

**Synthese und Photochemie von gewinkelten aromatischen  
Bis(thio)lactonen bzw. Bislactamen**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
**John Bethke**  
aus Neuruppin

Hamburg 2000

1. Gutachter : Prof. Dr. P. Margaretha

2. Gutachter : Prof. Dr. W. A. König

Tag der mündlichen Prüfung : 18.12.2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1997 bis Juni 2000 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Margaretha im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. P. Margaretha danke ich für die Überlassung des Themas, für sein stetes Interesse am Verlauf dieser Arbeit und für damit verbundene zahlreiche fördernde Diskussionen.

## **Meinen Eltern**



1.2.2.5. Darstellung von ( <i>E</i> )-3-[5-(1,1-Dimethylethylthio)benzopyr-6-yl]prop-2-ensäureethylester ( <b>37</b> ).....	22
1.2.2.6. Darstellung von ( <i>E</i> )-3-[5-(1,1-Dimethylethylthio)benzopyr-6-yl]prop-2-ensäure( <b>38</b> ).....	23
1.2.2.7. Darstellung von 3 <i>H</i> ,9 <i>H</i> -Thiino[2,3- <i>f</i> ]benzopyran-3,9-dion ( <b>8</b> ).....	23
1.3. Versuch zur Darstellung von 2 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -Thiino[2,3- <i>h</i> ]benzopyran-2,8-dion ( <b>9</b> ).....	24
1.3.1. Syntheseweg 1.....	24
1.3.1.1. Darstellung von N-(2,6-Dimethyl-3-nitrophenyl)ammoniumhydrogensulfat ( <b>40</b> ).....	25
1.3.1.2. Darstellung von 2,6-Dimethyl-3-nitrophenol ( <b>41</b> ).....	26
1.3.1.2. Darstellung von Ethansäure-2,6-dimethyl-3-nitrophenylester ( <b>42</b> ).....	27
1.3.1.3. Versuch zur Darstellung von Ethansäure-2,6-bis-(dibrommethyl)-3-nitrophenylester ( <b>43</b> ).....	27
1.3.2. Syntheseweg 2.....	28
1.3.2.1. Darstellung von ( <i>E</i> )-3-Ethoxyprop-2-ensäurechlorid ( <b>46</b> ).....	29
1.3.2.2. Darstellung von ( <i>E</i> )-3-Ethoxyprop-2-ensäure-2-methylphenylester ( <b>47</b> ).....	30
1.3.2.3. Darstellung von 8-Methylcumarin ( <b>48</b> ).....	30
1.3.2.4. Versuch zur Darstellung von 8-Methyl-7-nitrocumarin ( <b>49</b> ).....	31
1.4. Synthese von 1,2-Dihydro-8 <i>H</i> -pyrano[2,3- <i>h</i> ]chinolin-2,8-dion ( <b>10</b> ).....	32
1.4.1. Darstellung von 2-Hydroxy-6-nitrobenzaldehyd ( <b>52</b> ).....	33
1.4.2. Darstellung von 5-Nitrocumarin ( <b>54</b> ).....	33
1.4.3. Darstellung von 5-Aminocumarin ( <b>55</b> ).....	34
1.4.4. Darstellung von 5-(Cinnamoylamido)cumarin ( <b>56</b> ).....	35
1.4.5. Darstellung von 1,2-Dihydro-8 <i>H</i> -pyrano[2,3- <i>h</i> ]chinolin-2,8-dion ( <b>10</b> ).....	35
1.5. Versuch zur Darstellung von 3 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -Thiino[3,2- <i>f</i> ]benzopyran-3,8-dion ( <b>11</b> ).....	36
1.5.1. Darstellung von 6-Nitrocumarin ( <b>57</b> ).....	38
1.5.2. Darstellung von 6-Aminocumarin ( <b>58</b> ).....	38
1.5.3. Darstellung von Di(benzopyr-6-yl)disulfan ( <b>59</b> ).....	39
1.5.4. Darstellung von 6-Mercaptocumarin ( <b>60</b> ).....	39
1.5.5. Darstellung von 6-(Cinnamoylthio)cumarin ( <b>61</b> ).....	40
1.5.6. Versuch zur Darstellung von 3 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -Thiino[3,2- <i>f</i> ]benzopyran-3,8-dion ( <b>11</b> ).....	40
1.6. Synthese von 3,4-Dihydro-8 <i>H</i> -pyrano[3,2- <i>f</i> ]chinolin-3,8-dion ( <b>12</b> ).....	41
1.6.1. Darstellung von 6-Nitrocumarin ( <b>57</b> ).....	42

1.6.2. Darstellung von 6-Aminocumarin ( <b>58</b> ).....	43
1.6.3. Darstellung von 6-(Cinnamoylamido)cumarin ( <b>65</b> ).....	43
1.6.4. Synthese von 3,4-Dihydro-8 <i>H</i> -pyrano[3,2- <i>f</i> ]chinolin-3,8-dion ( <b>12</b> ).....	43
1.7. Versuch zur Darstellung von 3,4-Dihydro-8 <i>H</i> -thiino[3,2- <i>f</i> ]chinolin-3,8-dion ( <b>13</b> ).....	44
1.7.1 Syntheseweg 1.....	44
1.7.1.1. Darstellung von Zimtsäurethiophenylester ( <b>67</b> ).....	45
1.7.1.2. Darstellung von 2 <i>H</i> -Benzo[1]thiopyran-2-on ( <b>2</b> ).....	46
1.7.1.3. Darstellung von 6-Nitro-1-thiocumarin ( <b>68</b> ).....	46
1.7.1.4. Darstellung von 6-Amino-1-thiocumarin ( <b>69</b> ).....	47
1.7.1.5. Darstellung von 6-(Cinnamoylamido)-1-thiocumarin ( <b>70</b> ).....	48
1.7.1.6. Versuch zur Darstellung von 3,4-Dihydro-8 <i>H</i> -thiino[3,2- <i>f</i> ]chinolin-3,8-dion ( <b>13</b> ).....	48
1.7.2. Syntheseweg 2.....	49
1.7.2.1. Darstellung von 4-(Cinnamoylamido)cinnamoylthiobenzen ( <b>72</b> ).....	50
1.7.2.2. Versuch zur Darstellung von 3,4-Dihydro-8 <i>H</i> -thiino[3,2- <i>f</i> ]chinolin-3,8-dion ( <b>13</b> ).....	50
1.8. Reaktionen von Zimtsäurehetarylestern mit Aluminiumchlorid.....	51
1.8.1. Darstellung der Zimtsäureester.....	51
1.8.2. Reaktion der Zimtsäureester mit Aluminiumchlorid.....	52
1.9. Reaktion von Di(cinnamoylamido)benzenen mit Aluminiumchlorid als alternativer Syntheseschritt zur Darstellung von Phenanthrolin- bzw. Pyridochinolinderivaten.....	53
1.9.1. Darstellung der Di(cinnamoylamido)benzene.....	53
1.9.2. Reaktion der Di(cinnamoylamido)benzene mit Aluminiumchlorid.....	54
1.10. Diskussion der spektroskopischen Daten der Photoedukte.....	56
<b>2. Photochemie.....</b>	<b>60</b>
2.1. Theoretische Aspekte der Photochemie.....	60
2.2. Bestrahlung von 2 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -Benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i> ]bispyran-2,8-dion ( <b>7</b> ).....	61
2.3. Bestrahlung von 3 <i>H</i> ,9 <i>H</i> -Thiino[2,3- <i>f</i> ]benzopyran-3,9-dion ( <b>8</b> ) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten.....	63
2.3.1. Bestrahlung von 1 <i>H</i> -[2]Benzothiopyran-1-on ( <b>14</b> ).....	64
2.4. Bestrahlung von 1,2-Dihydro-8 <i>H</i> -pyrano[2,3- <i>h</i> ]chinolin-2,8-dion ( <b>10</b> ) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten.....	66

2.5. Bestrahlung von 3,4-Dihydro-8H-pyrano[3,2-f]chinolin-3,8-dion ( <b>12</b> ) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten.....	67
2.6. Diskussion der spektroskopischen Daten der Photoprodukte.....	67
2.7. Diskussion der photochemischen Reaktionen.....	70
<b>C. ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>73</b>
<b>D. ABSTRACT.....</b>	<b>76</b>
<b>E. EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>78</b>
<b>1. Allgemeine Methoden.....</b>	<b>78</b>
<b>2. Synthese der Photoedukte.....</b>	<b>80</b>
2.1. Darstellung von 2 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -Benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i> ]dipyran-2,8-dion ( <b>7</b> ).....	80
2.2. Synthese von 3 <i>H</i> ,9 <i>H</i> -Thiino[2,3- <i>f</i> ]benzopyran-3,9-dion ( <b>8</b> ).....	81
2.3. Versuch zur Darstellung von 2 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -Thiino[2,3- <i>h</i> ]benzopyran-2,8-dion ( <b>9</b> ).....	98
2.4. Synthese von 1,2-Dihydro-8 <i>H</i> -pyrano[2,3- <i>h</i> ]chinolin-2,8-dion ( <b>10</b> ).....	104
2.5. Versuch zur Darstellung von 3 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -Thiino[3,2- <i>f</i> ]benzopyran-3,8-dion ( <b>11</b> )....	109
2.6. Synthese von 3,4-Dihydro-8 <i>H</i> -pyrano[3,2- <i>f</i> ]chinolin-3,8-dion ( <b>12</b> ).....	115
2.7. Versuch zur Darstellung von 3,4-Dihydro-8 <i>H</i> -thiino[3,2- <i>f</i> ]chinolin-3,8-dion ( <b>13</b> ).....	117
2.8. Reaktion von Zimtsäurehetarylestern mit Aluminiumchlorid.....	124
2.9. Reaktion von Di(cinnamoylamido)benzenen mit Aluminiumchlorid als alternativer Syntheseschritt zur Darstellung von Phenanthrolin- bzw. Pyridochinolin-derivaten.....	127
<b>3. Photochemie.....</b>	<b>132</b>
3.1. Bestrahlung von 2 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -Benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i> ]bispyran-2,8-dion ( <b>7</b> ).....	132
3.2. Bestrahlung von 3 <i>H</i> ,9 <i>H</i> -Thiino[2,3- <i>f</i> ]benzopyran-3,9-dion ( <b>8</b> ) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten.....	134
3.3. Bestrahlung von 1,2-Dihydro-8 <i>H</i> -pyrano[2,3- <i>h</i> ]chinolin-2,8-dion ( <b>10</b> ) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten.....	137
3.4. Bestrahlung von 3,4-Dihydro-8 <i>H</i> -pyrano[3,2- <i>f</i> ]chinolin-3,8-dion ( <b>12</b> ) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten.....	138
<b>F. LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>140</b>

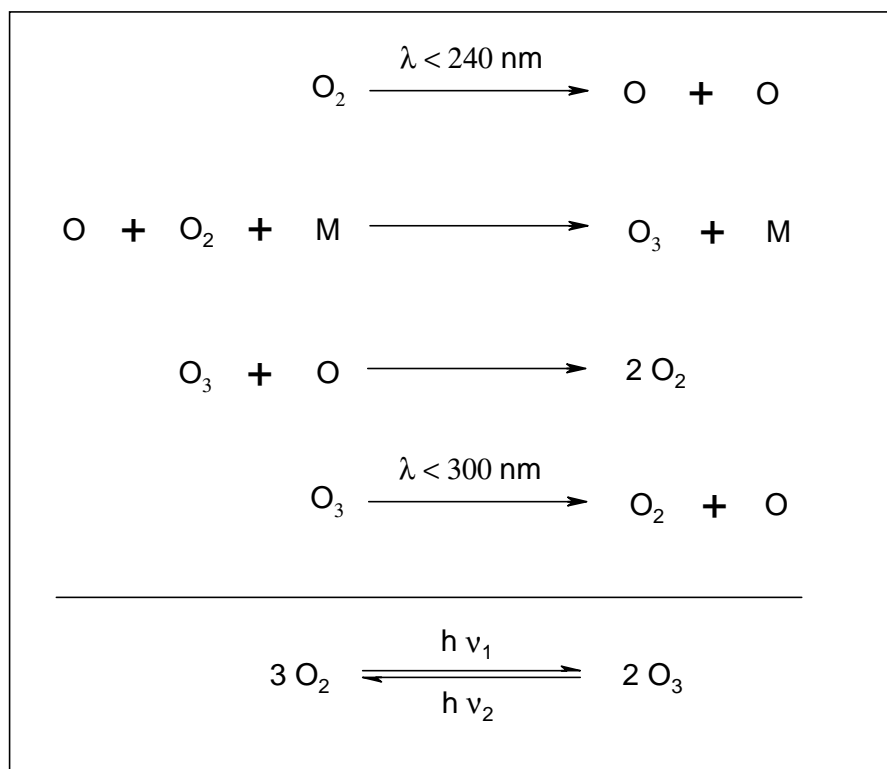


**G. SICHERHEITSDATEN..... 143**

## A. Einleitung

### 1. Allgemeine Einführung

Das Sonnenlicht ist ein Initiator für viele chemische Reaktionen auf der Erde. Schon beim Eindringen der Sonnenstrahlung in die Erdatmosphäre kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Lichtphotonen und den Molekülen der Lufthülle. In etwa 25 km Höhe erreicht die Ozonkonzentration in der Atmosphäre ihr Maximum. Dieser Bereich wird auch als Ozonschicht bezeichnet. Hier laufen vor allem zwei lichtinduzierte Prozesse ab, die Ozonbildung und die Ozonvernichtung. Trifft Licht der Wellenlänge  $\lambda < 240$  nm auf ein Sauerstoffmolekül, wird dieses angeregt und zerfällt anschließend in zwei O-Atome. Dieser atomare Sauerstoff reagiert dann mit einem Sauerstoffmolekül zum Ozon. Das Ozonmolekül kann dann wiederum mit einem O-Atom zu zwei Sauerstoffmolekülen reagieren. Absorbiert jedoch ein Ozonmolekül ein Lichtphoton der Wellenlänge  $\lambda < 300$  nm, bildet sich ein Sauerstoffmolekül und ein O-Atom. Dieser von Chapman bereits 1929 vorgeschlagene Mechanismus<sup>[1]</sup> ist im *Sche-*



Schema 1 : Mechanismus zur Ozonbildung und Ozonvernichtung nach Chapman

ma 1 dargestellt. Die Ozonschicht war somit durch die Absorption von UV-Strahlung eine Voraussetzung für die Entstehung und Entwicklung von Leben auf der Erde. Ein anderer

wichtiger photochemischer Prozess ist die Photosynthese<sup>[2]</sup> in den Pflanzen. Sie trug dazu bei, daß sich aus einer Atmosphäre mit reduktiven Eigenschaften eine sauerstoffhaltige Lufthülle gebildet hat, die die Voraussetzung für den Stoffwechsel vieler Lebewesen bildet.

Neben dem Chlorophyll in den Blättern enthalten viele Pflanzen zusätzlich photochemisch aktive Sekundärstoffwechselprodukte<sup>[3]</sup>. Ein Beispiel hierfür ist *Heracleum sphondylium* L. (Riesenbärenklau, Herkuleskraut)<sup>[4]</sup>. Der Pflanzensaft dieser Staude enthält mehrere Furocumarine, wie z.B. Xanthotoxin (8-Methoxypsoralen), Bergapten (5-Methoxypsoralen) und Pimpinellin (5,6-Dimethoxyangelicin).

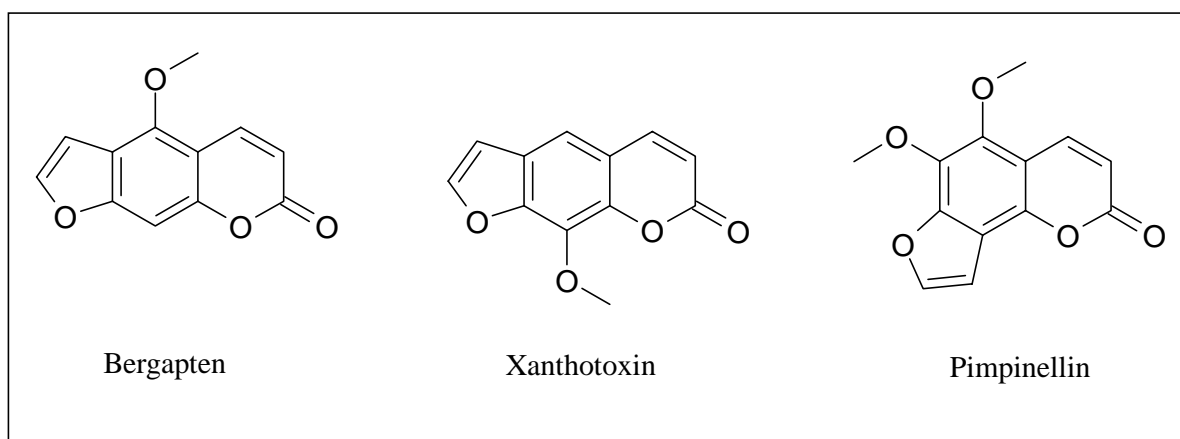
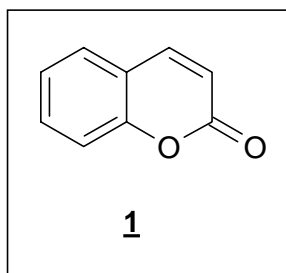


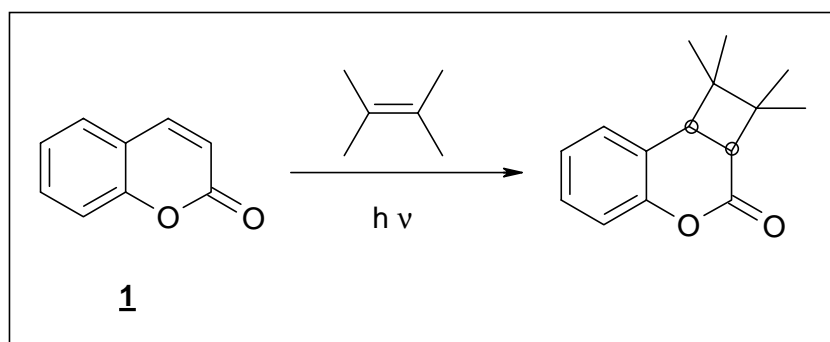
Abbildung 1 : Einige Inhaltsstoffe des Herkuleskrautes

Gerät man mit dem Pflanzensaft in Hautkontakt und ist die betreffende Stelle anschließend einer Sonnenbestrahlung ausgesetzt, führt dies zu einer phototoxischen Reaktion. Die Hautveränderungen sehen einer Verbrennung sehr ähnlich. Desweiteren ist die kanzerogene und mutagene Wirkung darauf zurückzuführen, daß die Furocumarine mit den Basen der DNA Bisphotocycloaddukte bilden können, und somit eine Veränderung der Erbinformation in der entsprechenden Zelle hervorgerufen wird. Diese Pflanzeninhaltsstoffe können aber auch phototherapeutisch zur Behandlung von Hautkrankheiten eingesetzt werden<sup>[5]</sup>.

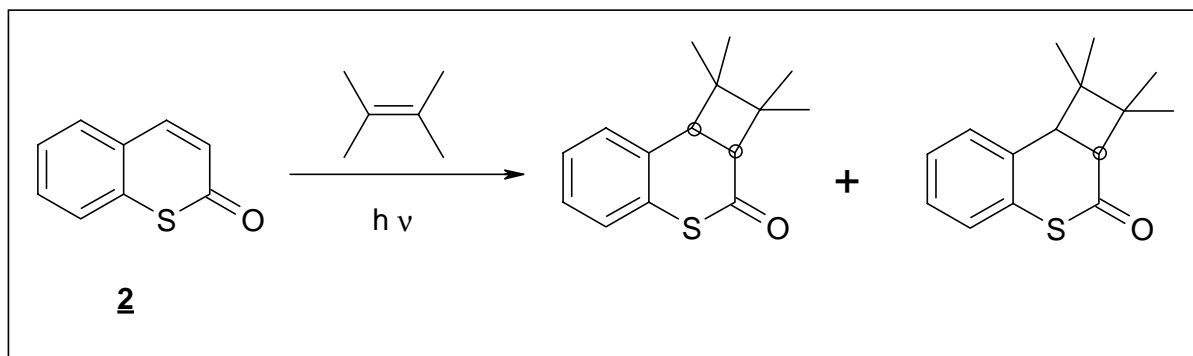
Die Gemeinsamkeit all dieser photochemisch aktiven Verbindungen besteht in ihrem Grundgerüst, dem Cumarin-System. Auch das unsubstituierte Cumarin (**1**) ist als Pflanzeninhaltsstoff, wie z.B. in *Melilotus officinalis* (L.) (Echter Steinklee) und in *Galium odoratum* (L.) (Waldmeister)<sup>[6]</sup>, bekannt. Es wurde 1820 von Vogel<sup>[7]</sup> aus *Dipteryx odorata* W.<sup>[6]</sup> (Tonkabohne) erstmalig isoliert. Fast ein halbes Jahrhundert später gelang auch die Synthese des Cumarins durch Perkin<sup>[8]</sup>.

Abbildung 2 : Cumarin (1)

Mitte der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts begannen Hanifin und Cohen<sup>[9]</sup> die Photocycloaddition des Cumarins an Alkene, im speziellen Fall an 2,3-Dimethyl-2-buten, zu untersuchen. Hierbei konnte die Bildung von cis-verknüpften Cyclobutanringen beobachtet werden. Die [2+2]-Cycloaddition erfolgt hier am C-3 und C-4 des Cumarins.

Schema 2 : Photocycloaddition des Cumarins (1) an 2,3-Dimethyl-2-buten

Im Laufe der Jahre wurde diese Reaktion noch weiter untersucht<sup>[10]</sup>. Als nun die photochemischen Eigenschaften des Cumarin-Systems weitestgehend erforscht waren, überlegte man sich, wie man die Eigenschaften dieses Enon-Systems verändern könnte. Eine Überlegung war in diesem Zusammenhang das Sauerstoffatom des Pyranringes durch ein Schwefelatom zu ersetzen. Da das 1-Thiocumarin (2) nicht natürlich vorkommt, musste es synthetisiert werden. Die Verbindung 2 war aber schon länger bekannt. Im Jahr 1913 gelang erstmalig dessen Synthese durch Chmelewski und Friedländer<sup>[11]</sup>. Anfang der neunziger Jahre begannen die photochemischen Untersuchungen des 1-Thiocumarins durch Karbe und Margaretha<sup>[12]</sup>. Im Vergleich zum Cumarin wurde das entsprechende Schwefelanalogue ebenfalls in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten bestrahlt. Wie erwartet, bildete sich ein cis-verknüpftes [2+2]-Photocycloaddukt. Aber im Gegensatz zum Pyranring besitzt der Thiopyranring eine größere Flexibilität, die auf einen im Vergleich zur C-O-Bindung größeren C-S-Bindungsabstand zurückzuführen ist. Es bildete sich daher auch in etwas geringerer Ausbeute das entsprechende trans-verknüpfte Photocycloaddukt.



Schema 3 : Photocycloaddition des 1-Thiocumarins (**2**) an 2,3-Dimethyl-2-buten

Zusätzlich zum Heteroatomaustausch ist durch Einführung von Substituenten eine weitere Möglichkeit gegeben, die photochemischen Eigenschaften des Cumarin-Systems zu beeinflussen. Das Einführen eines zweiten Lacton- bzw. Thiolacton-Ringes in das CumarinGrundgerüst führt zu einer Vielzahl neuer Verbindungen mit unterschiedlichen photochemischen Eigenschaften. Mitte der neunziger Jahre wurden einige dieser Bislacton-Systeme von Klaus und Margaretha<sup>[13]</sup> eingehender untersucht. Bei den Verbindungen **3**, **4**, **5** und **6** handelt es sich um lineare Vertreter der aromatischen Bislactone.

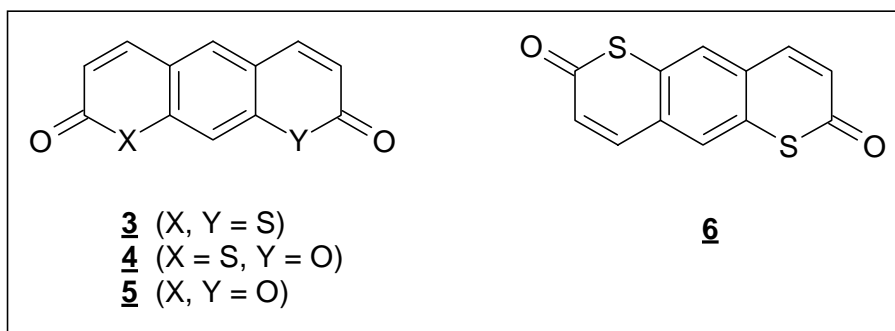
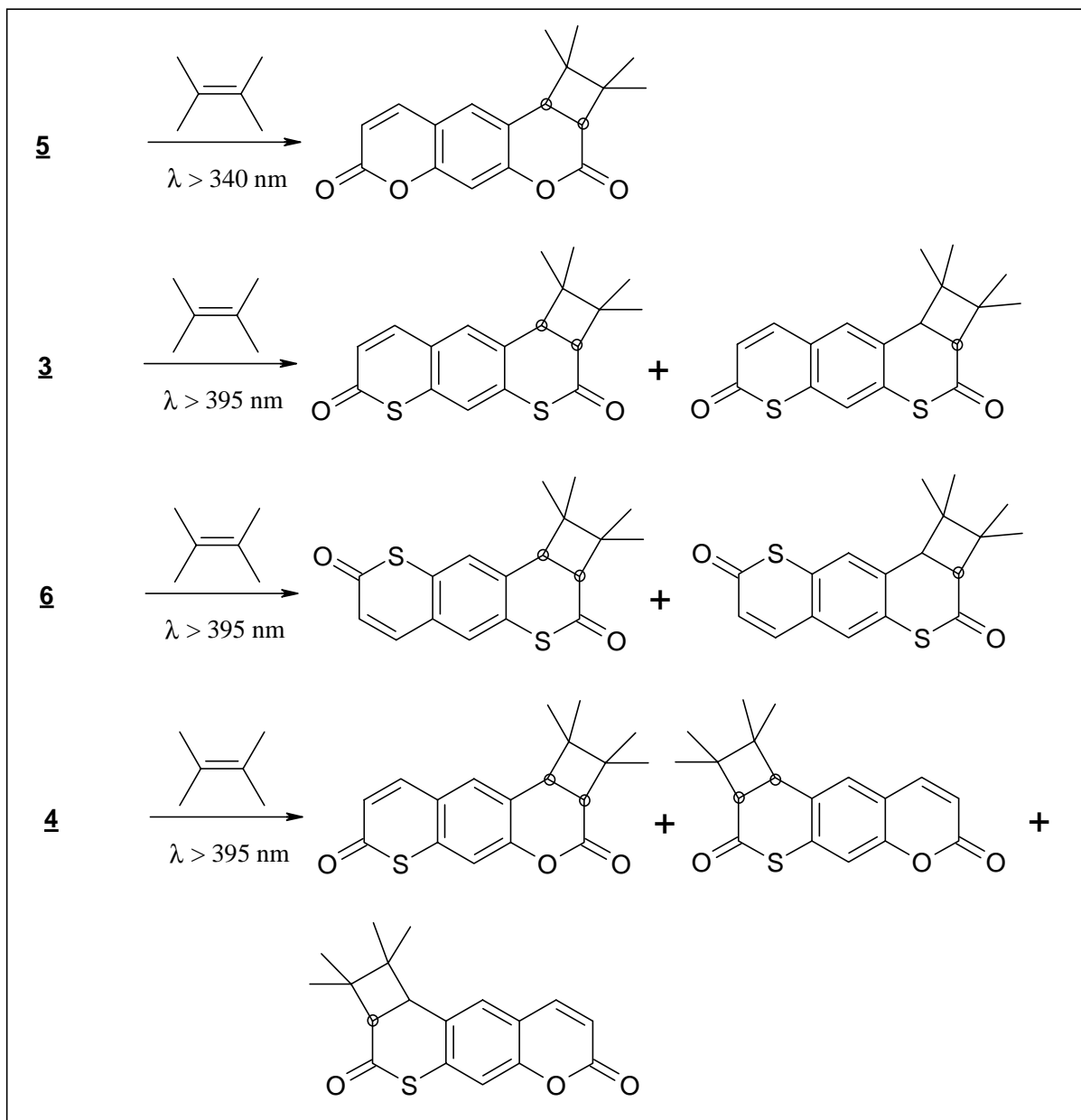


Abbildung 3 : Photochemisch untersuchte Benzobis(lactone) bzw. Benzobis(thiolactone)

Da diese Verbindungen zwei reaktive C-C-Doppelbindungen aufweisen, ist die Bildung von Bisphotocycloaddukten bzw. zwei verschiedenen Monophotocycloaddukten möglich. Die Verbindungen **3** – **6** wurden in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten bestrahlt. Hierbei konnte durch Wahl eines bestimmten Wellenlängenbereiches des einstrahlenden Lichtes die Bildung von Monophotocycloaddukten bzw. Bisphotocycloaddukten gesteuert werden. Mit Hilfe von Filterlösungen konnte das Spektrum des Lichtes auf den gewünschten Wellenlängenbereich beschränkt werden. In den Fällen, wo sich die beiden C-C-Doppelbindungen unterschieden, konnte keine selektive Bildung eines bestimmten Monophotocycloadduktes beobachtet werden.



*Schema 4 : Bestrahlung von aromatischen Bislactonen bzw. Bisthiolactonen in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten*

## 2. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die gewinkelten aromatischen Bis(thio)lactone bzw. Bislactame **7** – **13** synthetisiert und die Photocycloaddition dieser Verbindungen an 2,3-Dimethyl-2-buten untersucht werden.

Von besonderem Interesse war in diesem Zusammenhang, ob die [2+2]-Photocycloaddition zur Bildung des Monophotocycloadduktes selektiv an einer der beiden Doppelbindungen erfolgen würde. Die Verbindungen **7** – **13** stellen alle gewinkelte Moleküle dar, d.h., die beiden Doppelbindungen der Enon-Systeme sind unterscheidbar und besitzen, ob durch verschiedene Heteroatome oder durch eine andere Stellung der Hetero-Ringe zueinander, unterschiedliche elektronische Eigenschaften. Daher ließe sich, auch im Vergleich zur Arbeit von Klaus<sup>[14]</sup> an den Verbindungen **3** – **6**, eine Selektivität bei den Cycloadditionen erwarten.

Desweiteren sollten die photochemischen Eigenschaften von 1*H*-[2]Benzothiopyran-1-on (**14**) untersucht und mit denen des 1-Thiocumarins (**2**) verglichen werden.

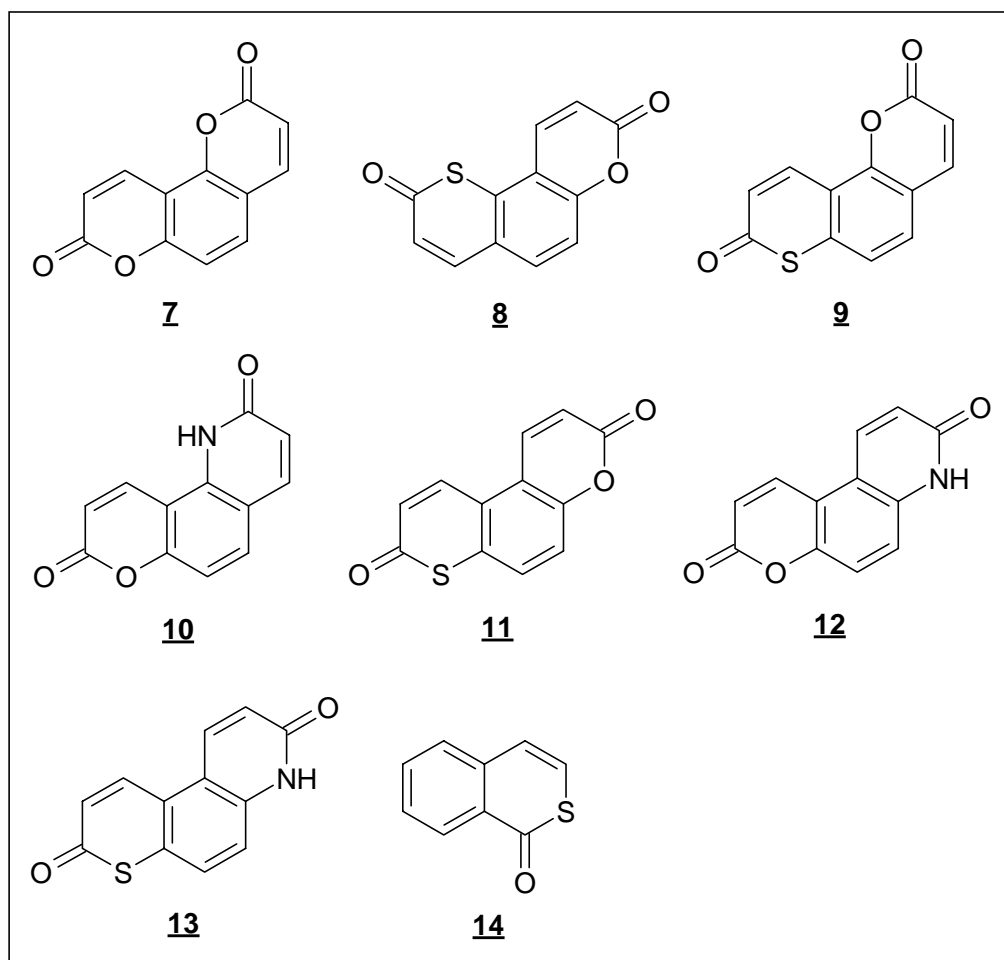


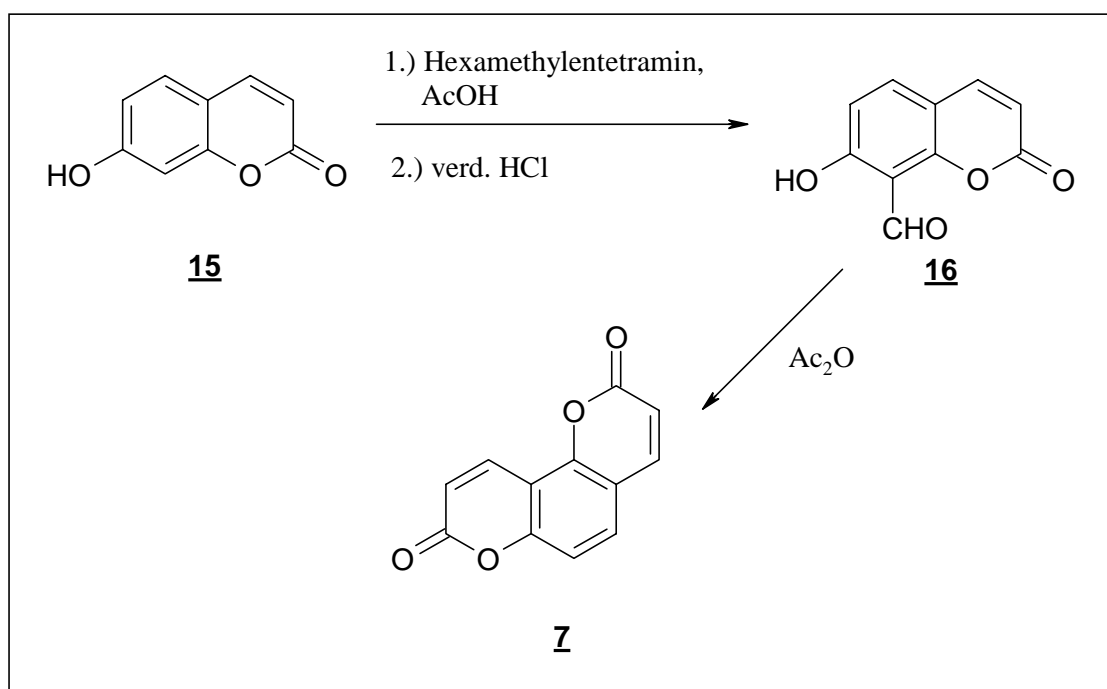
Abbildung 4 : Im Rahmen der Arbeit zu untersuchende Verbindungen

## B. Hauptteil

### 1. Synthese der Photoedukte

#### 1.1. Darstellung von 2*H*,8*H*-Benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dipyran-2,8-dion (**10**)

Die Verbindung **7** ist schon seit den dreißiger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts bekannt. Sie wurde von Späth und Löwy<sup>[15]</sup> 1938 synthetisiert, wobei es zwei unterschiedliche Darstellungsmöglichkeiten gibt. Im ersten Fall ging man vom 7-Hydroxycumarin (**15**) aus. Das Phenol **15** wurde mit Hexamethylentetramin in Eisessig in einer Formylierungsreaktion mit einer Ausbeute von 8,5 % d. Th. zum Aldehyd **16** umgesetzt<sup>[16]</sup>. Durch Reaktion mit Acetanhydrid erfolgte die Cyclisierung in guter Ausbeute (77,7 % d. Th.) zum gewünschten Bislacton **7** (Schema 5).

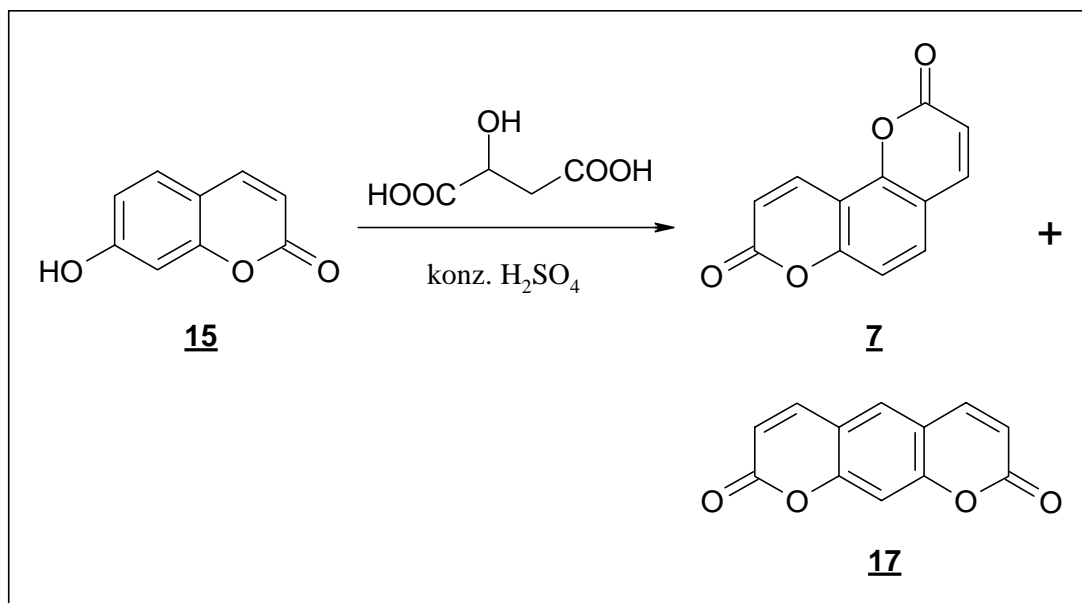


Schema 5 : Darstellung des Bislactons (**7**) nach Reaktionsweg 1

Die Verbindung **7** wurde im Rahmen dieser Arbeit über einen zweiten, ebenfalls bereits von Späth und Löwy untersuchten, Syntheseweg dargestellt. Es wurde dieser Weg gewählt, weil es sich um eine Einstufensynthese handelt und dadurch eine erhebliche Zeitersparnis möglich war. Ausgangspunkt war, wie beim ersten Reaktionsweg, das Umbelliferon **15**. Die Verbindung **15** wurde dann in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einer *Pechmann-Reaktion*<sup>[17]</sup> mit Äpfelsäure zum Benzobislacton **7** umgesetzt (Schema 6). Das Photoedukt **7** konnte in einer Ausbeute von 14



% d. Th. (Lit.<sup>[15]</sup>: 18,8 % d. Th.) isoliert werden. Dieses, hinsichtlich der Ausbeute, relativ schlechte Ergebnis läßt sich durch die extremen Reaktionsbedingungen (konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100 °C) erklären. Das bei der Reaktion als Nebenprodukt entstandene lineare Benzobislacton **17** wurde nicht isoliert.



Schema 6 : Darstellung des Bislactons (**7**) nach Reaktionsweg 2

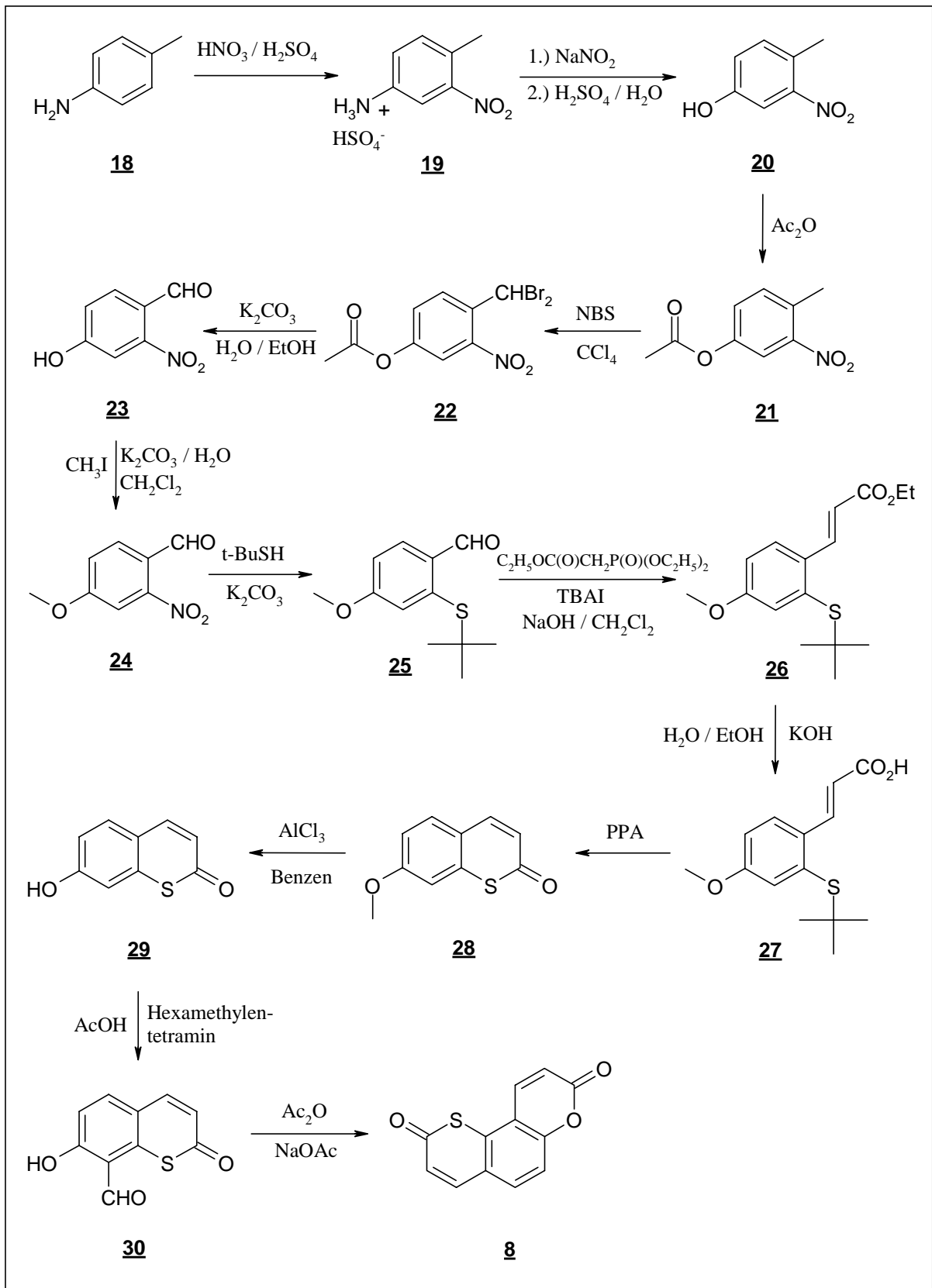
## 1.2. Synthese von 3*H*,9*H*-Thiino[2,3-*f*]benzopyran-3,9-dion (**8**)

### 1.2.1. Syntheseweg 1

Da es sich bei dem Photoedukt **8** um eine bis zum jetzigen Zeitpunkt unbekannte Verbindung handelte, mußte ein Syntheseweg entwickelt werden. Für die Darstellung von aromatischen Bislactonen gibt es mehrere in der Literatur<sup>[13,15,18,19]</sup> bekannte Ansatzpunkte. Ausgangspunkt sind meistens mehrfachsubstituierte Benzene, von denen man durch Cyclisierungsreaktionen zu den gewünschten Bislactonen gelangt. Hierbei kann der Ringschluß auf beiden Seiten gleichzeitig bzw. nacheinander erfolgen, wobei man Cumarin- bzw. Thiocumarinderivate als Zwischenverbindungen erhält.

Für den Syntheseweg 1 war das p-Toluidin (**18**) die Ausgangsverbindung. Im ersten Schritt wurde das aromatische Amin **18** in meta-Stellung zur Aminogruppe nitriert. Das hierbei entstandene Ammoniumsalz **19** wurde dann nach der Diazotierung zum Phenol **20** verkocht. Die Hydroxygruppe der Verbindung **20** erhielt danach durch Umsetzung mit Acetanhydrid eine Acetylschutzgruppe. Die Methylgruppe des so gebildeten Essigsäureesters **21** wurde in einer

radikalischen Substitution durch Reaktion mit N-Bromsuccinimid zweifach bromiert. Anschließend erfolgte durch Kochen der Dibromverbindung **22** in einem alkalischen Ethanol-



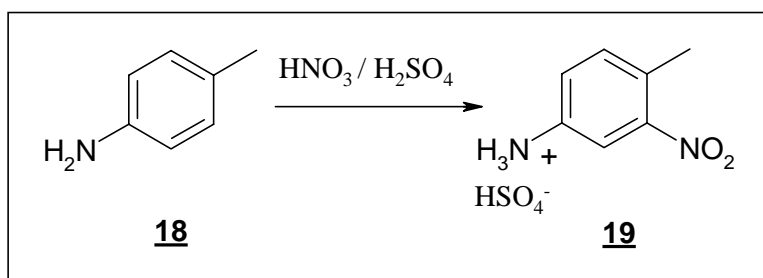
Schema 7 : Syntheseweg 1 zur Darstellung von 3H,9H-Thiino[2,3-f]benzopyran-3,9-dion (**8**)

Wasser-Gemisch die Hydrolyse zum Aldehyd **23**. Die Umsetzung der Verbindung **23** mit Iodmethan führte dann zur Bildung des Ethers **24**. Durch Reaktion von 2-Methylpropan-2-thiol mit der Methoxyverbindung **24** wurde nun in einer nukleophilen Substitution am Aromaten die Nitrogruppe durch die tert. Butylmercaptogruppe ersetzt. Der so erhaltene Aldehyd **25** wurde anschließend in einer *Horner-Emmons-Reaktion*<sup>[20]</sup> zum Zimtsäureester **26** umgesetzt. Das Kochen des Esters **26** in KOH-Lösung führte zur Bildung der Säure **27**. Die Zimtsäure **27** cyclisierte dann durch Erhitzen in Polyphosphorsäure zum 7-Methoxy-1-thiocumarin (**28**). Die Verbindung **28** wurde danach in einer Etherspaltungsreaktion mit  $\text{AlCl}_3$  zum 7-Hydroxy-1-thiocumarin (**29**) umgesetzt. Die Reaktion des Thiocumarins **29** mit Hexamethylentetramin in Eisessig führte zur Bildung des Aldehyds **30**. Im letzten Reaktionsschritt bildete sich das Photoedukt **8** in einer Cyclisierungsreaktion durch Umsetzung der Verbindung **30** mit Acetanhydrid. Der Syntheseweg 1 ist im *Schema 7* dargestellt.

Die Verbindung **23** wurde schon im Rahmen der Arbeit von Klaus<sup>[14]</sup> synthetisiert. Aufgrund dieser Vorarbeiten erschien dieser Syntheseweg als vielversprechend.

### 1.2.1.1. Darstellung von N-(4-Methyl-3-nitrophenyl)ammoniumhydrogensulfat (**19**)

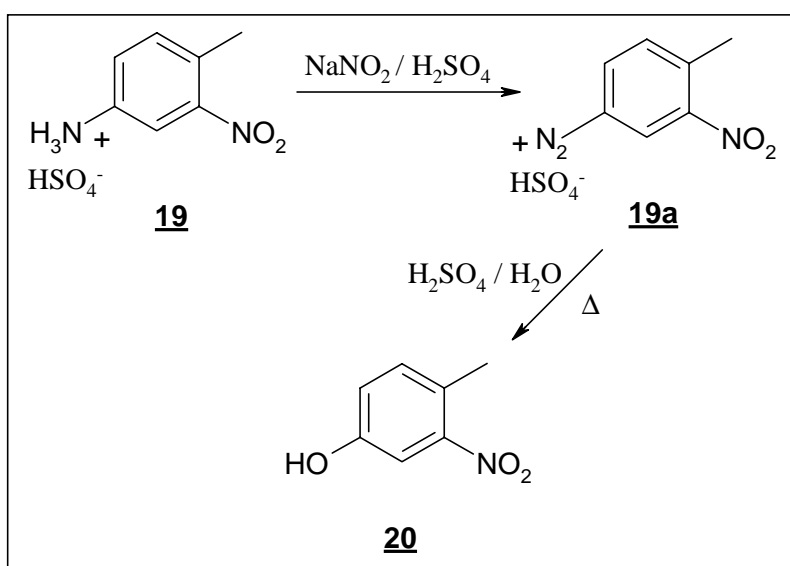
Die erste Darstellung der Verbindung **19** gelang schon 1884 Noelting und Collin<sup>[21]</sup>. Hierbei wurde die Nitroverbindung jedoch nicht als Ammoniumsalz sondern als Amin isoliert. Die eigentliche Vorlage für diesen Syntheseschritt bildeten aber die Arbeiten von Suvorov et al.<sup>[22]</sup>. Das Amin **18** wurde dabei, gelöst in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , unter Kühlung mit konz.  $\text{HNO}_3$  versetzt. Die Nitrierung erfolgte hier nur in ortho-Stellung zur Methylgruppe. Das gebildete Ammoniumsalz **19** konnte in einer Ausbeute von 91,9 % d. Th. (Lit.<sup>[22]</sup>: 75,3 % d. Th.) isoliert werden.



*Schema 8 : Darstellung der Nitroverbindung **19***

### 1.2.1.2. Darstellung von 4-Methyl-3-nitrophenol (**20**)

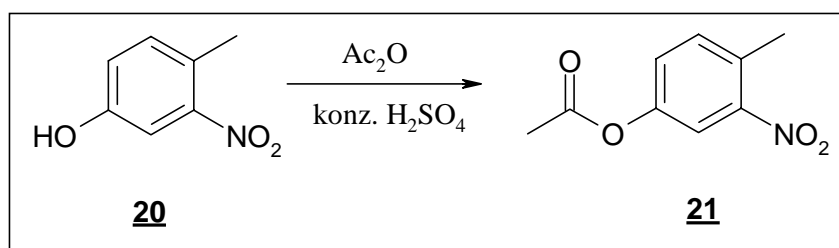
Wie auch schon bei der vorherigen Synthesestufe wurde diese Reaktion von Suvorov et al.<sup>[22]</sup> beschrieben, wobei er vom Amin und nicht vom Ammoniumsalz ausgegangen ist. Die Nitroverbindung **19** wurde in einem ersten Schritt mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaNO}_2$  zum Diazoniumsalz **19a** umgesetzt. Anschließend erfolgte die Verkochung zum Phenol **20**. Die Verbindung **20** konnte nach dem Umkristallisieren aus Petrolether in mäßiger Ausbeute (51,2 % d. Th.; Lit.<sup>[22]</sup>: 82 % d. Th.) erhalten werden.



Schema 9 : Darstellung des Phenols (**20**)

### 1.2.1.3. Darstellung von Ethansäure-4-methyl-3-nitrophenylester (**21**)

Um die Hydroxygruppe der Verbindung **20** für den nächsten Reaktionsschritt zu schützen, wurde sie in einer Veresterungsreaktion mit Acetanhydrid umgesetzt<sup>[23]</sup>. Die Reaktion wurde mit einigen Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  katalysiert. Nach abschließender Destillation im Ölpumpenvakuum erhielt man den Ester **21** in einer Ausbeute von 92,5 % d. Th. (Lit.<sup>[23]</sup>: 94,7 % d. Th.). Die Vorteile der Acetylschutzgruppe liegen in deren in sehr guter Ausbeute erfolgender



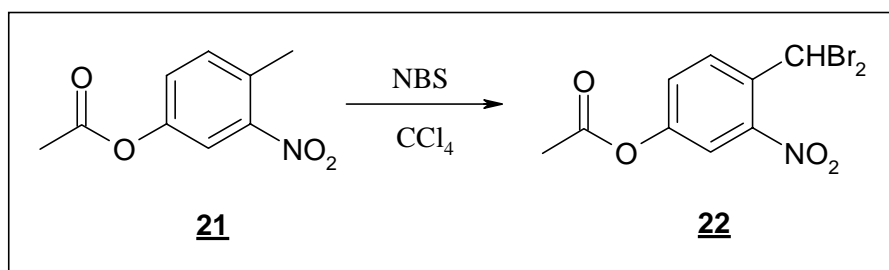
Schema 10 : Darstellung des Esters **21**

Einführung und der leichten, unter relativ milden Bedingungen durchführbaren Abspaltung.

#### 1.2.1.4. Darstellung von Ethansäure-4-dibrommethyl-3-nitrophenylester

(22)

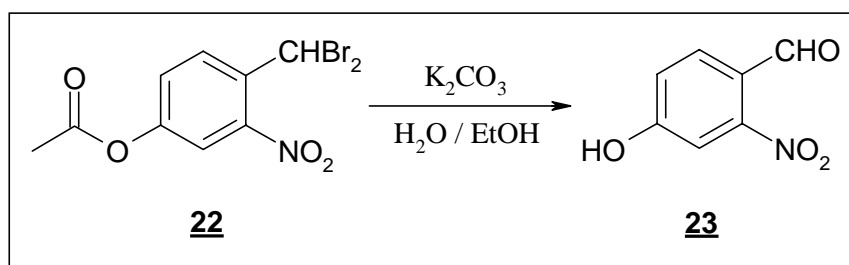
Die gängigste Methode zur Bromierung einer Seitenkette ist die Umsetzung mit N-Bromsuccinimid (NBS). Bei dieser radikalischen Reaktion erfolgt die Substitution im Gegensatz zu anderen Bromierungsagenzien nur in der Seitenkette und nicht am Aromaten. Analog zu Suvorov et al.<sup>[23]</sup> wurde der Ester 21 mit NBS und Dibenzoylperoxid als Radikalstarter in Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluß erhitzt. Nach der säulenchromatographischen Trennung konnte die Dibrommethylverbindung 22 in sehr guter Ausbeute (88 % d. Th., Lit.<sup>[23]</sup>: 82 % d. Th.) isoliert werden.



