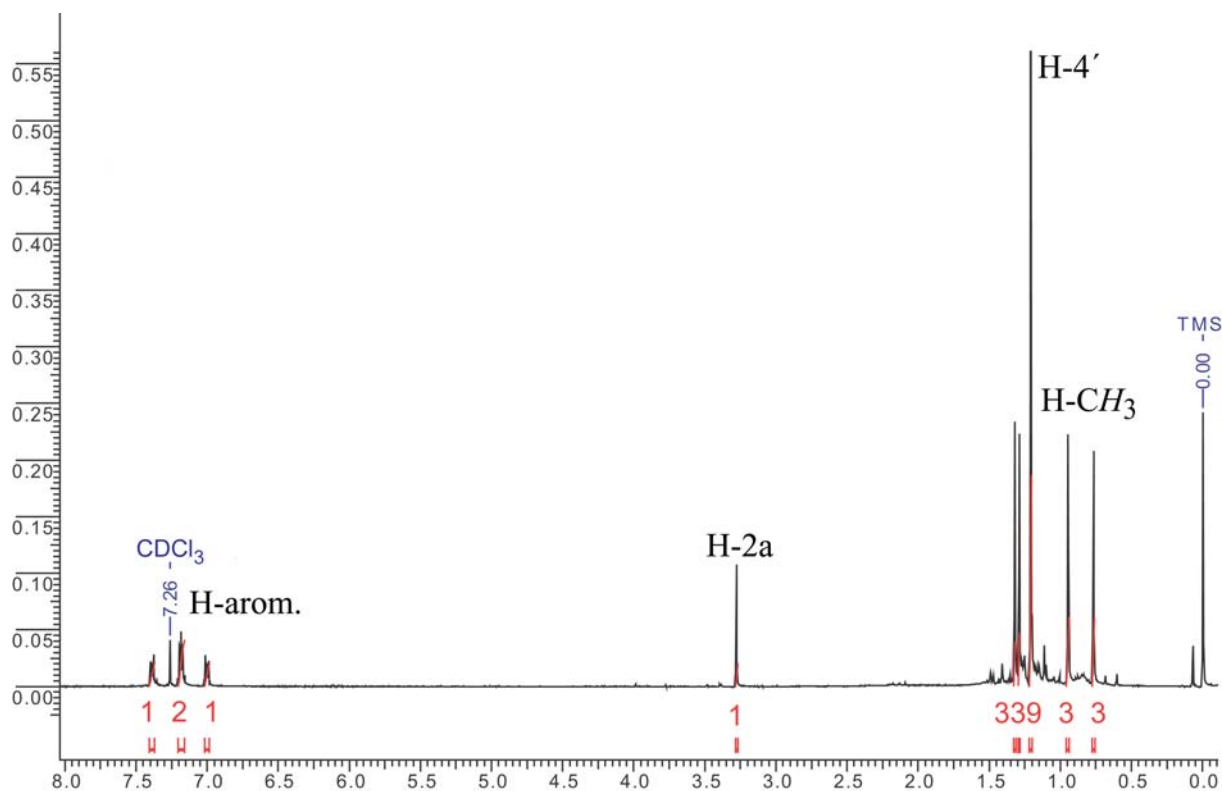
PP	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]									
	H-2a	H-5	H-6	H-7	H-8	H-11	H-12	H-21	H-22	H-4'
<b>45a</b>	3.28	7.00	7.18		7.39	1.29	0.77	0.95	1.32	1.21
<b>45a</b> <sup>*)</sup>	3.42	6.63	6.74	6.89	7.40	1.22	0.68	0.94	1.23	1.10
<b>45b</b>	3.28	6.98	7.24	7.11	7.25	1.32	0.75	0.94	1.30	1.20
<b>45b</b> <sup>*)</sup>	3.33	6.94 - 6.80			7.25	1.21	0.59	0.88	1.13	1.10

\*) Benzol-D<sub>6</sub>.



**Abbildung 25:** Übersicht über die Nummerierung der Kerne in den Molekülen

Bei den Nebenprodukten **45a** (Abb. 26) und **45b** handelt es sich um die typischen [2+2]-Cycloadditionsprodukte, wie sie auch bei einfachen Cumarinen und Thiocumarinen auftreten. Für die Bestrahlung von **1c** mit **2** findet man ein solches Nebenprodukt nicht. Hier scheinen die Konkurrenzreaktionen noch stärker zu überwiegen als bei den anderen Photoedukten (**1a** & **1b**).



**Abbildung 26:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **45a**



**Tabelle 12a:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne

PP	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]								
	C-3	C-5	C-6	C-7	C-8	C-2a	C-4a	C-8a	C-8b
<b>45a</b>	197.4	126.1	127.0	127.7	131.0	60.6	132.2	130.7	47.8
<b>45a<sup>*)</sup></b>	195.4	126.4	127.8	126.7	131.0	60.8	134.0	132.0	48.2
<b>45b</b>	165.8	117.0	128.6	124.2	129.7	50.9	150.4	122.8	40.9
<b>45b<sup>*)</sup></b>	164.7	117.7	129.2	124.4	130.1	51.5	151.6	123.4	41.9

\*) Benzol-d<sub>6</sub>.**Tabelle 12b:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne

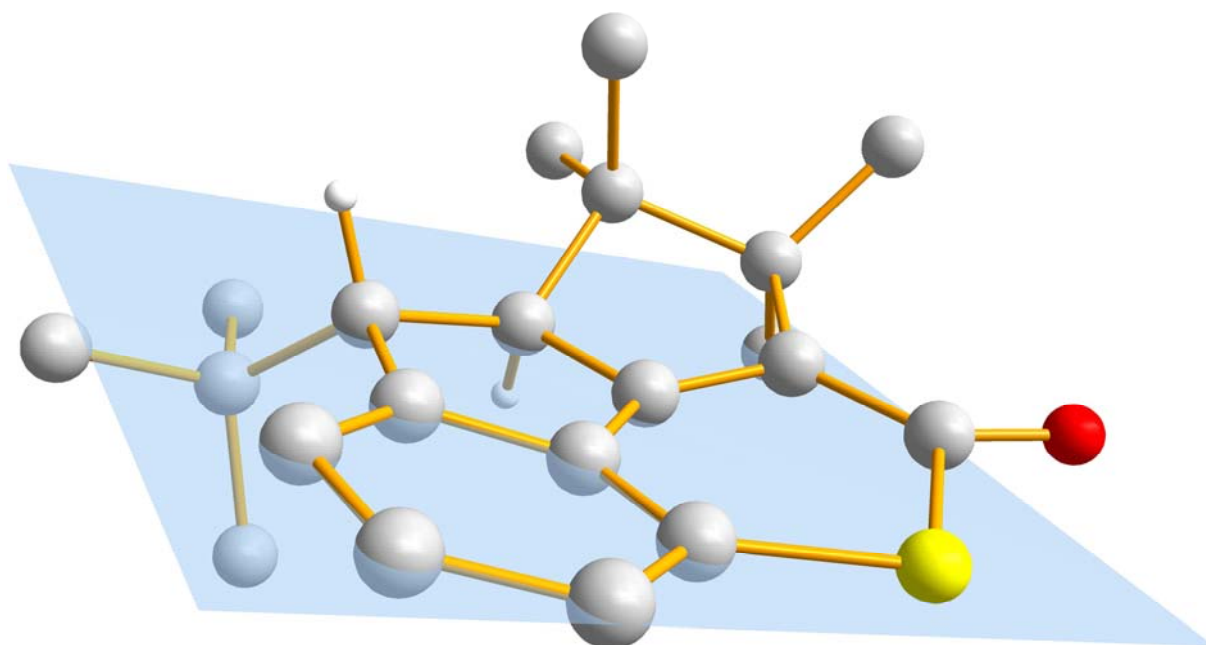
PP	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]									
	C-1	C-2	C-11	C-12	C-21	C-22	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'
<b>45a</b>	45.4	49.1	24.1	23.1	21.3	27.5	83.9	93.8	28.0	31.4
<b>45a<sup>*)</sup></b>	45.2	49.0	24.0	23.0	21.3	27.3	84.5	93.7	30.1	31.3
<b>45b</b>	44.8	47.8	24.0	22.0	21.5	26.4	81.8	93.5	36.0	31.0
<b>45b<sup>*)</sup></b>	44.0	48.0	24.3	22.3	21.9	26.7	82.2	93.7	36.2	31.3

\*) Benzol-d<sub>6</sub>.

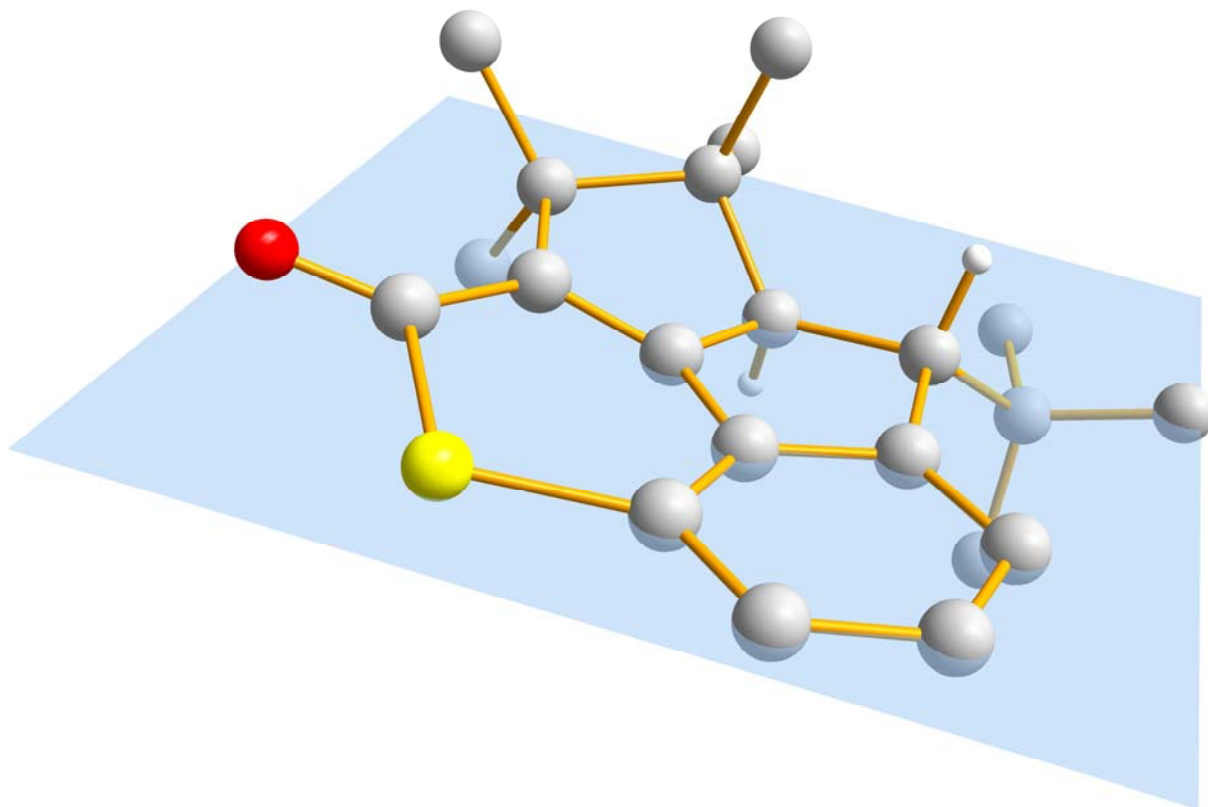
## 2.2.3.2 Röntgenstrukturanalyse

Eine Verifizierung der NMR-Ergebnisse brachte die Auswertung der Röntgenstruktur für Verbindung **50a** (Abb. 27a/b). Daraus ergab sich, dass die Bindungen des Schwefels eine Bindungslänge zwischen 175.7 pm und 185.1 pm haben, was durchschnittlich einer um über 23 % längeren Bindung als bei sauerstoffanalogen Verbindungen entspricht. Dies führt offensichtlich zu einer höheren Flexibilität und dadurch größeren Stabilität als bei **50b/c**.

Betrachtet man die Ebene wie in den Abbildungen 17a und 17b durch den Benzolring als Bezugsebene ergibt sich für das S,S-Isomer ein Abstand des am weitesten von der Ebene entfernten Ringatoms C-1 von 129.9 pm, während das R,R-Isomer weniger gekrümmt zu sein scheint, da dort der entsprechende Abstand nur 92.3 pm beträgt.



**Abbildung 27a:** Verbindung **50a** - S,S-Isomer



**Abbildung 27b:** Verbindung **50a** - R,R-Isomer

### 2.2.3.3 Massenspektroskopie

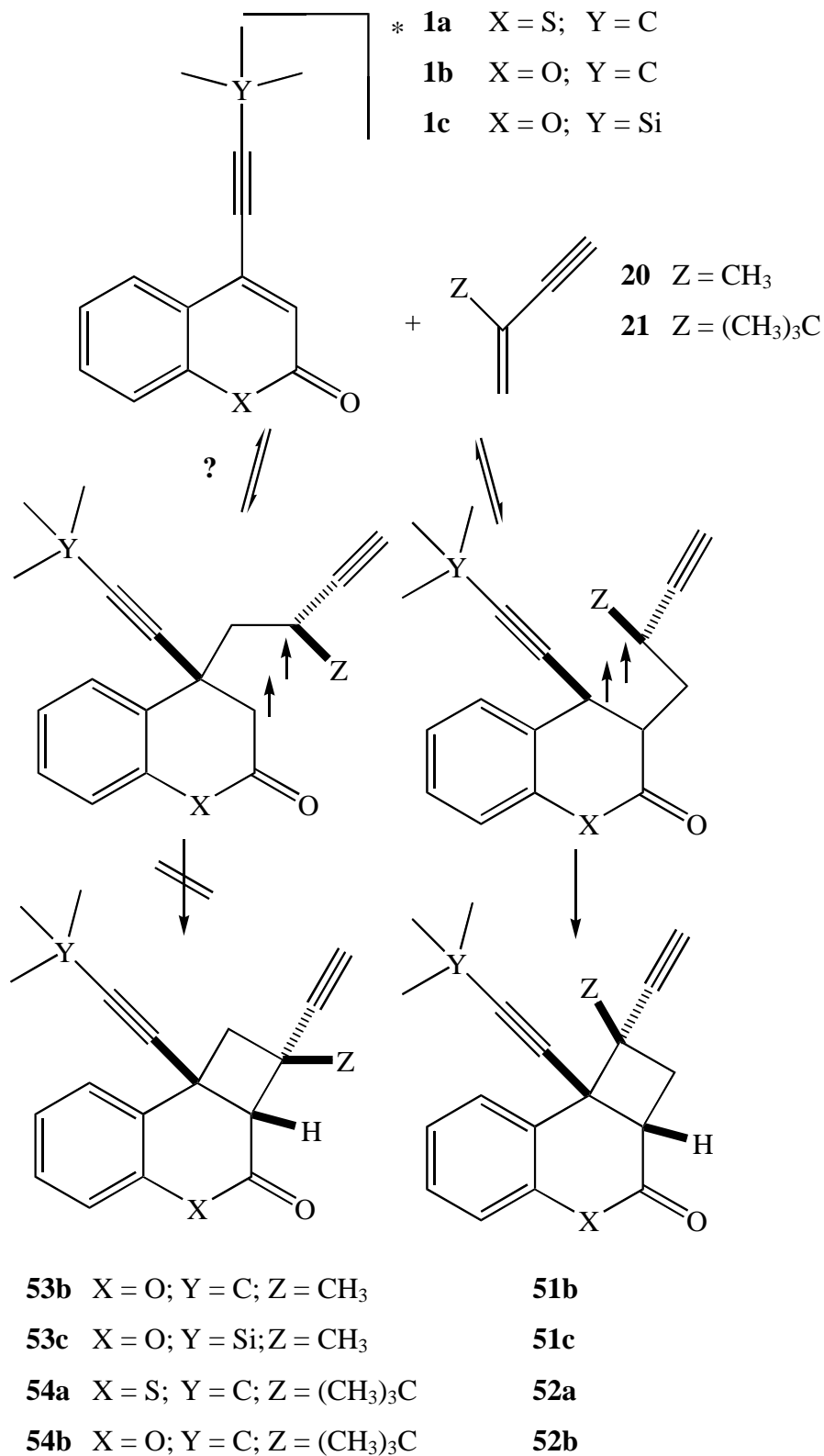
Für die Photoprodukte **45b** und **46b** stellte sich das Problem der Aufreinigung aufgrund ähnlicher  $R_f$ -Werte, weshalb zwar massenspektroskopische Daten mittels GC/MS gefunden wurden, die ein passendes Zerfallsmuster zeigen, jedoch nicht eindeutig der jeweiligen Verbindung zugeordnet werden können. Die Hauptprodukte **48b/c** sind mittels GC/MS nicht zu charakterisieren, da sie Oxidationsprodukte bilden oder zerfallen. Eine säulenchromatographische Aufreinigung für eine direkte MS/EI-Messung war aus gleichen Gründen nicht möglich.

So können lediglich für die Verbindungen **45a**, **46c** und **50a** eindeutige massenspektroskopische Daten zugeordnet werden.

Allen drei gemein ist das schon bei den Edukten beobachtete Zerfallsmuster unter Verlust von Methyl-Fragmenten oder CO. Eine derartige Zerfallsfolge führt für die Verbindungen **45a** und **50a** zum Hauptfragment-Signal. Bei der Verbindung **46c** zeigt sich dieses Signal bei einer Masse, die einer Abspaltung des Additionsproduktes **2** entspricht.

## 2.3 Bestrahlung der Photoedukte **1a-c** in Gegenwart von 2-Methyl-but-1-en-3-in (**20**) und 2-(1,1-Dimethyl)-ethyl-but-1-en-3-in (**21**)

### 2.3.1 Bestrahlung



**Schema 46:** Photochemischer Mechanismus für die Bildung von **51b/c** & **52a/b**

Die Tatsache, dass tertiäre Radikale stabiler sind als sekundäre, führt bei der Reaktion in Schema 46 offensichtlich zur Bildung von **51b/c** bzw. **52a/b** und nicht zu **53b/c** bzw. **54a/b**. Abschließend geklärt kann an dieser Stelle nicht werden, ob es nicht zur Bildung der diradikalischen Vorstufe kommt oder nur nicht zum Ringschluss zu **53b/c** bzw. **54a/b** und damit zur Rückreaktion zu den Edukten. Bei den Additionsreaktionen mit **21** kam es zu einigen nicht aufgeklärten Nebenreaktionen. Ein Produktbild analog einer [2+3]-Cycloaddition, wie bei den Reaktionen von **1a** bzw. **1b** mit **2**, kann jedoch ausgeschlossen werden. Eine Isolierung und vollständige Charakterisierung gelang nur bei **51b/c**. Die NMR-Daten für **52b** konnten vollständig aus dem Rohprodukt ermittelt werden. Bei **52a** konnten nur die charakteristischen Protonen H-2a und H-2 $\alpha/\beta$  anhand ihrer Kopplungskonstanten identifiziert werden, während die restlichen Signale aufgrund der Nebenprodukte nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

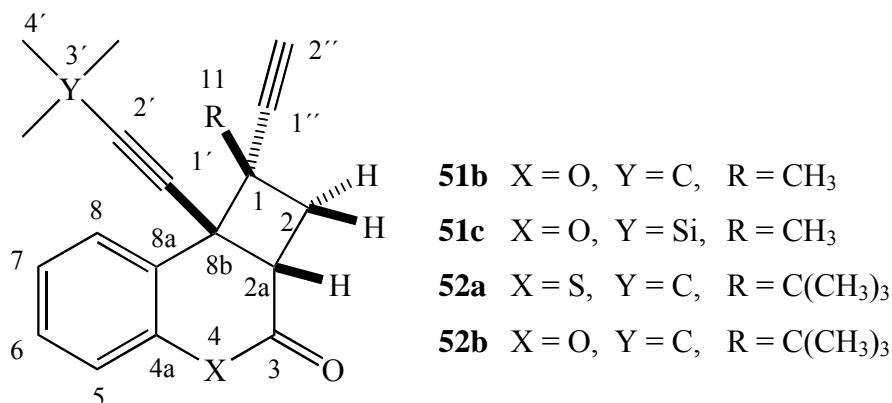
### 2.3.2 Vergleich der spektroskopischen Daten

#### 2.3.2.1 $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

**Tabelle 13:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Kerne

PP	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]									
	H-2a	H-5	H-6	H-7	H-8	H-11 $\alpha$	H-2 $\alpha$	H-2 $\beta$	H-2''	H-4'
<b>51b</b> <sup>*)</sup>	3.29	6.91			7.54	1.44	2.05	2.37	1.86	1.05
<b>51c</b> <sup>*)</sup>	3.28	6.84			7.51	1.44	2.00	2.31	1.80	0.60
<b>52a</b>	3.61	-	-	-	-	-	2.38	2.74	-	-
<b>52b</b>	3.51	7.00	7.27	7.15	7.43	1.31	2.37	2.87	2.14	1.19

<sup>\*)</sup> Benzol-d<sub>6</sub>.



**Abbildung 28:** Übersicht über die Nummerierung der Kerne in den Molekülen

Für die Bestrahlung der Edukte **1b/c** in Gegenwart von **20** stellen die Verbindungen **51b/c** die Hauptprodukte dar. Es scheinen sich keine Reaktionen ähnlich wie bei den Bestrahlungen mit **2** zu bilden. Auch spricht das Kopplungsmuster der Kerne H-2 und H-2a für die Bildung der Produkte. Die räumliche Ausrichtung wurde aus NOESY-Messungen ermittelt. Für die Bestrahlung von **1a** ergab sich ein komplexeres Bild, welches sich leider nicht entschlüsseln lies.

**Tabelle 14a:** Übersicht über die chemische Verschiebung der <sup>13</sup>C-Kerne

PP	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]								
	C-3	C-5	C-6	C-7	C-8	C-2a	C-4a	C-8a	C-8b
<b>51b</b> <sup>*)</sup>	165.8	117.2	129.6	124.1	130.3	40.2	151.4	121.8	45.9
<b>51c</b> <sup>*)</sup>	166.0	117.9	130.5	124.9	130.9	40.2	152.3	121.4	47.3
<b>52a</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>52b</b>	167.5	116.6	128.9	124.0	131.3	40.3	149.9	123.1	44.1

<sup>\*)</sup> Benzol-d<sub>6</sub>.

**Tabelle 14b:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne

PP	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]									
	C-1	C-2	C-1''	C-2''	C-11	C-22	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'
<b>51b</b> <sup>*)</sup>	42.9	37.7	86.3	75.5	25.3	-	79.3	95.3	27.6	30.9
<b>51c</b> <sup>*)</sup>	43.5	38.3	86.6	76.4	25.9	-	91.7	106.5	/	0.5
<b>52a</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>52b</b>	55.4	33.1	86.0	76.9	35.6	26.1	81.4	95.4	36.1	30.5

<sup>\*)</sup> Benzol-d<sub>6</sub>.

### 2.3.2.2 Massenspektroskopie

Die Analyse der Zerfallsmuster gestaltet sich aufgrund der unterschiedlichen Spektraldaten bezüglich **51b** und **51c** als nicht endgültig durchführbar. Festgestellt werden kann jedoch, dass sich ein Masseverlust von 15 g/mol zeigt, welcher einer Methylgruppe entspricht. Dieser Verlust kann aus der Seitenkette, wie bei den Edukten beobachtet, aber auch von dem an den Cyclobutanring gebundenen Methyl stammen. Ein Masseverlust von 66 g/mol, welcher dem Kopplungspartner **8** entspräche, konnte nicht gefunden werden.

## 2.4 Bestrahlung der Photoedukte 4a/b, 5 & 6 in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (2)

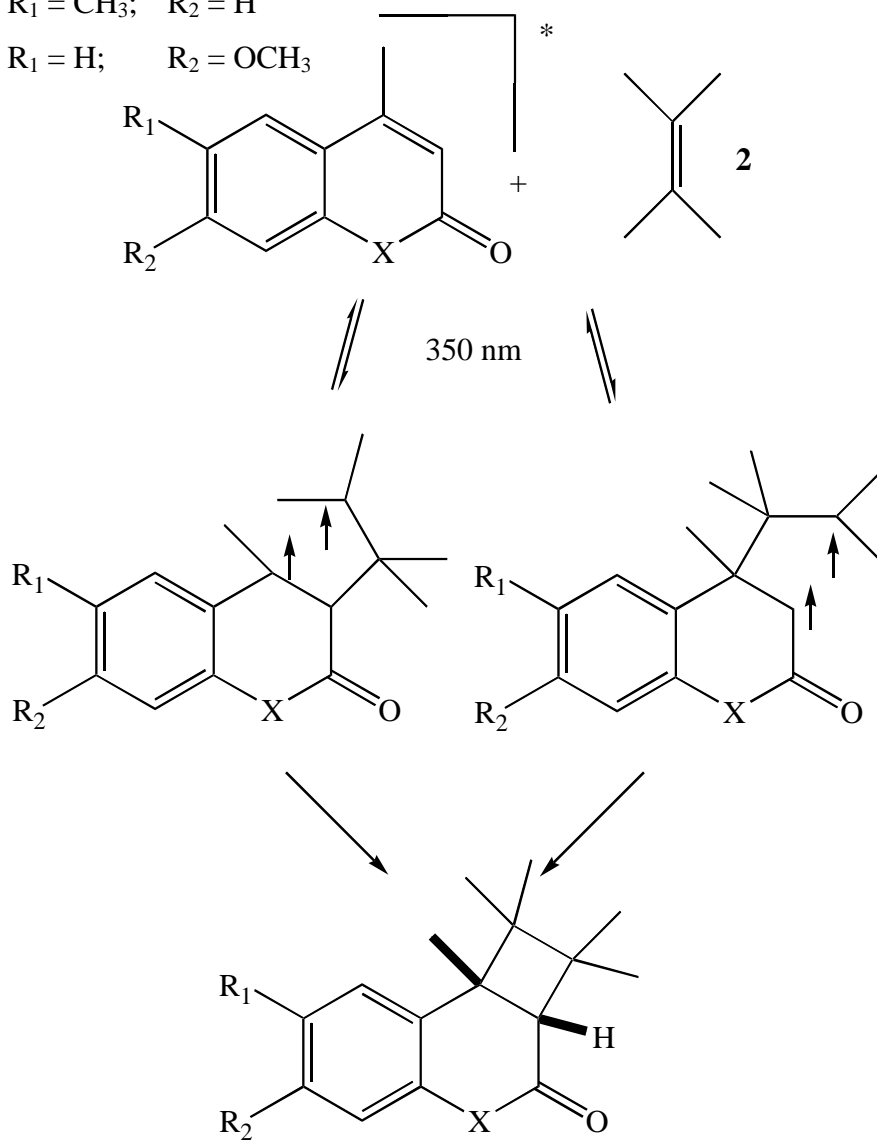
### 2.4.1 Bestrahlung

**4a** X = S; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H

**4b** X = O; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H

**5** X = S; R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = H

**6** X = O; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>



**55a** X = S; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H

**55b** X = O; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H

**56** X = S; R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = H

**57** X = O; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>

**Schema 47:** Photochemischer Mechanismus für die Bildung von **55a/b**, **56** & **57**

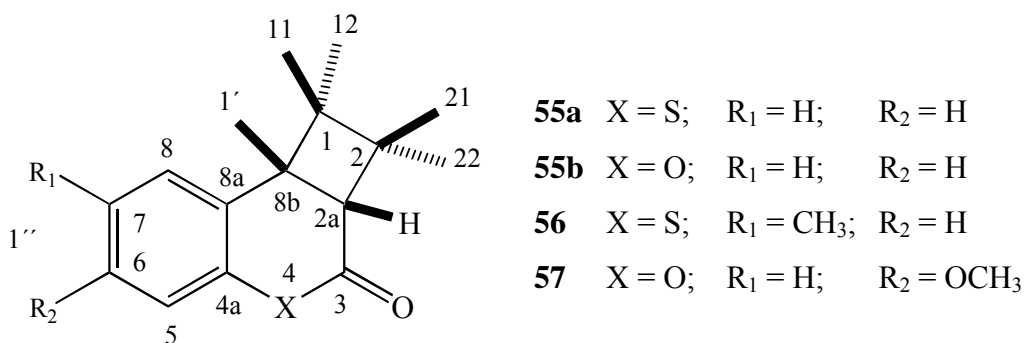


## 2.4.2 Vergleich der spektroskopischen Daten

2.4.2.1  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie**Tabelle 15:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Kerne

PP	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]									
	H-2a	H-5	H-6	H-7	H-8	H-11	H-12	H-21	H-22	H-1'
<b>55a</b>	3.01	7.03	7.18		7.12	1.26	0.85	1.08	0.94	1.39
<b>55b</b>	3.01	7.08	7.20	6.99	7.28	1.23	0.80	1.15	0.91	1.33
<b>56</b>	2.86	7.20	7.13	2.32 <sup>*)</sup>	6.95	1.23	1.03	1.18	1.07	1.35
<b>57</b>	2.99	6.56	3.79 <sup>**) )</sup>	6.68	6.96	1.21	0.80	1.15	0.92	1.30

<sup>\*)</sup>  $\text{H}_3\text{C-Bn}$ ; <sup>\*\*) )</sup>  $\text{H}_3\text{CO-}$

**Abbildung 29:** Übersicht über die Nummerierung der Kerne in den Molekülen

Die Bestrahlung von **4a** und **5** in Gegenwart von **2** erfolgte bei einer mittleren Wellenlänge von 350 nm (Schema 47). Bei den Cumarinderivaten **4b** und **6** wurde eine Wellenlänge von 300 nm gewählt. Die Reaktionszeiten sind um ein vielfaches länger als die der Photoedukte **1a-c**. Der Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten liegt in etwa bei dem 15-fachen. Bei den Photoprodukten **55a/b**, **56** und **57** handelt es sich um die typischen [2+2]-Cycloaddukte, wie sie auch schon für unsubstituierte Cumarine und Thiocumarine beobachtet wurden. Es entsteht kein Nebenprodukt wie **46b**, wie wir es für die Bestrahlung des Cumarins **1b** gesehen haben. Ebenfalls konnten keine weiteren Nebenprodukte, analog zu den bereits in der Einleitung erwähnten, in Form von *trans*-Verknüpfungen beobachtet werden. Wenn

Nebenprodukte entstanden sein sollten, so handelte es sich um Spuren, die nicht detektiert werden konnten.

