

## 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 verhinderten, 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**.

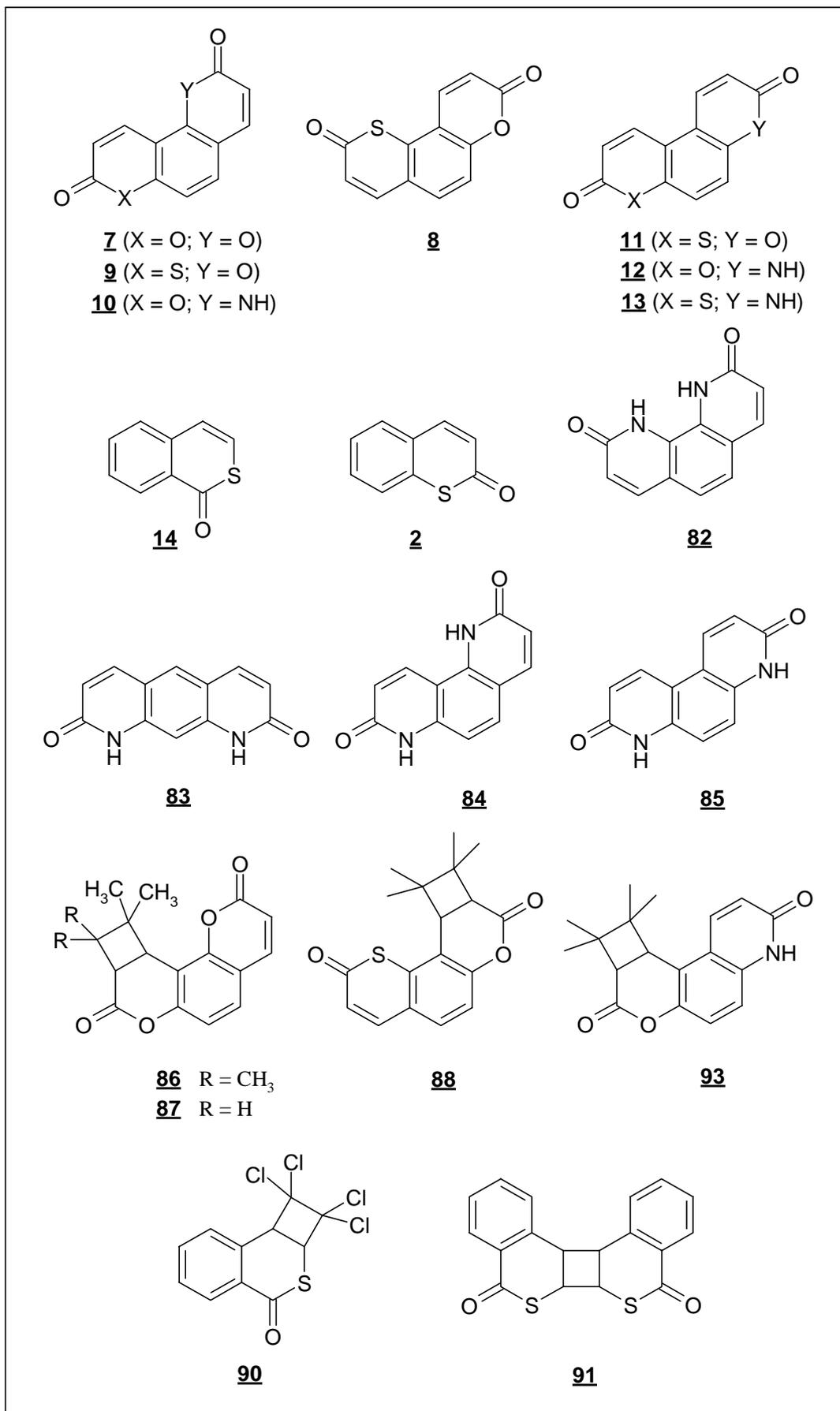


Abbildung 9: In der Zusammenfassung erwähnte Verbindungen

## 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**.