Schema 11 : Darstellung der Dibrommethylverbindung 22

#### 1.2.1.5. Darstellung von 4-Hydroxy-2-nitrobenzaldehyd (23)

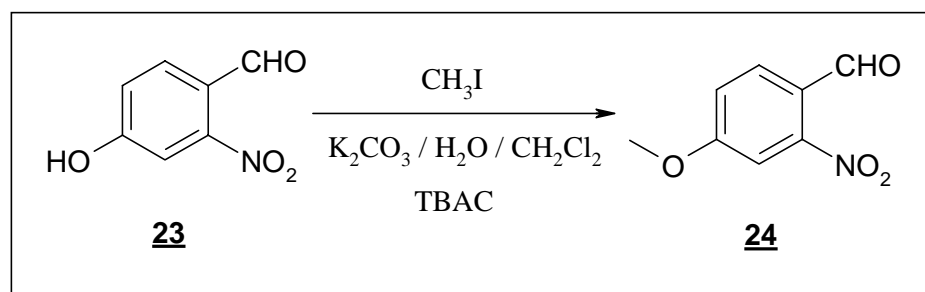
Bei dieser ebenfalls in der Literatur<sup>[23]</sup> beschriebenen Reaktion laufen zwei Reaktionsschritte parallel ab. Zum einen wird in einer Verseifungsreaktion die Acetylgruppe abgespalten, zum anderen wird in einer nukleophilen Substitution ein Bromatom durch eine OH-Gruppe ersetzt und anschließend HBr eliminiert. Bei dieser basenkatalysiert ablaufenden Reaktion wurde die Verbindung 22 in einer wässrig-ethanolischen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung unter Rückfluß erhitzt, und anschließend durch Ansäuern mit verd. HCl wurde der Aldehyd 23 ausgefällt. Nach dem Trocknen im Exsikkator erhielt man die Verbindung 23 in einer Ausbeute von 90 % d. Th. (Lit.<sup>[23]</sup>: 85 % d. Th.).



Schema 12 : Darstellung des Aldehyds 23

### 1.2.1.6. Darstellung von 4-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd (24)

Für den weiteren Syntheseverlauf war es notwendig, die OH-Gruppe bei diesem Syntheseschritt wieder zu schützen. Eine Bedingung für die Schutzgruppe war die Beständigkeit im alkalischen pH-Bereich. Daher wurde der Phenol 23 nach der Methode von McKillop et al.<sup>[24]</sup> methyliert. Hierbei handelt es sich um eine phasentransferkatalysierte Reaktion<sup>[25]</sup>. Die Verbindung 23 wurde mit Iodmethan in einem zweiphasigen Dichlormethan-wässrige  $K_2CO_3$ -Lösung-Gemisch umgesetzt. Als Phasentransferkatalysator diente Triethylbenzylammoniumchlorid. Der Methylether 24 konnte nach der säulenchromatographischen Reinigung in 63,1 % iger Ausbeute isoliert werden.

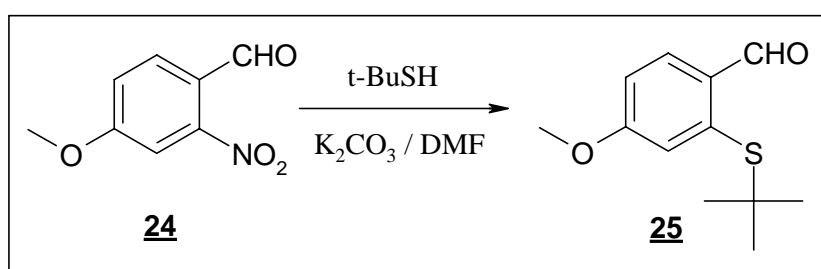


Schema 13 : Darstellung des Methylethers 24

### 1.2.1.7. Darstellung von 2-(1,1-Dimethylethylthio)-4-methoxybenzaldehyd (25)

Die Einführung einer tert. Butylmercaptogruppe durch nukleophile Substitution einer Nitrogruppe in ortho-Stellung zu einer Aldehydgruppe gelang erstmalig Meth-Cohn und Tarnowski<sup>[26]</sup>. Das Ziel war der Aufbau eines Thiopyranonringes in wenigen Synthesestufen. Davor ging man von der entsprechenden Mercaptoverbindung aus. Nachteile der Mercaptogruppe sind die aufwendigere Einführung dieser Gruppe und die Empfindlichkeit gegenüber Oxidati-

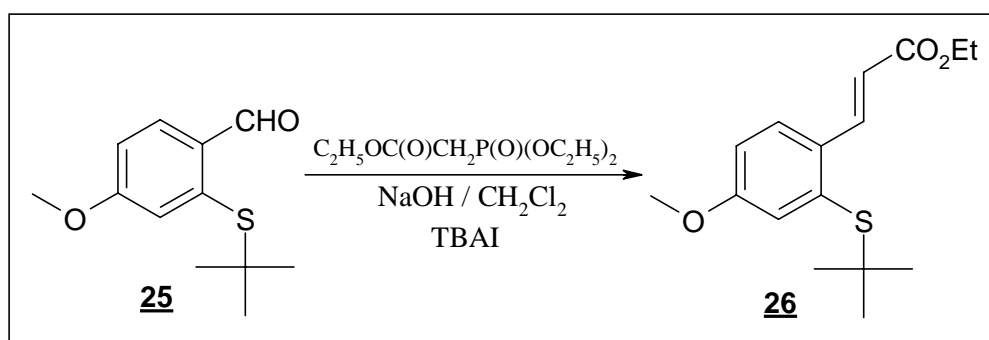
onsmitteln, wie z.B. Luftsauerstoff. Ein weiterer Vorteil der tert. Butylmercaptogruppe besteht darin, daß die tert. Butylgruppe bei der Cyclisierungsreaktion eine gute Abgangsgruppe bildet, indem Isobuten abgespalten wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die tert. Butylmercaptogruppe nach der Methode von Meth-Cohn und Tarnowski eingeführt. Hierbei wurde der Aldehyd **24** in einer Suspension von  $K_2CO_3$  in DMF und unter Stickstoffatmosphäre mit 2-Methylpropan-2-thiol umgesetzt. In einer Ausbeute von 87,8 % d. Th. wurde dann das Sulfan **25** erhalten.



Schema 14 : Darstellung des Sulfans **25**

#### 1.2.1.8. Darstellung von (*E*)-3-[2-(1,1-Dimethylethylthio)-4-methoxyphenyl]-prop-2-ensäureethylester (**26**)

Zur Darstellung des Zimtsäureesters **26** wird der Aldehyd **25** in einer phasentransferkatalysierten *Horner-Emmons-Reaktion*<sup>[20]</sup> in einem zweiphasigen NaOH-Dichlormethan-Gemisch mit Diethylethoxycarbonylmethylphosphonat umgesetzt. Als Phasentransferkatalysator diente Tetrabutylammoniumiodid. Die Verbindung **26** wurde nach der säulenchromatographischen Reinigung in einer Ausbeute von 88,3 % d. Th. isoliert.



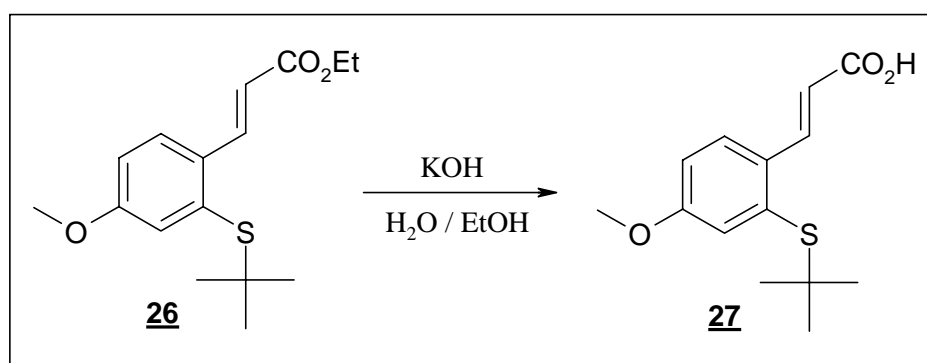
Schema 15 : Darstellung des Zimtsäureesters **26**

Bei der *Horner-Emmons-Reaktion* handelt es sich um eine Abwandlung bzw. Weiterentwicklung der *Wittig-Reaktion*<sup>[27]</sup>. Die Vorzüge der ersteren Reaktion liegen bei den eingesetzten

Phosphonaten, die reaktiver sind als die bei der *Wittig-Reaktion* eingesetzten Phosphorane, so daß die Reaktion in vielen Fällen schon bei Raumtemperatur ablaufen kann. Zweitens ist die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches einfacher, da sich die gebildeten Phosphonsäuren in Wasser lösen, und dadurch besser vom Olefinprodukt zu trennen sind.

### 1.2.1.9. Darstellung von (*E*)-3-[2-(1,1-Dimethylethylthio)-4-methoxyphenyl]-prop-2-ensäure (27)

Die für die Cyclisierungsreaktion notwendige Carbonsäure 27 konnte durch Verseifen des Esters 26 und anschließender Protonierung erhalten werden. Hierfür wurde die Verbindung 26 in einer wässrig-ethanolischen KOH-Lösung unter Rückfluß erhitzt und die Lösung anschließend mit verd. HCl angesäuert. Die Ausbeute an der im Exsikkator getrockneten Zimtsäure 27 betrug 88,9 % d. Th..



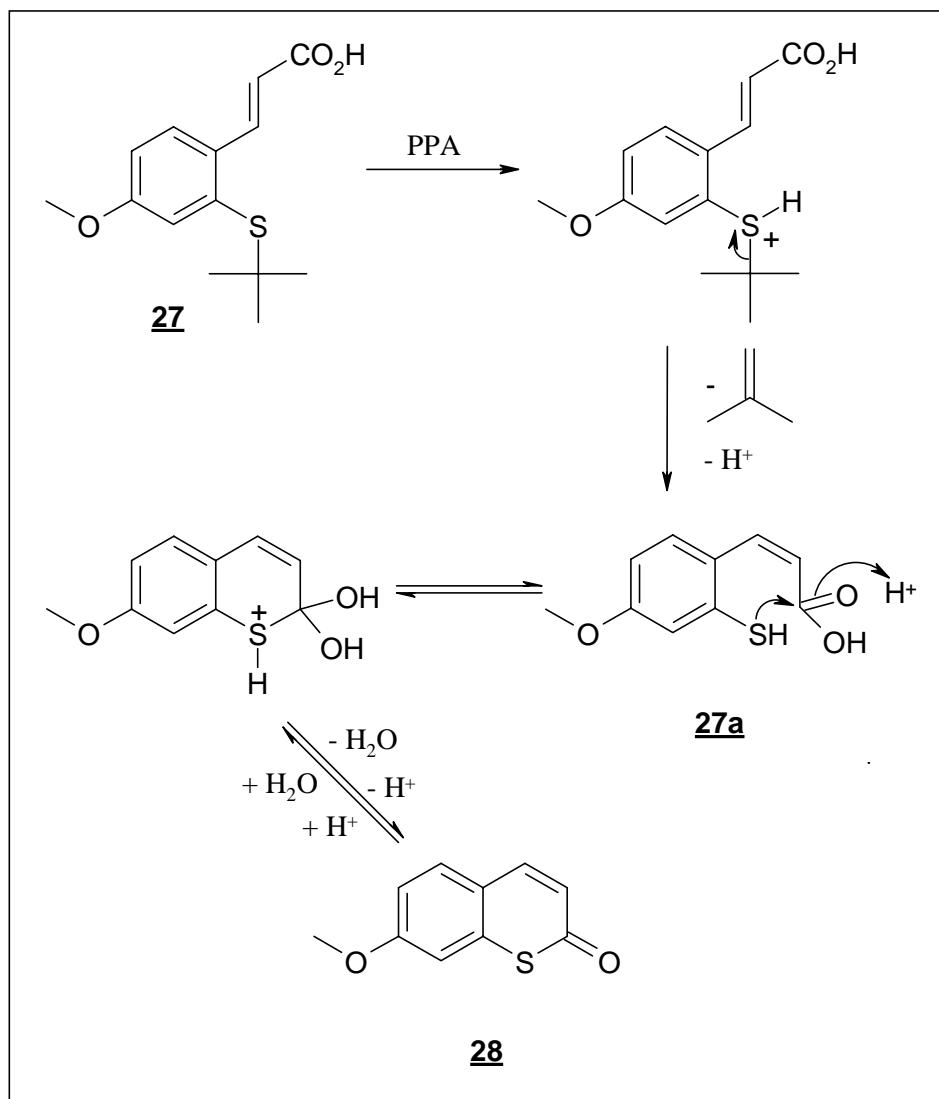
Schema 16 : Darstellung der Zimtsäure 27

### 1.2.1.10. Darstellung von 7-Methoxy-1-thiocumarin (28)

In Analogie zur Synthese des 1-Thiocumarins (2) nach Meth-Cohn und Tarnowski<sup>[26]</sup> wurde die Zimtsäure 27 in einer Cyclisierungsreaktion in Polyphosphorsäure erhitzt. Das 7-Methoxy-1-thiocumarin konnte nach der säulenchromatographischen Reinigung in einer Ausbeute von 38,5 % d. Th. isoliert werden. Der genaue Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht bekannt, könnte aber dem in *Schema 17* dargestellten entsprechen, d.h., im ersten Schritt wird das Sulfan 27 in einer säurekatalysierten Etherspaltungsreaktion zum entsprechenden Thiol 27a und 2-Methylpropen umgesetzt. Ein Hinweis hierauf ist die bei der Reaktion zu beobachtende Gasentwicklung, die auf entweichendes 2-Methylpropen schließen läßt. An-



schließlich erfolgt die Lactonisierung zum Thiocumarin **28**.



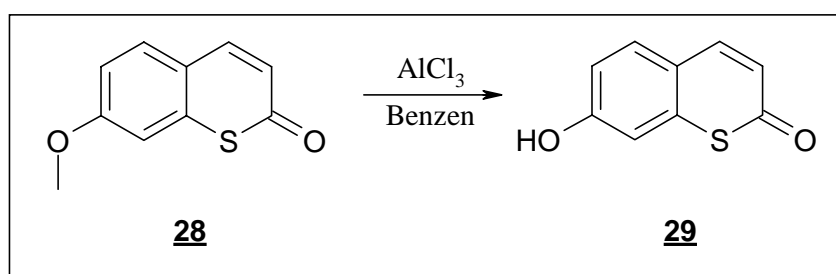
Schema 17 : Möglicher Cyclisierungsmechanismus für die Darstellung von **28**

Ein anderer möglicher Cyclisierungsmechanismus ist der von Ruwet und Renson<sup>[28]</sup> vorgeschlagene. In ihrem Beispiel gehen sie von dem o-Methylmercaptozimtsäurechlorid aus, das mit AlCl<sub>3</sub> umgesetzt wird. Übertragen auf die Reaktion zur Darstellung der Verbindung **28** bedeutet dies, daß zuerst der Ringschluß erfolgt und dann die tert. Butylgruppe abgespalten wird.

Verschiedene in 7-Position substituierte 1-Thiocumarine, darunter auch das 7-Methoxy-1-thiocumarin (**28**), wurden bereits Ende der fünfziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts von Ricci<sup>[29]</sup> synthetisiert. Aufgrund einiger empfindlicher und nur in mäßigen Ausbeuten erhältlicher Zwischenstufen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit die Synthese des 7-Methoxy-1-thiocumarins (**28**) in Anlehnung an den Reaktionsweg von Meth-Cohn und Tarnowski.

### 1.2.1.11. Darstellung von 7-Hydroxy-1-thiocumarin (**29**)

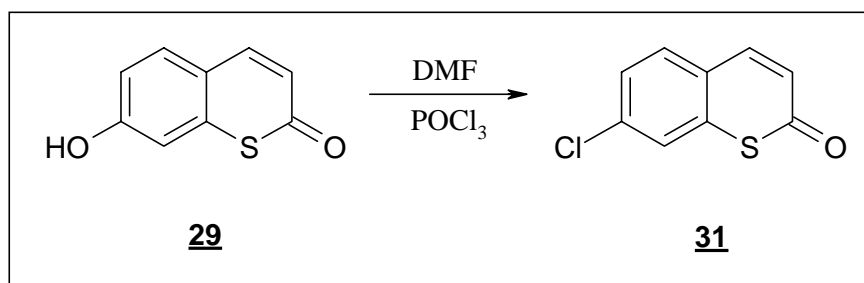
Das 7-Hydroxy-1-thiocumarin (**29**) ist, wie unter 1.2.1.10. bereits angedeutet, durch synthetische Untersuchungen von Ricci<sup>[29]</sup> seit 1958 bekannt, wurde aber bis jetzt noch nicht vollständig charakterisiert. Zur Darstellung des Thiocumarins **29** wurde das 7-Methoxy-1-thiocumarin (**28**) in Analogie zu Li et al.<sup>[30]</sup> mit  $\text{AlCl}_3$  in Benzen unter Rückfluß erhitzt. Bei dieser lewissäurekatalysierten Etherspaltung wurde die Verbindung **29** in 94,9 % iger Ausbeute erhalten.



Schema 18 : Darstellung des Thiocumarins **29**

### 1.2.1.12. Darstellung von 7-Hydroxy-2H-benzo[1]thiopyran-8-carbaldehyd (**30**)

Zum Aufbau des zweiten Lactonringes sollte in 8-Position des 7-Hydroxy-1-thiocumarins (**29**) eine Aldehydgruppe eingeführt werden. Zuerst wurde die Verbindung **29** in einer *Vilsmeier-Haack-Reaktion*<sup>[31]</sup> mit DMF und  $\text{POCl}_3$  umgesetzt. Es entstand nicht der gewünschte Aldehyd **30**, sondern das 7-Chlor-1-thiocumarin (**31**)<sup>[29]</sup> in einer Ausbeute von 25,5 % d. Th. (Schema 19).

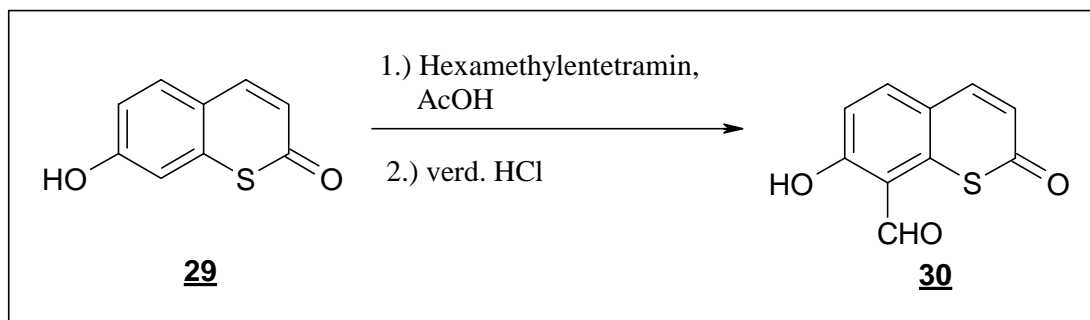


Schema 19 : Reaktion von **29** mit Vilsmeier-Haack-Reagenz

Der Mechanismus dieser Substitution konnte nicht eindeutig geklärt werden.

Der zweite Reaktionsansatz erfolgte analog zu Späth und Löwy<sup>[15]</sup> (siehe Schema 5). Das Thiocumarin **29** wurde hierbei in Eisessig mit Hexamethylentetramin umgesetzt. Nach dem

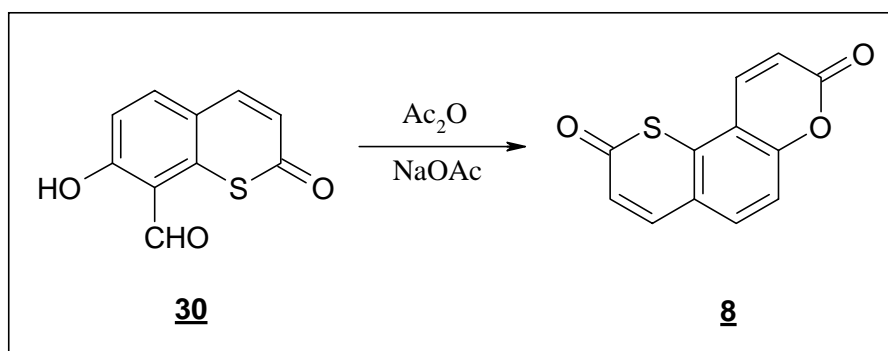
Umkristallisieren aus Ethanol konnte der Aldehyd **30** in einer Ausbeute von 32,7 % d. Th. erhalten werden (*Schema 20*).



*Schema 20 : Darstellung des Aldehyds 30*

### 1.2.1.13. Darstellung von 3*H*,9*H*-Thiino[2,3-*f*]benzopyran-3,9-dion (**8**)

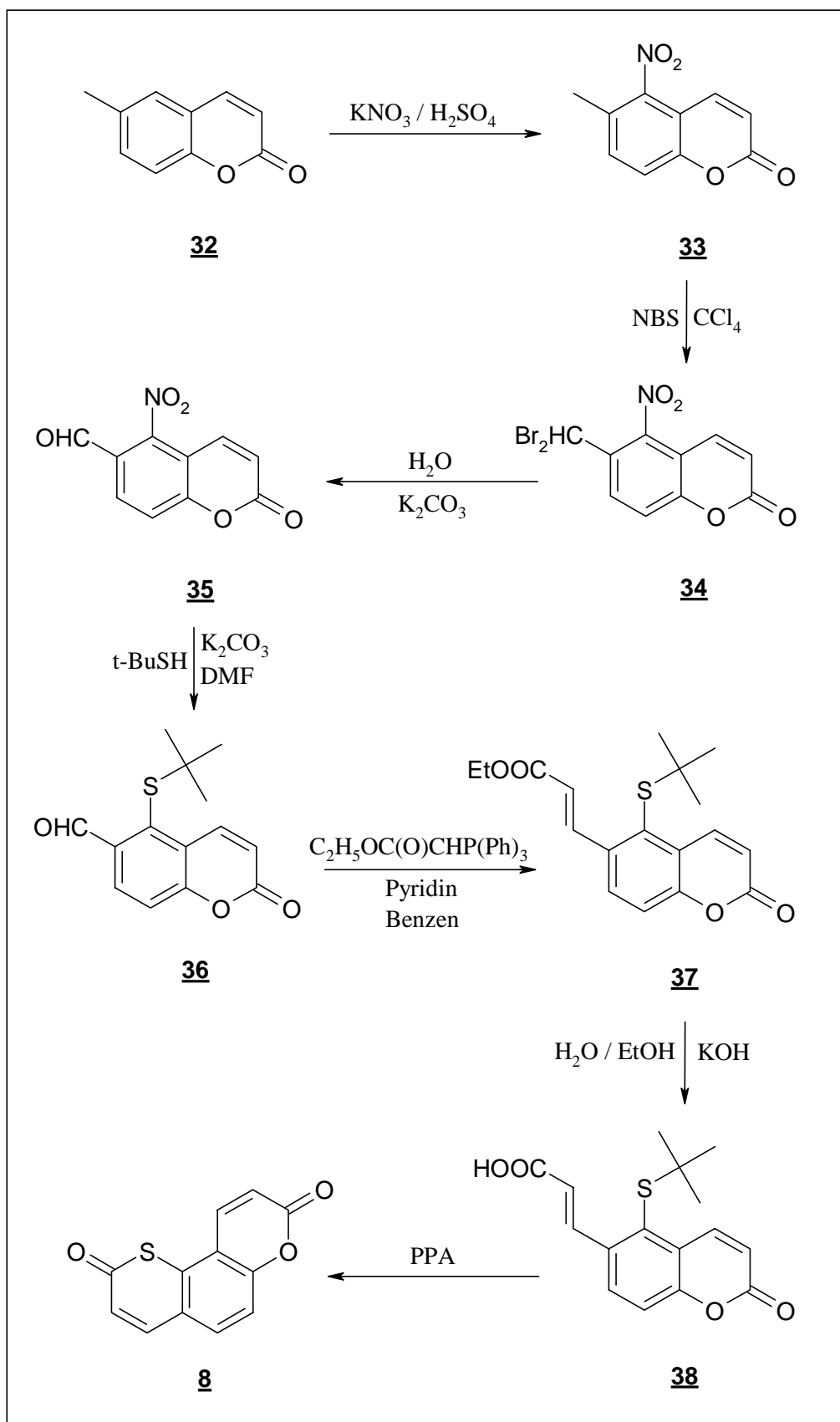
In Anlehnung an die Synthese des Bislactons **7** nach Späth und Löwy<sup>[15]</sup> (siehe *Schema 5*) wurde der Aldehyd **30** in einer Cyclisierungsreaktion mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat umgesetzt. Die Verbindung **8** war nach der säulenchromatographischen Reinigung in einer Ausbeute von 32,5 % d. Th. erhältlich.



*Schema 21 : Darstellung des Photoadduktes 8*

Die Vorarbeiten von Klaus<sup>[14]</sup> waren ursprünglich der Grund für die Wahl dieses Reaktionsweges gewesen, aber aufgrund der bei den einzelnen Synthesestufen teilweise nur geringen Ausbeuten schien dieser Syntheseweg nicht dafür geeignet zu sein, das Photoaddukt **8** in einem kurzen Zeitrahmen in größeren Mengen darzustellen. Daher wurde die Entwicklung eines neuen Syntheseweges notwendig.

## 1.2.2. Syntheseweg 2



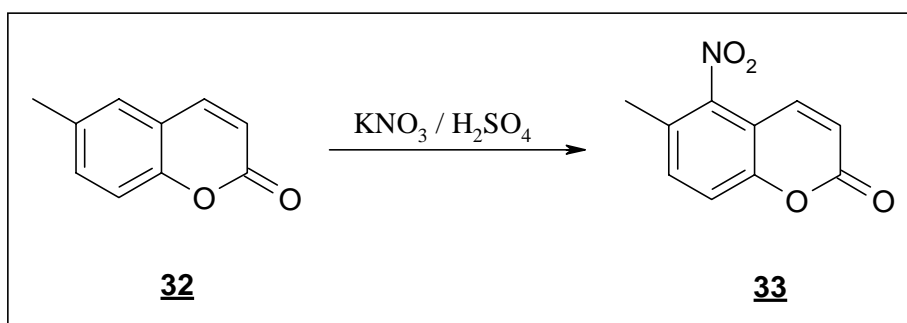
Schema 22 : Syntheseweg 2 zur Darstellung von 3H,9H-Thiino[2,3-f]benzopyran-3,9-dion (8)

Im Gegensatz zum ersten Syntheseweg war hier ein Cumarinsystem der Ausgangspunkt der Synthese. Das bedeutet, es mußte nur ein Lacton- bzw. in diesem Fall ein Thiolactonring aufgebaut werden und daher waren für die Darstellung des Photoeduktes **8** weniger Synthesestufen notwendig.

Die Startverbindung war bei diesem Syntheseweg das 6-Methylcumarin (**32**). Die Verbindung **32** wurde im ersten Schritt in 5-Position nitriert. Das gebildete Nitrocumarin **33** wurde dann in einer radikalischen Substitutionsreaktion durch Umsetzung mit N-Bromsuccinimid zweifach bromiert. Bei der anschließenden Hydrolyse der Dibromverbindung **34** durch Erhitzen in Wasser erhielt man den Aldehyd **35**. Im nächsten Schritt wurde durch Reaktion der Verbindung **35** mit 2-Methylpropan-2-thiol die Nitrogruppe durch die tert. Butylmercaptogruppe ersetzt. Der so gebildete Aldehyd **36** wurde dann in einer *Wittig-Reaktion*<sup>[27]</sup> zum Ester **37** umgesetzt. Die entsprechende Säure **38** erhielt man danach durch Kochen des Esters **37** in KOH-Lösung. Durch Erhitzen der Säure **38** in Polyphosphorsäure (PPA) erfolgte die Cyclisierung zum Photoedukt **8**. Der gesamte Syntheseweg ist im *Schema 22* dargestellt.

### 1.2.2.1. Darstellung von 6-Methyl-5-nitrocumarin (**33**)

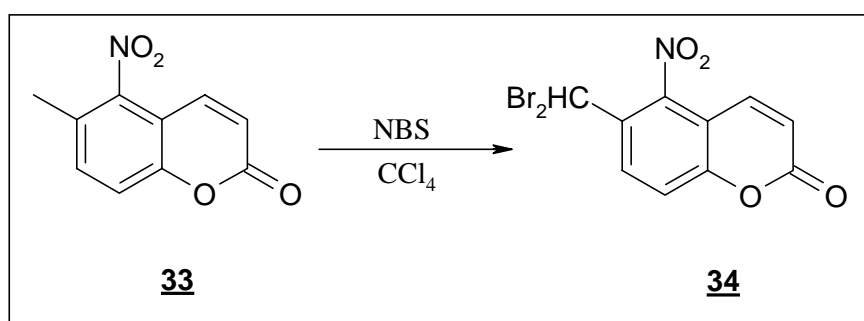
Das Nitrocumarin **33** wurde erstmals von Lin et al.<sup>[32]</sup> 1995 dargestellt und charakterisiert. In Analogie dazu wurde das 6-Methylcumarin (**32**), gelöst in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mit KNO<sub>3</sub> umgesetzt. Die bei dieser elektrophilen Substitution am Aromaten entstandene Nitroverbindung **33** konnte nach dem Umkristallisieren aus Ethanol in einer Ausbeute von 97,6 % d. Th. (Lit.<sup>[32]</sup> : 65 % d. Th.) isoliert werden. Die Nitrierung erfolgte hier selektiv in 5-Position. In nur sehr geringen Mengen hat sich auch eine Dinitroverbindung und eine andere Mononitroverbindung gebildet.



*Schema 23 : Darstellung der Nitroverbindung **33***

### 1.2.2.2. Darstellung von 6-Dibrommethyl-5-nitrocumarin (**34**)

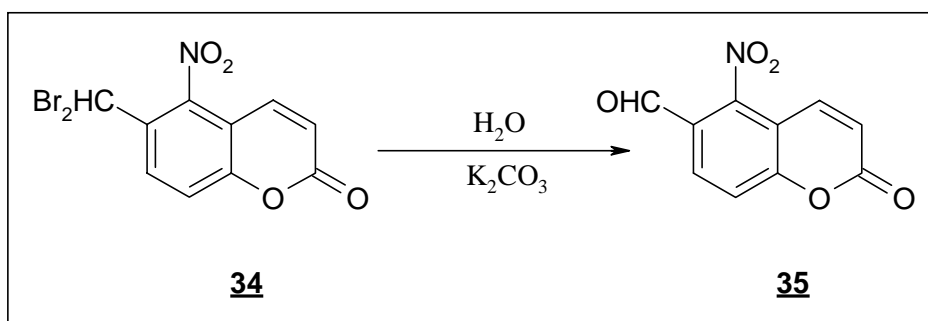
Die Darstellung der Dibromverbindung **34** erfolgte nach der gleichen Methode, die bereits unter 1.2.1.4. beschrieben wurde, d.h. durch Umsetzen des Nitrocumarins **33** mit NBS und Dibenzoylperoxid als Radikalstarter. Aufgrund der geringeren Reaktivität der Verbindung **33** mußte ein erheblicher Überschuß an NBS und eine längere Reaktionszeit eingeplant werden. Der nicht vollständige Umsatz und die hinsichtlich der vielen Nebenprodukte schwierige Trennung führten nur zu einer geringen Ausbeute (20,9 % d. Th.) an **34**.



Schema 24 : Darstellung der Dibromverbindung **34**

### 1.2.2.3. Darstellung von 5-Nitro-2H-benzo[1]pyran-6-carbaldehyd (**35**)

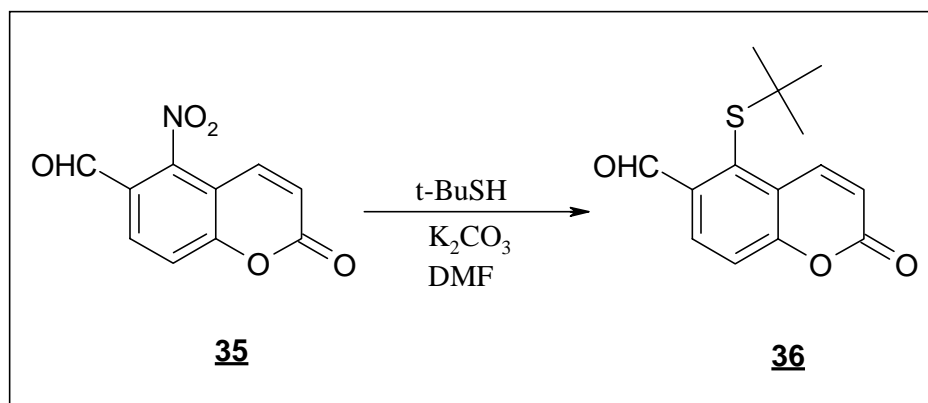
Aufgrund der Öffnung des Lactonringes bei Cumarinsystemen im alkalischen pH-Bereich und den damit verbundenen Nebenreaktionen mußte die Hydrolyse der Dibromverbindung **34**, die üblicherweise in alkalischer Lösung erfolgt, im neutralen bis maximal schwach alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden. Hierbei wurde die Verbindung **34** in Wasser, in dem eine geringe Menge an K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gelöst war, unter Rückfluß erhitzt. Der dabei entstandene Aldehyd **35** konnte in 54,2 % iger Ausbeute isoliert werden.



Schema 25 : Darstellung des Aldehyds **35**

### 1.2.2.4. Darstellung von 5-(1,1-Dimethylethylthio)-2H-benzo[1]pyran-6-carbaldehyd (**36**)

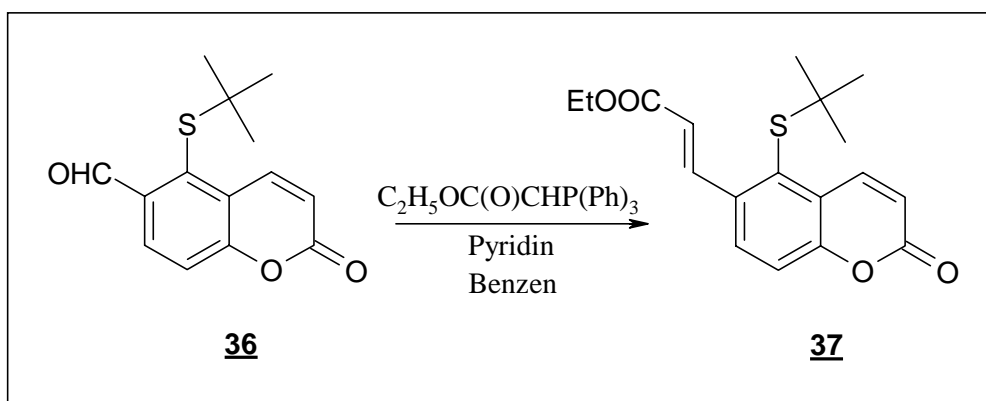
Die Einführung der tert. Butylmercaptogruppe durch Substitution der Nitrogruppe erfolgte hier, wie bereits unter 1.2.1.7. dargestellt, nach der Methode von Meth-Cohn und Tarnowski<sup>[26]</sup>. Das nach der Umsetzung der Nitroverbindung **35** mit 2-Methylpropan-2-thiol entstandene Sulfan **36** konnte nach der säulenchromatographischen Reinigung in einer Ausbeute von 49,4 % d. Th. erhalten werden. Die relativ mäßige Ausbeute ist, wie bereits bei der vorherigen Synthesestufe erwähnt, auf die Empfindlichkeit des Cumarinsystems im alkalischen pH-Bereich zurückzuführen.



Schema 26 : Darstellung des Sulfans **36**

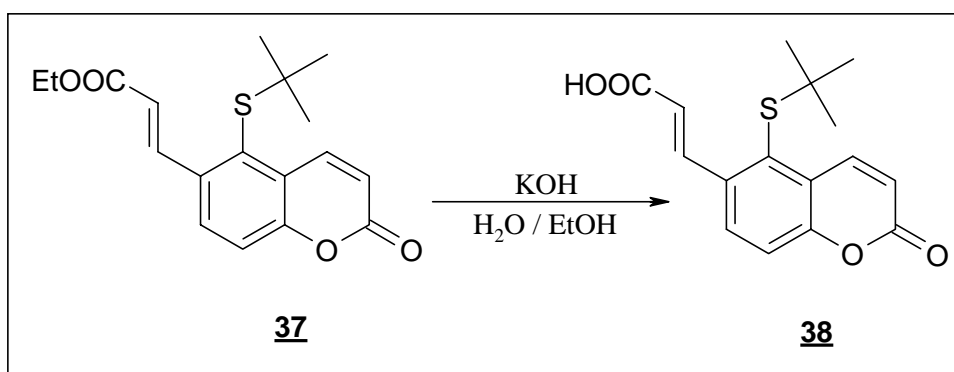
### 1.2.2.5. Darstellung von (E)-3-[5-(1,1-Dimethylethylthio)benzopyr-6-yl]-prop-2-ensäureethylester (**37**)

Im Gegensatz zu der unter 1.2.1.8. beschriebenen Reaktion wurde zur Darstellung des Esters **37** der Aldehyd **36** nicht in einer *Horner-Emmons-Reaktion*<sup>[20]</sup> sondern in einer *Wittig-Reaktion*<sup>[27]</sup> mit Ethoxycarbonylmethyltriphenylphosphoran umgesetzt. Die Umsetzung wurde dadurch schonend für das Cumarinsystem durchgeführt, da die phasentransferkatalysierte *Horner-Emmons-Reaktion* in einem stark alkalischen Milieu abläuft. Nach der säulenchromatographischen Reinigung konnte die Verbindung **37** in 88,3 % iger Ausbeute isoliert werden. Die höhere Ausbeute wog hier die Nachteile der geringeren Reaktivität des Phosphorans und der längeren Reaktionsdauer gegenüber der *Horner-Emmons-Reaktion* auf.

Schema 27 : Darstellung des Esters **37**

### 1.2.2.6. Darstellung von (*E*)-3-[5-(1,1-Dimethylethylthio)benzopyr-6-yl]-prop-2-ensäure (**38**)

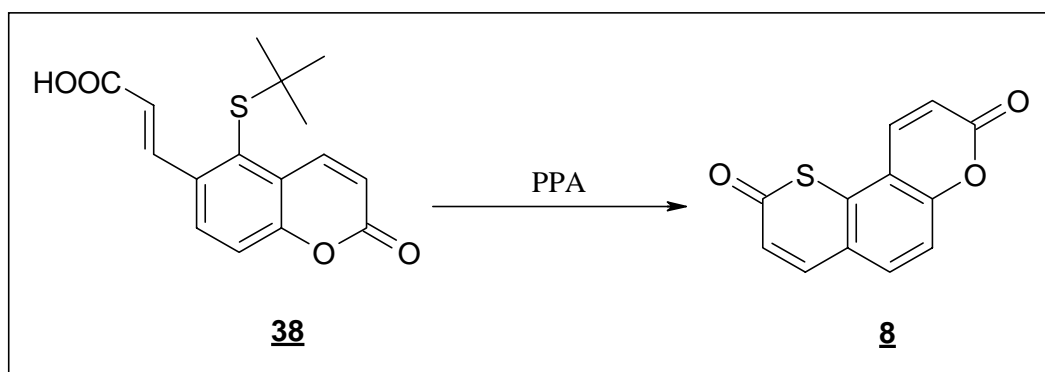
Zur Darstellung der Carbonsäure **38** wurde der Ester **37** in einer Verseifungsreaktion in wässrig-ethanolischer KOH-Lösung unter Rückfluß erhitzt. Aufgrund der relativ kurzen Reaktionszeit im alkalischen Milieu konnte der Ausbeuteverlust in Grenzen gehalten werden, und die Verbindung **38** konnte nach dem Trocknen im Exsikkator in 76,7 % iger Ausbeute erhalten werden.

Schema 28 : Darstellung der Carbonsäure **38**

### 1.2.2.7. Darstellung von 3*H*,9*H*-Thiino[2,3-*f*]benzopyran-3,9-dion (**8**)

Wie bereits unter 1.2.1.10. beschrieben, erfolgte auch hier die Cyclisierung zum Photoedukt **8** in Anlehnung an die Synthese von Meth-Cohn und Tarnowski<sup>[26]</sup>, d.h., die Carbonsäure **38** wurde in Polyphosphorsäure erhitzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung konnte das Photoedukt **8** in einer Ausbeute von 19 % d. Th. isoliert werden.





Schema 29 : Darstellung des Photoeduktes **8**

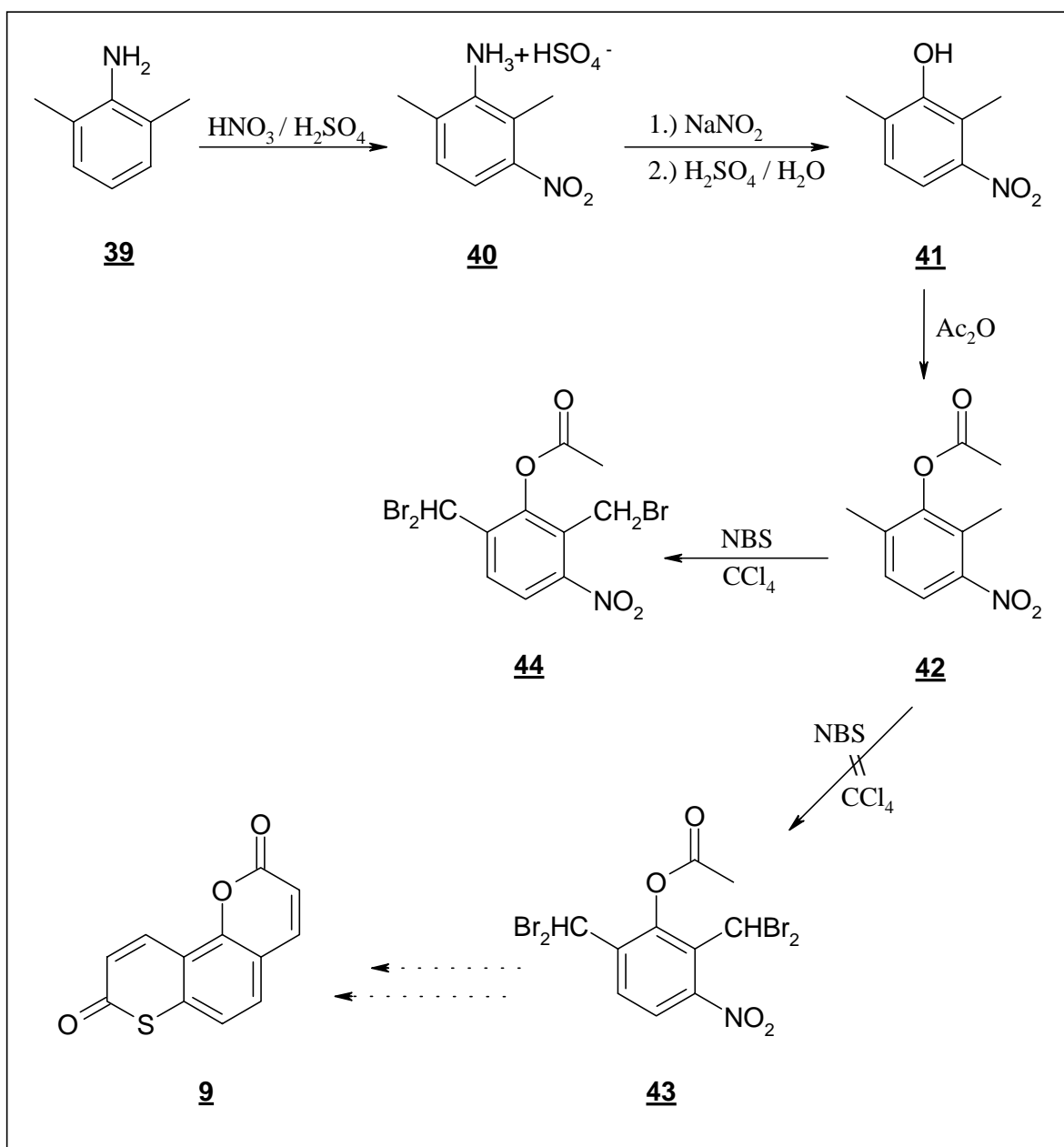
Aufgrund der geringeren Anzahl an Synthesestufen bei gleichzeitig annehmbaren Ausbeuten erwies sich dieser zweite Syntheseweg zur Darstellung des Photoeduktes **8**, was den Zeitaufwand und die Menge an synthetisiertem Endprodukt betrifft, im Vergleich zum ersten als günstiger.

### 1.3. Versuch zur Darstellung von 2*H*,8*H*-Thiino[2,3-*h*]benzopyran-2,8-dion (**9**)

#### 1.3.1. Syntheseweg 1

Für die Darstellung des Photoeduktes **9** kamen zwei Reaktionswege in Betracht. Bei dem ersten Syntheseweg sollten, ausgehend von einem vierfach substituierten Benzen, zwei Lacton- bzw. Thiolactonringe gleichzeitig aufgebaut werden.

Der Ausgangspunkt für den ersten Syntheseweg war das 2,6-Dimethylanilin (**39**). Im ersten Reaktionsschritt wurde das Amin **39** mit konz. HNO<sub>3</sub> zur Nitroverbindung **40** umgesetzt. Das Ammoniumsalz **40** wurde dann diazotiert und anschließend zum Phenol **41** verkocht. Um die OH-Gruppe der Verbindung **41** zu schützen, wurde diese mit Acetanhydrid umgesetzt. Der entstandene Ester **42** sollte danach durch Umsetzung mit NBS vierfach bromiert werden. Es bildete sich aber nicht die gewünschte Verbindung **43**, sondern die dreifach bromierte Verbindung **44** (siehe Schema 30). Aus diesem Grund mußte die Synthese hier abgebrochen werden. Die Wahl für diesen Reaktionsweg wurde aufgrund von in der Literatur<sup>[13]</sup> bekannten ähnlichen Synthesekonzepten getroffen.

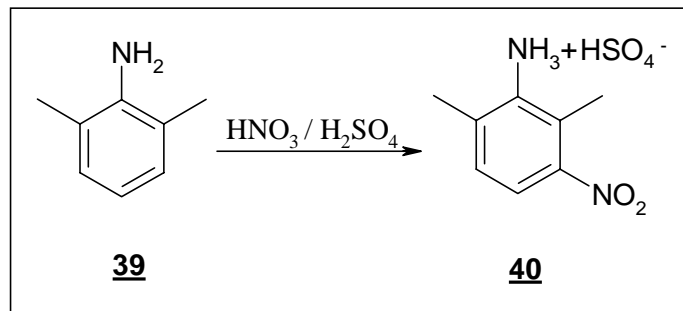


Schema 30 : Versuch zur Darstellung von 2H,8H-Thiino[2,3-h]benzopyran-2,8-dion (**9**)

### 1.3.1.1. Darstellung von N-(2,6-Dimethyl-3-nitrophenyl)ammoniumhydrogensulfat (**40**)

Die Darstellung der Nitroverbindung **40** erfolgte in Anlehnung an Bergman und Sand<sup>[33]</sup>. Hierbei wurde das 2,6-Dimethylanilin (**39**), gelöst in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mit konz.  $\text{HNO}_3$  versetzt. Die in ortho-Stellung zur Methylgruppe nitrierte Verbindung **40** konnte in einer Ausbeute von 73,8 % d. Th. (Lit.<sup>[33]</sup>: 66 % d. Th.) erhalten werden. Im Gegensatz zu Bergman und Sand wurde die Nitroverbindung als Ammoniumsulfat und nicht als Amin isoliert. Das entsprechen-

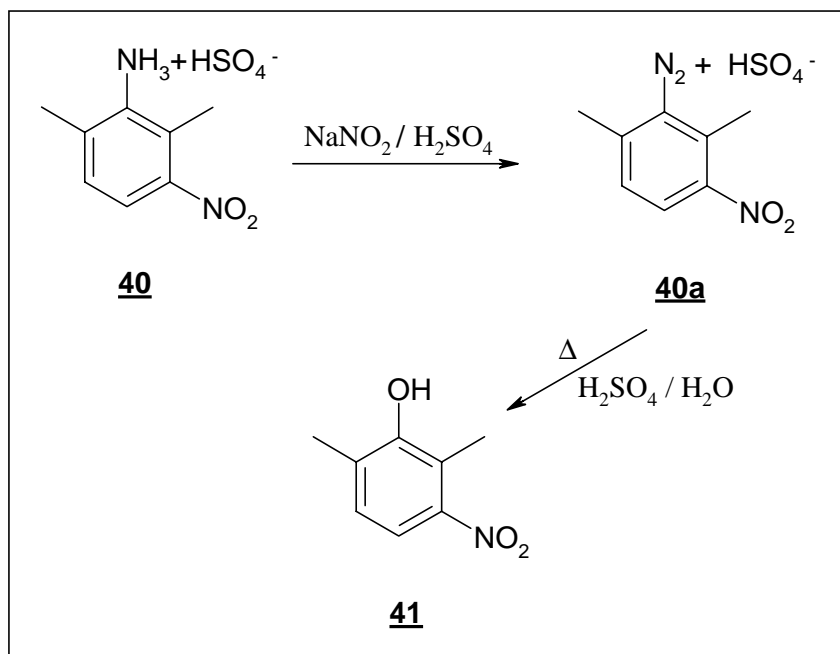
de Amin ist schon seit den neunziger Jahren des neunzehnten Jahrhunderts bekannt<sup>[34]</sup>.



Schema 31 : Darstellung der Nitroverbindung **40**

### 1.3.1.2. Darstellung von 2,6-Dimethyl-3-nitrophenol (**41**)

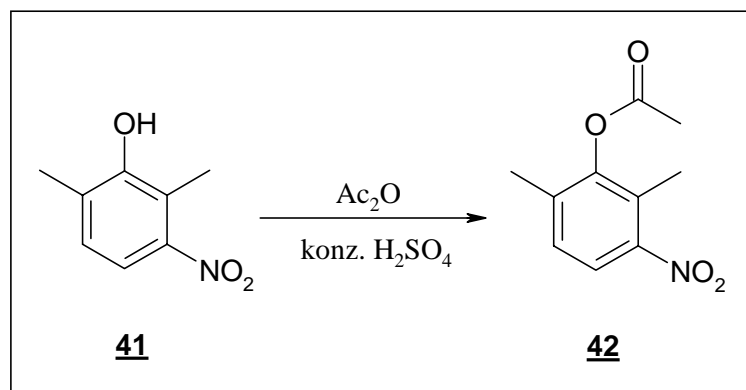
Die erstmalige Darstellung des Phenols **41** gelang Auwers und Markovits<sup>[35]</sup> 1908. Die Durchführung der Reaktion im Rahmen der Arbeit erfolgte jedoch in Analogie zu Suvorov et al.<sup>[22]</sup>. Das Ammoniumsalz **40** wurde hierbei in einer Diazotierungsreaktion mit  $\text{NaNO}_2$  umgesetzt. Das gebildete Diazoniumsalz **40a** wurde dann anschließend in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Phenol **41** verkocht. Nach dem Umkristallisieren aus Petrolether konnte die Verbindung **41** in 46,7 % iger Ausbeute isoliert werden.



Schema 32 : Darstellung des Phenols **41**

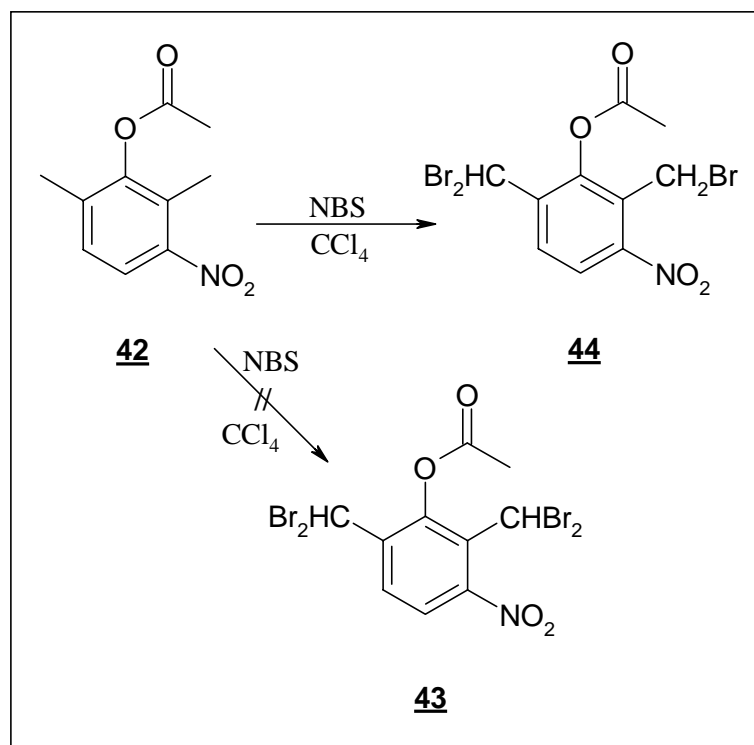
### 1.3.1.2. Darstellung von Ethansäure-2,6-dimethyl-3-nitrophenylester (**42**)

Analog zu der unter 1.2.1.3. beschriebenen Reaktion wurde das Phenol **41** zum Schutz der Hydroxygruppe mit Acetanhydrid umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurde der Ester **42** in einer Ausbeute von 89,5 % d. Th. erhalten.