**Tabelle 16a:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne

PP	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]								
	C-3	C-5	C-6	C-7	C-8	C-2a	C-4a	C-8a	C-8b
<b>55a</b>	197.7	125.9	126.0	125.8	129.6	60.7	129.2	136.3	48.9
<b>55b</b>	167.7	118.2	128.3	126.8	129.5	52.3	151.8	127.5	44.0
<b>56</b>	196.2	123.8	127.9	135.0 <sup>*)</sup>	128.1	58.1	131.7	137.1	52.8
<b>57</b>	166.8	102.0	159.2	110.9	129.5	51.3	151.3	119.1	41.0

**Tabelle 16b:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne

PP	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]							
	C-1	C-2	C-11	C-12	C-21	C-22	C-1''	C-1'
<b>55a</b>	46.2	44.8	23.6	21.2	26.9	21.4	-	29.9
<b>55b</b>	45.3	41.7	22.6	23.0	25.1	22.4	-	29.4
<b>56</b>	45.8	44.7	22.6	21.7	26.5	20.1	22.5 <sup>*)</sup>	28.9
<b>57</b>	45.2	43.3	22.8	22.5	21.6	25.6	55.4 <sup>**) </sup>	26.4

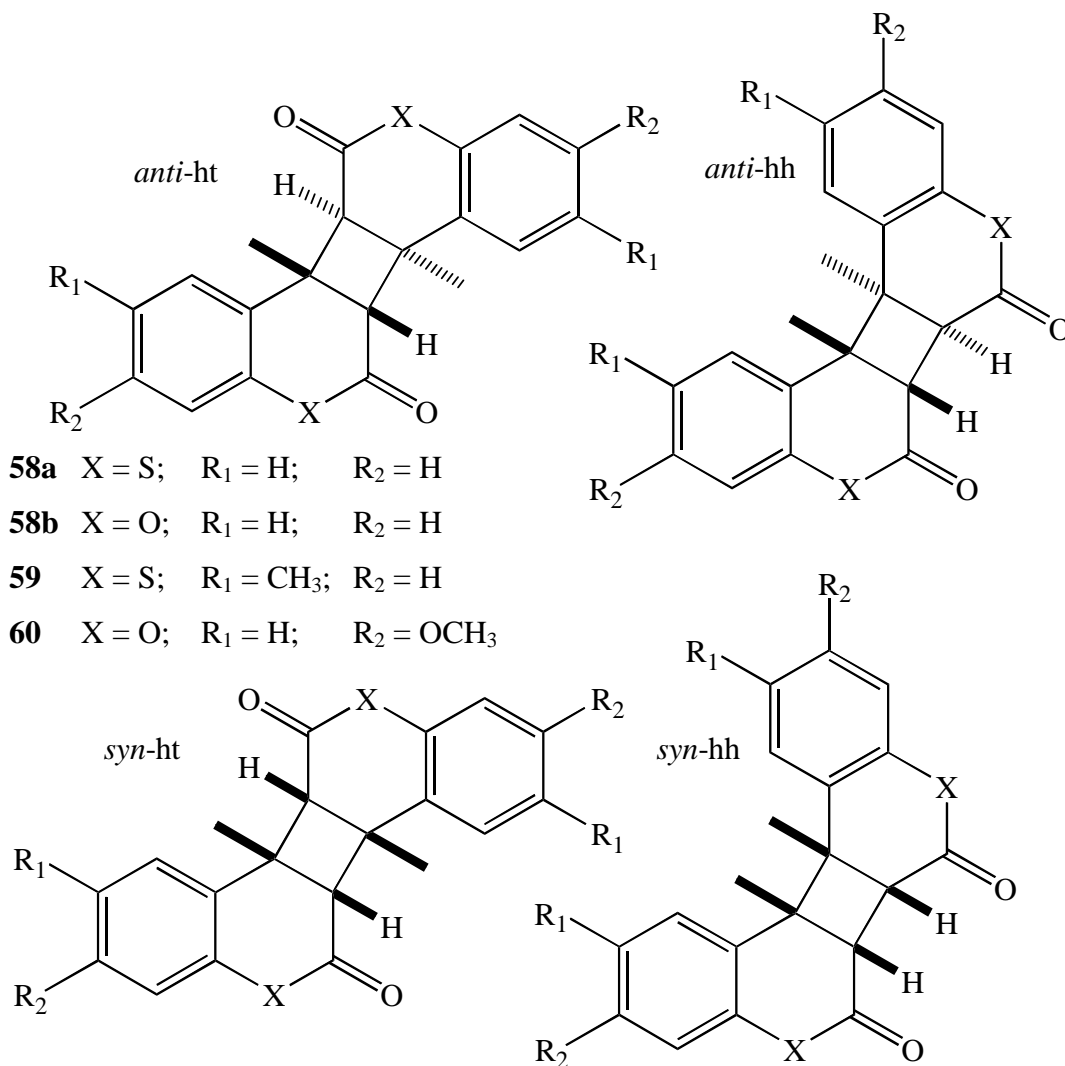
<sup>\*)</sup> Benzol-D<sub>6</sub>; <sup>\*\*)</sup>  H<sub>3</sub>C-Bn; <sup>\*\*\*)</sup> H<sub>3</sub>CO-.

#### 2.4.2.2 Massenspektroskopie

Für die massenspektroskopischen Untersuchungen ergab sich ein ähnliches Bild, wie für die Edukte. Ergänzend dazu, fand sich eine Abspaltung, welche dem 2,3-Dimethylbut-2-en zugeschrieben werden kann. Das Molekül verliert dabei den Masseanteil von 84 g/mol, welcher zusätzlich als Signal im Spektrum auftaucht.

## 2.5 Bestrahlung der Photoedukte 4a/b, 5 &amp; 6

## 2.5.1 Bestrahlung

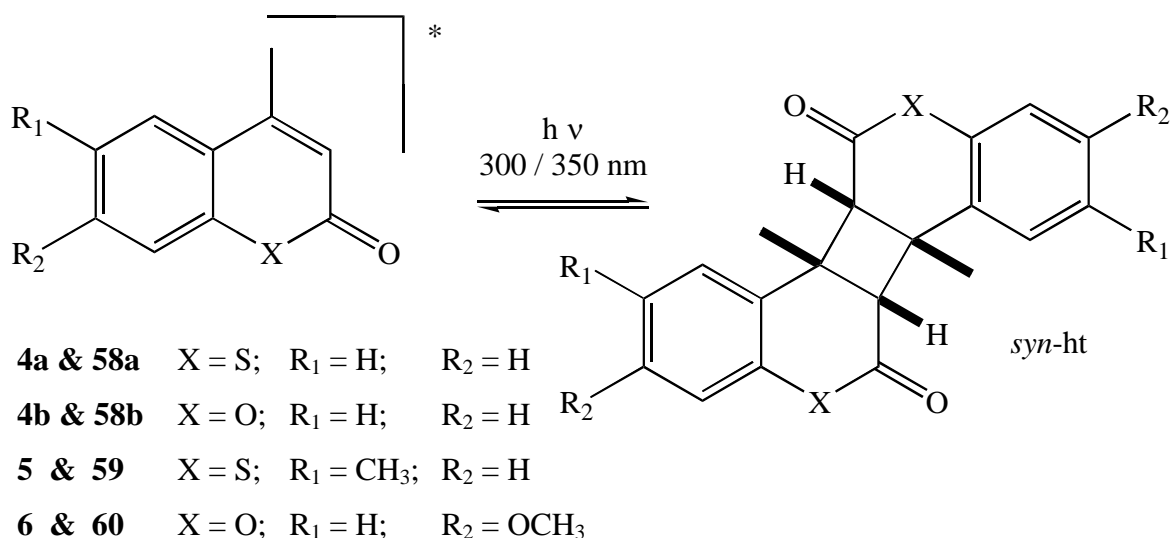


**Schema 48:** Übersicht über mögliche Produkte bei Bestrahlung von **4a/b**, **5** & **6**

Im Jahre 2003 haben WOLFF<sup>24a)</sup> et al. eine Veröffentlichung über alle, bei der Dimerisierung eines Cumarins entstehenden Dimere verfasst. Bei der Bestrahlung in Benzol entstand ausschließlich das *anti-hh* (*head-to-head*) Dimer. Durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen, hauptsächlich durch Wechsel der Lösungsmittel, gelang eine Verschiebung zugunsten der anderen Isomere. RAMAMURTHY und KARTHIKEYAN<sup>24b)</sup> berichteten 2006 über die ausschließliche Bildung des *syn-hh* Dimers bei der Bestrahlung von Cumarin in einem molekularen Käfig, *octahedral Palladium nanocage* genannt.

KIM<sup>24c)</sup> et al. gelang 2006 die Dimerisierung an polymeren Schichten, bei denen er je nach Cumarinderivat *anti-hh* oder *syn-ht* (*head-to-tail*) Dimere erhielt.

Von Interesse sind diese Dimere möglicher Weise, da sich an ihnen ebenfalls biologische Aktivität zeigen könnte. Im Jahre 2005 berichteten DE OLIVEIRA<sup>25)</sup> et al. von kürzlich isolierten<sup>26)</sup> dimeren Cumarinderivaten, die eine Wirksamkeit gegen die Larven der Gelbfiebertmücke aufweisen.



**Schema 49:** Produkte **58a/b**, **59** & **60** bei Bestrahlung von **4a/b**, **5** & **6**

An dieser Stelle kann berichtet werden, dass sich bei der Bestrahlung der Coumarine **4b** und **6**, sowie der Thiocoumarine **4a** und **5**, ebenfalls nur ein Isomer in Form der *syn-ht* Dimeren **58a/b**, **59** und **60** bildet (Schema 49). WOLFF<sup>24a)</sup> et al. konnten die Strukturen anhand des Vergleichs der Kopplungskonstanten für die Cyclobutanprotonen aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren identifizieren, wobei ihnen ebenfalls eine Ringöffnung einer der Lacton-Ringe gelang.

Bei diesen Verbindungen stellt sich aufgrund der Symmetrie in den Dimeren das Problem, dass es aus den NMR-Spektren nicht möglich ist eines der vier isomeren Dimere zu identifizieren, da die beiden Protonen, genau wie die Methyl-Gruppen, nur ein Signal in Form eines Singulets zeigen. Auch ist es fraglich, ob eine Ringöffnung analog zu WOLFF<sup>24a)</sup> et al. neue Erkenntnisse gebracht hätte, da Vergleiche zu den anderen Dimeren nicht vorgelegen hätten. Es war allerdings möglich, nach Reinigung über präparative Dünnschichtchromatographie, aus der Röntgenstruktur die Strukturaufklärung der Verbindung **60** zu erreichen. Die räumliche Ausrichtung der anderen Dimere **58a/b** & **59** können anhand der Röntgenstruktur mit den zuvor erhaltenen Erkenntnissen von WOLFF<sup>24a)</sup> et al. bei Synthesen unter gleichen Bedingungen postuliert werden.

2.5.2 Vergleich der spektroskopischen Daten der Dimere **58a/b**, **59** und **60**2.5.2.1  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

- 58a** X = S; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H  
**58b** X = O; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H  
**59** X = S; R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = H  
**60** X = O; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>

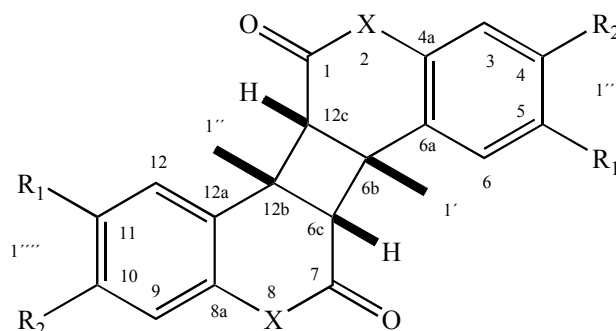


Abbildung 30: Übersicht über die Nummerierung der Kerne

Tabelle 17: Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Kerne

PP	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]						
	H-6 H-12	H-5 H-11	H-4 H-10	H-3 H-9	H-6b H-6c	H-1' H-1''	andere
<b>58a</b>	7.84	7.30		7.12	3.44	1.42	-
<b>58b</b>	7.17	7.23	7.36	7.12	3.45	1.30	-
<b>59</b>	7.13	-	7.26	7.25	3.44	1.36	Bn-CH <sub>3</sub> : 2.40
<b>60</b>	7.09	6.65	-	6.06	3.42	1.67	H <sub>3</sub> CO-: 3.67

Was beim Vergleich der spektroskopischen Daten mit den Monomeren **4a/b**, **5** & **6** (Kap. 1.12.1) auffällt (andere Nummerierung beachten!), ist die Hochfeldverschiebung der Kerne H-6b/c um durchschnittlich 2.90 ppm. Die aromatischen Protonen sind ebenfalls zu kleineren ppm-Werten verschoben. Am stärksten tritt das Phänomen für das charakteristische Proton H-6/12 bei den Cumarinderivaten auf, während es bei den Thiocumarinderivaten fast nicht zu beobachten ist. Vermutlich bewirkt das flexiblere Thiolacton eine Verdrehung des Moleküls, so dass die im Innenbereich des Moleküls liegenden Protonen H-6/12 weniger Störung erfahren, als bei den starreren Lactonen **58b** und **60**.

**Tabelle 18:** Übersicht über die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne

PP	chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]									
	C-6 C-12	C-5 C-11	C-4 C-10	C-3 C-9	C-1 C-7	C-4a C-8a	C-6b C-6c	C-6a C-12a	C-12b C-12c	C-1' C-1''
<b>58a</b>	122.9	126.7	127.2	124.6	196.2	129.1	56.2	132.2	54.7	28.9
<b>58b</b>	127.2	125.1	129.5	117.9	165.8	151.1	45.2	123.0	47.0	26.3
<b>59</b> <sup>*)</sup>	123.1	134.8	128.4	124.4	194.0	/ <sup>***)</sup>	55.5	/ <sup>***)</sup>	54.8	27.1
<b>60</b> <sup>**)</sup>	127.5	111.8	160.3	101.8	164.8	150.3	55.3	113.8	41.1	31.7

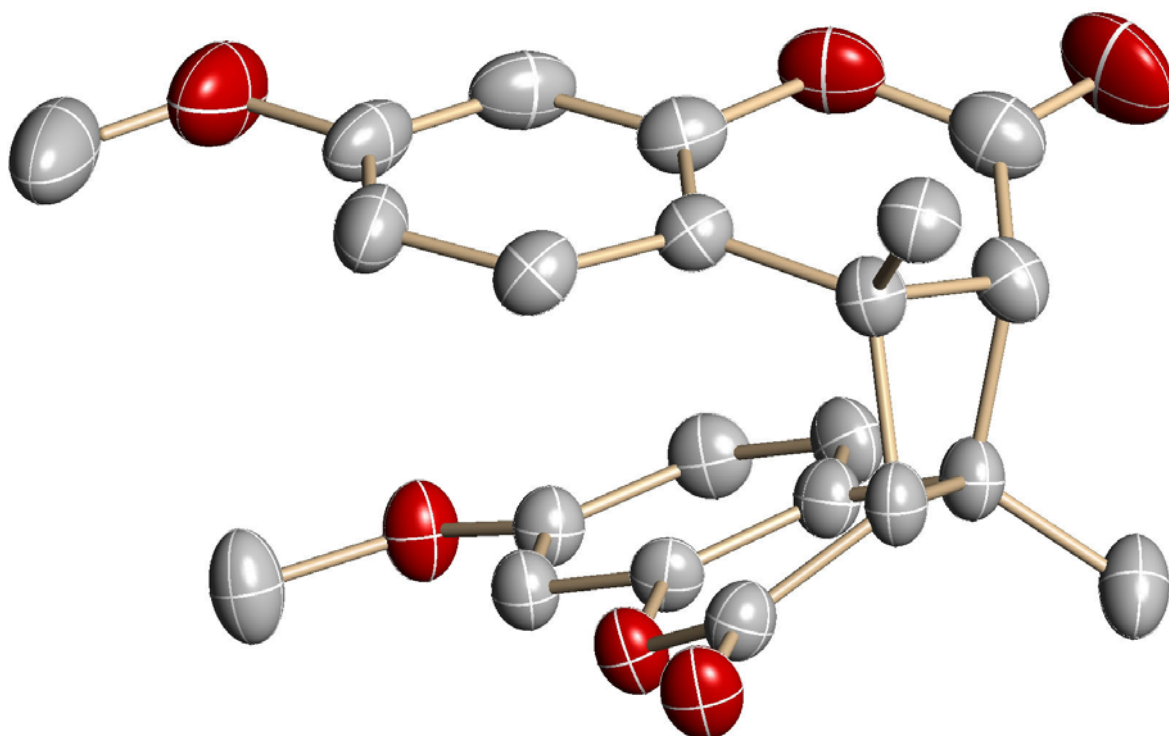
<sup>\*)</sup> Bn-CH<sub>3</sub>: 23.1; <sup>\*\*)</sup> H<sub>3</sub>CO-: 55.5; <sup>\*\*\*)</sup> zu geringe Signalintensität aufgrund Substanzmenge.

Für die Daten aus den  $^{13}\text{C}$ -Spektren lässt sich eine markante Veränderung der Carbonyl-Kohlenstoffe gegenüber den Monomeren feststellen. Diese fällt für die Thiolactone **58a** & **59** mit 13 ppm höher aus als für die Lactone **58b** & **60** mit durchschnittlich 3 ppm. Hierdurch wird die Theorie untermauert, dass die Thiocumarindimere aufgrund der größeren Flexibilität durch den Schwefel stärker verdreht sein könnten, als die Cumarindimere. Die gleichen Beobachtungen können auch für die zum Schwefel benachbarten C-4a/8a Kerne mit um 8 ppm verschobenen Werten gemacht werden, jedoch nur für die Verbindung **58a**, da eine eindeutige Zuordnung bei der Verbindung **59** aufgrund von Substanzmangel für manche Kerne nicht eindeutig zu treffen war. Auch die weiter entfernten Kerne C-6a/12a und die aromatischen C-6/12 erfahren noch eine Verschiebung von 5 ppm. Die übrigen Kerne zeigen keine größere Veränderung, die auf dieses Phänomen zurückzuführen wäre. Lediglich die Kerne C-6b/c und C-12b/c zeigen die für Cyclobutane typische Änderung aufgrund des Hybridisierungswechsels.

### 2.5.2.2 Massenspektroskopie

Alle Dimere zeigen das typische Verhalten eines Bruchs zurück zu den Monomeren in Form eines Fragmentpeaks bei der Hälfte der Dimerenmasse. Charakteristisch für das Messverfahren ist auch, dass der Molekülpeak nur mit 1-2 % detektiert wird. Der restliche Zerfall folgt dem Verlust von CO oder H- bzw. Methyl-Radikalen, wie wir sie auch schon bei den Monomeren beobachtet haben (Kap. 1.12.2)

### 2.5.2.3 Röntgenstrukturanalyse



**Abbildung 31:** Vereinfachte Darstellung der Röntgenstruktur von **60**

Bei der in Abbildung 31 zu sehenden Röntgenstruktur der Verbindung **60** ist eine von zwei Isomeren Formen in vereinfachter Form gezeigt. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffkerne nicht abgebildet. Kristallographisch liegt diese Verbindung als Racemat vor und diese unterscheiden sich auch leicht in den Bindungslängen. Jedoch nicht so gravierend wie bei Verbindung **50a**. Auffällig ist die starke Krümmung des Moleküls. Es liegt zwar keine Röntgenstruktur des Monomeren vor, jedoch kann man an der Röntgenstruktur der Verbindung **14b** sehen wie planar das gesamte Cumarin eigentlich ist und erst durch die Dimerisierung verdreht wird. Die durchschnittliche Bindungslänge zwischen dem Sauerstoff im Ring und dem Kohlenstoff des Benzolrings beträgt mit fast 141 pm 2.2 pm mehr als in der

monomeren Verbindung **14b**. Die andere Bindung zum Carbonyl-Kohlenstoff ist mit 136.4 pm um 2 pm kürzer als in **14b**. Hier wird die erhöhte Spannung des Cumarins deutlich.



## C. Zusammenfassung

### 1. Auswertung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden photochemische Eigenschaften von vier verschiedenen 4-Alkynyl-substituierten (*Thio*)Cumarinen **1a-c** & **3** sowie vier verschiedener 4-Methyl-substituierter (*Thio*)Cumarine **4a/b**, **5** & **6** untersucht.

Die Synthese von **1a-c** erfolgte mittels Palladium<sup>0</sup>-katalysierter SONOGASHIRA-Reaktion aus den 4-Toluolsulfonyl-substituierten Vorstufen **7a/b**, welche aus dem zuvor synthetisierten 4-Hydroxythiocumarin (**9a**) bzw. dem käuflichen 4-Hydroxycumarin (**9b**) erhalten wurden. Die Synthese von **3** durch Kupplung von 4-Bromcumarin (**22b**) mit dem Trifluoralkynylborat **23** verlief in nicht akzeptablen Ausbeuten und muss noch verbessert werden.

Für die Synthese der 4-Methyl-substituierten Cumarine **4b** und **5** wurde eine PECHMANN-Reaktion gewählt. Dabei wurde das entsprechende Phenol **29b** bzw. **31** und Ethylacetoacetat (**30**) in Gegenwart eines Überschusses an AlCl<sub>3</sub> umgesetzt. Die 4-Methyl-substituierten Thiocumarine **4a** und **6** konnten über einen zweistufigen Syntheseweg aus den entsprechenden Thiophenolen **29a** bzw. **36** und einem Diketen-Aceton-Addukt **33b** und anschließender Cyclisierung mit AlCl<sub>3</sub> erhalten werden.

Die photochemischen Untersuchungen zielten auf Photocycloadditionen an 2,3-Dimethylbut-2-en ab. Mit **1a-c** wurden auch Reaktionen in Gegenwart der Enine **20** und **21** durchgeführt.

Dimerisierungsreaktionen in Lösung ergaben für **4a/b**, **5** & **6** jeweils ein Hauptprodukt in akzeptablen Ausbeuten, während **1a-c** in Lösung kaum zur Dimerisierung neigten.

Die Bestrahlung von **1a-c** in Gegenwart von **2** lieferte als Hauptprodukt die Tetracyclen **48a-c**. Als Nebenprodukte bildeten sich **45a/b** und **46b/c**, jedoch kein **45c** oder **46a**. Es ergab sich ein Produktverhältnis von 3.3 (**48a**): 1 (**45a**), 6.6 (**48b**): 2 (**46b**): 1 (**45b**) und 2.8 (**48c**): 1 (**46c**). Bei **45a/b** handelt es sich um [2+2]-Photocycloaddukte, von denen **45a** isoliert werden konnte, während **45b** nicht von **46b** zu trennen war. Die Verbindungen **46b/c**

entstehen durch H-Atom-Transfer als Konkurrenzreaktion zu **45b/c**. Eine Isolierung gelang für **46c**.

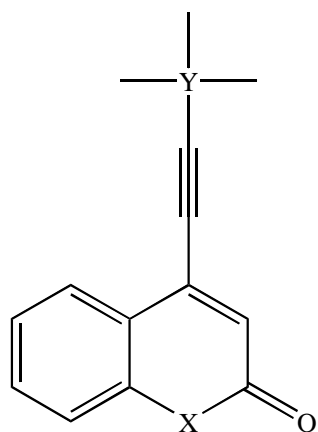
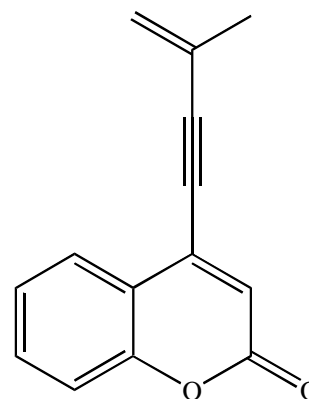
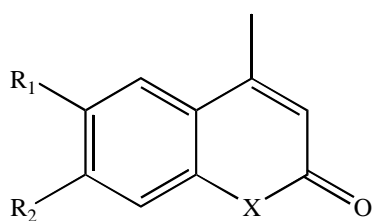
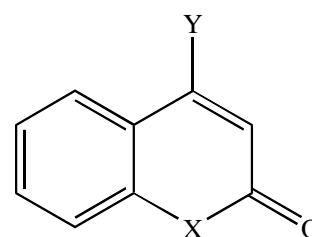
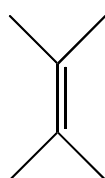
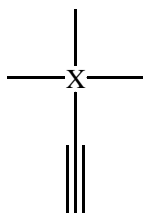
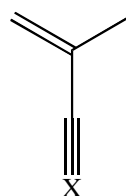
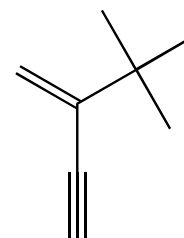
Die Hauptprodukte **48a-c** bilden sich über einen mehrstufigen Prozess. Zunächst bildet sich in einer [2+3]-Photocycloaddition ein Carben, welches unter einem weiteren Ringschluss zu den nicht detektierten Verbindungen **47a-c** reagiert. Eine Stabilisierung von **47a-c** erfolgt unter Rückbildung des aromatischen Systems unter 1,5- bzw. 1,9-H-*shift* zu **48a-c**. Eine Isolierung war für die Cumarinderivate **48b/c** nicht möglich. Im Fall von **48a** konnte eine Isomerisierung zu **49a** beobachtet werden. Eine anschließende Umwandlung zu **50a** erfolgt durch eine Deprotonierungs-/Protonierungs-Sequenz aus **48a** bzw. **49a**. Die Struktur von **50a** konnte durch Bestimmung der Röntgenkristallstruktur bewiesen werden.

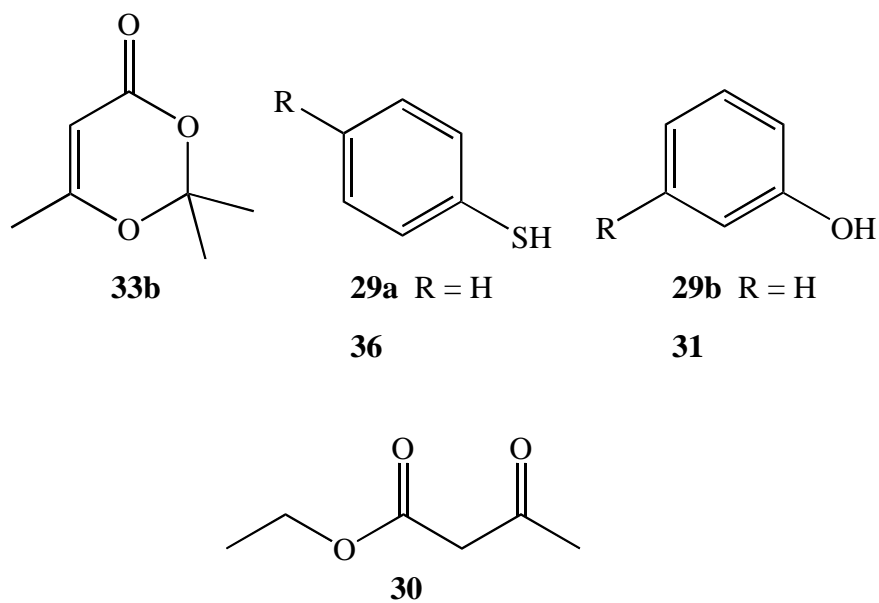
Die photochemische Umsetzung von **1b/c** mit **20** bzw. **1a/b** mit **21** ergab die Produkte **51b**, **51c**, **52a** und **52b**. Eine Isolierung gelang für **51b** und **51c**. Bei **52a** und **52b** entstanden zu viele nicht charakterisierbare Nebenprodukte, während die [2+2]-Photocycloaddukte nur in Spuren detektiert werden konnten.

Die Umsetzung der 4-Methyl-substituierten Verbindungen **4a/b**, **5** und **6** in Gegenwart von **2** führte zu den isolierten [2+2]-Photocycloaddukten **55a/b**, **56** und **57**.

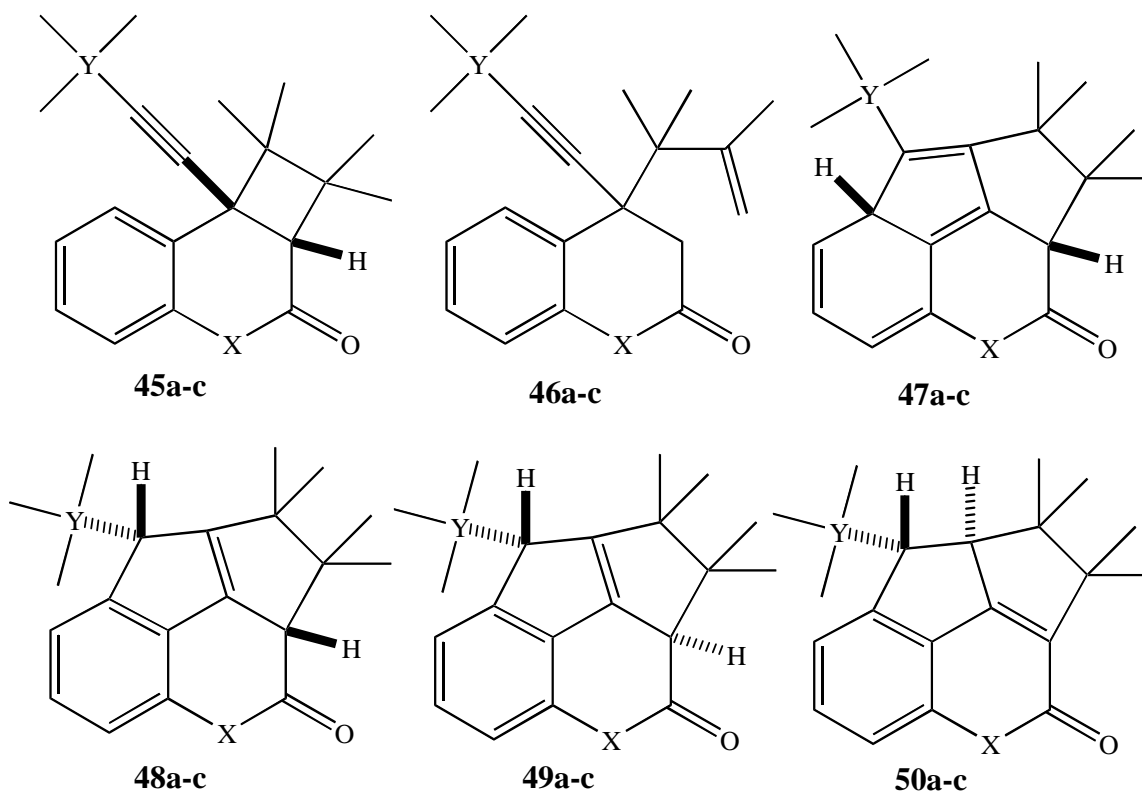
Die Bestrahlung von **4a/b**, **5** und **6** in Abwesenheit von Alken führte zu den Cyclobutanen **58a/b**, **59** und **60**. Eine genaue Bestimmung der Konstitution konnte für **60** mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden.

