

**Synthese und Photochemie**  
**von**  
**Iso(thio)cumarinen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
**Michael Kinder**  
aus Solingen

Hamburg 2001







**Synthese und Photochemie**  
**von**  
**Iso(thio)cumarinen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
**Michael Kinder**  
aus Solingen

Hamburg 2001

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

Für die Überlassung der interessanten Aufgabenstellung dieser Dissertation sowie für die hilfreiche Unterstützung und die fortwährende Diskussionsbereitschaft möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. P. Margaretha, herzlichst bedanken.

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Margaretha

2. Gutachter: Prof. Dr. W. A. König

Tag der mündlichen Prüfung: 24. April 2001

*Meinen Eltern gewidmet*





---

<b>A</b>	<b>Allgemeiner Teil.....</b>	<b>1</b>
1.	Einleitung.....	1
2.	Vorkommen, Aktivität und Anwendung von Isocumarinen und Isothiocumarinen .....	3
3.	Vergleich der Photochemie von Isocumarinen, Isothiocumarinen, Cumarinen und Thiocumarinen .....	9
4.	Aufgabenstellung .....	15
<b>B</b>	<b>Hauptteil .....</b>	<b>16</b>
1.	Darstellung der Photoedukte .....	17
1.1	Allgemeine Konzepte und Synthesestrategien .....	17
1.2	Verwendeter Syntheseweg .....	18
1.2.1	Übersicht .....	18
1.2.2	Darstellung der 2-Phenylethanole.....	20
1.2.3	Darstellung der Methoxyethoxymethyl-ether .....	21
1.2.4	Darstellung der Isochromane .....	24
1.2.5	Darstellung der Isochroman-1-one .....	28
1.2.6	Darstellung der Isocumarine .....	30
1.2.7	Darstellung der 2-(2'-Benzylthioethyl)-benzoesäuren .....	33
1.2.8	Darstellung der Isothiochroman-1-one .....	36
1.2.9	Darstellung der Isothiocumarine.....	38
1.3	Spektroskopische Eigenschaften der dargestellten Photoedukte .....	42
1.3.1	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-Kernresonanz-Spektroskopie.....	42
1.3.2	Massenspektrometrie .....	44
1.3.3	UV-Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie .....	44
1.3.4	Polarographie und Cyclovoltammetrie .....	49
2.	Photochemische Untersuchungen.....	52
2.1	Allgemeine Grundlagen der Photochemie .....	52
2.2	Bestrahlungen der Isocumarine .....	57
2.2.1	Bestrahlungen in Lösung .....	57
2.2.2	Bestrahlungen in Festphase .....	64
2.2.3	Bestrahlungen in Lösung mit Alkenen .....	66
2.3	Bestrahlungen der Isothiocumarine.....	76

---

2.3.1	Bestrahlungen in Lösung.....	76
2.3.2	Bestrahlungen in Festphase.....	77
2.3.3	Bestrahlungen in Lösung mit Alkenen.....	83
<b>3.</b>	<b>Diskussion und Vergleich der Bestrahlungsergebnisse .....</b>	<b>86</b>
<b>C</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>93</b>
<b>D</b>	<b>Abstract.....</b>	<b>98</b>
<b>E</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>100</b>
<b>1.</b>	<b>Geräte und Methoden .....</b>	<b>101</b>
<b>2.</b>	<b>Synthesen der Photoedukte .....</b>	<b>103</b>
<b>2.1</b>	<b>Synthesen von 5-Methylisocumarin (1b) und 5-Methylisothiocumarin (2b) ..</b>	<b>103</b>
2.1.1	Synthese von 2-(2'-Methylphenyl)-ethanol.....	103
2.1.2	Synthese von 9-(2'-Methylphenyl)-2,5,7-trioxanonan .....	104
2.1.3	Synthese von 5- Methylisochroman .....	105
2.1.4	Synthese von 5-Methylisochroman-1-on .....	106
2.1.5	Synthese von 4-Brom-5-methylisochroman-1-on.....	107
2.1.6	Synthese von 5-Methylisocumarin.....	107
2.1.7	Synthese von 2-(2'-Benzylthioethyl)-3-methyl-benzoesäure .....	108
2.1.8	Synthese von 5-Methylisothiochroman-1-on .....	109
2.1.9	Synthese von 4-Brom-5-methylisothiochroman-1-on.....	111
2.1.10	Synthese von 5-Methylisothiocumarin.....	111
<b>2.2</b>	<b>Synthesen von 7-Methylisocumarin (1c) und 7-Methylisothiocumarin (2c) ...</b>	<b>113</b>
2.2.1	Synthese von 2-(4'-Methylphenyl)-ethanol.....	113
2.2.2	Synthese von 9-(4'-Methylphenyl)-2,5,7-trioxanonan .....	114
2.2.3	Synthese von 7-Methylisochroman .....	115
2.2.4	Synthese von 7-Methylisochroman-1-on .....	115
2.2.5	Synthese von 4-Brom-7-methylisochroman-1-on.....	117
2.2.6	Synthese von 7-Methylisocumarin.....	118
2.2.7	Synthese von 2-(2'-Benzylthioethyl)-5-methyl-benzoesäure .....	119
2.2.8	Synthese von 7-Methylisothiochroman-1-on .....	120
2.2.9	Synthese von 4-Brom-7-methylisothiochroman-1-on.....	121
2.2.10	Synthese von 7-Methylisothiocumarin.....	122