Schema 33 : Darstellung des Esters **42**

### 1.3.1.3. Versuch zur Darstellung von Ethansäure-2,6-bis-(dibrommethyl)-3-nitrophenylester (**43**)



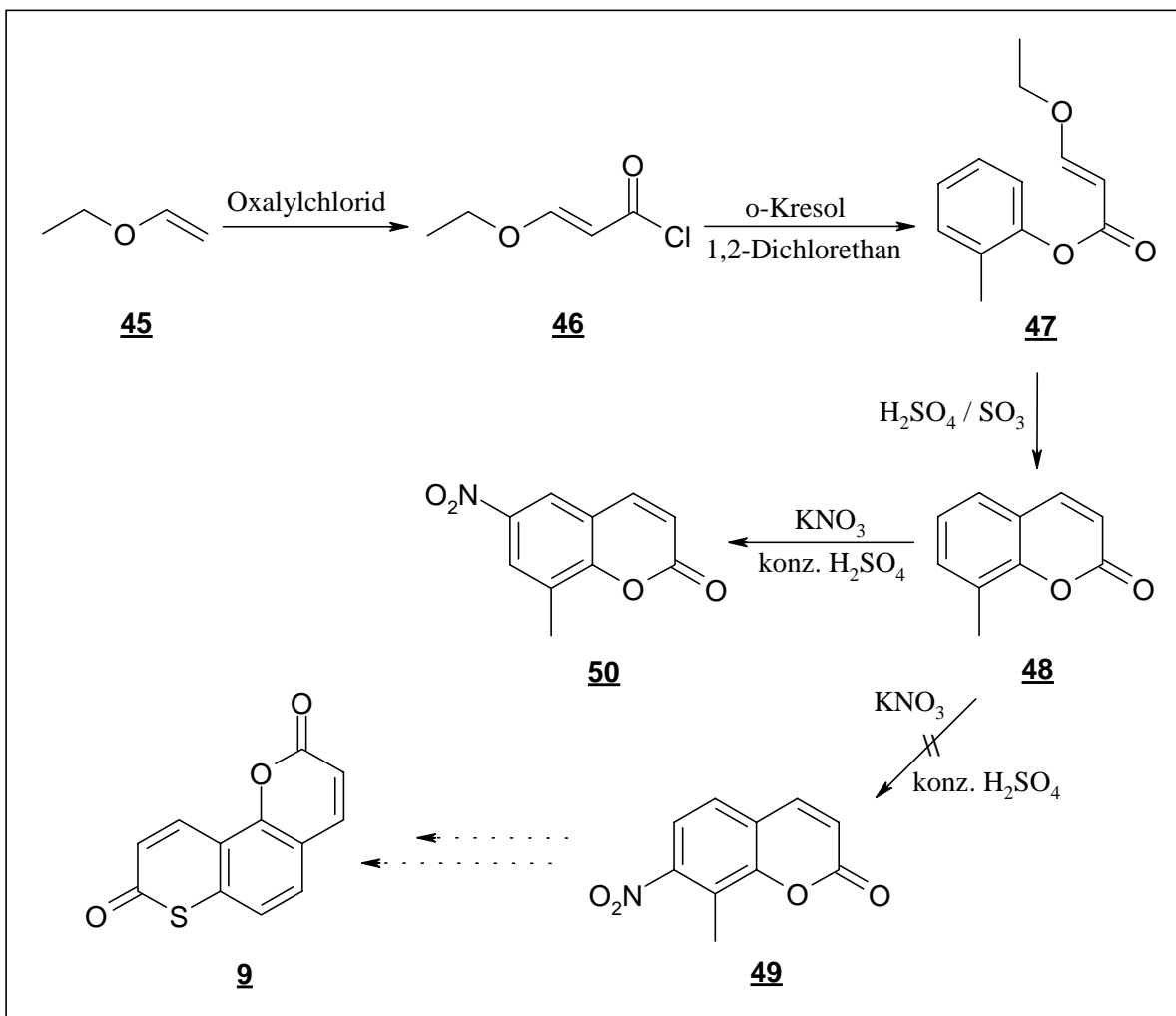
Schema 34 : Versuch zur Darstellung von **43**

Die radikalische Bromierung des Esters **42** erfolgte in Analogie zu Suvorov et al.<sup>[23]</sup>. Trotz der

Verwendung eines erheblichen Überschusses an NBS und einer längeren Reaktionszeit konnte die gewünschte Tetrabromverbindung **43** nicht erhalten werden. Statt dessen wurde die Tribromverbindung **44** in 83,5 % iger Ausbeute isoliert.

Aufgrund des relativ großen Raumbedarfs von zwei Bromatomen und der in direkter Nachbarschaft zur Methylgruppe am C-2-Atom befindlichen Acetylgruppe und Nitrogruppe erfolgte mit großer Wahrscheinlichkeit aus sterischen Gründen nur eine Einfachbromierung der Methylgruppe. Da die Anzahl der Synthesestufen zur Darstellung des Photoeduktes **9** auch bei einem positiven Ergebnis bei dieser Reaktion schon relativ groß gewesen wäre, war die Einplanung von weiteren Stufen auch hinsichtlich der Ausbeute nicht akzeptabel. Daher wurde die Synthese an dieser Stelle abgebrochen.

### 1.3.2. Syntheseweg 2

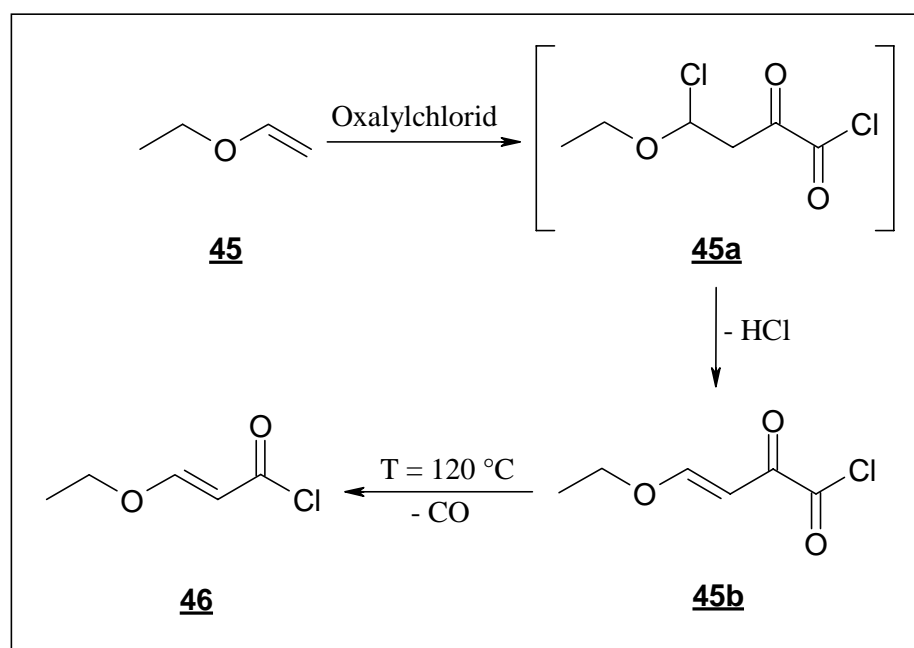


Schema 35 : Versuch zur Darstellung von 2H,8H-Thiino[2,3-h]benzopyran-2,8-dion (**9**)

Die Synthesestrategie war bei diesem zweiten Syntheseweg, zuerst ein Cumarinsystem aufzubauen und dann anschließend einen Thiolactonring. Die Ausgangsverbindung war in diesem Fall der Ethylvinylether (**45**). Die Verbindung **45** wurde dann im ersten Reaktionsschritt nukleophil an Oxalylchlorid addiert, wobei sich bei der anschließenden Abspaltung von HCl und CO das Säurechlorid **46** bildete. In einer Veresterungsreaktion wurde danach das Säurechlorid **46** mit o-Kresol zum Phenylester **47** umgesetzt. Durch Reaktion des Esters **47** mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mit 10 % SO<sub>3</sub>-Gehalt) erfolgte die Cyclisierung zum 8-Methylcumarin (**48**). Bei der sich anschließenden Umsetzung mit KNO<sub>3</sub> in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sollte das Cumarin **48** in ortho-Stellung zur Methylgruppe nitriert werden. Es entstand jedoch nicht das 8-Methyl-7-nitrocumarin (**49**), sondern die entsprechend in 6-Position nitrierte Verbindung **50**. Aus diesem Grund mußte die Synthese hier abgebrochen werden.

### 1.3.2.1. Darstellung von (*E*)-3-Ethoxyprop-2-ensäurechlorid (**46**)

Das Säurechlorid **46** wurde schon 1958 von Warrenner und Shaw<sup>[36]</sup> synthetisiert. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte aber die Darstellung der Verbindung **46** analog zu Tietze et al.<sup>[37]</sup>. Hierbei wurde im ersten Reaktionsschritt der Ethylvinylether (**45**) nukleophil an Oxalylchlorid addiert. Das gebildete Additionsprodukt **45a** reagierte dann unter Abspaltung von HCl zum ungesättigten  $\alpha$ -Ketosäurechlorid **45b** weiter. Beim Erhitzen von **45b** auf 120 °C bildete sich



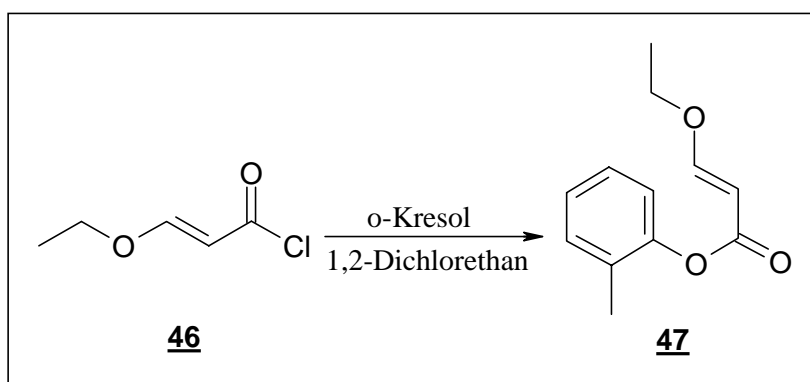
Schema 36 : Darstellung des Säurechlorids **46**

unter Decarbonylierung das Säurechlorid **46**, das durch abschließende Destillation in einer

Ausbeute von 54,9 % d. Th. (Lit.<sup>[37]</sup>: 76 % d. Th.) erhalten werden konnte.

### 1.3.2.2. Darstellung von (*E*)-3-Ethoxyprop-2-ensäure-2-methylphenylester (**47**)

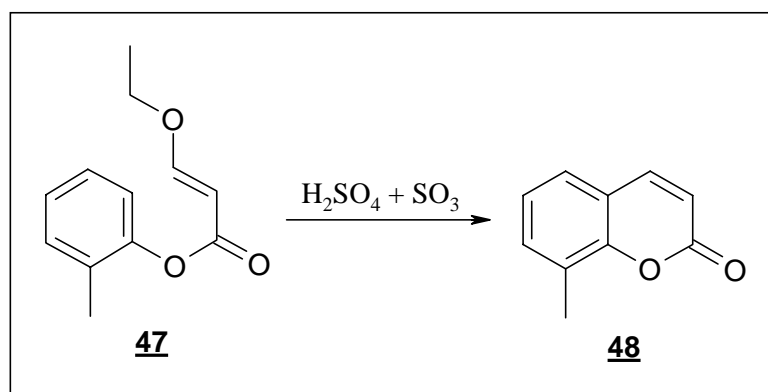
Die Darstellung des Esters **47** wurde in Anlehnung an Effenberger et al.<sup>[38]</sup> durchgeführt, die diese Verbindung bereits Mitte der achtziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts synthetisiert hatten. Bei dieser Veresterung wurde das Säurechlorid **46** mit *o*-Kresol in 1,2-Dichlorethan unter Rückfluß erhitzt. Nach einer Säulenfiltration über Kieselgel wurde der Phenylester **47** in 95% iger Ausbeute (Lit.<sup>[38]</sup>: 87 % d. Th.) isoliert.



Schema 37 : Darstellung des Phenylesters **47**

### 1.3.2.3. Darstellung von 8-Methylcumarin (**48**)

Chuit und Bolsing<sup>[39]</sup> berichteten 1906 erstmals über eine Synthese zur Darstellung des 8-Methylcumarins (**48**). Die Darstellung im Rahmen dieser Arbeit erfolgte jedoch wie bereits unter

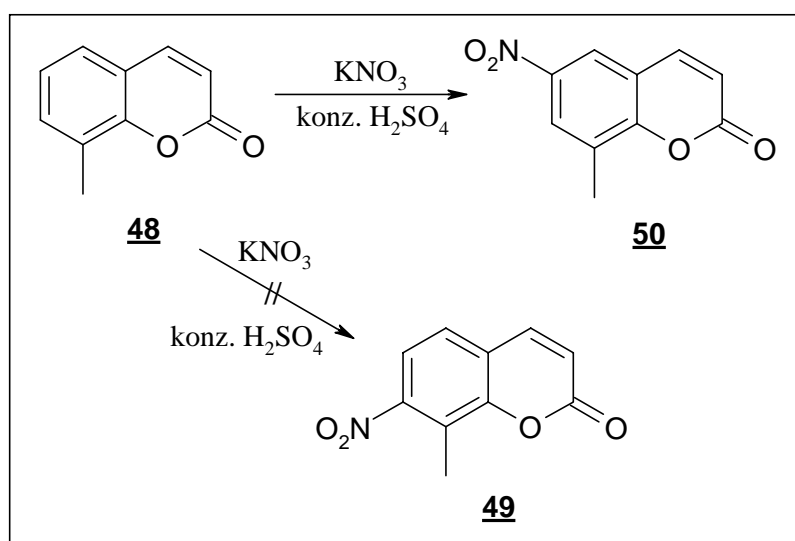


Schema 38 : Darstellung des 8-Methylcumarins **48**

1.3.2.2. in Analogie zu Effenberger et al.<sup>[38]</sup>. Bei der unter elektrophilem Angriff am Aromaten ablaufenden Cyclisierung wurde der Ester **47** mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mit 10 % SO<sub>3</sub>-Gehalt) umgesetzt. Das Cumarin **48** konnte nach der säulenchromatographischen Reinigung nur in geringer Ausbeute (17,7 % d. Th., Lit.<sup>[38]</sup>: 93 % d. Th.) erhalten werden. Die Ursache für die große Diskrepanz zur Literaturausbeute konnte bei dem begrenzten Zeitrahmen, der für diese Arbeit zur Verfügung stand, nicht weiter geklärt werden.

#### 1.3.2.4. Versuch zur Darstellung von 8-Methyl-7-nitrocumarin (**49**)

Die Nitrierung des 8-Methylcumarins (**48**) wurde analog zu Lin et al.<sup>[32]</sup> durchgeführt, wobei das Cumarin **48**, gelöst in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mit KNO<sub>3</sub> versetzt wurde. Bei dieser Umsetzung bildete sich nicht die gewünschte Nitroverbindung **49**, sondern das 8-Methyl-6-nitrocumarin (**50**), das nach dem Umkristallisieren aus Ethanol in einer Ausbeute von 63 % d. Th. isoliert werden konnte.



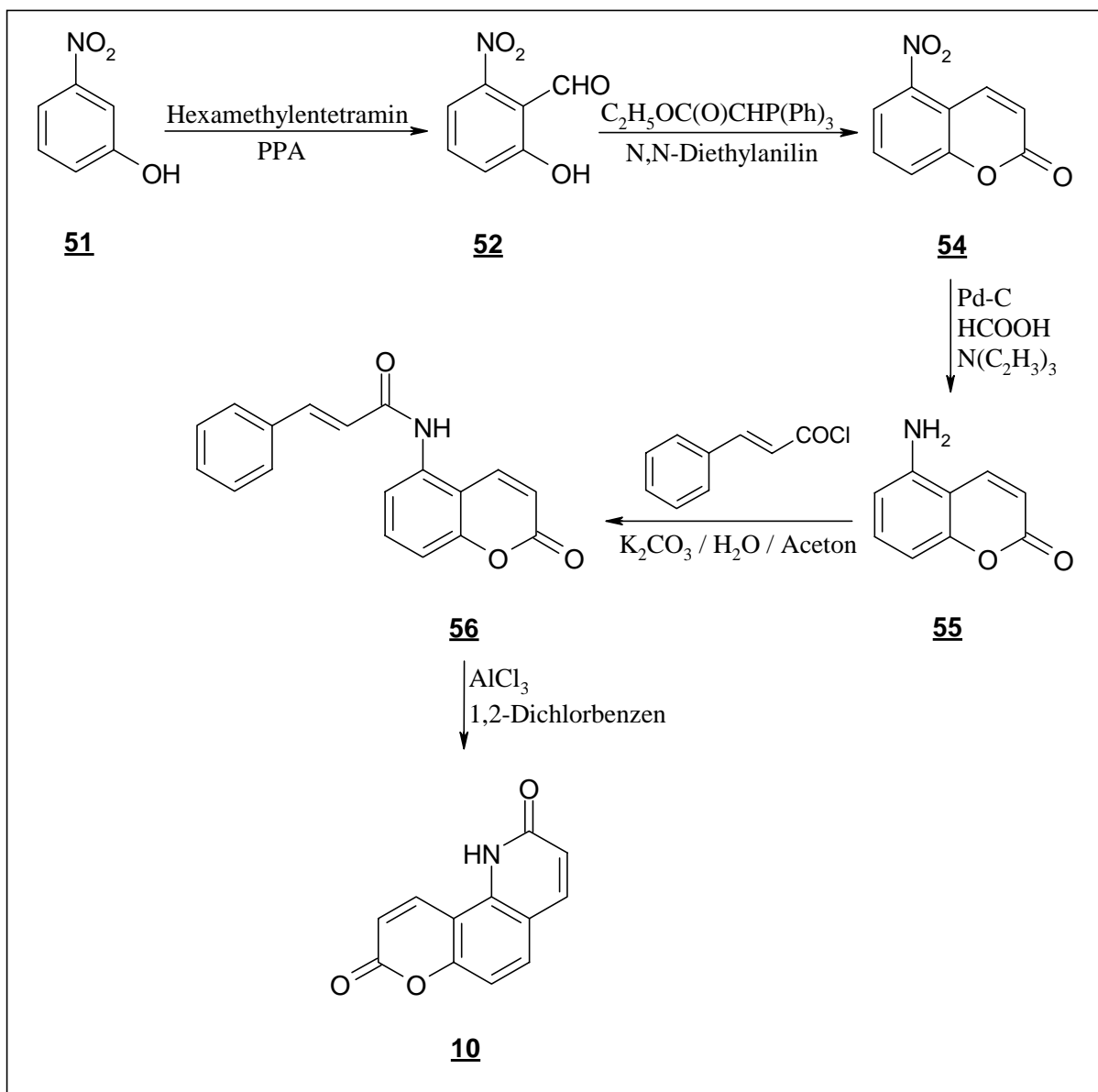
Schema 39 : Versuch zur Darstellung des Cumarins **49**

Aus der Tatsache, daß sich die Nitroverbindung **50** anstatt des Nitrocumarins **49** gebildet hat, kann man schließen, daß der induktive Effekt der Methylgruppe nicht groß genug ist, um die Einführung der Nitrogruppe in 7-Position zu begünstigen. Da, von der Verbindung **50** ausgehend, der entsprechende Thiolactonring auch mit zusätzlichen Synthesestufen nicht aufgebaut werden konnte, mußte die Synthese hier abgebrochen werden. Die Entscheidung für diesen Syntheseweg fiel aufgrund der literaturbekannten ersten Synthesestufen.



### 1.4. Synthese von 1,2-Dihydro-8H-pyrano[2,3-h]chinolin-2,8-dion (**10**)

Für die Darstellung des Photoeduktes **10** erwies sich folgende Synthesestrategie als sinnvoll. Zuerst erfolgte die Synthese eines in 5-Position substituierten Cumarinsystems. Danach wurde, ausgehend vom Substituenten in 5-Position, der Lactamring aufgebaut.



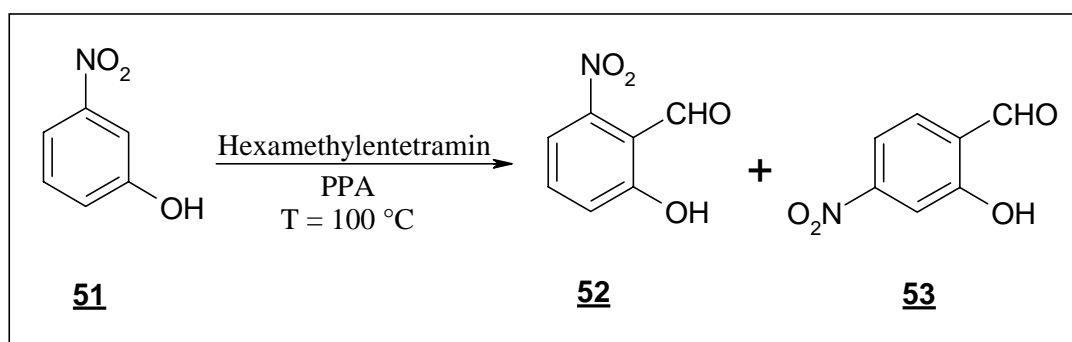
Schema 40 : Synthese von 1,2-Dihydro-8H-pyrano[2,3-h]chinolin-2,8-dion (**10**)

Im ersten Reaktionsschritt wurde das 3-Nitrophenol (**51**) in einer Formylierungsreaktion mit Hexamethylentetramin umgesetzt. Der gebildete Aldehyd **52** reagierte dann in einer Wittig-Reaktion<sup>[27]</sup> mit anschließender Cyclisierung weiter zum 5-Nitrocumarin (**54**). Die Nitroverbindung **54** wurde danach zum Amin **55** reduziert. Durch Reaktion der Verbindung **55** mit Zimtsäurechlorid bildete sich das Säureamid **56**. Abschließend wurde das Zimtsäureamid **56**

in einer Cyclisierungsreaktion mit  $\text{AlCl}_3$  zum Photoedukt **10** umgesetzt (*Schema 40*).

#### 1.4.1. Darstellung von 2-Hydroxy-6-nitrobenzaldehyd (**52**)

Die Darstellung des Aldehyds **52** wurde erstmals 1930 von Ashley, Perkin und Robinson<sup>[40]</sup> beschrieben. Hierbei gingen sie vom 3-Nitrophenol (**51**) aus, das in einem Gemisch aus konz. NaOH-Lösung und Chloroform unter Rückfluß erhitzt wurde. Der bei dieser Formylierungsreaktion gebildete Benzaldehyd **52** wurde jedoch nur in 3 % iger Ausbeute erhalten. Aus diesem Grund erfolgte die Umsetzung im Rahmen dieser Arbeit in Analogie zu Harayama et al.<sup>[41]</sup> in Form einer *Duff-Reaktion*<sup>[42]</sup>. Die Ausgangsverbindung bei dieser Reaktion war ebenfalls das 3-Nitrophenol (**51**), welches in 75 % iger Polyphosphorsäure zusammen mit Hexamethylenetetramin auf 100 °C erhitzt wurde. Als Hauptprodukt konnte der Aldehyd **52** in einer Ausbeute von 9,5 % d. Th. (Lit.<sup>[41]</sup>: 34 % d. Th.) isoliert werden. In 1,7 % iger Ausbeute (Lit.<sup>[41]</sup>: 12% d. Th.) erhielt man als Nebenprodukt den 2-Hydroxy-4-nitrobenzaldehyd (**53**).



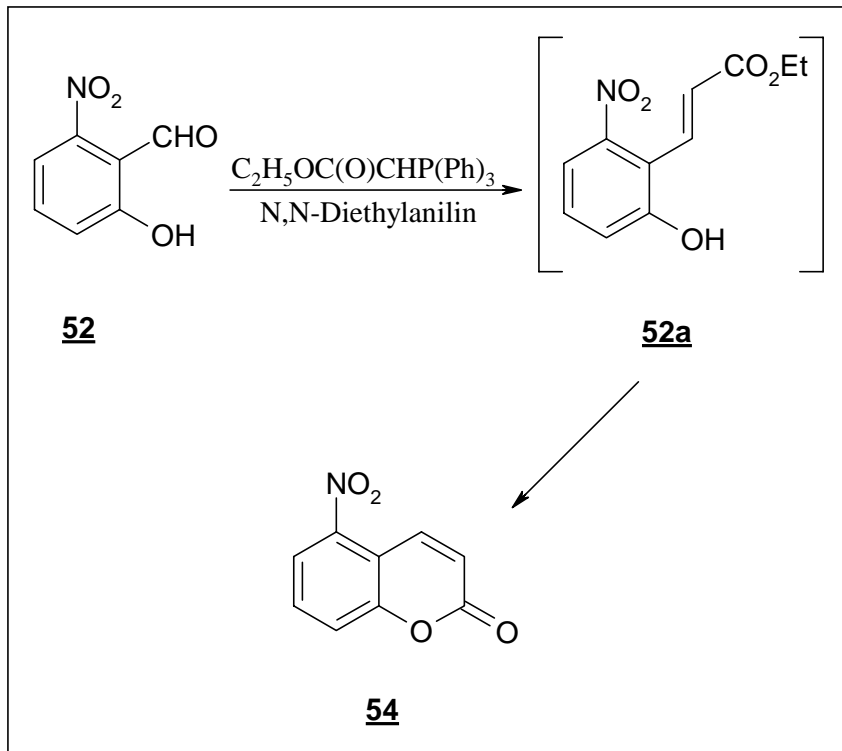
*Schema 41 : Darstellung des Aldehyds **52***

Trotz der geringen Ausbeute konnte der Benzaldehyd **52** für die weitere Synthese in ausreichender Menge hergestellt werden.

#### 1.4.2. Darstellung von 5-Nitrocumarin (**54**)

Analog zu Harayama et al.<sup>[41]</sup> wurde der Aldehyd **52** in einer *Wittig-Reaktion*<sup>[27]</sup> mit anschließender Lactonisierung zum entsprechenden Cumarin **54** in N,N-Diethylanilin mit Ethoxycarbonylmethyltriphenylphosphoran umgesetzt. Eine Zwischenstufe bei dieser Reaktion ist der Zimtsäureester **52a**. Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurde das 5-Nitrocumarin (**54**) in einer Ausbeute von 84,1 % d. Th. (Lit.<sup>[41]</sup>: 88 % d. Th.) isoliert. Der Vorteil bei dieser Reaktion war, daß zwei Einzelreaktionen zu einem Reaktionsschritt zusammengefaßt

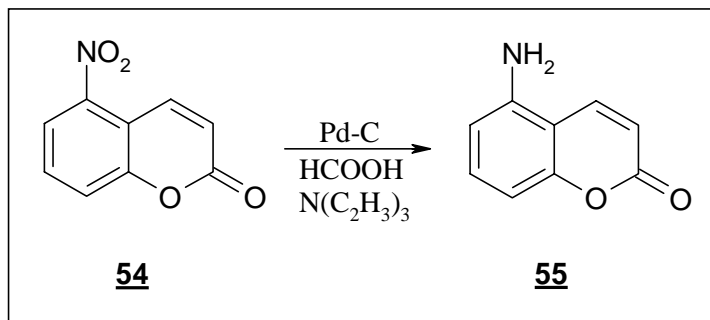
wurden und dadurch Zeit eingespart und Ausbeuteverluste reduziert werden konnten.



Schema 42 : Darstellung des Cumarins **54**

### 1.4.3. Darstellung von 5-Aminocumarin (**55**)

Die Reduktion des 5-Nitrocumarins (**54**) erfolgte in Anlehnung an Lin et al.<sup>[32]</sup>. Hierbei wurde die Nitroverbindung **54** in einem Gemisch aus Triethylamin und Ameisensäure bei Anwesenheit von Pd auf Aktivkohle auf 100 °C erhitzt. Als Reduktionsmittel diente die Ameisensäure. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol konnte das 5-Aminocumarin (**55**) in 60,1 % iger Ausbeute erhalten werden.



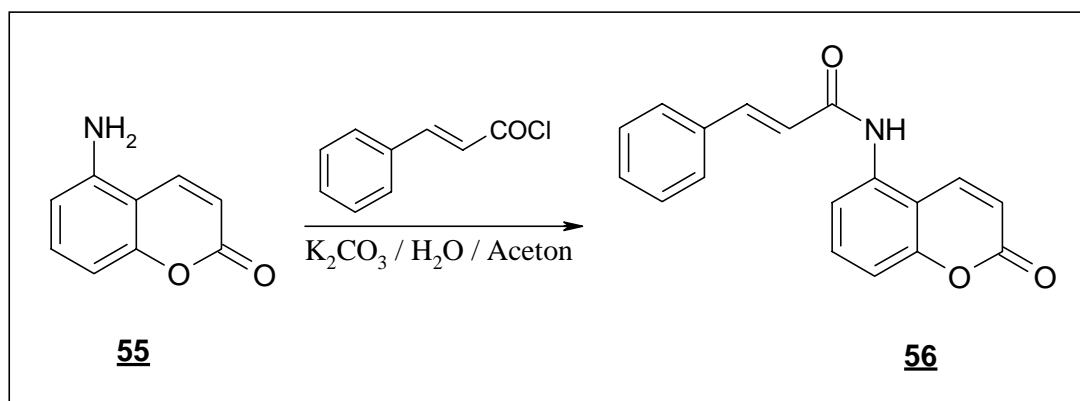
Schema 43 : Darstellung des 5-Aminocumarins (**55**)

Die hier angewandte Reduktionsmethode ist besonders vorteilhaft, um selektiv Nitroverbin-

dungen in die entsprechenden Aminoverbindungen zu überführen, ohne das weitere reduktionsempfindliche Gruppen, wie z.B. die Doppelbindung des Cumarinsystems, angegriffen werden.

#### 1.4.4. Darstellung von 5-(Cinnamoylamido)cumarin (**56**)

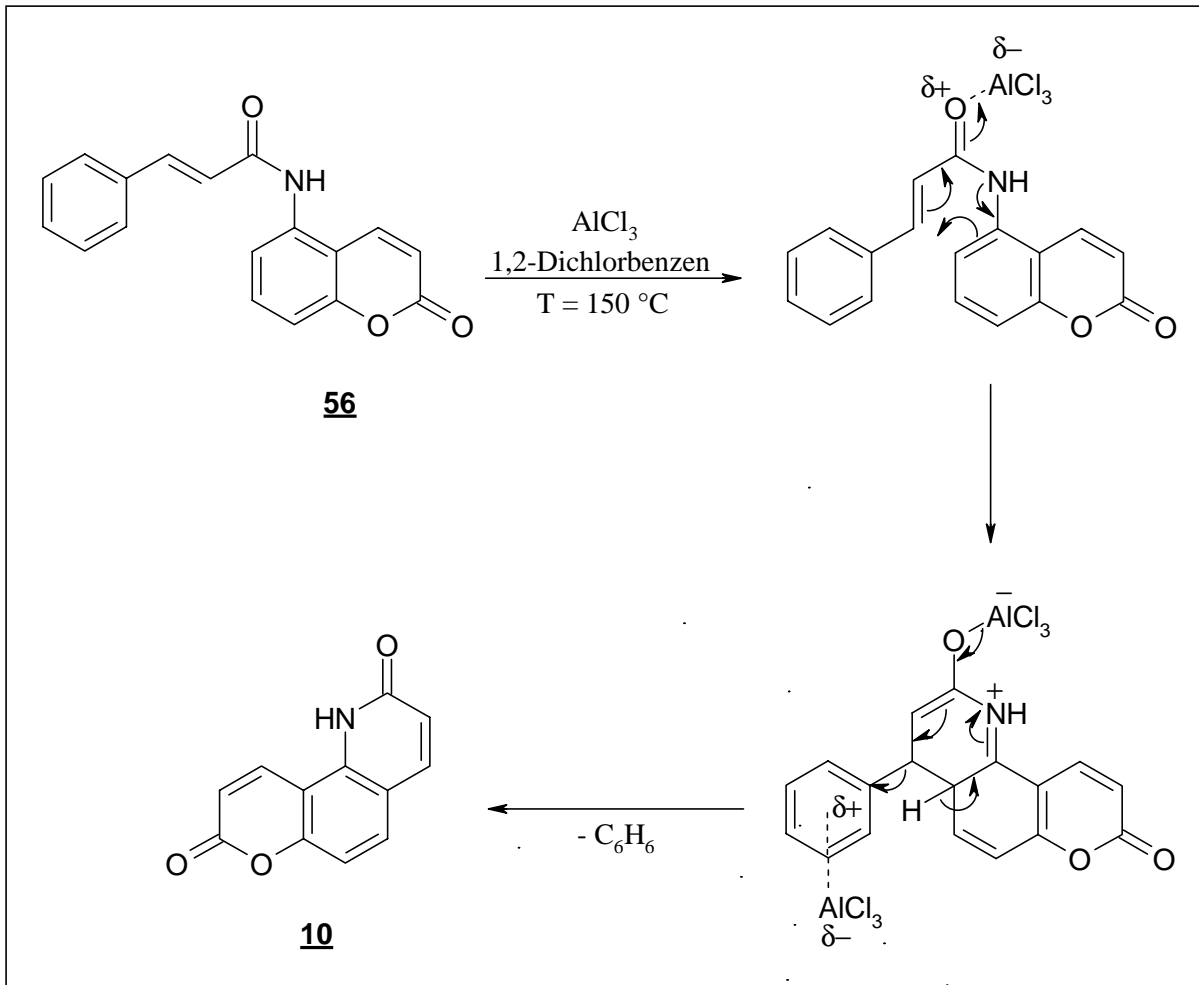
Basierend auf der Synthesemethode von Tzeng et al.<sup>[43]</sup> wurde das Amin **55** in einem Acetonwässrige  $K_2CO_3$ -Lösung-Gemisch mit Zimtsäurechlorid versetzt. Das hierbei ausfallende Zimtsäureamid **56** wurde nach dem Umkristallisieren aus Ethanol in einer Ausbeute von 75,2% d. Th. isoliert. Die positiven Aspekte dieser Synthesemethode waren das Arbeiten im wässrigen Medium und das einfache Aufarbeiten des Reaktionsansatzes.



Schema 44 : Darstellung des Säureamids **56**

#### 1.4.5. Darstellung von 1,2-Dihydro-8H-pyrano[2,3-h]chinolin-2,8-dion (**10**)

In leichter Abwandlung der Darstellungsmethode von Ramakrishnan et al.<sup>[44]</sup> wurde das Zimtsäureamid **56** in 1,2-Dichlorbenzen zusammen mit wasserfreiem  $AlCl_3$  auf  $150\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei dieser Cyclisierungsreaktion erfolgt im ersten Schritt unter Beteiligung des  $AlCl_3$  der Ring-schluß. Anschließend erfolgt unter Abspaltung von Benzen die Bildung des Chinolinonsystems. Das hierbei gebildete feste Photoedukt **10** konnte nach mehrmaligem Waschen mit heißem Aceton in 39,2 % iger Ausbeute erhalten werden. Die relativ geringe Ausbeute ist auch eine Folge der extremen Reaktionsbedingungen ( 3 h bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  mit wasserfreiem  $AlCl_3$ ).



Schema 45 : Mechanismus für die Darstellung des Photoadduktes 10

Trotz der geringeren Ausbeuten bei zwei Synthesestufen erwies sich dieser Syntheseweg zur Darstellung des Photoadduktes 10 als günstig, da das Endprodukt 10 in relativ kurzer Zeit und in ausreichender Menge synthetisiert werden konnte.

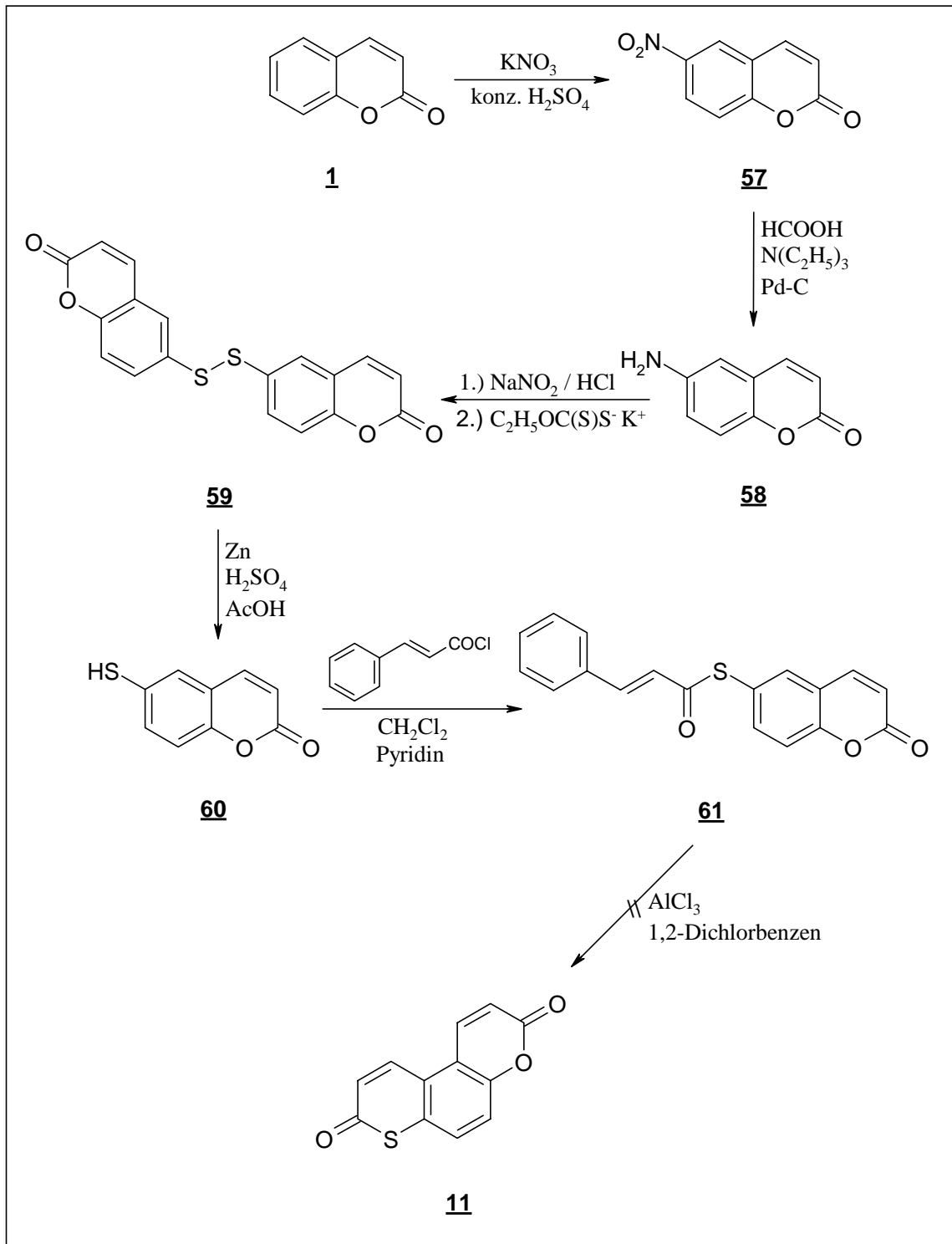
### 1.5. Versuch zur Darstellung von 3*H*,8*H*-Thiino[3,2-*f*]benzopyran-3,8-dion

#### (11)

Das für das Photoaddukt 11 entwickelte Synthesekonzept hat einige Parallelen zu dem unter 1.4. beschriebenen. Der Ausgangspunkt war ein Coumarinsystem. Über einen eingeführten Substituenten sollte dann der Thiolactonring aufgebaut werden.

Im ersten Reaktionsschritt wurde Coumarin (1) durch Umsetzen mit  $\text{KNO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 6-Position nitriert. Das 6-Nitrocoumarin (57) wurde dann mit Ameisensäure in Gegenwart von Pd auf Aktivkohle zum Amin 58 reduziert. Durch anschließende Diazotierung und durch Um-

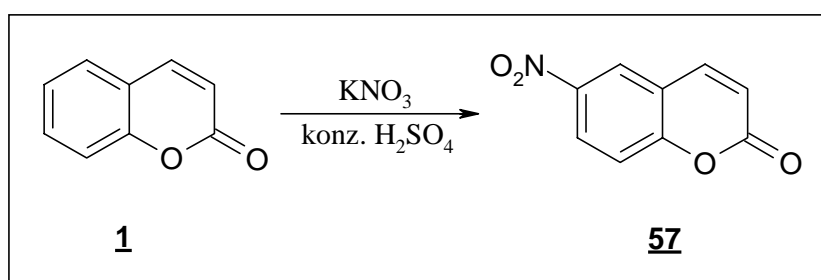
satz mit Kaliummethylxanthat bildete sich das Disulfan **59**. Danach wurde die Verbindung **59** mit Zinkstaub zum 6-Mercaptocumarin (**60**) reduziert. Die Mercaptoverbindung **60** wurde nun mit Zimtsäurechlorid zum entsprechenden Zimtsäurethioester **61** umgesetzt. Im letzten Reaktionsschritt sollte der Thioester **61** durch Reaktion mit wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  zum Photoedukt **11** cyclisieren, aber es entstand nicht das gewünschte Produkt.



Schema 46 : Versuch zur Darstellung des Photoeduktes **11**

### 1.5.1. Darstellung von 6-Nitrocumarin (**57**)

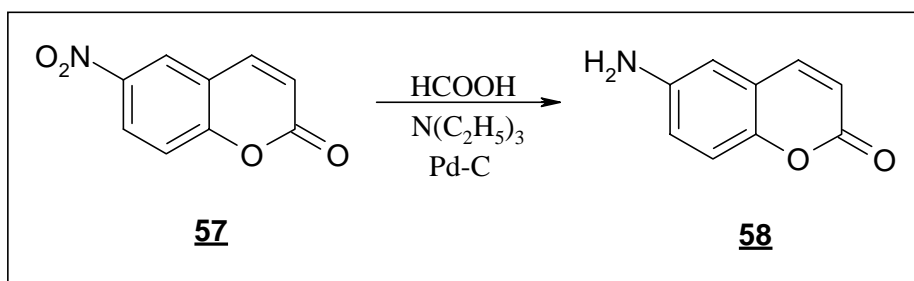
Die ersten Untersuchungen zum 6-Nitrocumarin (**57**) bzw. 6-Aminocumarin (**58**) wurden schon 1855 durch Frapolli und Chiozza<sup>[45]</sup> bzw. 1887 durch Taege<sup>[46]</sup> durchgeführt. Die Darstellung der Nitroverbindung **57** im Rahmen dieser Arbeit erfolgte in Anlehnung an Lin et al.<sup>[32]</sup>. Hierbei wurde Cumarin (**1**) in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit KNO<sub>3</sub> versetzt. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol konnte das Nitrocumarin **57** in 96,4 % iger Ausbeute (Lit.<sup>[32]</sup>: 72 % d. Th.) erhalten werden.



Schema 47 : Darstellung des 6-Nitrocumarins (**57**)

### 1.5.2. Darstellung von 6-Aminocumarin (**58**)

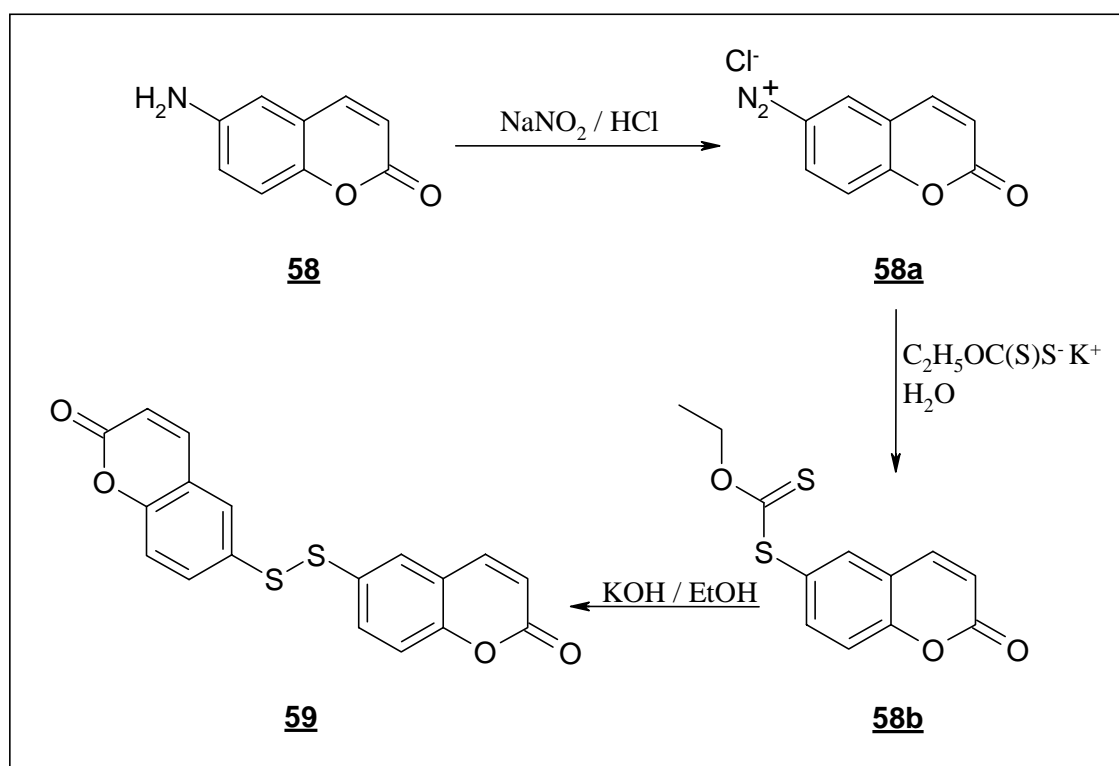
Wie bereits unter 1.5.2. erwähnt, wurde das 6-Aminocumarin (**58**) schon im neunzehnten Jahrhundert synthetisiert und untersucht. Die Durchführung der Reduktion erfolgte ebenfalls wie unter 1.4.3. in Analogie zu Lin et al.<sup>[32]</sup>. Bei dieser Reduktionsmethode wurde das Nitrocumarin **57** in einem Gemisch von Ameisensäure und Triethylamin in Anwesenheit von Pd auf Aktivkohle als Katalysator auf 100 °C erhitzt. Das aus Ethanol umkristallisierte Produkt **58** wurde in einer Ausbeute von 68,3 % d. Th. (Lit.<sup>[32]</sup>: 75 % d. Th.) isoliert.



Schema 48 : Darstellung des 6-Aminocumarins (**58**)

### 1.5.3. Darstellung von Di(benzopyr-6-yl)disulfan (**59**)

Die Darstellung des Disulfans **59** erfolgte nach der Methode von Majumdar und Biswas<sup>[47]</sup>, die erstmals 1999 beschrieben wurde. Im ersten Schritt dieser Reaktion wurde das Amin **58** durch Umsetzung mit HCl und NaNO<sub>2</sub> diazotiert. Das Diazoniumsalz **58a** reagierte anschließend mit dem Kaliumethylxanthat zum entsprechenden Xanthat **58b**, welches dann in einer ethanolischen KOH-Lösung zum Disulfan **59** hydrolysiert wurde, das nach der säulenchromatographischen Reinigung in 60,9 % iger Ausbeute (Lit.<sup>[47]</sup>: 65 % d. Th.) erhalten werden konnte.



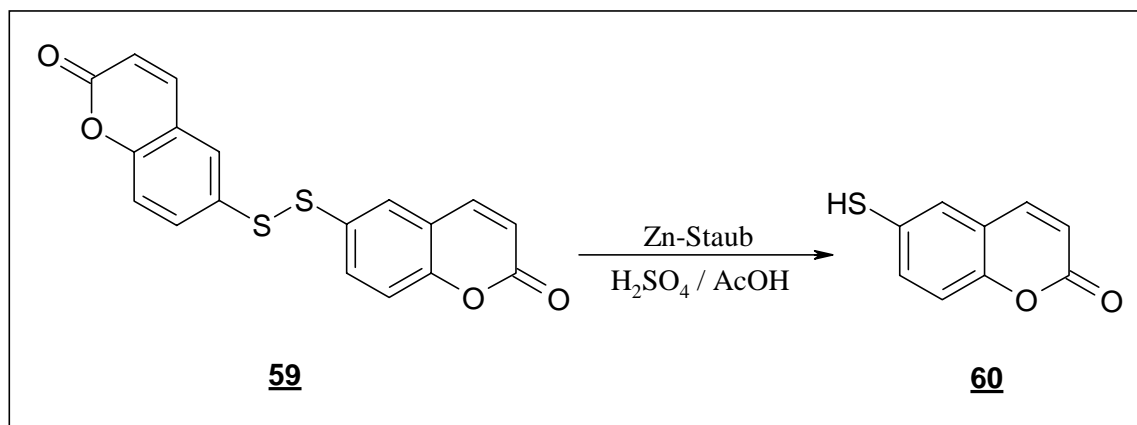
Schema 49 : Darstellung des Disulfans **59**

### 1.5.4. Darstellung von 6-Mercaptocumarin (**60**)

Ebenfalls bereits von Majumdar und Biswas<sup>[47]</sup> beschrieben, wurde das Disulfan **59** durch Reaktion mit Zn-Staub in einer Lösung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eisessig zum 6-Mercaptocumarin (**60**) reduziert. Das reduzierende Agens war in diesem Fall der naszierende Wasserstoff, der sich bei der Reaktion des Zn-Staubes mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildete. Im Gegensatz zur Literaturvorschrift wurde die Mercaptoverbindung **60** isoliert. Die Ausbeute betrug 82,4 % d. Th.. Aufgrund der Empfindlichkeit des Mercaptocumarins **60** gegenüber Oxidationsmitteln konnte es nicht lange



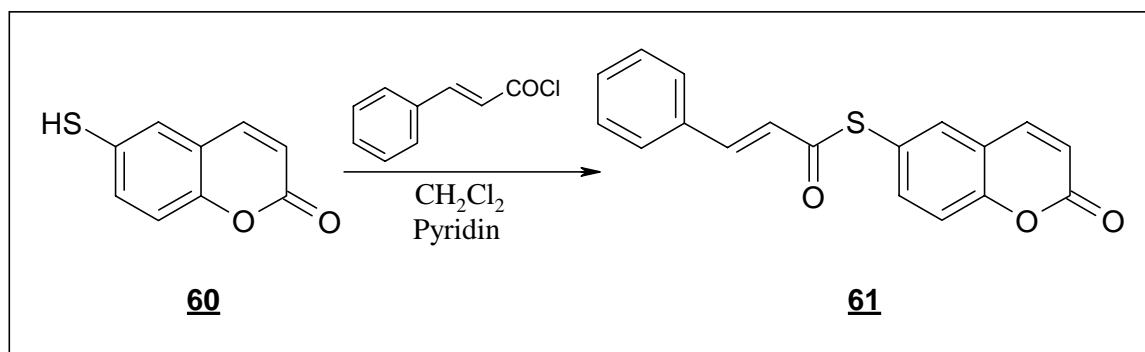
gelagert werden, sondern mußte relativ schnell wieder umgesetzt werden.



Schema 50 : Darstellung des Mercaptocumarins **60**

### 1.5.5. Darstellung von 6-(Cinnamoylthio)cumarin (**61**)

Die Veresterung des Thiols **60** wurde in Anlehnung an Ramakrishnan et al.<sup>[44]</sup> durchgeführt. Hierbei wurde das Mercaptocumarin **60**, gelöst in Dichlormethan, mit Zimtsäurechlorid versetzt. Als Base fungierte Pyridin. Der dabei ausfallende Zimtsäureester **61** konnte nach der säulenchromatographischen Reinigung in einer Ausbeute von 53,9 % d. Th. isoliert werden.

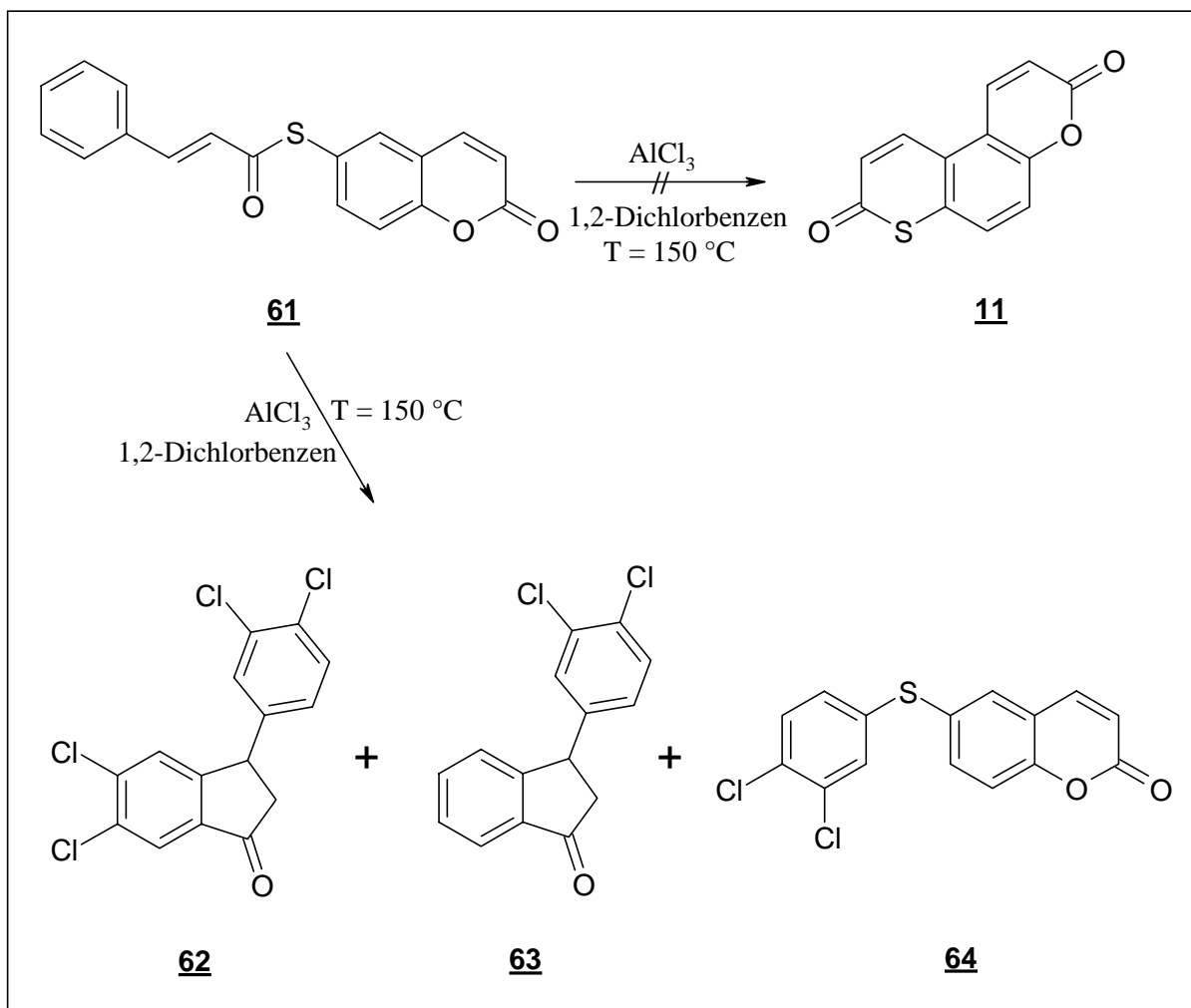


Schema 51 : Darstellung des Zimtsäureesters **61**

### 1.5.6. Versuch zur Darstellung von 3*H*,8*H*-Thiino[3,2-*f*]benzopyran-3,8-dion (**11**)

Wie bereits unter 1.4.5. beschrieben, wurde der Zimtsäureester **61** in leichter Abwandlung zur Synthesemethode von Ramakrishnan et al.<sup>[44]</sup> mit wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> in 1,2-Dichlorbenzen auf 150 °C erhitzt. Bei der Umsetzung bildete sich jedoch nicht das gewünschte Photoedukt **11**, sondern es entstanden Esterspaltprodukte, die teilweise in *Friedel-Crafts-Acylierungs-*

reaktionen<sup>[48]</sup> zu Indanonderivaten weiterreagierten. Durch säulenchromatographische Trennung konnten die Indanonderivate **62** und **63**<sup>[49]</sup> in 32 % iger bzw. 31,1 % iger Ausbeute sowie das Cumarinderivat **64** in 19,5 % iger Ausbeute erhalten werden.