## 2. Formelsammlung

**1a** X = S; Y = C**1b** X = O; Y = C**1c** X = O; Y = Si**3****4a** X = S; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H**4b** X = O; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H**5** X = S; R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = H**6** X = O; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>**7a** X = S; Y = Ts**7b** X = O; Y = Ts**9a** X = S; Y = OH**9b** X = O; Y = OH**22a** X = S; Y = Br**22b** X = O; Y = Br**2****8a** X = C**8b** X = Si**20** X = H**21****23** X = BF<sub>3</sub>K**Abbildung 32a:** Formelsammlung der Photoedukte und Vorstufen



**Abbildung 32b:** Formelsammlung der Photoedukte und Vorstufen



**a** X = S; Y = C; **b** X = O; Y = C; **c** X = O; Y = Si

**Abbildung 33a:** Formelsammlung der Photoprodukte

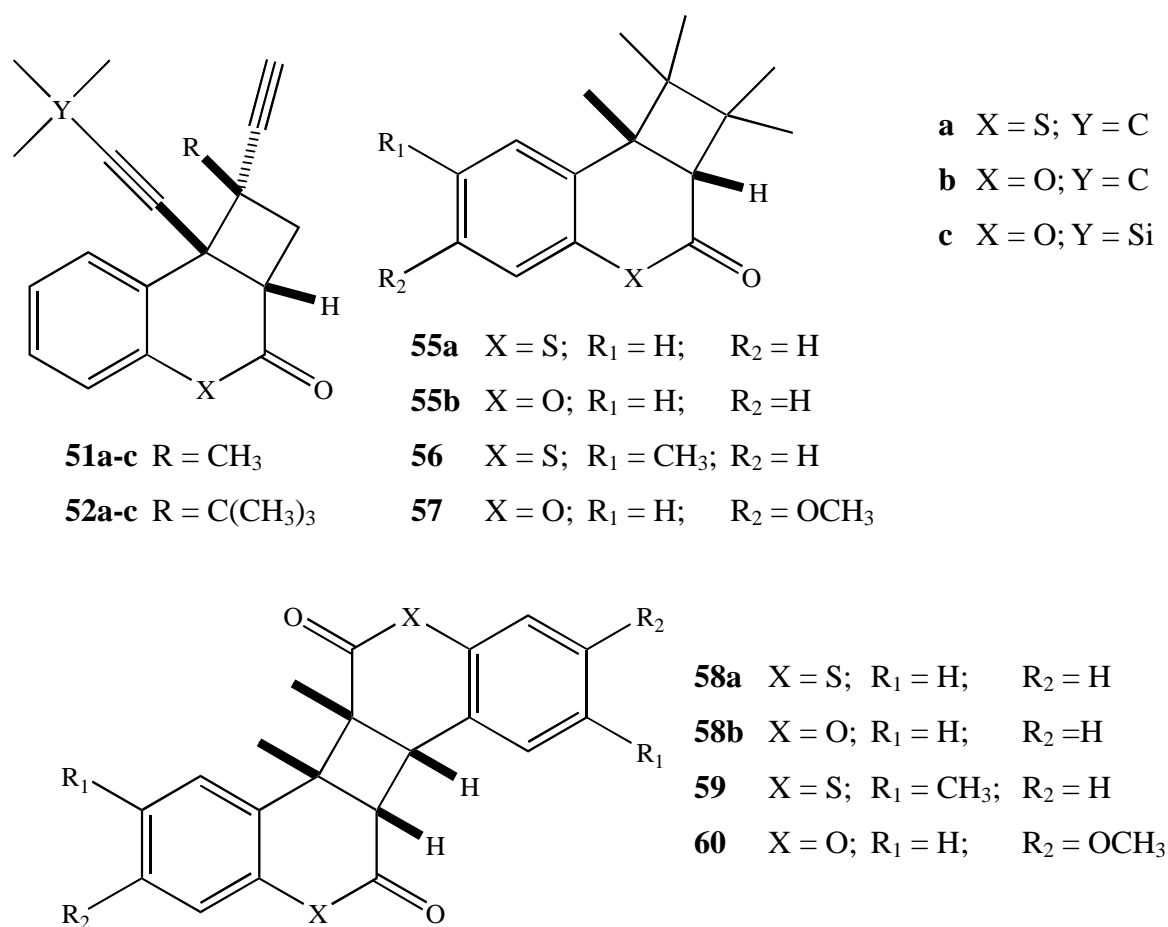


Abbildung 33b: Formelsammlung der Photoprodukte

### 3. Namensübersicht

- 1a** 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2*H*-1-benzothiopyran-2-on  
**1b** 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2*H*-1-benzopyran-2-on  
**1c** 4-[2-(Trimethylsilyl)-ethynyl]-2*H*-1-benzopyran-2-on  
**2** 2,3-Dimethylbut-2-en  
**3** 4-(3-Methyl-but-3-en-1-ynyl)-2*H*-1-benzopyran-2-on  
**4a** 4-Methyl-2*H*-benzothiopyran-2-on (*4-Methylthiocumarin*)  
**4b** 4-Methyl-2*H*-benzopyran-2-on (*4-Methylcumarin*)  
**5** 4,6-Dimethyl-2*H*-benzothiopyran-2-on (*4,6-Dimethylthiocumarin*)  
**6** 7-Methoxy-4-methyl-2*H*-benzopyran-2-on (*7-Methoxy-4-methylcumarin*)

- 
- 7a** 2-oxo-2*H*-Benzothiopyran-4-yl-4-methylbenzensulfonat  
(4-(4-Toluolsulfonyloxy)-2*H*-1-benzothiopyran-2-on)
- 7b** 2-oxo-2*H*-Benzopyran-4-yl-4-methylbenzensulfonat  
(4-(4-Toluolsulfonyloxy)-2*H*-1-benzopyran-2-on)
- 8a** 3,3-Dimethyl-but-1-in
- 8b** 2-(Trimethylsilyl)-ethin
- 9a** 4-Hydroxy-2*H*-benzothiopyran-2-on (4-Hydroxythiocumarin)
- 9b** 4-Hydroxy-2*H*-benzopyran-2-on (4-Hydroxycumarin)
- 20** 2-Methyl-but-1-en-3-in
- 21** 2-(1,1-Dimethyl)-ethyl-but-1-en-3-in
- 22a** 4-Brom-2*H*-benzothiopyran-2-on (4-Bromthiocumarin)
- 22b** 4-Brom-2*H*-benzopyran-2-on (4-Bromcumarin)
- 23** Kalium-(2-methyl-but-1-en-3-ynyl)-trifluorborat
- 29a** Thiophenol
- 29b** Phenol
- 30** Ethylacetoacetat
- 31** 2-Methoxyphenol
- 33b** 2,2,6-Trimethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-on (Diketen-Aceton-Addukt)
- 36** 3-Methylthiophenol
- 45a** 1,1,2,2-Tetramethyl-8b-(3,3-dimethyl-1-butinyl)-1,2,2a,3-terahydro-8b*H*-  
cyclobuta[*c*]-1-benzothiopyran-3-on
- 45b** 1,1,2,2-Tetramethyl-8b-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-1,2,2a,3-terahydro-8b*H*-  
cyclobuta[*c*]-1-benzopyran-3-on
- 46b** 4-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)-4-(1,1,2-trimethylprop-2-enyl)-3,4-dihydro-2*H*-  
benzopyran-2-on
- 46c** 4-[2-(Trimethylsilyl)-ethinyl]-4-(1,1,2-trimethylprop-2-enyl)-3,4-dihydro-2*H*-  
benzopyran-2-on
- 48a** (2 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-1,1,2,2-Tetramethyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1,2,2a,3-tetrahydro-8*H*-  
pentaleno-[6,1,2-*cde*]-1-benzothiopyran-3-on
- 48b** (2 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-1,1,2,2-Tetramethyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1,2,2a,3-tetrahydro-8*H*-  
pentaleno-[6,1,2-*cde*]-1-benzopyran-3-on
- 48c** (2 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-1,1,2,2-Tetramethyl-8-(trimethylsilyl)-1,2,2a,3-tetrahydro-8*H*-  
pentaleno-[6,1,2-*cde*]-1-benzopyran-4-on
-

- 
- 49a** (2a $\beta$ ,8 $\alpha$ )-1,1,2,2-Tetramethyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1,2,2a,3-tetrahydro-8*H*-pentaleno-[6,1,2-*cde*]-1-benzothiopyran-3-on
- 50a** (8 $\alpha$ ,8a $\beta$ )-1,1,2,2-Tetramethyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1,2,8,8a-tetrahydro-3*H*-pentaleno[6,1,2-*cde*]-1-benzothiopyran-3-on
- 51b** (1 $\alpha$ ,2a $\beta$ ,8b $\beta$ )-8b-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)-1-ethinyl-1-methyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-3*H*-cyclobuta[*c*]benzopyran-3-on
- 51c** (1 $\alpha$ ,2a $\beta$ ,8b $\beta$ )-8b-[2-(Trimethylsilyl)ethinyl]-1-ethinyl-1-methyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-3*H*-cyclobuta[*c*]benzopyran-3-on
- 52a** (1 $\alpha$ ,2a $\beta$ ,8b $\beta$ )-8b-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-1-ethinyl-1-(1,1-Dimethyl)-ethyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-3*H*-cyclobuta[*c*]benzopyran-3-on
- 52b** (1 $\alpha$ ,2a $\beta$ ,8b $\beta$ )-8b-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-1-ethinyl-1-(1,1-Dimethyl)-ethyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-3*H*-cyclobuta[*c*]benzopyran-3-on
- 55a** 1,1,2,2,8b-Pentamethyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-3*H*-cyclobuta[*c*]thio-benzopyran-3-on
- 55b** 1,1,2,2,7,8b-Pentamethyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-3*H*-cyclobuta[*c*]benzopyran-3-on
- 56** 1,1,2,2,7,8b-Hexamethyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-3*H*-cyclobuta[*c*]benzothiopyran-3-on
- 57** 6-Methoxy-1,1,2,2,8b-pentamethyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-3*H*-cyclobuta[*c*]benzopyran-3-on
- 58a** 4,10-Dimethoxy-6b,12b-dimethyl-6b,6c,12b,12c-tetrahydrobenzopyrano-[1,2-*c*:3,4-*c'*]cyclobuta-bis-benzopyran-1,7-dion
- 58b** 6b,12b-Dimethyl-6b,6c,12b,12c-tetrahydrobenzopyrano-[1,2-*c*:3,4-*c'*]cyclobuta-bis-benzothiopyran-1,7-dion
- 59** 6b,12b-Dimethyl-6b,6c,12b,12c-tetrahydrobenzopyrano-[1,2-*c*:3,4-*c'*]-cyclobuta-bis-benzothiopyran-1,7-dion
- 60** 6b,12b-Dimethyl-6b,6c,12b,12c-tetrahydrobenzopyrano-[1,2-*c*:3,4-*c'*]cyclobuta-bis-benzopyran-1,7-dion
-

## **D. Abstract**

This thesis deals with the investigation of the photochemical behaviour of four different 4-alkynyl-substituted (*thio*)coumarins **1a-c** & **3** and four different 4-methyl-substituted (*thio*)coumarins **4a/b**, **5** & **6**.

Compounds **1a-c** were synthesized by means of a palladium<sup>0</sup>-catalyzed SONOGASHIRA-reaction from 2-oxo-2*H*-benzo-(*thio*)-pyran-4-yl-4-methylbenzenesulfonate (**7a**) & (**7b**), which in turn were obtained from previously synthesized 4-hydroxythiocoumarin (**9a**), and from commercially available 4-hydroxycoumarin (**9b**), respectively.

The synthesis of **3** by coupling of 4-bromocoumarin (**22b**) with the trifluoroalkynylborate **23** was unsuccessful due to nonacceptable yields, and must still be improved.

The 4-methyl-substituted coumarins **4b** and **5** were synthesized via a PECHMANN-reaction. The appropriate phenols **29b** and **31** were converted to the coumarins with ethylacetoacetate (**30**) in the presence of an excess of AlCl<sub>3</sub>. The 4-methyl-substituted thiocoumarins **4a** and **6** were obtained via a two-stage synthesis starting from the appropriate thiophenols **29a** and **36**, which were treated with the diketene-acetone-adduct **33b** followed by cyclisation with AlCl<sub>3</sub>.

The photochemical investigations aimed at photocycloadditions to 2,3-dimethylbut-2-ene. Compounds **1a-c** were also irradiated in the presence of enines **20** and **21**, respectively.

Dimerization reactions in solution led to a main product, isolated in acceptable yields, for **4a/b**, **5** & **6** in each case, while **1a-c** in solution do not dimerize.

The irradiation of **1a-c** in presence of **2** afforded the tetracycles **48a-c** as main products. As by-products **45a/b** and **46b/c** were formed, however no **45c** or **46a**. A product relation of 3.3 (**48a**): 1 (**45a**), 6.6 (**48b**): 2 (**46b**): 1 (**45b**) and 2.8 (**48c**): 1 (**46c**) resulted. The compounds **45a/b** are [2+2]-photocycloadducts, from which **45a** could be isolated, while **45b** was not to be separated from **46b**. The compounds **46b/c** result from a H-atom-transfer as competition reaction to **45b/c**. Compound **46c** was isolated successfully.



The main products **48a-c** are formed via a multi-step process. In a first step a carbene is formed in a [2+3]-photocycloaddition, followed by a further cyclisation step leading to intermediate **47a-c**. Stabilization of **47a-c** occurs under recovery of the aromatic system by a 1,5- respectively 1,9-H-shift to **48a-c**. Isolation of **48b/c** was not possible. In the case of **48a** an isomerisation to **49a** was observed. A sequential transformation to **50a** occurs via a deprotonation/protonation sequence from **48a** and **49a**. The structure of **50a** was proven by determination of the x-ray crystal structure.

The photochemical conversions of **1b/c** with **20** or **1a/b** with **21** led to products **51b**, **51c**, **52a** and **52b**, respectively. Isolation was successful for **51b** and **51c**. With **52a** and **52b** too many by-products were found, whereas the [2+2]-photocycloadducts could only be detected in traces.

The conversion of the 4-methyl-substituted compounds **4a/b**, **5** and **6** in presence of **2** led to the [2+2]-photocycloadducts **55a/b**, **56** and **57**.

Irradiation of **4a/b**, **5** and **6** in the absence of added alkenes led to cyclodimers **58a/b**, **59** and **60**. An exact structural determination of **60** was achieved with the help of x-ray analysis.

## E. Experimenteller Teil

### 1. Geräte und Methoden

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektren:** 400.13 MHz, AMX400 (Fa. Bruker),  
400.25 MHz, AV400 (Fa. Bruker),  
500.13 MHz, DRX5001 (Fa. Bruker).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektren:** 100.62 MHz, AMX400 (Fa. Bruker),  
125.77 MHz, DRX5001 (Fa. Bruker).

Für die Multiplizität der NMR-Signale werden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett,  
d = Dublett,  
t = Triplett,  
q = Quartett,  
m = Multiplett,  
vorangestelltes d = doppeltes Signal,  
vorangestelltes b = breites Signal,  
prim. = primärer Kohlenstoff,  
sek. = sekundärer Kohlenstoff,  
tert. = tertiärer Kohlenstoff,  
quart. = quartärer Kohlenstoff.

Alle <sup>13</sup>C-Spektren sind Protonen-Breitband entkoppelt. Die Multiplizität der <sup>13</sup>C-NMR-Signale wurde mit Hilfe von DEPT-Spektren bestimmt oder anhand der Ebene im <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Korrelationsspektrum.

Die chemischen Verschiebungen der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sind in  $\delta$ -Einheiten angegeben und beziehen sich auf  $\delta = 0.00$  ppm für Tetramethylsilan, welches als interner Standard allen Proben zugesetzt wurde.

Die Angabe aller Kopplungskonstanten J erfolgt in Hertz (Hz). Die Indizes kennzeichnen die Anzahl der Bindungen zwischen den jeweils miteinander koppelnden Atomen.

Die Nummerierung der Verbindungen erfolgte zum Teil willkürlich, ist jedoch an die entsprechenden Nummerierungen der Nomenklatur angelehnt. Die Zuordnung der Signale fand gegebenenfalls über <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H- und <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Korrelationsspektren (COSY), über *Hetero Multiple Bond Coupling*-Spektren (HMBC) sowie über NOESY-Aufnahmen (Konnektivität der Bindungen durch den KERN-OVERHAUSER-Effekt) statt<sup>70</sup>.

- Massenspektrometrie:** MAT 311A-Massenspektrometer (70 eV) (Fa. Varian) gekoppelt mit einem Fraktovap 2400 T-Gaschromatographen (Fa. Carlo Erba) 25 m Quarzkapillare belegt mit SE-54.
- UV/Vis-Spektren:** Lambda 20 (Fa. Perkin-Elmer).
- Gaschromatographie:** 8420 Capillary Gas Chromatograph (Fa. Perkin-Elmer) mit Integrator C-R6A Chromatopac (Fa. Shimadzu). 25 m Fused-Silica Kapillarsäule belegt mit SE-30. 8600 Capillary Gas Chromatograph (Fa. Perkin-Elmer) mit Integrator C-R3A Chromatopac . 25 m Fused-Silica Kapillarsäule belegt mit SE-30. Trägergas Helium, Detektion FID. Temperaturprogramm 1: 100 °C, Aufheizen auf 220 °C mit 10 °C / min, dann 18 min 220 °C. Temperaturprogramm 2: 100 °C, Aufheizen auf 250 °C mit 20 °C / min, dann 18 min 250 °C.
- Dünnschichtchromatographie:** Analytisch: Kieselgel 60 F<sub>256</sub> auf Aluminium (Fa. Merck). Präparativ: PSC-Platten 20 x 20, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Schichtdicke 0.2 und 2.0 mm (Fa. Merck). PSC-Platten 20 x 20, ALOX, Schichtdicke 0.2 und 2.0 mm (Fa. Merck).
- Säulenchromatographie:** Mitteldruck-Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße 40 - 63 µm, mesh 230 - 400 (Fa. Merck), Pumpe Duramat 80 (Fa. CFG ProMinent)

Die Lösungsmittel für die Säulenchromatographie wurden vor Gebrauch destilliert.

- Schmelzpunkte:** Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden an einem Melting Point Apparatus der Firma Electrothermal aufgenommen. Die Werte der Verbindungen **50a** und **60** wurden über ein BH-2 Polarisationsmikroskop (Fa. Olympus) und einem FP82 Heiztisch gekoppelt mit einem FP80 Zentralprozessor (Fa. Mettler) aufgenommen.
- Bestrahlungen:** Rayonet Photoreaktor RPR-100 (Fa. The Southern N.E. Ultraviolet Co.) mit 300 nm oder 350 nm-Lampen.
- Röntgenstrukturanalyse:** Die Substanzen **1a**, **14b**, **50a** und **60** wurden auf einem APEX (Fa. Bruker) Diffraktometer gekoppelt mit einer Oxford Cryostream Tieftemperaturanlage bei 153 K und einer MoK<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  nm) vorgenommen. Gerechnet wurden alle Strukturen mit SHELXL-97<sup>80a)</sup> Software. Die Kristallstrukturen im Hauptteil der Verbindungen **1a**, **14b** und **60** wurden mit XShell V4.01<sup>80b)</sup> (Fa. Bruker), die von **50a** mit Diamond V3.1<sup>80c)</sup> (Fa. Cristal Impact GbR) erzeugt. Die Abbildungen im Experimentaltail wurden mit ORTEP-3 V1.076<sup>80d)</sup> für Windows (Fa. Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) erzeugt.

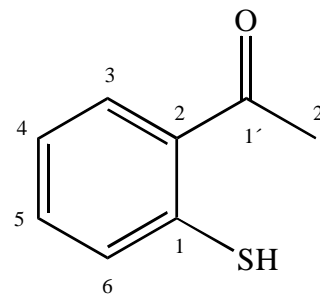
## 2. Darstellung der Photoedukte und Vorstufen

### 2.1 Darstellung der Photoedukte 1a-c und 3

#### 2.1.1 Darstellung von 1-(2-Sulfanylphenyl)-ethan-1-on (**10**)

(2-Mercaptoacetophenon)

Unter Stickstoffatmosphäre wird zu 5.70 ml (6.16 g, 40 mmol, 154.19 g/mol) Thiosalicylsäure (**11**) in getrocknetem Diethylether Methylithium (160 mmol, 100 ml einer 1.5 M Lösung in Diethylether) getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktion mit Wasser beendet (Vorsicht: Methylithium-Rückstände können heftig reagieren!) und anschließend mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und nacheinander mit 5-%iger NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung gewaschen. Im Anschluss wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene 2-Mercaptoacetophenon wird direkt für die Synthese von 4-Hydroxythiocumarin eingesetzt, da die Gefahr der oxidativen Dimerisierung besteht.



**Ausbeute:** 3.48 g (57 % d. Th., Lit.<sup>51</sup>): 85 %)

**Gelbes Öl.**

**Molekulargewicht:** 152.22 g/mol

**Summenformel:** C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>OS

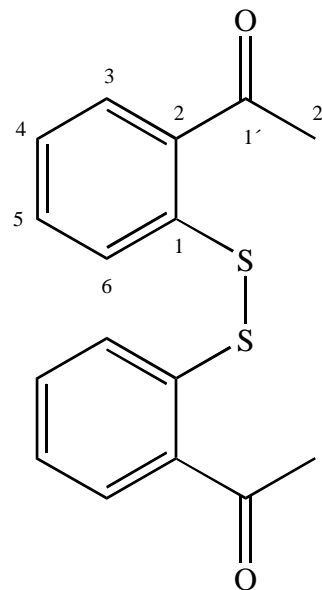
**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 5:1) = 0.10

**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 1:1) = 0.44

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.86 (d, 1H, H-3); 7.29 (d, 1H, H-6);  
7.19, 7.07 (m, 2H, H-4 & H-5);  
2.60 (s, 3H, H-2') ppm.

2.1.1.1 Darstellung von 1-{2-[(2-Acetylphenyl)-disulfanyl]-phenyl}-ethan-1-on (**13**)

Unter Einwirkung von Sauerstoff aus der Raumluft wird 2-Mercaptoacetophenon (**10**) vollständig zu 1-{2-[(2-Acetylphenyl)-disulfanyl]phenyl}-1-ethanon (**13**) oxidiert.



**Ausbeute:** quantitativ

**Gelbliche Kristalle.**

**Molekulargewicht:** 302.41 g/mol

**Summenformel:**  $C_{16}H_{14}O_2S_2$

**Schmelzpunkt:** 174 – 175 °C

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.94 (dd, 1H, H-3); 7.81 (dd, 1H, H-6);  
7.40 (ddd, 1H, H-5); 7.27 (ddd, 1H, H-4);  
2.69 (s, 3H, H-2') ppm.

**Kopplungskonstanten:**  $^3J$  (H-5/H-6) = 8.1 Hz;  $^3J$  (H-3/H-4) = 7.8 Hz;  
 $^3J$  (H-4/H-5) = 7.3 Hz;  $^4J$  (H-3/H-5) = 1.3 Hz;  
 $^4J$  (H-4/H-6) = 1.3 Hz.

**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 199.5 (quart., C-1'); 141.0 (quart., C-2);  
135.0 (quart., C-1); 133.4 (tert., C-5);  
131.9 (tert., C-3); 126.9 (tert., C-6);  
125.8 (tert., C-4); 27.9 (prim., C-2') ppm.

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 302 ( $M^{+}$ , 6), 151 ( $M^{+}$ -151, 100), 136 ( $[M^{+}$ -151]-15, 7),  
108 ( $\{[M^{+}$ -151]-15\}-28, 11), 43 (18).

2.1.2 Darstellung von  $S^1, S^3$ -Diphenylpropandithioat (**14**)*(Dithiophenylmalonsäureester)*

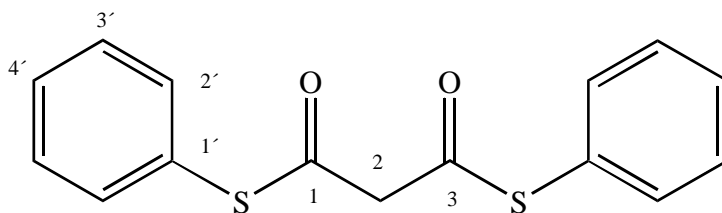
51 g (0.49 mol, 104.06 g/mol)

Malonsäure (**16**), 50 ml (83.50 g,

0.54 mol, 153,33 g/mol) Phos-

phorylchlorid und 100 ml (108 g,

0.98 mol) Thiophenol (**15**) werden 30 Minuten bei 110-115 °C in einem 500 ml Kolben unter Rückfluss gerührt. Nach Kühlung wird zur Zerlegung des Reaktionsproduktes Ethanol zugegeben und angerieben. Die festen Ester werden filtriert und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen.

**Ausbeute:** 49.6 g (35 % d. Th., Lit.<sup>7)</sup>: 62 %)**Gelblichweißer Feststoff.****Molekulargewicht:** 288.39 g/mol**Summenformel:** C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>**Schmelzpunkt:** 96 - 97 °C (Lit.<sup>7, 49)</sup>: 94 °C)<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.44 (m, 10H, H-2'-4'); 3.95 (s, 2H; H-2)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 188.8 (quart., C-1 & C-3);  
 134.5, 129.4 (tert., C-2' & C-3');  
 129.9 (tert., C-4'); 126.7 (quart., C-1');  
 56.5 (sek., C-2) ppm.

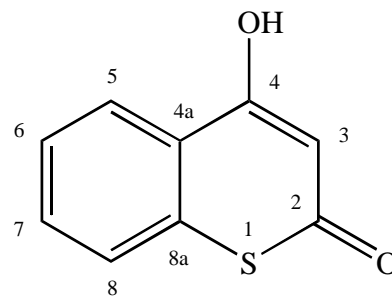
**MS** (70 eV): m/z (%) = 288 (M<sup>+</sup>, 4), 218 (10), 179 (49), 137 (28), 109 (100),  
 77 (10), 65 (17).

### 2.1.3 Darstellung von 4-Hydroxy-2H-benzothiopyran-2-on (**9a**)

(4-Hydroxythiocumarin)

#### Variante 1:

Zunächst werden 2.0 g (50 mmol) NaH (60 %ig in `mineral oil`) dreimal mit Hexan gewaschen und anschließend mit wasserfreiem Toluol versetzt. Ab nun verläuft die Synthese in Stickstoffatmosphäre. Unter Rühren bei Raumtemperatur wird zu dieser Suspension eine Lösung von 3.48 g (23 mmol, 152.22 g/mol) 2-Mercaptoacetophenon (**10**) und 2.84 g (24 mmol, 118.13 g/mol) Diethylcarbonat (**12**) in wasserfreiem Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Überschüssiges NaH im Rückstand lässt man vorsichtig bei Eiskühlung mit wasser-gesättigtem Diethylether abreagieren. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit HCl neutralisiert. Das Produkt wird in viel Dichlormethan aufgenommen und mit NH<sub>4</sub>Cl und NaCl gewaschen. Das Dichlormethan wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch, wobei die Nebenprodukte über Kieselgel (Eluens: PE/EE = 5:1) vom 4-Hydroxythiocumarin getrennt werden und anschließend das Produkt mit Aceton von der Säule gewaschen wird. Umkristallisiert wird aus Aceton oder Dichlormethan.



**Ausbeute:** 102 mg (2.5 % d. Th., Lit.<sup>43</sup>): 85 %)

#### Variante 2:

10.0 g (34.7 mmol, 288.39 g/mol) Dithiophenylmalonsäureester (**14**) und 18.51 g (138.8 mmol, 133.34 g/mol) Aluminiumtrichlorid werden in einen 500 ml Kolben mit Rückflusskühler gegeben. Parallel dazu wird das Ölbad aufgeheizt, in welches der Kolben erst eingetaucht wird, sobald es eine Temperatur von mindestens 180 °C erreicht hat. Die Mischung wird anschließend etwa 30 Minuten bis maximal auf 200 °C erhitzt. Es entwickelt sich zunächst ein weißer Rauch, der sich später rosa bis violett verfärbt. Das Reaktionsgemisch zeigt im weiteren Verlauf eine Färbung über orange bis braun hin zu schwarz.

Nach 30 Minuten wurde das Ölbad entfernt. Nachdem sich der Kolben einige Minuten abgekühlt hatte, wird er vorsichtig geschwenkt, um die Oberfläche für die Hydrolyse des nicht



umgesetzten Aluminiumtrichlorids zu vergrößern, für die unter Eiskühlung 200 ml 10 %ige Salzsäure, zunächst tropfenweise, hinzu gegeben werden.

Um das neben dem Aluminiumhydroxid ausgefallene Produkt wieder in Lösung zu bringen, werden 200 ml Chloroform hinzugefügt. Die Mischung wurde 1.5 Stunden gerührt. Die wässrige und organische Phase werden mittels eines Scheidetrichters getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 50 ml Chloroform extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, aber nicht mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (!). Die Entfernung des Lösungsmittels erfolgt bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer.

**Ausbeute:** 1.88 g (30 % d. Th., Lit.<sup>7, 49</sup>): 50 %)

**Weißer Feststoff.**

**Molekulargewicht:** 178.21 g/mol

**Summenformel:** C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S

**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 5:1) = 0.10

**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 1:1) = 0.24

**Schmelzpunkt:** 199 – 201 °C (Lit.<sup>7, 49</sup>): 210 - 211 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, Aceton-D<sub>6</sub>): δ = 8.22 (dd, 1H, H-5); 7.62 (ddd, 1H, H-7);  
7.55 (dd, 1H, H-8); 7.49 (ddd, 1H, H-6);  
6.13 (s, 1H, H-3) ppm.

**Kopplungskonstanten:** <sup>3</sup>J (H-7/H-8) = 8.1 Hz; <sup>3</sup>J (H-5/H-6) = 8.1 Hz;  
<sup>3</sup>J (H-7/H-6) = 7.6 Hz; <sup>4</sup>J (H-8/H-6) = 1.3 Hz;  
<sup>4</sup>J (H-5/H-7) = 1.2 Hz.

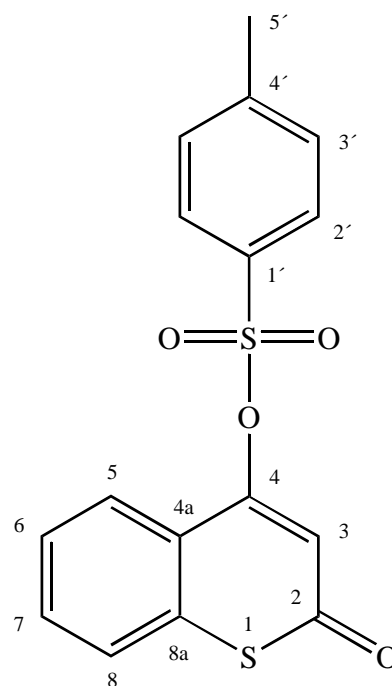
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, Aceton- $\text{D}_6$ ): 166.7 (quart., C-4); 166.6 (quart., C-2);  
 138.3 (quart., C-8a); 131.8 (tert., C-7);  
 127.1 (tert., C-8); 127.0 (tert., C-5);  
 126.5 (tert., C-6); 124.6 (quart., C-4a);  
 104.2 (tert., C-3) ppm.

**MS** (70 eV): m/z (%) = 178 ( $\text{M}^+$ , 58), 150 ( $\text{M}^+-28$ , 100), 136 ( $\text{M}^+-42$ , 46),  
 108 [ $\text{M}^+-42$ ]-28, 60), 91 (35)<sup>X</sup>.

#### 2.1.4 Darstellung von 2-oxo-2H-Benzothiopyran-4-yl-4-methylbenzensulfonat (**7a**)

(4-(4-Toluolsulfonyloxy)-2H-1-benzothiopyran-2-on)

Bei Raumtemperatur werden 1.78 g (0.01 mol, 178.21 g/mol) 4-Hydroxythiocumarin (**9a**) und 2.00 g (0.105 mol, 190.65 g/mol) Toluol-4-sulfonylchlorid (**17**) in 8 ml Pyridin für 2 Stunden gerührt. Anschließend werden 10 ml Wasser und 20 ml 10 %ige HCl hinzu gegeben und 2 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{NaHCO}_3$ - und  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Eine Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/EE 3:1 als Eluens und anschließender Umkristallisation aus Dichlormethan.



**Ausbeute:** 2.98 g (90 % d. Th.)

**Rötliche Kristalle.**

**Molekulargewicht:** 332.40 g/mol

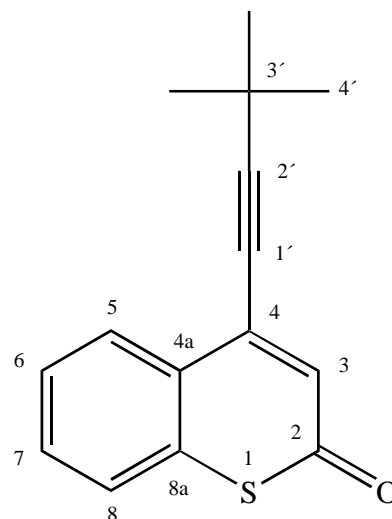
**Summenformel:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$

---

<b>R<sub>f</sub></b> (PE:EE = 5:1) =	0.20
<b>Schmelzpunkt:</b>	99 – 101 °C
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ =	7.95 (dd, 1H, H-5); 7.88 & 7.39 (AA'XX', 4H, H-2' & H-3'); 7.53 (ddd, 1H, H-7); 7.45 (dd, 1H, H-8); 7.40 (ddd, 1H, H-6); 6.40 (s, 1H, H-3); 2.47 (s, 3H, H-5') ppm.
<b>Kopplungskonstanten:</b>	<sup>3</sup> J (H-2'/H-3') = 8.4 Hz, <sup>3</sup> J (H-5/H-6) = 8.2 Hz; <sup>3</sup> J (H-7/H-8) = 8.0 Hz; <sup>3</sup> J (H-7/H-6) = 7.4 Hz; <sup>4</sup> J (H-5/H-7) = 1.3 Hz; <sup>4</sup> J (H-8/H-6) = 1.0 Hz.
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ =	184.5 (quart., C-2); 158.8 (quart., C-4); 147.1 (quart., C-4'); 137.4 (quart., C-8a); 132.5 (quart., C-1'); 131.6 (tert., C-7); 130.8 (tert., C-3'a & C-3'b); 128.9 (tert., C-2'a & C-2'b); 127.2 (tert., C-8); 127.0 (tert., C-5); 126.2 (tert., C-6); 123.5 (quart., C-4a); 115.9 (tert., C-3); 22.2 (prim., C-5') ppm.
<b>MS</b> (70 eV): m/z (%) =	332 (M <sup>+</sup> , 46), 304 (M <sup>+</sup> -28, 14), 268 (9), 177 (89), 155 (54), 149 (86), 132 (26), 121 (34), 91 (100).

### 2.1.5 Darstellung von 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2H-1-benzothiopyran-2-on (**1a**)

In einem ausgeheizten Rundkolben werden 500 mg (1.5 mmol, 332.40 g/mol) 4-Tosylthiocumarin (**7a**), 105 mg (0.15 mmol, 701.90 g/mol) PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 29 mg (0.15 mmol, 190.44 g/mol) CuI, 383 ml (291 mg, 2.25 mmol, 129.25 g/mol) *N*-Ethyl-diisopropyl-amin und 442 ml (298 mg, 3.6 mmol, 82.71 g/mol) 3,3-Dimethylbutin (**8a**) in 8 ml abs. Acetonitril für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat, filtriert die Rückstände ab und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Die Reinigung des Produkts erfolgt mittels Säulenchromatographie (Eluens: PE/EE = 5:1).



**Ausbeute:** 259 mg (71 % d. Th.)

**Gelbliche Kristalle.**

**Molekulargewicht:** 242.34 g/mol

**Summenformel:** C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>OS

**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 5:1) = 0.44

**Schmelzpunkt:** 89 – 91 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.19 (dd, 1H, H-5); 7.48 (ddd, 1H, H-7);  
7.43 (ddd, 1H, H-6); 7.42 (dd, 1H, H-8);  
6.74 (s, 1H, H-3); 1.41 (s, 9H, H-4') ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.13 (dd, 1H, H-5); 6.93 (ddd, 1H, H-6);  
6.84 (ddd, 1H, H-7); 6.79 (dd, 1H, H-8);  
6.75 (s, 1H, H-3); 1.15 (s, 9H, H-4') ppm.