---

<b>2.3</b>	<b>Synthesen von 5-Trifluormethylisocumarin (1c) und 5-Trifluormethylisothiocumarin (2c) .....</b>	<b>123</b>
2.3.1	Synthese von 9-(2'-Trifluormethylphenyl)-2,5,7-trioxanonan.....	123
2.3.2	Synthese von 5-Trifluormethylisochroman .....	124
2.3.3	Synthese von 5-Trifluormethylisochroman-1-on.....	125
2.3.4	Synthese von 5-Trifluormethylisocumarin .....	126
2.3.5	Synthese von 2-(2'-Benzylthioethyl)-3-trifluormethyl-benzoesäure .....	128
2.3.6	Synthese von 5-Trifluormethylisothiochroman-1-on .....	129
2.3.7	Synthese von 4-Brom-5-trifluormethylisothiochroman-1-on .....	130
2.3.8	Synthese von 5-Trifluormethylisothiocumarin.....	131
<b>2.4</b>	<b>Synthesen von Benzo[f]isocumarin (1e) und Benzo[f]isothiocumarin (2e).....</b>	<b>133</b>
2.4.1	Synthese von 2-(1-Naphthyl)-ethanol.....	133
2.4.2	Synthese von 9-(1'-Naphthyl)-2,5,7-trioxanonan .....	134
2.4.3	Synthese von 1,2-Dihydro-4 <i>H</i> -naphtho[2,1- <i>c</i> ]pyran .....	135
2.4.4	Synthese von 1,2-Dihydro-4 <i>H</i> -naphtho[2,1- <i>c</i> ]pyran-4-on .....	136
2.4.5	Synthese von 4 <i>H</i> -Naphtho[2,1- <i>c</i> ]pyran-4-on .....	137
2.4.6	Synthese von 1-(2'-Benzylthioethyl)-naphthyl-2-carbonsäure .....	140
2.4.7	Synthese von 1,2-Dihydro-4 <i>H</i> -naphtho[2,1- <i>c</i> ]thiopyran-4-on .....	142
2.4.8	Synthese von 1-Brom-1,2-dihydro-4 <i>H</i> -naphtho[2,1- <i>c</i> ]thiopyran-4-on .....	143
2.4.9	Synthese von 4 <i>H</i> -Naphtho[2,1- <i>c</i> ]thiopyran-4-on .....	144
<b>2.5</b>	<b>Synthese von 4<i>H</i>, 7<i>H</i> – Benzo[1,2-<i>c</i>:4,3-<i>c'</i>]dipyran-4,7-dion (1f) .....</b>	<b>146</b>
2.5.1	Synthese von 2-(2'-Carboxymethyl)-phenylethansäure .....	146
2.5.2	Synthese von 2-(2'-(2''-Hydroxyethyl))-phenylethanol .....	147
2.5.3	Synthese von 1,2-Bis-(2,5,7-trioxanon-9-yl)-benzol.....	148
2.5.4	Synthese von 1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,7 <i>H</i> ,9 <i>H</i> ,10 <i>H</i> -Benzo[1,2- <i>c</i> :4,3- <i>c'</i> ]dipyran .....	149
2.5.5	Synthese von 1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,7 <i>H</i> ,9 <i>H</i> ,10 <i>H</i> -Benzo[1,2- <i>c</i> :4,3- <i>c'</i> ]dipyran-4,7-dion.....	150
2.5.6	Synthese von 4 <i>H</i> , 7 <i>H</i> – Benzo[1,2- <i>c</i> :4,3- <i>c'</i> ]dipyran-4,7-dion .....	152
2.5.7	Synthese von 1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,7 <i>H</i> -Benzo[1,2- <i>c</i> :4,3- <i>c'</i> ]dipyran-4,7-dion (1g) .....	154
<b>2.6</b>	<b>Synthese von 5-Methoxyisocumarin (1h).....</b>	<b>155</b>
2.6.1	Synthese von 2-(2'-Methoxyphenyl)-ethanol.....	155
2.6.2	Synthese von 9-(2'-Methoxyphenyl)-2,5,7-trioxanonan .....	156
2.6.3	Synthese von 5-Methoxyisochroman.....	157
2.6.4	Synthese von 5-Methoxyisochroman-1-on.....	158