Schema 52 : Versuch zur Darstellung des Photoeduktes **11**

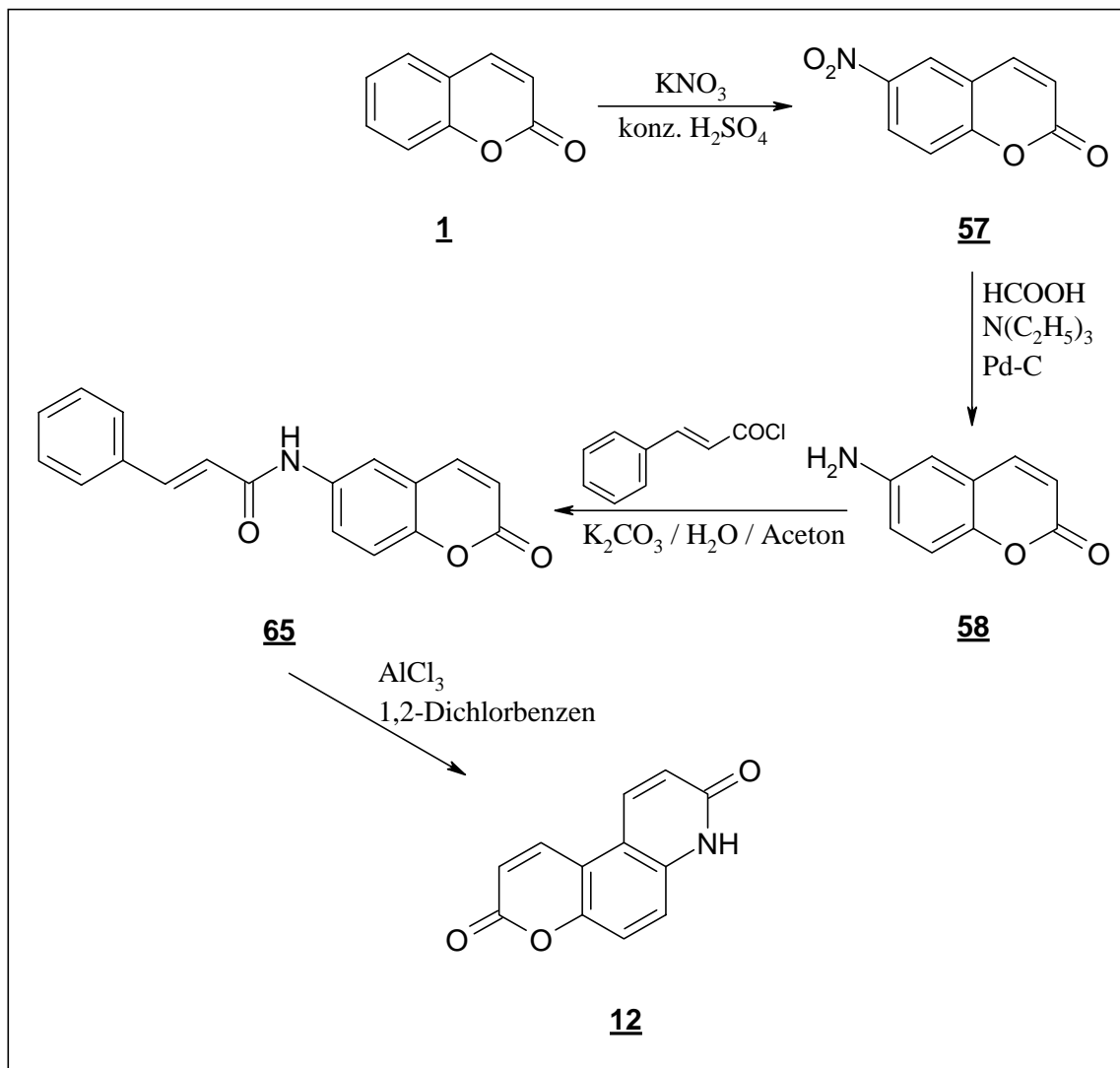
Aus diesen bei dieser Reaktion gebildeten Produkten ist ersichtlich, daß die Geschwindigkeitskonstante für die Esterspaltungsreaktion größer ist als die für die Cyclisierungsreaktion. Daher müßte für die Darstellung des Photoeduktes **11** ein neuer Syntheseweg entwickelt werden. Aufgrund des begrenzten Zeitrahmens für diese Arbeit konnte dieses Ziel nicht weiter verfolgt werden.

### 1.6. Synthese von 3,4-Dihydro-8H-pyrano[3,2-f]chinolin-3,8-dion (**12**)

Der Synthesepfad für die Darstellung des Photoeduktes **12** ist eine Mischung aus den Synthesekonzepten für die Darstellung der Verbindungen **10** und **11**, die bereits unter 1.4. und 1.5.

näher erläutert wurden. Ausgangspunkt war wie unter 1.5. ein Cumarinsystem, bei dem dann ein Substituent eingeführt wurde. Ausgehend von diesem Substituenten wurde nun wie unter 1.4. ein Lactamring aufgebaut.

Im ersten Reaktionsschritt wurde das Cumarin (**1**) durch Umsetzung mit  $\text{KNO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 6-Position nitriert. Anschließend wurde das Nitrocumarin **57** durch Reaktion mit Ameisensäure und Pd auf Aktivkohle als Katalysator zum entsprechenden Amin **58** reduziert. Die Verbindung **58** reagierte dann mit Zimtsäurechlorid zum Zimtsäureamid **65**, welches danach durch Umsetzung mit  $\text{AlCl}_3$  zum Photoedukt **12** cyclisierte (Schema 53).



Schema 53 : Synthese des Photoeduktes **12**

### 1.6.1. Darstellung von 6-Nitrocumarin (**57**)

Die Darstellung des Nitrocumarins **57** wurde bereits unter 1.5.1. beschrieben. Die graphische

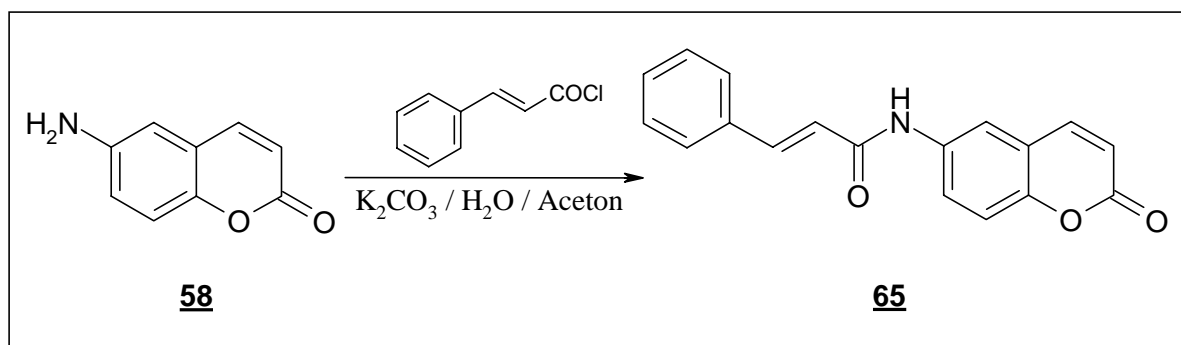
Darstellung dieser Reaktion ist im *Schema 47* zu sehen.

### 1.6.2. Darstellung von 6-Aminocumarin (58)

Die Darstellung des Aminocumarins 58 wurde bereits unter 1.5.2. beschrieben. Die graphische Darstellung dieser Reaktion ist im *Schema 48* zu sehen.

### 1.6.3. Darstellung von 6-(Cinnamoylamido)cumarin (65)

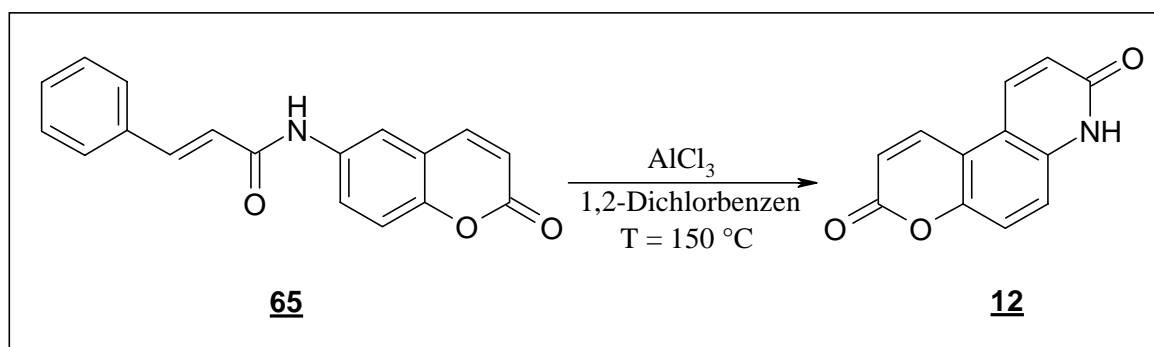
Auf Grundlage der Darstellungsmethode von Tzeng et al.<sup>[43]</sup>, wie bereits unter 1.4.4. beschrieben, wurde das Amin 59 in einem Gemisch aus wässriger  $K_2CO_3$ -Lösung und Aceton mit Zimtsäurechlorid versetzt. Das hierbei ausfallende Zimtsäureamid 66 konnte nach dem Umkristallisieren aus Ethanol in 83 % iger Ausbeute erhalten werden.



*Schema 54 : Darstellung des Zimtsäureamids 65*

### 1.6.4. Synthese von 3,4-Dihydro-8H-pyrano[3,2-f]chinolin-3,8-dion (12)

In Analogie zu der unter 1.4.5. näher erläuterten Synthesemethode wurde das Zimtsäureamid 65 in 1,2-Dichlorbenzen in Gegenwart von wasserfreiem  $AlCl_3$  auf  $150\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Waschen des Rohproduktes, welches nach dem Abkühlen ausfiel, mit heißem Aceton konnte das Photoedukt 12 in einer Ausbeute von 34,1 % d. Th. isoliert werden. Der Mechanismus dieser Cyclisierungsreaktion entspricht dem bereits in *Schema 45* dargestellten. Die relativ geringe Ausbeute ist teilweise auf die extremen Reaktionsbedingungen bzw. auf die Reaktionssträgheit des Eduktes hinsichtlich der Cyclisierungsreaktion zurückzuführen.



Schema 55 : Darstellung des Photoeduktes **12**

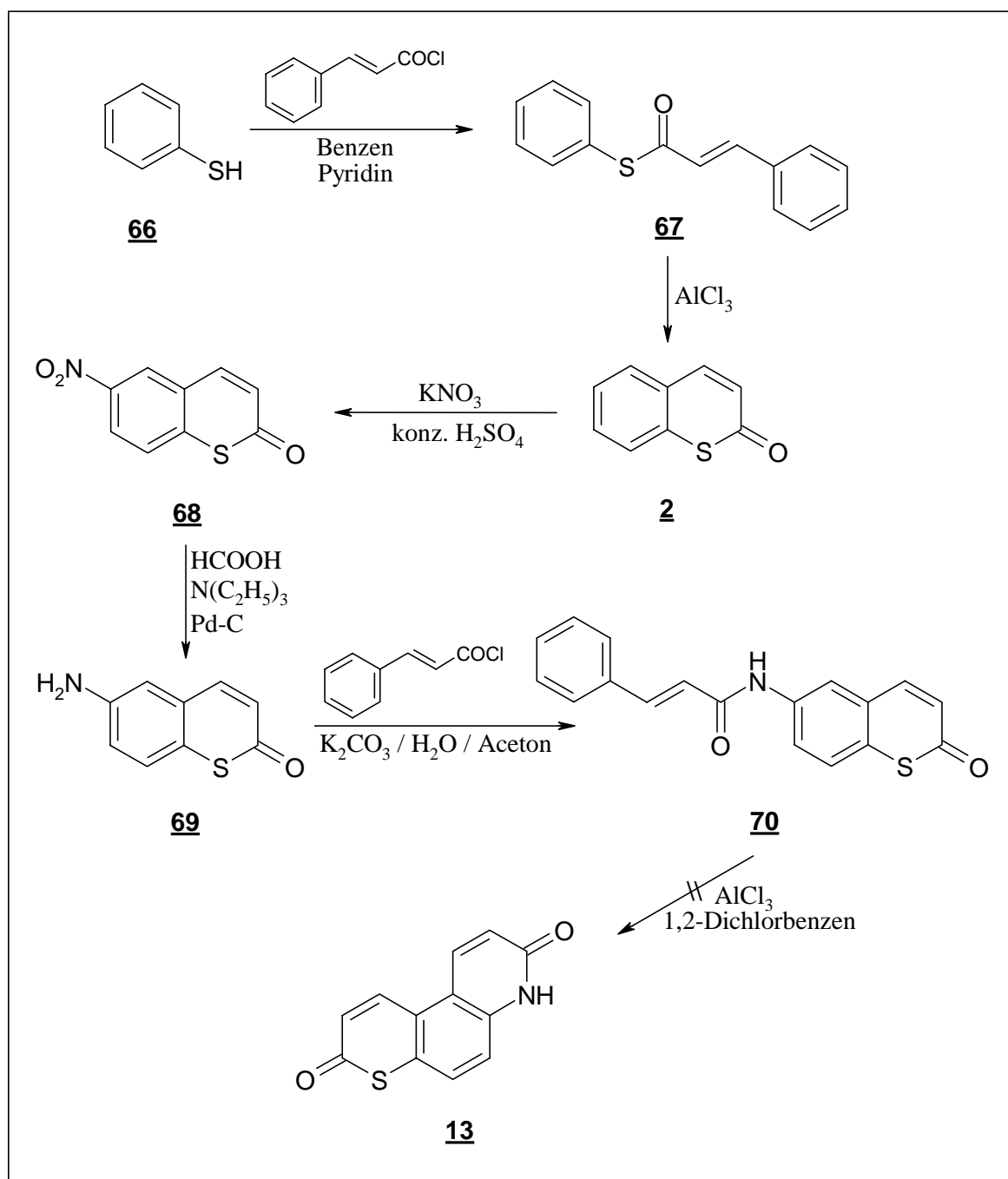
Der Syntheseweg zur Darstellung des Photoeduktes **12** kann als sehr günstig angesehen werden, da nur vier Synthesestufen mit im Durchschnitt guten Ausbeuten zum gewünschten Endprodukt führten.

## 1.7. Versuch zur Darstellung von 3,4-Dihydro-8H-thiino[3,2-f]chinolin-3,8-dion (**13**)

### 1.7.1 Syntheseweg 1

Bei dieser ersten Synthesestrategie zur Darstellung des Photoeduktes **13** war zunächst das Ziel, das Thiocumarinsystem aufzubauen. Anschließend sollte dann ein Substituent eingeführt werden, von dem ausgehend der Lactamring synthetisiert würde.

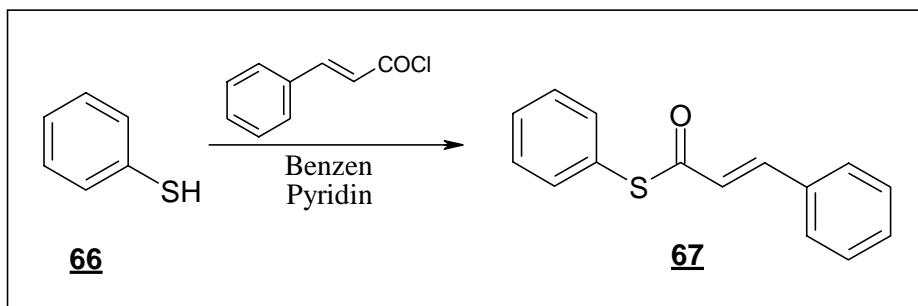
Die Ausgangsverbindung war in diesem Fall Thiophenol (**66**). Die Verbindung **66** wurde dann in einer Veresterungsreaktion mit Zimtsäurechlorid umgesetzt. Der gebildete Ester **67** cyclisierte dann in einer Reaktion mit wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  zum 1-Thiocumarin (**2**), welches danach durch Umsetzung mit  $\text{KNO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 6-Position nitriert wurde. Das Nitrocumarin **68** wurde anschließend durch Reaktion mit Ameisensäure in Triethylamin in Anwesenheit von Pd auf Aktivkohle als Katalysator zum entsprechenden Amin **69** reduziert. Nun wurde wie im ersten Reaktionsschritt das Aminocumarin **69** mit Zimtsäurechlorid umgesetzt. Hierbei bildete sich das Zimtsäureamid **70**. Durch Umsetzung mit wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  wie im zweiten Reaktionsschritt sollte das Säureamid **70** zum Photoedukt **13** cyclisieren. Im letzten Reaktionsschritt bildete sich jedoch nicht die gewünschte Verbindung **13** (Schema 56).



Schema 56 : Syntheseweg 1 zur Darstellung des Photoeduktes **13**

### 1.7.1.1. Darstellung von Zimtsäurethiophenylester (**67**)

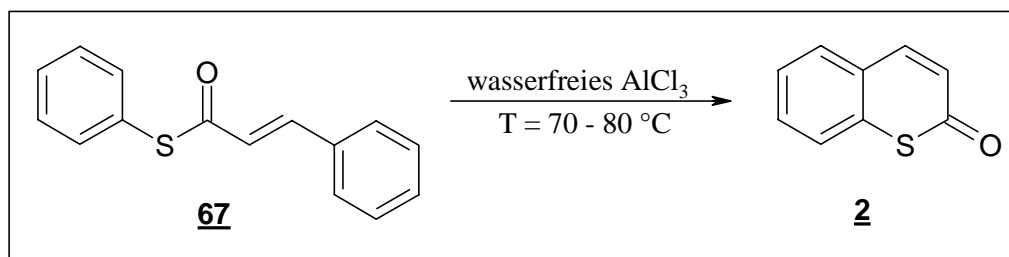
In Analogie zu Ramakrishnan et al.<sup>[44]</sup> wurde Thiophenol (**66**), gelöst in Benzen, mit Zimtsäurechlorid versetzt. Als Base diente Pyridin. Der hierbei ausfallende Thiophenylester **67** konnte ohne weitere Reinigung in 98,4 % iger Ausbeute isoliert werden.



Schema 57 : Darstellung des Thiophenylesters **67**

### 1.7.1.2. Darstellung von 2H-Benzo[1]thiopyran-2-on (**2**)

Es gibt einige in der Literatur beschriebene Synthesewege zur Darstellung des 1-Thiocumarins (**2**), wie z.B. der von Meth-Cohn und Tarnowski<sup>[26]</sup>, der bereits unter 1.2.1.10. näher erläutert wurde. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Darstellung von **2**, wie schon unter 1.7.1.1. erwähnt, analog zu Ramakrishnan et al.<sup>[44]</sup>. Hierbei wurde der Thiophenylester **67** in einem Mörser mit wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> vermischt. Dieses Feststoffgemisch wurde anschließend auf 70 – 80 °C erhitzt. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung konnte das 1-Thiocumarin (**2**) in einer Ausbeute von 64,7 % d. Th. (Lit.<sup>[44]</sup>: 60 % d. Th.) erhalten werden.



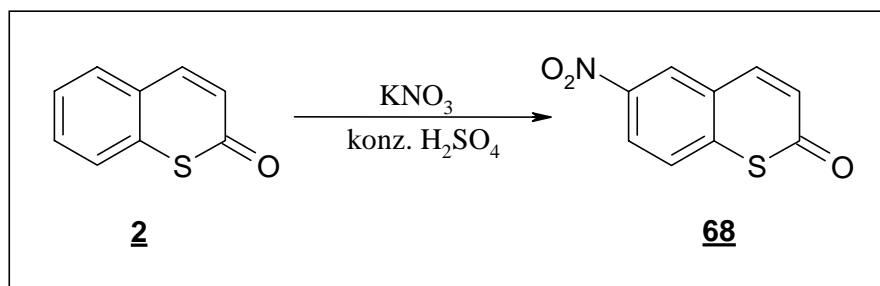
Schema 58 : Darstellung von 1-Thiocumarin (**2**)

Die Cyclisierungsreaktion verläuft analog dem im *Schema 45* dargestellten Mechanismus. Der Vorteil dieses Syntheseweges zur Darstellung von 1-Thiocumarin (**2**) liegt darin, daß man im Gegensatz zu anderen Synthesekonzepten nur zwei Synthesestufen braucht, um zum gewünschten Produkt zu gelangen. Diese Darstellungsmethode läßt sich aber nicht ohne weiteres auf die Synthese substituierter 1-Thiocumarine übertragen.

### 1.7.1.3. Darstellung von 6-Nitro-1-thiocumarin (**68**)

In Anlehnung an die Methode, die bereits bei der Darstellung der Verbindungen **33** und **57** angewandt wurde, wurde das 1-Thiocumarin (**2**) in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit KNO<sub>3</sub> umgesetzt. Auf-

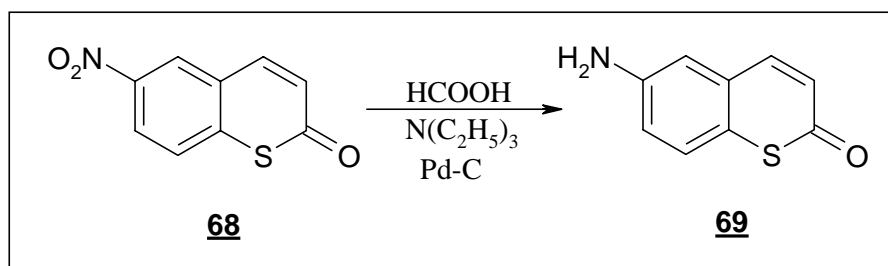
grund der geringeren Reaktivität des 1-Thiocumarins (**2**) im Vergleich zum Cumarin (**1**) mußte  $\text{KNO}_3$  im dreifachen Überschuß eingesetzt werden. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol konnte das Nitrothiocumarin **68** in 63 % iger Ausbeute isoliert werden.



Schema 59 : Darstellung des Nitrothiocumarins **68**

#### 1.7.1.4. Darstellung von 6-Amino-1-thiocumarin (**69**)

Basierend auf der Methode von Lin et al.<sup>[32]</sup>, die bereits unter 1.4.3. näher erläutert wurde, wurde das Nitrothiocumarin **68** in Gegenwart von Pd auf Aktivkohle als Katalysator mit einem Gemisch aus Ameisensäure und Triethylamin umgesetzt. Das bei dieser Reduktion gebildete Aminothiocumarin **69** wurde nach der säulenchromatographischen Reinigung nur in einer Ausbeute von 6 % d. Th. erhalten.



Schema 60 : Darstellung des Aminothiocumarins **69**

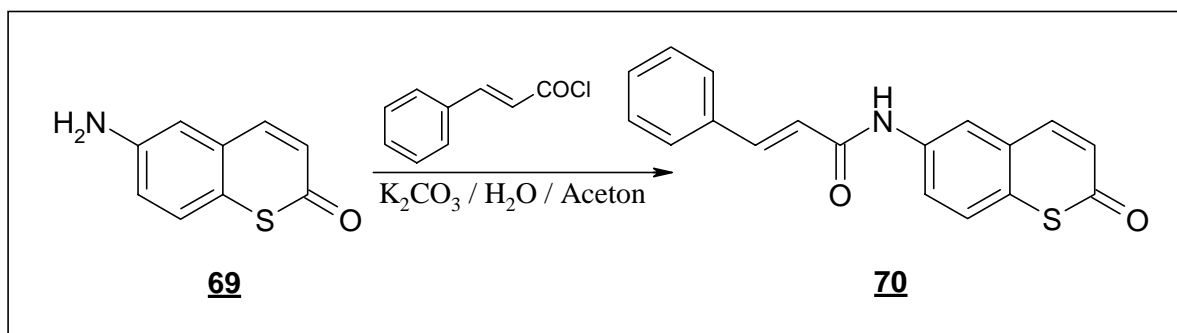
Die sehr geringe Ausbeute deutet darauf hin, daß Thiocumarine gegenüber reduzierenden Agenzien sehr empfindlich reagieren. Zweitens war die, aufgrund der vielen Nebenprodukte, notwendige säulenchromatographische Reinigung mit einigen Verlusten verbunden, da die hohe Polarität der Aminogruppe zu einem relativ schlechten Laufverhalten auf der Kieselgelsäule führte. Das 6-Amino-1-thiocumarin (**69**) sowie auch das 6-Nitro-1-thiocumarin (**68**) wurden bereits Anfang der sechziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts durch Ricci und Martani<sup>[50]</sup> synthetisiert, wobei dafür aber erheblich mehr Synthesestufen benötigt wurden, so daß diese Synthesestrategie im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt wurde. Trotz der geringen Ausbeute war die isolierte Menge an Aminothiocumarin **69** für eine weitere Umset-



zung ausreichend.

### 1.7.1.5. Darstellung von 6-(Cinnamoylamido)-1-thiocumarin (**70**)

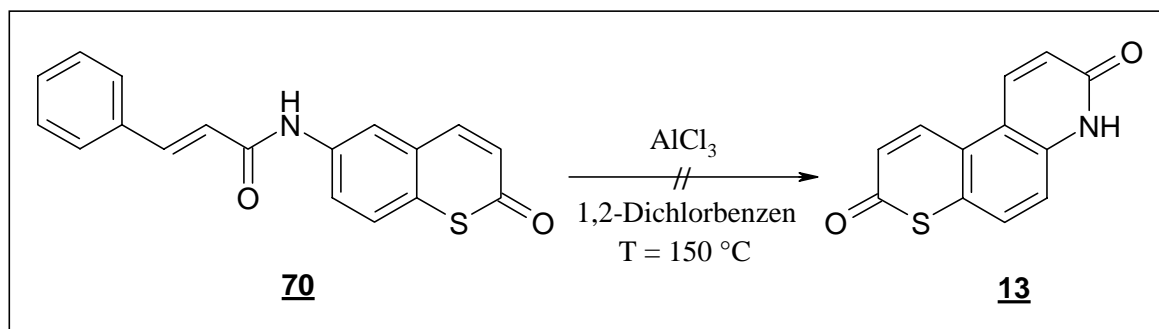
Die Umsetzung des Aminothiocumarins **69** zum Zimtsäureamid **70** erfolgte wie unter 1.4.4. bzw. 1.6.3., indem die Verbindung **69** in einem Gemisch aus wässriger  $K_2CO_3$ -Lösung und Aceton mit Zimtsäurechlorid versetzt wurde. Das hierbei ausfallende Zimtsäureamid **70** konnte nach dem Umkristallisieren aus Ethanol in 52,3 % iger Ausbeute isoliert werden.



Schema 61 : Darstellung des Zimtsäureamids **70**

### 1.7.1.6. Versuch zur Darstellung von 3,4-Dihydro-8*H*-thiino[3,2-*f*]chinolin-3,8-dion (**13**)

Wieder in Anlehnung an Ramakrishnan et al.<sup>[44]</sup> wurde das Zimtsäureamid **70** in 1,2-Dichlorbenzen mit wasserfreiem  $AlCl_3$  auf 150 °C erhitzt. Hierbei sollte die Verbindung **70** zum Photoedukt **13** cyclisieren. Die gewünschte Verbindung konnte aber im Produktgemisch nicht detektiert werden.



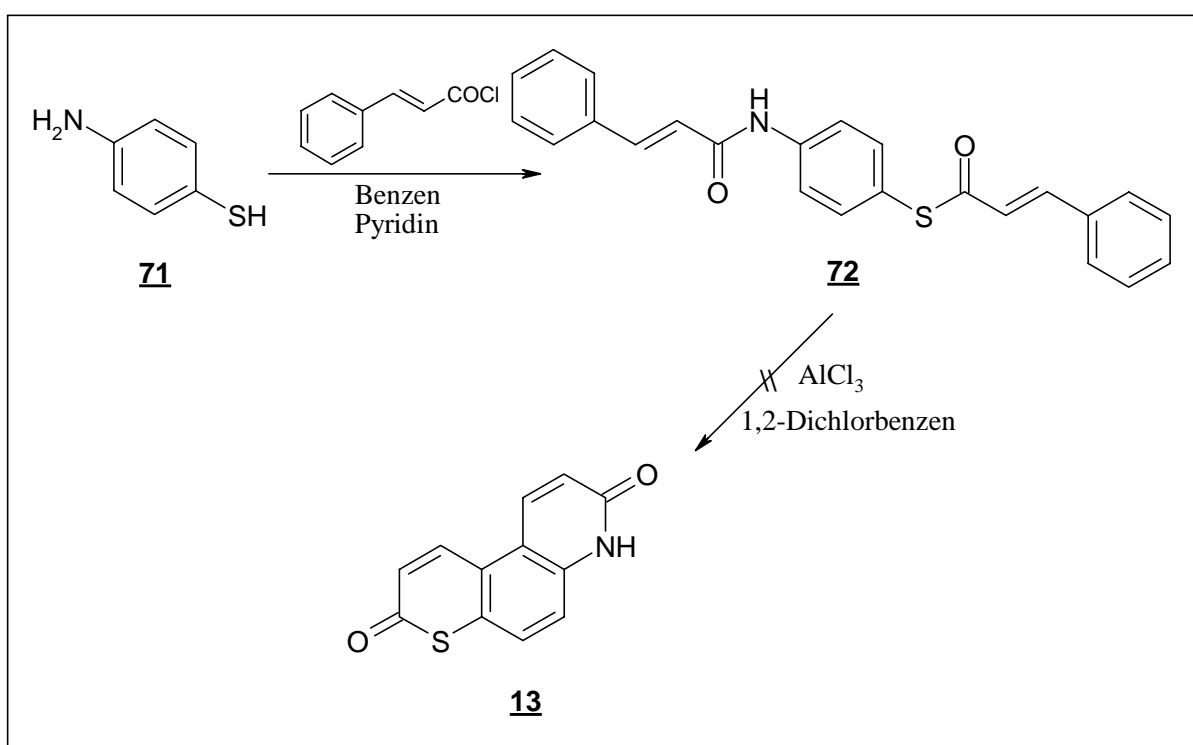
Schema 62 : Versuch zur Darstellung des Photoeduktes **13**

Für die Darstellung des Photoeduktes **13** wurde diese Synthesestrategie gewählt, da nur eine

relativ geringe Anzahl an Synthesestufen benötigt wurde und die letzten Reaktionsschritte denen der erfolgreichen Synthese des entsprechenden O-Analogons **12** entsprachen. Anhand des Ergebnisses wird aber sichtbar, daß erfolgreich verlaufende Synthesen am Cumarinsystem nicht ohne weiteres auf das Thiocumarinsystem übertragen werden können. Die Ursache für die Nichtumsetzung zum Photoedukt **13** liegt mit großer Wahrscheinlichkeit an der zunehmenden Instabilität des Thiocumarinsystems im höheren Temperaturbereich und der geringeren Reaktivität im Vergleich zum Cumarinsystem.

### 1.7.2. Syntheseweg 2

Für diesen zweiten Syntheseweg zur Darstellung des Photoeduktes **13** war folgende Strategie vorgesehen. Ausgehend von einem in 1,4-Position substituierten Benzen sollten zwei, von den beiden Positionen gleichzeitig erfolgende, Ringschlüsse zur Verbindung **13** führen.

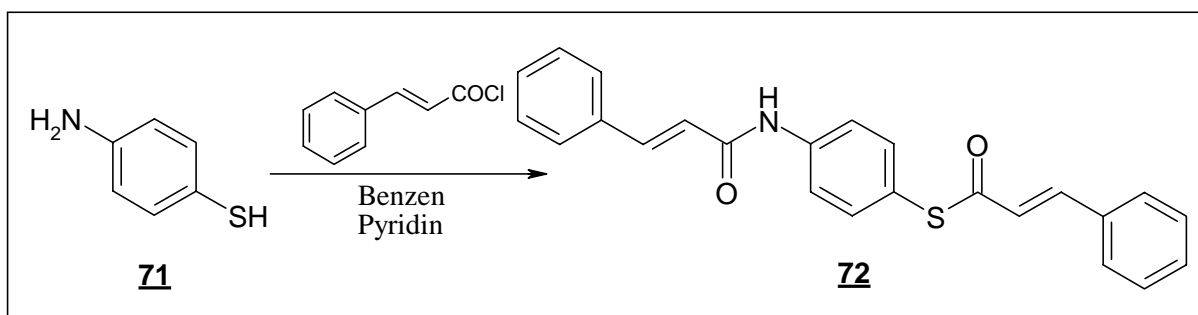


Schema 63 : Syntheseweg 2 zur Darstellung des Photoeduktes **13**

Im ersten Reaktionsschritt wurde das 4-Aminothiophenol (**71**) in einer Veresterungs- bzw. Säureamidbildungsreaktion mit Zimtsäurechlorid zur Verbindung **72** umgesetzt. Anschließend sollte die Ester-Amid-Verbindung **72** durch Reaktion mit wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  zum Photoedukt **13** cyclisieren. Das gewünschte Produkt konnte jedoch nicht isoliert werden.

### 1.7.2.1. Darstellung von 4-(Cinnamoylamido)cinnamoylthiobenzen (**72**)

Aufgrund der zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen beim 4-Aminothiophenol (**71**) mußte man sich bei der Reaktion mit Zimtsäurechlorid für eine Darstellungsmethode entscheiden, die an beiden Gruppen zu einer Reaktion führt. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Umsetzung in Anlehnung an Ramakrishnan et al.<sup>[44]</sup>, d.h., das Thiophenol **71** wurde, gelöst in Benzen und Pyridin als Base, mit Zimtsäurechlorid versetzt. Die hierbei ausfallende Ester-Amid-Verbindung **72** wurde nach dem Umkristallisieren aus Ethanol in 46,3 % iger Ausbeute erhalten.

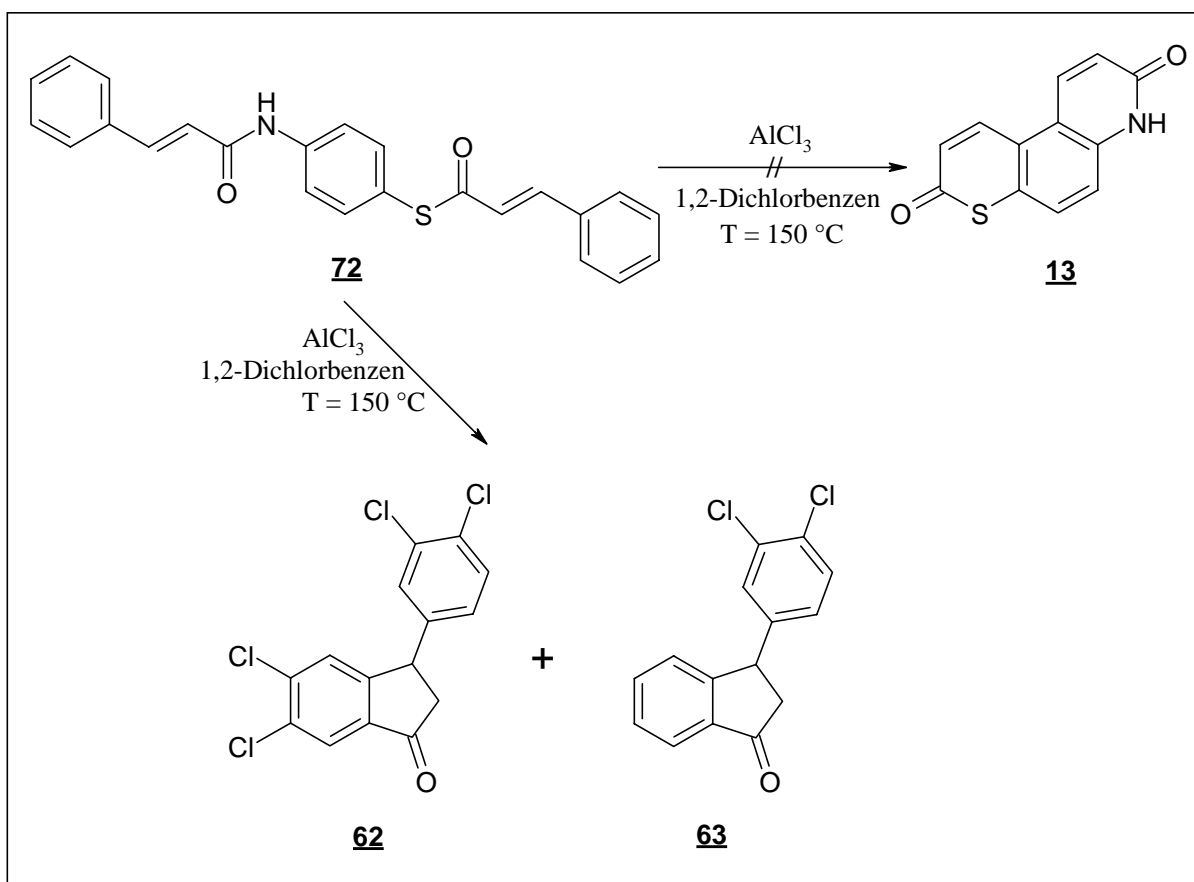


Schema 64 : Darstellung der Ester-Amid-Verbindung **72**

Die nur relativ mäßige Ausbeute ist mit großer Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, daß die Reaktionsbedingungen nicht auf beide funktionellen Gruppen optimal abgestimmt werden konnten.

### 1.7.2.2. Versuch zur Darstellung von 3,4-Dihydro-8*H*-thiino[3,2-*f*]chinolin-3,8-dion (**13**)

In Analogie zur Methode, die bereits unter 1.4.5. näher beschrieben wurde, wurde die Ester-Amid-Verbindung **72** mit wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> in 1,2-Dichlorbenzen auf 150 °C erhitzt. Bei dieser Reaktion sollten der Ester bzw. das Säureamid gleichzeitig zum Thiolacton- bzw. Lactamring schließen, aber das gewünschte Photoedukt **13** konnte nicht erhalten werden. Statt dessen wurden die beiden Indanonderivate **62** und **63**<sup>[49]</sup> in einer Ausbeute von 31,2 % d. Th. bzw. 25,8 % d. Th. säulenchromatographisch isoliert. Bei den Indanonderivaten handelte es sich um Folgeprodukte der Esterspaltung, die sich durch *Friedel-Crafts-Acylierungsreaktionen*<sup>[48]</sup> gebildet hatten. Wie auch schon bei der Reaktion unter 1.5.6. beobachtet, war hier die Geschwindigkeitskonstante für die Esterspaltungsreaktion größer als die für die Cyclisierungsreaktion.



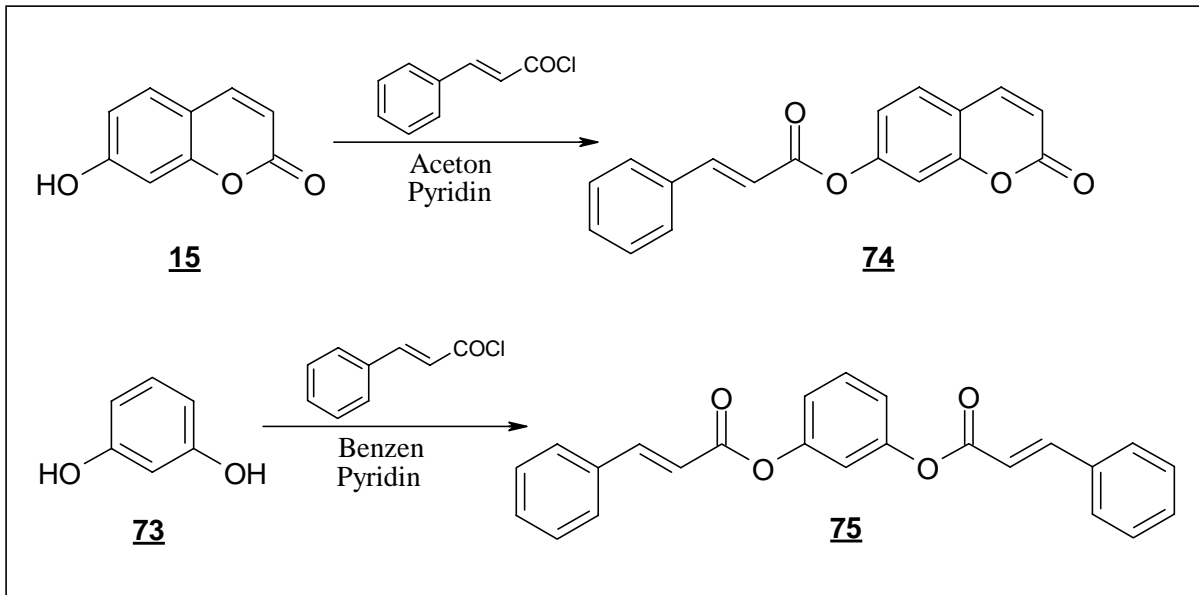
Schema 65 : Versuch zur Darstellung des Photoeduktes 13

Dieser zweite Syntheseweg wäre hinsichtlich der Anzahl der Synthesestufen und dem damit verbundenen geringen Zeitaufwand optimal gewesen. Da aber auch dieser Reaktionsweg nicht zum gewünschten Photoedukt 13 geführt hat, hätte man ein neues Synthesekonzept entwickeln müssen, was aber aufgrund des begrenzten Zeitrahmens für diese Arbeit nicht möglich war.

## 1.8. Reaktionen von Zimtsäurehetarylestern mit Aluminiumchlorid

### 1.8.1. Darstellung der Zimtsäureester

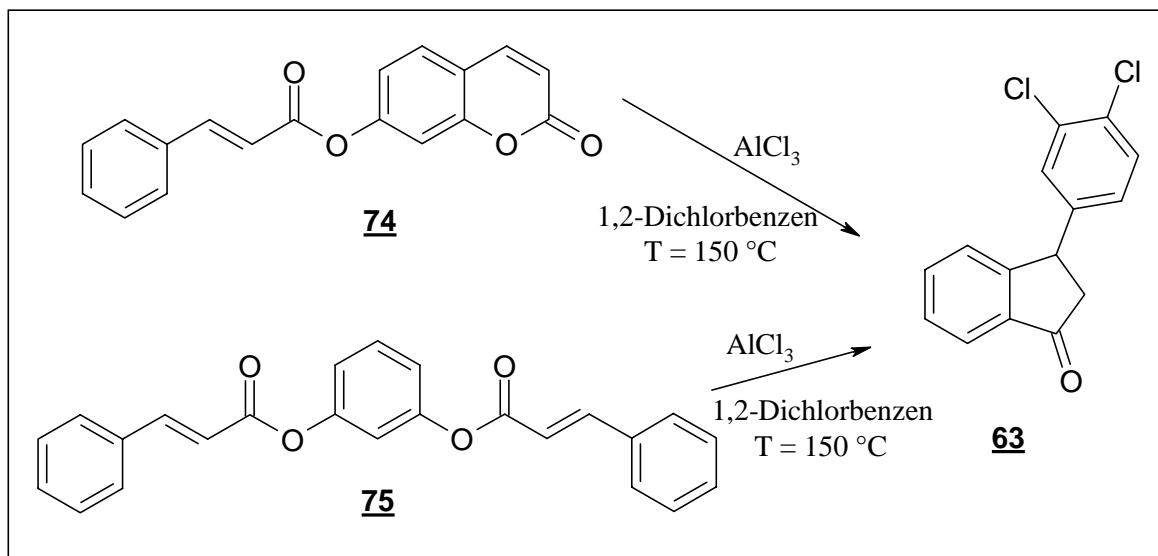
Die Darstellung der Zimtsäureester erfolgte analog zur Methode, die bereits unter 1.5.5. näher erläutert wurde. Hierbei wurden 7-Hydroxycumarin (15), gelöst in Aceton, und Resorcin (73), gelöst in Benzen, mit Zimtsäurechlorid versetzt. Als Base diente bei beiden Umsetzungen Pyridin. Nach der säulenchromatographischen Reinigung konnte das 7-(Cinnamoyloxy)cumarin (74) in 85,6 % iger und das 1,3-Di(cinnamoyloxy)benzen (75)<sup>[51]</sup> in 93,3 % iger Ausbeute erhalten werden.



Schema 66 : Darstellung der Zimtsäureester **74** und **75**

### 1.8.2. Reaktion der Zimtsäureester mit Aluminiumchlorid

In Anlehnung an Ramakrishnan et al.<sup>[44]</sup>, wurden die Zimtsäureester **74** und **75** in 1,2-Dichlorbenzen mit wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  auf  $150\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Bei dieser Reaktion erfolgte keine Cyclisierung zu Benzobis-lactonsystemen, sondern es bildete sich nach der Addition von 1,2-Dichlorbenzen an die Doppelbindung, der darauffolgenden Esterspaltung und anschließender *Friedel-Crafts-Acylierung*<sup>[48]</sup> das Indanonderivat **63**<sup>[49]</sup>, welches nach der säulenchromatographischen Reinigung in einer Ausbeute von 76,8 % d. Th. bzw. 72,2 % d. Th. isoliert werden konnte.



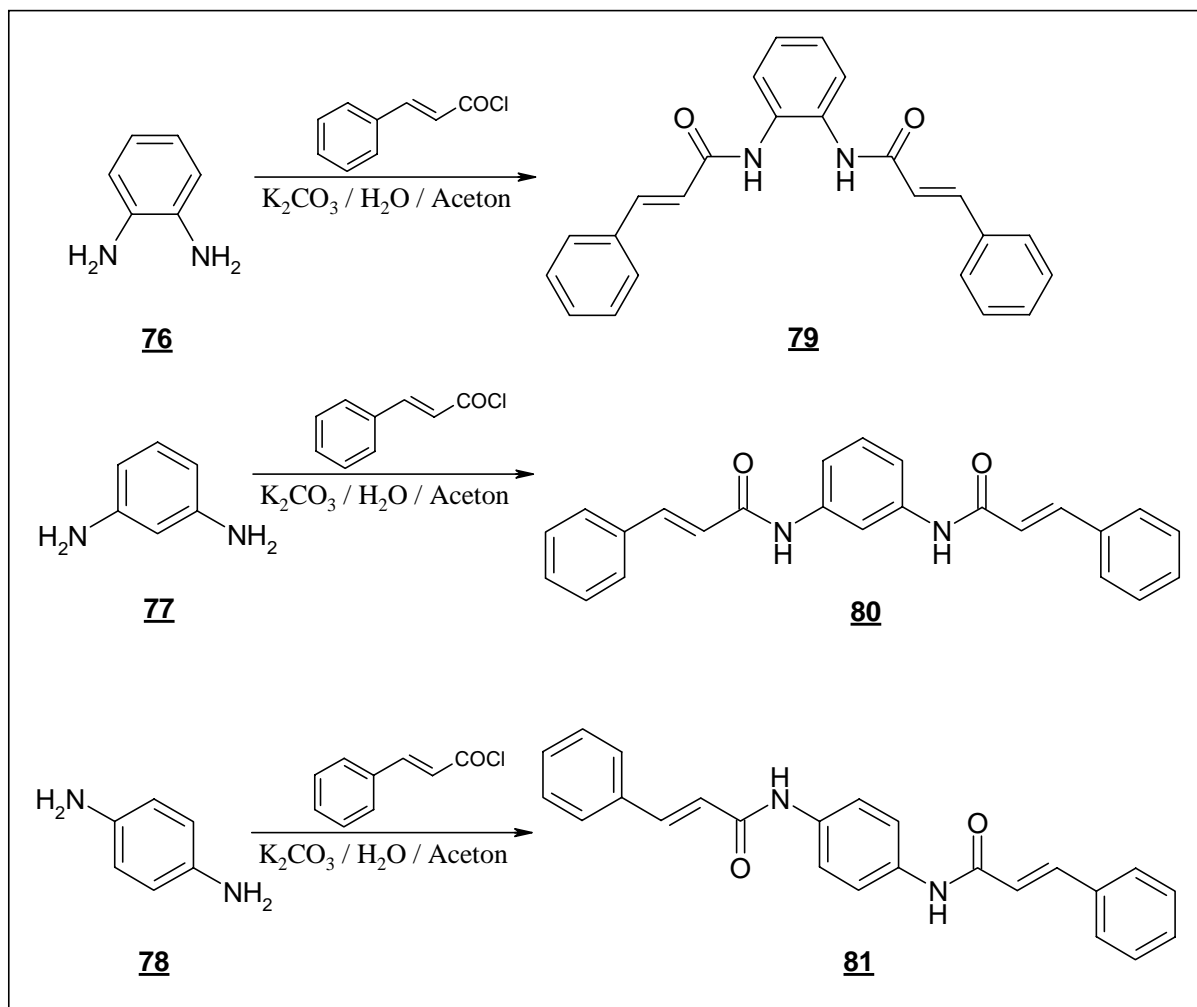
Schema 67 : Reaktion der Zimtsäureester **74** und **75** mit  $\text{AlCl}_3$

Die bei diesen beiden Reaktionen beobachtete Indanonderivatbildung wurde auch schon bei den Reaktionen unter 1.5.6. und 1.7.2.2. festgestellt, d.h., bei diesen vier Reaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Esterspaltung größer als die der Cyclisierungsreaktion. Bei den in der Literatur<sup>[44]</sup> bekannten Umsetzungen erfolgte die Cyclisierung zu den entsprechenden Cumarin-, Thiocumarin- bzw. Chinolinonsystemen in mäßigen bis guten Ausbeuten auch schon im Temperaturbereich von 70 – 90 °C, wobei die Ausgangsverbindungen alkylsubstituierte oder unsubstituierte Zimtsäurephenylester, Zimtsäurephenylthioester bzw. N-Phenylzimtsäureamide waren. Der Vergleich zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionen zeigt, daß zusätzliche Alkoxy- bzw. Alkanoyloxygruppen am Benzenring die Reaktionsgeschwindigkeit der Cyclisierung soweit herabsetzen, daß hauptsächlich eine Esterspaltung stattfindet. Bei den Reaktionen von Zimtsäureamiden mit den entsprechenden Substituenten mit AlCl<sub>3</sub> konnten ähnliche Spaltreaktionen nicht beobachtet werden. Jedoch wurde auch hier die Reaktivität herabgesetzt, so daß die Umsetzung bei höheren Temperaturen erfolgen mußte. Eine Ursache für diese Deaktivierung hinsichtlich der Cyclisierungsreaktion könnte sein, daß nach der Esterspaltung mesomeriestabilisierte Zwischenprodukte entstehen.

## **1.9. Reaktion von Di(cinnamoylamido)benzenen mit Aluminiumchlorid als alternativer Syntheseschritt zur Darstellung von Phenanthrolin- bzw. Pyridochinolinderivaten**

### **1.9.1. Darstellung der Di(cinnamoylamido)benzene**

In Analogie zur Synthesemethode von Tzeng et al.<sup>[43]</sup> wurden das 1,2-Diaminobenzen (**76**), das 1,3-Diaminobenzen (**77**) und das 1,4-Diaminobenzen (**78**), jeweils gelöst in einem Gemisch aus Aceton und wässriger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, mit dem zweieinhalbfachen Überschuß an Zimtsäurechlorid umgesetzt. Das hierbei ausfallende 1,2-Di(cinnamoylamido)benzen (**79**), 1,3-Di(cinnamoylamido)benzen (**80**) und das in der Literatur<sup>[52]</sup> bekannte 1,4-Di(cinnamoylamido)benzen (**81**) konnten nach dem Umkristallisieren aus Ethanol in 41 % iger, 61,3 % iger bzw. 63,5 % iger Ausbeute erhalten werden. Die geringere Ausbeute bei der Umsetzung zur Verbindung **81** läßt sich auf die sterische Hinderung zurückführen, bei der im allgemeinen voluminöse Substituenten am Benzenring den Angriff in ortho-Stellung erschweren.

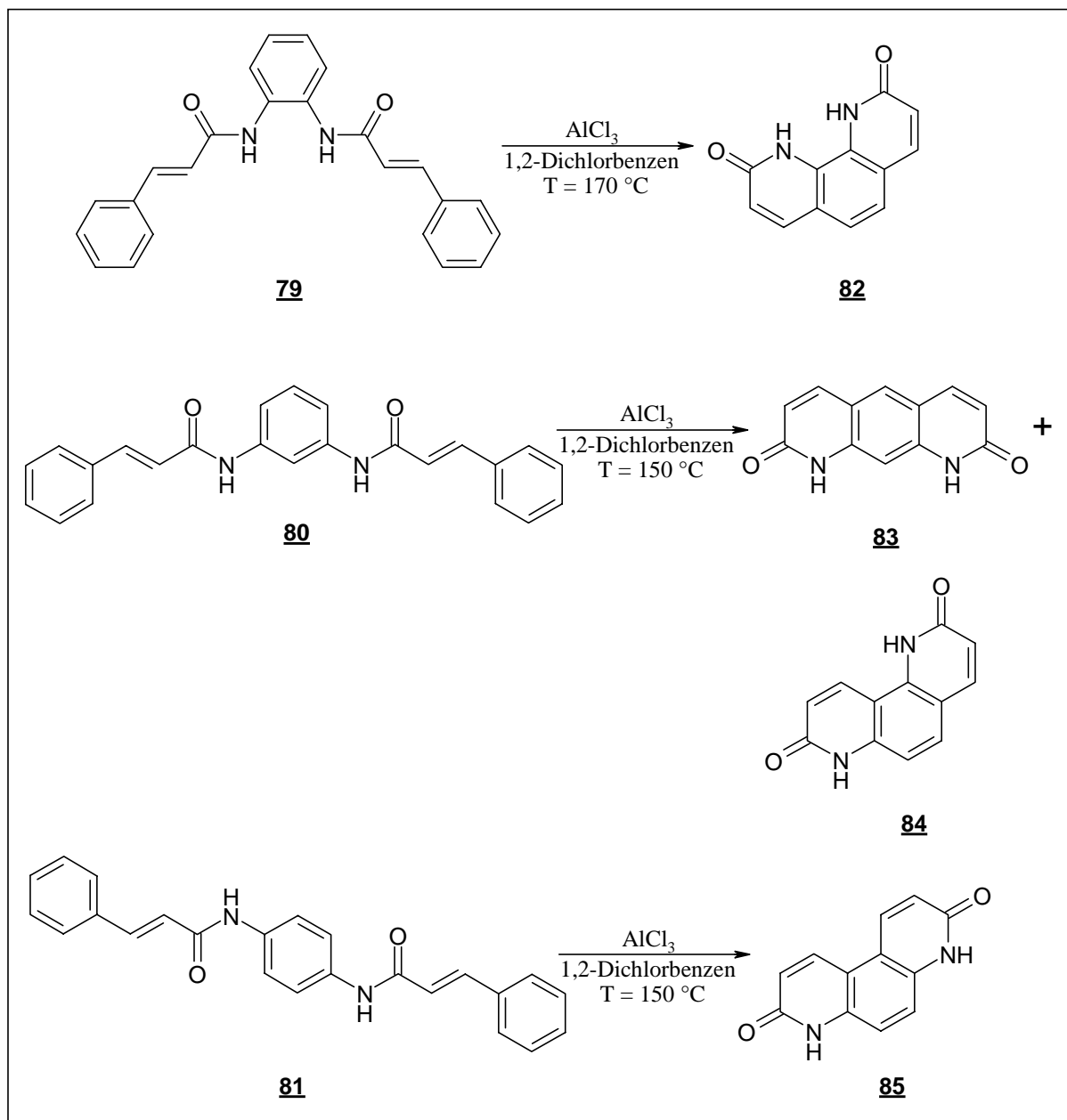


Schema 68 : Darstellung der Di(cinnamoylamido)benzene **79**, **80** und **81**

### 1.9.2. Reaktion der Di(cinnamoylamido)benzene mit Aluminiumchlorid

Die Reaktion der Di(cinnamoylamido)benzene mit  $AlCl_3$  erfolgte nach der abgewandelten Darstellungsmethode von Ramakrishnan et al.<sup>[44]</sup>, die bereits unter 1.4.5. beschrieben wurde. Hierbei wurden die Zimtsäureamide **79**, **80** und **81**, jeweils in 1,2-Dichlorbenzen suspendiert, mit wasserfreiem  $AlCl_3$  versetzt und das Gemisch dann auf 150 °C erhitzt, mit Ausnahme der Umsetzung der Verbindung **79**. Dieses Reaktionsgemisch wurde auf 170 °C erhitzt. Bei dieser Umsetzung konnte ein Feststoff isoliert werden, der als Hauptprodukt das 1,2,9,10-Tetrahydro-1,10-phenanthrolin-2,9-dion (**82**) enthielt. Bei der Reaktion von **80** mit  $AlCl_3$  wurde als Hauptprodukt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig das in der Literatur<sup>[19]</sup> bekannte 1,2,8,9-Tetrahydropyrido[3,2-g]chinolin-2,8-dion (**83**) in einer Ausbeute von 33,5 % d. Th. erhalten. Im Rohprodukt konnte die Verbindung 1,2,7,8-Tetrahydro-1,7-phenanthrolin (**84**)  $^1H$ -NMR-spektroskopisch in einem Verhältnis von 1 : 5 zum Hauptprodukt nachgewiesen

werden. Die Umsetzung der Verbindung **81** führte zur Bildung von 3,4,7,8-Tetrahydro-4,7-phenanthrolin-3,8-dion (**85**). Die Ausbeute betrug nach dem Umkristallisieren aus Eisessig 36,8 % d. Th..



