
Zusammenfassung der Dissertation von Marko Soltau

Titel:

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

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 Palladium⁰-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 AlCl₃ 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 AlCl₃ 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**.

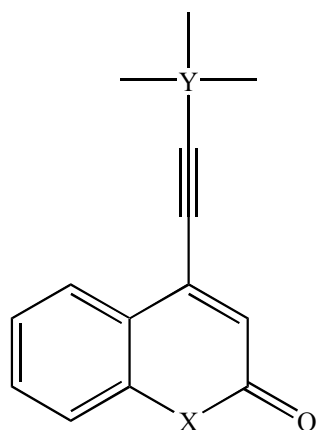
Die Hauptprodukte **48a-c** bilden sich über einen mehrstufigen Prozess. Zunächst bildet sich in einer [2+3]-Photocycloaddition ein Carben, welches unter einem weiteren Ringschluss zu den nicht detektierten Verbindungen **47a-c** reagiert. Eine Stabilisierung von **47a-c** erfolgt unter Rückbildung des 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.

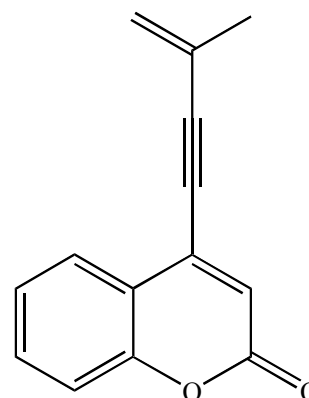
Formelsammlung



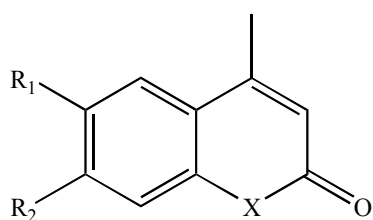
1a X = S; Y = C

1b X = O; Y = C

1c X = O; Y = Si



3

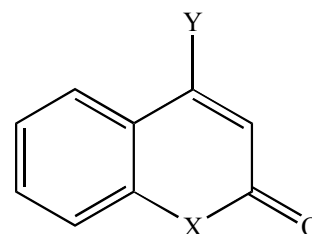


4a X = S; R₁ = H; R₂ = H

4b X = O; R₁ = H; R₂ = H

5 X = S; R₁ = CH₃; R₂ = H

6 X = O; R₁ = H; R₂ = OCH₃



7a X = S; Y = Ts

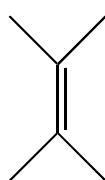
7b X = O; Y = Ts

9a X = S; Y = OH

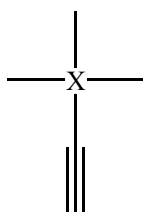
9b X = O; Y = OH

22a X = S; Y = Br

22b X = O; Y = Br

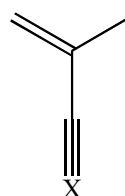


2

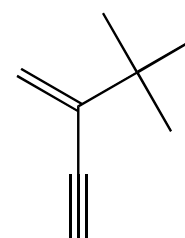


8a X = C

8b X = Si