**Kopplungskonstanten:**  $^3J$  (H-7/H-8) = 8.2 Hz;  $^3J$  (H-5/H-6) = 7.8 Hz;  
 $^3J$  (H-6/H-7) = 7.6 Hz;  $^3J$  (H-5/H-7) = 1.6 Hz;  
 $^3J$  (H-6/H-8) = 1.6 Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 184.0 (quart., C-2); 137.7 (quart., C-8a);  
136.9 (quart., C-4); 130.5 (tert., C-5);  
130.1 (tert., C-7); 130.0 (tert., C-3);  
127.0 (tert., C-6); 126.6 (tert., C-4a);  
126.0 (quart., C-8); 111.4 (quart., C-2');  
76.3 (quart., C-1'); 30.6 (prim., C-4');  
28.7 (quart., C-3') ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 184.5 (quart., C-2); 137.9 (quart., C-8a);  
137.3 (quart., C-4); 130.2 (tert., C-5);  
130.1 (tert., C-7); 127.9 (tert., C-3);  
126.5 (tert., C-6); 126.3 (tert., C-4a);  
126.4 (quart., C-8); 110.7 (quart., C-2');  
77.1 (quart., C-1'); 30.7 (prim., C-4');  
30.5 (quart., C-3') ppm.

**GC/MS** (70 eV): m/z (%) = 242 ( $\text{M}^+$ , 21), 227 ( $\text{M}^+$ -15, 51), 214 ( $\text{M}^+$ -28], 64),  
199 ( $[\text{M}^+$ -15]-28, 100), 184 (50).

**UV/VIS** (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  = 347 nm;  $\log \epsilon$  = 3.55;  
 $\lambda_{\text{max}}$  = 303 nm;  $\log \epsilon$  = 4.08;  
 $\lambda_{\text{max}}$  = 278 nm;  $\log \epsilon$  = 4.12.

## Röntgenstrukturanalyse

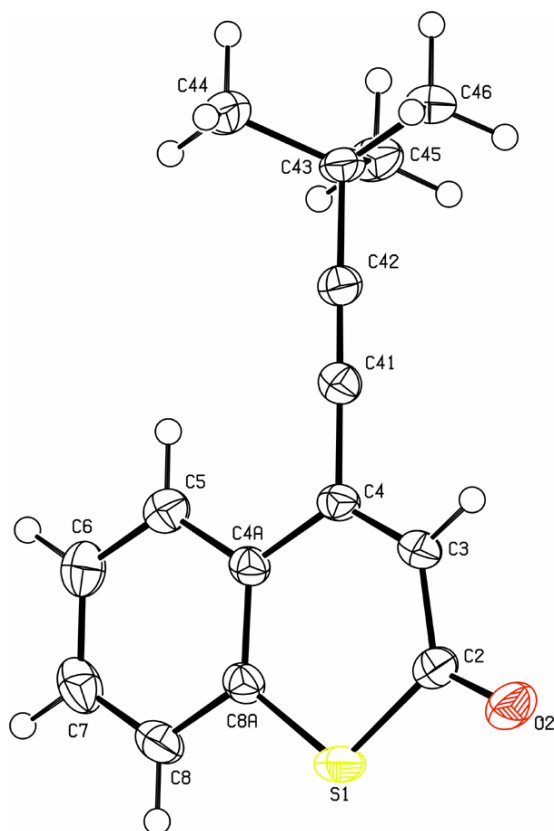


Abbildung 34: Röntgenstruktur von 1a

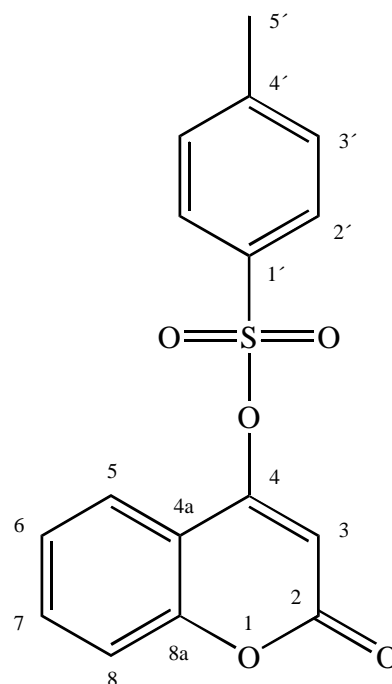
Kristalldaten und Strukturverfeinerung	Einheit	Werte
Hinterlegungs-Nr. CCDC	-	624136
Summenformel	-	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O S
Molmasse	g/mol	242.33
Kristallgröße	mm <sup>3</sup>	0.09 x 0.12 x 0.34
Kristallsystem	-	monoklin
Raumgruppe	-	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Moleküle / Elementarzelle - Z	-	4
Dichte (berechnet) - D <sub>x</sub>	g/cm <sup>3</sup>	1.262

E. Experimenteller Teil

Zelllänge	Å	a = 8.9219(12)
	Å	b = 10.2891(13)
	Å	c = 14.0576(18)
Zellwinkel	°	$\alpha = 90$
	°	$\beta = 98.743(2)$
	°	$\gamma = 90$
Volumen - V	Å <sup>3</sup>	1275.5(3)
F (000)	-	512
Messtemperatur - T	K	153(2)
linearer Absorptionskoeffizient - $\mu$ (MoK $\alpha$ )	mm <sup>-1</sup>	0.234
Wellenlänge - $\lambda$ (MoK $\alpha$ )	Å	0.71073
Messbereich $\Theta_{\min.}$ bis $\Theta_{\max.}$	°	2.3 bis 28.1
Indexbereich	-	-11 ≤ h ≤ 11; -13 ≤ k ≤ 13; -17 ≤ l ≤ 17
Anzahl gemessener Reflexe - $\Theta_{\max}$	-	15097
Anzahl unabhängiger Reflexe - $N_{\text{ref}}$	-	3006
Anzahl Parameter - $N_{\text{par}}$	-	171
R-Indizes [I > 2.0 sigma(I)]	-	R1 = 0.0385
	-	$\omega$ R2 = 0.0794
Gemessene Daten [I > 2.0 sigma(I)]	-	1836
R(int)	-	0.068
S	-	0.84
Restelektronendichte (max. und min.)	e Å <sup>-3</sup>	0.38 und -0.33

2.1.6 Darstellung von 2-oxo-2H-Benzopyran-4-yl-4-methylbenzensulfonat (**7b**)*(4-(4-Toluolsulfonyloxy)-2H-1-benzopyran-2-on)*

Bei Raumtemperatur werden 2.43 g (0.015 mol, 162.15 g/mol) 4-Hydroxycumarin (**9b**) und 3.05 g (0.16 mol, 190.65 g/mol) Toluol-4-sulfonylchlorid (**17**) in 10 ml Pyridin für 2 Stunden gerührt. Anschließend werden 10 ml Wasser und 20 ml 10 %ige HCl hinzu gegeben und 2 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Dichlormethan rein erhalten.



**Ausbeute:** 4.38 g (90 % d. Th., Lit.<sup>53</sup>): 90 %)

**Weißer Kristalle.**

**Molekulargewicht:** 316.33 g/mol

**Summenformel:** C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S

**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 5:1) = 0.21

**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 1:1) = 0.73

**Schmelzpunkt:** 119 – 121 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.90 & 7.39 (AA'XX', 4H, H-2' & H-3');  
7.64 (dd, 1H, H-5); 7.57 (ddd, 1H, H-7);  
7.32 (dd, 1H, H-8); 7.27 (ddd, 1H, H-6);  
6.31 (s, 1H, H-3); 2.47 (s, 3H, H-5') ppm.



**Kopplungskonstanten:**

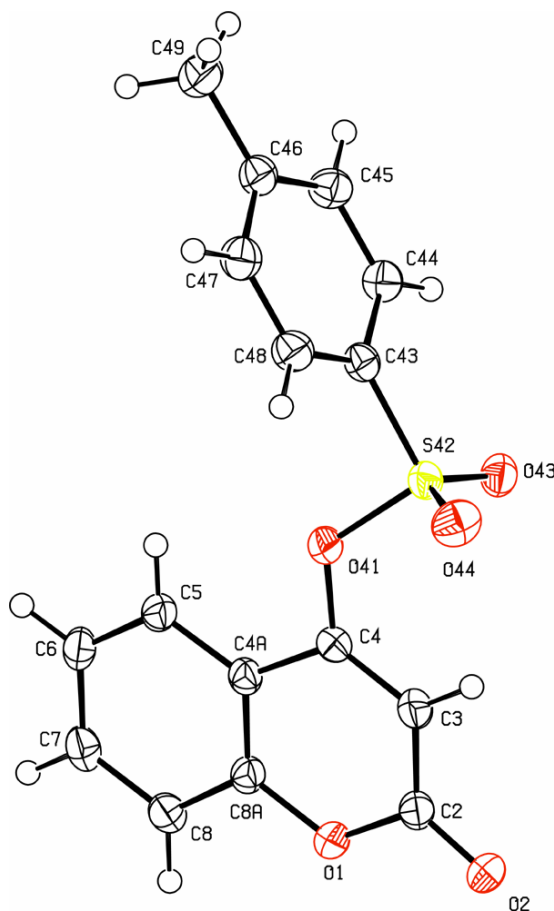
$${}^3J(\text{H-2}'/\text{H-3}') = 8.5 \text{ Hz}; {}^3J(\text{H-7}/\text{H-8}) = 8.0 \text{ Hz};$$

$${}^3J(\text{H-5}/\text{H-6}) = 7.8 \text{ Hz}; {}^3J(\text{H-7}/\text{H-6}) = 7.6 \text{ Hz};$$

$${}^4J(\text{H-5}/\text{H-7}) = 1.6 \text{ Hz}; {}^4J(\text{H-8}/\text{H-6}) = 1.0 \text{ Hz}.$$

**${}^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$  158.3 (quart., C-4); 154.1 (quart., C-2);  
153.9 (quart., C-8a); 137.0 (quart., C-4');  
133.7 ((tert., C-3'a & C-3'b); 132.2 (quart., C-1');  
130.6 (tert., C-7); 128.9 (tert., C-2'a & C-2'b);  
124.9 (tert., C-6); 123.6 (tert., C-5);  
117.4 (tert., C-8); 115.4 (quart., C-4a);  
104.1 (tert., C-3); 22.2 (prim., C-5') ppm.

**MS** (70 eV): m/z (%) = 316 ( $\text{M}^{+\bullet}$ , 11), 147 (57), 136 (80), 108 (100).

**Röntgenstrukturanalyse**

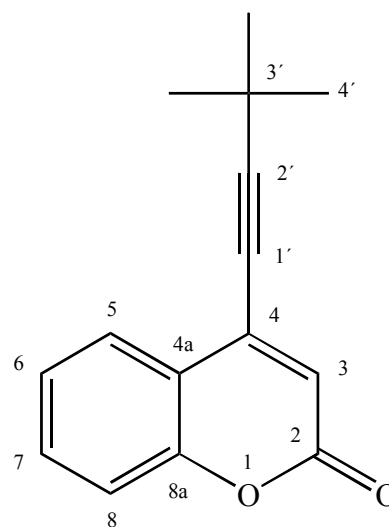
**Abbildung 35:** Röntgenstruktur von **7b**

Kristalldaten und Strukturverfeinerung	Einheit	Werte
Hinterlegungs-Nr. CCDC	-	624137
Summenformel	-	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> S
Molmasse	g/mol	316.33
Kristallgröße	mm <sup>3</sup>	0.32 x 0.35 x 0.40
Kristallsystem	-	monoklin
Raumgruppe	-	P2 <sub>1/n</sub>
Moleküle / Elementarzelle - Z	-	4
Dichte (berechnet) - D <sub>x</sub>	g/cm <sup>3</sup>	1.483
Zelllänge	Å	a = 12.2074(6)
	Å	b = 8.4616(4)
	Å	c = 13.8181(6)
Zellwinkel	°	α = 90
	°	β = 96.8540(10)
	°	γ = 90
Volumen - V	Å <sup>3</sup>	1417.13(11)
F (000)	-	656
Messtemperatur - T	K	153(2)
linearer Absorptionskoeffizient - μ (MoKα)	mm <sup>-1</sup>	0.250
Wellenlänge - λ (MoKα)	Å	0.71073
Messbereich Θ <sub>min.</sub> bis Θ <sub>max.</sub>	°	2.1 bis 27.5
Indexbereich	-	- 15 ≤ h ≤ 15; - 10 ≤ k ≤ 10; - 17 ≤ l ≤ 17

Anzahl gemessener Reflexe - $\Theta_{\max}$	-	30900
Anzahl unabhängiger Reflexe - $N_{\text{ref}}$	-	3250
Anzahl Parameter - $N_{\text{par}}$	-	200
R-Indizes [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	-	$R1 = 0.0498$
	-	$\omega R2 = 0.1348$
Gemessene Daten [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	-	2886
R(int)	-	0.150
S	-	1.00
Restelektronendichte (max. und min.)	$e \text{ \AA}^{-3}$	- 0.74 und 0.44

### 2.1.7 Darstellung von 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2H-1-benzopyran-2-on (**1b**)

In einem ausgeheizten Rundkolben werden 3.16 g (10.0 mmol, 316.33 g/mol) 4-Tosylcumarin (**7b**), 0.7 g (1.0 mmol, 701.90 g/mol)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 190 mg (1.0 mmol, 190.44 g/mol)  $\text{CuI}$ , 2.55 ml (1.94 g, 15 mmol, 129.25 g/mol) *N*-Ethyl-diisopropyl-amin und 2.95 ml (1.99 g, 24.0 mmol, 82.71 g/mol) 3,3-Dimethylbutin (**8a**) in 30 ml abs. Acetonitril für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat, filtriert die Rückstände ab und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Die Reinigung des Produkts erfolgt mittels Säulenchromatographie (Eluens: PE/EE = 5:1).



**Ausbeute:** 1.83 g (81 % d. Th.)

**Weißer Feststoff.**

**Molekulargewicht:** 226.27 g/mol

---

<b>Summenformel:</b>	$C_{15}H_{14}O_2$
<b>R<sub>f</sub></b> (PE:EE = 5:1) =	0.33
<b>R<sub>f</sub></b> (PE:EE = 3:1) =	0.59
<b>Schmelzpunkt:</b>	108 – 110 °C
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ =	7.81 (dd, 1H, H-5); 7.54 (ddd, 1H, H-7); 7.32 (dd, 1H, H-8); 7.31 (ddd, 1H, H-6); 6.47 (s, 1H, H-3); 1.41 (s, 9H, C-4') ppm.
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ =	7.70 (dd, 1H, H-5); 6.90 (ddd, 1H, H-7); 6.89 (dd, 1H, H-8); 6.81 (ddd, 1H, H-6); 6.31 (s, 1H, H-3); 1.11 (s, 9H, C-4') ppm.
<b>Kopplungskonstanten:</b>	$^3J$ (H-7/H-8) = 8.2 Hz; $^3J$ (H-5/H-6) = 7.8 Hz; $^3J$ (H-7/H-6) = 7.6 Hz; $^4J$ (H-5/H-7) = 1.6 Hz; $^4J$ (H-8/H-6) = 1.2 Hz.
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ =	160.8 (quart., C-2); 154.0 (quart., C-8a); 138.4 (quart., C-4); 132.5 (tert., C-7); 127.1 (tert., C-5); 124.7 (tert., C-6); 119.2 (quart., C-4a); 118.4 (tert., C-3); 117.3 (tert., C-8); 113.2 (quart., C-2'); 73.9 (quart., C-1'); 30.9 (prim., C-4'); 29.1 (quart., C-3') ppm.

---

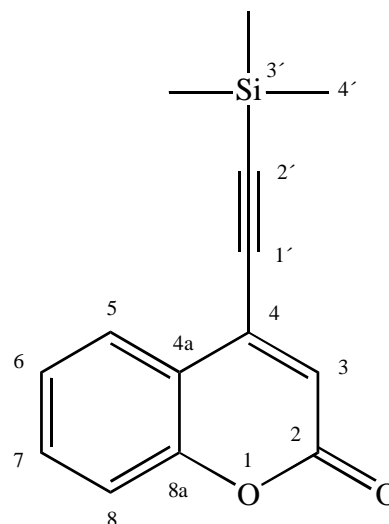
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  159.5 (quart., C-2); 154.5 (quart., C-8a);  
 137.2 (quart., C-4); 132.0 (tert., C-7);  
 124.0 (tert., C-6); 126.7 (tert., C-5);  
 119.5 (tert., C-3); 119.2 (quart., C-4a);  
 117.3 (tert., C-8); 111.6 (quart., C-2');  
 74.3 (quart., C-1'); 30.6 (prim., C-4');  
 28.8 (quart., C-3') ppm.

**GC/MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 226 ( $\text{M}^+$ , 61), 211 ( $\text{M}^+ - 15$ , 89), 198 ( $\text{M}^+ - 28$ , 20),  
 183 ( $[\text{M}^+ - 15] - 28$ , 100), 168 (52).

**UV/VIS** (MeCN):  $\lambda_{\text{max}} = 325$  nm;  $\log \varepsilon = 3.91$ ;  
 $\lambda_{\text{max}} = 290$  nm;  $\log \varepsilon = 4.24$ ;  
 $\lambda_{\text{max}} = 267$  nm;  $\log \varepsilon = 4.29$ .

### 2.1.8 Darstellung von 4-[2-(Trimethylsilyl)-ethynyl]-2*H*-1-benzopyran-2-on (**1c**)

In einem ausgeheizten Rundkolben werden 1.58 g (5.0 mmol, 316.33 g/mol) 4-Tosylcumarin (**7b**), 0.35 g (0.5 mmol, 701.90 g/mol)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 85 mg (0.5 mmol, 190.44 g/mol)  $\text{CuI}$ , 1.30 ml (0.98 g, 7.5 mmol, 129.25 g/mol) *N*-Ethyl-diisopropyl-amin und 1.68 ml (1.19 g, 12.0 mmol, 98.78 g/mol) 2-(Trimethylsilyl)-ethin (**8b**) in 15 ml abs. Acetonitril für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat, filtriert die Rückstände ab und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Die Reinigung des Produkts erfolgt mittels Säulenchromatographie (Eluens: PE/EE = 5:1).



**Ausbeute:** 163 mg (85 %, Lit.<sup>40</sup>): 68%)

**Weißer Feststoff.**

---

<b>Molekulargewicht:</b>	242.35 g/mol
<b>Summenformel:</b>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
<b>R<sub>f</sub> (PE:EE = 5:1) =</b>	0.35
<b>R<sub>f</sub> (PE:EE = 3:1) =</b>	0.61
<b>R<sub>f</sub> (PE:EE = 1:1) =</b>	0.84
<b>Schmelzpunkt:</b>	106 - 108 °C (Lit. <sup>40</sup> ): klares Öl)
<b><sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =</b>	7.85 (dd, 1H, H-5); 7.56 (ddd, 1H, H-7); 7.33 (ddd, 1H, H-6); 7.32 (dd, 1H, H-8); 6.56 (s, 1H, H-3); 0.35 (s, 9H, C-4') ppm.
<b><sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ =</b>	7.70 (dd, 1H, H-5); 6.88 (ddd, 1H, H-7); 6.82 (dd, 1H, H-8); 6.76 (ddd, 1H, H-6); 6.28 (s, 1H, H-3); 0.13 (s, 9H, C-4') ppm.
<b>Kopplungskonstanten:</b>	<sup>3</sup> J (H-7/H-8) = 8.2 Hz; <sup>3</sup> J (H-5/H-6) = 7.8 Hz; <sup>3</sup> J (H-7/H-6) = 7.6 Hz; <sup>4</sup> J (H-5/H-7) = 1.6 Hz; <sup>4</sup> J (H-8/H-6) = 1.2 Hz.
<b><sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =</b>	160.5 (quart., C-2); 154.0 (quart., C-8a); 137.3 (quart., C-4); 132.7 (tert., C-7); 127.1 (tert., C-5); 124.9 (tert., C-6); 119.6 (tert., C-3); 118.7 (quart., C-4a); 117.3 (tert., C-8); 110.0 (quart., C-2'); 97.5 (quart., C-1'); -0.1 (prim., C-4') ppm.

---

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  159.4 (quart., C-2); 154.7 (quart., C-8a);  
136.5 (quart., C-4); 132.6 (tert., C-7);  
127.1 (tert., C-5); 124.6 (tert., C-6);  
120.9 (tert., C-3); 118.9 (quart., C-4a);  
117.6 (tert., C-8); 108.8 (quart., C-2');  
98.9 (quart., C-1'); 0.0 (prim., C-4') ppm.

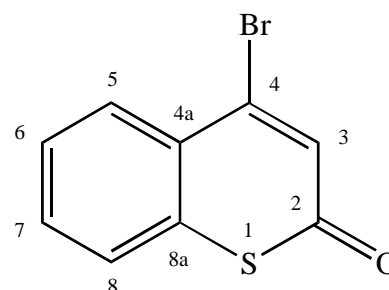
**GC/MS** (70 eV): m/z (%) = 242 ( $\text{M}^{+\bullet}$ , 34), 227 ( $\text{M}^{+\bullet}-15$ , 100), 214 ( $\text{M}^{+\bullet}-28$ , 6),  
199 ( $[\text{M}^{+\bullet}-15]-28$ , 26), 175 (25).

**UV/VIS** (MeCN):  $\lambda_{\text{max}} = 320$  nm;  $\log \varepsilon = 3.92$ ;  
 $\lambda_{\text{max}} = 289$  nm;  $\log \varepsilon = 4.17$ ;  
 $\lambda_{\text{max}} = 269$  nm;  $\log \varepsilon = 4.25$ .

#### 2.1.9 Darstellung von 4-Brom-2H-benzothiopyran-2-on (22a)

(4-Bromthiocumarin)

Eine Mischung aus 0.89 g (5.0 mmol, 178.21 g/mol) 4-Hydroxythiocumarin (**9a**), 0.71 ml (1.70 g, 12 mmol, 141.96 g/mol) Phosphorpentoxid und 1.85 g (5.75 mmol, 322.37 g/mol)  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  werden in 13 ml Toluol auf 100 °C für 1.5 Stunden erhitzt. Nach Abkühlung auf Raum-



temperatur wird die obere Toluolphase abgenommen und die untere Phase mit zweimal 10 ml Toluol extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden je einmal mit 10 ml gesättigter wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und mit 5 ml gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen. Nach Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wird filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Umkristallisiert wird das Produkt aus Pentan.

**Ausbeute:** 759 mg (63 % d. Th.)

**Rostrotes Pulver.**

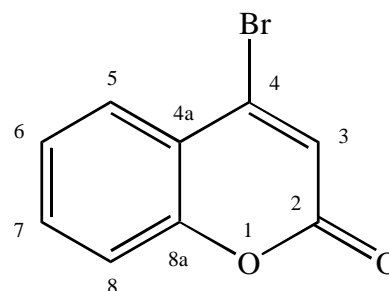
---

<b>Molekulargewicht:</b>	241.11 g/mol
<b>Summenformel:</b>	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> OSBr
<b>Schmelzpunkt:</b>	99 - 100 °C
<b>R<sub>f</sub> (PE:EE = 1:1) =</b>	0.70
<b><sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =</b>	8.16 (dd, 1H, H-5); 7.49 (ddd, 1H, H-7); 7.42 (ddd, 1H, H-6); 7.38 (d, 1H, H-8); 7.06 (s, 1H, H-3) ppm.
<b>Kopplungskonstanten:</b>	<sup>3</sup> J (H-5/H-6) = 7.9 Hz, <sup>3</sup> J (H-7/H-8) = 7.9 Hz, <sup>3</sup> J (H-6/H-7) = 7.4 Hz, <sup>3</sup> J (H-5/H-7) = 1.5 Hz, <sup>3</sup> J (H-6/H-8) = 1.5 Hz.
.	.
<b><sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =</b>	181.9 (quart., C-2); 142.5 (quart., C-4); 135.7 (quart., C-8a); 131.8 (tert., C-8); 130.8 (tert., C-6); 128.5 (tert., C-7); 127.3 (tert., C-5); 127.3 (tert., C-); 126.0 (quart., C-4a) ppm.
<b>GC/MS (70 eV): m/z (%) =</b>	241 (M <sup>+</sup> , 90), 213 (M <sup>+</sup> -28, 58), 160 (60), 116 (20), 104 (100), 88 (50).



2.1.10 Darstellung von 4-Brom-2H-benzopyran-2-on (22b)*(4-Bromcumarin)*

Eine Mischung aus 2.43 g (15 mmol, 162.15 g/mol) 4-Hydroxycumarin (**9b**), 2.13 ml (5.10 g, 36 mmol, 141.96 g/mol) Phosphorpentoxid und 5.55 g (17.25 mmol, 322.37 g/mol) Bu<sub>4</sub>NBr werden in 39 ml Toluol auf 100 °C für 1.5 Stunden erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die obere Toluolphase abgenommen und die untere Phase zweimal mit 20 ml Toluol extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden je einmal mit 20 ml gesättigter wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit 15 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wird filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Umkristallisiert wird das Produkt aus Aceton.



**Ausbeute:** 2.35 g (75 % d. Th., Lit.<sup>60</sup>): 79 %)

**Kristalline Nadeln.**

**Molekulargewicht:** 225.04 g/mol

**Summenformel:** C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br

**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 1:1) = 0.66

**Schmelzpunkt:** 96 - 97 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.85 (dd, 1H, H-5); 7.60 (ddd, 1H, H-7);  
7.37 (ddd, 1H, H-8); 7.34 (dd, 1H, H-6);  
6.87 (s, 1H, H-3) ppm.

**Kopplungskonstanten:** <sup>3</sup>J (H-5/H-6) = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J (H-7/H-8) = 8.0 Hz,  
<sup>3</sup>J (H-6/H-7) = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J (H-5/H-7) = 1.4 Hz,  
<sup>3</sup>J (H-6/H-8) = 1.6 Hz.

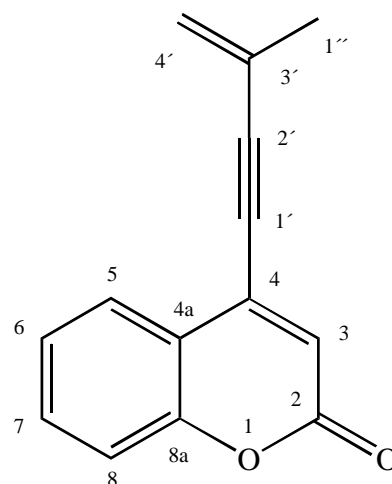
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$  159.1 (quart., C-2); 152.5 (quart., C-8a);  
 141.5 (quart., C-4); 133.2 (quart., C-7);  
 128.0 (tert., C-5); 124.9 (quart., C-6);  
 119.6 (tert., C-3); 119.0 (tert., C-4a);  
 117.0 (tert., C-8) ppm.

**GC/MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 225 ( $\text{M}^+$ , 95), 197 ( $\text{M}^+$ -28, 71), 145 (65), 101 (28),  
 89 (100), 63 (47).

### 2.1.11 Darstellung von 4-(3-Methylbut-3-en-1-ynyl)-2H-1-benzopyran-2-on (**3**)

#### Variante 1:

In einem ausgeheizten Rundkolben werden 0.52 g (2.3 mmol, 225.04 g/mol) 4-Bromcumarin (**2b**), 190 mg (0.23 mmol, 816.63 g/mol)  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 412 mg (2.4 mmol, 172.01 g/mol) Kalium-(2-Methylbut-1-en-3-ynyl)-trifluorborat (**23**) und 2.27 g (17.4 mmol, 325.82 g/mol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  in 10 ml eines 20:1 THF/ $\text{H}_2\text{O}$  für 2 Stunden auf 50 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch mit 50 ml Wasser und 100 ml Dichlormethan versetzt. Nach Abtrennen der organischen Phase wird diese mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgt die Reinigung des Produkts säulenchromatographisch mit PE/EE = 5:1 als Eluens.



**Ausbeute:** 48 mg (10 % d. Th.)

#### Variante 2:

In einem ausgeheizten Rundkolben werden 1.58 g (5.0 mmol, 316.33 g/mol) 4-Tosylcumarin (**7b**), 112 mg (0.5 mmol, 224.49 g/mol) Palladium-(II)-Acetat, 131 mg (0.5 mmol, 262.29 g/mol) Triphenylphosphin, 0.98 ml (0.68 g, 10 mmol, 66.10 g/mol) 2-Methylbut-1-en-3-in (**20**), 6 ml *N*-Dimethylformamid, 6 ml Triethylamin in 18 ml *N*-Dimethylacetamid für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend verdünnt man das Reaktionsgemisch

---

mit Ethylacetat, filtriert die Rückstände ab und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Die Reinigung des Produkts erfolgt durch Säulenchromatographie (Eluens: PE/EE = 5:1).

**Ausbeute:** 43 mg (4 % d. Th.)

**Weißer Feststoff.**

**Molekulargewicht:** 210.23 g/mol

**Summenformel:** C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 1:1) = 0.66

**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 5:1) = 0.42

**Schmelzpunkt:** 107-108 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.84 (dd, 1H, H-5); 7.56 (ddd, 1H, H-7);  
7.33 (dd, 1H, H-8); 7.32 (ddd, 1H, H-6);  
6.54 (s, 1H, H-3); 5.63 (d, 1H, H-4'a);  
5.54 (d, 1H, 4-H'b); 2.07 (s, 3H, H-1'') ppm.

**Kopplungskonstanten:** <sup>3</sup>J (H-5/H-6) = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J (H-6/H-7) = 8.2 Hz,  
<sup>3</sup>J (H-7/H-8) = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J (H-5/H-7) = 1.4 Hz,  
<sup>4</sup>J (H-6/H-8) = 1.3 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 160.2 (quart., C-2); 153.6 (quart., C-8a);  
137.2 (quart., C-4); 132.2 (tert., C-7);  
126.6 (tert., C-5); 126.0 (sek., C-4');  
125.7 (quart., C-3'); 124.4 (tert., C-6);  
118.5 (tert., C-3); 118.4 (quart., C-4a);  
117.0 (tert., C-8); 103.1 (quart., C-2');  
81.7 (quart., C-1'); 22.9 (prim., C-1'') ppm.

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 210 ( $M^{+\bullet}$ , 100), 182 ( $M^{+\bullet}-28$ , 78), 152 (22), 139 (18), 76 (18).

**UV/VIS** (MeCN):  $\lambda_{\max} = 307$  nm;  $\log \varepsilon = 4.06$ ;  
 $\lambda_{\max} = 284$  nm;  $\log \varepsilon = 4.22$ ;  
 $\lambda_{\max} = 278$  nm;  $\log \varepsilon = 4.23$ .

### 2.1.12 Darstellung von 1-Naphthyl-4-methylbenzensulfonat (**38**)

Bei Raumtemperatur werden 2.16 g (15 mmol, 144.17 g/mol) 1-Naphthol (**40**) und 3.05 g (0.16 mol, 190.65 g/mol) Toluol-4-sulfonylchlorid (**17**) in 10 ml Pyridin für 2 Stunden gerührt. Anschließend werden 10 ml Wasser und 20 ml 10 %ige HCl hinzu gegeben und 2 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{NaHCO}_3$ - und  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Dichlormethan rein erhalten.