Schema 69 : Reaktion der Zimtsäureamide **79**, **80** und **81** mit  $\text{AlCl}_3$

Bei der in *Schema 69* abgebildeten Struktur für die Verbindung **85** handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um die korrekte Struktur. Trotz Hinzuziehens der Daten eines HMBC-Spektrums konnten letzte Zweifel nicht vollständig ausgeräumt werden. Ursache hierfür war die Tatsache, daß es für den doppelten Ringschluß bei der Verbindung **81** zwei Möglichkeiten gab, die zu zwei unterschiedlichen Produkten geführt hätte. Die  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren dieser beiden Produkte wären jedoch sehr ähnlich gewesen. Bei den Umsetzungen



der Zimtsäureamide **79** und **80** entsprach das Produktbild den Erwartungen. Die Verbindung **80** besaß ebenfalls zwei Möglichkeiten für den doppelten Ringschluß. Die bei dieser Reaktion auch entstandenen beiden Produkte **83** und **84** konnten jedoch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutlich voneinander unterschieden werden. Eine Isolierung des Produktes **84** wäre wünschenswert gewesen, da man dann eine Bestrahlung mit Alkenen im Vergleich zum Photoedukt **7** hätte durchführen können.

Im Gegensatz zu den Reaktionen entsprechender Zimtsäureester, die unter 1.8.2. besprochen wurden, erfolgte bei den Umsetzungen der Zimtsäureamide **79** – **81** die Cyclisierung zum Lactamring. Die Ausbeuten waren aber auch hier als Folge einer gewissen Deaktivierung hinsichtlich der Cyclisierungsreaktion relativ gering. Trotzdem wäre diese Synthesemethode aufgrund von nur zwei Reaktionsschritten eine günstige Alternative für die Darstellung von Phenanthrolin- bzw. Pyridochinolinderivaten.

## 1.10. Diskussion der spektroskopischen Daten der Photoedukte

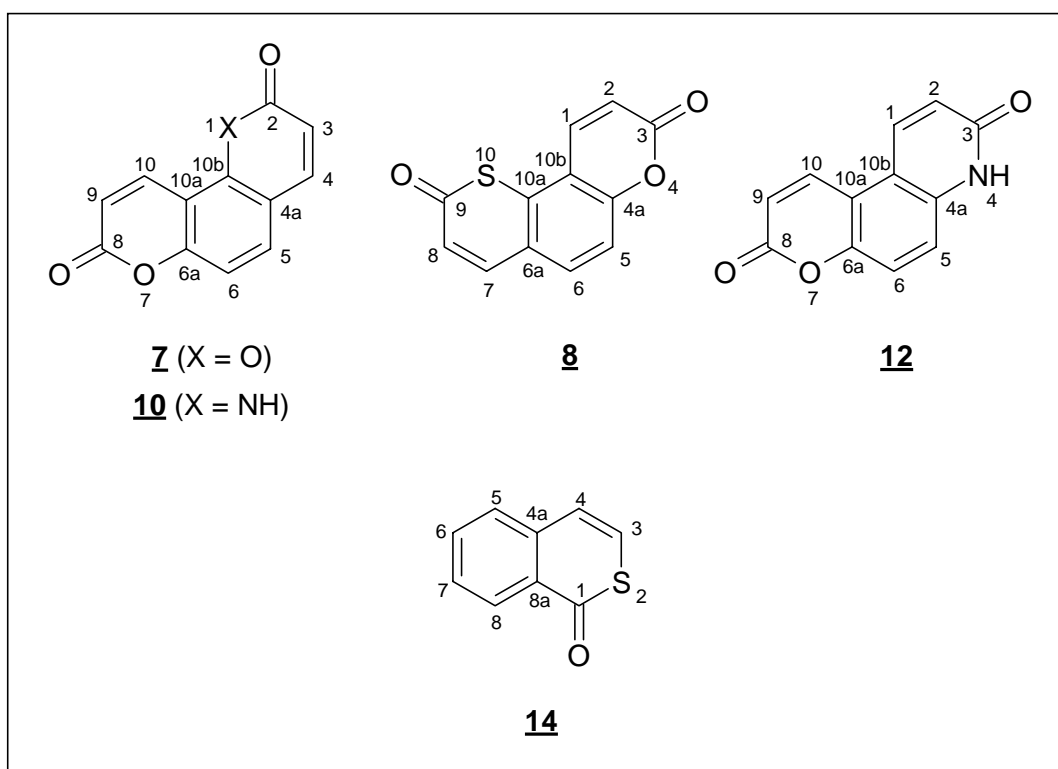


Abbildung 5 : Die im Rahmen dieser Arbeit photochemisch untersuchten Verbindungen

Eine Gemeinsamkeit der Verbindungen **7**, **8**, **10** und **12**, die sie auch für die photochemische Untersuchung interessant machte, ist die Unterscheidbarkeit ihrer jeweils zwei C-C-Doppelbindungen mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Erwartungsgemäß waren in den  $^1\text{H}$ -

NMR-Spektren aller vier genannter Verbindungen jeweils drei Dublettpaare zu sehen, je zwei für die vier Protonen der zwei C-C-Doppelbindungen und ein Dublettpaar für die zwei Protonen am aromatischen Ring. Die Kopplungskonstanten für die Protonen der C-C-Doppelbindungen lagen im Bereich von 10 Hz, mit Ausnahme der für die Protonen am Thiolactonring der Verbindung **8**. Die Kopplungskonstante betrug hier rund 11 Hz. Für die aromatischen Protonen lagen die Kopplungskonstanten im Bereich von 8,5 – 9 Hz. Die einzelnen chemischen Verschiebungen für die Protonen der Verbindungen **7**, **8**, **10** und **12** sind in *Tabelle 1* aufgeführt, wobei die Verbindungen je nach Löslichkeit in unterschiedlichen deuterierten Lösungsmitteln vermessen wurden.

Verbindung	Chemische Verschiebung $\delta$ in ppm									
	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10
<b>7</b> *	-	-	6,46	7,75	7,62	7,25	-	-	6,55	8,31
<b>8</b> **	8,21	6,62	-	-	7,44	8,05	8,10	6,59	-	-
<b>10</b> ***	-	-	6,82	7,84	7,71	7,11	-	-	6,72	9,40
<b>12</b> ***	8,33	7,03	-	-	7,70	7,46	-	-	6,70	8,44

*Tabelle 1 : Chemische Verschiebung der Protonen der Verbindungen **7**, **8**, **10** und **12***

\* Probe vermessen in CDCl<sub>3</sub>, \*\* Probe vermessen in Aceton-d<sub>6</sub>, \*\*\* Probe vermessen in Pyridin-d<sub>5</sub>

Die Verbindung **14** wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht synthetisiert. Sie wurde unserem Arbeitskreis von L. Christiaens (Universität Lüttich / Belgien) zur photochemischen Untersuchung zur Verfügung gestellt. Entsprechend den Erwartungen sah man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Dublettpaar von den beiden Protonen an der C-C-Doppelbindung. Die chemischen Verschiebungen für H-3 und H-4 lagen bei 7,03 bzw. 7,10 ppm. Die Kopplungskonstante betrug rund 10 Hz. Bei den aromatischen Protonen lag die chemische Verschiebung im Bereich von 7,43 – 8,24 ppm. Im Vergleich zum 1-Thiocumarin (**2**) lagen die Signale für H-3 und H-4 sehr viel enger beieinander, und die Kopplungskonstante lag um ca. 1 Hz unter der vergleichbaren von **2**. Das Signal für H-8 (Dublett,  $\delta = 8,24$  ppm) war aufgrund der Nachbarschaft der Carbonylgruppe erheblich weiter tieffeldverschoben als das H-8-Signal von **2**. Die Verbindung **14**<sup>[53]</sup> wurde in CDCl<sub>3</sub> vermessen.

Besonders charakteristische Signale der Photoedukte im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum waren die für den Carbonylkohlenstoff. Beim Lacton- und Lactamring lag die chemische Verschiebung für das quartäre Signal des Carbonylkohlenstoffs bei ca. 160 ppm, beim Thiolactonring bei rund 180 ppm. In *Tabelle 2* sind die chemischen Verschiebungen der Signale der Carbonylkohlen-

stoffe der Verbindungen **7**, **8** und **12** aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen der Signale von **12** wurden mittels der *HMBC*-Spektroskopie ermittelt. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **10** in allen gängigen deuterierten Lösungsmitteln konnte von dieser Verbindung kein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gemessen werden. Die übrigen drei Verbindungen wurden wieder aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln vermessen.

Verbindung	Chemische Verschiebung $\delta$ in ppm			
	C-2	C-3	C-8	C-9
<b>7</b> *	158,28	-	158,31	-
<b>8</b> **	-	158,72	-	182,12
<b>12</b> ***	-	163	160	-

Tabelle 2 : Chemische Verschiebung der Signale der Carbonylkohlenstoffe

\* Probe vermessen in  $\text{CDCl}_3$ , \*\* Probe vermessen in  $\text{DMSO-d}_6$ , \*\*\* Probe vermessen in Pyridin- $\text{d}_5$

Die chemische Verschiebung des quartären Signals des Carbonylkohlenstoffs der Verbindung **14**, die in  $\text{CDCl}_3$  vermessen wurde, war mit  $186,3 \text{ ppm}^{[53]}$  gegenüber dem entsprechenden Signal von **2** tieffeldverschoben.

Die massenspektroskopische Vermessung der Photoedukte **7**, **8**, **10** und **12** erfolgte unter Elektronenionisation (EI, 70 eV) im Direkteinlaß. Die Fragmentierungsmuster der vier Verbindungen ähnelten sich sehr. Bei **7**, **10** und **12** war der Molekülpeak mit dem Basispeak identisch. Der Basispeak von **8** war bei  $m/z = M^+ - 56$  zu finden. Die intensivsten Peaks mit  $m/z = M^+ - 28$  und  $m/z = M^+ - 56$  waren auf die zweifache Abspaltung von CO zurückzuführen.

Die UV/VIS-Spektren der Photoedukte **7**, **8** und **12** wurden jeweils in Acetonitril aufgenommen, das der Verbindung **10** in Pyridin. Die Absorptionsmaxima für die  $n,\pi^*$ -Bande der vier Verbindungen lagen im Bereich von 290 nm – 305 nm. Die genauen Werte sind in *Tabelle 3* aufgeführt. Aufgrund des nicht vollständigen Lösens von **10** und **12** in Pyridin bzw. Acetonitril konnten keine  $\log \epsilon$ -Werte für die Absorptionsmaxima angegeben werden. Daher erscheinen die Daten für die beiden UV/VIS-Spektren auch nicht im experimentellen Teil. Den  $\lambda_{\text{max}}$ -Werten kann man entnehmen, daß die Substitution des Sauerstoffs bei Verbindung **7** durch Schwefel wie bei Verbindung **8** oder Stickstoff wie bei den Verbindungen **10** und **12** zu einer Verschiebung der  $n,\pi^*$ -Absorptionsbande zu höheren Wellenlängen führt.

---

Verbindung	<u>7</u> *	<u>8</u> *	<u>10</u> **	<u>12</u> *
$\lambda_{\max}$ in nm	290	295	301	305
log $\epsilon$	4,20	3,23	-	-

Tabelle 3 : Lage der  $n,\pi^*$  - Absorptionsbanden von 7, 8, 10 und 12

\* Probe vermessen in Acetonitril, \*\* Probe vermessen in Pyridin

Das UV/VIS-Spektrum für die Verbindung 14 wurde in Cyclohexan aufgenommen. Der  $\lambda_{\max}$  – Wert für die Absorptionsbande des  $n,\pi^*$  - Überganges betrug hier 338 nm und lag somit im gleichen Bereich wie der von Verbindung 2 ( $\lambda_{\max} = 340$  nm).

## 2. Photochemie

### 2.1. Theoretische Aspekte der Photochemie

Um eine bestimmte Reaktion initiieren zu können, müssen die Ausgangsverbindungen aktiviert werden. Die Aktivierung kann hierbei durch Zuführung von Wärme- bzw. Lichtenergie erfolgen. Bei der Absorption eines Lichtquants durch ein Molekül im Singulettgrundzustand  $S_0$  wird ein Elektron aus dem *HOMO* (highest occupied molecular orbital) in das nächst höher gelegene Molekülorbital, dem *LUMO* (lowest unoccupied molecular orbital), unter Beibehaltung seines Spins angehoben, wobei die Energie des Lichtquants der Energiedifferenz zwischen den beiden Molekülorbitalen entsprechen muß.

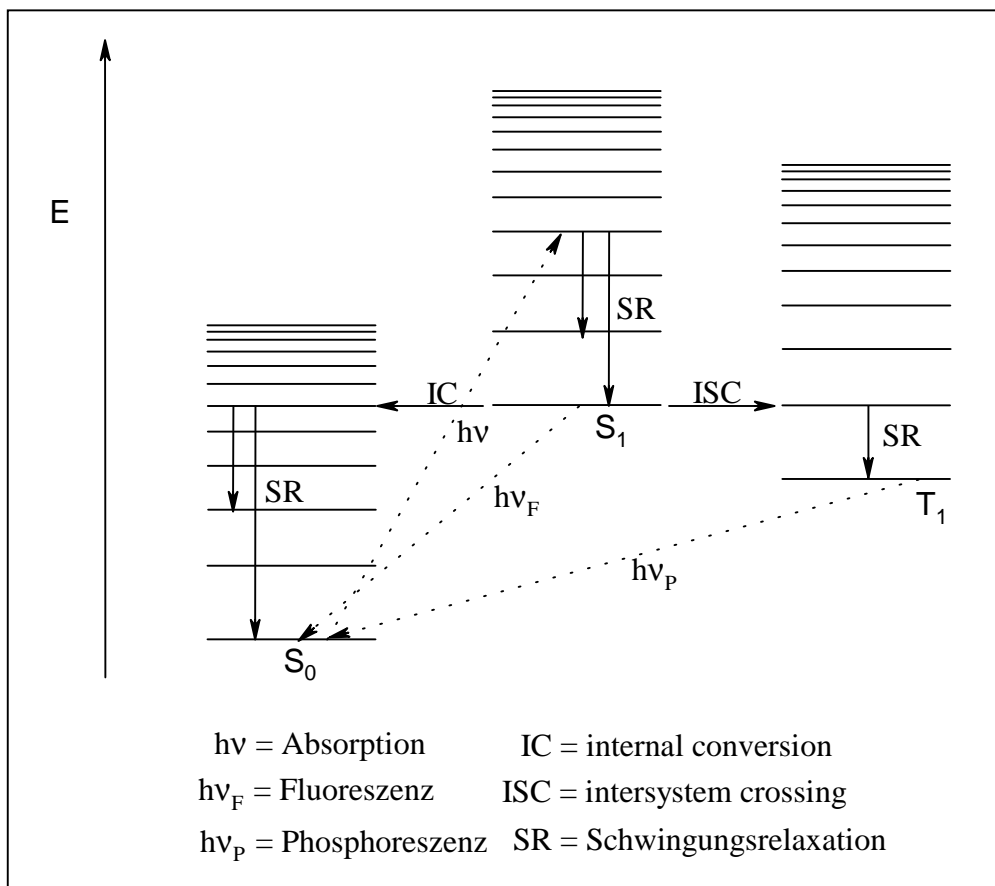


Abbildung 6 : Jablonski-Diagramm

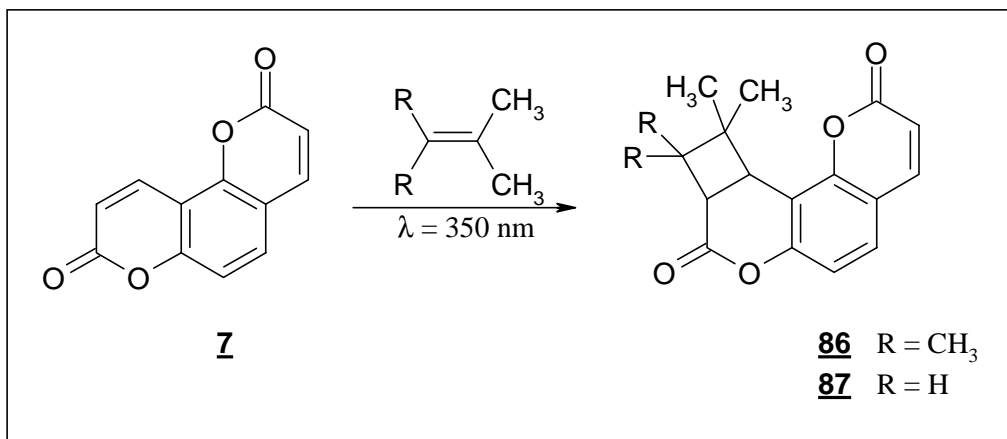
Dieser erreichte Zustand wird auch als erster angeregter Singulettzustand  $S_1$  bezeichnet. Ausgehend von diesem angeregten Zustand gibt es mehrere Möglichkeiten für das Molekül, wieder zum Grundzustand zu gelangen. Zum einen gibt es einen strahlungslosen Übergang zu einem höheren Schwingungsniveau des Grundzustandes  $S_0$ , der auch als *internal conversion* (IC) bezeichnet wird, von dem aus das Molekül durch Schwingungsrelaxation zum Grundni-

veau gelangt. Als zweites gibt es einen direkten Übergang zum Schwingungsgrundniveau von  $S_0$ , wobei Energie in Form von Strahlung abgegeben wird. Bei diesem Übergang handelt es sich um *Fluoreszenz*. Eine weitere Möglichkeit zu einem energieärmeren Zustand zu gelangen, ist ein weiterer strahlungsfreier Übergang, der als *intersystem crossing* (ISC) bezeichnet wird. Hierbei wird das System vom  $S_1$ -Zustand durch Spinumkehr in den ersten angeregten Triplettzustand  $T_1$  überführt, von dem es direkt durch Abgabe von Energie in Form von Strahlung, auch als *Phosphoreszenz* bezeichnet, in den Grundzustand  $S_0$  übergehen kann. Eine Photoreaktion, z. B. eine Cycloaddition, kann aus dem  $S_1$ - bzw.  $T_1$ -Zustand erfolgen. Entscheidend hierbei ist die Länge der Lebensdauer des angeregten Zustandes. Aufgrund seiner längeren Lebensdauer finden die meisten Reaktionen aus dem  $T_1$ -Zustand statt. All diese Prozesse sind, zusammengefaßt in einem sogenannten *Jablonski-Diagramm*, in *Abbildung 6* zu sehen.

## 2.2. Bestrahlung von 2*H*,8*H*-Benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]bispyran-2,8-dion (**7**)

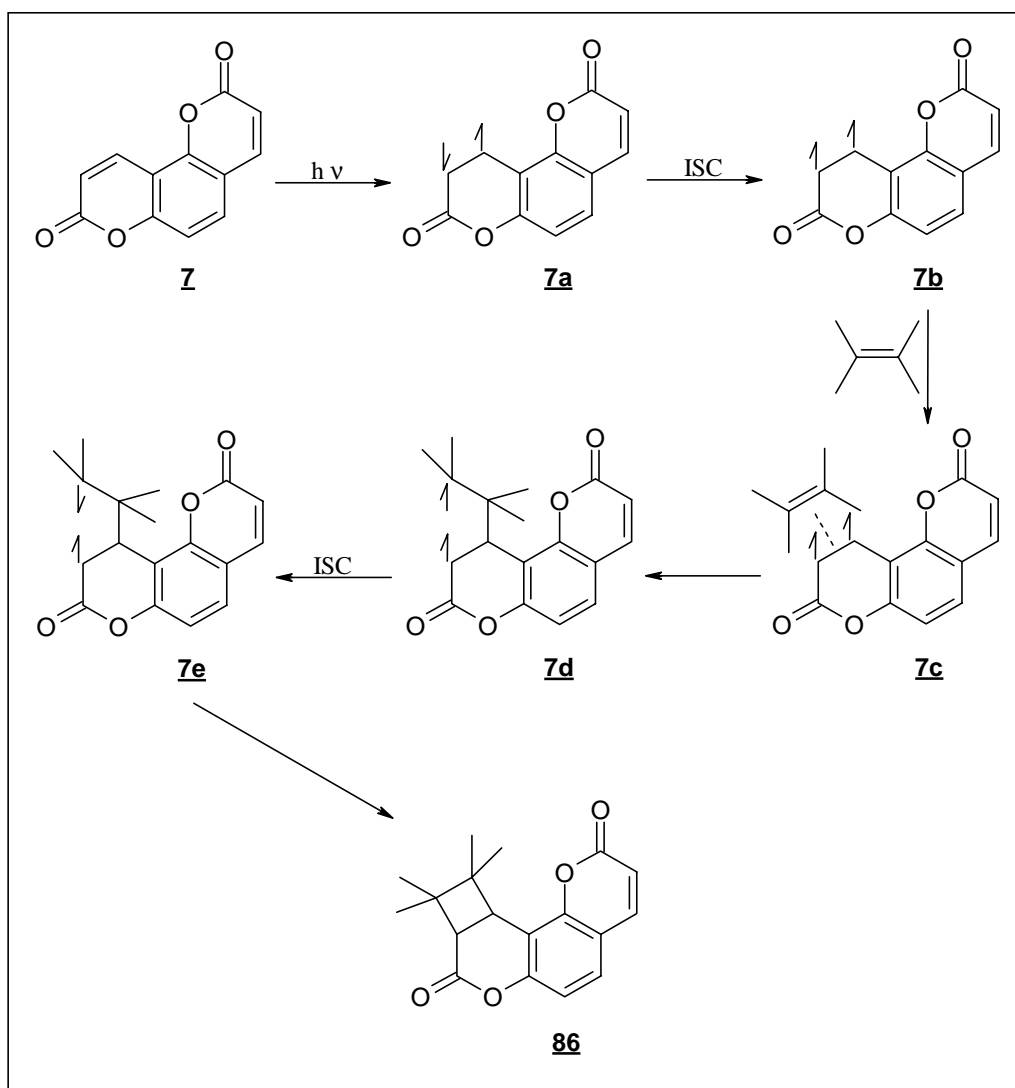
Ziel bei der Bestrahlung der Photoedukte **7**, **8**, **10** und **12** in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten bzw. 2-Methylpropen war es, zu untersuchen, ob die [2+2]-Photocycloaddition selektiv an einer der beiden C-C-Doppelbindungen der Photoedukte erfolgt.

Als erste Verbindung wurde das Photoedukt **7** untersucht. Die Verbindung **7** wurde jeweils in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten, sowie von 2-Methylpropen bestrahlt. Hierfür wurde das Bislacton **7** in Acetonitril gelöst und dann mit 2,3-Dimethyl-2-buten versetzt bzw. ca. 30 Minuten mit 2-Methylpropen gesättigt. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **7** mußte die Bestrahlung mit mehreren Proben durchgeführt werden. Beide Reaktionen wurden bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 350$  nm durchgeführt. Der Reaktionsverlauf konnte jeweils nur dünn-schichtchromatographisch verfolgt werden, wobei Unterschiede in der Reaktivität zu erkennen waren. Die photochemische Reaktion in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten konnte schon nach drei Stunden abgebrochen werden, die andere hingegen erst nach 12 Stunden. Nach der säulenchromatographischen Reinigung konnte jeweils ein Produkt isoliert werden. Bei den beiden Photoprodukten handelt es sich um die [2+2]-Monophotocycloaddukte **86** und **87**. Die Ausbeute betrug 34,7 % d. Th. bzw. 30,4 % d. Th.. Dieses Ergebnis belegt somit, daß der Angriff des Alkens selektiv nur an einer C-C-Doppelbindung, und zwar an der C-9-C-10-Doppelbindung (*Abbildung 5*), erfolgte (*Schema 70*).



Schema 70 : [2+2]-Photocycloaddition von **7** an 2,3-Dimethyl-2-buten bzw. an 2-Methylpropen

Der im folgenden beschriebene und im *Schema 71* dargestellte Reaktionsmechanismus einer [2+2]-Photocycloaddition eines Pyranons, in diesem Fall das Photoedukt **7**, an ein Alken basiert auf den Untersuchungen von Corey und de Mayo<sup>[54]</sup>.

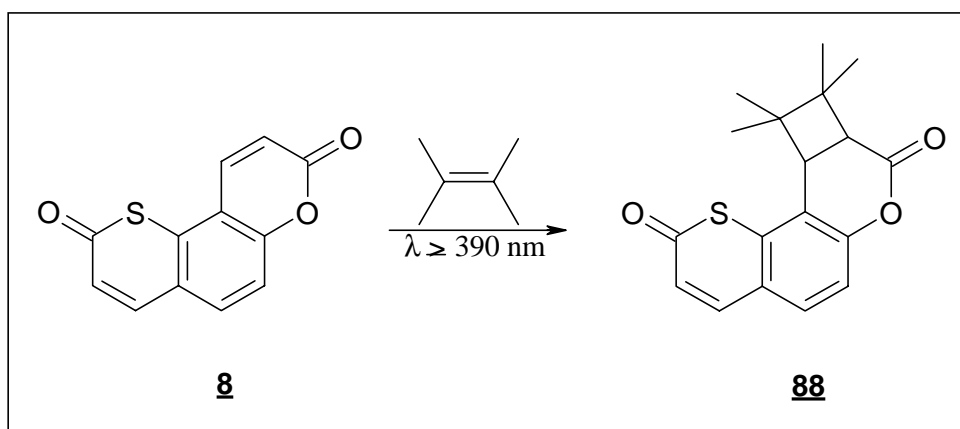


Schema 71 : Reaktionsmechanismus einer [2+2]-Photocycloaddition

Durch Absorption von Licht der entsprechenden Wellenlänge wird das Photoedukt **7** vom Singulettgrundzustand in den angeregten Singulettzustand **7a** überführt. Anschließend geht das angeregte Molekül **7a** durch *intersystem crossing* in den Triplettzustand **7b** über. In diesem angeregten Zustand bildet das Molekül mit dem Alken im Grundzustand einen Komplex, der auch als Exciplex bezeichnet wird. Dieser Exciplex **7c** kann dann zum 1,4-Biradikal **7d** weiterreagieren. Durch Spinumkehr (*intersystem crossing*) erfolgt dann die Überführung des Triplett-Biradikals **7d** in das Singulett-Biradikal **7e**. Das 1,4-Biradikal **7e** kann dann zum Cyclobutanring schließen.

### 2.3. Bestrahlung von 3*H*,9*H*-Thiino[2,3-*f*]benzopyran-3,9-dion (**8**) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten

Im Vergleich zum Photoedukt **7** wurde nun auch die Verbindung **8** mit 2,3-Dimethyl-2-buten photochemisch umgesetzt. Die Bestrahlung erfolgte in Acetonitril bei einer Wellenlänge von  $\lambda \geq 390$  nm. Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Photoeduktes **8** wurden, wie im Fall der Verbindung **7**, mehrere Proben bestrahlt. Bei dieser Bestrahlung mußte mit einer Filterlösung gearbeitet werden, da das Monophotocycloaddukt genau wie das Photoedukt im Bereich von  $\lambda = 350$  nm absorbierte, und so zum nicht gewünschten Bisphotocycloaddukt hätte weiterreagieren können. Durch die Filterung wurde die einstrahlende Lichtenergie reduziert, und die Photoreaktion konnte somit erst nach 21 Stunden abgebrochen werden. Aus dem Produktgemisch, das nur dünnschichtchromatographisch detektiert werden konnte, wurde das Monophotocycloaddukt **88** in 60 % iger Ausbeute säulenchromatographisch isoliert.



Schema 72 : [2+2]-Photocycloaddition von **8** an 2,3-Dimethyl-2-buten

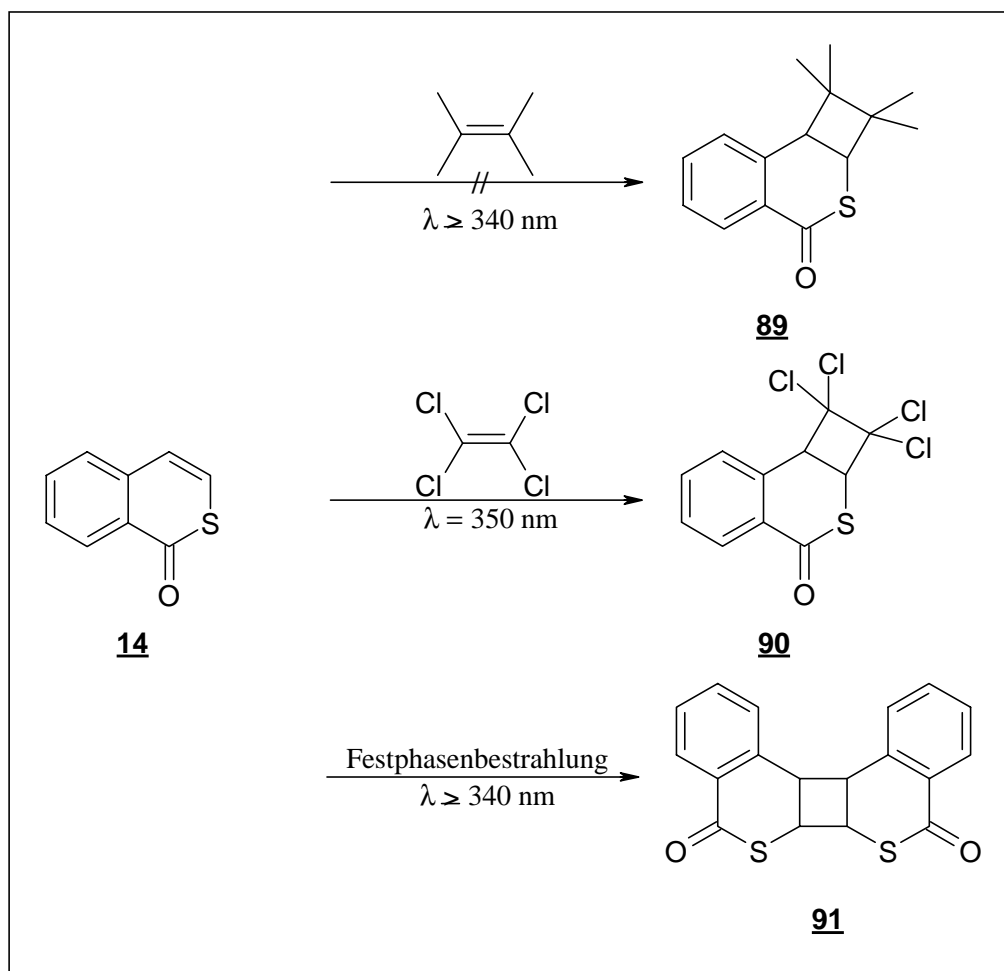
Wie bei der photochemischen Umsetzung des Photoeduktes **7** bildete sich auch bei dieser Re-



aktion selektiv eins von zwei möglichen Monophotocycloaddukten. Die Addition erfolgte an der C-1-C-2-Doppelbindung (*Abbildung 5*) in Analogie zu den Photoprodukten **86** und **87** in ortho-Stellung zu einem Schwefelsubstituenten.

### 2.3.1. Bestrahlung von 1*H*-[2]Benzothiopyran-1-on (**14**)

Die von L. Christiaens (Universität Lüttich / Belgien) zur Verfügung gestellte Verbindung **14** sollte im Vergleich zur Verbindung **2** und damit allgemein im Vergleich zu Benzothiopyran-2-onen photochemisch untersucht werden. Zuerst wurde das Isothiocumarin (**14**) in Acetonitril bei einer Wellenlänge von  $\lambda \geq 340$  nm in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten bestrahlt. Auch nach neunstündiger Bestrahlung war im Gaschromatogramm und im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Umsetzung zum gewünschten [2+2]-Photocycloaddukt **89** zu erkennen. Bei der in der Literatur<sup>[12]</sup> bekannten Umsetzung vom 1-Thiocumarin (**2**) mit 2,3-Dimethyl-2-buten bilden sich zwei Photoprodukte, das cis-verknüpfte und das trans-verknüpfte [2+2]-Cy-

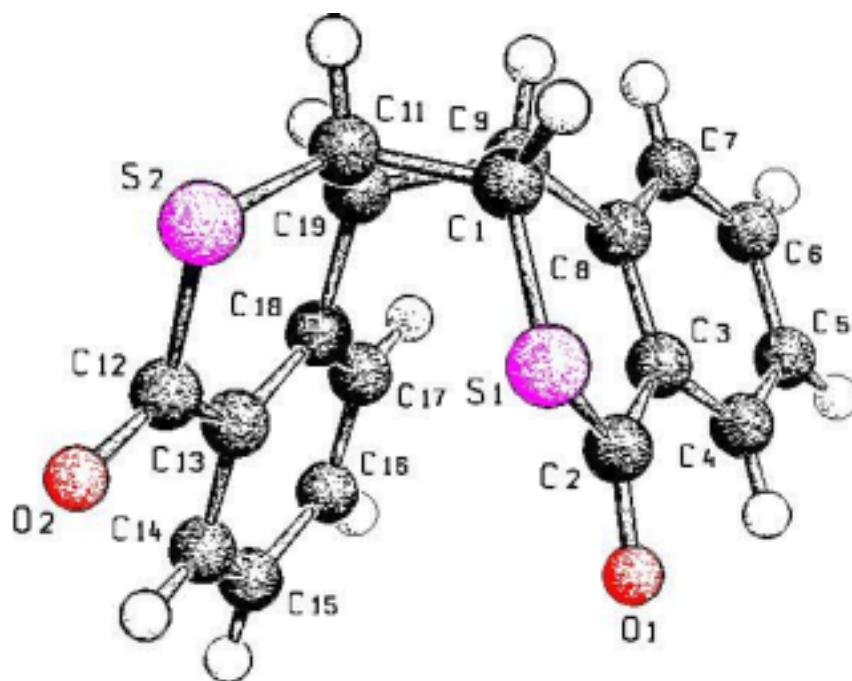


Schema 73 : Bestrahlungsreaktionen von Verbindung **14**

cloaddukt. Diese Reaktion ist im *Schema 3* dargestellt.

Ein Versuch die Reaktivität von **14** hinsichtlich von Photocycloadditionen an Alkene zu erhöhen, war die Reduzierung der Elektronendichte am Alken. Die Verbindung **14** wurde daher in Acetonitril bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 350$  nm in Gegenwart von 1,1,2,2-Tetrachlorethen bestrahlt. Nach einer Bestrahlungsdauer von 30 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen. Das entstandene Photoprodukt, das cis-verknüpfte [2+2]-Photocycloaddukt **90**, konnte nach der säulenchromatographischen Reinigung in einer Ausbeute von 59,8 % d. Th. erhalten werden. Die photochemische Umsetzung von **2** mit 1,1,2,2-Tetrachlorethen führte ebenfalls zu einem cis-verknüpften Photocycloaddukt.

Von der Verbindung **2** war bekannt, daß sich bei der Festphasenbestrahlung von **2** verschiedene Dimerisierungsprodukte bildeten<sup>[13]</sup>. So wurde auch das Isothiocumarin (**14**), abgeschieden an der Innenseite eines Spitzkolbens als feste homogene Schicht, bei einer Wellenlänge von  $\lambda \geq 340$  nm bestrahlt. Die Reaktion wurde nach siebenstündiger Bestrahlung abgebrochen. Das Photoedukt **14** wurde fast vollständig zu einem Photoprodukt umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung konnte das Dimerisierungsprodukt **91** in 83,3 % iger Ausbeute isoliert werden. Die Struktur von **91** konnte mittels einer Röntgenstrukturanalyse (*Abbildung 7*) bestätigt werden.

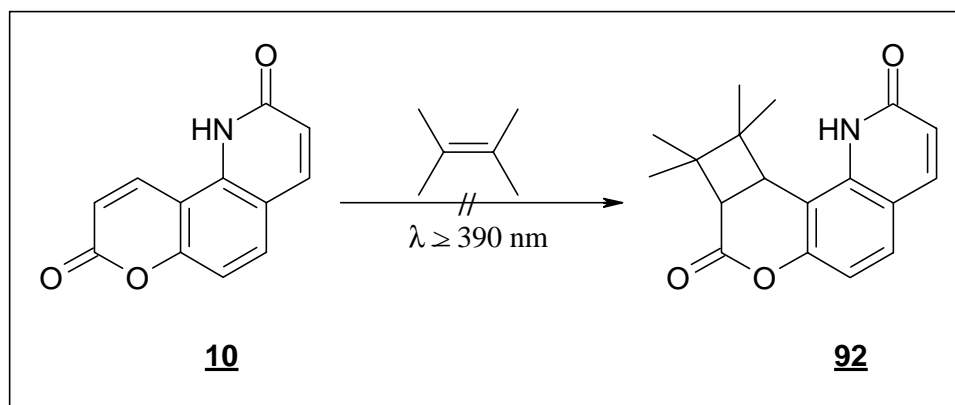


SCHAKAI

Abbildung 7 : Röntgenstruktur vom Photodimer **91**

## 2.4. Bestrahlung von 1,2-Dihydro-8H-pyrano[2,3-h]chinolin-2,8-dion (**10**) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten

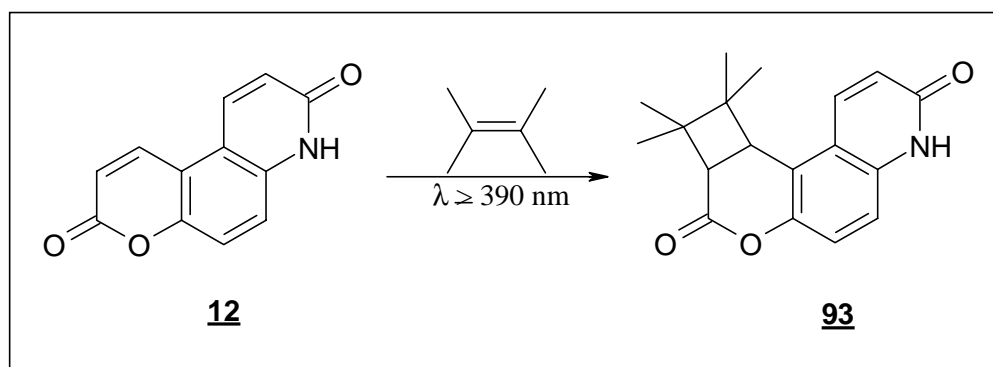
Das Ziel bei dieser Bestrahlung war, in Analogie zu den Photoedukten **7** und **8** festzustellen, ob eine mögliche [2+2]-Photocycloaddition selektiv an einer der beiden C-C-Doppelbindungen von **10** erfolgen würde. Hierfür wurde das Photoedukt **10**, gelöst in Pyridin, bei einer Wellenlänge von  $\lambda \geq 340$  nm bzw.  $\lambda \geq 390$  nm in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten bestrahlt. Die Bestrahlung bei  $\lambda \geq 340$  nm wurde nach einer Stunde abgebrochen. Dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte man entnehmen, daß sich das Photoedukt **10** vollständig umgesetzt hatte. Ansonsten waren nur Signale von Bisphotocycloaddukten zu sehen, d.h., daß war ein Zeichen dafür, daß das Photoedukt **10** und das mit großer Wahrscheinlichkeit gebildete Monophotocycloaddukt **92** im selben Wellenlängenbereich absorbierten. So konnte dann das Monoaddukt **92** sofort zu den verschiedenen Bisaddukten weiterreagieren. Daher wurde bei der zweiten Bestrahlung dieser Wellenlängenbereich gefiltert. Das Photoedukt **10** wurde hier ebenfalls in Pyridin bei  $\lambda \geq 390$  nm in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten bestrahlt. Nach einer Bestrahlungsdauer von 18 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen. Anhand eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums konnte nur ein geringfügiger Umsatz festgestellt werden. Die absorbierte Energiemenge war in diesem Fall offensichtlich nicht mehr ausreichend, um eine Reaktion zu initiieren. Da weitere Bestrahlungen als wenig aussichtsreich erschienen, wurden die Versuche hier abgebrochen.



Schema 74 : Bestrahlung von **10** in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten

## 2.5. Bestrahlung von 3,4-Dihydro-8H-pyrano[3,2-f]chinolin-3,8-dion (**12**) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten

Analog zu den Zielen der Bestrahlungen der Photoedukte **7**, **8** und **10** war es auch bei der Verbindung **12** die entscheidende Frage, ob sich bei der Photoreaktion selektiv ein bestimmtes Monophotocycloaddukt bildet. Das Photoedukt **12** wurde hierbei in Pyridin bei einer Wellenlänge von  $\lambda \geq 390$  nm in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten für acht Stunden bestrahlt. Aufgrund der Schwerlöslichkeit von **12** wurde die Bestrahlung wieder mit mehreren Proben durchgeführt. Anschließend, nach dem Waschen mit heißem Aceton, konnte das schwerlösliche Monophotocycloaddukt **93** in einer Ausbeute von 66,7 % d. Th. isoliert werden. Die Addition des Alkens erfolgte hier selektiv an der C-9-C-10-Doppelbindung (Abbildung 5) des Pyranonringes.



Schema 75 : Bestrahlung von **12** in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten

## 2.6. Diskussion der spektroskopischen Daten der Photoprodukte

Die gebildeten Photoprodukte **86**, **87**, **88** und **93** waren im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eindeutig von den Photoedukten **7**, **8** und **12** zu unterscheiden. Besonders signifikant im Vergleich zu den Spektren der Photoedukte waren die Singulettsignale der Methylgruppen. Die chemischen Verschiebungen für die einzelnen Signale lagen hier im Bereich von 0,66 – 1,40 ppm. Weitere wichtige Unterscheidungsmerkmale waren die Signale für die Protonen des Cyclobutanringes. Mit Ausnahme von **87** handelte es sich jeweils um ein Dublett paar im Bereich von 3,31 – 3,87 ppm mit einer Kopplungskonstante von ungefähr 10 Hz (siehe Tabelle 4). Diese Kopplungskonstante belegte auch, daß es sich um cis-verknüpfte Cycloaddukte handelte, denn die Kopplungskonstanten für trans-verknüpfte Cycloaddukte sind erheblich größer. Die chemische Verschiebung der Signale für die aromatischen Protonen und die Protonen an der C-C-

Doppelbindung hatte sich im Vergleich zu den Photoedukten nur innerhalb eines engbegrenzten Bereiches verändert.

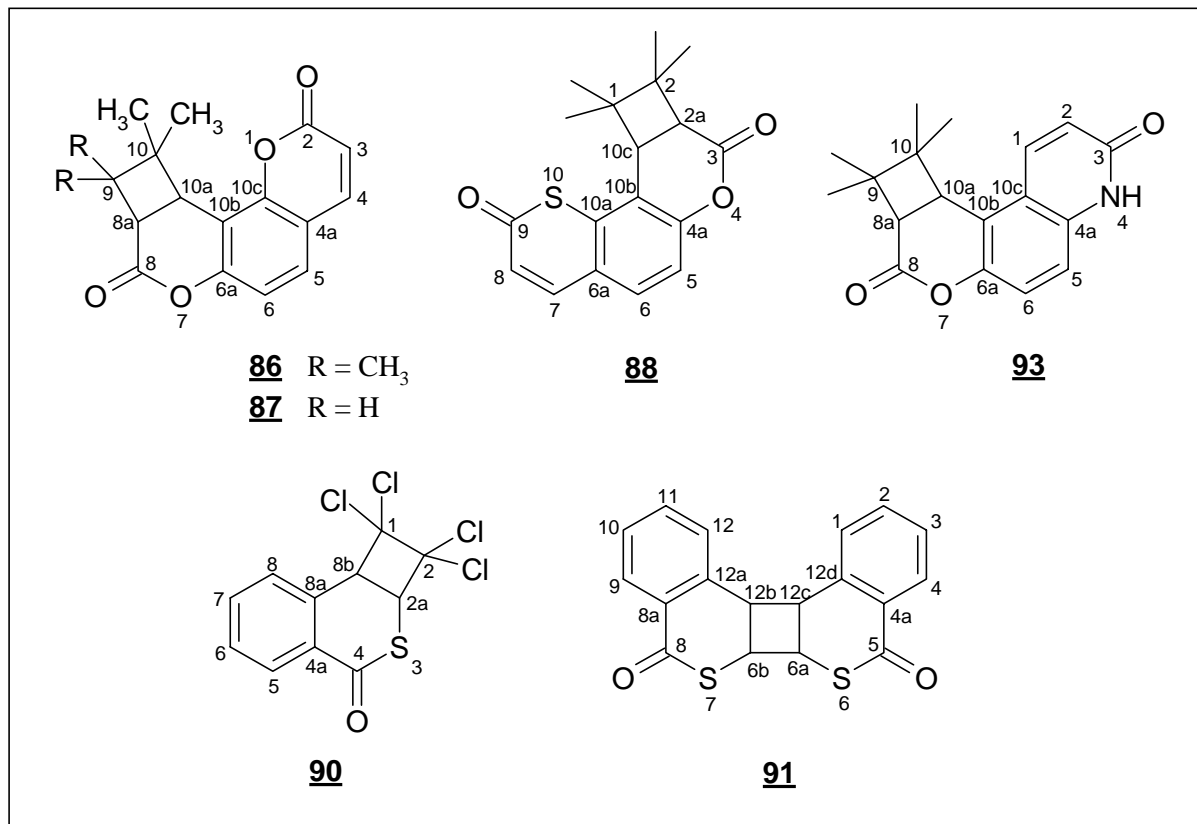


Abbildung 8 : Die im Rahmen dieser Arbeit isolierten Photoprodukte

Beim Photoprodukt **90** waren die Signale der Protonen des Cyclobutanringes die entscheidenden Hinweise auf eine erfolgte Cycloaddition. Die chemische Verschiebung betrug für die beiden Dubletts 4,90 bzw. 4,73 ppm. Die Kopplungskonstante lag im Bereich von 10 Hz. Für das Photodimer **91** war ein AA'XX'-Spinsystem mit Signalen bei 5,09 und 4,82 ppm kennzeichnend. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Photoprodukte wurden in Deuteriochloroform gemessen, mit Ausnahme der von **91** und **93**. Sie wurden in Aceton-d<sub>6</sub> bzw. Pyridin-d<sub>5</sub> gemessen.

Verbindung	Chemische Verschiebung $\delta$ in ppm							
	H-2a	H-8a	H-10a	H-10c	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>86</b>	-	3,16	3,79	-	0,70	0,99	1,27	1,31
<b>87</b>	-	3,47	3,84	-	0,79	1,40	-	-
<b>88</b>	3,11	-	-	3,64	0,72	1,00	1,29	1,32
<b>93*</b>	-	3,34	3,87	-	0,66	1,10	1,23	1,28

Tabelle 4 : Chemische Verschiebung der Protonen der Verbindungen **86**, **87**, **88** und **93**

\* Probe vermessen in Pyridin-d<sub>5</sub>

Auch bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Photoprodukte **86**, **87**, **89** und **93** waren signifikante Unterschiede im Vergleich zu den Spektren der entsprechenden Photoedukte zu sehen. Die quartären Signale für die Carbonylkohlenstoffe der Lactonringe, an dem die Cycloaddition erfolgt ist, waren um 4 – 9 ppm weiter tieffeldverschoben als die der entsprechend ungesättigten Lactonringe. Die chemischen Verschiebungen der Signale für die Carbonylkohlenstoffe sind in *Tabelle 5* aufgeführt.

Verbindung	Chemische Verschiebung $\delta$ in ppm			
	C-2	C-3	C-8	C-9
<b>86</b>	159,03	-	164,96	-
<b>87</b>	159,01	-	168,08	-
<b>88</b>	-	164,89	-	183,12
<b>93*</b>	-	163	167	-

*Tabelle 5 : Chemische Verschiebung der Signale der Carbonylkohlenstoffe*

\* Probe vermessen in Pyridin- $d_5$

Die Signale für die Carbonylkohlenstoffe der Photoprodukte **90** und **91** lagen bei 185,27 bzw. bei 188,31 ppm, also ungefähr in dem Bereich wie beim Photoedukt **14**. Hier war also keine signifikante Verschiebung zu tieferem Feld zu beobachten. Für die Messung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden für alle Verbindungen die gleichen Lösungsmittel verwendet, die auch schon für die Messung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren benutzt wurden.

Die Struktur der Photoprodukte **86**, **87** und **93** konnte nur eindeutig mittels der HMBC-Spektroskopie aufgeklärt werden. Hierbei handelt es sich um eine  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelation, bei der Kopplungen über drei oder vier Bindungen am deutlichsten sichtbar sind. Der Ansatzpunkt zur Aufklärung der Struktur von **86** und **87** war folgender. Sind die in *Abbildung 8* dargestellten Strukturen für beide Verbindungen korrekt, sollte das Proton H-10a vom Cyclobutanring mit den beiden quartären Kohlenstoffen C-6a und C-10c koppeln. Falls die Cycloaddition an der anderen C-C-Doppelbindung erfolgt wäre, hätte man nur eine Kopplung des entsprechenden Protons mit C-10c beobachten können. Da aber zwei Kopplungen sichtbar waren, wurde die Richtigkeit der hier dargestellten Strukturen von **86** und **87** somit bestätigt. Beim Photoprodukt **93** waren die beiden quartären Kohlenstoffatome C-4a und C-6a für die Aufklärung der Struktur entscheidend. Die Nachbarschaft zu einem Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom führt bei den Signalen der beiden C-Atome zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Bei entsprechenden Cumarinsystemen liegt die chemische Verschiebung für dieses quartäre

C-Atom im allgemeinen bei ca. 150 - 155 ppm, bei Chinolinonsystemen bei ca. 135 – 140 ppm. Das Proton am Cyclobutanring H-10a koppelt nur mit C-6a und nicht mit C-4a. Da die chemische Verschiebung für das Signal von C-6a 147 ppm betrug, war der Beweis für die Richtigkeit der in *Abbildung 8* dargestellten Struktur von **93** erbracht.

Die massenspektroskopischen Vermessungen der Photoprodukte erfolgten wie bei den Photoedukten im Direkteinlaß unter Elektronenionisation (EI, 70 eV). Die Molekülpeaks waren bei allen Verbindungen nicht mit dem Basispeak identisch. Bei den Fragmentierungsmustern der Photoprodukte **86**, **87** und **93** waren gewisse Parallelen zu erkennen. Die Basispeaks von **86** und **93** mit  $m/z = M^+ - 214$  bzw.  $m/z = M^+ - 213$  waren auf die Abspaltung von Tetramethylethen zurückzuführen. Das Massenspektrum von **87** zeigte einen Basispeak mit  $m/z = M^+ - 56$ , was für die Abspaltung von Isobuten kennzeichnend ist.

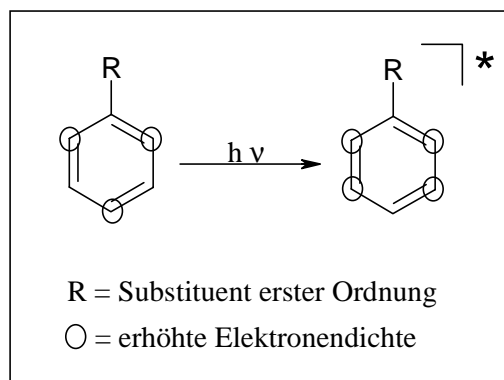
Die K,K-cis-cisoid-cis-Struktur des Photodimers **91** konnte mittels einer Röntgenstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen werden.

## 2.7. Diskussion der photochemischen Reaktionen

Das Hauptinteresse bei der Bestrahlung der Photoedukte **7**, **8**, **10** und **12** lag bei der Frage, ob die [2+2]-Photocycloadditionen an das Alken selektiv an einer C-C-Doppelbindung erfolgen würden. Bei den Umsetzungen von **7**, **8** und **12** mit 2,3-Dimethyl-2-buten bzw. 2-Methylpropen wurde jeweils nur eins von zwei möglichen Monophotocycloaddukten erhalten. Bei der zuerst untersuchten Verbindung **7** erfolgte die Addition des 2,3-Dimethyl-2-butens bzw. 2-Methylpropens jeweils an der C-9-C-10-Doppelbindung. Die strukturelle Ähnlichkeit von **7** und **8**, die sich nur durch ein anderes Heteroatom voneinander unterschieden, ließ bei der Umsetzung des Photoeduktes **8** mit 2,3-Dimethyl-2-buten eine Cycloaddition an der entsprechenden C-1-C-2-Doppelbindung vermuten, die auch durch die Isolierung des hierbei gebildeten Photoproduktes **88** bestätigt werden konnte. Die Bildung der [2+2]-Monophotocycloaddukte **86**, **87** und **88** führte zu der Vermutung, daß für diese Selektivität elektronische Effekte verantwortlich waren, denn unter sterischen Gesichtspunkten gesehen, erschien die Addition an der jeweils anderen C-C-Doppelbindung als günstiger.

Ein Effekt, der diese selektiven Cycloadditionen erklären könnte, wäre der sogenannte *meta-Effekt*. Dieser geht auf Untersuchungen von Zimmerman<sup>[55]</sup> Anfang der sechziger Jahre des zwanzigsten Jahrhundert zurück. Ausgangspunkt waren aromatische Systeme, die einen Sub-

stituenten erster Ordnung enthielten. Von Substituenten erster Ordnung ist bekannt, daß sie die Elektronendichte im aromatischen Ring erhöhen, und zwar in ortho- und para-Stellung zum Substituenten. Diese Verbindungen wurden dann mit Licht einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt und somit in einen angeregten Zustand überführt. Hierbei konnte durch MO-Berechnungen festgestellt werden, daß die Elektronendichte in ortho-Position wieder erhöht war, nicht jedoch in para-Position sondern in meta-Stellung (*Schema 76*).