20 X = H



21

23 X = BF₃K

Abbildung 32a: Formelsammlung der Photoedukte und Vorstufen

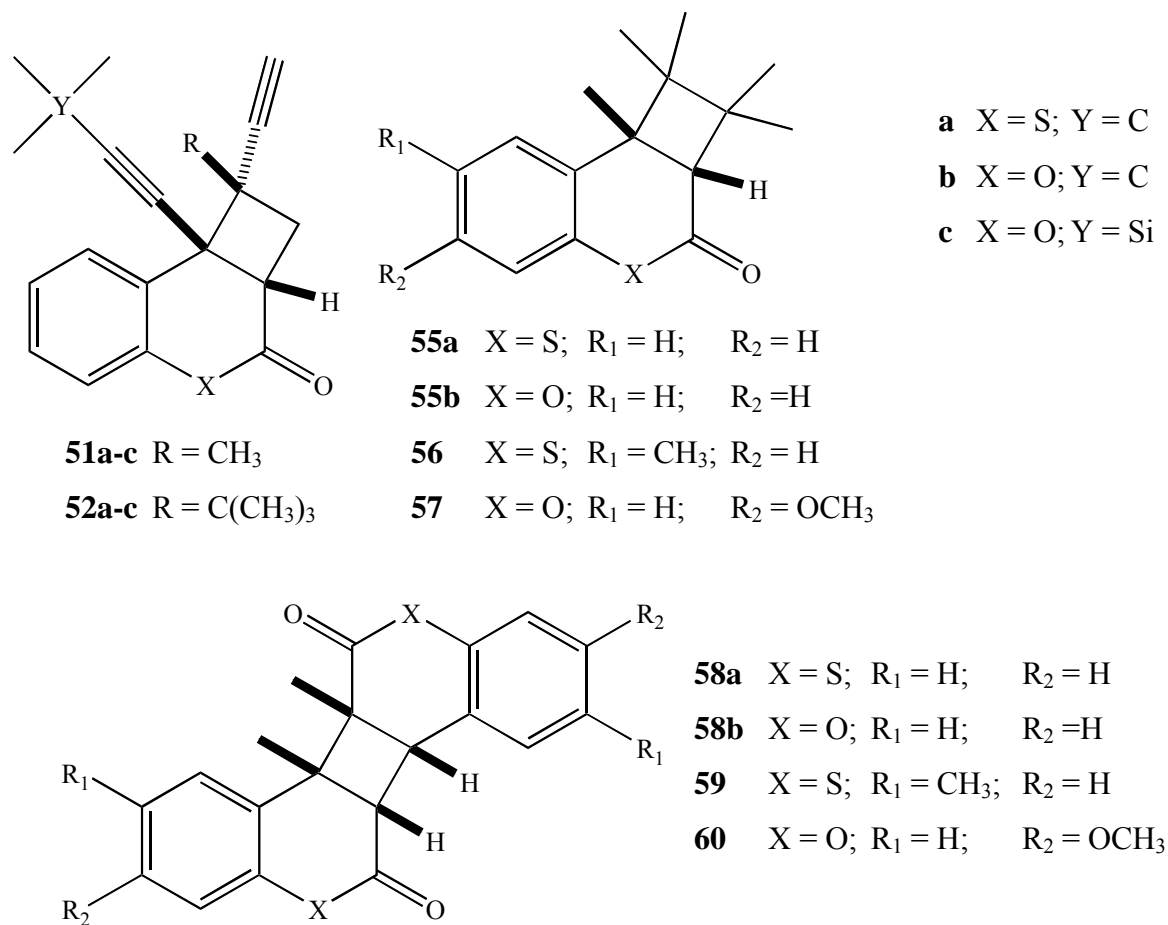


Abbildung 33b: Formelsammlung der Photoprodukte

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)-2H-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-inyl)-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-8*bH*-cyclobuta[*c*]-1-benzothiopyran-3-on
- 45b** 1,1,2,2-Tetramethyl-8b-(3,3-dimethylbut-1-inyl)-1,2,2a,3-terahydro-8*bH*-cyclobuta[*c*]-1-benzopyran-3-on
- 46b** 4-(3,3-Dimethyl-but-1-inyl)-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*α*,8*α*)-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*α*,8*α*)-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*α*,8*α*)-1,1,2,2-Tetramethyl-8-(trimethylsilyl)-1,2,2a,3-tetrahydro-8*H*-pentaleno-[6,1,2-*cde*]-1-benzopyran-4-on
- 49a** (2*α*,8*α*)-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 α ,8 β)-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 α ,2 $\alpha\beta$,8 β)-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 α ,2 $\alpha\beta$,8 β)-8b-[2-(Trimethylsilyl)ethinyl]-1-ethinyl-1-methyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-3*H*-cyclobuta[*c*]benzopyran-3-on
- 52a** (1 α ,2 $\alpha\beta$,8 β)-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 α ,2 $\alpha\beta$,8 β)-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