**Ausbeute:** 3.68 g (82 % d. Th.)

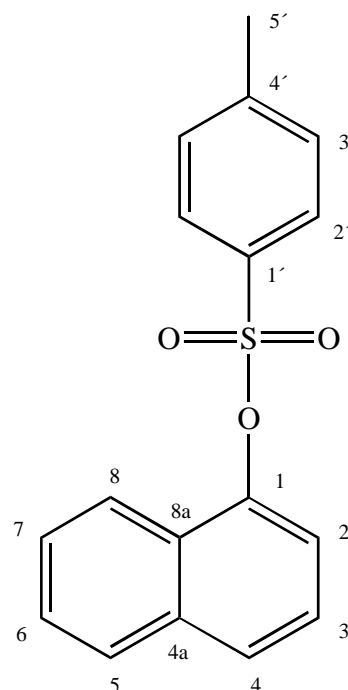
**Hellbraunes Pulver.**

**Molekulargewicht:** 298.36 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$

**$R_f$**  (PE:EE = 1:1) = 0.59

**Schmelzpunkt:** 92-93 °C



---

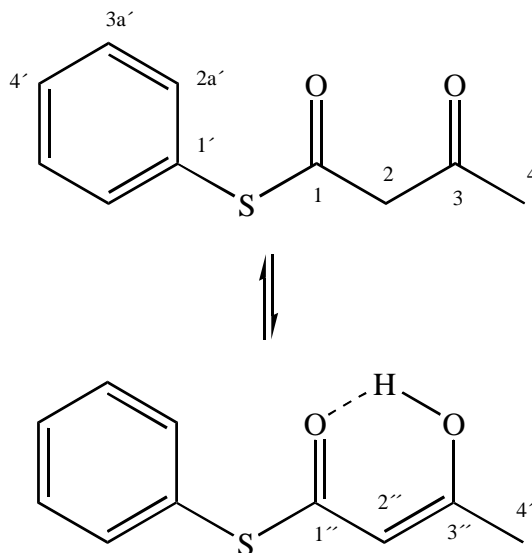
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):	7.90 (d, 1H, H-5); 7.81 (d, 1H, H-8); 7.78 & 7.28 (AA'XX', 4H, H-2' & H-3'); 7.74 (d, 1H, H-4); 7.47 (dd, 1H, H-7); 7.42 (dd, 1H, H-6); 7.36 (dd, 1H, H-3); 7.20 (d, 1H, H-2); 2.42 (s, 3H, H-5') ppm.
<b>Kopplungskonstanten:</b>	$^3J$ (H-5/H-6) = 8.5 Hz; $^3J$ (H-7/H-8) = 8.2 Hz; $^3J$ (H-2'/H-3') = 8.2 Hz; $^3J$ (H-3/H-4) = 8.2 Hz; $^3J$ (H-2/H-3) = 7.5 Hz; $^3J$ (H-6/H-7) = 6.8 Hz.
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ =	145.8 (quart., C-1); 145.4 (quart., C-4'); 134.7 (quart., C-4a); 132.8 (quart., C-1'); 129.8 ((tert., C-3'a & C-3'b); 128.5 (tert., C-2'a & C-2'b); 127.7 (tert., C-5); 127.3 (quart., C-8a); 127.1 (tert., C-7); 126.7 & 126.6 (tert., C-6 & C-3); 125.1 (tert., C-8); 121.8 (tert., C-4); 118.4 (tert., C-2); 21.7 (prim., C-5') ppm.
<b>MS</b> (70 eV): m/z (%) =	298 ( $\text{M}^+$ , 65), 233 (2), 205 (2), 191 (4), 155 (21), 143 (97), 115 (100), 91 (39), 65 (16).

## 2.2 Darstellung der Photoedukte 4a/b, 5, 6 und des Chromons 34

### 2.2.1 Darstellung von *S*-Phenyl-3-oxo-butanthioat (**32**)

(*Thiophenylacetoacetat*)

In 18.5 ml (20 g, 0.182 mol, 110.18 g/mol) Thiophenol (**29a**) werden 26.3 ml (28.4 g, 0.2 mol, 142.16 g/mol) 2,2,6-Trimethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-on (**33b**) zum Sieden erhitzt. Entstandenes Aceton wird destillativ entfernt und das Reaktionsgemisch für 15 Minuten bis zu 140 °C erhitzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/DE 2:1 als Eluens gereinigt.



**Ausbeute:** 10.9 g (31 % d. Th.; Lit.<sup>67</sup>): 72 %)

**Braunes Öl.**

**Molekulargewicht:** 194.25 g/mol

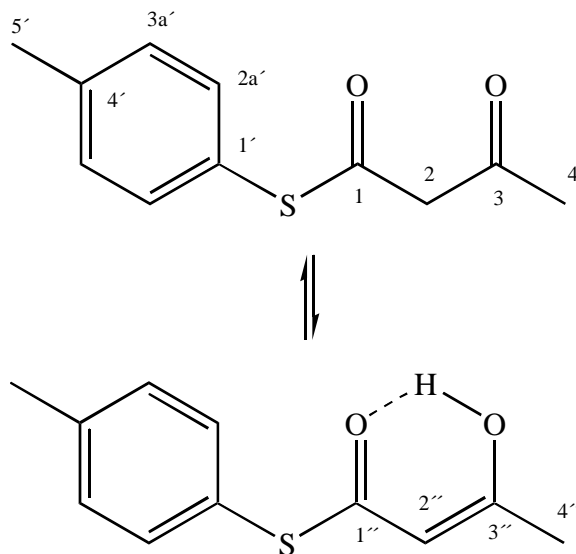
**Summenformel:** C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S

**R<sub>f</sub>** (PE:DE = 2:1) = 0.61

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.56 (s, 1H, OH);  
 7.49 – 7.42 (m, 5H, H-2a'/2b', H-3a'/3b', H-4');  
 5.49 (s, 1H, H-2''); 3.76 (s, 2H, H-2);  
 2.06 (s, 3H, H-4); 1.96 (s, 3H, H-4'') ppm.

2.2.2 Darstellung von *S*-(4-Methylphenyl)-3-oxo-butanthioat (**35**)

Mit 10.0 g (80.5 mmol, 124.21 g/mol) 4-Methylthiophenol (**36**) werden 11.0 ml (11.83 g, 83.3 mmol, 142.16 g/mol) 2,2,6-Trimethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-on (**33b**) zum Sieden erhitzt. Entstandenes Aceton wird destillativ entfernt und das Reaktionsgemisch für 15 Minuten bis zu 140 °C erhitzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/DE 2:1 als Eluens gereinigt.



**Ausbeute:** 3.60 g (45 % d. Th.)

**Verhältnis Keto-Enol:** 1.9 : 1

**Braunes Öl.**

**Molekulargewicht:** 208.29 g/mol

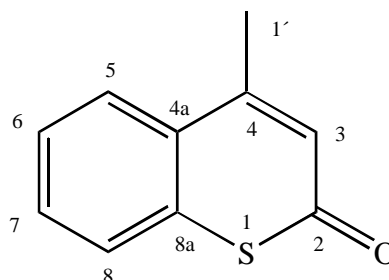
**Summenformel:** C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S

**R<sub>f</sub>** (PE:DE = 2:1) = 0.59

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.62 (s, 1H, OH);  
 7.33-7.14 (m, 8H, H-2a'/2b', H-3a'/3b');  
 5.46 (s, 1H, H-2''); 3.71 (s, 2H, H-2);  
 2.35 (s, 6H, H-5'); 2.13 (s, 3H, H-4);  
 1.92 (s, 3H, H-4'') ppm.

2.2.3 Darstellung von 4-Methyl-2*H*-benzothiopyran-2-on (**4a**)*(4-Methylthiocumarin)*

Unter Rühren mittels KPG-Rührer werden 10.9 g (0.056 mol, 194.25 g/mol) Thiophenylacetoacetat (**32**) mit 25 g (0.187 mol, 133.34 g/mol) Aluminiumtrichlorid für 4 Stunden auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Eis und wenig konzentrierte Salzsäure



zugefügt. Die organische Phase wird von der wässrigen abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE:DE = 2:1 als Eluens gereinigt.

**Ausbeute:** 3.46 g (35 % d. Th.; Lit.<sup>67</sup>): 48 %)

**Weißer Feststoff.**

**Molekulargewicht:** 176.24 g/mol

**Summenformel:** C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>OS

**R<sub>f</sub>** (PE:DE = 2:1) = 0.31

**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 1:2) = 0.57

**Schmelzpunkt:** 121-123 °C (Lit.<sup>66</sup>) 121-122 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.87 (d, 1H, 5-H); 7.48 (m, 1H, 7-H);  
7.47 (m, 1H, 8-H); 7.42 (m, 1H, 6-H);  
6.55 (s, 1H, 3-H); 2.55 (s, 3H, H-1')

**Kopplungskonstanten:** <sup>3</sup>J (H-5/H-6) = 8.1 Hz.



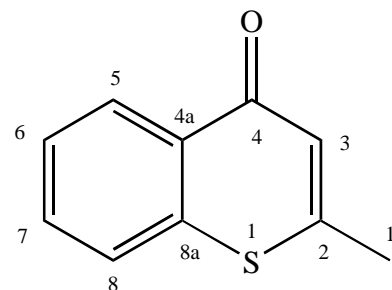
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$  184.8 (quart., C-2); 151.1 (quart., C-4);  
 137.2 (quart., C-8a); 129.7 (tert., C-7);  
 127.5 (tert., C-5); 126.5 (quart., C-4a);  
 126.5 (tert., C-6); 126.3 (tert., C-8);  
 124.7 (tert., C-3); 22.2 (prim., C-1') ppm.

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 176 ( $\text{M}^+$ , 54), 147 ( $\text{M}^+ - 29$ , 100)

**UV/VIS** (MeCN):  $\lambda_{\text{max}} = 422$  nm;  $\log \varepsilon = 1.81$ ;  
 $\lambda_{\text{max}} = 339$  nm;  $\log \varepsilon = 3.69$ ;  
 $\lambda_{\text{max}} = 297$  nm;  $\log \varepsilon = 4.05$ ;  
 $\lambda_{\text{max}} = 287$  nm;  $\log \varepsilon = 4.07$ .

#### 2.2.4 Darstellung von 2-Methyl-2H-benzothiopyran-4-on (34) (2-Methylthiochromon)

Es zeigte sich, dass bei der Darstellung von 4-Methyl-2H-benzothiopyran-2-on (**4a**) eine Erhöhung der Reaktions-temperatur auf 140 °C zur Bildung von 2-Methyl-2H-benzothiopyran-4-on (**34**) als Nebenprodukt führt. Die Reaktion und Aufarbeitung verlief entsprechend der des Hauptprodukts.



**Ausbeute:** 395 mg (30 % d. Th.)

**Weißer Kristalle.**

**Molekulargewicht:** 176.24 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OS}$

**$R_f$**  (PE:DE = 2:1) = 0.26

**Schmelzpunkt:** 117 - 118 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.50 (d, 1H, H-5); 7.58 – 7.46 (m, 3H, H-6, H-7 & H-8); 6.85 (s, 1H, H-3); 2.46 (s, 3H, H-1') ppm.

**Kopplungskonstanten:** <sup>3</sup>J (H-5/H-6) = 8.2 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 180.6 (quart., C-4); 150.5 (quart., C-2); 137.7 (quart., C-8a); 131.4 (tert., C-8); 130.7 (quart., C-4a); 128.6 (tert., C-5); 127.5 (tert., C-7); 126.0 (tert., C-6); 124.9 (tert., C-3); 23.3 (prim., C-1') ppm.

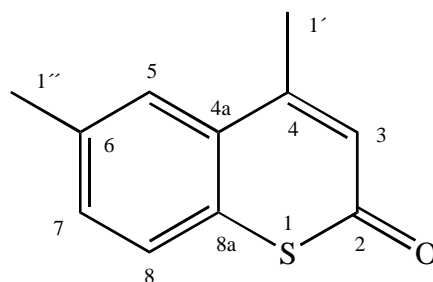
**GC/MS<sup>66d</sup>** (70 eV): *m/z* (%) = 176 (M<sup>+</sup>, 100), 147 (M<sup>+</sup>-29, 76), 136 (M<sup>+</sup>-40, 54), 108 (M<sup>+</sup>-68, 38).

**UV/VIS** (MeCN): λ<sub>max</sub> = 332 nm; log ε = 4.13;  
λ<sub>max</sub> = 284 nm; log ε = 3.88.

### 2.2.5 Darstellung von 4,6-Dimethyl-2*H*-benzothiopyran-2-on (5)

(4,6-Dimethylthiocumarin)

Unter Rühren mittels KPG-Rührer werden 8.63 g (41.43 mmol, 208.29 g/mol) 4-Methylthiophenylacetoacetat (**35**) und 22.11 g (165.82 mmol, 133.34 g/mol) Aluminium-trichlorid für 4 Stunden auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Eis und wenig



konzentrierte Salzsäure zugefügt. Die organische Phase wird von der wässrigen abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 80 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden je einmal mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum

---

entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE:EE = 1:2 als Eluens gereinigt.

**Ausbeute:** 2.53 g (32 % d. Th.)

**Weißer Feststoff.**

**Molekulargewicht:** 190.26 g/mol

**Summenformel:** C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>OS

**Schmelzpunkt:** 107 - 108 °C

**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 1:2) = 0.47

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.26 (s, 1H, H-5); 7.38 (d, 1H, H-7);  
7.34 (d, 1H, H-8); 6.78 (s, 1H, H-3);  
2.42 (s, 1H, H-1''); 2.40 (s, 3H, H-1') ppm.

**Kopplungskonstanten:** <sup>3</sup>J (H-7/H-8) = 7.8 Hz.

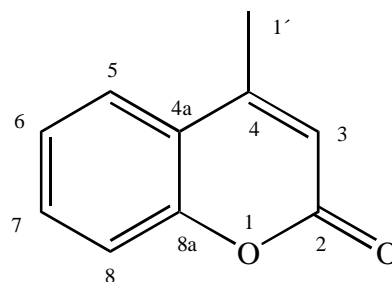
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 180.5 (quart., C-2); 151.2 (quart., C-4);  
137.7 (quart., C-6); 134.6 (quart., C-8a);  
132.7 (tert., C-8); 130.4 (quart., C-4a);  
128.2 (tert., C-5); 125.8 (tert., C-7);  
124.7 (tert., C-3); 23.2 (prim., C-1');  
22.2 (prim., C-1'') ppm.

**MS** (70 eV): *m/z* (%) = 190 (M<sup>+</sup>, 100), 161 (M<sup>+</sup>-29, 40), 150 (34), 121 (29),  
39 (52).

**UV/VIS** (MeCN): λ<sub>max</sub> = 337 nm; log ε = 4.10;  
λ<sub>max</sub> = 285 nm; log ε = 3.69.

2.2.6 Darstellung von 4-Methyl-2H-benzopyran-2-on (4b)*(4-Methylcumarin)*

Es werden 10.0 g (106 mmol, 94.11 g/mol) Phenol (**29b**) und 13.5 ml (13.9 g, 107 mmol, 130.14 g/mol) Ethylacetoacetat (**30**) gelöst in 80 ml Nitrobenzol vorgelegt. Der Reaktionsansatz wird auf 100 °C vorgeheizt. Unter Rühren werden 30 g (225 mmol, 133.34 g/mol) Aluminiumtrichlorid gelöst in 220 ml Nitrobenzol innerhalb von 30-45 Minuten hinzugegeben. Die Mischung wird 3 Stunden auf 130 °C erhitzt. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 200 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Die organische Phase wird von der wässrigen abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE: = 1:2 als Eluens gereinigt.



**Ausbeute:** 6.80 g (40 % d. Th., Lit.<sup>62</sup>): 85 %)

**Weißer Feststoff.**

**Molekulargewicht:** 160.17 g/mol

**Summenformel:** C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>

**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 1:2) = 0.54

**Schmelzpunkt:** 82 - 83 °C (Lit.<sup>62</sup>): 83-84 °C)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.61 (d, 1H, H-5); 7.53 (dd, 1H, H-7);  
7.31 (dd, 1H, H-6); 7.30 (d, 1H, H-8);  
6.28 (s, 1H, H-3); 2.44 (s, 3H, H-1') ppm.

**Kopplungskonstanten:**  $^3J(\text{H-5/H-6}) = 7.9 \text{ Hz}$ ;  $^3J(\text{H-7/H-8}) = 7.9 \text{ Hz}$ ;  
 $^3J(\text{H-6/H-7}) = 7.5 \text{ Hz}$ .

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 160.7$  (quart., C-2); 153.5 (quart., C-8a);  
 152.4 (quart., C-4); 131.8 (tert., C-7);  
 124.6 (tert., C-5); 124.2 (tert., C-6);  
 120.0 (quart., C-4a); 117.0 (tert. C-8);  
 115.1 (tert., C-3); 18.6 (prim., C-1') ppm.

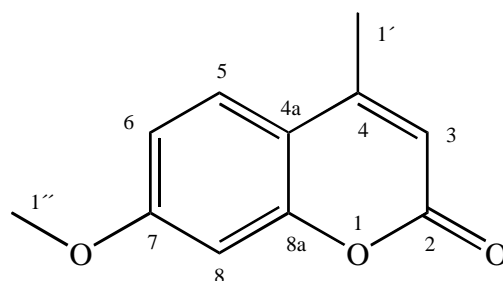
**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 160 ( $\text{M}^+$ , 79), 131 ( $\text{M}^+ - 29$ , 100), 103 (18), 77 (34).

**UV/VIS** (MeCN):  $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ ;  $\log \varepsilon = 3.92$ ;  
 $\lambda_{\text{max}} = 269 \text{ nm}$ ;  $\log \varepsilon = 4.18$ .

### 2.2.7 Darstellung von 7-Methoxy-4-methyl-2H-benzopyran-2-on (**6**)

(7-Methoxy-4-methylcumarin)

Es werden 1.5 ml (1.73 g, 14 mmol, 124.14 g/mol) 3-Methoxyphenol (**31**), 1.77 ml (1.82 g, 14 mmol, 130.14 g/mol) Ethylacetoacetat (**30**) und 7.47 g (56 mmol, 133.34 g/mol)  $\text{AlCl}_3$  werden für eine Stunde bei 140 °C erhitzt.



Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit 40 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Es wird dreimal mit 60 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden je einmal mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen. Die Lösung wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE:EE = 1:2 als Eluens gereinigt.

**Ausbeute:** 541 mg (20 % d. Th)

**Weißer Kristalle.**

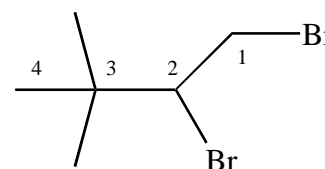
---

<b>Molekulargewicht:</b>	190.20 g/mol
<b>Summenformel:</b>	$C_{11}H_{10}O_3$
<b>R<sub>f</sub> (PE:EE = 1:2) =</b>	0.54
<b>Schmelzpunkt:</b>	162-163 °C
<b><sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =</b>	7.50 (d, 1H, H-5); 6.87 (dd, 1H, H-6); 6.82 (d, 1H, H-8); 6.14 (s, 1H, H-3); 3.87 (s, 3H, H-1''); 2.40 (s, 3H, H-1') ppm.
<b>Kopplungskonstanten:</b>	<sup>3</sup> J (H-5/H-6) = 8.8 Hz; <sup>4</sup> J (H-6/H-8) = 1.5 Hz; <sup>4</sup> J (H-3/H-4') = 1.0 Hz.
<b><sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =</b>	163.1 (quart., C-2); 161.9 (quart., C-7); 155.7 (quart., C-8a); 153.2 (quart., C-4); 126.0 (tert., C-5); 114.0 (quart., C-4a); 112.8 (tert., C-6); 112.3 (tert. C-3); 101.2 (tert., C-8); 56.2 (prim., C-1''); 19.1 (prim., C-1') ppm.
<b>MS (70 eV): m/z (%) =</b>	190 (M <sup>+</sup> , 100), 162 (M <sup>+</sup> -28, 92), 147 (M <sup>+</sup> -43, 88), 91 (90), 65 (63).
<b>UV/VIS (MeCN):</b>	$\lambda_{\max} = 316 \text{ nm}; \log \varepsilon = 4.35;$ $\lambda_{\max} = 289 \text{ nm}; \log \varepsilon = 4.25.$

## 2.3 Darstellung der Alkine 8a, 20, 21 und des Borats 23

### 2.3.1 Darstellung von 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (19)

Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 37.67 ml (24.6 g, 150 mmol,  $M = 84.16\text{ g/mol}$ ) 3,3-Dimethylbuten (18) in 60 ml abs. Diethylether werden innerhalb von 2 Stunden 15.34 ml (48 g, 300 mmol) Brom getropft, so dass die Temperatur nicht über



$-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  steigt. Anschließend wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 80 ml Wasser hinzu gegeben und 2 Minuten gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{NaHCO}_3$ - und  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

**Ausbeute:** 68.1 g (95 % d. Th., Lit.<sup>33</sup>):90%)

**Farblose Flüssigkeit.**

**Molekulargewicht:** 243.98 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$

**Dichte:** 1.58 g/ml

**Siedepunkt:**  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  (<sup>20</sup> hPa)

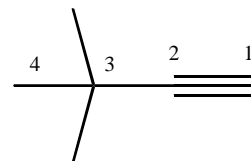
**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 4.06$  (dd, 1H, H-1a);  $3.98$  (dd, 1H, H-1b);  $3.57$  (dd, 1H, H-2);  $1.12$  (s, 9H, H-4) ppm.

**Kopplungskonstanten:**  $^3J$  (H-1b/H-2) = 11.4 Hz;  $^3J$  (H-1a/H-2) = 9.8 Hz;  
 $^2J$  (H-1a/H-1b) = 2.8 Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 69.48$  (tert., C-2);  $37.44$  (prim., C-4);  $36.27$  (sek., C-1);  $27.99$  (quart., C-3) ppm.

### 2.3.2 Darstellung von 3,3-Dimethyl-but-1-in (**8a**)

Zu einer Suspension von 34.7 g (309 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in 56 ml abs. DMSO werden 30.7 g (126 mmol, 243.98 g/mol) 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (**19**) getropft und das Produkt in eine auf -5 °C gekühlte Vorlage destilliert. Anschließend wird die Reaktionsmischung langsam auf maximal 110 °C erhitzt und das restliche Produkt abdestilliert.



**Ausbeute:** 8.00 g (77 % d. Th.)

**Farblose Flüssigkeit.**

**Molekulargewicht:** 82.71 g/mol

**Summenformel:** C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>

**Dichte:** 0.674 g/ml

**Siedepunkt:** 38° C<sup>48b</sup>

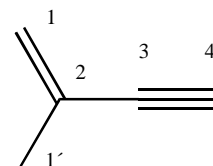
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.06 (s, 1H, H-1); 1.24 (s, 9H, H-4) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 93.55 (quart., C-2); 66.77 (tert., C-1);  
31.27 (prim., C-4); 27.61 (quart., C-3) ppm.



### 2.3.3 Darstellung von 2-Methyl-but-1-en-3-in (20)

Zu 23.5 ml (20.2 g, 0.23 mol,  $M = 84.12 \text{ g/mol}$ ) 2-Methyl-but-3-in-2-ol (24) wird bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung von 1.2 ml (1 g, 0.01 mol) konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 46.3 ml (50 g, 0.49 mol) Essigsäureanhydrid getropft. Im Anschluss wird das Produkt durch fraktionierte Destillation rein erhalten.



**Ausbeute:** 11.4 g (72 % d. Th.)

**Farblose Flüssigkeit.**

**Molekulargewicht:** 66.10 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_5\text{H}_6$

**Dichte:** 0.695 g/ml

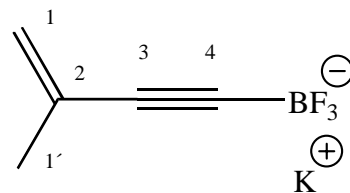
**Siedepunkt:** 32-33  $^\circ\text{C}$

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$  5.39 (s, 1H, H-1a); 5.30 (s, 1H, H-1b);  
2.87 (s, 1H, H-4); 1.91 (s, 3H, H-1') ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$  125.9 (quart., C-2); 123.4 (sek., C-1);  
84.9 (quart., C-3); 76.1 (tert., C-4);  
23.2 (prim., C-1') ppm.

### 2.3.3.1 Darstellung von Kalium-(2-methylbut-1-en-3-ynyl)-trifluorborat (**23**)

Eine Lösung von 1.95 ml (1.36 g, 20 mmol, 66.10 g/mol) 2-Methylbut-1-en-3-in (**20**) in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran wird unter Argon auf -78 °C gekühlt. Dazu wird tropfenweise 12.5 ml *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 20 mmol) gegeben und



die Lösung für eine Stunde bei -78 °C gerührt. Es werden 3.45 ml Trimethylborat (3.21 g, 30 mmol) hinzu gegeben und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur, dann für eine Stunde bei -20 °C gerührt. Eine gesättigte wässrige KHF<sub>2</sub>-Lösung (4.7 g, 60 mmol) wird hinzugefügt. Nach einstündigem Rühren bei -20 °C erwärmt man auf Raumtemperatur und es wird noch eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene weiße Feststoff 2 Stunden im Hochvakuum getrocknet, um das restliche Wasser zu entfernen. Der Feststoff wird mit Aceton und anschließend mit heißem Aceton extrahiert und filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt um 345 mg des Produkts zu erhalten. Umkristallisiert wird aus Diethylether.

**Ausbeute:** 349 mg (10 % d. Th.; Lit.<sup>52</sup>): 87 %)

**Weißer Feststoff.**

**Molekulargewicht:** 172.01 g/mol

**Summenformel:** C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BF<sub>3</sub>K

**Schmelzpunkt:** 250 °C (Lit.<sup>52</sup>): 256 °C)

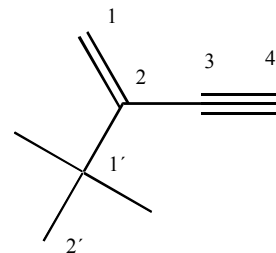
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.01 (s, 1H, H-1a); 4.98 (s, 1H, H-1b);  
1.78 (s, 3H, H-1') ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 130.2 (quart., C-2); 118.3 (sek., C-1);  
97.4 (quart., C-3); -- (tert., C-4)\*);  
24.4 (prim., C-1') ppm.

\*) Weder über <sup>13</sup>C-Pendant, noch über HMBC detektiert.

2.3.4 Darstellung von 2-(1,1-Dimethyl)-ethyl-but-1-en-3-in (21)

Zu 20 g (158.5 mmol, 126.20 g/mol) 3,4,4-Trimethylpent-1-in-3-ol (25) wird bei 50 °C eine Lösung von 0.76 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 34.4 g (337.5 mmol, 31.8 ml,  $\delta = 1.08$  g/ml) Essigsäureanhydrid getropft. Im Anschluss wird das Produkt durch fraktionierte Destillation rein erhalten.



**Ausbeute:** 14.23 g (83 % d. Th.)

**Farblose Flüssigkeit.**

**Molekulargewicht:** 108.18 g/mol

**Summenformel:** C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>

**Dichte:** 0.77 g/ml

**Siedepunkt:** 98 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta =$  5.40 (s, 1H, H-1a); 5.33 (s, 1H, H-1b);  
2.91 (s, 1H, H-4); 1.15 (s, 9H, H-2')

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta =$  140.8 (quart., C-2); 119.4 (sek., C-1);  
83.6 (prim., C-4); 77.6 (quart., C-3);  
35.7 (quart., C-1'); 28.8 (prim., C-2')

### 3. Photochemische Reaktionen

#### 3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

##### 3.1.1 AAV 1 (Bestrahlungen in Gegenwart von Alken)

In einem Bestrahlungsgefäß aus Quarzglas werden die Photoedukte in abs. Benzol gelöst, so dass sich eine Konzentration von 0.1 mol/l ergibt. Die Probe wird für 10 Minuten im Argonstrom entgast. Es wird ein 100-facher molarer Überschuss an Alken zugegeben und noch für weitere 2 Minuten entgast. Die Probe wird in einem Rayonet-Bestrahlungsreaktor bei der angegebenen mittleren Wellenlänge zur photochemischen Reaktion gebracht. Der Reaktionsverlauf wird gaschromatographisch verfolgt bis kein weiterer Umsatz mehr beobachtet wird. Die Bestrahlungsdauer hängt von den jeweiligen Reaktionsedukten ab. Nach der Bestrahlung wird das Lösungsmittel sowie überschüssiges Alken im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung erfolgt wie angegeben. Die Produktverteilung ergibt sich aus der Integration geeigneter Protonen, wenn möglich Methyl-Signale, aus dem Roh-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

##### 3.1.2 AAV 2 (Dimerisierungen)

Die Photoedukte werden in einem Bestrahlungsgefäß aus Quarzglas in abs. Benzol gelöst, so dass sich eine Konzentration von 0.5 mol/l ergibt. Die Probe wird für 10 Minuten im Argonstrom entgast. Die Probe wird in einem Rayonet-Bestrahlungsreaktor bei der angegebenen mittleren Wellenlänge zur photochemischen Reaktion gebracht. Der Reaktionsverlauf wird zunächst abgeschätzt und dann NMR-spektroskopisch analysiert. Gegebenfalls wird die Bestrahlung fortgesetzt. Nach der Bestrahlung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung erfolgt wie angegeben.

### 3.2 Bestrahlungsreaktionen in Gegenwart der Alken **2**, **20** bzw. **21**

#### 3.2.1 Bestrahlung von 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2H-1-benzothiopyran-2-on (**1a**) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-but-2-en (**2**)

##### 3.2.1.1 (2 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-1,1,2,2-Tetramethyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1,2,2a,3-tetrahydro-8H-pentaleno-[6,1,2-*cde*]-1-benzothiopyran-3-on (**48a**)

**AAV 1**

**Wellenlänge:**

350 nm

**Ansatz:**

100 mg

**Bestrahlungsdauer:**

t = 8 h

**Ausbeute:**

127 mg (94 % d. Th.)

**Braunes Öl.**

**48a zu 45a:**

3.3 : 1.

**Molekulargewicht:**

326.50 g/mol

**Summenformel:**

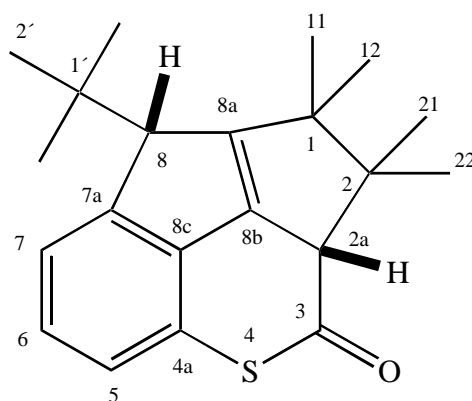
C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>OS

**R<sub>f</sub>** (PE:Bn = 1:2) =

0.57

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  =

7.30 (d, 1H, H-7); 7.08 (dd, 1H, H-6);  
6.96 (d, 1H, H-5); 3.57 (d, 1H, H-2 $\alpha$ );  
3.49 (d, 1H, H-8 $\alpha$ ); 1.27 (s, 3H, H-11);  
1.21 (s, 3H, H-21); 1.16 (s, 3H, H-12);  
1.12 (s, 9H, H-2'); 0.97 (s, 3H, H-22) ppm.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.11 (d, 1H, H-7); 6.85 (dd, 1H, H-6);  
6.75 (d, 1H, H-5); 3.20 (d, 2H, H-2α & H-8α);  
1.12 (s, 3H, H-11); 1.08 (s, 3H, H-12);  
0.95 (s, 9H, H-2'); 0.93 (s, 3H, H-21);  
0.64 (s, 3H, H-22) ppm.

**Kopplungskonstanten:** <sup>3</sup>J (H-6/H-7) = 7.8 Hz; <sup>3</sup>J (H-5/H-6) = 7.6 Hz;  
<sup>5</sup>J (H-2α/H-8α) = 4.4 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 196.5 (quart., C-3); 155.7 (quart., C-8a);  
148.6 (quart., C-7a); 145.1 (quart., C-8b);  
135.0 (quart., C-4a); 126.2 (tert., C-6);  
124.6 (tert., C-7); 124.5 (quart., C-8c);  
121.8 (tert., C-5); 63.7 (tert., C-8);  
59.3 (tert., C-2a); 56.5 (quart., C-2);  
53.1 (quart., C-1); 34.1 (quart., C-1');  
30.1 (prim., 3C, C-2'); 24.0 (prim., C-22);  
23.2 (prim., C-21); 21.9 (prim., C-11);  
19.9 (prim., C-12) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 195.4 (quart., C-3); 155.7 (quart., C-8a);  
147.9 (quart., C-7a); 145.3 (quart., C-8b);  
134.4 (quart., C-4a); 126.5 (tert., C-6);  
124.5 (tert., C-5); 124.5 (quart., C-8c);  
122.0 (tert., C-7); 64.2 (tert., C-8);  
59.5 (tert., C-2a); 56.4 (quart., C-2);  
52.9 (quart., C-1); 32.6 (quart., C-1');  
29.9 (prim., 3C, C-2'); 23.7 (prim., C-22);  
23.1 (prim., C-21); 21.6 (prim., C-11);  
19.8 (prim., C-12) ppm.

3.2.1.1.1 Isomerisierung von **48a** zu (2 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-1,1,2,2-Tetramethyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1,2,2a,3-tetrahydro-8*H*-pentaleno-[6,1,2-*cde*]-1-benzothiopyran-3-on (**49a**)

Unter Rühren in Chloroform von 186 mg des Rohprodukts für 48 h isomerisiert **48a** vollständig zu **49a**.