*Schema 76 : Der meta-Effekt*

Übertragen auf die Photoedukte **7**, **8** und **10** bedeutet das, daß die eine C-C-Doppelbindung sich in ortho-Stellung zu einem Heteroatomsubstituenten befindet, die andere hingegen in para-Stellung. Im angeregten Singulettzustand  $S_1$  ist also die Elektronendichte in ortho-Position gegenüber der in para-Position größer. Die erhöhte Elektronendichte führt dann zu einem bevorzugten Angriff des Alkens an diese C-C-Doppelbindung. Beim Photoedukt **8** und **10** spielt noch der Effekt eine Rolle, der sich aus den unterschiedlichen Heteroatomen ergibt. Aufgrund der geringeren Elektronegativität eines N- oder S-Atoms im Vergleich zu einem O-Atom sollte der +M-Effekt eines Stickstoff- bzw. eines Schwefelsubstituenten größer sein als der eines Sauerstoffsubstituenten, d.h., bei **8** und **10** sollte es die Wirkung des *meta-Effektes* verstärken, die Elektronendichte an der ortho-ständigen C-C-Doppelbindung zu erhöhen. Die photochemische Umsetzung von Verbindung **10** mit 2,3-Dimethyl-2-buten konnte im Gegensatz zu **8** diese Vermutung leider nicht bestätigen, da das entsprechende Monophotocycloaddukt nicht isoliert werden konnte. Das Photoedukt **10** und das bei der photochemischen Umsetzung gebildete Monocycloaddukt absorbierten im gleichen Wellenlängenbereich, so daß das Monoaddukt sofort zum Bisaddukt weiterreagieren konnte. Ein zweites Handicap war die sehr geringe Löslichkeit von **10** in allen gängigen Lösungsmitteln. Für weitere photochemische Untersuchungen ähnlicher Lactamverbindungen wäre es sinnvoll, die Löslichkeit zu erhöhen, indem das H-Atom am Stickstoff durch einen Alkylrest ersetzt wird.



Die Selektivität der [2+2]-Photocycloaddition von **12** an 2,3-Dimethyl-2-buten unter Bildung des Cycloadduktes **93** läßt sich nicht auf den *meta-Effekt* zurückführen, da beide C-C-Doppelbindungen sich jeweils in ortho- bzw. para-Stellung zu einem Sauerstoff- bzw. Stickstoffsubstituenten befinden. Die beobachtete Selektivität ist mit großer Wahrscheinlichkeit eine Folge der asymmetrischen Elektronendichteverteilung, verursacht durch die zwei verschiedenen Heteroatome. Die Ursachen für den bevorzugten Angriff des Alkens an die C-C-Doppelbindung des Lactonringes konnten jedoch noch nicht vollständig aufgeklärt werden.

Allgemein kann man aber vermuten, daß eine asymmetrische Elektronendichteverteilung, wie sie bei den Verbindung **7**, **8**, **10** und **12** vorliegt, zur selektiven Bildung eines von zwei möglichen Monophotocycloaddukten führt.

Bei den Bestrahlungen vom Isothiocumarin (**14**) im Vergleich zum 1-Thiocumarin (**2**) konnten Gemeinsamkeiten und Unterschiede im photochemischen Verhalten beider Verbindungen festgestellt werden. So bildete sich bei der Festphasenbestrahlung von **14** in sehr guter Ausbeute das Photodimer **91**. Ein ähnliches Verhalten von **2** wurde bereits in der Literatur<sup>[12]</sup> beschrieben. Die Ursache für die sehr gute Ausbeute an Dimerisierungsprodukt ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Kristallstruktur von **14** zurückzuführen. Entscheidend für eine Dimerisierung ist der Abstand und der Grad der Parallelität der reaktiven Zentren der Monomere im Kristallgitter zueinander. Für den maximalen Abstand von zwei reaktiven C-C-Doppelbindungen zueinander, bei der eine Dimerisierungsreaktion gerade noch ablaufen würde, wurde ein Wert von 4,2 Å vorgeschlagen<sup>[56]</sup>. Der experimentell mittels einer Röntgenstrukturanalyse ermittelte Wert von 4,036 Å für **14** würde dieser Regel entsprechen.

Bei der photochemischen Umsetzung von **14** mit 2,3-Dimethyl-2-buten in Lösung ergaben sich Unterschiede hinsichtlich der Reaktivität im Vergleich zu **2**. Während sich bei der Umsetzung von **2** das entsprechend cis- bzw. trans-verknüpfte Cycloaddukt bildet<sup>[12]</sup>, konnte bei der Reaktion von **14** mit dem Alken keine Cycloadduktbildung festgestellt werden. Nur bei der Bestrahlung von **14** in Gegenwart von 1,1,2,2-Tetrachlorethen bildete sich das [2+2]-Photocycloaddukt **90**, und zeigte in diesem Fall ein ähnliches Verhalten wie **2**. Die unterschiedliche Reaktivität von **14** gegenüber 1,2-Dimethyl-2-buten und 1,1,2,2-Tetrachlorethen ist wahrscheinlich auf eine leichtere Polarisierbarkeit von letzterem zurückzuführen, was letztendlich vermuten läßt, daß die Elektronendichte an einem oder beiden C-Atomen der C-C-Doppelbindung der angeregten Verbindung **14** größer sein muß als bei dem entsprechend angeregten Photoedukt **2**.

## C. Zusammenfassung

Das Hauptaugenmerk bei dieser Arbeit lag auf der Synthese von gewinkelten aromatischen Bis(thio)lactonen bzw. Bislactamen, sowie der Untersuchung von deren photochemischen Eigenschaften hinsichtlich von [2+2]-Photocycloadditionen an Alkene.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Synthese des in der Literatur bekannten Benzobislactons **7**. Desweiteren konnten erstmalig die gewinkelten photoaktiven Verbindungen **8**, **10** und **12** erhalten und charakterisiert werden. Aufbauend auf literaturbekannte Syntheseschritte wurden hierfür neue Synthesestrategien entwickelt. Hierbei erfolgte, ausgehend von substituierten Benzen bzw. substituierten Cumarinsystemen, die Darstellung der bifunktionalen Photoedukte über mehrere Reaktionsstufen, wobei die entscheidenden Reaktionsschritte der Erhalt des richtigen Substitutionsmusters am Aromaten, sowie die abschließende Cyclisierung zum Endprodukt waren. Die Syntheseveruche zur Darstellung der ebenfalls neuen Verbindungen **9**, **11** und **13** führten nicht zum gewünschten Erfolg. Ursache hierfür waren unter anderem sterische Hinderungen durch voluminöse Gruppen, die die entsprechende Einführung eines anderen Substituenten verhierten, sowie im Vergleich zu Cyclisierungsreaktionen kinetisch schneller ablaufende Spaltungsreaktionen. Zusätzlich wurde eine einfache Synthesestrategie zur Darstellung von Benzobislactamen entwickelt. Nach nur zwei Synthesestufen konnten das literaturbekannte Pyridochinolinderivat **83** und die neuen Phenanthrolinderivate **82** und **85** isoliert und charakterisiert werden. Die Verbindung **84** wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Bei der photochemischen Untersuchung der Verbindungen **7**, **8**, **10** und **12** war die Selektivität der [2+2]-Photocycloaddition an Alkene von besonderem Interesse. Die Bestrahlung von **7**, **8** und **12** in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten bzw. 2-Methylpropen führte zur Bildung der [2+2]-Monophotocycloaddukte **86**, **87**, **88** und **93**, die erstmalig isoliert und charakterisiert werden konnten. Die hier erhaltenen Photoprodukte sind ein eindeutiger Beleg für die vermutete Selektivität bei der [2+2]-Photocycloaddition von **7**, **8** und **12** an Alkene, denn es ist jeweils nur eins von zwei möglichen Monocycloaddukten entstanden. Eine mögliche Ursache ist mit großer Wahrscheinlichkeit die ungleiche Elektronendichteverteilung an den jeweils beiden C-C-Doppelbindungen, die auf einen möglichen sogenannten *meta-Effekt* bzw. unterschiedliche Heteroatome in den beiden Ringen zurückzuführen ist. Die Bestrahlung des Photoeduktes **10** hingegen führte zur Bildung von Bisphotocycloaddukten.

Ein Nebenaspekt im Rahmen dieser Arbeit war die photochemische Untersuchung des Isothiocumarins (**14**) im Vergleich zum 1-Thiocumarin (**2**) als Beispiele für Thiopyranonverbindungen. Die Festphasenbestrahlung von **14** führte zur Bildung des Photodimers **91**, was dem photochemischen Verhalten von **2** entsprach. Die K,K-cis-cisoid-cis-Struktur von **91** konnte eindeutig mittels einer Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. Unterschiede zwischen **14** und **2** wurden bei der Bestrahlung in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten bzw. 1,1,2,2-Tetrachlorethen sichtbar. Bei der photochemischen Umsetzung von **14** mit 2,3-Dimethyl-2-buten konnte im Gegensatz zu **2** kein [2+2]-Photocycloaddukt erhalten werden, während bei der entsprechenden Umsetzung mit 1,1,2,2-Tetrachlorethen, im Einklang mit dem photochemischen Verhalten von **2**, das cis-verknüpfte Cycloaddukt **90** erhalten und charakterisiert werden konnte. Eine mögliche Erklärung für diese Reaktivitätsunterschiede zwischen **14** und **2** in Bezug auf die eben angesprochenen Photocycloadditionen könnte einerseits die leichtere Polarisierbarkeit von 1,1,2,2-Tetrachlorethen gegenüber 2,3-Dimethyl-2-buten sein, sowie eine höhere Elektronendichte an einem der beiden C-Atome der Doppelbindung der angeregten Verbindung **14** als im Vergleich bei **2**.

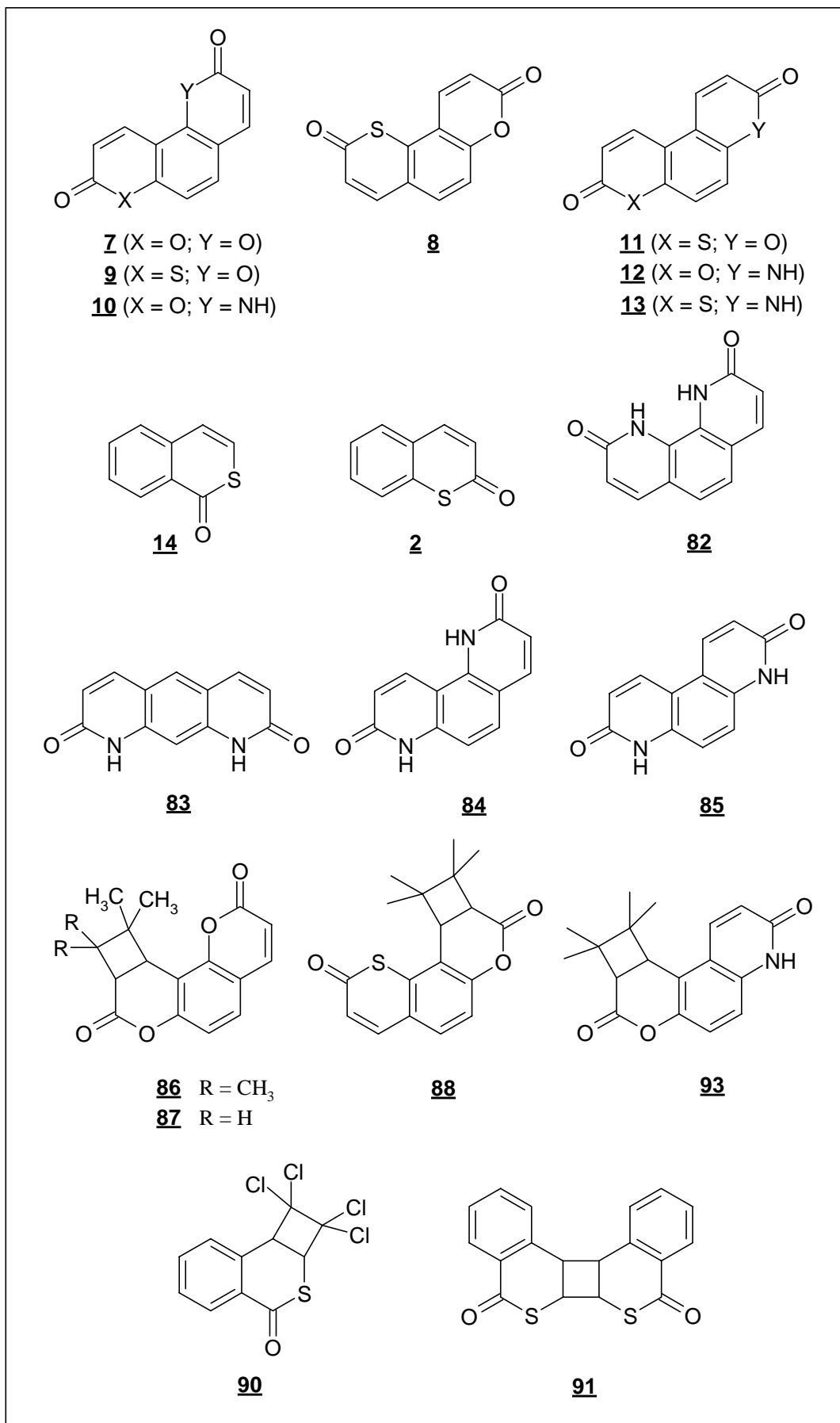


Abbildung 9: In der Zusammenfassung erwähnte Verbindungen

## D. Abstract

The main aspects of this work deal with the synthesis of angular aromatic bis(thio)lactones and bislactams respectively, as well as with the investigation of their photochemical behaviour towards alkenes.

Within the scope of this work the angular benzodipyrandione **7**, known in literature, was prepared. Furthermore the photoactive angular compounds **8**, **10** and **12** were newly synthesized. According to known reaction steps a new synthetic strategy was developed. Starting from accordingly substituted benzenes or substituted coumarins the synthesis of these bifunctional compounds occurred in several reaction steps, the last one being cyclisation to the final product. The attempts to synthesize the compounds **9**, **11** and **13** failed. There were two main reasons for this failure, first steric hindrance by voluminous groups, and second fragmenting side reactions. In addition, a simple synthetic strategy for preparing aromatic bislactams was developed. Only two reaction steps were required to synthesize the known compound **83** and the hitherto unknown ones **82** and **85**. Compound **84** was identified by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy.

Regarding photochemical investigations of **7**, **8**, **10** and **12** the site-selectivity in [2+2] photocycloadditions to alkenes was of special interest. Irradiation of **7**, **8** and **12** in presence of 2,3-dimethyl-2-butene or 2-methylpropene afforded the monocycloadducts **86**, **87**, **88** and **93**, respectively. The formation of these photoproducts can be seen as an indisputable proof of the supposed selectivity concerning photocycloadditions of **7**, **8** and **12** to alkenes, because only one of two possible monocycloadducts is obtained. A reason for this could be the unequal electron density distribution at each of the two C-C double bonds, which can be explained by the so-called *meta-effect* as well as by different heteroatoms in both rings. Irradiation of **10** in presence of 2,3-dimethyl-2-butene however afforded bicycloadducts.

Another aspect within the scope of this work was the photochemical investigation of isothiocoumarin (**14**) in comparison to 1-thiocoumarin (**2**), both examples of benzothiopyranones. Solid-state irradiation of **14** afforded photocyclodimer **91** in analogy to the behaviour of **2**. The *H,H*-cis-cisoid-cis-structure of **91** was indisputably proven by X-ray analysis. Differences between **14** and **2** showed up on irradiation in presence of 2,3-dimethyl-2-butene and 1,1,2,2-tetrachloroethene. On irradiation of **14** in presence of 2,3-dimethyl-2-butene, in contrast to **2**, no cycloadduct was observed, however, on irradiation in presence of 1,1,2,2-tetrachlo-

roethene, [2+2] cycloadduct **90** was formed similar to the photochemical behaviour of **2**. These differences between **14** and **2** concerning the [2+2] photocycloadditions, are probably due to higher polarizability of 1,1,2,2-tetrachloroethene as compared to 2,3-dimethyl-2-butene, as well as a higher electron density at one or at both C-atoms of the double bond of excited **14** as compared to **2**.

## E. Experimenteller Teil

### 1. Allgemeine Methoden

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren : 400 MHz WM 400 (Bruker)

500 MHz WM 500 (Bruker)

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren : 100,63 MHz WM 400 (Bruker)

125,77 MHz WM 500 (Bruker)

Massenspektren : 311A (Varian MAT), 70 eV

UV-Spektren : PE 552 (Perkin-Elmer)

PE Lambda 20 (Perkin-Elmer)

Gaschromatographie : Perkin-Elmer, 8420 Capillary Gas Chromatograph

Dünnschichtchroma-  
tographie :

Fertigfolien Kieselgel 60, F<sub>254</sub>, Schichtdicke 0,2 mm, auf Poly-  
gram (Macherey-Nagel)

Säulenchromatographie : Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$  Korngröße (Merck), Pumpe Duramat 80,

CFG ProMinent für die Mitteldrucksäulenchromatographie

Schmelzpunkte : Electrothermal Melting-Point-Apparatus, Angaben unkorrigiert

Bestrahlungen :

- a) Rayonet Photoreaktor RPR 100 (The Southern N.E. Ultraviolet Co.) mit 300 nm- oder 350 nm-Lampen
- b) Tauchschachtapparatur mit Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler (250 W)

Verwendete Filterlösungen :

- a) 75 g Natriumnitrit auf einen Liter Wasser; Durchlässigkeit :  $\lambda \geq 390$  nm
- b) 7 g Bleinitrat und 750 g Natriumbromid auf einen Liter Wasser; Durchlässigkeit :  $\lambda \geq 340$  nm

*Für NMR-Spektren verwendete Abkürzungen und Bezugspunkte :*

Die chemischen Verschiebungen in den  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind in  $\delta$ -Einheiten angegeben und beziehen sich auf  $\delta = 0.00$  ppm für Tetramethylsilan.

Für die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale werden folgende Abkürzungen verwendet :

s (Singulett), d (Dublett), dd (doppeltes Dublett), t (Triplet), dt (Dublett eines Triplets), q (Quartett), m (Multipllett), bs (breites Singulett)

Die Abkürzungen für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale lauten folgendermaßen :

s (Singulett, quartäres C-Atom), d (Dublett, tertiäres C-Atom), t (Triplet, sekundäres C-Atom), q (Quartett, primäres C-Atom)

Die Multiplizität der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale wurde mit Hilfe von DEPT-Spektren bestimmt.

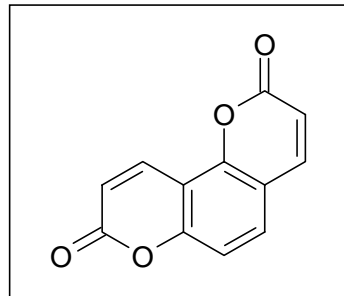
Für *Heteronuclear multiple bond correlation* und *Nuclear overhauser effect spectroscopy* werden die Abkürzungen **HMBC** und **NOESY** verwendet.



## 2. Synthese der Photoedukte

### 2.1. Darstellung von 2*H*,8*H*-Benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dipyran-2,8-dion (**7**)<sup>[15]</sup>

In 28 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden 13,3 g (82 mmol) 7-Hydroxycumarin (**15**) und 13,3 g (99,2 mmol) Äpfelsäure gegeben. Das Gemisch wird dann auf 100 °C erhitzt. Nach drei Stunden werden erneut 13,3 g (99,2 mmol) Äpfelsäure und 12 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzugefügt. Nach weiteren vier Stunden werden nochmals 13,3 g (99,2 mmol) Äpfelsäure hinzugegeben. Dann läßt



man das Reaktionsgemisch noch elf Stunden bei 100 °C rühren. Anschließend wird das Gemisch auf Eis gegossen und der ausfallende Niederschlag abfiltriert. Der erhaltene Rückstand wird danach in einer NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gerührt und erneut abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Der so gewonnene Feststoff wird dann fünf Tage in einem Soxhlett-Extraktor mit Chloroform perforiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man als Rohprodukt ein Gemisch des Photoeduktes **7** und der entsprechenden linearen Verbindung **17** im Verhältnis von vier zu eins. Das Produkt wird anschließend säulenchromatographisch (Laufmittel : Ethylacetat, R<sub>f</sub>(**7**) = 0.72, R<sub>f</sub>(**17**) = 0.51) isoliert.

**Ausbeute** : 2,46 g (11,48 mmol) entsprechen 14 % der Theorie (Lit.<sup>[15]</sup>: 18,8 %).

#### Charakterisierung :

**Smp.** : 267 – 269 °C (Lit.<sup>[15]</sup>: 270 °C)

#### **<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

δ = 8.31 (d, J = 9.9 Hz, 1H), 7.75 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 7.62 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.25 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.55 (d, J = 9.9 Hz, 1H), 6.46 (d, J = 9.7 Hz, 1H).

#### **<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

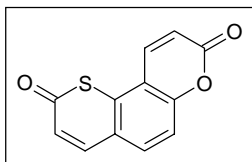
δ = 158.31 (s), 158.28 (s), 149.56 (s), 142.11 (d), 135.52 (d), 129.37 (d), 116.12 (d), 114.70 (d), 113.58 (s), 112.46 (d), 107.47 (s).

#### **MS (70 eV) :**

m/z = 214 (M<sup>+</sup>, 100 %), 186 (45 %), 158 (45 %).

**UV (Acetonitril) :**  $\lambda_{\max} = 274 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 3,91$ )  
 $= 290 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4,20$ )

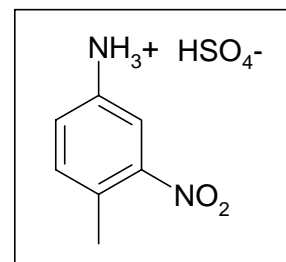
## 2.2. Synthese von 3*H*,9*H*-Thiino[2,3-*f*]benzopyran-3,9-dion (**8**)



### 2.2.1. Syntheseweg 1

#### 2.2.1.1. Darstellung von N-(4-Methyl-3-nitrophenyl)ammoniumhydrogensulfat (**1**)<sup>[22]</sup>

In 430 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden 107,16 g (1 mol) p-Toluidin (**18**) gelöst. Diese Lösung wird dann auf 0 bis  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt (Salz-Eis-Gemisch). Bei dieser Temperatur werden jetzt langsam 65 ml konz.  $\text{HNO}_3$  hinzuge tropft und das Gemisch anschließend noch vier Stunden unter gleichen Reaktionsbedingungen gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf 1 l Eiswasser gegeben. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und im Exsikkator getrocknet.



**Ausbeute :** 230 g (919 mmol) entsprechen 91,9 % der Theorie (Lit.<sup>[22]</sup>: 75,3 %).

#### Charakterisierung :

##### <sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ ) :

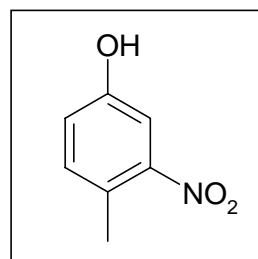
$\delta = 7.85$  (d,  $J = 2.4 \text{ Hz}$ , 1H),  $7.53$  (d,  $J = 8.3 \text{ Hz}$ , 1H),  $7.47$  (dd,  $J = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $J = 2.4 \text{ Hz}$ , 1H),  $2.50$  (s, 3H).

##### <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ ) :

$\delta = 153.63$  (s),  $139.16$  (s),  $138.76$  (d),  $134.69$  (s),  $131.07$  (d),  $121.83$  (d),  $23.91$  (q).

### 2.2.1.2. Darstellung von 4-Methyl-3-nitrophenol (**20**)<sup>[22]</sup>

In einer Lösung von 188 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 288 ml Wasser werden 61,1 g (244 mmol) der Nitroverbindung **19** suspendiert. Zu dieser Suspension wird langsam bei 0 bis  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung von 20,8 g (302 mmol)  $\text{NaNO}_2$  in 208 ml Wasser dazugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch zwei Stunden bei der gleichen Temperatur gerührt. Danach wird die Suspension mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 170 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt und für drei Stunden auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschließend wird das Gemisch auf  $2\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und der ausfallende Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird dann mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird danach zusammen mit dem abfiltrierten Feststoff aus Petrolether umkristallisiert.



**Ausbeute :** 19,11 g (125 mmol) entsprechen 51,2 % der Theorie (Lit.<sup>[22]</sup>: 82 %).

#### Charakterisierung :

##### <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :

$\delta = 7.48$  (d,  $J = 2.9$  Hz, 1H),  $7.20$  (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H),  $7.01$  (dd,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 2.9$  Hz, 1H),  $2.51$  (s, 3H).

##### <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :

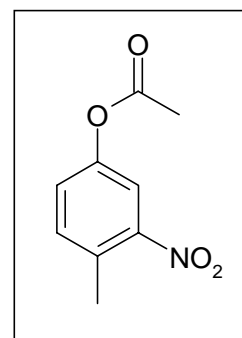
$\delta = 154.55$  (s),  $134.15$  (d),  $126.14$  (s),  $123.81$  (s),  $121.13$  (d),  $111.86$  (d),  $20.10$  (q).

##### MS (70 eV) :

$m/z = 153$  ( $\text{M}^+$ , 38 %),  $136$  (90 %),  $108$  (50 %),  $77$  (100 %).

### 2.2.1.3. Darstellung von Ethansäure-4-methyl-3-nitrophenylester (**21**)<sup>[23]</sup>

In 18 ml Essigsäureanhydrid werden 4,19 g (27,36 mmol) 4-Methyl-3-nitrophenol (**20**) gelöst und mit 12 Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Diese Lösung wird dann 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Die entstehende Suspension



wird dann mehrmals mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum destilliert.

**Ausbeute** : 4,94 g (25,31 mmol) entsprechen 92,5 % der Theorie (Lit.<sup>[23]</sup>: 94,7 %).

**Charakterisierung** :

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**

$\delta = 7.77$  (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H),  $7.36$  (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H),  $7.27$  (dd,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 2.5$  Hz, 1H),  $2.60$  (s, 3H),  $2.33$  (s, 3H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**

$\delta = 168.89$  (s),  $149.12$  (s),  $148.81$  (s),  $133.48$  (d),  $131.18$  (s),  $126.56$  (d),  $118.24$  (d),  $20.96$  (q),  $20.10$  (q).

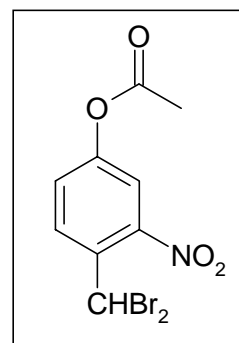
**MS (70 eV) :**

$m/z = 195$  ( $\text{M}^+$ , 25 %),  $153$  (62 %),  $136$  (100 %).

#### 2.2.1.4. Darstellung von Ethansäure-4-dibrommethyl-3-nitrophenylester

(**22**)<sup>[23]</sup>

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu einer Lösung von 4,94 g (25,31 mmol) des Phenylesters **21** in 80 ml Tetrachlorkohlenstoff 22 g (123,59 mmol) N-Bromsuccinimid und 2,9 g Dibenzoylperoxid gegeben. Dieses Gemisch wird dann vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 22 g N-Bromsuccinimid und 2,9 g Dibenzoylperoxid wird die Suspension noch 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wird das heiße Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel vom Filtrat am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert und das feste Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel : PE : EE = 3 : 1,  $R_f = 0.49$ ).



**Ausbeute** : 7,86 g (22,27 mmol) entsprechen 88 % der Theorie (Lit.<sup>[23]</sup>: 82 %).

**Charakterisierung :****<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

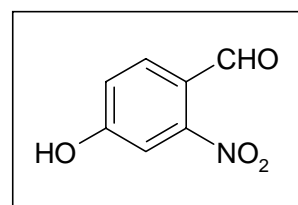
$\delta$  = 8.26 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.73 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.51 (dd, J = 9.0 Hz, J = 2.4 Hz, 1H), 7.47 (s, 1H), 2.35 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 168.28 (s), 151.26 (s), 144.38 (s), 133.75 (d), 133.49 (s), 127.67 (d), 117.69 (d), 33.40 (d), 21.00 (q).

**2.2.1.5. Darstellung von 4-Hydroxy-2-nitrobenzaldehyd (23)<sup>[23]</sup>**

In 220 ml Ethanol und einer Lösung von 13 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 220 ml Wasser werden 4,48 g (12,69 mmol) der Dibromverbindung 22 gelöst. Unter Stickstoffatmosphäre wird das Reaktionsgemisch dann 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach wird der Ethanol am



Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Die übrigbleibende wässrige Phase wird jetzt mit verd. HCl angesäuert. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und im Exsikkator getrocknet.

**Ausbeute :** 1,91 g (11,42 mmol) entsprechen 90 % der Theorie (Lit.<sup>[23]</sup>: 85 %).

**Charakterisierung :****<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :**

$\delta$  = 11.45 (s, 1H), 10.01 (s, 1H), 7.87 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.37 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.22 (dd, J = 8.5 Hz, J = 2.4 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :**

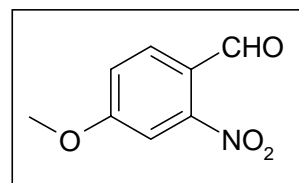
$\delta$  = 188.26 (d), 163.08 (s), 151.62 (s), 132.97 (d), 121.19 (s), 120.12 (d), 111.15 (d).

**MS (70 eV) :**

m/z = 167 (M<sup>+</sup>, 10 %), 137 (100 %), 120 (24 %).

### 2.2.1.6. Darstellung von 4-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd (24)<sup>[57]</sup>

In 110 ml Dichlormethan werden 1,52 g (9,09 mmol) 4-Hydroxy-2-nitrobenzaldehyd (23), 3,4 ml (7,74 g, 54,51 mmol) Iodmethan und als Phasentransferkatalysator 3,1 g Triethylbenzylammoniumchlorid gelöst. Zu dieser Lösung gibt man dann 110 ml eines 1:1-Gemisches von Wasser und gesättigter  $K_2CO_3$ -Lösung. Das gesamte Reaktionsgemisch wird jetzt bei Raumtemperatur für drei Stunden so stark wie möglich gerührt. Anschließend werden die beiden Phasen voneinander getrennt. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter  $NH_4Cl$ -Lösung gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird danach säulenchromatographisch (Laufmittel : Dichlormethan,  $R_f = 0.56$ ) gereinigt.



**Ausbeute :** 1,04 g (5,73 mmol) entsprechen 63,1 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

##### <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ) :

$\delta = 10.30$  (s, 1H), 7.99 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.52 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 7.24 (dd,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 3.97 (s, 3H).

##### <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ ) :

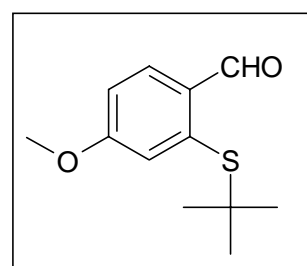
$\delta = 186.96$  (d), 163.75 (s), 151.70 (s), 131.50 (d), 123.52 (s), 119.18 (d), 109.59 (d), 56.38 (q).

##### MS (70 eV) :

$m/z = 181$  ( $M^+$ , 3 %), 151 (100 %), 134 (26 %).

### 2.2.1.7. Darstellung von 2-(1,1-Dimethylethylthio)-4-methoxybenzaldehyd (25)

Unter Stickstoffatmosphäre werden 1,04 g (5,73 mmol) 4-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd (24) in 15 ml DMF gelöst. In dieser Lösung werden dann 2,38 g (17,20 mmol)  $K_2CO_3$  suspendiert. Dazu tropft man jetzt langsam 1,94 ml (1,55 g, 17,20 mmol) 2-Methyl-



propan-2-thiol. Danach wird das Reaktionsgemisch auf 90 °C erhitzt. Nach 24 Stunden gibt man erneut 2,38 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1,94 ml 2-Methylpropan-2-thiol zum Gemisch hinzu und läßt weitere 24 Stunden bei 90 °C rühren. Anschließend wird das abgekühlte Reaktionsgemisch in ca. 100 ml Wasser gegossen. Diese Suspension wird nun mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand kann ohne weitere Reinigung für die nächste Reaktion verwendet werden.

**Ausbeute :** 1,13 g (5,04 mmol) entsprechen 87,8 % der Theorie.

### **Charakterisierung :**

#### **<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

δ = 10.64 (s, 1H), 7.99 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.02 (dd, J = 8.5 Hz, J = 2.4 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 1.32 (s, 9H).

#### **<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

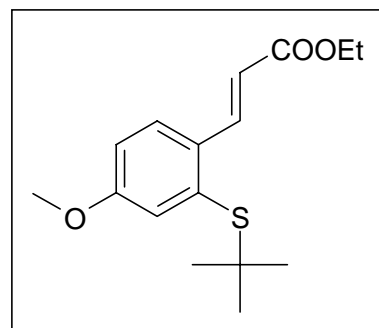
δ = 192.42 (d), 163.30 (s), 138.94 (s), 132.87 (s), 130.19 (d), 124.25 (d), 115.51 (d), 55.68 (q), 47.66 (s), 31.07 (q, 3C).

#### **MS (70 eV) :**

m/z = 224 (M<sup>+</sup>, 6 %), 168 (100 %), 134 (34 %).

### **2.2.1.8. Darstellung von (*E*)-3-[2-(1,1-Dimethylethylthio)-4-methoxyphenyl]-prop-2-ensäureethylester (26)**

In 70 ml Dichlormethan werden 1,13 g (5,04 mmol) 2-(1,1-Dimethylethylthio)-4-methoxybenzaldehyd (25), 1,95 ml (2,18 g, 9,74 mmol) Diethylethoxycarbonylmethylphosphonat sowie 623 mg Tetrabutylammoniumiodid als Phasentransferkatalysator gelöst. Diese Lösung wird dann mit 70 ml einer 40 % igen NaOH versetzt und für drei Stunden so stark wie möglich bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die wässrige Phase abgetrennt und zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden danach mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das



Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird säulen-  
chromatographisch (Laufmittel : PE : EE = 3 : 1,  $R_f$  = 0.59) gereinigt.

**Ausbeute :** 1,31 g (4,45 mmol) entsprechen 88,3 % der Theorie.

**Charakterisierung :**

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**

$\delta$  = 8.51 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1H), 7.67 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 7.16 (d,  $J$  = 2.9 Hz, 1H), 6.95 (dd,  $J$  = 8.8 Hz,  $J$  = 2.9 Hz, 1H), 6.28 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1H), 4.26 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 1.34 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H), 1.29 (s, 9H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**

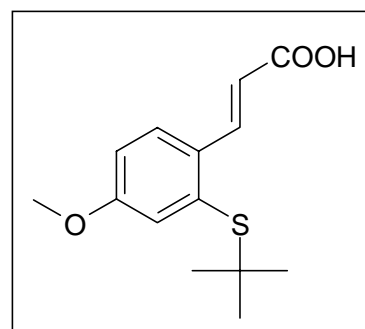
$\delta$  = 167.24 (s), 160.24 (s), 143.84 (d), 135.77 (s), 132.46 (s), 127.80 (d), 124.07 (d), 116.96 (d), 115.86 (d), 60.28 (t), 55.49 (q), 48.01 (s), 31.14 (q, 3C), 14.38 (q).

**MS (70 eV) :**

$m/z$  = 294 ( $\text{M}^+$ , 0,07 %), 237 (44 %), 165 (100 %).

**2.2.1.9. Darstellung von (*E*)-3-[2-(1,1-Dimethylethylthio)-4-methoxyphenyl]-  
prop-2-ensäure (27)**

In 17 ml Ethanol werden 1,79 g (6,08 mmol) des Esters **26** gelöst. Hierzu gibt man eine Lösung von 767 mg (13,67 mmol) KOH in 11 ml Wasser. Dieses Reaktionsgemisch wird für 45 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung zweimal mit Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wird danach mit verd. HCl angesäuert.



Der sich bildende Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

**Ausbeute :** 1,44 g (5,41 mmol) entsprechen 88,9 % der Theorie.

**Charakterisierung :**

**Smp. :** 218 – 220 °C



**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :**

$\delta$  = 12.35 (s, 1H), 8.41 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 8.01 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.23 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.17 (dd, J = 8.6 Hz, J = 2.5 Hz, 1H), 6.48 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 3.91 (s, 3H), 1.33 (s, 9H).

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :**

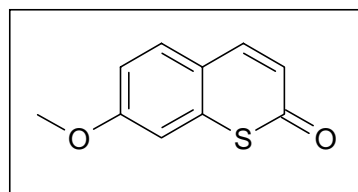
$\delta$  = 168.16 (s), 160.33 (s), 142.81 (d), 134.95 (s), 131.79 (s), 128.75 (d), 124.16 (d), 118.15 (d), 116.46 (d), 55.87 (q), 48.07 (s), 31.09 (q, 3C).

**MS (70 eV) :**

m/z = 266 (M<sup>+</sup>, 6 %), 209 (84 %), 165 (100 %).

**2.2.1.10. Darstellung von 7-Methoxy-1-thiocumarin (28)<sup>[29]</sup>**

In einem 50 ml Rundkolben werden zu 51,4 g Polyphosphorsäure 1,08 g (4,06 mmol) der Carbonsäure **27** gegeben. Beide Verbindungen werden gut miteinander vermischt. Dann wird das Reaktionsgemisch langsam auf 80 °C erhitzt. Dabei wird



die Rührgeschwindigkeit parallel zur sinkenden Viskosität erhöht. Nach sechsständigem Rühren bei 80 °C wird das Gemisch auf ca. 40 °C abgekühlt und in 100 ml Wasser gegossen. Die entstehende Suspension wird sofort mit Chloroform extrahiert, bis die organische Phase nur noch eine schwache Gelbfärbung aufweist. Die vereinigten organischen Phasen werden danach mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird anschließend säulenchromatographisch (Laufmittel : PE : EE = 3 : 2, R<sub>f</sub> = 0.49) gereinigt.

**Ausbeute** : 0,30 g (1,56 mmol) entsprechen 38,5 % der Theorie.

**Charakterisierung :****<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>) :**

$\delta$  = 7.89 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 7.73 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.14 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.05 (dd, J = 8.7 Hz, J = 2.5 Hz, 1H), 6.36 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 3.93 (s, 3H).

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 7.63 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 7.51 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 6.95 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 6.93 (s, 1H),

6.40 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H), 3.88 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :

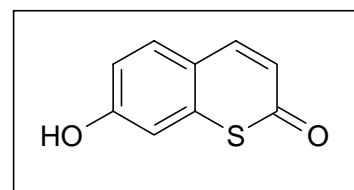
$\delta = 185.24$  (s), 160.95 (s), 143.76 (d), 140.19 (s), 133.00 (d), 121.22 (d), 119.73 (s), 114.73 (d), 109.17 (d), 55.72 (q).

MS (70 eV) :

$m/z = 192$  ( $\text{M}^+$ , 11 %), 164 (21 %), 149 (100 %).

### 2.2.1.11. Darstellung von 7-Hydroxy-1-thiocumarin (**29**)<sup>[29]</sup>

Zu einer Lösung von 0,25 g (1.30 mmol) 7-Methoxy-1-thiocumarin (**28**) in 25 ml Benzen gibt man 0,85 g wasserfreies  $\text{AlCl}_3$ . Das Reaktionsgemisch wird dann anderthalb Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Lösung in 40 ml Eis-



wasser gegossen und mit 10 % iger HCl bis pH 1 angesäuert. Diese Suspension wird danach mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand muß keiner weiteren Reinigung unterzogen werden.

**Ausbeute** : 0,22 g (1,23 mmol) entsprechen 94,9 % der Theorie.

**Charakterisierung** :

$^1\text{H}$ -NMR (Aceton- $\text{d}_6$ ) :

$\delta = 9.31$  (s, 1H), 7.72 (d,  $J = 10.7$  Hz, 1H), 7.54 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 6.86 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 6.83 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 6.18 (d,  $J = 10.7$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (Aceton- $\text{d}_6$ ) :

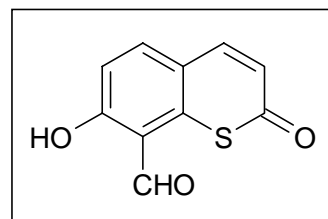
$\delta = 184.86$  (s), 160.75 (s), 145.69 (d), 141.12 (s), 135.13 (d), 121.22 (d), 120.20 (s), 116.59 (d), 112.57 (d).

MS (70 eV) :

$m/z = 178$  ( $\text{M}^+$ , 56 %), 150 (100 %), 121 (31 %).

### 2.2.1.12. Versuch zur Darstellung von 7-Hydroxy-2H-benzo[1]thiopyran-8-carbaldehyd (**30**)

In 2 ml DMF werden 0,22 g (1,23 mmol) 7-Hydroxy-1-thiocumarin (**29**) gelöst. Zu dieser Lösung gibt man dann 5 ml Benzen. Danach tropft man unter Eiskühlung 0,2 ml (2,19 mmol) POCl<sub>3</sub> zum Reaktionsgemisch hinzu. Diese Lösung wird anschließend noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und



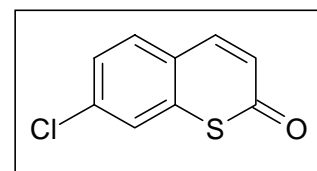
dann für drei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man unter Eiskühlung 10 ml Eis hinzu und läßt einige Minuten rühren. Danach trennt man die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Laufmittel : PE : EE = 1: 1, R<sub>f</sub> = 0.69) gereinigt. Unter diesen Reaktionsbedingungen erhält man nicht den Aldehyd **30** als Produkt, sondern das 7-Chlor-1-thiocumarin (**31**)<sup>[29]</sup> in geringer Ausbeute.

**Ausbeute :** 62 mg (0,32 mmol) 7-Chlor-1-thiocumarin (**31**) entsprechen 25,5 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>) :**

δ = 7.87 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 7.72 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.56 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.37 (dd, J = 8.5 Hz, J = 1.9 Hz, 1H), 6.42 (d, J = 10.7 Hz, 1H).



**<sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>) :**

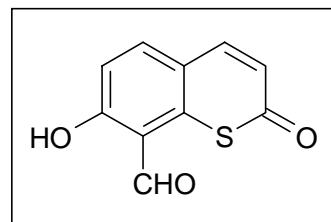
δ = 183.98 (s), 144.51 (d), 139.85 (s), 136.94 (s), 134.21 (d), 127.82 (d), 126.11 (d), 125.81 (s), 124.54 (d).

**MS (70 eV) :**

m/z = 196 (M<sup>+</sup>, 29 %), 168 (100 %), 133 (25 %).

### 2.2.1.13. Darstellung von 7-Hydroxy-2*H*-benzo[1]thiopyran-8-carbaldehyd (30)

In 1 ml Eisessig werden 0,05 g (0,28 mmol) 7-Hydroxy-1-thio-cumarin (29) und 112 mg (0,80 mmol) Hexamethylentetramin gelöst. Diese Lösung wird fünfeinhalb Stunden bei 95 °C gerührt. Dann werden 2 ml verd. HCl (0,8 ml HCl<sub>(c)</sub> + 1,2 ml H<sub>2</sub>O) zum Gemisch hinzugegeben und weitere 30 Minuten unter Rückfluß



gekocht. Nach dem Abkühlen gießt man die Lösung in 20 ml Wasser. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute :** 19 mg (0,09 mmol) entsprechen 32,7 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**Smp. :** 207 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>) :**

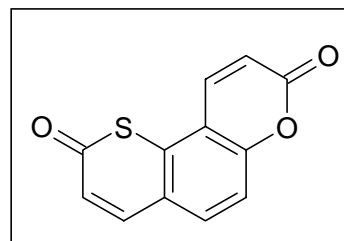
δ = 10.56 (s, 1H), 7.97 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.96 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 6.46 (d, J = 10.7 Hz, 1H).

**MS (70 eV) :**

m/z = 206 (M<sup>+</sup>, 57 %), 178 (88 %), 121 (100 %).

### 2.2.1.14. Darstellung von 3*H*,9*H*-Thiino[2,3-*f*]benzopyran-3,9-dion (8)

In 1 ml Acetanhydrid werden 33 mg (0,16 mmol) 7-Hydroxy-2*H*-benzo[1]thiopyran-8-carbaldehyd (30) und 46 mg (0,55 mmol) wasserfreies Natriumacetat gelöst. Dieses Gemisch wird dann 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Acetanhydrid mit Wasser hydrolysiert. Die wässrige



Lösung wird danach mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am

Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Laufmittel : PE : EE = 1 : 1,  $R_f = 0.49$ ) gereinigt.

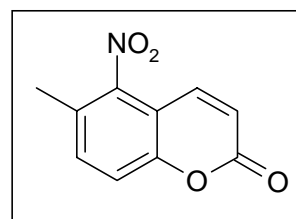
**Ausbeute :** 12 mg (0,05 mmol) entsprechen 32,5 % der Theorie.

**Charakterisierung :** Die spektroskopischen Daten sind unter **2.2.2.7.** aufgeführt.

## 2.2.2. Syntheseweg 2

### 2.2.2.1. Darstellung von 6-Methyl-5-nitrocumarin (**33**)<sup>[32]</sup>

Zu einer eisgekühlten Lösung von 6,5 g (40,58 mmol) 6-Methylcumarin (**32**) in 24 ml konz.  $H_2SO_4$  werden portionsweise 6,4 g (63,30 mmol)  $KNO_3$  gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde bei 0 °C weitergerührt. Anschließend wird das Gemisch in 120 ml einer eisgekühlten 10 % igen  $Na_2CO_3$ -Lösung gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.



**Ausbeute :** 8,13 g (39,62 mmol) entsprechen 97,6 % der Theorie (Lit.<sup>[32]</sup>: 74 %).

**Charakterisierung :**

**Smp. :** 148 – 150 °C (Lit.<sup>[32]</sup>: 147 – 148 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta = 7.67$  (d,  $J = 9.8$  Hz, 1H),  $7.47$  (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H),  $7.41$  (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H),  $6.56$  (d,  $J = 9.8$  Hz, 1H),  $2.43$  (s, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

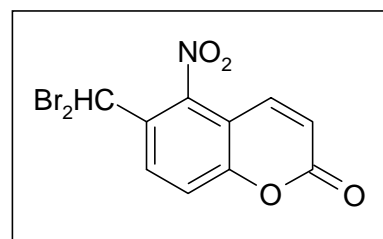
$\delta = 158.78$  (s),  $152.33$  (s),  $147.28$  (s),  $137.01$  (d),  $134.23$  (d),  $126.65$  (s),  $119.47$  (d),  $119.28$  (d),  $111.71$  (s),  $17.52$  (q).

**MS (70 eV) :**

$m/z = 205$  ( $M^+$ , 86 %),  $188$  (100 %),  $160$  (49 %).

### 2.2.2.2. Darstellung von 6-Dibrommethyl-5-nitrocumarin (**34**)

Unter einer Stickstoffatmosphäre werden zu einer Lösung von 4 g (19,50 mmol) 6-Methyl-5-nitrocumarin (**33**) in 184 ml Tetrachlorkohlenstoff 16,9 g (94,95 mmol) N-Bromsuccinimid und 2,24 g Dibenzoylperoxid hinzugegeben. Das Gemisch wird vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach gibt



man nochmals 16,9 g N-Bromsuccinimid und 2,24 g Dibenzoylperoxid hinzu und läßt weitere 16 Stunden unter Rückfluß kochen und wiederholt die Zugabe. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch noch sechs Stunden unter den gleichen Reaktionsbedingungen weiterrühren. Dann wird die Reaktionslösung heiß filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrates wird am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Laufmittel : PE : EE = 3 : 1,  $R_f = 0.48$ ) gereinigt.

**Ausbeute :** 1,48 g (4,08 mmol) entsprechen 20,9 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

##### $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) :

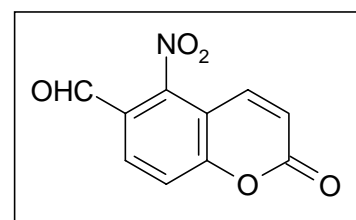
$\delta = 8.29$  (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H),  $7.66$  (d,  $J = 9.9$  Hz, 1H),  $7.62$  (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H),  $6.76$  (s, 1H),  $6.63$  (d,  $J = 9.9$  Hz, 1H).

##### $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) :

$\delta = 157.82$  (s),  $154.48$  (s),  $136.59$  (d),  $133.89$  (d),  $130.19$  (s),  $121.21$  (d),  $120.21$  (d),  $110.86$  (s), 1 quart.C nicht identifiziert (C-5 ?).

### 2.2.2.3. Darstellung von 5-Nitro-2H-benzo[1]pyran-6-carbaldehyd (**35**)

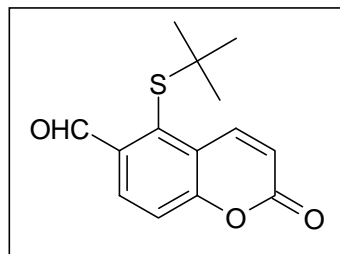
2,29 g (6,31 mmol) der Dibromverbindung **34** werden in 250 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension gibt man 0,4 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Das Reaktionsgemisch wird dann für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf ca.  $2^\circ\text{C}$  wird der ausfallende Feststoff abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung für die nächste Reaktion verwendet werden.



**Ausbeute :** 0,75 g (3,42 mmol) entsprechen 54,2 % der Theorie.

**Charakterisierung :****Smp. :** 178 – 180 °C**<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>) :** $\delta = 10.08$  (s, 1H),  $8.34$  (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H),  $7.89$  (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H),  $7.81$  (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H),  $6.77$  (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H).**<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>) :** $\delta = 187.82$  (d),  $158.33$  (s),  $137.10$  (d),  $134.99$  (d),  $124.34$  (s),  $121.47$  (d),  $120.76$  (d),  $113.03$  (s), 2 quart.C nicht identifiziert (C-5, C-8a ?).**MS (70 eV) :** $m/z = 219$  (M<sup>+</sup>, 22 %),  $189$  (100 %),  $172$  (33 %).**2.2.2.4. Darstellung von 5-(1,1-Dimethylethylthio)-2H-benzo[1]pyran-6-carbaldehyd (36)**

Unter Stickstoffatmosphäre werden in 15 ml DMF 0,71 g (3,24 mmol) des Aldehyds **35** gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 1,50 g (10,85 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1,25 ml (1,00 g, 11,09 mmol) 2-Methylpropan-2-thiol. Das Reaktionsgemisch wird danach für 24 Stunden auf 90 °C erhitzt. Dann gibt man nochmals 1,50 g



K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1,25 ml 2-Methylpropan-2-thiol zur Suspension hinzu und läßt weitere 24 Stunden unter den gleichen Reaktionsbedingungen rühren. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in ca. 100 ml Wasser gegossen und mit verd. HCl bis pH 2 angesäuert. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Laufmittel : PE : EE = 3 : 1, R<sub>f</sub> = 0.48) gereinigt.

**Ausbeute :** 0,42 g (1,60 mmol) entsprechen 49,4 % der Theorie.**Charakterisierung :****Smp. :** 113 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 10.80 (s, 1H), 8.71 (d, J = 9.9 Hz, 1H), 8.20 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 6.55 (d, J = 9.9 Hz, 1H), 1.28 (s, 9H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

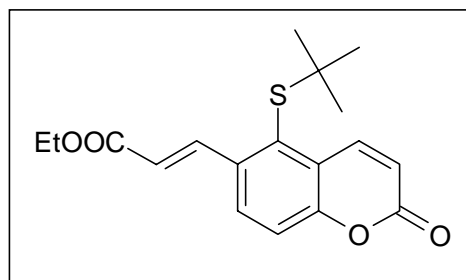
$\delta$  = 191.97 (d), 159.45 (s), 157.86 (s), 142.13 (d), 137.36 (s), 137.00 (s), 131.13 (d), 124.02 (s), 118.76 (d), 117.24 (d), 50.67 (s), 31.11 (q, 3C).

**MS (70 eV) :**

m/z = 262 (M<sup>+</sup>, 4 %), 206 (59 %), 178 (34 %), 57 (100 %).

### 2.2.2.5. Darstellung von (*E*)-3-[5-(1,1-Dimethylethylthio)benzopyr-6-yl]-prop-2-ensäureethylester (**37**)

In 20 ml Benzen werden unter Stickstoffatmosphäre 0,42 g (1,60 mmol) des Sulfans **36** und 1,06 g (3,04 mmol) Ethoxycarbonylmethyltriphenylphosphoran gelöst. Die Lösung wird dann 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am



Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Laufmittel : PE : EE = 3 : 1, R<sub>f</sub> = 0.42) gereinigt.

**Ausbeute :** 0,47 g (1,41 mmol) entsprechen 88,3 % der Theorie.

**Charakterisierung :**

**Smp. :** 112 – 115 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 8.69 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 8.64 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 7.90 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.40 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 6.49 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 6.40 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 4.30 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 1.36 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.26 (s, 9H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 166.60 (s), 159.86 (s), 155.38 (s), 143.62 (d), 143.48 (d), 137.68 (s), 134.10 (s), 129.49



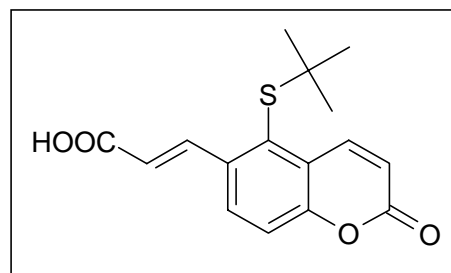
(d), 124.27 (s), 119.97 (d), 118.52 (d), 116.84 (d), 60.68 (t), 51.20 (s), 31.35 (q, 3C), 14.33 (q).

**MS (70 eV) :**

$m/z = 332 (M^+, 1 \%), 276 (21 \%), 203 (89 \%), 57 (100 \%)$ .

### 2.2.2.6. Darstellung von (*E*)-3-[5-(1,1-Dimethylethylthio)benzopyr-6-yl]-prop-2-ensäure (**38**)

In 5 ml Ethanol werden 0,47 g (1,41 mmol) des Esters **37** gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 0,45 g KOH in 5 ml Wasser. Danach wird das Reaktionsgemisch 40 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung zweimal mit Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wird mit verd. HCl neutralisiert. Der dabei ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.



Die wässrige Phase wird mit verd. HCl neutralisiert. Der dabei ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

**Ausbeute :** 0,33 g (1,08 mmol) entsprechen 76,7 % der Theorie.

**Charakterisierung :**

**Smp. :** 273 – 275 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :**

$\delta = 12.54 (s, 1H), 8.67 (d, J = 9.9 \text{ Hz}, 1H), 8.48 (d, J = 16.8 \text{ Hz}, 1H), 8.24 (d, J = 8.9 \text{ Hz}, 1H), 7.56 (d, J = 8.9 \text{ Hz}, 1H), 6.61 (d, J = 9.9 \text{ Hz}, 1H), 6.60 (d, J = 16.8 \text{ Hz}, 1H), 1.22 (s, 9H)$ .

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :**

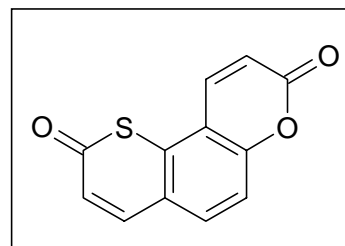
$\delta = 167.85 (s), 159.49 (s), 155.32 (s), 143.90 (d), 142.69 (d), 137.17 (s), 133.02 (s), 130.52 (d), 124.16 (s), 121.25 (d), 118.94 (d), 117.30 (d), 51.24 (s), 31.13 (q, 3C)$ .

**MS (70 eV) :**

$m/z = 304 (M^+, 0,1 \%), 248 (14 \%), 203 (42 \%), 57 (100 \%)$ .