---

## Inhaltsverzeichnis

---

2.6.5	Synthese von 5-Methoxyisocumarin .....	159
<b>2.7</b>	<b>Synthese von 6-Methoxyisocumarin (1h) .....</b>	<b>160</b>
2.7.1	Synthese von 2-(3'-Methoxyphenyl)-ethanol .....	160
2.7.2	Synthese von 6-Methoxyisochroman .....	161
2.7.3	Synthese von 6-Methoxyisochroman-1-on .....	162
2.7.4	Synthese von 6-Methoxyisocumarin .....	163
2.7.5	Synthese von 2-(2'-Benzylthioethyl)-4-methoxy-benzoesäure .....	164
2.7.6	Synthese von 6-Methoxyisothiochroman-1-on .....	165
<b>3.</b>	<b>Photochemische Reaktionen.....</b>	<b>167</b>
<b>3.1</b>	<b>Allgemeine Arbeitsvorschriften .....</b>	<b>167</b>
3.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für Dimerisierungen in Lösung (AAV1) .....	167
3.1.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für Festphasendimerisierungen (AAV2) .....	167
3.1.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktionen mit Alkenen (AAV3) .....	167
<b>3.2</b>	<b>Bestrahlungen .....</b>	<b>168</b>
3.2.1	Bestrahlungen von 5-Methylisocumarin (1b).....	168
3.2.2	Bestrahlungen von 5-Methylisothiocumarin (2b) .....	174
3.2.3	Bestrahlungen von 7-Methylisocumarin (1c).....	180
3.2.4	Bestrahlungen von 7-Methylisothiocumarin (2c).....	185
3.2.5	Bestrahlungen von 5-Trifluormethylisocumarin (1d) .....	191
3.2.6	Bestrahlungen von 5-Trifluormethylisothiocumarin (2d) .....	194
3.2.7	Bestrahlungen von 4 <i>H</i> -Naphtho[2,1- <i>c</i> ]pyran-4-on (Benzo[ <i>f</i> ]isocumarin, 1e) .....	198
3.2.8	Bestrahlungen von 4 <i>H</i> -Naphtho[2,1- <i>c</i> ]thiopyran-4-on (Benzo[ <i>f</i> ]isothiocumarin, 2e).....	200
3.2.9	Bestrahlungen von 4 <i>H</i> , 7 <i>H</i> – Benzo[1,2- <i>c</i> :4,3- <i>c'</i> ]dipyran-4,7-dion (1f) .....	203
3.2.10	Bestrahlungen von 1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,7 <i>H</i> -Benzo[1,2- <i>c</i> :4,3- <i>c'</i> ]dipyran-4,7-dion (1g).....	211
3.2.11	Bestrahlungen von 5-Methoxyisocumarin .....	212
3.2.12	Bestrahlungen von 6-Methoxyisocumarin (1i).....	213
<b>F</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>216</b>
<b>G</b>	<b>Sicherheitsdaten .....</b>	<b>219</b>