**Ausbeute:** 118 mg  
(81 % d. Th.)

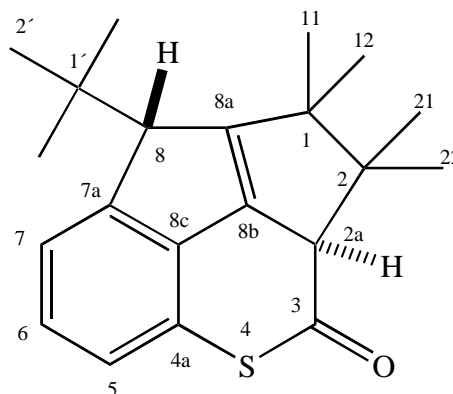
**Molekulargewicht:** 326.50 g/mol

**Summenformel:** C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>OS

**R<sub>f</sub>** (PE:Bn = 1:2) = 0.57

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.25 (d, 1H, H-7); 7.01 (dd, 1H, H-6);  
6.90 (d, 1H, H-5); 3.98 (d, 1H, H-2a $\beta$ );  
3.37 (d, 1H, H-8 $\alpha$ ); 1.30 (s, 3H, H-11);  
1.29 (s, 3H, H-21); 1.14 (s, 9H, H-2');  
1.03 (s, 3H, H-22); 0.82 (s, 3H, H-12) ppm.

**Kopplungskonstanten:**  $^3J$  (H-6/H-7) = 7.8 Hz;  $^3J$  (H-5/H-6) = 7.6 Hz;  
 $^5J$  (H-2a/H-8) = 3.2 Hz.

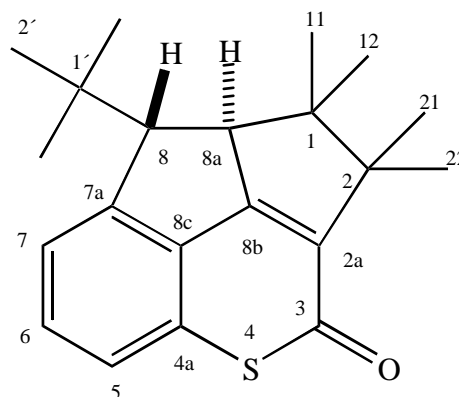


$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 197.4 (quart., C-3); 160.1 (quart., C-8a);  
 148.1 (quart., C-7a); 146.4 (quart., C-8b);  
 134.0 (quart., C-4a); 125.8 (tert., C-6);  
 124.9 (tert., C-5); 124.7 (quart., C-8c);  
 122.8 (tert., C-7); 64.0 (tert., C-8);  
 59.5 (tert., C-2a); 56.1 (quart., C-2);  
 53.1 (quart., C-1); 34.9 (quart., C-1');  
 29.7 (prim., 3C, C-2'); 23.1 (prim., C-22);  
 22.5 (prim., C-11); 20.5 (prim., C-21);  
 20.3 (prim., C-12) ppm.

3.2.1.1.2 Isomerisierung von **48a** bzw. **49a** zu (8 $\alpha$ ,8a $\beta$ )-1,1,2,2-Tetramethyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1,2,8,8a-tetrahydro-3*H*-pentaleno[6,1,2-*cde*]-1-benzothiopyran-3-on (**50a**)

Durch Mitteldruck-Säulenchromatographie über Kieselgel mit PE:Bn 1:2 als Eluens von 261 mg des Rohprodukts erhält man das Produkt **50a**.

**Ausbeute:** 52 mg  
(20 % d. Th.)



**Orange Kristalle.**

**Molekulargewicht:** 344.53 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}$

$R_f$  (PE:Bn = 1:1) = 0.22 (aus dem Bestrahlungsrohprodukt mittels präp. DC)

$R_f$  (PE:Bn = 1:2) = 0.56

**Schmelzpunkt:** 136-145 °C



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.37 (dd, 1H, H-7); 7.35 (d, 1H, H-6);  
7.27 (d, 1H, H-5); 3.40 (d, 1H, H-8aβ);  
3.27 (d, 1H, H-8α); 1.36 (s, 3H, H-21);  
1.21 (s, 3H, H-22); 1.15 (s, 3H, H-11);  
1.12 (s, 9H, H-2'); 0.69 (s, 3H, H-12) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.01 (dd, 1H, H-7); 6.90 (d, 1H, H-6);  
6.87 (d, 1H, H-5); 3.16 (d, 1H, H-8aβ);  
3.01 (d, 1H, H-8α); 1.24 (s, 3H, H-21);  
1.21 (s, 3H, H-22); 0.87 (s, 3H, H-2');  
0.84 (s, 9H, H-21); 0.36 (s, 3H, H-22) ppm.

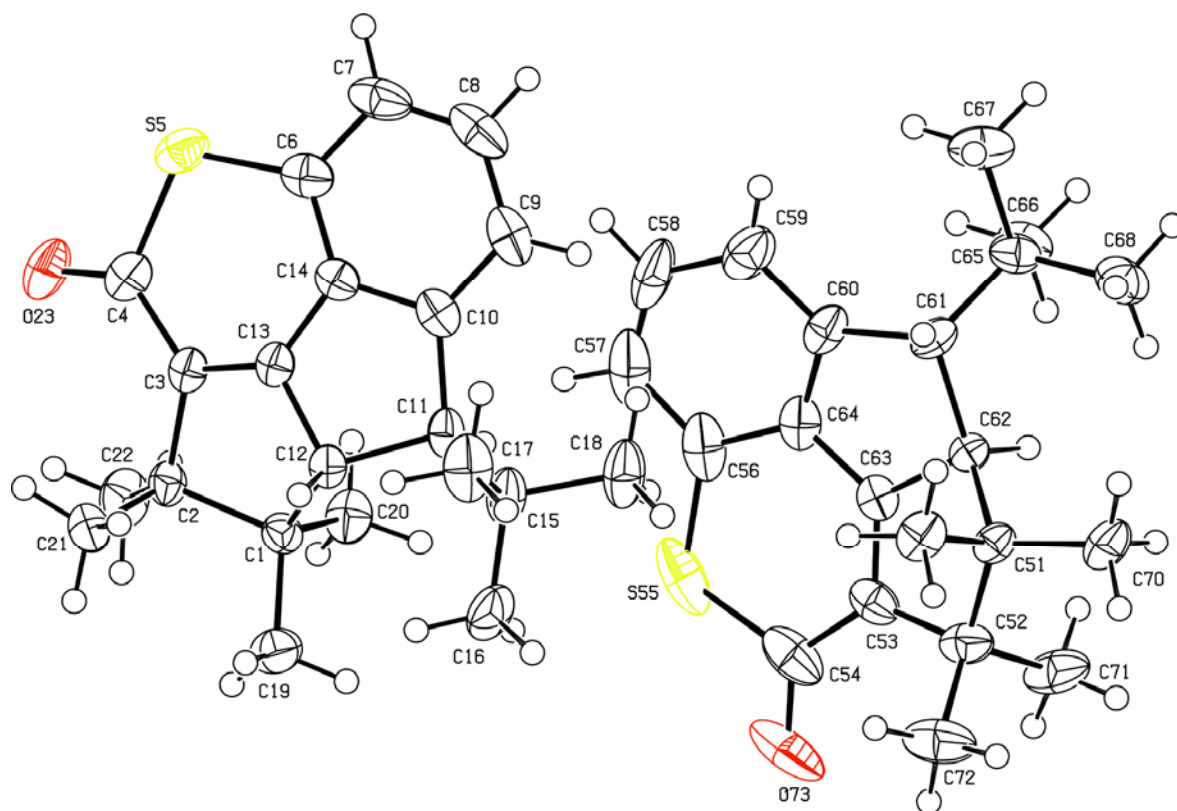
**Kopplungskonstanten:** <sup>3</sup>J (H-6/H-7) = 7.7 Hz; <sup>3</sup>J (H-5/H-6) = 7.1 Hz;  
<sup>5</sup>J (H-8α/H-8aβ) = 4.2 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 183.7 (quart., C-3); 171.8 (quart., C-8b);  
152.0 (quart., C-7a); 139.6 (quart., C-4a);  
131.0 (tert., C-6); 130.8 (quart., C-2a);  
129.9 (quart., C-8c); 124.3 (tert., C-7);  
123.3 (tert., C-5); 57.3 (tert., C-8);  
56.8 (tert., C-8a); 55.9 (quart., C-1);  
53.8 (quart., C-1); 33.7 (quart., C-1');  
29.0 (prim., 3C, C-2'); 22.4 (prim., C-22);  
21.9 (prim., C-11); 20.4 (prim., C-21);  
20.1 (prim., C-12) ppm.

---

<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta$ =	182.5 (quart., C-3); 170.9 (quart., C-8b); 151.8 (quart., C-7a); 140.1 (quart., C-4a); 130.8 (tert., C-6); 130.3 (quart., C-2a); 130.2 (quart., C-8c); 124.1 (tert., C-7); 123.1 (tert., C-5); 57.4 (tert., C-8); 56.9 (tert., C-8a); 56.1 (quart., C-1); 53.6 (quart., C-1); 33.5 (quart., C-1'); 28.9 (prim., 3C, C-2'); 22.3 (prim., C-22); 21.9 (prim., C-11); 20.7 (prim., C-21); 19.9 (prim., C-12) ppm.
<b>GC/MS</b> (70 eV): m/z (%) =	326 ( $\text{M}^{+\bullet}$ , 93), 311 ( $\text{M}^{+\bullet}-15$ , 8), 283 ( $[\text{M}^{+\bullet}-15]-28$ , 100), 269 ( $\{[\text{M}^{+\bullet}-15]-28\}-15$ ), 58), 255 (35), 227 (69), 57 (40).
<b>MS</b> (70 eV): m/z (%) =	326 ( $\text{M}^{+\bullet}$ , 100), 311 ( $\text{M}^{+\bullet}-15$ , 2), 283 ( $[\text{M}^{+\bullet}-15]-28$ , 83), 269 ( $\{[\text{M}^{+\bullet}-15]-28\}-15$ ), 52), 255 (20), 227 (49), 57 (21).
<b>MS/FAB</b> (70 eV): m/z (%) =	327 ( $\text{M}^{+\bullet}+1$ , 100), 311 ( $\text{M}^{+\bullet}-15$ , 5), 283 ( $[\text{M}^{+\bullet}-15]-28$ , 7), 269 ( $\{[\text{M}^{+\bullet}-15]-28\}-15$ ), 12), 255 (5), 227 (6).

## Röntgenstrukturanalyse

Abbildung 36: Röntgenstruktur der zwei Isomere von **50a**

Kristalldaten und Strukturverfeinerung	Einheit	Werte
Hinterlegungs-Nr CCDC	-	624138
Summenformel	-	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> OS
Molmasse	g/mol	326.49
Kristallgröße	mm <sup>3</sup>	0.05 x 0.48 x 0.50
Kristallsystem	-	orthorhombisch
Raumgruppe	-	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Moleküle / Elementarzelle - Z	-	8
Dichte - D <sub>x</sub>	g/cm <sup>3</sup>	1.202

E. Experimenteller Teil

Zelllänge	Å	a = 10.3803(8)
	Å	b = 12.5474(10)
	Å	c = 27.707(2)
Zellwinkel	°	$\alpha = 90$
	°	$\beta = 90$
	°	$\gamma = 90$
Volumen - V	Å <sup>3</sup>	3608.7(5)
F (000)	-	1408
Messtemperatur - T	K	153(2)
linearer Absorptionskoeffizient - $\mu$ (MoK $\alpha$ )	mm <sup>-1</sup>	0.182
Wellenlänge - $\lambda$ (MoK $\alpha$ )	Å	0.71073
Messbereich $\Theta_{\min.}$ bis $\Theta_{\max.}$	°	1.5 bis 27.5
Indexbereich	-	-13 ≤ h ≤ 13; -16 ≤ k ≤ 16; -35 ≤ l ≤ 35
Anzahl gemessener Reflexe - $\Theta_{\max}$	-	43030
Anzahl unabhängiger Reflexe - $N_{\text{ref}}$	-	8226
Anzahl Parameter - $N_{\text{par}}$	-	429
R-Indizes [I > 2.0 sigma(I)]	-	R1 = 0.0410
	-	$\omega$ R2 = 0.0929
Gemessene Daten [I > 2.0 sigma(I)]	-	5442
R(int)	-	0.069
S	-	0.88
Restelektronendichte (max. und min.)	e Å <sup>-3</sup>	0.34 und -0.35

3.2.1.2 1,1,2,2-Tetramethyl-8b-(3,3-Dimethyl-1-butynyl)-1,2,2a,3-terahydro-8bH-cyclobuta[c]-1-benzothiopyran-3-on (45a)

Durch Mitteldruck-Säulenchromatographie über Kieselgel mit PE:Bn 1:2 als Eluens von 261 mg des Rohprodukts erhält man das Produkt **45a**.

**Ausbeute:** 55 mg  
(21 % d. Th.)

**Bestrahlungsdauer:** t = 8 h

**48a zu 45a:** 3.3 : 1.

**Oranges Öl.**

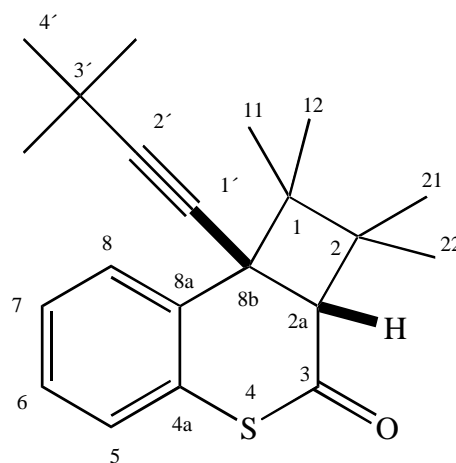
**Molekulargewicht:** 326.50 g/mol

**Summenformel:** C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>OS

**R<sub>f</sub>** (PE:Bn = 1:1) = 0.41

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.39 (dd, 1H, H-8); 7.18 (m, 1H, H-7);  
7.18 (m, 1H, H-6); 7.00 (dd, 1H, H-5);  
3.28 (s, 1H, H-2α); 1.32 (s, 3H, H-22);  
1.29 (s, 3H, H-11); 1.21 (s, 9H, C-4');  
0.95 (s, 3H, C-21); 0.77 (s, 3H, C-12) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.40 (dd, 1H, H-8); 6.89 (ddd, 1H, H-7);  
6.74 (ddd, 1H, H-6); 6.63 (dd, 1H, H-5);  
3.42 (s, 1H, H-2α); 1.23 (s, 3H, H-22);  
1.22 (s, 3H, H-11); 1.10 (s, 9H, C-4');  
0.94 (s, 3H, C-21); 0.68 (s, 3H, C-12) ppm.



---

**Kopplungskonstanten:** ( $C_6D_6$ )  $^3J$  (H-7/H-8) = 7.9 Hz;  $^3J$  (H-6/H-7) = 7.9 Hz;  
 $^3J$  (H-6/H-7) = 7.8 Hz;  $^4J$  (H-7/H-9) = 1.3 Hz;  
 $^4J$  (H-5/H-7) = 1.3 Hz.

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 197.4 (quart., C-3); 132.2 (quart., C-4a);  
131.0 (tert., C-8); 130.7 (quart., C-8a);  
127.7 (tert., C-7); 127.0 (tert., C-6);  
126.1 (tert., C-5); 93.8 (quart., C-2');  
83.9 (quart., C-1'); 60.6 (tert., C-2a);  
49.1 (quart., C-2); 47.8 (quart., C-8b);  
45.4 (quart., C-1); 31.4 (prim., 3C, C-4');  
28.0 (quart., C-3'); 27.5 (prim., C-22);  
24.1 (prim., C-11); 23.1 (prim., C-12);  
21.3 (prim., C-21) ppm.

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 195.4 (quart., C-3); 134.0 (quart., C-4a);  
132.0 (quart., C-8a); 131.0 (tert., C-8);  
127.8 (tert., C-6); 126.7 (tert., C-7);  
126.4 (tert., C-5); 93.7 (quart., C-2');  
84.5 (quart., C-1'); 60.8 (tert., C-2a);  
49.0 (quart., C-2); 48.2 (quart., C-8b);  
45.2 (quart., C-1); 31.3 (prim., 3C, C-4');  
30.1 (quart., C-3'); 27.3 (prim., C-22);  
24.0 (prim., C-11); 23.0 (prim., C-12);  
21.3 (prim., C-21) ppm.

**GC/MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 326 ( $M^{+}$ , 73), 311 (7), 283 (100), 269 (62),  
255 (42), 227 (80), 57 (44).

3.2.2 Bestrahlung von 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2H-1-benzopyran-2-on (1b)  
im Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (2)

3.2.2.1 (2α,8α)-1,1,2,2-tetramethyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1,2,2a,3-tetrahydro-8H-  
pentaleno-[6,1,2-cde]-1-benzopyran-3-on (48b)

**AAV 1**

**Wellenlänge:**

350 nm

**Ansatz:**

500 mg

**Bestrahlungsdauer:**

t = 72 h

**Ausbeute:**

794 mg (94 % d. Th.)  
 (aus NMR)

**Ausbeute:**

202 mg (nach Aufreinigung) (24 % d. Th.)  
 (Produkt nicht stabil!)

**48b zu 46b zu 45b =**

6.6 : 2 : 1

**Oranger Feststoff.**

**Molekulargewicht:**

310.43 g/mol

**Summenformel:**

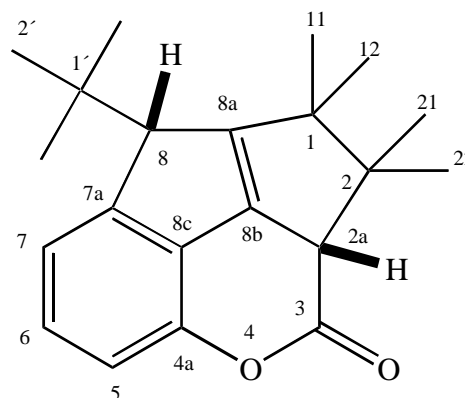
C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>

**R<sub>f</sub> (PE:EE = 5:1) =**

0.61

**R<sub>f</sub> (PE:EE = 3:1) =**

0.87



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.24 (d, 1H, H-7); 7.03 (dd, 1H, H-6);  
6.81 (d, 1H, H-5); 3.85 (d, 1H, H-2α);  
3.60 (d, 1H, H-8α); 1.32 (s, 3H, H-11);  
1.21 (s, 3H, H-21); 1.13 (s, 3H, H-22);  
1.11 (s, 9H, H-2'); 1.08 (s, 3H, H-12) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.07 (d, 1H, H-7); 6.84 (dd, 1H, H-6);  
6.73 (d, 1H, H-5); 3.56 (d, 1H, H-2α);  
3.05 (d, 1H, H-8α); 1.11 (s, 3H, H-11);  
0.99 (s, 3H, H-12); 0.95 (s, 9H, H-2');  
0.93 (s, 3H, H-21); 0.83 (s, 3H, H-22) ppm.

**Kopplungskonstanten:** <sup>3</sup>J (H-6/H-5) = 8.0 Hz; <sup>3</sup>J (H-7/H-6) = 7.7 Hz;  
<sup>5</sup>J (H-2α/ H-8α) = 5.0 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 167.3 (quart., C-3); 155.5 (quart., C-8a);  
148.2 (quart., C-7a); 147.8 (quart., C-4a);  
141.5 (quart., C-8b); 127.3 (quart., C-8c);  
126.9 (tert., C-6); 123.2 (tert., C-7);  
112.2 (tert., C-5); 69.2 (tert., C-8);  
61.5 (quart., C-2); 56.5 (quart., C-1);  
50.6 (tert., C-2a); 34.0 (quart., C-1');  
29.6 (prim., 3C, C-2'); 25.4 (prim., C-22);  
23.1 (prim., C-21); 22.1 (prim., C-11);  
20.3 (prim., C-12) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  166.1 (quart., C-3); 154.3 (quart., C-8a);  
 148.0 (quart., C-4a); 148.1 (quart., C-7a);  
 142.3 (quart., C-8b); 127.2 (quart., C-8c);  
 127.0 (tert., C-6); 122.6 (tert., C-7);  
 112.3 (tert., C-5); 68.8 (tert., C-8);  
 60.9 (quart., C-2); 56.0 (quart., C-1);  
 50.1 (tert., C-2a); 33.5 (quart., C-1');  
 29.2 (prim., 3C, C-2''); 24.9 (prim., C-22);  
 22.7 (prim., C-21); 21.5 (prim., C-11);  
 19.9 (prim., C-12) ppm.

3.2.2.2 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-4-(1,1,2-trimethylprop-2-enyl)-3,4-dihydro-2H-benzopyran-2-on (46b)

**AAV 1**

**Wellenlänge:**

350 nm

**Ansatz:**

500 mg

**Bestrahlungsdauer:**

t = 72 h

**Ausbeute:**

38 mg (15 % d. Th.)  
(nach Aufreinigung)

**48b zu 46b zu 45b =**

6.6 : 2 : 1

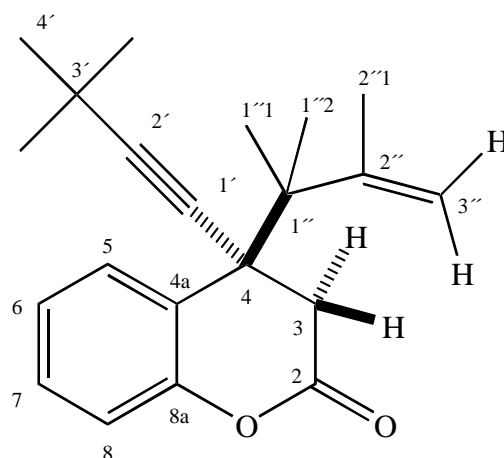
**Gelblicher Feststoff.**

**Molekulargewicht:**

310.43 g/mol

**Summenformel:**

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2$



---

$R_f$  (PE:EE = 5:1) = 0.46

$R_f$  (PE:EE = 3:1) = 0.72

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.63 (dd, 1H, H-5); 7.29 (ddd, 1H, H-7);  
7.16 (ddd, 1H, H-6); 7.00 (dd, 1H, H-8);  
5.00 (s, 1H, H-3''a); 4.89 (s, 1H, H-3''b);  
3.29 (d, 1H, H-3 $\alpha$ ); 2.82 (d, 1H, H-3 $\beta$ );  
1.57 (s, 3H, H-2''1); 1.27 (s, 3H, H-1''1);  
1.25 (s, 9H, H-4'); 1.10 (s, 3H, H-1''2) ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.65 (dd, 1H, H-5); 6.90 (ddd, 1H, H-6);  
6.88 (ddd, 1H, H-7); 6.86 (dd, 1H, H-8);  
5.01 (s, 1H, H-3''a); 4.95 (s, 1H, H-3''b);  
3.19 (d, 1H, H-3 $\alpha$ ); 2.43 (d, 1H, H-3 $\beta$ );  
1.60 (s, 3H, H-2''1); 1.18 (s, 3H, H-1''1);  
1.11 (s, 9H, H-4'); 1.06 (s, 3H, H-1''2) ppm.

**Kopplungskonstanten:**  $^2J$  (H-3''a/H-3''b) = 32.8 Hz ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), = 46,5 Hz ( $\text{CDCl}_3$ );  
 $^2J$  (H-3 $\alpha$ /H-3 $\beta$ ) = 17.0 Hz;  $^3J$  (H-7/H-6) = 7.4 Hz;  
 $^3J$  (H-6/H-5) = 7.4 Hz;  $^3J$  (H-8/H-7) = 6.6 Hz;  
 $^4J$  (H-7/H-5) = 2.1 Hz;  $^4J$  (H-8/H-6) = 1.8 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 167.4 (quart., C-2); 151.2 (quart., C-8a);  
147.3 (quart., C-2''); 130.6 (tert., C-5);  
129.0 (tert., C-7); 124.7 (quart., C-4a);  
123.7 (tert., C-6); 116.7 (tert., C-8);  
116.3 (sek., C-3''); 92.9 (quart., C-2');  
81.7 (quart., C-1'); 45.8 (quart., C-1'');  
43.8 (quart., C-4); 38.5 (sek., C-3);  
35.9 (quart., C-3'); 30.8 (prim., 3C, C-4');  
24.8 (prim., C-1''1); 24.0 (prim., C-1''2);  
22.3 (prim., C-2''1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  166.3 (quart., C-2); 147.9 (quart., C-8a);  
 147.5 (quart., C-2'); 130.8 (tert., C-5);  
 129.3 (tert., C-7); 125.1 (quart., C-4a);  
 123.5 (tert., C-6); 117.1 (tert., C-8);  
 116.7 (sek., C-3'); 92.7 (quart., C-2);  
 82.3 (quart., C-1'); 46.1 (quart.; C-4);  
 45.4 (quart., C-1''); 38.7 (sek., C-3);  
 30.9 (prim., 3C, C-4'); 30.2 (quart., C-3');  
 25.0 (prim., C-1''1); 24.2 (prim., C-1''2);  
 22.7 (prim., C-2''1) ppm.

3.2.2.3 1,1,2,2-Tetramethyl-8b-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-1,2,2a,3-terahydro-8bH-cyclobuta[c]-1-benzopyran-3-on (45b)

**AAV 1**

**Wellenlänge:** 350 nm

**Ansatz:** 500 mg

**Bestrahlungsdauer:**  $t = 72 \text{ h}$

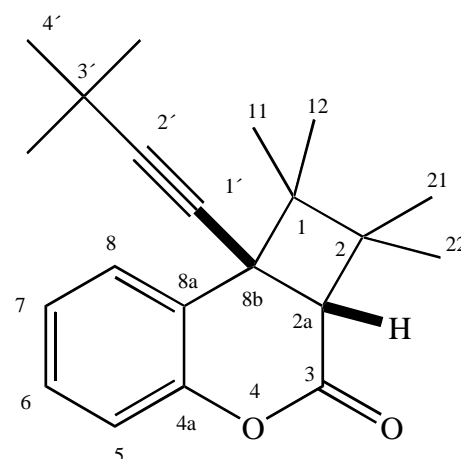
**Ausbeute:** 18 mg (7.5 % d. Th.)  
(nach Aufreinigung)

**48b zu 46b zu 45b =** 6.6 : 2 : 1

**Gelblicher Feststoff.**

**Molekulargewicht:** 310.43 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2$



---

$R_f$  (PE:EE = 5:1) = 0.46

$R_f$  (PE:EE = 3:1) = 0.72

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.25 (dd, 1H, H-8); 7.24 (ddd, 1H, H-6);  
7.11 (ddd, 1H, H-7); 6.98 (dd, 1H, H-5);  
3.28 (s, 1H, H-2 $\alpha$ ); 1.32 (s, 3H, H-11);  
1.30 (s, 3H, H-22); 1.20 (s, 9H, H-4');  
0.94 (s, 3H, H-21); 0.75 (s, 3H, H-12) ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.25 (dd, 1H, H-8); 6.94 - 6.80 (m, 3H, H-6, H-7, H-5);  
3.33 (s, 1H, H-2 $\alpha$ ); 1.21 (s, 3H, H-11);  
1.13 (s, 3H, H-22); 1.10 (s, 9H, H-4');  
0.88 (s, 3H, H-21); 0.59 (s, 3H, H-12) ppm.

**Kopplungskonstanten:**

$^3J$  (H-7/H-8) = 7.9 Hz;  $^3J$  (H-6/H-7) = 7.9 Hz;  
 $^4J$  (H-7/H-9) = 1.3 Hz;  $^4J$  (H-5/H-7) = 1.3 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 165.8 (quart., C-3); 150.4 (quart., C-4a);  
129.7 (tert., C-8); 128.6 (tert., C-6);  
124.2 (tert., C-7); 122.8 (quart., C-8a);  
117.0 (tert., C-5); 93.5 (quart., C-2');  
81.8 (quart., C-1'); 50.9 (tert., C-2a);  
47.8 (quart., C-2); 44.8 (quart., C-1);  
40.9 (quart., C-8b); 36.0 (quart., C-3');  
31.0 (prim., 3C, C-4'); 26.4 (prim., C-22);  
24.0 (prim., C-11); 22.0 (prim., C-12);  
21.5 (prim., C-21) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  164.7 (quart., C-3); 151.6 (quart., C-4a);  
 130.1 (tert., C-8); 129.2 (tert., C-6);  
 124.4 (tert., C-7); 123.4 (quart., C-8a);  
 117.7(tert., C-5); 93.7 (quart., C-2');  
 82.2 (quart., C-1'); 51.5 (tert., C-2a);  
 48.0 (quart., C-2); 44.0 (quart., C-1);  
 41.9 (quart., C-8b); 36.2 (quart., C-3');  
 31.3 (prim., 3C, C-4'); 26.7 (prim., C-22);  
 24.3 (prim., C-11); 22.3 (prim., C-12);  
 21.9 (prim., C-21) ppm.

3.2.3 Bestrahlung von 4-[2-(Trimethylsilyl)-ethinyl]-2H-1-benzopyran-2-on (**1c**)  
 in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (**2**)

3.2.3.1 (2 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-1,1,2,2-Tetramethyl-8-(trimethylsilyl)-1,2,2a,3-tetrahydro-8H-pentaleno-[6,1,2-cde]-1-benzopyran-4-on (**48c**)

**AAV 1**

**Wellenlänge:** 350 nm

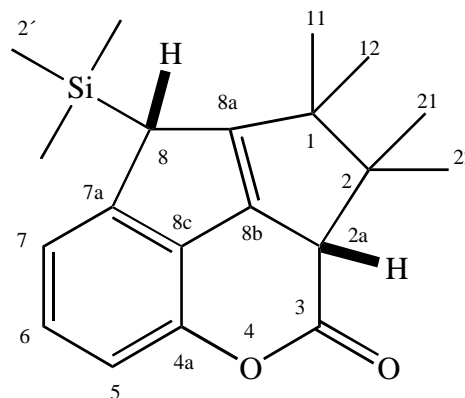
**Ansatz:** 200 mg

**Bestrahlungsdauer:** t = 46 h

**Ausbeute:** 182 mg  
(92 % d. Th.)

**Ausbeute:** 30 mg (15 % d. Th.)  
(nach Aufreinigung, Produkt ist nicht stabil!)

**48c zu 46c =** 2.8 : 1



---

**Braunes Öl.****Molekulargewicht:** 326.51 g/mol**Summenformel:**  $C_{20}H_{26}O_2Si$ **R<sub>f</sub>** (PE:EE = 5:1) = 0.85**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 3:1) = 0.88**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 7.02 (d, 1H, H-7); 6.85 (dd, 1H, H-6);  
6.71 (d, 1H, H-5); 3.28 (d, 1H, H-8α);  
3.22 (d, 1H, H-2α); 1.10 (s, 3H, H-11);  
0.92 (s, 3H, H-21); 0.90 (s, 3H, H-12);  
0.83 (s, 3H, H-22); -0.14 (s, 9H, H-2') ppm.**Kopplungskonstanten:**  $^3J$  (H-6/H-5) = 7.8 Hz;  $^3J$  (H-7/H-6) = 7.5 Hz;  
 $^5J$  (H-2α/H-8α) = 5.2 Hz.**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 166.8 (quart., C-3); 154.8 (quart., C-8a);  
147.6 (quart., C-4a); 147.3 (quart., C-7a);  
141.8 (quart., C-8b); 127.9 (quart., C-8c);  
126.9 (tert., C-6); 121.8 (tert., C-7);  
111.5 (tert., C-5); 63.9 (quart., C-2);  
55.7 (quart., C-1); 51.3 (tert., C-2a);  
47.2 (tert., C-8); 25.4 (prim., C-22);  
23.1 (prim., C-21); 22.1 (prim., C-11);  
20.3 (prim., C-12); 0.0 (prim., 3C, C-2') ppm.

3.2.3.2 4-[2-(Trimethylsilyl)-ethynyl]-4-(1,1,2-trimethylprop-2-enyl)-3,4-dihydro-2H-benzopyran-2-on (46c)

AAV 1

Wellenlänge:

350 nm

Ansatz:

200 mg

Bestrahlungsdauer:

t = 46 h

Ausbeute:

182 mg (92 % d. Th.)

48c : 46c =

2.8 : 1

Ausbeute:

24 mg (12 % d. Th.)

(nach Aufreinigung)

Braunes Öl.

Molekulargewicht:

326.51 g/mol

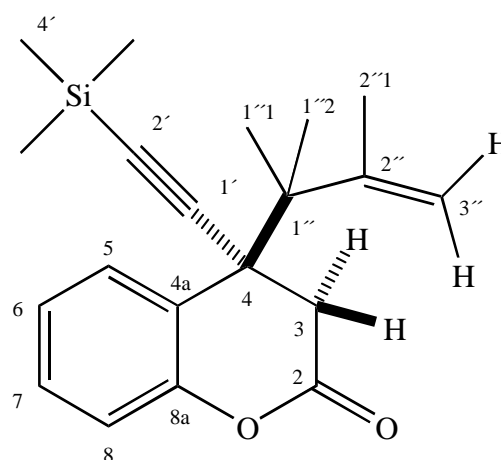
Summenformel:

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>SiR<sub>f</sub> (PE:EE = 5:1) =

0.81

R<sub>f</sub> (PE:EE = 3:1) =

0.74



---

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  7.64 (m, 1H, H-5); 6.92 (m, 1H, H-6);  
6.87 (m, 1H, H-7); 6.79 (m, 1H, H-8);  
4.96 (s, 1H, H-3''a); 4.90 (s, 1H, H-3''b);  
3.16 (d, 1H, H-3 $\alpha$ ); 2.40 (d, 1H, H-3 $\beta$ );  
1.56 (s, 3H, H-2''1); 1.15 (s, 3H, H-1''1);  
1.01 (s, 3H, H-1''2); 0.11 (s, 9H, C-4') ppm.