### 2.2.2.7. Darstellung von 3*H*,9*H*-Thiino[2,3-*f*]benzopyran-3,9-dion (8)

Zu 0,32 g (1,05 mmol) der Carbonsäure **38** gibt man 7,5 g Polyphosphorsäure. Beide Komponenten werden gut miteinander vermischt. Das Reaktionsgemisch wird dann sechs Stunden bei 80 °C gerührt, wobei die Rührgeschwindigkeit parallel zur sinkenden Viskosität erhöht wird. Danach wird das Gemisch auf



ca. 40 °C abgekühlt und in 100 ml Wasser gegossen. Die entstehende Suspension wird solange mit Chloroform extrahiert, bis die organische Phase nur noch eine schwache Gelbfärbung aufweist. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Laufmittel : Diethylether, R<sub>f</sub> = 0.54) gereinigt.

**Ausbeute :** 46 mg (0,20 mmol) entsprechen 19,0 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**Smp. :** 214 °C

#### **<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

δ = 8.01 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 7.76 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 7.74 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.36 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 6.55 – 6.60 (m, 2H).

#### **<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>) :**

δ = 8.21 (d, J = 9.9 Hz, 1H), 8.10 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 8.05 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.44 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 6.62 (d, J = 9.9 Hz, 1H), 6.59 (d, J = 10.7 Hz, 1H).

#### **<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :**

δ = 8.21 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 8.17 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 8.01 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.54 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 6.68 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 6.65 (d, J = 9.7 Hz, 1H).

#### **<sup>13</sup>C-NMR (125,77 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) :**

δ = 182.12 (s), 158.72 (s), 154.88 (s), 145.21 (d), 138.01 (d), 135.79 (s), 135.30 (d), 122.30 (s), 122.22 (d), 117.15 (d), 115.68 (d), 114.33 (s).

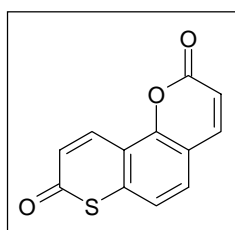
**MS (70 eV) :**

$m/z = 230$  ( $M^+$ , 79 %), 202 (98 %), 174 (100 %).

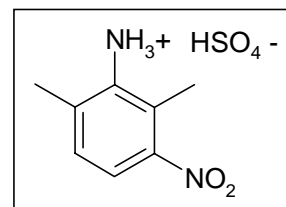
**UV (Acetonitril) :**  $\lambda_{\max} = 209$  nm ( $\log \epsilon = 3,36$ )

= 249 nm ( $\log \epsilon = 3,08$ )

= 295 nm ( $\log \epsilon = 3,23$ )

**2.3. Versuch zur Darstellung von 2*H*,8*H*-Thiino[2,3-*h*]benzopyran-2,8-dion****(9)****2.3.1. Syntheseweg 1****2.3.1.1. Darstellung von N-(2,6-Dimethyl-3-nitrophenyl)ammoniumhydrogensulfat (40)<sup>[33]</sup>**

Unter Eiskühlung werden 124 ml (121,18 g, 1 mol) 2,6-Dimethylanilin (**39**) in 500 ml konz.  $H_2SO_4$  gelöst. Diese Lösung wird dann auf 0 bis  $-5$  °C abgekühlt. Im Verlauf von 90 Minuten tropft man nun 50 ml konz.  $HNO_3$  so zum Reaktionsgemisch, daß die Temperatur nicht



über 0 °C steigt. Nach beendeter Zugabe läßt man noch zwei weitere Stunden unter den gleichen Reaktionsbedingungen rühren. Anschließend wird die Reaktionslösung in 1 l Eiswasser gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

**Ausbeute :** 194,96 g (738 mmol) entsprechen 73,8 % der Theorie (Lit.<sup>[33]</sup>: 66 %).

**Charakterisierung :****<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) :**

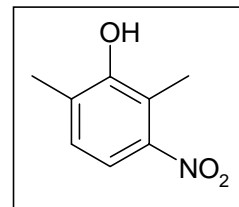
$\delta = 7.20$  (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 7.12 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 2.26 (s, 3H), 2.24 (s, 3H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) :**

$\delta = 149.34$  (s),  $141.47$  (s),  $131.66$  (s),  $129.11$  (s),  $127.99$  (d),  $114.34$  (d),  $18.17$  (q),  $13.05$  (q).

**2.3.1.2. Darstellung von 2,6-Dimethyl-3-nitrophenol (**41**)<sup>[35]</sup>**

In einer Lösung von 188 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 288 ml Wasser werden 63,36 g (240 mmol) des Ammoniumsalzes **40** suspendiert. Innerhalb von drei Stunden tropft man dann unter Eiskühlung (0 bis  $-5$  °C) eine Lösung von 20,80 g (300 mmol)  $\text{NaNO}_2$  in 208 ml Wasser so zu dem Gemisch hinzu, daß die Temperatur nicht über 0 °C steigt. Nach beendeter Zugabe läßt man noch eine Stunde unter den gleichen Reaktionsbedingungen weiterrühren. Anschließend gibt man zum Reaktionsgemisch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 ml  $\text{H}_2\text{SO}_{4(c)}$  + 171 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) und erhitzt für drei Stunden auf 100 °C. Danach wird die Reaktionslösung auf ca. 2 °C abgekühlt und der ausfallende Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird gemeinsam mit dem abfiltrierten Feststoff aus Petrolether umkristallisiert.



**Ausbeute :** 18,77 g (112 mmol) entsprechen 46,7 % der Theorie.

**Charakterisierung :**

**Smp. :** 95 - 96 °C (Lit.<sup>[35]</sup>: 99 – 100 °C)

 **$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :**

$\delta = 7.41$  (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H),  $7.08$  (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H),  $2.43$  (s, 3H),  $2.32$  (s, 3H).

 **$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :**

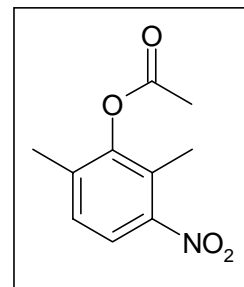
$\delta = 152.82$  (s),  $149.15$  (s),  $128.55$  (s),  $127.89$  (d),  $118.89$  (s),  $116.45$  (d),  $16.46$  (q),  $11.87$  (q).

**MS (70 eV) :**

$m/z = 167$  ( $\text{M}^+$ , 68 %),  $150$  (100 %),  $122$  (22 %).

### 2.3.1.3. Darstellung von Ethansäure-2,6-dimethyl-3-nitrophenylester (**42**)

In 18 ml Essigsäureanhydrid werden 4,10 g (24,54 mmol) des Phenols **41** gelöst und mit 14 Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Diese Lösung wird dann 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch in ca. 100 ml Wasser gegossen und die entstehende Suspension mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Laufmittel : PE : EE = 3 : 2,  $R_f = 0.61$ ) gereinigt.



**Ausbeute :** 4,59 g (21,95 mol) entsprechen 89,5 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

##### $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) :

$\delta = 7.76$  (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H),  $7.20$  (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H),  $2.39$  (s, 3H),  $2.35$  (s, 3H),  $2.23$  (s, 3H).

##### $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) :

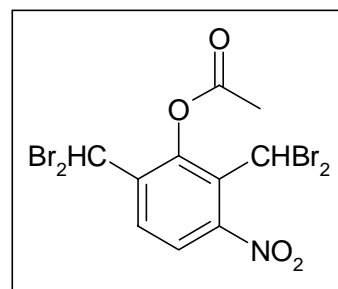
$\delta = 168.22$  (s),  $148.81$  (s),  $148.60$  (s),  $136.65$  (s),  $128.28$  (d),  $126.70$  (s),  $122.13$  (d),  $20.34$  (q),  $16.96$  (q),  $12.87$  (q).

##### **MS (70 eV) :**

$m/z = 209$  ( $\text{M}^+$ , 16 %),  $167$  (83 %),  $150$  (100 %).

### 2.3.1.4. Versuch zur Darstellung von Ethansäure-2,6-bis-(dibrommethyl)-3-nitrophenylester (**43**)

Unter Stickstoffatmosphäre gibt man zu einer Lösung von 4,01 g (19,18 mmol) des Esters **42** in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff 34,8 g (195,51 mmol) N-Bromsuccinimid und 3 g Dibenzoylperoxid. Das Gemisch wird dann acht Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach gibt man weitere 34,8 g N-Bromsuccinimid und 3 g Dibenzoylperoxid hinzu und läßt noch 16 Stunden unter Rückfluß kochen. Anschließend wiederholt man die Zugabe und läßt nochmals sechs Stunden unter den gleichen Bedingungen



weiterühren. Dann wird das heiße Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel vom Filtrat am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert und der feste Rückstand aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Unter diesen Reaktionsbedingungen erhält man nicht die Tetrabromverbindung **43** als Produkt, sondern den Ethansäure-2-brommethyl-6-dibrommethyl-3-nitrophenylester (**44**).

**Ausbeute** : 7,14 g (16,02 mmol) *Ethansäure-2-brommethyl-6-dibrommethyl-3-nitrophenylester* (**44**) entsprechen 83,5 % der Theorie.

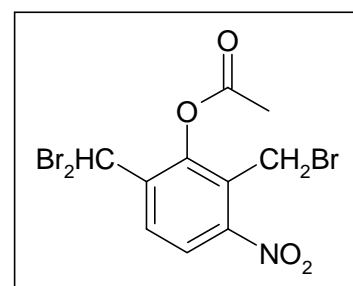
### Charakterisierung :

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :

$\delta$  = 8.10 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.99 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 6.61 (s, 1H), 4.62 (s, 2H), 2.54 (s, 3H).

#### MS (70 eV) :

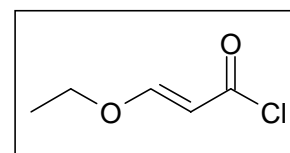
m/z = 447 (M<sup>+</sup>, 0,28 %), 445 (M<sup>+</sup>, 0,09 %), 443 (M<sup>+</sup>, 0,04 %), 244 (5 %), 43 (100 %).



## 2.3.2. Syntheseweg 2

### 2.3.2.1. Darstellung von (*E*)-3-Ethoxyprop-2-ensäurechlorid (**46**)<sup>[37]</sup>

Bei 0 °C werden langsam und unter Rühren 9,6 ml (7,21 g, 0,1 mol) Ethylvinylether (**45**) zu 12,9 ml (19,04 g, 0,15 mol) Oxalylchlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann noch zwei Stunden bei 0 °C und danach 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschlie-



ßend wird der Überschuß an Oxalylchlorid abdestilliert und der Rückstand für 30 Minuten auf 120 °C erhitzt. Abschließend wird das Rohprodukt im Vakuum über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert.

**Ausbeute** : 7,39 g (54,92 mmol) entsprechen 54,9 % der Theorie (Lit.<sup>[37]</sup>: 76 %).

### Charakterisierung :

**Sdp.** : 60 – 62 °C / 5 mbar (Lit.<sup>[37]</sup>: 60 – 61 °C / 5 mbar)

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**

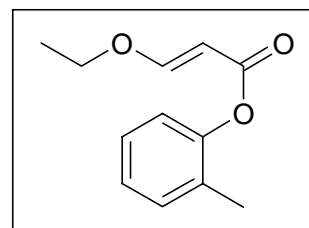
$\delta = 7.78$  (d,  $J = 12.1$  Hz, 1H),  $5.51$  (d,  $J = 12.1$  Hz, 1H),  $4.05$  (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H),  $1.40$  (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125,77 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta = 173.32$  (s),  $168.13$  (d),  $102.96$  (d),  $68.80$  (t),  $14.42$  (q).

**2.3.2.2. Darstellung von (*E*)-3-Ethoxyprop-2-ensäure-2-methylphenylester (**47**)<sup>[38]</sup>**

Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 4,40 g (32,7 mmol) (*E*)-3-Ethoxyprop-2-ensäurechlorid (**46**) und 3,54 g (3,4 ml, 32,7 mmol) *o*-Kresol in 40 ml 1,2-Dichlorethan gelöst. Diese Lösung wird dann 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand



über eine Kieselgelsäule (15 cm x 1,5 cm) filtriert (Laufmittel : PE : EE = 2 : 1). Das Filtrat wird anschließend eingengt und der Rückstand zur weiteren Reinigung eventuell destilliert oder umkristallisiert.

**Ausbeute :** 6,41 g (31,07 mmol) entsprechen 95 % der Theorie (Lit.<sup>[38]</sup>: 87 %).

**Charakterisierung :****<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta = 7.78$  (d,  $J = 12.7$  Hz, 1H),  $7.16 - 7.25$  (m, 2H),  $7.13$  (dt,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 1.1$  Hz, 1H),  $7.02$  (dd,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 1.1$  Hz, 1H),  $5.41$  (d,  $J = 12.7$  Hz, 1H),  $4.00$  (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H),  $2.19$  (s, 3H),  $1.39$  (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

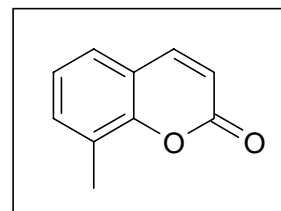
$\delta = 166.10$  (s),  $163.91$  (d),  $149.39$  (s),  $131.01$  (d),  $130.48$  (s),  $126.82$  (d),  $125.77$  (d),  $122.16$  (d),  $95.55$  (d),  $67.13$  (t),  $16.19$  (q),  $14.45$  (q).

**MS (70 eV) :**

$m/z = 206$  (M<sup>+</sup>, 0,9 %),  $108$  (6 %),  $99$  (100 %).

### 2.3.2.3. Darstellung von 8-Methylcumarin (**48**)<sup>[38]</sup>

Unter kräftigem Rühren gibt man 6,65 g (32,25 mmol) des eisgekühlten (*E*)-Prop-2-ensäure-2-methylphenylester (**47**) portionsweise zu 60 ml eisgekühlter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mit 10 % SO<sub>3</sub>-Gehalt) und rührt dann noch 15 Minuten bei 0 °C. Die Lösung wird anschließend auf 60 ml



Eis gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dann über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel : PE : EE = 1 : 1, R<sub>f</sub> = 0.65).

**Ausbeute :** 914 mg (5,70 mmol) entsprechen 17,7 % der Theorie (Lit.<sup>[38]</sup>: 93 %).

#### Charakterisierung :

**Smp. :** 107 - 110 °C (Lit.<sup>[38]</sup>: 107 -109 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

δ = 7.70 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 7.39 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.32 (dd, J = 7.5 Hz, J = 1.0 Hz, 1H), 7.18 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 6.42 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 2.46 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

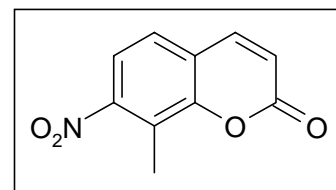
δ = 161.06 (s), 152.40 (s), 143.83 (d), 133.18 (d), 126.36 (s), 125.59 (d), 124.01 (d), 118.58 (s), 116.32 (d), 15.41 (q).

**MS (70 eV) :**

m/z = 160 (M<sup>+</sup>, 100 %), 132 (61 %), 104 (20 %).

### 2.3.2.4. Versuch zur Darstellung von 8-Methyl-7-nitrocumarin (**49**)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1,60 g (10 mmol) 8-Methylcumarin (**48**) in 45 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt man portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten 1,30 g (12 mmol) KNO<sub>3</sub>. Dieses Gemisch wird dann eine Stunde bei 0 °C gerührt. Anschließend



wird das Reaktionsgemisch in 150 ml einer eisgekühlten 10 % igen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gegossen. Der hierbei ausfallende Feststoff wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Bei



dieser Reaktion entsteht nicht die gewünschte Verbindung **49**, sondern das 8-Methyl-6-nitrocumarin (**50**)<sup>[58]</sup>.

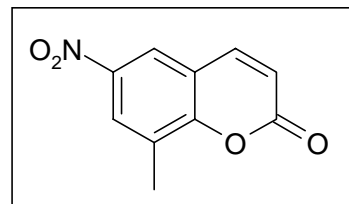
**Ausbeute :** 1,29 g (6,30 mmol) 8-Methyl-6-nitrocumarin (**50**) entsprechen 63 % der Theorie.

**Charakterisierung :**

**Smp. :** 194 °C (Lit.<sup>[58]</sup>: 197 – 198 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 8.27 – 8.29 (m, 2H), 7.80 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 6.58 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 2.56 (s, 3H).



**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) :**

$\delta$  = 7.61 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 7.44 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 6.27 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 5.78 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 1.82 (s, 3H).

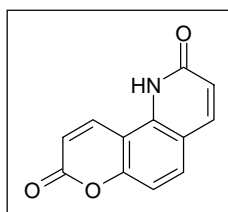
**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 159.12 (s), 156.00 (s), 143.55 (s), 142.70 (d), 128.50 (s), 127.37 (d), 121.36 (d), 118.45 (d), 118.41 (s), 15.73 (q).

**MS (70 eV) :**

m/z = 205 (M<sup>+</sup>, 100 %), 177 (25 %), 131 (74 %).

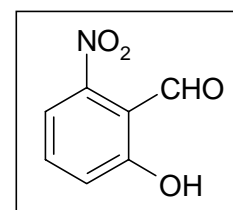
## 2.4. Synthese von 1,2-Dihydro-8H-pyrano[2,3-*h*]chinolin-2,8-dion (**10**)



### 2.4.1. Darstellung von 2-Hydroxy-6-nitrobenzaldehyd

(**52**)<sup>[41]</sup>

Unter Rühren gibt man portionsweise zu einer auf 100 °C erhitzten Lösung von 7 g (50,3 mmol) 3-Nitrophenol (**51**) in 40 ml 75 % iger Polyphosphorsäure 7,1 g (50,7 mmol) Hexamethylentetramin und läßt nach



beendeter Zugabe noch weitere 45 Minuten bei der gleichen Temperatur rühren. Nach dem Abkühlen gießt man das Reaktionsgemisch in Eiswasser und extrahiert mehrmals mit Essigsäureethylester. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in wenig Chloroform aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel : PE : EE = 4 : 1). Als erste Fraktion ( $R_f = 0.54$ ) erhält man 2-Hydroxy-6-nitrobenzaldehyd (**52**).

**Ausbeute** : 0,8 g (4,79 mmol) 2-Hydroxy-6-nitrobenzaldehyd (**52**) entsprechen 9,5 % der Theorie (Lit.<sup>[41]</sup>: 34 %).

**Charakterisierung** :

**Smp.** : 52 - 53 °C (Lit.<sup>[41]</sup>: 52 – 53 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :

$\delta = 12.12$  (s, 1H, OH), 10.34 (s, 1H), 7.63 (t,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.56 (dd,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1H), 7.31 (dd,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :

$\delta = 193.86$  (d), 163.31 (s), 154.13 (s), 135.91 (d), 124.22 (d), 118.47 (s), 116.06 (d).

**MS (70 eV)** :

$m/z = 167$  ( $M^+$ , 17 %), 149 (48 %), 137 (100 %).

Als zweite Fraktion ( $R_f = 0.29$ ) erhält man 2-Hydroxy-4-nitrobenzaldehyd (**53**).

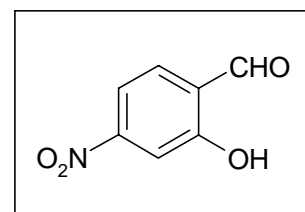
**Ausbeute** : 0,14 g (0,84 mmol) 2-Hydroxy-4-nitrobenzaldehyd (**53**) entsprechen 1,7 % der Theorie (Lit.<sup>[41]</sup>: 12 %).

**Charakterisierung** :

**Smp.** : 137 - 140 °C (Lit.<sup>[41]</sup>: 137 – 138 °C)

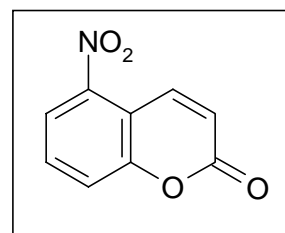
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :

$\delta = 11.15$  (s, 1H, OH), 10.06 (s, 1H), 7.83 – 7.87 (m, 2H), 7.79 (dd,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 1H).



**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :** $\delta = 195.94$  (d),  $161.94$  (s),  $152.54$  (s),  $134.72$  (d),  $123.70$  (s),  $114.33$  (d),  $113.50$  (d).**MS (70 eV) :** $m/z = 167$  ( $\text{M}^+$ , 100 %),  $149$  (7 %),  $121$  (14 %).**2.4.2. Darstellung von 5-Nitrocumarin (54)<sup>[41]</sup>**

Zu 50 ml N,N-Diethylanilin gibt man unter Rühren 0,8 g (4,79 mmol) 2-Hydroxy-6-nitrobenzaldehyd (52) und 2 g (5,74 mmol) Ethoxycarbonylmethyltriphenylphosphoran. Dieses Gemisch wird dann 45 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in 200 ml 5 % ige HCl gegossen. Diese wässrige Phase wird dann



mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel anschließend am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel : PE : EE = 4 : 1,  $R_f = 0.28$ ).

**Ausbeute :** 0,77 g (4,03 mmol) entsprechen 84,1 % der Theorie (Lit.<sup>[41]</sup>: 88 %).

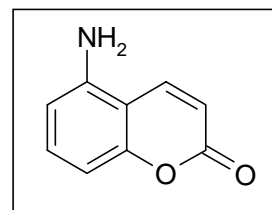
**Charakterisierung :**

**Smp. :** 156 - 157 °C (Lit.<sup>[41]</sup>: 160 °C)

 **$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :** $\delta = 8.52$  (d,  $J = 10.2$  Hz, 1H),  $8.03$  (dd,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H),  $7.68$  (t,  $J = 8.1$  Hz, 1H),  $7.64$  (dd,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H),  $6.66$  (d,  $J = 10.2$  Hz, 1H). **$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :** $\delta = 158.30$  (s),  $154.74$  (s),  $138.02$  (d),  $131.01$  (d),  $122.68$  (d),  $121.21$  (d),  $120.03$  (d),  $113.17$  (s), 1 quart.C nicht identifiziert (C-5 ?).**MS (70 eV) :** $m/z = 191$  ( $\text{M}^+$ , 98 %),  $163$  (21 %),  $133$  (35 %),  $63$  (100 %).

### 2.4.3. Darstellung von 5-Aminocumarin (**55**)

Zu einer Lösung von 32 ml Triethylamin und 4,1 ml Ameisensäure gibt man 0,22 g Palladium auf Aktivkohle und 0,77 g (4,03 mmol) 5-Nitrocumarin (**54**). Das Reaktionsgemisch wird dann zwei Stunden auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch auf 100 ml



Eis gegeben. Die wässrige Phase wird dann mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute :** 0,39 g (2,42 mmol) entsprechen 60,1 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**Smp. :** 148 - 149 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 7.76 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 7.28 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 6.73 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 6.55 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 6.32 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 4.14 (bs, 2H, NH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

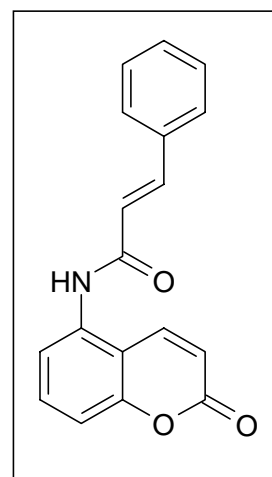
$\delta$  = 160.99 (s), 155.39 (s), 143.93 (s), 137.56 (d), 132.70 (d), 113.84 (d), 110.62 (d), 107.12 (d), 106.73 (s).

**MS (70 eV) :**

m/z = 161 (M<sup>+</sup>, 100 %), 149 (44 %), 133 (73 %).

### 2.4.4. Darstellung von 5-(Cinnamoylamido)cumarin (**56**)

In 4,8 ml Wasser und 2,4 ml Aceton werden 0,5 g (3,62 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 0,39 g (2,42 mmol) 5-Aminocumarin (**55**) gelöst. Diese Lösung wird im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Dann gibt man portionsweise 0,5 g (3,00 mmol) Zimtsäurechlorid zum Reaktionsgemisch und läßt noch 30 Minuten bei 0 °C rühren. Anschließend wird das Gemisch in 12 ml Eiswasser gegossen. Der ausfallende Niederschlag



wird abfiltriert und der Feststoff aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute :** 0,53 g (1,82 mmol) entsprechen 75,2 % der Theorie.

**Charakterisierung :**

**Smp. :** 233 - 234 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :**

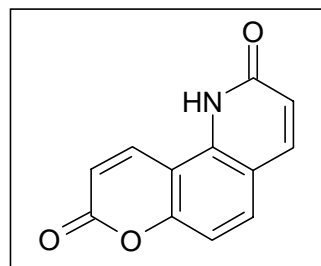
$\delta$  = 10.28 (s, 1H, NH), 8.19 (d, J = 9.9 Hz, 1H), 7.58 – 7.72 (m, 5H), 7.40 – 7.51 (m, 3H), 7.23 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 6.54 (d, J = 9.9 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :**

$\delta$  = 164.23 (s), 159.50 (s), 154.06 (s), 140.95 (d), 140.07 (d), 135.42 (s), 134.51 (s), 131.81 (d), 129.89 (d), 128.97 (d, 2C), 127.74 (d, 2C), 121.45 (d), 119.46 (d), 114.96 (d), 112.82 (d), 112.48 (s)

**2.4.5. Darstellung von 1,2-Dihydro-8*H*-pyrano[2,3-*h*]chinolin-2,8-dion (10)**

Zu einer Suspension von 66 mg (0,23 mmol) des Säureamids 56 in 4 ml 1,2-Dichlorbenzen gibt man unter Eiskühlung und Rühren portionsweise 362 mg (2,72 mmol) wasserfreies AlCl<sub>3</sub>. Das Reaktionsgemisch wird dann drei Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch auf 20 ml Eis gegossen. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit heißem Aceton gewaschen. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung weiterverwendet werden.



**Ausbeute :** 19 mg (0,09 mmol) entsprechen 39,2 % der Theorie.

**Charakterisierung :**

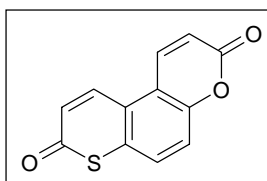
**Smp. :** > 370 °C (Zersetzung)

**<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>) :**

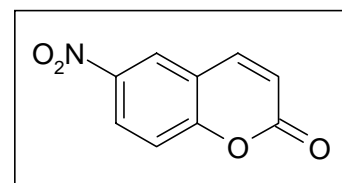
$\delta$  = 9.40 (d, J = 9.9 Hz, 1H), 7.84 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 7.71 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.11 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 6.82 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 6.72 (d, J = 9.9 Hz, 1H).

**MS (70 eV) :**

$m/z = 213$  ( $M^+$ , 100 %), 185 (59 %), 157 (31 %).

**2.5. Versuch zur Darstellung von 3*H*,8*H*-Thiino[3,2-*f*]benzopyran-3,8-dion****(11)****2.5.1. Darstellung von 6-Nitrocumarin (57)<sup>[32]</sup>**

Zu einer eisgekühlten Lösung von 2,92 g (19,98 mmol) Cumarin (1) in 12 ml konz.  $H_2SO_4$  gibt man über einen Zeitraum von 20 Minuten portionsweise 3,14 g (31,06 mmol)  $KNO_3$ . Nach beendeter Zugabe läßt man noch eine Stunde bei 0 °C weiterrühren.



Das Reaktionsgemisch wird anschließend in 60 ml einer eisgekühlten 10 % igen  $Na_2CO_3$ -Lösung gegossen. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Gegebenenfalls wird der Feststoff aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute :** 3,68 g (19,25 mmol) entsprechen 96,4 % der Theorie (Lit.<sup>[32]</sup>: 72 %).

**Charakterisierung :**

**Smp. :** 194 - 196 °C (Lit.<sup>[32]</sup>: 195 – 197 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta = 8.45$  (d,  $J = 2.7$  Hz, 1H),  $8.41$  (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 2.7$  Hz, 1H),  $7.82$  (d,  $J = 9.7$  Hz, 1H),  $7.48$  (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H),  $6.60$  (d,  $J = 9.7$  Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

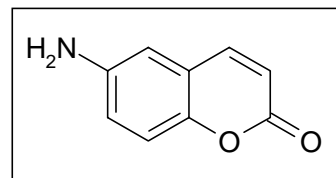
$\delta = 158.81$  (s),  $157.59$  (s),  $144.10$  (s),  $142.19$  (d),  $126.64$  (d),  $123.76$  (d),  $118.88$  (d),  $118.83$  (s),  $118.11$  (d).

**MS (70 eV) :**

$m/z = 191$  ( $M^+$ , 100 %), 163 (33 %), 133 (24 %).

### 2.5.2. Darstellung von 6-Aminocumarin (**58**)<sup>[32]</sup>

Zu einer Lösung von 166 ml Triethylamin und 21 ml Ameisensäure gibt man 1,14 g Palladium auf Aktivkohle und 3,96 g (20,72 mmol) 6-Nitrocumarin (**57**). Das Reaktionsgemisch wird dann zwei Stunden auf 100 °C erhitzt. Anschließend wird das



Gemisch auf 300 ml Eis gegossen. Die wässrige Phase wird danach mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute :** 2,28 g (14,15 mmol) entsprechen 68,3 % der Theorie (Lit.<sup>[32]</sup>: 75 %).

#### Charakterisierung :

**Smp. :** 167 - 169 °C (Lit.<sup>[32]</sup>: 168 - 171 °C)

#### <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :

$\delta$  = 7.58 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 7.15 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 6.88 (dd, J = 8.8 Hz, J = 2.5 Hz, 1H), 6.72 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 6.38 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 3.55 (bs, 2H, NH<sub>2</sub>).

#### <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :

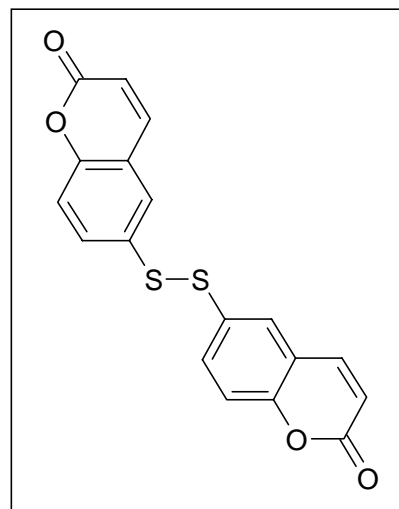
$\delta$  = 161.32 (s), 147.35 (s), 143.20 (d), 143.01 (s), 119.70 (d), 119.37 (s), 117.58 (d), 116.93 (d), 111.66 (d).

#### MS (70 eV) :

$m/z$  = 161 (M<sup>+</sup>, 100 %), 133 (69 %), 104 (42 %).

### 2.5.3. Darstellung von Di(benzopyr-6-yl)disulfan (**59**)<sup>[47]</sup>

In einem 100 ml Becherglas, das in einem Eisbad gekühlt wird, gibt man 4 ml konz. HCl und 6 g Eis. Zu dieser Lösung fügt man dann unter Rühren 2 g (12,41 mmol) 7-Aminocumarin (**58**) langsam hinzu. Das Reaktionsgemisch wird auf 0 °C abgekühlt. Zu diesem Gemisch wird nun eine kalte Lö-



sung von 2,5 g NaNO<sub>2</sub> in 5 ml Wasser so hinzuge tropft, daß die Temperatur 4 °C nicht übersteigt. In einem 250 ml Rundkolben gibt man eine Lösung von 5 g Kaliummethylxanthat in 10 ml Wasser. Diese Lösung wird dann auf 40 – 45 °C erwärmt und in diesem Bereich bei der langsamen Zugabe (ca. zwei Stunden) der kalten Diazoniumsalzlösung gehalten. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der zurückbleibende Feststoff wird in 20 ml Ethanol gelöst. Diese Lösung wird dann unter Rückfluß erhitzt. Dazu gibt man nun langsam 1,5 g KOH, so daß die Lösung am Sieden bleibt. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf einen pH-Wert von 1 bis 2 eingestellt. Dieses Gemisch wird nun nochmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel : PE : EE = 1 : 1, R<sub>f</sub> = 0.49).

**Ausbeute :** 1,34 g (3,78 mmol) entsprechen 60,9 % der Theorie (Lit.<sup>[47]</sup>: 65 %).

#### **Charakterisierung :**

##### **<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

δ = 7.61 – 7.66 (m, 4H), 7.59 (d, J = 2.5 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.46 (d, J = 9.7 Hz, 2H).

##### **<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

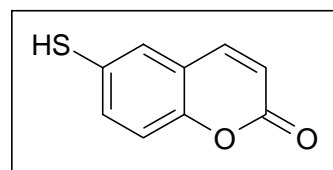
δ = 158.98 (s, 2C), 152.72 (s, 2C), 141.48 (d, 2C), 131.56 (s, 2C), 131.25 (d, 2C), 126.89 (d, 2C), 118.48 (s, 2C), 117.02 (d, 2C), 116.73 (d, 2C).

##### **MS (70 eV) :**

m/z = 354 (M<sup>+</sup>, 33 %), 177 (100 %), 149 (31 %).

#### **2.5.4. Darstellung von 6-Mercaptocumarin (**60**)<sup>[47]</sup>**

Zu einer Lösung von 1,34 g (3,78 mmol) des Disulfans **59** in 33 ml 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 27 ml Eisessig gibt man 1,77 g Zn-Staub. Dieses Reaktionsgemisch wird solange auf 80 °C erhitzt, bis die Lö-





sung klar wird. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der zurückbleibende Feststoff kann ohne weitere Reinigung weiterverwendet werden.

**Ausbeute :** 1,11 g (6,23 mmol) entsprechen 82,4 % der Theorie.

**Charakterisierung :**

**Smp. :** 95 - 97 °C

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**

$\delta$  = 7.62 (d,  $J$  = 9.4 Hz, 1H), 7.41 – 7.47 (m, 2H), 7.23 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 6.44 (d,  $J$  = 9.4 Hz, 1H), 3.56 (s, 1H, SH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**

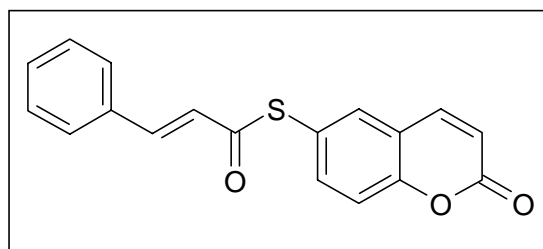
$\delta$  = 160.33 (s), 152.48 (s), 142.51 (d), 133.57 (d), 128.63 (d), 126.37 (s), 119.45 (s), 117.69 (d), 117.53 (d).

**MS (70 eV) :**

$m/z$  = 178 ( $\text{M}^+$ , 100 %), 150 (31 %), 121 (28 %).

### 2.5.5. Darstellung von 6-(Cinnamoylthio)cumarin (**61**)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 0,90 g (5,05 mmol) 6-Mercaptocumarin (**60**) in 5 ml Dichlormethan und 0,5 ml Pyridin tropft man eine Lösung von 0,85 g (5,10 mmol) Zimtsäurechlorid in 1 ml Dichlormethan. Das Reaktionsgemisch



wird dann 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die organische Phase mit Wasser, 5 % iger HCl und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel : PE : EE = 3 : 1,  $R_f$  = 0.29).

**Ausbeute :** 0,84 g (2,72 mmol) entsprechen 53,9 % der Theorie.

**Charakterisierung :****Smp. :** 147 - 149 °C**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

δ = 7.71 (d, J = 9.4 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 7.64 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.61 (dd, J = 8.7 Hz, J = 2.0 Hz, 1H), 7.56 – 7.59 (m, 2H), 7.41 – 7.45 (m, 3H), 7.40 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 6.80 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 6.47 (d, J = 9.4 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

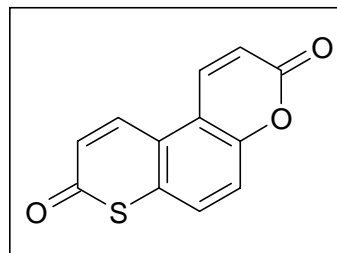
δ = 187.33 (s), 160.10 (s), 154.63 (s), 142.74 (d), 142.39 (d), 137.82 (d), 134.23 (d), 133.78 (s), 131.08 (d), 129.10 (d, 2C), 128.61 (d, 2C), 123.69 (d), 119.59 (s), 117.91 (d), 117.40 (d), 1 quart.C nicht identifiziert.

**MS (70 eV) :**

m/z = 308 (M<sup>+</sup>, 0,5 %), 131 (100 %), 103 (60 %).

### 2.5.6. Versuch zur Darstellung von 3*H*,8*H*-Thiino[3,2-*f*]benzopyran-3,8-dion (11)

Eine Lösung von 0,38 g (1,23 mmol) des Thioesters **61** in 9 ml 1,2-Dichlorbenzen wird auf 0 °C abgekühlt. Zu diesem Gemisch gibt man nun portionsweise 2 g (15 mmol) wasserfreies AlCl<sub>3</sub>. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Zugabe drei Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension auf

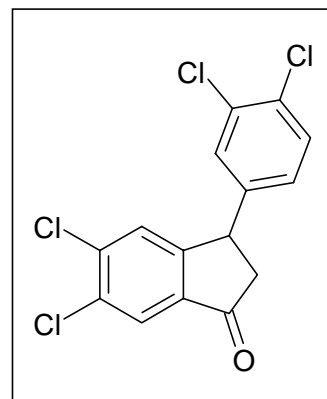


25 ml Eis gegossen. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand enthält nicht das gewünschte Photoedukt. Es können aber drei Hauptreaktionsprodukte säulenchromatographisch (Laufmittel : PE : EE = 3 : 1) isoliert werden. Als erste Fraktion (R<sub>f</sub> = 0.54) erhält man 3-(3,4-Dichlorphenyl)-5,6-dichlorindan-1-on (**62**)

**Ausbeute :** 136 mg (0,39 mmol) 3-(3,4-Dichlorphenyl)-5,6-dichlorindan-1-on (**62**) entsprechen 32 % der Theorie.

**Charakterisierung :****<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 7.89 (s, 1H), 7.42 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.22 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.94 (dd, J = 8.1 Hz, J = 2.0 Hz, 1H), 4.50 (dd, J = 8.1 Hz, J = 4.1 Hz, 1H), 3.26 (dd, J = 19.5 Hz, J = 8.1 Hz, 1H), 2.66 (dd, J = 19.5 Hz, J = 4.1 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 202.58 (s), 155.62 (s), 142.99 (s), 140.44 (s), 136.61 (s), 134.19 (s), 133.72 (s), 132.18 (s), 131.62 (d), 129.98 (d), 129.03 (d), 127.23 (d), 125.59 (d), 47.00 (t), 43.42 (d).

**MS (70 eV) :**

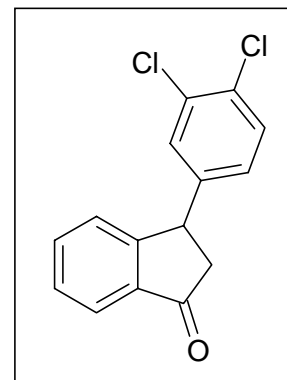
m/z = 346 (M<sup>+</sup>, 84 %), 309 (100 %), 246 (57 %).

Als zweite Fraktion ( $R_f$  = 0.47) erhält man 3-(3,4-Dichlorphenyl)indan-1-on (**63**)<sup>[49]</sup>.

**Ausbeute :** 113 mg (0,41 mmol) 3-(3,4-Dichlorphenyl)indan-1-on (**63**) entsprechen 33,1 % der Theorie.

**Charakterisierung :****<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 7.82 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.61 (dt, J = 7.3 Hz, J = 1.0 Hz, 1H), 7.45 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.38 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.26 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.23 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 6.96 (dd, J = 8.5 Hz, J = 2.4 Hz, 1H), 4.55 (dd, J = 8.1 Hz, J = 3.8 Hz, 1H), 3.23 (dd, J = 19.1 Hz, J = 8.1 Hz, 1H), 2.62 (dd, J = 19.1 Hz, J = 4.1 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 204.87 (s), 156.50 (s), 143.95 (s), 136.73 (s), 135.36 (d), 132.90 (s), 131.09 (s), 130.89 (d), 129.64 (d), 128.35 (d), 127.00 (d), 126.69 (d), 123.65 (d), 46.45 (t), 43.55 (d).

**MS (70 eV) :**

m/z = 276 (M<sup>+</sup>, 100 %), 241 (73 %), 178 (73 %).

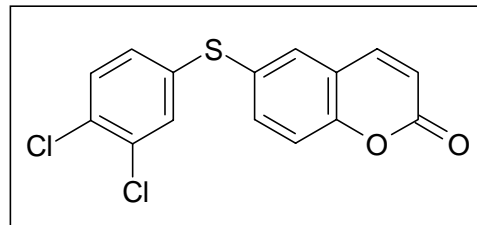
Als dritte Fraktion ( $R_f$  = 0.42) erhält man 6-(3,4-Dichlorphenylthio)cumarin (**64**).

**Ausbeute** : 78 mg (0,24 mmol) 6-(3,4-Dichlorphenylthio)cumarin (**64**) entsprechen 19,5 % der Theorie.

**Charakterisierung** :

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 7.65 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 7.52 – 7.57 (m, 2H), 7.36 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.31 – 7.35 (m, 2H), 7.09 (dd, J = 8.7 Hz, J = 2.0 Hz, 1H), 6.47 (d, J = 9.7 Hz, 1H).



**<sup>1</sup>H-NMR (Benzol-d<sub>6</sub>) :**

$\delta$  = 7.12 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 6.90 (dd, J = 8.6 Hz, J = 2.6 Hz, 1H), 6.86 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 6.81 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 6.65 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 6.61 (dd, J = 8.3 Hz, J = 2.4 Hz, 1H), 6.30 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 5.81 (d, J = 9.7 Hz, 1H).

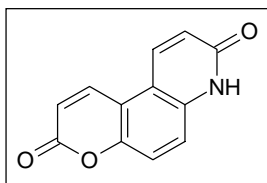
**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 160.01 (s), 153.87 (s), 142.50 (d), 136.34 (s), 135.79 (d), 133.43 (s), 131.64 (d), 131.41 (s), 131.29 (d), 131.02 (d), 129.76 (s), 129.08 (d), 119.83 (s), 118.34 (d), 117.70 (d).

**MS (70 eV) :**

m/z = 322 (M<sup>+</sup>, 100 %), 288 (12 %), 224 (15 %).

**2.6. Synthese von 3,4-Dihydro-8H-pyrano[3,2-f]chinolin-3,8-dion (**12**)**



**2.6.1. Darstellung von 6-Nitrocumarin (**57**)<sup>[32]</sup>**

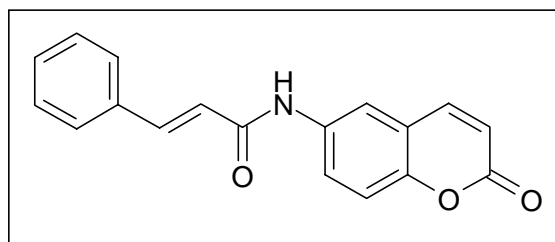
Die Synthesevorschrift und die spektroskopischen Daten sind unter **2.5.1.** aufgeführt.

**2.6.2. Darstellung von 6-Aminocumarin (**58**)<sup>[32]</sup>**

Die Synthesevorschrift und die spektroskopischen Daten sind unter **2.5.2.** aufgeführt.

### 2.6.3. Darstellung von 6-(Cinnamoylamido)cumarin (**65**)

In 12 ml Wasser und 6 ml Aceton werden 1 g (6,21 mmol) 6-Aminocumarin (**58**) und 1,29 g (9,33 mmol)  $K_2CO_3$  gelöst. Diese Lösung wird dann im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zu diesem Gemisch gibt man nun unter Rühren portions-



weise 1,27 g (7,62 mmol) Zimtsäurechlorid. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 30 Minuten bei 0 °C weiterrühren. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 30 ml Eiswasser gegossen und der ausfallende Niederschlag abfiltriert. Der so entstandene Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute :** 1,50 g (5,15 mmol) entsprechen 83 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**Smp. :** 225 - 228 °C

#### **<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :**

$\delta$  = 10.47 (s, 1H, NH), 8.16 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 1H), 8.11 (d,  $J$  = 9.7 Hz, 1H), 7.80 (dd,  $J$  = 9.2 Hz,  $J$  = 2.6 Hz, 1H), 7.62 – 7.67 (m, 2H), 7.63 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 1H), 7.37 – 7.51 (m, 4H), 6.85 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 1H), 6.50 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 1H).

#### **<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :**

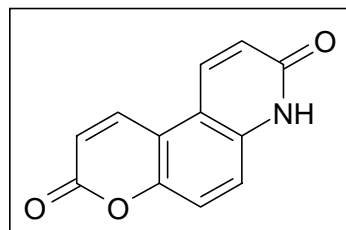
$\delta$  = 163.57 (s), 159.90 (s), 149.38 (s), 144.28 (d), 140.38 (d), 135.62 (s), 134.54 (s), 129.78 (d), 128.94 (d, 2C), 127.68 (d, 2C), 123.28 (d), 121.85 (d), 118.68 (s), 117.72 (d), 116.65 (d), 116.47 (d).

#### **MS (70 eV) :**

$m/z$  = 291 ( $M^+$ , 11 %), 161 (14 %), 131 (100 %).

### 2.6.4. Darstellung von 3,4-Dihydro-8*H*-pyrano[3,2-*f*]chinolin-3,8-dion (**12**)

Zu einer eisgekühlten Suspension von 0,64 g (2,20 mmol) des Säureamids **65** in 15 ml 1,2-Dichlorbenzen gibt man portionsweise unter Rühren 3,52 g (26,40 mmol) wasserfreies AlCl<sub>3</sub>. Nach



beendeter Zugabe wird das Gemisch drei Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man das Reaktionsgemisch auf 50 ml Eis. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und mehrmals mit heißem Aceton gewaschen. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung weiterverwendet werden.

**Ausbeute** : 0,16 g (0,75 mmol) entsprechen 34,1 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**Smp.** : > 370 °C (Zersetzung)

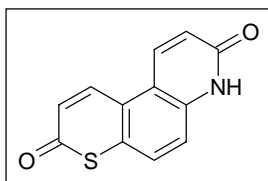
**<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-*d*<sub>5</sub>)** :

δ = 8.44 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 8.33 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.46 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.03 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 6.70 (d, J = 9.7 Hz, 1H).

**MS (70 eV)** :

m/z = 213 (M<sup>+</sup>, 100 %), 185 (71 %), 157 (47 %).

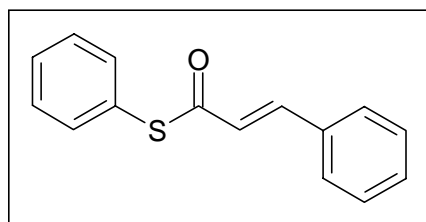
### 2.7. Versuch zur Darstellung von 3,4-Dihydro-8*H*-thiino[3,2-*f*]chinolin-3,8-dion (**13**)



#### 2.7.1. Syntheseweg 1

##### 2.7.1.1. Darstellung von Zimtsäurethiophenylester (**67**)<sup>[44]</sup>

In 50 ml Benzen und 5 ml Pyridin werden 7,56 ml (7 g, 63,53 mmol) Thiophenol (**66**) gelöst. Diese Lösung wird nun auf einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zu diesem Gemisch tropft man dann unter Rühren über einen Zeitraum von 20 Minuten eine Lösung von 10,6 g (63,63



mmol) Zimtsäurechlorid in 10 ml Benzen. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die organische Phase mit Wasser, 5 % iger HCl und mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der erhaltene Feststoff kann ohne weitere Reinigung weiterverwendet werden.

**Ausbeute :** 15,02 g (62,50 mmol) entsprechen 98,4 % der Theorie.

### **Charakterisierung :**

**Smp. :** 87 °C (Lit.<sup>[44]</sup>: 91 – 92 °C)

### **<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 7.68 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 7.53 – 7.59 (m, 2H), 7.47 – 7.52 (m, 2H), 7.38 – 7.46 (m, 6H), 6.79 (d, J = 15.8 Hz, 1H).

### **<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

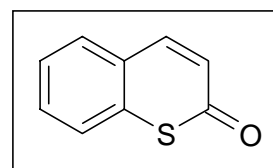
$\delta$  = 187.97 (s), 141.54 (d), 134.63 (d, 2C), 134.03 (s), 130.76 (d), 129.45 (d), 129.21 (d, 2C), 129.01 (d, 2C), 128.50 (d, 2C), 127.64 (s), 124.16 (d).

### **MS (70 eV) :**

m/z = 240 (M<sup>+</sup>, 3 %), 131 (100 %), 103 (80 %).

### **2.7.1.2. Darstellung von 2H-Benzo[1]thiopyran-2-on (2)<sup>[44]</sup>**

In einem Mörser werden 10 g (41,61 mmol) Zimtsäurethiophenylester (**67**) und 27,75 g (208,06 mmol) wasserfreies AlCl<sub>3</sub> gut miteinander vermischt. Das Feststoffgemisch wird dann in einem 1l Rundkolben vier Stunden bei 70 – 80 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Eiswasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel : PE : EE = 3 : 1, R<sub>f</sub> = 0.42).



Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel : PE : EE = 3 : 1, R<sub>f</sub> = 0.42).

**Ausbeute :** 4,37 g (26,94 mmol) entsprechen 64,7 % der Theorie (Lit.<sup>[44]</sup>: 60 %).

**Charakterisierung :**

**Smp. :** 79 °C (Lit.<sup>[44]</sup>: 78 – 79 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 7.72 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 7.62 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.50 (dt, J = 7.5 Hz, J = 1.5 Hz, 1H), 7.46 (dd, J = 7.5 Hz, J = 1.5 Hz, 1H), 7.39 (dt, J = 7.5 Hz, J = 1.5 Hz, 1H), 6.55 (d, J = 10.7 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

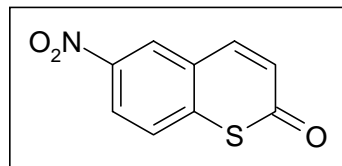
$\delta$  = 185.43 (s), 143.77 (d), 137.57 (s), 131.58 (d), 129.92 (d), 126.46 (d), 126.10 (s), 125.90 (d), 124.16 (d).

**MS (70 eV) :**

m/z = 162 (M<sup>+</sup>, 67 %), 134 (100 %), 108 (7 %).

**2.7.1.3. Darstellung von 6-Nitro-1-thiocumarin (68)<sup>[50]</sup>**

Zu einer eisgekühlten Lösung von 3,24 g (19,98 mmol) 1-Thiocumarin (**2**) in 18 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt man über einen Zeitraum von 20 Minuten portionsweise 6 g (59,34 mmol) KNO<sub>3</sub>. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch eine Stunde



bei 0 °C gerührt. Anschließend wird das Gemisch in 90 ml einer eisgekühlten 10 % igen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und gegebenenfalls aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute :** 2,61 g (12,60 mmol) entsprechen 63 % der Theorie.

**Charakterisierung :**

**Smp. :** 195 - 197 °C (Lit.<sup>[50]</sup>: 200 – 201 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta$  = 8.51 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 8.32 (dd, J = 8.7 Hz, J = 2.5 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 6.69 (d, J = 10.7 Hz, 1H).



**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :**

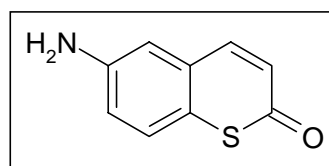
$\delta = 182.20$  (s),  $145.03$  (s),  $143.71$  (s),  $141.61$  (d),  $125.95$  (d),  $125.44$  (s),  $125.25$  (d),  $124.78$  (d),  $122.77$  (d).

**MS (70 eV) :**

$m/z = 207$  ( $\text{M}^+$ , 48 %),  $179$  (69 %),  $134$  (100 %).

**2.7.1.4. Darstellung von 6-Amino-1-thiocumarin (**69**)<sup>[50]</sup>**

Zu einer Lösung von 100 ml Triethylamin und 13 ml Ameisensäure gibt man 0,69 g Palladium auf Aktivkohle und 2,60 g (12,55 mmol) 6-Nitro-1-thiocumarin (**68**). Dieses Gemisch wird dann zwei Stunden auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wird



das Reaktionsgemisch auf 200 ml Eis gegossen. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel : PE : EE = 1 : 1,  $R_f = 0.2$ ).

**Ausbeute :** 134 mg (0,76 mmol) entsprechen 6 % der Theorie.

**Charakterisierung :**

**Smp. :**  $168\text{ }^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>[50]</sup>:  $174\text{--}175\text{ }^\circ\text{C}$ )

 **$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :**

$\delta = 7.55$  (d,  $J = 10.7$  Hz, 1H),  $7.23$  (d,  $J = 9.1$  Hz, 1H),  $6.86\text{--}6.91$  (m, 2H),  $6.51$  (d,  $J = 10.7$  Hz, 1H),  $3.86$  (bs, 2H,  $\text{NH}_2$ ).

 **$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :**

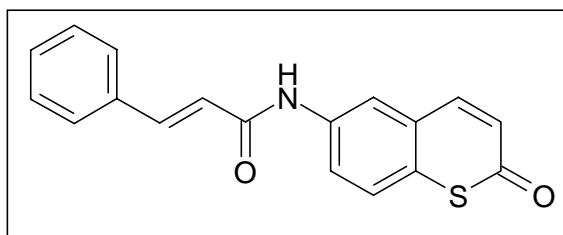
$\delta = 186.13$  (s),  $145.21$  (s),  $143.32$  (d),  $126.98$  (s),  $126.67$  (d),  $126.04$  (s),  $124.48$  (d),  $118.60$  (d),  $115.91$  (d).

**MS (70 eV) :**

$m/z = 177$  ( $\text{M}^+$ , 100 %),  $149$  (84 %),  $121$  (19 %).

### 2.7.1.5. Darstellung von 6-(Cinnamoylamido)-1-thiocumarin (**70**)

In 4 ml Wasser und 10 ml Aceton werden 118 mg (0,67 mmol) 6-Amino-1-thiocumarin (**69**) und 138 mg (1 mmol)  $K_2CO_3$  gelöst. Diese Lösung wird im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren gibt man nun portionsweise 136 mg



(0,82 mmol) Zimtsäurechlorid zum Gemisch hinzu. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 30 Minuten bei 0 °Citerrühren. Anschließend gießt man das Reaktionsgemisch in 20 ml Eiswasser. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute :** 107 mg (0,35 mmol) entsprechen 52,3 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**Smp. :** 160 - 163 °C

#### **<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :**

$\delta$  = 10.54 (s, 1H, NH), 8.28 (s, 1H), 8.07 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 7.86 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.57 – 7.72 (m, 4H), 7.37 – 7.53 (m, 3H), 6.85 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 6.61 (d, J = 10.7 Hz, 1H).

#### **<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :**

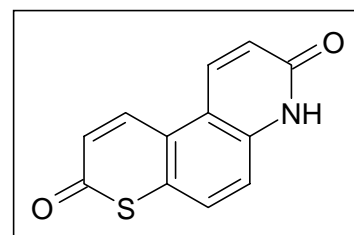
$\delta$  = 184.60 (s), 164.23 (s), 145.23 (d), 141.10 (d), 138.43 (s), 134.93 (s), 130.64 (s), 130.31 (d), 129.41 (d, 2C), 128.18 (d, 2C), 126.76 (d), 126.44 (s), 124.20 (d), 122.44 (d), 122.16 (d), 121.84 (d).