*Die Chemie erweist sich von der  
ausgebreitetsten Anwendung und vom  
grenzenlosesten Einfluß auf das Leben*  
Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832)

## A Allgemeiner Teil

### 1. Einleitung

Es ist zu allen Zeiten beobachtet worden, dass Licht auf manche Körper einen verändernden Einfluss ausübt. Die photo-chemischen und -physikalischen Prozesse, also die lichtinduzierten Vorgänge, üben auf unser Alltagsleben und die Natur einen großen Einfluss aus. Pflanzen verwandeln bei der Photosynthese mit Hilfe von Licht Wasser und Kohlendioxid in Kohlenhydrate<sup>[1]</sup>. Silberbromid wird durch Lichteinfluss zu Silber reduziert und kann nach der Entwicklung im Labor als Photographien betrachtet werden<sup>[2]</sup>. Viele Kunststoffe, z. B. Zahnfüllungen, werden erst durch Licht ausgehärtet<sup>[3]</sup>. Waschmitteln werden optische Aufheller hinzugesetzt, um die Wäsche strahlend weißer erscheinen zu lassen<sup>[4]</sup>. Sonnencremes schützen uns vor den erbgutschädigenden UV-Strahlen der Sonne<sup>[5]</sup>. In der Medizin werden Substanzen, die Lichtreaktionen eingehen, gezielt zu Therapie Zwecken eingesetzt<sup>[6]</sup>. Und selbst das Lesen dieses Absatzes ist als eine Wechselwirkung von Licht mit Molekülen, die in den Zellen des Auges vorhanden sind, zu verstehen<sup>[7]</sup>.

All diesen Prozessen sind einige grundlegende Konzepte gemein, die sich mit Hilfe der Quantentheorie und einigen Formeln beschreiben lassen. Dass Licht eine Form der Energie ist, dürfte einleuchtend sein. Dass Licht als eine elektromagnetische Welle und gleichzeitig als ein Teilchen beschrieben werden kann, ist schon schwieriger zu verstehen. Und dass Licht chemische und physikalische Prozesse auslöst, wird zwar, wie oben erwähnt, beobachtet, macht die Sache an sich aber noch komplizierter, und die Menschheit hat viele Jahre für die Erforschung und für die mathematische Erklärungen der Vorgänge benötigt. Dass für diese Erklärungen und die dann möglichen Anwendungen, seien sie technisch oder medizinisch,

eine Fachdisziplin allein nicht mehr ausreicht, sondern interdisziplinäres Arbeiten und Zusammenwirken erforderlich ist, kann als selbstverständlich erachtet werden.

Die vorliegende Arbeit nun beschäftigt sich mit photochemischen Prozessen, genauer gesagt mit der Wechselwirkung von Licht aus dem ultravioletten und sichtbaren Bereich, einer Verbindungsklasse organischer Moleküle, und den resultierenden Reaktionen. Dabei bemüht sie sich, die Substanzklasse in ihrer biologischen und medizinischen Relevanz zu erläutern, Vergleiche zu ähnlichen Substanzen zu ziehen, ihre präparative Darstellung zu beschreiben, ihre physikalischen Eigenschaften zu charakterisieren und schließlich einige ihrer Photoreaktionen zu beleuchten.

Die Verbindungsklasse, um die es in dieser Arbeit geht, sind die Isocumarine (**1a**) (*engl.* isocoumarins). Diese Substanzen bestehen aus zwei Ringen, von denen einer nur aus Kohlenstoff besteht, und der zweite aus Kohlenstoff und Sauerstoff aufgebaut ist. Wegen der großen chemischen Ähnlichkeit zwischen Sauerstoff und Schwefel wurden noch einige Vertreter einer zweiten Substanzklasse, die der Isothiocumarine (**2a**) (*engl.* isothiocoumarins), synthetisiert und untersucht. Bei ihnen besteht der zweite Ring aus Kohlenstoff und Schwefel.