**Kopplungskonstanten:**  $^2J$  (H-3 $\alpha$ /H-3 $\beta$ ) = 7.3 Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  166.4 (quart., C-2); 154.0 (quart., C-8a);  
147.2 (quart., C-2''); 131.4 (tert., C-5);  
130.2 (tert., C-7); 126.0 (quart., C-4a);  
124.3 (tert., C-6); 117.8 (tert., C-8);  
116.9 (sek., C-3''); 107.4 (quart., C-2');  
86.9 (quart., C-1'); 47.3 (quart., C-4);  
46.6 (quart., C-1''); 38.7 (sek., C-3);  
25.5 (prim., C-1''1); 24.8 (prim., C-1''2);  
23.3 (prim., C-2''1); 0.0 (prim., 3C, C-4') ppm.

**MS** (70 eV): m/z (%) = 326 ( $\text{M}^+$ , 2), 311 (3), 298 (3), 283 (6), 243 (52),  
201 (22), 161 (17), 83 (100), 73 (33), 55 (46).



3.2.4 Bestrahlung von 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2*H*-1-benzopyran-2-on (**1b**)  
in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (**20**)

3.2.4.1 (1 $\alpha$ ,2 $\alpha\beta$ ,8 $\beta$ )-8b-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-1-ethinyl-1-methyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-  
3*H*-cyclobuta[*c*]benzopyran-3-on (**51b**)

AAV 1

Wellenlänge:

350 nm

Ansatz:

25 mg

Ausbeute:

31 mg (97 % d. Th.)

Bestrahlungsdauer:

t = 6 h

Braunes Öl.

Molekulargewicht:

292.37 g/mol

Summenformel:

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> $R_f$  (PE:EE = 5:1) =

0.38

 $R_f$  (PE:EE = 3:1) =

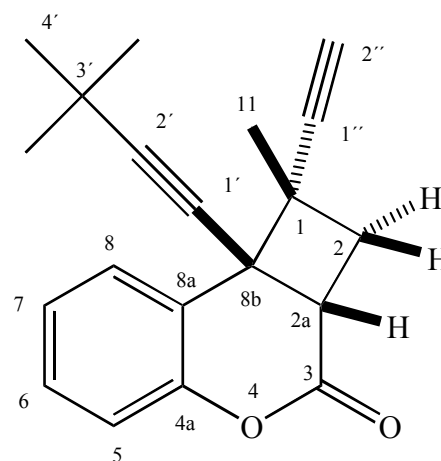
0.63

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  =

7.54 (m, 1H, H-8); 6.91 (m, 3H, H-7, H-6, H-5);

3.29 (dd, 1H, H-2 $\alpha\alpha$ ); 2.37 (dd, 1H, H-2 $\beta$ );2.05 (dd, 1H, H-2 $\alpha$ ); 1.86 (s, 1H, H-2');)1.44 (s, 3H, H-1 $\alpha$ ); 1.05 (s, 9H, H-4') ppm.

Kopplungskonstanten:

<sup>2</sup>*J* (H-2 $\alpha$ /H-2 $\beta$ ) = 11.5 Hz; <sup>3</sup>*J* (H-2 $\alpha\alpha$ /H-2 $\beta$ ) = 9.7 Hz;<sup>3</sup>*J* (H-2 $\alpha\alpha$ /H-2 $\alpha$ ) = 7.3 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 165.8 (quart., C-3); 151.4 (quart., C-4a);  
 130.3 (tert., C-8); 129.6 (tert., C-6);  
 124.1 (tert., C-7); 121.8 (quart., C-8a);  
 117.2 (tert., C-5); 95.3 (quart., C-2');  
 86.3 (quart., C-1'); 79.3 (quart., C-1');  
 75.5 (tert., C-2''); 45.9 (quart., C-8b);  
 42.9 (quart., C-1); 40.2 (tert., C-2a);  
 37.7 (sek., C-2); 30.9 (prim., 3C, C-4');  
 27.6 (quart., C-3'); 25.3 (prim., C-11) ppm.

**GC/MS** (70 eV): m/z (%) = 292 ( $\text{M}^{+\bullet}$ , 60), 277 (100), 237 (36), 178 (17).

### 3.2.5 Bestrahlung von 4-[2-(Trimethylsilyl)-ethinyl]-2H-1-benzopyran-2-on (1c) in Gegenwart von 2-Methylbut-1-en-3-in (20)

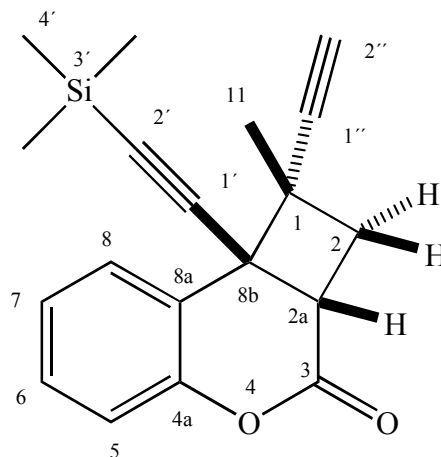
#### 3.2.5.1 (1 $\alpha$ ,2 $\alpha\beta$ ,8 $\beta\beta$ )-8b-[2-(Trimethylsilyl)-ethinyl]-1-ethinyl-1-methyl-1,2,2a,8b- tetrahydro-3H-cyclobuta[c]benzopyran-3-on (51c)

#### AAV 1

**Wellenlänge:** 350 nm  
**Ansatz:** 20 mg  
**Ausbeute:** 19 mg (74 % d. Th.)  
**Bestrahlungsdauer:** t = 6 h

**Braunes Öl.**

**Molekulargewicht:** 308.45 g/mol



---

<b>Summenformel:</b>	$C_{19}H_{20}O_2Si$
<b>R<sub>f</sub></b> (PE:EE = 5:1) =	0.38
<b>R<sub>f</sub></b> (PE:EE = 3:1) =	0.61
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ =	7.51 (m, 1H, H-8); 6.84 (m, 3H, H-7, H-6, H-5); 3.28 (dd, 1H, H-2α); 2.31 (dd, 1H, H-2β); 2.00 (dd, 1H, H-2α); 1.80 (s, 1H, H-2'); 1.44 (s, 3H, H-1-α); 0.60 (s, 9H, H-4') ppm.
<b>Kopplungskonstanten:</b>	$^2J$ (H-2α/H-2β) = 11.7 Hz; $^3J$ (H-2α/H-2α) = 9.7 Hz; $^3J$ (H-2α/H-2β) = 7.4 Hz.
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ =	166.0 (quart., C-3); 152.3 (quart., C-4a); 130.9 (tert., C-8); 130.5 (tert., C-6); 124.9 (tert., C-7); 121.4 (quart., C-8a); 117.9 (tert., C-5); 106.5 (quart., C-2'); 91.7 (quart., C-1'); 86.6 (quart., C-1''); 76.4 (tert., C-2''); 47.3 (quart., C-8b); 43.5 (quart., C-1); 40.2 (tert., C-2a); 38.3 (sek., C-2); 25.9 (prim., C-21); 0.5 (prim., 3C, C-4') ppm.
<b>GC/MS</b> (70 eV): m/z (%) =	308 (M <sup>+</sup> , 86), 293 (97), 277 (100), 253 (17), 139 (18), 73 (31).

3.2.6 Bestrahlung von 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2*H*-1-benzopyran-2-on (**1b**)  
in Gegenwart von 2-(1,1-Dimethyl)-ethyl-but-1-en-3-in (**21**)

3.2.6.1 (1 $\alpha$ ,2 $\alpha\beta$ ,8 $\beta$ )-8b-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-1-ethinyl-1-(1,1-Dimethyl)-ethyl-  
1,2,2a,8b-tetrahydro-3*H*-cyclobuta[*c*]benzopyran-3-on (**52b**)

## AAV 1

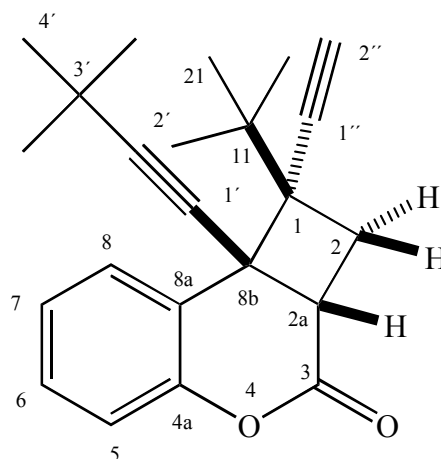
Wellenlänge:

350 nm

Ansatz:

30 mg

Ausbeute:

9 mg (20 % d. Th.)  
(aus NMR best.)

Bestrahlungsdauer:

t = 6 h

Braunes Öl.

Molekulargewicht:

334.45 g/mol

Summenformel:

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>R<sub>f</sub> (PE:EE = 3:1) =

0.60

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =

7.43 (m, 1H, H-8); 7.27 (m, 3H, H-6);  
7.15 (m, 3H, H-7); 7.00 (m, 3H, H-5);  
3.51 (dd, 1H, H-2 $\alpha$ ); 2.87 (dd, 1H, H-2 $\beta$ );  
2.37 (dd, 1H, H-2 $\alpha$ ); 2.14 (s, 1H, H-2'');  
1.31 (s, 3H, H-11 $\alpha$ ); 1.19 (s, 9H, H-4')

Kopplungskonstanten:

<sup>2</sup>J (H-2 $\alpha$ /H-2 $\beta$ ) = 12.3 Hz; <sup>3</sup>J (H-2 $\alpha$ /H-2 $\beta$ ) = 10.7 Hz;  
<sup>3</sup>J (H-2 $\alpha$ /H-2 $\alpha$ ) = 7.8 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 167.5 (quart., C-3); 149.9 (quart., C-4a);  
 131.3 (tert., C-8); 128.9 (tert., C-6);  
 124.0 (tert., C-7); 123.1 (quart., C-8a);  
 116.6 (tert., C-5); 95.4 (quart., C-2');  
 86.0 (quart., C-1''); 81.4 (quart., C-1');  
 76.9 (tert., C-2''); 55.4 (quart., C-1);  
 44.1 (quart., C-8b); 40.3 (tert., C-2a);  
 36.1 (quart., C-3'); 35.6 (quart., C-11);  
 33.1 (sek., C-2); 30.5 (prim., 3C, C-4');  
 26.1 (prim., C-22) ppm.

3.2.7 Bestrahlung von 4-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-2*H*-1-benzothiopyran-2-on (1a)  
in Gegenwart von 2-(1,1-Dimethyl)-ethyl-but-1-en-3-in (21)

3.2.7.1 (1 $\alpha$ ,2 $\alpha\beta$ ,8 $\beta\beta$ )-8b-(3,3-Dimethylbut-1-ynyl)-1-ethinyl-1-(1,1-Dimethyl)-ethyl-  
 1,2,2a,8b-tetrahydro-3*H*-cyclobuta[*c*]benzopyran-3-on (52a)

**AAV 1**

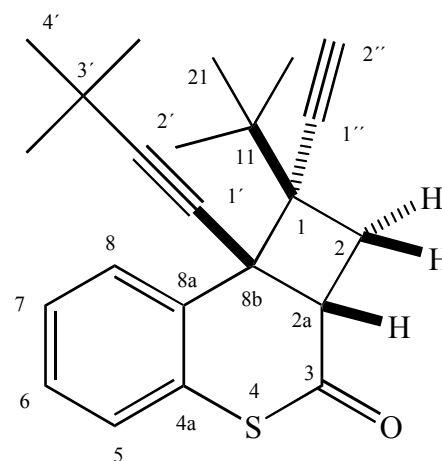
**Wellenlänge:** 350 nm  
**Ansatz:** 30 mg  
**Ausbeute:** 2 mg (5 % d. Th.)  
 (aus NMR best.)

**Bestrahlungsdauer:** t = 6 h

**Braunes Öl.**

**Molekulargewicht:** 350.52 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{OS}$



$R_f$  (PE:EE = 3:1) = 0.62

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = - (1H, H-8); - (1H, H-7);  
 - (1H, H-6); - (1H, H-5);  
 3.61 (dd, 1H, H-2 $\alpha$ ); 2.74 (dd, 1H, H-2 $\beta$ );  
 2.38 (dd, 1H, H-2 $\alpha$ ); - (1H, H-2'');  
 - (3H, H-1 $\alpha$ ); - (9H, H-4') ppm.

**Kopplungskonstanten:**  $^2J$  (H-2 $\alpha$ /H-2 $\beta$ ) = 12.2 Hz;  $^3J$  (H-2 $\alpha$ /H-2 $\beta$ ) = 10.4 Hz;  
 $^3J$  (H-2 $\alpha$ /H-2 $\alpha$ ) = 9.4 Hz.

### 3.2.8 Bestrahlung von 4-Methyl-2H-benzothiopyran-2-on (4a) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (2)

#### 3.2.8.1 1,1,2,2,8b-Pentamethyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-3H-cyclobuta[c]thio- benzopyran-3-on (55a)

AAV 1

**Wellenlänge:** 350 nm

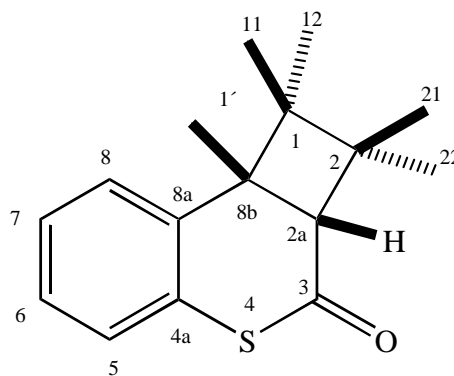
**Ansatz:** 25 mg

**Ausbeute:** 16 mg  
(44 % d. Th.)

**Bestrahlungsdauer:** t = 36 h

**Klares Öl.**

**Molekulargewicht:** 260.40 g/mol



---

<b>Summenformel:</b>	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> OS
<b>R<sub>f</sub></b> (PE:EE = 1:2) =	0.49
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ =	7.18 (m, 2H, H-6 & H-7); 7.12 (m, 1H, H-8); 7.03 (m, 1H, H-5); 3.01 (s, 1H, H-2a); 1.39 (s, 3H, H-1'); 1.26 (s, 3H, H-11); 1.08 (s, 3H, H-21); 0.94 (s, 3H, H-22); 0.85 (s, 3H, H-12) ppm.
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ =	197.7 (quart., C-3); 136.3 (quart., C-8a); 129.6 (tert., C-8); 129.2 (quart., C-4a); 126.0 (tert., C-6); 125.9 (tert., C-5); 125.8 (tert., C-7); 60.7 (tert., C-2a); 48.9 (quart., C-8b); 46.2 (quart., C-1); 44.8 (quart., C-2); 29.9 (prim., C-1'); 26.9 (prim., C-21); 23.6 (prim., C-11); 21.4 (prim., C-22); 21.2 (prim., C-12) ppm.
<b>GC/MS</b> (70 eV): m/z (%) =	260 (M <sup>+</sup> , 1), 217 (2), 177 (94), 161 (2), 147 (38), 84 (100), 69 (78).

### 3.2.9 Bestrahlung von 4,6-Dimethyl-2*H*-benzothiopyran-2-on (**5**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (**2**)

#### 3.2.9.1 1,1,2,2,7,8b-Hexamethyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-3*H*-cyclobuta[*c*]benzothiopyran-3-on (**56**)

AAV 1

Wellenlänge:

350 nm

Ansatz:

25 mg

Ausbeute:

10 mg  
(29 % d. Th.)

Bestrahlungsdauer:

t = 48 h

Oranges Öl.

Molekulargewicht:

274.42 g/mol

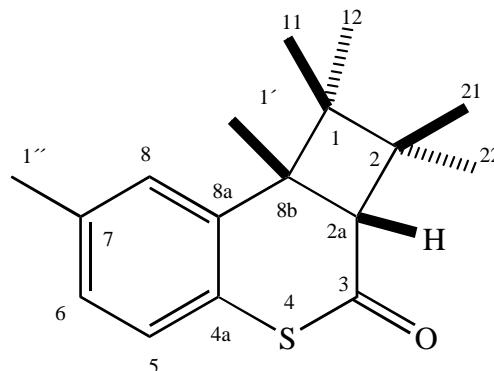
Summenformel:

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>OSR<sub>f</sub> (PE:EE = 1:2) =

0.40

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =7.20 (d, 1H, H-5); 7.13 (d, 1H, H-6);  
6.95 (s, 1H, H-8); 2.86 (s, 1H, H-2a);  
1.35 (s, 3H, H-1'); 1.23 (s, 3H, H-11);  
1.18 (s, 3H, H-21); 1.07 (s, 3H, H-22);  
1.03 (s, 3H, H-12) ppm.

Kopplungskonstanten:

<sup>3</sup>J (H-5/H-6) = 8.1 Hz.



$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$  196.2 (quart., C-3); 137.1 (quart., C-8a);  
 135.0 (quart., C-7); 131.7 (quart., C-4a);  
 127.9 (tert., C-6); 128.1 (tert., C-8);  
 123.8 (tert., C-5); 58.1 (tert., C-2a);  
 52.8 (quart., C-8b); 45.8 (quart., C-1);  
 44.7 (quart., C-2); 28.9 (prim., C-1');  
 26.5 (prim., C-21); 22.6 (prim., C-11);  
 21.7 (prim., C-12); 20.1 (prim., C-22) ppm.

**GC/MS** (70 eV): m/z (%) = 274 ( $\text{M}^+$ , 6), 190 (100), 161 (17).

3.2.10 Bestrahlung von 4-Methyl-2*H*-benzopyran-2-on (**4b**) in Gegenwart von  
 2,3-Dimethylbut-2-en (**2**)

3.2.10.1 1,1,2,2,7,8b-Pentamethyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-3*H*-cyclobuta[*c*]benzo-  
 pyran-3-on (**55b**)

**AAV 1**

**Wellenlänge:** 300 nm

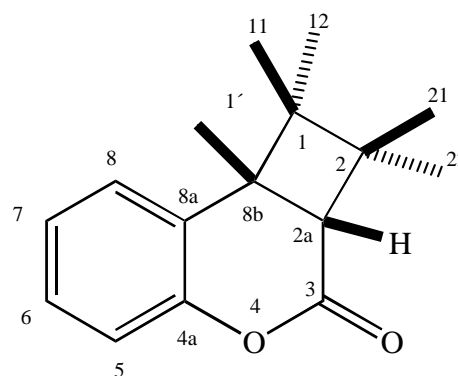
**Ansatz:** 25 mg

**Ausbeute:** 16 mg  
 (41 % d. Th.)

**Bestrahlungsdauer:** t = 52 h

**Rotes Öl.**

**Molekulargewicht:** 244.33 g/mol



---

**Summenformel:**  $C_{16}H_{20}O$

**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 1:2) = 0.44

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.28 (m, 1H, H-8); 7.20 (m, 1H, H-6);  
7.08 (m, 1H, H-5); 6.99 (m, 1H, H-7);  
3.01 (s, 1H, H-2a); 1.33 (s, 3H, H-1');  
1.23 (s, 3H, H-11); 1.15 (s, 3H, H-21);  
0.91 (s, 3H, H-22); 0.80 (s, 3H, H-12) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 167.7 (quart., C-3); 151.8 (quart., C-4a);  
129.5 (tert., C-8); 128.3 (tert., C-6);  
127.5 (quart., C-8a); 126.8 (tert., C-7);  
118.2 (tert., C-5); 52.3 (tert., C-2a);  
45.3 (quart., C-1); 44.0 (quart., C-8b);  
41.7 (quart., C-2); 29.4 (prim., C-1'); ;  
25.1 (prim., C-21); 23.0 (prim., C-12);  
22.6 (prim., C-11); 22.4 (prim., C-22) ppm.

**GC/MS** (70 eV): m/z (%) = 244 (M<sup>+</sup>, 1), 228 (1), 213 (5), 161 (100), 147 (5),  
131 (8), 83 (39).

3.2.11 Bestrahlung von 7-Methoxy-4-methyl-2H-benzopyran-2-on (6) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en (2)

3.2.11.1 6-Methoxy-1,1,2,2,8b-pentamethyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-3H-cyclobuta-[c]benzopyran-3-on (57)

**AAV 1**

**Wellenlänge:** 300 nm

**Ansatz:** 25 mg

**Ausbeute:** 22 mg  
(61 % d. Th.)

**Bestrahlungsdauer:** t = 36 h

**Braunes Öl.**

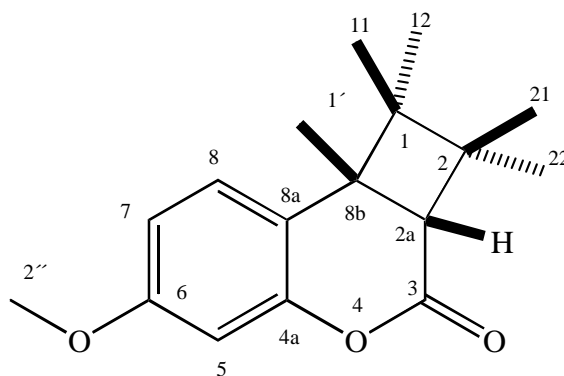
**Molekulargewicht:** 274.36 g/mol

**Summenformel:** C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>

**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 1:2) = 0.47

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.96 (d, 1H, H-8); 6.68 (dd, 1H, H-7);  
6.56 (d, 1H, H-5); 3.79 (s, 3H, H-2'');  
2.99 (s, 1H, H-2a); 1.30 (s, 3H, H-1');  
1.21 (s, 3H, H-11); 1.15 (s, 3H, H-21);  
0.92 (s, 3H, H-22); 0.80 (s, 3H, H-12) ppm.

**Kopplungskonstanten:** <sup>3</sup>J (H-7/H-8) = 8.4 Hz; <sup>4</sup>J (H-5/H-7) = 2.9 Hz.



$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$  166.8 (quart., C-3); 159.2 (quart., C-6);  
 151.3 (quart., C-4a); 129.5 (tert., C-8);  
 119.1 (quart., C-8a); 110.9 (tert., C-7);  
 102.0 (tert., C-5); 55.4 (prim., C-2'');  
 51.3 (tert., C-2a); 45.2 (quart., C-1);  
 43.3 (quart., C-2); 41.0 (quart., C-8b);  
 26.4 (prim., C-1'); 25.6 (prim., C-21);  
 22.8 (prim., C-11); 22.5 (prim., C-12);  
 21.6 (prim., C-22) ppm.

**GC/MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 274 ( $\text{M}^+$ , 1), 190 (100), 162 (48), 84 (52), 69 (54).

### 3.3 Bestrahlungsreaktionen zur Dimerisierung

#### 3.3.1 Bestrahlung von 4-Methyl-2*H*-benzopyran-2-on (**4b**)

##### 3.3.1.1 6b,12b-Dimethyl-6b,6c,12b,12c-tetrahydrobenzopyrano-[1,2-c:3,4-c']cyclobuta-bis-benzopyran-1,7-dion (**58b**)

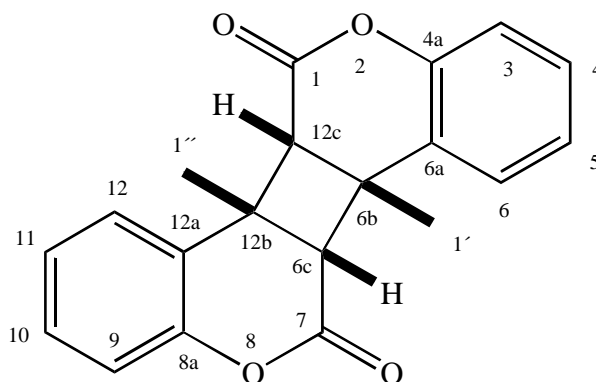
**AAV 2**

**Wellenlänge:** 300 nm

**Bestrahlungsdauer:**  $t = 56$  h

**Ansatz:** 15 mg

**Ausbeute:** 13 mg  
(87 % d. Th.)



**Braunes Öl.**

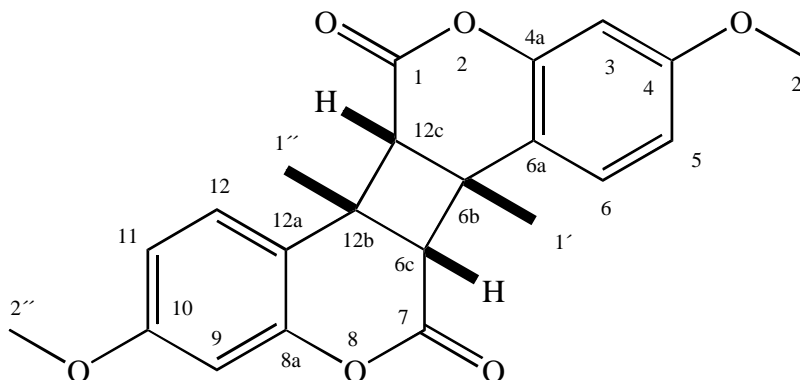
---

<b>Molekulargewicht:</b>	320.34 g/mol
<b>Summenformel:</b>	$C_{20}H_{16}O_4$
<b><math>R_f</math> (PE:EE = 1:2) =</b>	0.60
<b><math>^1H</math>-NMR (400 MHz, <math>CDCl_3</math>): <math>\delta</math> =</b>	7.36 (d, 2H, H-4 & H-10); 7.23 (dd, 2H, H-5 & H-11); 7.17 (d, 2H, H-6 & H-12); 7.12 (d, 2H, H-3 & H-9); 3.45 (s, 2H, H-6b & H-6c); 1.30 (s, 6H, H-1' & H-1'') ppm.
<b>Kopplungskonstanten:</b>	$^3J$ (H-4 & H-10/H-3 & H-9) = 8.2 Hz; $^3J$ (H-6 & H-12/H-5 & H-11) = 8.0 Hz; $^3J$ (H-5 & H-11/H-4 & H-10) = 7.8 Hz; $^4J$ (H-6 & H-12/H-4 & H-10) = 1.8 Hz; $^4J$ (H-5 & H-11/ H-3 & H-9) = 1.2 Hz.
<b><math>^{13}C</math>-NMR (125 MHz, <math>CDCl_3</math>): <math>\delta</math> =</b>	165.8 (quart., C-1 & C-7); 151.1 (quart., C-4a & C-8a); 129.5 (tert., C-4 & C-10); 127.2 (tert., C-6 & C-12); 125.1 (tert., C-5 & C-11); 123.0 (quart., C-6a & C-12a); 117.9 (tert., C-3 & C-9); 47.0 (tert., C-12b & C-12c); 45.2 (tert., C-6b & C-6c); 26.3 (prim., C-1' & C-1'') ppm.
<b>GC/MS (70 eV): m/z (%) =</b>	320 ( $M^{+}$ , 1), 160 (78), 132 (80), 131 (100).

3.3.2 Bestrahlung von 7-Methoxy-4-methyl-2*H*-benzopyran-2-on (**6**)

3.3.2.1 4,10-Dimethoxy-6b,12b-dimethyl-6b,6c,12b,12c-tetrahydrobenzopyrano-  
[1,2-c:3,4-c']cyclobuta-bis-benzopyran-1,7-dion (**60**)

AAV 2



<b>Wellenlänge:</b>	300 nm
<b>Bestrahlungsdauer:</b>	t = 34 h
<b>Ansatz:</b>	37 mg
<b>Ausbeute:</b>	30 mg (80 % d. Th.)
<b>Weißer Kristalle.</b>	
<b>Molekulargewicht:</b>	380.39 g/mol
<b>Summenformel:</b>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>
<b>R<sub>f</sub> (PE:EE = 1:2) =</b>	0.63
<b>Schmelzpunkt:</b>	209-211 °C

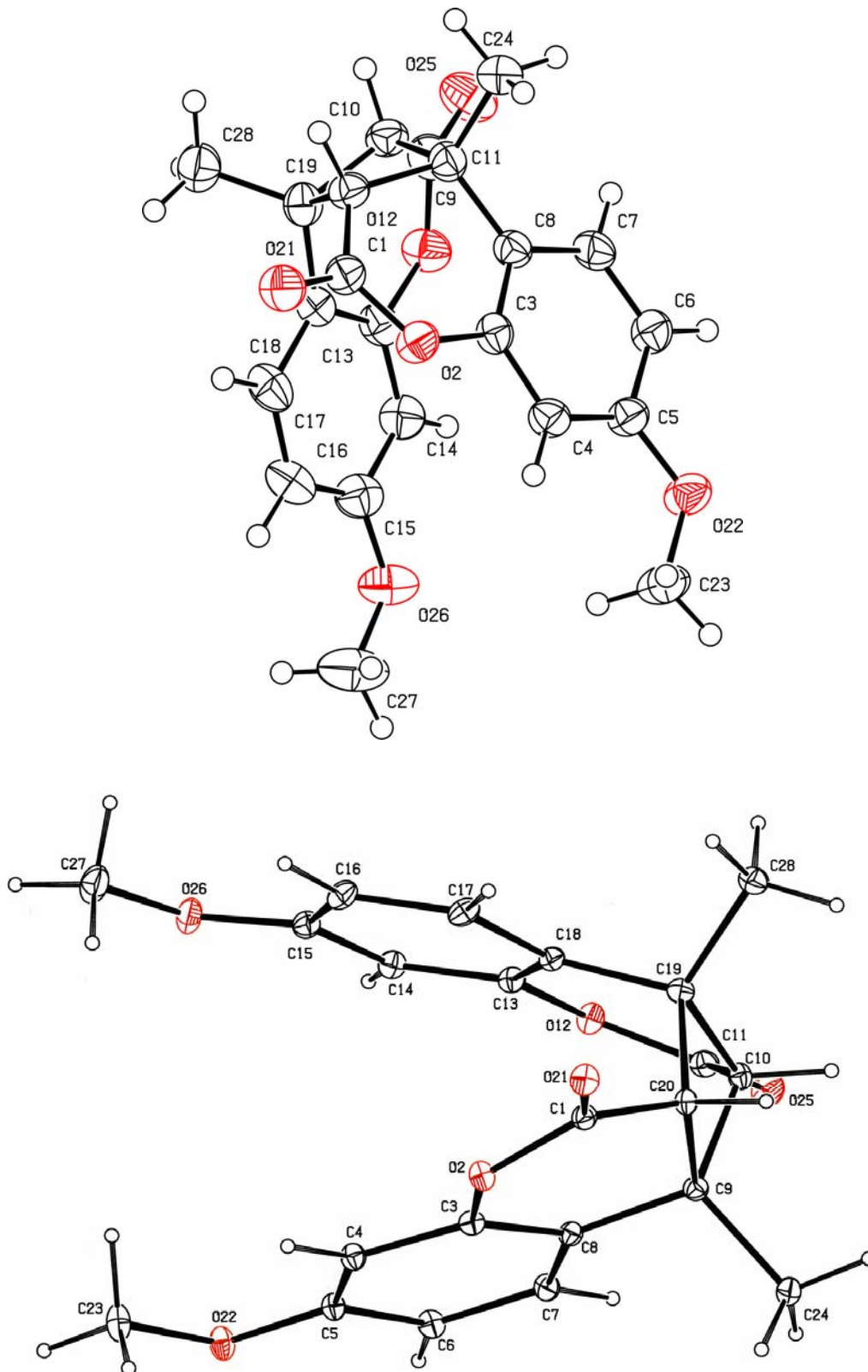
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.09 (d, 2H, H-6 & H-12); 6.65 (dd, 2H, H-5 & H-11);  
6.06 (d, 2H, H-3 & H-9); 3.67 (s, 6H, H-2' & H-2'');  
3.42 (s, 2H, H-6b & H-6c); 1.67 (s, 6H, H-1' & H-1'')  
ppm.

**Kopplungskonstanten:** <sup>3</sup>J (H-6 & H-12/H-5 & H-11) = 8.6 Hz  
<sup>4</sup>J (H-5 & H-11/H-3 & H-9) = 2.7 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 164.8 (quart., C-1 & C-7); 160.3 (tert., C-4 & C-10);  
150.3 (quart., C-4a & C-8a); 127.5 (tert., C-6 & C-12);  
113.8 (quart., C-6a & C-12a); 111.8 (tert., C-5 & C-11);  
101.8 (tert., C-3 & C-9); 55.5 (prim., C-2' & C-2'');  
55.3 (tert., C-6b & C-6c); 41.1 (quart., C-12b & C-12c);  
31.7 (prim., C-1' & C-1'') ppm.