#### **MS (70 eV) :**

$m/z$  = 307 ( $M^+$ , 33 %), 177 (18 %), 131 (100 %).

### 2.7.1.6. Versuch zur Darstellung von 3,4-Dihydro-8H-thiino[3,2-f]chinolin-3,8-dion (**13**)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 87 mg (0,28 mmol) des Säureamids **70** in 4 ml 1,2-Dichlorbenzen gibt man unter Rühren portionsweise 453 mg (3,40 mmol) wasserfreies  $AlCl_3$ . Das Reaktionsgemisch wird nun drei Stunden auf 150 °C erhitzt.



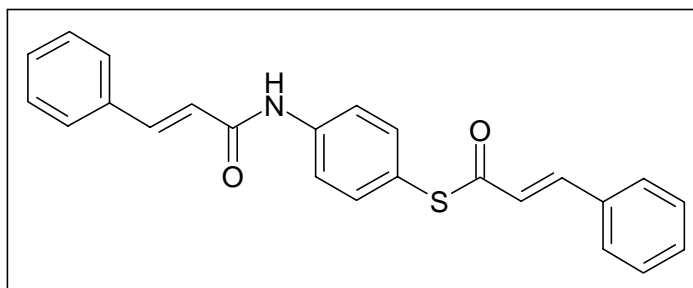
Nach dem Abkühlen wird das Gemisch auf 5 ml Eis gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und mehrmals mit heißem Aceton gewaschen.

**Ausbeute :** Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

## 2.7.2. Syntheseweg 2

### 2.7.2.1. Darstellung von 4-(Cinnamoylamido)cinnamoylthiobenzol (72)

In 12 ml Benzen und 5 ml Pyridin werden 1,13 g (9,03 mmol) 4-Aminothiophenol (71) gelöst. Im Eisbad wird diese Lösung auf 0 °C abgekühlt. Zu diesem Gemisch tropft man über einen Zeitraum von 20



Minuten eine Lösung von 3,24 g (19,45 mmol) Zimtsäurechlorid in 2 ml Benzen hinzu. Nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgemisch noch 12 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird der gebildete Feststoff abfiltriert, mit Wasser, 5 % iger HCl und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und abschließend aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute :** 1,61 g (4,18 mmol) entsprechen 46,3 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**Smp. :** 202 - 204 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :**

δ = 10.46 (s, 1H, NH), 7.84 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.77 – 7.82 (m, 3H), 7.60 – 7.69 (m, 4H), 7.38 – 7.51 (m, 8H), 7.13 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 6.87 (d, J = 15.3 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :**

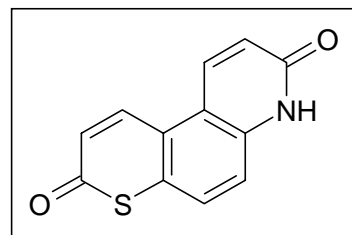
δ = 187.97 (s), 164.17 (s), 141.75 (d), 141.06 (d), 140.89 (s), 135.70 (d, 2C), 134.99 (s), 134.07 (s), 131.32 (d), 130.26 (d), 129.38 (d, 2C), 129.37 (d, 2C), 129.25 (d, 2C), 128.15 (d, 2C), 124.53 (d), 122.33 (d), 121.13 (s), 120.16 (d, 2C).

**MS (70 eV) :**

$m/z = 385 (M^+, 3 \%), 131 (100 \%), 103 (23 \%)$ .

### 2.7.2.2. Versuch zur Darstellung von 3,4-Dihydro-8H-thiino[3,2-f]chinolin-3,8-dion (**13**)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 228 mg (0,59 mmol) der Verbindung **72** in 22 ml 1,2-Dichlorbenzen gibt man portionsweise 0,8 g (6 mmol) wasserfreies  $AlCl_3$ . Dann wird die Suspension drei Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf 40 ml Eis gegossen. Die wäss-



rige Phase wird mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand enthält nicht das gewünschte Photoedukt. Es können aber zwei Hauptreaktionsprodukte säulenchromatographisch (Laufmittel : PE : EE = 3 : 1) isoliert werden. Als erste Fraktion ( $R_f = 0.44$ ) erhält man 3-(3,4-Dichlorphenyl)-5,6-dichlorindan-1-on (**62**).

**Ausbeute :** 63,8 mg (0,18 mmol) 3-(3,4-Dichlorphenyl)-5,6-dichlorindan-1-on (**62**) entsprechen 31,2 % der Theorie.

**Charakterisierung :** Die spektroskopischen Daten sind unter **2.5.6.** aufgeführt.

Als zweite Fraktion ( $R_f = 0.38$ ) erhält man 3-(3,4-Dichlorphenyl)-indan-1-on (**63**)<sup>[49]</sup>.

**Ausbeute :** 42,2 mg (0,15 mmol) 3-(3,4-Dichlorphenyl)indan-1-on (**63**) entsprechen 25,8 % der Theorie.

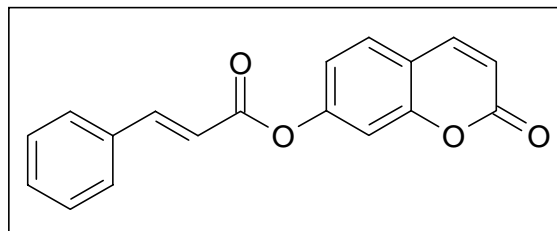
**Charakterisierung :** Die spektroskopischen Daten sind unter **2.5.6.** aufgeführt.

## 2.8. Reaktion von Zimtsäurehetarylestern mit Aluminiumchlorid

### 2.8.1. Darstellung der Zimtsäureester

#### 2.8.1.1. Darstellung von 7-(Cinnamoyloxy)cumarin (**74**)

In 48 ml Aceton und 2,46 ml Pyridin werden 1,6 g (9,87 mmol) 7-Hydroxycumarin (**15**) gelöst. Diese Lösung wird im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zu diesem Gemisch wird nun unter Rühren 1,66 g (9,96 mmol) Zimtsäurechlorid



portionsweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgemisch noch 12 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird die mit Chloroform verdünnte organische Phase mit Wasser, 5 % iger HCl und mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel : PE : EE = 3 : 1, R<sub>f</sub> = 0.21).

**Ausbeute :** 2,47 g (8,45 mmol) entsprechen 85,6 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**Smp. :** 149 - 150 °C

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :

δ = 7.91 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 7.71 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 7.57 – 7.64 (m, 2H), 7.52 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.41 – 7.48 (m, 3H), 7.22 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.15 (dd, J = 8.4 Hz, J = 2.0 Hz, 1H), 6.63 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 6.41 (d, J = 9.7 Hz, 1H).

#### <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :

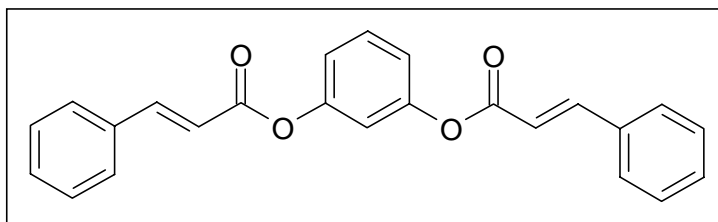
δ = 164.66 (s), 160.40 (s), 154.77 (s), 153.42 (s), 147.73 (d), 142.89 (d), 133.92 (s), 131.07 (d), 129.09 (d, 2C), 128.56 (d), 128.45 (d, 2C), 118.49 (d), 116.64 (s), 116.45 (d), 116.05 (d), 110.51 (d).

#### MS (70 eV) :

m/z = 292 (M<sup>+</sup>, 2 %), 131 (100 %), 103 (33 %).

### 2.8.1.1. Darstellung von 1,3-Di(cinnamoyloxy)benzen (**75**)<sup>[51]</sup>

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1 g (9,08 mmol) Resorcin (**73**) in 12 ml Benzen und 5 ml Pyridin gibt man unter Rühren portionsweise 3,20 g (19,21 mmol) Zimtsäure-



chlorid. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 12 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird die organische Phase mit Chloroform verdünnt, mit Wasser, 5 % iger HCl und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel : PE : EE = 3 : 1, R<sub>f</sub> = 0.42).

**Ausbeute :** 3,14 g (8,48 mmol) entsprechen 93,3 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**Smp. :** 115 - 117 °C (Lit.<sup>[51]</sup>: 119,5 – 120 °C)

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :

δ = 7.88 (d, J = 16.0 Hz, 2H), 7.55 – 7.62 (m, 4H), 7.37 – 7.45 (m, 7H), 7.06 – 7.13 (m, 3H), 6.62 (d, J = 16.0 Hz, 2H).

#### <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :

δ = 163.96 (s, 2C), 150.27 (s, 2C), 145.90 (d, 2C), 133.07 (s, 2C), 129.77 (d, 2C), 128.71 (d), 127.99 (d, 4C), 127.33 (d, 4C), 118.00 (d, 2C), 116.01 (d, 2C), 114.57 (d).

#### **MS (70 eV) :**

m/z = 370 (M<sup>+</sup>, 1 %), 131 (100 %), 103 (62 %).

## 2.8.2 Reaktion der Zimtsäureester mit Aluminiumchlorid

### 2.8.2.1. Reaktion von 7-(Cinnamoyloxy)cumarin (**74**) mit Aluminiumchlorid

In 50 ml 1,2-Dichlorbenzen werden 0,5 g (1,71 mmol) des Zimtsäureesters **74** gelöst. Diese Lösung wird dann im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Dazu gibt man nun portionsweise 2,9 g (21,75 mmol) wasserfreies AlCl<sub>3</sub>. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch zwei

Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch auf 80 ml Eis gegossen. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Das entstandene Hauptprodukt, 3-(3,4-Dichlorphenyl)indan-1-on (**63**)<sup>[49]</sup>, wird säulenchromatographisch (Laufmittel : PE : EE = 3 : 1, R<sub>f</sub> = 0.42) aus dem Rückstand isoliert.

**Ausbeute** : 364 mg (1,31 mmol) 3-(3,4-Dichlorphenyl)indan-1-on (**63**) entsprechen 76,8 % der Theorie.

**Charakterisierung** : Die spektroskopischen Daten sind unter **2.5.6.** aufgeführt.

### **2.8.2.1. Reaktion von 1,3-Di(cinnamoyloxy)benzen (**75**) mit Aluminiumchlorid**

Zu einer eisgekühlten Lösung von 494 mg (1,33 mmol) 1,3-Di(cinnamoyloxy)benzen (**75**) in 50 ml 1,2-Dichlorbenzen gibt man unter Rühren 1,8 g (13,50 mmol) wasserfreies AlCl<sub>3</sub>. Diese Suspension wird nun zwei Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf 50 ml Eis gegossen. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Das entstandene Hauptprodukt, 3-(3,4-Dichlorphenyl)indan-1-on (**63**)<sup>[49]</sup>, wird säulenchromatographisch (Laufmittel : PE : EE = 3 : 1, R<sub>f</sub> = 0.47) aus dem Rückstand isoliert.

**Ausbeute** : 267 mg (0,96 mmol) 3-(3,4-Dichlorphenyl)indan-1-on (**63**) entsprechen 72,2 % der Theorie.

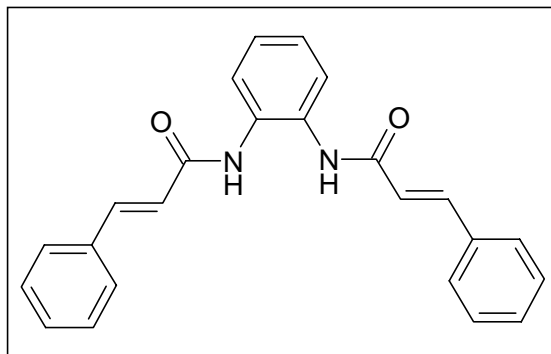
**Charakterisierung** : Die spektroskopischen Daten sind unter **2.5.6.** aufgeführt.

## 2.9. Reaktion von Di(cinnamoylamido)benzenen mit Aluminiumchlorid als alternativer Syntheseschritt zur Darstellung von Phenanthrolin- bzw. Pyridochinolinderivaten

### 2.9.1. Darstellung der Di(cinnamoylamido)benzene

#### 2.9.1.1. Darstellung von 1,2-Di(cinnamoylamido)benzen (**79**)

In 40 ml Wasser und 20 ml Aceton werden 1,08 g (10 mmol) 1,2-Diaminobenzene (**76**) und 4,15 g (30 mmol)  $K_2CO_3$  gelöst. Diese Lösung wird dann im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zu diesem Gemisch gibt man nun unter Rühren portionsweise 4,1 g (25 mmol) Zimtsäurechlorid. Das Reaktionsgemisch läßt man nach beendeter Zu-



gabe noch eine Stunde bei 0 °C rühren. Anschließend wird das Gemisch in 100 ml Eiswasser gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute :** 1,51 g (4,10 mmol) entsprechen 41 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**Smp. :** 212 - 214 °C

**$^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) :**

$\delta$  = 9.67 (s, 2H, NH), 7.75 , 7.20 (AA'BB', 4H), 7.62 – 7.69 (m, 4H), 7.62 (d, J = 15.5 Hz, 2H), 7.37 – 7.49 (m, 6H), 6.96 (d, J = 15.5 Hz, 2H).

**$^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) :**

$\delta$  = 164.39 (s, 2C), 140.58 (d, 2C), 135.10 (s, 2C), 130.85 (s, 2C), 130.14 (d, 2C), 129.36 (d, 4C), 128.14 (d, 4C), 125.23 (d, 2C), 125.04 (d, 2C), 122.72 (d, 2C).

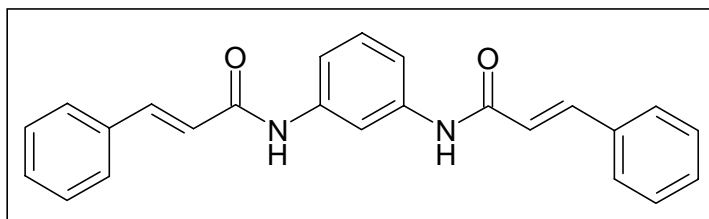
**MS (70 eV) :**

$m/z$  = 368 ( $M^+$ , 20 %), 219 (76 %), 131 (100 %).



### 2.9.1.2. Darstellung von 1,3-Di(cinnamoylamido)benzen (**80**)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1,08 g (10 mmol) 1,3-Diaminobenzol (**77**) und 4,15 g (30 mmol)  $K_2CO_3$  in 40 ml Wasser und 20 ml Aceton gibt man unter Rühren portionsweise 4,1 g (25 mmol) Zimtsäurechlorid hinzu. Das Reaktionsgemisch läßt man dann nach beendeter Zugabe noch eine Stunde bei 0 °C rühren. Danach wird das Gemisch in 100 ml Eiswasser gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.



**Ausbeute** : 2,26 g (6,13 mmol) entsprechen 61,3 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**Smp.** : 206 - 208 °C

#### $^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) :

$\delta$  = 10.26 (s, 2H, NH), 8.13 (s, 1H); 7.56 – 7.67 (m, 6H), 7.38 – 7.51 (m, 8H), 7.29 (t,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 6.89 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 2H).

#### $^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) :

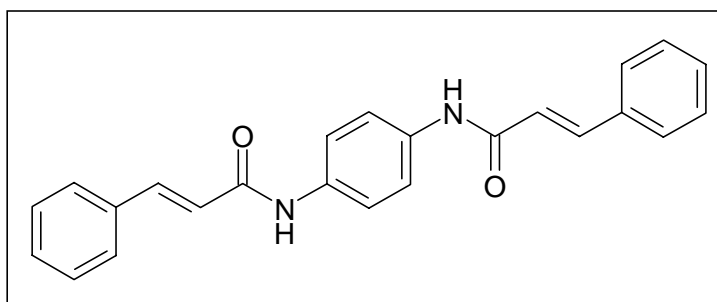
$\delta$  = 163.91 (s, 2C), 140.45 (d, 2C), 139.99 (s, 2C), 135.11 (s, 2C), 130.11 (d, 2C), 129.42 (d), 129.38 (d, 4C), 128.06 (d, 4C), 122.76 (d, 2C), 114.79 (d, 2C), 110.50 (d).

#### **MS (70 eV)** :

$m/z$  = 368 ( $M^+$ , 34 %), 238 (19 %), 131 (100 %).

### 2.9.1.3. Darstellung von 1,4-Di(cinnamoylamido)benzen (**81**)<sup>[52]</sup>

1,08 g (10 mmol) 1,4-Diaminobenzol (**78**) und 4,15 g (30 mmol)  $K_2CO_3$  werden in 40 ml Wasser und 20 ml Aceton gelöst. Diese Lösung wird dann im Eisbad auf 0



°C abgekühlt. Zu diesem Gemisch gibt man nun unter Rühren portionsweise 4,1 g (25 mmol) Zimtsäurechlorid hinzu. Nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgemisch noch eine Stunde bei 0 °C rühren. Anschließend wird das Gemisch in 100 ml Eiswasser gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute :** 2,34 g (6,35 mmol) entsprechen 63,5 % der Theorie.

**Charakterisierung :**

**Smp. :** 358 - 360 °C (Lit.<sup>[52]</sup>: 360 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>) :**

$\delta$  = 11.09 (s, 2H, NH), 8.19 (s, 4H), 8.11 (d, J = 15.5 Hz, 2H), 7.47 – 7.54 (m, 4H), 7.25 – 7.32 (m, 6H), 7.05 (d, J = 15.5 Hz, 2H).

**MS (70 eV) :**

m/z = 368 (M<sup>+</sup>, 22 %), 238 (32 %), 131 (100 %).

## 2.9.2. Reaktion der Di(cinnamoylamido)benzene mit Aluminiumchlorid

### 2.9.2.1. Reaktion von 1,2-Di(cinnamoylamido)benzen (**79**) mit Aluminiumchlorid

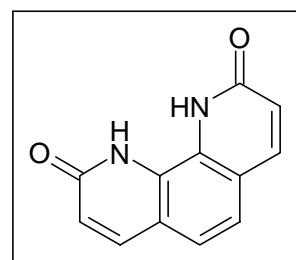
Zu einer eisgekühlten Suspension von 71 mg (0,19 mmol) des Bisamids **79** in 5 ml 1,2-Dichlorbenzen gibt man portionsweise unter Rühren 640 mg (4,80 mmol) wasserfreies AlCl<sub>3</sub>. Das Reaktionsgemisch wird dann drei Stunden auf 170 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch auf 30 ml Eis gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und mehrmals mit heißem Aceton gewaschen. Die so gereinigte feste Substanz enthält als Hauptprodukt 1,2,9,10-Tetrahydro-1,10-phenanthrolin-2,9-dion (**82**).

**Ausbeute :** 32 mg 1,2,9,10-Tetrahydro-1,10-phenanthrolin-2,9-dion (**82**) (Rohprodukt)

**Charakterisierung :**

**<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>) :**

$\delta$  = 7.88 (d, J = 9.3 Hz, 2H), 7.37 (s, 2H), 6.97 (d, J = 9.3 Hz, 2H).



### 2.9.2.2. Reaktion von 1,3-Di(cinnamoylamido)benzen (**80**) mit Aluminiumchlorid

In 15 ml 1,2-Dichlorbenzen werden 200 mg (0,54 mmol) des Bisamids **80** suspendiert. Diese Suspension wird dann im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zu diesem Gemisch gibt man dann unter Rühren portionsweise 1,8 g (13,50 mmol) wasserfreies AlCl<sub>3</sub> hinzu. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch drei Stunden auf 150 °C erhitzt. Anschließend nach dem Abkühlen wird das Gemisch auf 50 ml Eis gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und mehrmals mit heißem Aceton gewaschen. Die so gereinigte Substanz enthält als Hauptprodukt 1,2,8,9-Tetrahydropyrido[3,2-g]chinolin-2,8-dion (**83**)<sup>[19]</sup>. Zur Reinigung des Hauptproduktes wird der Feststoff aus Eisessig umkristallisiert.

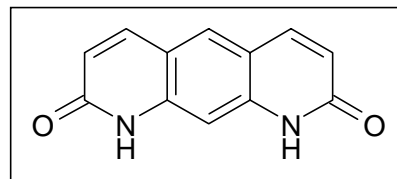
**Ausbeute** : 38,6 mg (0,18 mmol) 1,2,8,9-Tetrahydropyrido[3,2-g]chinolin-2,8-dion (**83**) entsprechen 33,5 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**Smp.** : > 370 °C (Zersetzung) (Lit.<sup>[19]</sup>: > 400 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>)** :

δ = 13.03 (s, 2H, NH), 7.78 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 7.73 (s, 1H), 7.34 (s, 1H), 6.75 (d, J = 9.5 Hz, 2H).



**MS (70 eV)** :

m/z = 212 (M<sup>+</sup>, 100 %), 184 (33 %), 156 (18 %).

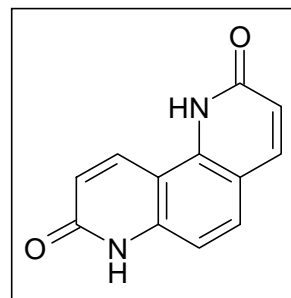
Neben anderen Nebenprodukten enthält die feste Substanz vor dem Umkristallisieren 1,2,7,8-Tetrahydro-1,7-phenanthrolin-2,8-dion (**84**) im Verhältnis 1 : 5 (laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum) zum Hauptprodukt.

**Ausbeute** : 1,2,7,8-Tetrahydro-1,7-phenanthrolin-2,8-dion (**84**) konnte nicht isoliert werden.

#### Charakterisierung :

**<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>)** :

δ = 9.02 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 7.79 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 7.67 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.37 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 6.79 (d, J = 9.5 Hz, 1H).



### 2.9.2.3. Reaktion von 1,4-Di(cinnamoylamido)benzen (**81**) mit Aluminiumchlorid

200 mg (0,54 mmol) des Bisamids **81** werden in 15 ml 1,2-Dichlorbenzen suspendiert. Diese Suspension wird im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zu diesem Gemisch gibt man nun unter Rühren portionsweise 1,8 g (13,50 mmol) wasserfreies AlCl<sub>3</sub> hinzu. Danach wird das Reaktionsgemisch drei Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man das Gemisch auf 50 ml Eis. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit heißem Aceton gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Bei der isolierten Substanz handelt es sich um 3,4,7,8-Tetrahydro-4,7-phenanthrolin-3,8-dion (**85**).

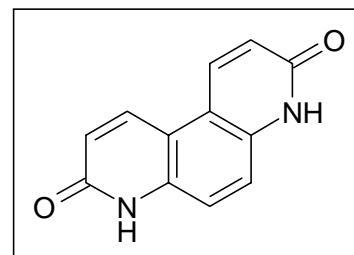
**Ausbeute** : 42,4 mg (0,20 mmol) 3,4,7,8-Tetrahydro-4,7-phenanthrolin-3,8-dion (**85**) entsprechen 36,8 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**Smp.** : > 370 °C (Zersetzung)

**<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>)** :

$\delta$  = 8.42 (d, J = 9.8 Hz, 2H), 7.75 (s, 2H), 7.03 (d, J = 9.8 Hz, 2H).



**<sup>13</sup>C-NMR (aus dem HMBC- und <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Korrelationspektrum, Pyridin-d<sub>5</sub>)** :

$\delta$  = 161 (s, 2C), 136 (d, 2C), 135 (s, 2C), 125 (d, 2C), 121 (d, 2C), 114 (s, 2C).

**MS (70 eV)** :

m/z = 212 (M<sup>+</sup>, 100 %), 184 (15 %), 156 (12 %).

### 3. Photochemie

#### 3.1. Bestrahlung von 2*H*,8*H*-Benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]bispyran-2,8-dion (**7**)

##### 3.1.1. Bestrahlung von 2*H*,8*H*-Benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]bispyran-2,8-dion (**7**) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten

Für diese Bestrahlung werden 16 Proben vorbereitet. Bei jeder Probe werden 2 mg (0,01 mmol) 2*H*,8*H*-Benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]bispyran-2,8-dion (**7**) in 6 ml Acetonitril gelöst und mit 200 mg (2,38 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten versetzt. Diese Lösung wird dann für ca. 10 Minuten mit Argon begast. Die so vorbereiteten Proben werden nun für drei Stunden im Rayonet-Photoreaktor bei  $\lambda = 350$  nm bestrahlt. Der Umsatz des Photoeduktes wird dünnschichtchromatographisch (Laufmittel : Diethylether) verfolgt. Nach beendeter Bestrahlung werden die Proben vereinigt, das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert und der zurückbleibende Feststoff säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel : Diethylether,  $R_f = 0.44$ ). Bei dem isolierten Photoprodukt handelt es sich um 8 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,9,9,10,10-Tetramethyl-8 $\alpha$ ,9,10,10a-tetrahydro-2*H*,8*H*-cyclobuta[*c*]pyrano[2,3-*f*]benzopyran-2,8-dion (**86**).

**Ausbeute** : 15 mg (0,05 mmol) **86** entsprechen 34,7 % der Theorie.

##### Charakterisierung :

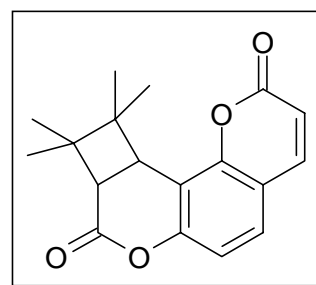
**Smp.** : 166 -167 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :

$\delta = 7.60$  (d,  $J = 9.7$  Hz, 1H),  $7.29$  (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H),  $6.89$  (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H),  $6.28$  (d,  $J = 9.7$  Hz, 1H),  $3.79$  (d,  $J = 9.9$  Hz, 1H),  $3.16$  (d,  $J = 9.9$  Hz, 1H),  $1.31$  (s, 3H),  $1.27$  (s, 3H),  $0.99$  (s, 3H),  $0.70$  (s, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :

$\delta = 164.96$  (s),  $159.03$  (s),  $153.13$  (s),  $151.51$  (s),  $142.19$  (d),  $126.40$  (d),  $114.14$  (s),  $113.96$  (d),  $112.72$  (d),  $109.17$  (s),  $44.45$  (s),  $44.35$  (s),  $41.21$  (d),  $36.06$  (d),  $25.57$  (q),  $24.38$  (q),  $20.23$  (q),  $19.69$  (q).



**MS (70 eV) :**

$m/z = 298 (M^+, 0,8 \%), 84 (100 \%), 69 (37 \%).$

### 3.1.2. Bestrahlung von *2H,8H*-Benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]bispyran-2,8-dion (**7**) in Gegenwart von 2-Methylpropen

In 6 ml Acetonitril werden 5 mg (0,02 mmol) des Bislactons **7** gelöst. Die Lösung wird dann ca. 10 Minuten mit Argon begast und anschließend 30 Minuten mit 2-Methylpropen gesättigt. Es werden sechs weitere Proben vorbereitet. Diese Lösungen werden nun im Rayonet-Photoreaktor für 12 Stunden bei  $\lambda = 350 \text{ nm}$  bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wird dünn-schichtchromatographisch (Laufmittel : Diethylether) verfolgt. Nach beendeter Bestrahlung werden die Proben vereinigt, das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert und das entstandene Photoprodukt, 8 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,10,10-Dimethyl-8a,9,10,10a-tetrahydro-2*H*,8*H*-cyclobuta[*c*]pyrano[2,3-*f*]benzopyran-2,8-dion (**87**), säulenchromatographisch (Laufmittel : Diethylether,  $R_f = 0.58$ ) aus dem Rückstand isoliert.

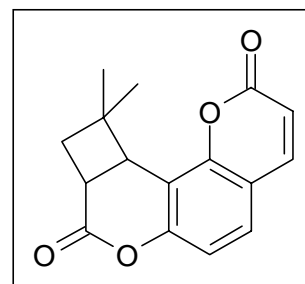
**Ausbeute :** 19 mg (0,07 mmol) **87** entsprechen 30,4 % der Theorie.

**Charakterisierung :**

**Smp. :** 156 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta = 7.60$  (d,  $J = 9.4 \text{ Hz}$ , 1H),  $7.31$  (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 1H),  $6.91$  (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 1H),  $6.29$  (d,  $J = 9.4 \text{ Hz}$ , 1H),  $3.84$  (d,  $J = 9.7 \text{ Hz}$ , 1H),  $3.47$  (ddd,  $J = 11.4 \text{ Hz}$ ,  $J = 9.7 \text{ Hz}$ ,  $J = 5.3 \text{ Hz}$ , 1H),  $2.52$  (t,  $J = 11.4 \text{ Hz}$ , 1H),  $2.19$  (dd,  $J = 11.4 \text{ Hz}$ ,  $J = 5.3 \text{ Hz}$ , 1H),  $1.40$  (s, 3H),  $0.79$  (s, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta = 168.08$  (s),  $159.01$  (s),  $153.25$  (s),  $151.26$  (s),  $142.17$  (d),  $126.60$  (d),  $114.18$  (s),  $114.03$  (d),  $112.75$  (d),  $108.72$  (s),  $39.95$  (s),  $39.20$  (t),  $38.81$  (d),  $28.96$  (q),  $28.39$  (d),  $23.54$  (q).

**MS (70 eV) :**

$m/z = 270 (M^+, 2 \%), 214 (100 \%), 186 (39 \%).$

### 3.2. Bestrahlung von 3*H*,9*H*-Thiino[2,3-*f*]benzopyran-3,9-dion (**8**) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten

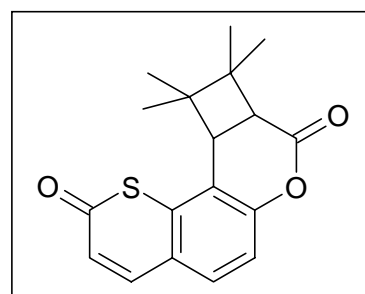
Für die Bestrahlung werden sechs Proben vorbereitet. Je Probe werden 3 mg (0,01 mmol) 3*H*,9*H*-Thiino[2,3-*f*]benzopyran-3,9-dion (**8**) in 6 ml Acetonitril gelöst. Die Lösung wird dann mit 200 mg (2,38 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten versetzt und ca. 10 Minuten mit Argon begast. Danach werden die Proben für 21 Stunden in einer Tauchschichtapparatur bei  $\lambda \geq 390$  nm (Filterlösung a) bestrahlt. Der Verlauf der Photoreaktion wird dünnschichtchromatographisch (Laufmittel : Diethylether) verfolgt. Nach beendeter Bestrahlung werden die Proben vereinigt, das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand einer säulenchromatographischen Trennung (Laufmittel : Diethylether,  $R_f = 0.64$ ) unterzogen. Neben anderen Photoprodukten erhält man das Monophotoaddukt 2 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,1,1,2,2-Tetramethyl-1,2,2a,10c-tetrahydro-3*H*,9*H*-cyclobuta[*c*]thiino[2,3-*f*]benzopyran-3,9-dion (**88**).

**Ausbeute** : 14,6 mg (0,05 mmol) **88** entsprechen 60 % der Theorie (Substanz nicht völlig rein).

#### Charakterisierung :

##### <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :

$\delta = 7.62$  (d,  $J = 10.6$  Hz, 1H),  $7.44$  (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H),  $7.01$  (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H),  $6.42$  (d,  $J = 10.6$  Hz, 1H),  $3.64$  (d,  $J = 9.9$  Hz, 1H),  $3.11$  (d,  $J = 9.9$  Hz, 1H),  $1.32$  (s, 3H),  $1.29$  (s, 3H),  $1.00$  (s, 3H),  $0.72$  (s, 3H).



##### <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :

$\delta = 183.12$  (s),  $164.89$  (s),  $152.04$  (s),  $143.20$  (d),  $137.49$  (s),  $131.02$  (d),  $121.79$  (s),  $121.25$  (d),  $116.41$  (s),  $115.13$  (d),  $45.10$  (s),  $44.08$  (s),  $41.88$  (d),  $38.43$  (d),  $25.90$  (q),  $24.82$  (q),  $19.82$  (q),  $19.72$  (q).

### 3.2.1. Bestrahlung von 1*H*-[2]Benzothiopyran-1-on (**14**)<sup>[53]</sup>

#### 3.2.1.1. Bestrahlung von 1*H*-[2]Benzothiopyran-1-on (**14**) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten

Zu einer Lösung von 20 mg (0,12 mmol) Isothiocumarin (**14**) in 4 ml Acetonitril werden 200 mg (2,38 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten gegeben. Das Gemisch wird dann für ca. 10 Minuten mit Argon begast. Anschließend wird die Probe im Rayonet-Photoreaktor bei  $\lambda \geq 340$  nm (Filterlösung b) für neun Stunden bestrahlt. Der Verlauf der Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Nach beendeter Bestrahlung wird das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Im Gaschromatogramm und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist keine Umsetzung zum gewünschten Photocycloaddukt zu erkennen.

#### 3.2.1.2. Bestrahlung von 1*H*-[2]Benzothiopyran-1-on (**14**) in Gegenwart von 1,1,2,2-Tetrachlorethen

In 4 ml Acetonitril werden 11 mg (0,07 mmol) Isothiocumarin (**14**) und 120 mg (0,72 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethen gelöst. Diese Lösung wird dann ca. 10 Minuten mit Argon begast. Es werden noch zwei weitere Proben vorbereitet. Die drei Proben werden nun für 30 Stunden im Rayonet-Photoreaktor bei  $\lambda = 350$  nm bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch (Laufmittel : Chloroform) verfolgt. Nach beendeter Bestrahlung werden die Proben vereinigt, das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert und das entstandene Photoprodukt, 2 $\alpha$ ,8 $\beta$ -1,1,2,2-Tetrachlor-2,2a-dihydro-1*H*-cyclobuta[c][2]benzothiopyran-4-on (**90**), säulenchromatographisch (Laufmittel : Chloroform,  $R_f = 0.69$ ) aus dem Rückstand isoliert.

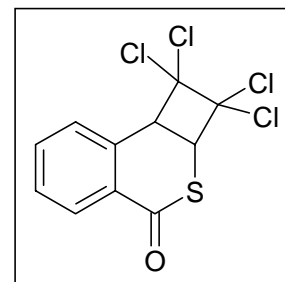
**Ausbeute :** 40 mg (0,12 mmol) **90** entsprechen 59,8 % der Theorie.

#### **Charakterisierung :**

**Smp. :** 156 – 158 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :**

$\delta = 8.08$  (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1H),  $7.59$  (dt,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1H),  $7.47$  (dt,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 1H),  $7.31$  (d,  $J = 7.6$  Hz,





1H), 4.90 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 4.73 (d, J = 10.2 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :

δ = 185.27 (s), 132.92 (d), 131.88 (s), 129.67 (d), 128.83 (s), 128.48 (d), 126.09 (d), 93.60 (s), 92.75 (s), 52.63 (d), 48.97 (d).

### 3.2.1.3. Festphasenbestrahlung von 1*H*-[2]Benzothiopyran-1-on (**14**)

In vier 10 ml Spitzkolben werden in je 1 ml Diethylether 10 mg (0,06 mmol) Isothiocumarin (**14**) gelöst. Das Lösungsmittel wird nun so langsam am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert, daß sich an der Kolbenwand eine feste homogene Schicht abscheiden kann. Die Reste des Lösungsmittels werden danach im Ölpumpenvakuum entfernt. Anschließend werden die Kolben mit Argon gefüllt. Die so vorbereiteten Proben werden dann in einer Tauschschachtapparatur bei λ ≥ 340 nm (Filterlösung b) sieben Stunden bestrahlt. Nach beendeter Bestrahlung wird der Feststoff in den vier Kolben in wenig Dichlormethan gelöst und einer säulenchromatographischen Reinigung (Laufmittel : Dichlormethan, R<sub>f</sub> = 0.38) unterzogen. Bei dem isolierten Dimerisierungsprodukt handelt es sich um 6α,6β,12β,12α-Tetrahydrocyclobuta[1,2-*c*:4,3-*c'*]bis[2]benzothiopyran-5,8-dion (**91**).

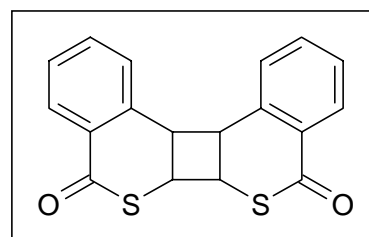
**Ausbeute** : 32 mg (0,10 mmol) **91** entsprechen 83,3 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**Smp.** : 214 °C

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>) :

δ = 7.77 (dd, J = 7.6 Hz, J = 1.5 Hz, 2H), 7.32 (dt, J = 7.6 Hz, J = 1.5 Hz, 2H), 7.26 (dt, J = 7.6 Hz, J = 1.3 Hz, 2H), 6.93 (dd, J = 7.6 Hz, J = 1.3 Hz, 2H), 5.09 , 4.82 (AA'XX', J<sub>AA'</sub> = 13.22 Hz, J<sub>AX</sub> = 8.33 Hz, J<sub>AX'</sub> = 1.33 Hz, J<sub>XX'</sub> = 2.03 Hz, 4H).



<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>) :

δ = 188.31 (s, 2C), 138.95 (s, 2C), 133.67 (d, 2C), 131.84 (s, 2C), 131.44 (d, 2C), 128.11 (d, 2C), 126.60 (d, 2C), 46.86 (d, 2C), 43.04 (d, 2C).

**MS (70 eV) :**

$m/z = 162$  (100 %), 134 (71 %).

**Röntgenstrukturanalyse :**

Summenformel :  $C_{18}H_{12}O_2S_2$

Molekulargewicht : 324,40 g / mol

Größe des Kristalls : 0,5 x 0,4 x 0,3 mm

Raumgruppe : P21

Kristallsystem : monoklin

Dichte :  $D_x = 1,5247(3) \text{ Mg m}^{-3}$

*Parameter der Elementarzelle :*

Zelllängen :  $a = 7,6400(10) \text{ \AA}$ ;  $b = 11,9310(10) \text{ \AA}$ ;  $c = 8,5440(10) \text{ \AA}$

Zellwinkel :  $\alpha = 90,00^\circ$ ;  $\beta = 114,860(10)^\circ$ ;  $\gamma = 90,00^\circ$

Zellvolumen :  $706,64(14) \text{ \AA}^3$

Zellformeleinheiten :  $Z = 2$

**3.3. Bestrahlung von 1,2-Dihydro-8H-pyrano[2,3-*h*]chinolin-2,8-dion (10) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten**

**3.3.1. Bestrahlung von 1,2-Dihydro-8H-pyrano[2,3-*h*]chinolin-2,8-dion (10) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten bei  $\lambda \geq 340 \text{ nm}$**

3 mg (0,01 mmol) des Pyranochinolinderivates 10 werden in 7 ml Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung gibt man dann 11 mg (0,13 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten. Die Probe wird danach für ca. 10 Minuten mit Argon begast. Anschließend wird die Lösung in einer Tauchschaftapparatur bei  $\lambda \geq 340 \text{ nm}$  (Filterlösung b) für eine Stunde bestrahlt. Nach beendeter Bestrahlung wird das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen. Aus diesem Spektrum ist ersichtlich, daß sich das Photoedukt vollständig umgesetzt hat. Die charakteristischen Signale für ein Monophotocycload-

dukt können aber nicht identifiziert werden.

### 3.3.1. Bestrahlung von 1,2-Dihydro-8*H*-pyrano[2,3-*h*]chinolin-2,8-dion (**10**) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten bei $\lambda \geq 390$ nm

In 7 ml Pyridin werden 3 mg (0,01 mmol) des Pyranochinolinderivates **10** und 200 mg (2,38 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten gelöst. Diese Lösung wird dann ca. 10 Minuten mit Argon begast. Danach wird die Probe für 18 Stunden in einer Tauschschichtapparatur bei  $\lambda \geq 390$  nm (Filterlösung a) bestrahlt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Von dem Rückstand wird ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemessen. Dem Spektrum kann man entnehmen, daß sich das Photoedukt kaum umgesetzt hat.

### 3.4. Bestrahlung von 3,4-Dihydro-8*H*-pyrano[3,2-*f*]chinolin-3,8-dion (**12**) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten

In 7 ml Pyridin werden 3,5 mg (0,02 mmol) des Pyranochinolinderivates **12** gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 200 mg (2,38 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten hinzu. Das Gemisch wird dann für ca. 10 Minuten mit Argon begast. Es werden noch fünf weitere dieser Proben vorbereitet. Anschließend werden die Lösungen in einer Tauschschichtapparatur bei  $\lambda \geq 390$  nm für acht Stunden bestrahlt. Nach beendeter Bestrahlung werden die Proben vereinigt, das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert und der feste Rückstand mehrmals mit heißem Aceton gewaschen. Bei dem isolierten Feststoff handelt es sich um das Photocycloadukt 8 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,9,9,10,10-Tetramethyl-3,4,8 $\alpha$ ,9,10,10 $\alpha$ -hexahydro-8*H*-cyclobuta[*c*]pyrano[3,2-*f*]chinolin-3,8-dion (**93**).

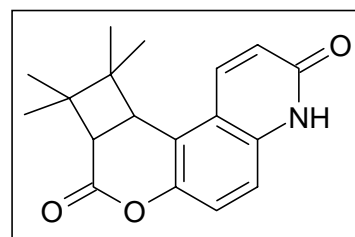
**Ausbeute** : 19 mg (0,06 mmol) **93** entsprechen 66,7 % der Theorie.

#### Charakterisierung :

**Smp.** : > 350 °C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ ) :

$\delta$  = 7.75 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.26 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 6.96 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 3.87 (d, J = 9.8 Hz,



1H), 3.34 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 1.28 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 0.66 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR (aus dem HMBC- und <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Korrelationspektrum, Pyridin-d<sub>5</sub>):**

δ = 167 (s), 163 (s), 147 (s), 137 (d), 136 (s), 124 (d), 121 (d), 118.5 (s), 118 (s), 116 (d), 43.5 (d), 43 (s), 40 (d), 27 (q), 26.5 (s), 26 (q), 22 (q), 21.5 (q).

**MS (70 eV):**

m/z = 297 (M<sup>+</sup>, 15 %), 213 (93 %), 185 (25 %), 84 (100 %).

## F. Literaturverzeichnis

- [1] D.Wöhrle, M.W.Tausch, W.-D.Stohrer, *Photochemie : Konzepte, Methoden, Experimente*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1998**.
- [2] D.Voet, J.G.Voet, *Biochemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1995**.
- [3] R.D.H.Murray, J.Mendez, S.A.Brown, *The Natural Coumarins*, John Wiley & Sons, New York, **1982**.
- [4] G.Habermehl, P.Ziemer, *Mitteleuropäische Giftpflanzen und ihre Wirkstoffe*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **1999**.
- [5] J.E.Hearst, *Chem.Res.Toxicol.*, **1989**, 3, 69.
- [6] G.Schneider, *Arzneidrogen : ein Kompendium für Pharmazeuten, Biologen und Chemiker*, B.I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim, **1990**.
- [7] A.Vogel, *Gilbert's Ann.Phys.*, **1820**, 64, 161.
- [8] W.H.Perkin, *Liebigs Ann.Chem.*, **1868**, 147, 229; W.H.Perkin, *J.Chem.Soc.*, **1868**, 21, 53.
- [9] J.W.Hanifin, E.Cohen, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 13, 1419.
- [10] P.P.Wells, H.Morrison, *J.Am.Chem.Soc.*, **1975**, 97, 154; F.D.Lewis, S.V.Barancyk, *J.Am.Chem.Soc.*, **1989**, 111, 8653.
- [11] C.Chmelewsky, P.Friedländer, *Chem.Ber.*, **1913**, 46, 1907.
- [12] C.Karbe, P.Margaretha, *J.Photochem.Photobiol.A:Chem.*, **1991**, 57, 231.
- [13] C.P.Klaus, P.Margaretha, *Liebigs Ann.Chem.*, **1996**, 291.
- [14] C.P.Klaus, *Dissertation*, Universität Hamburg **1995**.
- [15] E.Späth, P.H.Löwy, *Monatsh.Chem.*, **1938**, 71, 365.
- [16] E.Späth, M.Pailer, *Chem.Ber.*, **1935**, 68, 940.
- [17] S.Sethna, R.Phadke, *Org.Reactions*, **1953**, 7, 1.
- [18] A.Jakobs, L.Christiaens, M.Renson, *Bull.Soc.Chim.Belg.*, **1991**, 100, 1; J.N.Marx, P.-S.Song, P.K.Chui, *J.Heterocycl.Chem.*, **1975**, 12, 417.

- [19] P.Ruggli, P.Hindermann, H.Frey, *Helv.Chim.Acta*, **1938**, 21, 1066.
- [20] L.Horner, H.Hoffmann, H.G.Wippel, G.Klahre, *Chem.Ber.*, **1959**, 92, 2499; W.S.Wadsworth, W.D.Emmons, *J.Am.Chem.Soc.*, **1961**, 83, 1733.
- [21] E.Noelting, A.Collin, *Chem.Ber.*, **1884**, 17, 261.
- [22] N.N.Suvorov, M.V.Fedotova, O.B.Ogareva, E.G.Balashova, *J.Gen.Chem.USSR*, **1960**, 30, 3091.
- [23] N.N.Suvorov, M.V.Fedotova, L.M.Orlova, O.B.Ogareva, *J.Gen.Chem.USSR*, **1962**, 32, 2325.
- [24] A.McKillop, J.-C.Fiaud, R.P.Hug, *Tetrahedron*, **1974**, 30, 1379.
- [25] E.V.Dehmlow, *Angew.Chem.*, **1977**, 89, 521.
- [26] O.Meth-Cohn, B.Tarnowski, *Synthesis*, **1978**, 56.
- [27] A.Maercker, *Org.Reactions*, **1965**, 14, 270.
- [28] A.Ruwet, M.Renson, *Bull.Soc.Chim.Belg.*, **1969**, 78, 449.
- [29] A.Ricci, *Ann.Chim.(Rome)*, **1958**, 48, 985.
- [30] Z.Wang, S.Li, Y.Li, *Bull.Soc.Chim.Belg.*, **1996**, 105, 787.
- [31] A.Vilsmeier, *Chem.-Ztg.*, **1951**, 75, 133.
- [32] S.-T.Lin, F.-M.Yang, H.-J.Yang, K.-F.Huang, *J.Chem.Research(S)*, **1995**, 9, 372.
- [33] J.Bergman, P.Sand, *Tetrahedron*, **1990**, 46, 6085.
- [34] E.Noelting, L.Stoeklin, *Chem.Ber.*, **1891**, 24, 564.
- [35] K.Auwers, T.Markovits, *Chem.Ber.*, **1908**, 41, 2338.
- [36] G.Shaw, R.N.Warrener, *J.Chem.Soc.*, **1958**, 153.
- [37] L.F.Tietze, C.Schneider, M.Pretor, *Synthesis*, **1993**, 11, 1079.
- [38] T.Ziegler, H.Möhler, F.Effenberger, *Chem.Ber.*, **1987**, 120, 373.
- [39] P.Chuit, F.Bolsing, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **1906**, 35, 78.
- [40] J.N.Ashley, W.H.Perkin, R.Robinson, *J.Chem.Soc.*, **1930**, 382.

- [41] T.Harayama, K.Nakatsuka, H.Nishioka, K.Murakami, Y.Ohmori, Y.Takeuchi, H.Ischii, K.Kenmotsu, *Heterocycles*, **1994**, Vol.38, 12, 2729.
- [42] J.C.Duff, E.J.Bills, *J.Chem.Soc.*, **1934**, 1305.
- [43] T.-C.Wang, Y.-L.Chen, K.-H.Lee, C.-C.Tzeng, *Synthesis*, **1997**, 87.
- [44] T.Manimaran, T.K.Thiruvengadam, V.T.Ramakrishnan, *Synthesis*, **1975**, 739.
- [45] A.Frapolli, L.Chiozza, *Liebigs Ann.Chem.*, **1855**, 95, 252.
- [46] C.Taege, *Arch.Pharm.(Weinheim Ger.)*, **1891**, 229, 75.
- [47] K.C.Majumdar, P.Biswas, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 1449.
- [48] E.Berliner, *Org.Reactions*, **1949**, 5, 229.
- [49] M.Bech Sommer, M.Begtrup, K.P.Boegesoe, *J.Org.Chem.*, **1990**, 55, 4822.
- [50] Ricci, Martani, *Ann.Chim.(Rome)*, **1963**, 53, 588.
- [51] H.Obara, H.Takahashi, H.Hirano, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **1969**, 42, 560.
- [52] R.E.Altman, I.L.Honigberg, *J.Pharm.Sci.*, **1972**, 61, 610.
- [53] H.Duddeck, M.Kaiser, *Spectrochim.Acta*, **1985**, 41A, 913.
- [54] E.J.Corey, R.B.Mitra, H.Uda, *J.Am.Chem.Soc.*, **1964**, 86, 485; P.deMayo, *Acc.Chem.Res.*, **1971**, 4, 41.
- [55] H.E.Zimmerman, V.R.Sandel, *J.Am.Chem.Soc.*, **1963**, 85, 915; H.E.Zimmerman, S.Somasekhara, *J.Am.Chem.Soc.*, **1963**, 85, 922; H.E.Zimmerman, *J.Am.Chem.Soc.*, **1995**, 117, 8988.
- [56] M.D.Cohen, G.M.J.Schmidt, *J.Chem.Soc.*, **1964**, 1996.
- [57] R.Mohan, J.A.Katzenellenbogen, *J.Org.Chem.*, **1984**, 49, 1238.
- [58] M.Crawford, J.W.Rasburn, *J.Chem.Soc.*, **1956**, 2155, 2158.
- [59] *Chemikalien Reagenzien*, Merck **1999**.
- [60] *Chemika BioChemika Analytika*, Fluka **1997/98**.

## G. Sicherheitsdaten

Bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen handelt es sich hinsichtlich der Gefahrenabschätzung um nicht geprüfte Stoffe, einerseits da es neue Substanzen sind bzw. entsprechende Untersuchungen noch nicht durchgeführt wurden. Aus diesem Grund sind alle diese Verbindungen unter Berücksichtigung der entsprechenden Sicherheitsmaßnahmen als Gefahrstoffe zu behandeln. Der übliche Weg bei der Gefahrenabschätzung von neuen Verbindungen ist das Hinzuziehen von Sicherheitsdaten von Vergleichssubstanzen, was sich aber in diesem Fall aufgrund der relativ großen strukturellen Unterschiede als sehr schwierig erweist. Trotzdem sollen hier die Gefahren- und Sicherheitshinweise von Vergleichssubstanzen aufgeführt werden, deren strukturelle Besonderheiten auch in der Grundstruktur der synthetisierten Verbindungen wiederzufinden sind.

### *Photoedukte 7 und 8*

Stellvertretend für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Photoedukte 7 und 8 sollen hier die Sicherheitsdaten vom Cumarin und 7-Hydroxycumarin aufgeführt werden. Beim Cumarin gilt als Gefahrenhinweis die Gesundheitsschädlichkeit beim Verschlucken<sup>[59]</sup>, beim 7-Hydroxycumarin die Reizung der Augen, Atmungsorgane und der Haut. Als Sicherheitshinweis für 7-Hydroxycumarin gilt folgendes : Bei Berührung mit den Augen sofort mit Wasser spülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen<sup>[60]</sup>.

### *Photoedukte 10 und 12*

Da beide Verbindungen eine Chinolinongrundstruktur mit Sauerstoffsubstituenten besitzen sollen an dieser Stelle stellvertretend für 10 und 12 die Sicherheitsdaten von 2,8-Dihydroxychinolin angegeben werden. Für 2,8-Dihydroxychinolin gelten die gleichen Gefahren- und Sicherheitshinweise wie für 7-Hydroxycumarin<sup>[60]</sup>.

### *Benzobislactame 82, 83 und 85*

Aufgrund übereinstimmender Merkmale in der Grundstruktur werden stellvertretend für die Verbindungen 82, 83 und 85 die Sicherheitsdaten von 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat aufgeführt. 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat ist giftig beim Verschlucken. Als Sicherheitshinweis wird folgendes angegeben : Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)<sup>[59]</sup>.



## Publikationsliste

- 1) J.Bethke, A.Jakobs, P.Margaretha, *J.Photochem.Photobiol.A:Chem.*, **1997**, 104, 83.  
*Photocycloadditions of Angelicin and its Thiino-analogue to 2,3-Dimethylbut-2-ene*
- 2) J.Bethke, J.Kopf, P.Margaretha, B.Pignon, L.Dupont, L.E.Christiaens, *Helv.Chim.Acta*, **1997**, 80, 1865.  
*Photochemistry of Isothiocoumarin (= 1H-[2]Benzothiopyran-1-one)*
- 3) J.Bethke, P.Margaretha, A.M.Wynne, R.A.Caldwell, *J.Chem.Research(S)*, **1998**, 3, 142.  
*Site-selectivity in [2+2]-Photocycloadditions of 2H,8H-Benzo[1,2-b:3,4-b']dipyran-2,8-dione to Alkenes*

## Danksagungen

Herrn Prof. Dr. L. E. Christiaens und Dr. A. E. Jacobs von der Universität Lüttich (Belgien) gilt mein Dank für die freundliche Zurverfügungstellung der im Rahmen dieser Arbeit photochemisch untersuchten Verbindung 14.

Frau K. Schmidt danke ich für ihren bedeutenden Beitrag bei der Darstellung des Photoeduktes 12.

Bei Herrn Dr. V. Sinnwell und seinen Mitarbeiterinnen möchte ich mich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren bedanken.

Herrn M. Preuße danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Desweiteren möchte ich Prof. Dr. J. Kopf und seinen MitarbeiterInnen für die Messung und Auswertung der Röntgenstruktur vom Photodimer 91 danken.

Ein besonderer Dank gilt allen Mitgliedern des Arbeitskreises für das gute Arbeitsklima und insbesondere für manchen *hochgeistigen* Gedankenaustausch in gemeinsamer Runde.

Außerdem möchte ich mich bei der Freien und Hansestadt Hamburg für die Gewährung eines Stipendiums im Rahmen der Graduiertenförderung bedanken.

## **Lebenslauf**

### **Personalien**

Name : John Bethke  
geboren am : 09.01.1971 in Neuruppin  
Familienstand : ledig

### **Bildungsweg**

September 1977 - August 1985 : Polytechnische Oberschule in Neuruppin  
September 1985 - August 1989 : Erweiterte Polytechnische Oberschule in Neuruppin  
30. Juni 1989 : Abitur  
September 1989 - August 1990 : Grundwehrdienst bei der NVA  
September 1990 : Beginn des Chemiestudiums an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität in Greifswald  
  
02. September 1992 : Diplomvorprüfung an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität in Greifswald  
  
Oktober 1992 : Beginn des Hauptstudiums an der Universität Hamburg  
07. Januar 1997 : Diplomhauptprüfung  
Februar 1997 : Beginn der Promotion

### **Beruflicher Werdegang**

April 1996 – September 2000 : Lehrbeauftragter der Universität Hamburg  
Oktober 1999 – März 2001 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