**MS** (70 eV): m/z (%) = 380 (M<sup>+</sup>, 1); 190 (100); 162 (70); 147 (48); 91 (14);  
65 (8).

Röntgenstrukturanalyse



**Abbildung 37:** Röntgenstruktur von **60** in der typischen Darstellung (oben) und mit 10 %iger Orbitalgröße der Atome (unten).



<b>Kristalldaten und Strukturverfeinerung</b>	<b>Einheit</b>	<b>Werte</b>
Hinterlegungs-Nr. CCDC	-	624139
Summenformel	-	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>
Molmasse	g/mol	380.38
Kristallgröße	mm <sup>3</sup>	0.45 x 0.20 x 0.17
Kristallsystem	-	monoklin
Raumgruppe	-	P2 <sub>1/n</sub>
Moleküle / Elementarzelle - Z	-	8
Dichte (berechnet) - D <sub>x</sub>	g/cm <sup>3</sup>	1.360
Zelllänge	Å	a = 19.0044(19)
	Å	b = 10.3963(10)
	Å	c = 19.4447(19)
Zellwinkel	°	α = 90
	°	β = 104.806
	°	γ = 90
Volumen - V	Å <sup>3</sup>	3714.2(6)
F (000)	-	1600
Messtemperatur - T	K	153(2)
linearer Absorptionskoeffizient - μ (MoKα)	mm <sup>-1</sup>	0.099
Wellenlänge - λ (MoKα)	Å	0.71073
Messbereich Θ <sub>min.</sub> bis Θ <sub>max.</sub>	°	1.34 bis 25.00
Indexbereich	-	-22 ≤ h ≤ 22; -12 ≤ k ≤ 12; -23 ≤ l ≤ 23

Anzahl gemessener Reflexe - $\Theta_{\max}$	-	36526
Anzahl unabhängiger Reflexe - $N_{\text{ref}}$	-	6555
Anzahl Parameter - $N_{\text{par}}$	-	513
R-Indizes [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	-	$R1 = 0.0459$
	-	$\omega R2 = 0.0928$
Gemessene Daten [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	-	3376
R(int)	-	0.0965
S	-	0.847
Restelektronendichte (max. und min.)	$e \text{ \AA}^{-3}$	0.639 und -0.166

### 3.3.3 Bestrahlung von 4-Methyl-2*H*-benzothiopyran-2-on (**4a**)

#### 3.3.3.1 6b,12b-Dimethyl-6b,6c,12b,12c-tetrahydrobenzopyrano-[1,2-c:3,4-c']cyclobuta-bis-benzothiopyran-1,7-dion (**58a**)

AAV 2

Wellenlänge:

350 nm

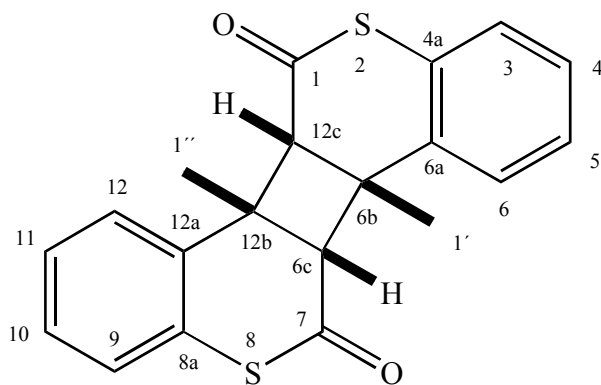
Bestrahlungsdauer:

 $t = 30 \text{ h}$ 

Ansatz:

25 mg

Ausbeute:

22 mg  
(88 % d. Th.)

Weißer Feststoff.

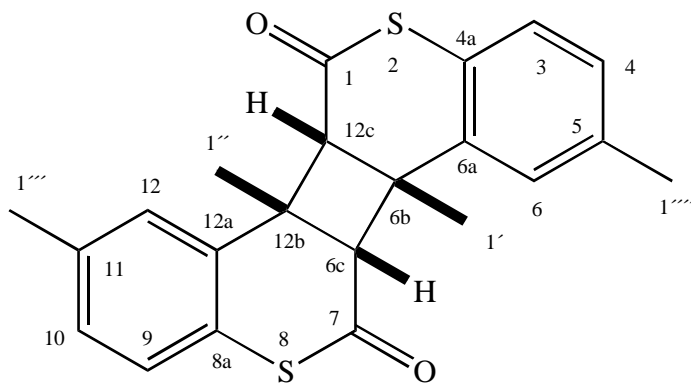
---

<b>Molekulargewicht:</b>	352.47 g/mol
<b>Summenformel:</b>	$C_{20}H_{16}O_2S_2$
<b><math>R_f</math> (PE:EE = 1:2) =</b>	0.60
<b>Schmelzpunkt:</b>	200-205 °C
<b><math>^1H</math>-NMR (400 MHz, <math>CDCl_3</math>): <math>\delta</math> =</b>	7.84 (d, 2H, H-6 & H-12); 7.30 (m, 4H, H-5 & H-11/ H-4 & H-10); 7.12 (d, 2H, H-3 & H-9); 3.44 (s, 2H, H-6b & H-6c); 1.42 (s, 6H, H-1' & H-1'') ppm.
<b>Kopplungskonstanten:</b>	$^3J$ (H-5 & H-11/H-6 & H-12) = 8.2 Hz; $^3J$ (H-3 & H-9/ H-5 & H-10) = 8.2 Hz.
<b><math>^{13}C</math>-NMR (125 MHz, <math>CDCl_3</math>): <math>\delta</math> =</b>	196.2 (quart., C-1 & C-7); 132.2 (quart., C-6a & C-12a); 129.1 (quart., C-4a & C-8a); 127.2 (tert., C-4 & C-10); 126.7 (tert., C-5 & C-11); 124.6 (tert., C-3 & C-9); 122.9 (tert., C-6 & C-12); 56.2 (tert., C-6b & C-6c); 54.7 (quart., C-12b & C-12c); 28.9 (prim., C-1' & C-1'') ppm.
<b>MS (70 eV): m/z (%) =</b>	352 ( $M^{+}$ , 1), 176 (38), 147 (100).

3.3.4 Bestrahlung von 4,6-Dimethyl-2*H*-benzothiopyran-2-on (5)

3.3.4.1 6b,12b-Dimethyl-6b,6c,12b,12c-tetrahydrobenzopyrano-[1,2-c:3,4-c']-cyclobuta-bis-benzothiopyran-1,7-dion (59)

AAV 2



**Wellenlänge:** 350 nm

**Bestrahlungsdauer:** t = 48 h

**Ansatz:** 65 mg  
(nach 50 % Umsatz aufgrund Braunfärbung der Lösung abgebrochen, Ausbeute auf 32, 5 mg normiert)

**Ausbeute:** 13 mg (40 % d. Th.)

**Gelbes Öl.**

**Molekulargewicht:** 380.53 g/mol

**Summenformel:** C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

**R<sub>f</sub>** (PE:EE = 1:2) = 0.52

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.13 (d, 2H, H-6 & H-12); 7.26 (m, 2H, H-4 & H-10);  
7.25 (d, 2H, H-3 & H-9); 3.44 (s, 2H, H-6b & H-6c);  
2.40 (s, 6H, H-1''' & H-1''');  
1.36 (s, 6H, H-1' & H-1'') ppm.

**Kopplungskonstanten:** <sup>3</sup>J (H-5 & H-11/H-6 & H-12) = 8.1 Hz;  
<sup>3</sup>J (H-3 & H-9/ H-5 & H-10) = 8.1 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 194.0 (quart., C-1 & C-7); 134.8 (quart., C-5 & C-11);  
-- (quart., C-6a & C-12a); -- (quart., C-4a & C-8a);  
128.4 (tert., C-4 & C-10); 124.4 (tert., C-3 & C-9);  
123.1 (tert., C-6 & C-12); 55.5 (tert., C-6b & C-6c);  
54.8 (quart., C-12b & C-12c); 27.1 (prim., C-1' & C-1'')  
23.1 (prim., C-1''' & C-1''') ppm.

**GC/MS** (70 eV): m/z (%) = 380 (M<sup>+</sup>, 2), 190 (29), 162 (100).

## **F. Literaturverzeichnis**

- 1) K. HILLER, M. F. MELZIG, Lexikon der Arzneipflanzen und Drogen, *AREA Verlag*, Erfstadt, **2006**.
- 2) a) D. L. J. OPDYKE, *Food Cosmet. Toxicol.*, **1974**, 12, 385;  
b) A. J. COHEN, *Food Cosmet. Toxicol.*, **1979**, 17, 277.
- 3) A. VOGEL, Gilbert's Ann. Phys., **1820**, 64, 161.
- 4) PIERER's Universal-Conversations-Lexikon, 6. Aufl., Ad. Spaarmann, Oberhausen, Leipzig, **1876**.
- 5) a) W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, **1868**, 21, 53;  
b) W. H. PERKIN, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1868**, 147, 229;  
c) W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, **1877**, 31, 388;
- 6) H. A. CAMPBELL, K. P. LINK, *J. Biol. Chem.*, **1941**, 138, 21.
- 7) E. ZIEGLER, H. JUNEK, *Mh. Chem.*, **1955**, 86, 33.
- 8) C. J. ESTLER, Pharmakologie und Toxikologie, 5. Aufl., Schattauer, Stuttgart, New York, **2000**.
- 9) a) M. A. STAHMANN, C. F. HUEBNER, K. P. LINK, *J. Biol. Chem.*, **1941**, 138, 513;  
b) R. S. OVERMAN, M. A. STAHMANN, K. P. LINK, *J. Biol. Chem.*, **1944**, 153, 5;  
c) N. KRESGE, R. D. SIMONI, R. L. HILL, *J. Biol. Chem.*, **2005**, 280, 5;  
d) H. A. CAMPBELL, W. K. SMITH, W. L. ROBERTS, K. P. LINK, *J. Biol. Chem.*, **1941**, 138, 1;  
e) R. H. BURRIS, Biographical Memoir of Karl Paul Link, **1994**, 65, 176, *National Academy of Sciences*, Washington (D. C.);  
f) J. A. LAST, *Toxicol. Sci.*, **2002**, 66, 4.
- 10) M. WICHTL, Teedrogen, *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH*, Stuttgart, **1989**.
- 11) G. MICHAL, Biochemical Pathways, *Spektrum*, Heidelberg, Berlin, **1999**.
- 12) P. S. JAMKHANDI, S. RAJAGOPAL, *Mh. Chem.*, **1966**, 97, 1732.
- 13) J. FALBE, M. REGITZ, CD Römpp Chemie Lexikon, Vers. 1.0, Stuttgart, New York, G. Thieme Verlag, **1995**.
- 14) A. DORLARS, C. W. SCHELLHAMMER, J. SCHROEDER, *Angew. Chem.*, **1975**, 87, 693.
- 15) E. R. FARMER, A. F. HOOD, Pathology of the Skin, *Hemel Hempstead: Appleton & Lange*, **1990**.
- 16) a) P. FRITSCH, Dermatologie, *Springer*, Berlin, **1990**;

- b) M. COUPERUS, *Calif Med.*, **1954**, 6, 81 + 402;  
 c) ORTONNE et al., *Plenum*, New York, **1982**.
- 17) a) J. E. HEARST, *Chem. Res. Toxicol.*, **1989**, 3, 69;  
 b) H. H. ROENIGK, H. I. MAIBACH, Psoriasis, *Marcel Dekker*, New York, **1985**.
- 18) C. H. KRAUCH, D. M. KRÄMER, A. WACKER, *Photochem. Photobiol.*, **1967**, 6, 341.
- 19) J. A. HAGER, P. S. EVANS, T. OTSUKI, *Chem. Lett.*, **1990**, 3, 409.
- 20) a) D. KANNE, K. STRAUB, J. E. HEARST, H. RAPOPORT, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**,  
 104, 6754;  
 b) R. S. COLE, *J. Bacteriol.*, **1971**, 107, 846;  
 c) R. S. COLE, *Biochim. Biophys. Acta*, **1971**, 254, 30.
- 21) Y. M. YANG, J. W. HYUN, M. S. SUNG, H. S. CHUNG, B. K. KIM, W. H. PAIK, S. S.  
 KANG, J. G. PARK, *Planta Med.*, **1996**, 62, 4.
- 22) a) R. E. MINTO, C. A. TOWNSEND, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2537;  
 b) T. ASAO, G. BÜCHI, M. M. ABDEL-KADER, S. B. CHANG, E. L. WICK, G. N.  
 WOGAN, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 882.
- 23) R. HOFFMANN, P. P. WELLS, H. MORRISON, *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 102.
- 24) a) X. YU, D. SCHELLER, O. RADEMACHER, T. WOLFF, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68,  
 7386;  
 b) S. KARTIKEYAN, V. RAMAMURTHY, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 6409;  
 c) C. KIM, A. TRAJKOVSKA, J. U. WALLACE, S. H. CHEN, *Macromolecules*, **2006**,  
 39, 3817.
- 25) P. E. S. DE OLIVEIRA, L. M. CONSERVA, A. C. BRITO, R. P. L. LEMOS, *Pharm. Biol.*,  
**2005**, 43, 53.
- 26) M. TRANI, A. CARBONETTI, G. DELLE MONACHE, F. DELLE MONACHE, *Fitoterapia*,  
**2004**, 75, 99.
- 27) C. CHMELEWSKY, P. FRIEDLÄNDER, *Chem. Ber.*, **1913**, 46, 1907.
- 28) a) C. P. KLAUS, C. THIEMANN, J. KOPF, P. MARGARETHA, *Helv. Chim. Acta*, **1995**,  
 78, 1079;  
 b) C. KARBE, P. MARGARETHA, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1991**, 57, 231.
- 29) J. W. HANIFIN, E. COHEN, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 13, 1419.
- 30) a) P. P. WELLS, H. MORRISON, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 154;  
 b) F. D. LEWIS, S. V. BARANCYK, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8653.
- 31) D. SCHWEBEL, M. SOLTAU, P. MARGARETHA, *Synthesis*, **2001**, 8, 1111.

- 32) Dissertation, D. SCHWEBEL, **2000**;  
[\[http://www.sub.uni-hamburg.de/opus/volltexte/2000/225/\]](http://www.sub.uni-hamburg.de/opus/volltexte/2000/225/)
- 33) a) K. SONOGASHIRA, Y. TOHDA, N. HAGIHARA, *Tetr. Lett.*, **1975**, 50, 4467;  
b) K. SONOGASHIRA, *In Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. TROST, L. FLEMMING (Eds.), *Pergamon Press*, New York, **1991**, 3, Kapitel 2.4.
- 34) J. WU, Y. LIAO, Z. YANG, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 3642.
- 35) R. BRÜCKNER, *Reaktionsmechanismen*, Elsevier, *Spektrum Akademischer Verlag*, München, 3. Aufl., **2004**.
- 36) X. FU, S. ZHANG, J. YIN, D. P. SCHUMACHER, *Tetr. Lett.*, **2002**, 43, 6673.
- 37) a) J. C. JUNG, O. S. PARK, J. C. KIM, *Synth. Commun.*, **1999**, 29, 3587;  
b) J. C. JUNG, O. S. PARK, J. C. KIM *Synth. Commun.*, **2000**, 30, 1193;  
c) J. C. JUNG, Y. J. JUNG, O. S. PARK, *Synth. Commun.*, **2001**, 31, 1195.
- 38) C. MENTZER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **1943**, 25, 379; *Bull. Soc. Chim. France*, **1945**, 12, 430.
- 39) A. RUWET, C. DRAGUET, M. RENSON, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **1970**, 79, 639.
- 40) J. BOYD, A. ROBERTSON, W. B. WHALLEY, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 174.
- 41) R. ANSCHÜTZ, *Ber.*, **1903**, 36, 465.
- 42) H. PAULY, K. LOCKEMANN, *Ber.*, **1915**, 48, 28.
- 43) P. S. JAMKHANDI, S. RAJAGOPAL, *Mh. Chem.*, **1963**, 94, 1271; *Arch. d. Pharm.*, **1967**, 300, 561.
- 44) W. HÜTTEL, M. NIEGER, M. MÜLLER, *Synthesis*, **2003**, 12, 1803.
- 45) M. TOPOLSKI, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 5588.
- 46) N. N. CHATTERJEE, *Chem. Abstr.*, **1960**, 53, 12162.
- 47) K. C. MAJUMDAR, S. K. SAMANTA, *Tetr. Lett.*, **2002**, 43, 2119.
- 48) a) W. L. COLLIER, R. S. MACOMBER, *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 1367.  
b) H. N. MILLER, *J. Org. Chem.*, 1954, 19, 1882.
- 49) G. W. KABALKA, G. DONG, B. VENKATAIAH, *Tetr. Lett.*, **2004**, 45, 5139.
- 50) L. SCHIO, F. CHATREAU, M. KLICH, *Tetr. Lett.*, **2000**, 41, 1543.
- 51) a) A. SUZUKI, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 147;  
b) N. MIYAURA, A. SUZUKI, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457;  
c) N. YONEDA, S. MATSUOKA, N. MIYAURA, T. FUKUHARA, A. SUZUKI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 2124.
- 52) G. A. MOLANDER, B. W. KATONA, F. MACHROUHI, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 8416.
-



- 
- 53) a) N. SATO, N. J. NARITA, *J. Heterocycl. Chem.*, **1999**, 36, 783;  
b) J. B. PAINE, *J. Heterocycl. Chem.*, **1987**, 24, 351.
- 54) G. J. QUALLICH, D. E. FOX, R. C. FRIEDMANN, C. W. MURTIASHAW, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 761.
- 55) Y. KATO, S. OKADA, K. TOMIMOTO, T. MASE, **2001**, 42, 4849.
- 56) E. DEFRANQ, T. ZESIGER, R. TABACCHI, *Helv. Chim. Acta.*, **1993**, 76, 425.
- 57) S. CHANDRASEKHAR, C. NARSIHMULU, V. JAGADESHWAR, S. SHAMEEM SULTANA, *Arkivoc*, **2005**, 3, 92.
- 58) H. SCHEIBLER, A. FISCHER, *Ber. Deu. Chem. Ges.*, **1922**, 55B, 2903.
- 59) G. W. KABALKA, A. R. MEREDDY, *Organometallics*, **2004**, 23, 4519.
- 60) L. VO-QUANG, *Bull. Soc. Chim.*, **1965**, 5, 1525.
- 61) Y.-T. Wu, M. Noltemeyer, A. DE MEIJERE, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 13, 2802.
- 62) E. C. HORNING, *Org. Synth. Coll.*, **1955**, 3, Wiley & Son, New York, Sidney, 581.
- 63) C. JIA, D. PIAO, T. KITAMURA, Y. FUJIWARA, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 7516.
- 64) S. K. DE, R. A. GIBBS, *Synthesis*, **2005**, 8, 1231.
- 65) S. P. CHAVAN, K. SHIVASANKAR, R. SIVAPPA, R. KALE, *Tetr. Lett.*, **2002**, 43, 8583.
- 66) a) H. NAKAZUMI, A. ASADA, T. KITAO, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, 53, 2046;  
b) J. A. PANETTA, H. RAPOPORT, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 2626;  
c) N. F. YAGGI, K. T. DOUGLAS, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1977**, 609.  
d) H. NAKAZUMI, T. KITAO, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1977**, 50, 939.
- 67) a) R. J. CLEMENS, J. A. HYATT, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2431;  
b) M. SATO, H. OGASAWARA, E. YOSHIKUNI, T. KATO, *Chem. Pharm. Bull.*, **1983**, 31, 1902;  
c) J. A. HYATT, P. L. FELDMANN, R. J. CLEMENS, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 5105.
- 68) AUTORENKOLLEKTIV, *Organikum*, 20. Aufl., J. A. Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, **1996**.
- 69) H. NAKAZUMI, A. ASADA, T. KITAO, *Chem. Lett.*, **1979**, 387.
- 70) M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.
- 71) M. KASHA, *Discuss. Faraday Soc.*, **1950**, 9, 14.
- 72) a) H. G. O. BECKER, *Einführung in die Photochemie*, 2. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1983**;  
b) S. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, **1973**.
-

- 73) G. S. HAMMOND, N. J. TURRO, *Science*, **1963**, 1541.
- 74) J. N. PITTS, F. W. WILKINSON, G. S. HAMMOND, *Advances in Photochemistry, Vol. 1*, New York, **1963**, 1.
- 75) P. MARGARETHA, *Preparative Organic Photochemistry, Top. Curr. Chem.*, **1982**, 103, 6.
- 76) J. MARCH, *Advanced Organic Chemistry, J. Wiley & Sons*, New York, **1990**.
- 77) W. G. HERKSTROETER, A. A. LAMOLA, G. S. HAMMOND, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 4537.
- 78) E. J. COREY, R. B. MITRA, H. UDA, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 485; *ibid.*, **1963**, 85, 362.
- 79) a) P. DE MAYO, *Acc. Chem. Res.*, **1971**, 4, 41;  
b) R. O. LOUTFY, P. DE MAYO, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 3559.
- 80) a) G. M. SHELDRIK, SHELXL97, Program for crystal structure refinement, **1997**, University of Göttingen, Germany.  
b) Bruker AXS, XShell, V4.01, **2000**.  
c) K. BRANDENBURG, Diamond V3.1, **1997-2005**, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.  
d) L. J. FARRUGIA, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 565.
- 81) Merck Chemikalien & Reagenzien **2005-2007**.
- 82) Fluka Laborchemikalien und analytische Reagenzien **2005/2006**.
- 83) Aldrich Advancing Science **2005-2006**.

## G. Sicherheitsdaten

Bei den in dieser Arbeit verwendeten kommerziell erhältlichen Chemikalien wurde sich nach den Angaben der Hersteller<sup>81,82,83)</sup> hinsichtlich der R- und S-Sätze gerichtet.

Bei einem Großteil der dargestellten Verbindungen handelt es sich jedoch um neue Stoffe, deren Gefahrenpotential unbekannt ist. Die Gefahrenabschätzung kann durch das Heranziehen des Gefahrenpotentials analoger Substanzen erfolgen, was sich aber aufgrund der strukturellen Unterschiede zu bekannten Verbindungen als schwierig erweist. Es sei daher darauf hingewiesen, dass unbekannte Stoffe grundsätzlich als giftige Gefahrstoffe einzustufen sind und entsprechend gehandhabt werden müssen. Da es sich bei den meisten hier beschriebenen Verbindungen aber um Naturstoffderivate handelt und von einer physiologischen Wirkung ausgegangen werden muss, ist jeglicher Kontakt der Substanzen mit den Augen, der Haut, den Atemwegen und dem Mund zu vermeiden!

Trotzdem sollen hier die Gefahren- und Sicherheitshinweise von Vergleichssubstanzen aufgeführt werden, deren strukturelle Besonderheiten auch in der Grundstruktur der synthetisierten Verbindungen wieder zu finden sind.

### *Photoedukte und Vorstufen:*

Die einzige kommerziell erhältliche Vorstufe, die in dieser Arbeit verwendet wurde, ist das 4-Hydroxycumarin<sup>81)</sup> (**9b**), welches ein ähnliches Gefahrenpotential besitzen sollte wie das 4-Hydroxythiocumarin (**9c**). Als Gefahrenhinweis gilt die Gesundheitsschädlichkeit beim Verschlucken und es reizt die Augen, die Atmungsorgane und die Haut. Als Sicherheitshinweis werden folgende Ratschläge angegeben: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.

Als gefährlichstes Cumarinderivat soll hier stellvertretend für die Photoedukte die Sicherheitsdaten von Cumarin-3-carbonsäure<sup>81)</sup> aufgeführt werden. Als Gefahrenhinweis gilt die Giftigkeit beim Verschlucken. Als Sicherheitshinweis werden folgende Ratschläge angegeben: Berührung mit den Augen vermeiden und geeignete Schutzhandschuhe tragen. Bei Unfall und Unwohlsein sofort den Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

*Photoprodukte:*

Auch wenn die strukturellen Unterschiede zu den Photoprodukten sehr stark sind, machen die folgenden zwei Beispiele deutlich, wie viel gefährlicher die höhere Komplexität der Moleküle die Verbindungen werden lassen könnte.

Zum einen finden wir das Cumarin-Grundgerüst auch im Aflatoxin B<sub>1</sub><sup>82)</sup>, welches bereits in der Einleitung erwähnt wurde. Es gelten die Gefahrenhinweise: Kann Krebs erzeugen und vererbare Schäden verursachen. Weiterhin ist es sehr giftig beim Einatmen. Es werden folgende Sicherheitsratschläge gegeben: Exposition vermeiden und vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen (nur für berufsmäßige Verwender). Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Zum anderen soll das 5-Methoxypsoralen<sup>83)</sup> (*Bergapten*) aufgeführt werden. Es gelten die Gefahrenhinweise: Kann Krebs erzeugen und vererbare Schäden verursachen. Es verursacht Verätzungen. Es werden folgende Sicherheitsratschläge gegeben: Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen (nur für berufsmäßige Verwender). Staub nicht einatmen. 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 zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).

## **Danksagungen**

Im Folgenden möchte ich in wertungsfreier Reihenfolge verschiedenen Personen danken, die mir bei der erfolgreichen Fertigstellung der vorliegenden Arbeit geholfen haben:

Meinem Professor Dr. Paul Margaretha danke ich dafür, dass die Chemie stimmte. Photochemie macht doppelt so viel Spaß, wenn die Birnen zwar nicht gleich hell, wohl aber mit der gleichen Wellenlänge strahlen und sich durch nichts aus der Fassung bringen lassen.

An alle Arbeitskreismitglieder geht mein Dank, da die Arbeit umso leichter von der Hand geht, wenn man von Freunden umgeben ist. Spezieller Dank geht dabei an die beste Arbeitskollegin und Freundin Kerstin Schmidt für die eine oder andere Synthese, aber besonders für den Spaß bei der Arbeit und die Gesellschaft bei abendlichen Tests von Lösungsmittelgemischen im Sausalitos. Für das leibliche Wohl sorgte nicht zuletzt unser Arbeitskreisglücksbringer Volker Schmidt mit seinen erstklassigen Kreationen aus dem Backofen. Dafür und für die Auflockerung manchen Alltags meinen Dank. Britta Lohmeyer hat mir trotz der vielen Arbeit eine komplikationsfreie Zeit bei der Durchführung der verschiedenen Chemiepraktika beschert, danke dafür.

Für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren danke ich dem NMR-Team. Herrn Dr. Volker Sinnwell, dafür, dass er den Betrieb der Geräte und Server zuverlässig gewährleistete und gerne mit einem hilfreichen Rat zu Seite stand. Seinen fleißigen Mitarbeiterinnen Frau Eva Juhas, Frau Silke Weidner und Frau Vera Priegnitz, danke ich dafür, dass sie sich nie beschwert haben, wenn ich mal wieder in NICHTS noch Signale finden wollte und sie es meistens auch schafften.

Herrn Manfred Preuße und Frau Annegret Meiners gilt mein Dank für die Anfertigung der vielen Massespektren.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Kopf danke ich für die Berechnung und Hilfe bei den Röntgenstrukturanalysen. Frau Isabelle Nevoigt danke ich für das Geschick bei der Vermessung der Kristalle und Cornelia Bretzke für die Einblicke in die Röntgenstrukturanalyse und metallische Fußbälle.

Herrn Björn Wilde danke ich für die Erstellung einiger schöner Röntgenstrukturbilder und der Hilfe bei der Auswertung der Daten.

Herrn Matthias Wulf danke ich dafür, dass er mir meine wichtigsten Kristalle geschmolzen hat, sprich die exakte Schmelzpunktbestimmung am Mikroskop.

Herrn Hans-Jürgen Wermke und Herrn Stephan Thiel danke ich für manch guten Rat im technischen Bereich. Herrn Martin Meyer danke ich für den frühzeitig verliehenen Titel: „Chef!“. Euch, Danny Dührkop und allen nicht namentlich Erwähnten vom TVP-Team danke ich für die Kollegialität und Freundschaft.

Meinen Freunden Fabian und Rüdiger danke ich dafür, dass sie mit mir Erfrischungsgetränke zu sich nahmen, wann immer ich wollte und mir nicht nachtragen, dass ich in letzter Zeit nicht so oft konnte.

Meinen Eltern danke ich, weil sie immer für mich da waren, und mit mancher Finanzspritze dafür sorgten, dass ich nicht nur von Luft und ihrer Liebe leben musste.

Meinem Schwesterherz Britta danke ich für die wertvollen Tipps und Literatur zur Abrundung dieser Arbeit, fürs Korrekturlesen, was wirklich sehr aufmerksam war, und dafür, dass sie immer da ist.

Meiner Frau Katharina danke ich für Ihre Liebe und vor allen Dingen dafür, dass ich sie liebe und dafür, dass sie mir mit Emilia die beste Synthese der Welt geschenkt hat. Wenn es einen Dokortitel fürs Kindererziehen gäbe, hättest du ihn verdient. Emi und ich sind stolz auf dich!

Allen, die gerne namentlich erwähnt worden wären, danke ich dafür, dass sie mir nicht böse sind, nicht namentlich erwähnt worden zu sein und dafür, weswegen sie gerne namentlich erwähnt worden wären.

## Publikationsliste

D. SCHWEBEL, M. SOLTAU, P. MARGARETHA,  
„Photochemical Synthesis of Cyclopenta[c]-Anellated Benzopyrans and Benzothiopyrans“,  
*Synthesis*, **2001**, 8, 1111.

M. SOLTAU, M. GÖWERT, P. MARGARETHA,  
„Light-induced Coumarin-Cyclopentaannellation“,  
*Organic Letters*, **2005**, 7, 5159.

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

---

MARKO SOLTAU

Diplom-Chemiker

am 19.12.1974 in Hamburg geboren

eheähnliche Gemeinschaft, eine Tochter (\* 17.11.2005)

### **Studium**

---

seit 08/2003

Promotion

04/1996 – 07/2003

Chemie an der Universität Hamburg

Abschluss: Diplom-Chemie, Note gut

Diplomarbeit:

„Synthese und photochemisches Verhalten von 4-Alkinyl-funktionalisierten Cumarinen und Thiocumarinen“

seit 10/2004

Zweitstudiengang

Betriebswirtschaftslehre für Naturwissenschaftler

Fernuniversität Hagen



### **Berufspraxis**

---

- seit 10/2003                   Hauptassistent in der Planung und Durchführung des Praktikums für Studenten der Zahn-/Medizin mit jährlich 600 Studenten
- seit 10/1998                   Lehraufträge im Rahmen des zahn-/medizinischen Praktikums in organischer Chemie an der Universität Hamburg
- 04/1996 – 07/2003           zur Finanzierung des Studiums  
Computerwartung, zentraler Telefon- und Postdienst  
Hüpeden & Co. (GmbH & Co.)

### **Schulische Ausbildung**

---

- 09/1984 – 08/1994           Gymnasium Glinde  
Abschluss: Abitur (Durchschnittsnote 2,7)
- 09/1981 – 08/1984           Grundschule Wiesenfeld, Glinde

### **Sonstiges**

---

- 09/2004-10/2004           Akkreditierter Journalist für „Radio4Handicaps“ bei den Paralympics in Athen
- 12/1995 – 03/1996           Auslandsaufenthalt Australien
- 08/1994 – 10/1995           Zivildienst Mobiler Sozialer Hilfsdienst (MSHD)  
in Hamburg-Billstedt

**Kenntnisse / Fähigkeiten / Interessen**

---

EDV-Kenntnisse            MS Office, Outlook, HTML, Grafikprogramme,  
Windows 95, 98, 2000, XP, Adobe Photoshop

Fremdsprachen            Schulkenntnisse  
Englisch: 9 Jahre  
Französisch: 5 Jahre

Interessen                Malerei

Sonstiges                 Führerschein Klasse 3

Hamburg, den 31.10.2006

*(Marko Soltau)*

### **Erklärung über frühere Promotionsversuche**

Hiermit versichere ich, Marko Soltau, geboren am 19. Dezember 1974 in Hamburg, dass vorher keine weiteren Promotionsversuche unternommen worden sind und diese Arbeit nicht an einer anderen Universität zur Promotion eingereicht wurde.

Hamburg, den 31.10.2006

.....

*(Marko Soltau)*

### **Eidesstattliche Versicherung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit in der Zeit von August 2003 bis Oktober 2006 am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg selbständig und ohne fremde Hilfe durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet zu haben.

Hamburg, den 31.10.2006

.....

*(Marko Soltau)*