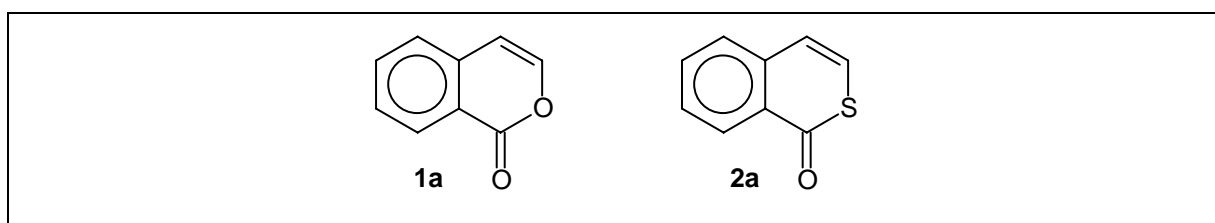


Abbildung 1: Isocoumarin (1a) und Isothiocoumarin (2a)

Wie das Präfix *Iso* der beiden Substanzen vermuten lässt, existieren auch Substanzen der Klasse der Cumarine (**3a**) (*engl.* coumarins) und der Thiocumarine (**4a**) (*engl.* thiocoumarins). Bei ihnen ist die Stellung des Sauerstoffs bzw. des Schwefels im zweiten Ring mit der Carbonylgruppe vertauscht. Und der geneigte Leser ahnt vielleicht auch schon, dass es noch weitere Möglichkeiten der Stellung des Heteroatoms im zweiten Ring gibt. Davon ist jedoch nur eine Möglichkeit so geartet, dass weiterhin eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffen des zweiten Ringsystems erhalten bleibt. Diese Verbindungen heißen Chromone (**5a**) (*engl.* chromones) bzw. Thiochromone (**6a**) (*engl.* thiochromones).

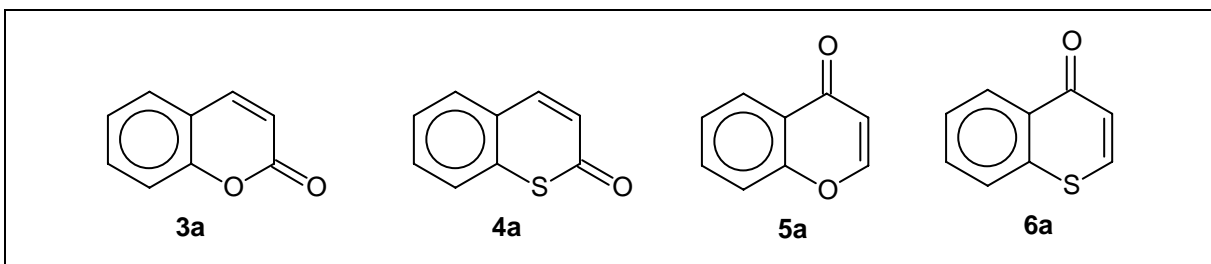


Abbildung 2: Cumarin (3a), Thiocumarin (4a), Chromon (5a) und Thiochromon (6a)

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass aus Gründen der Übersichtlichkeit auch in den folgenden Kapiteln die Moleküle mit ihren Trivialnamen bezeichnet werden. Der nach IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) systematisch korrekte Namen für Isocumarin (**1a**) ist *1H*-[2]Benzopyran-1-on. Isothiocumarin (**2a**) heißt *1H*-[2]Benzothiopyran-1-on, Cumarin (**3a**) heißt *2H*-[1]Benzopyran-2-on und Thiocumarin (**4a**) wird als *2H*-[1]Benzothiopyran-2-on bezeichnet. Chromon (**5a**) heißt eigentlich *4H*-[1]Benzopyran-4-on und abschließend ist Thiochromon (**6a**) nach IUPAC als *4H*-[1]Benzothiopyran-4-on zu bezeichnen.

## 2. Vorkommen, Aktivität und Anwendung von Isocumarinen und Isothiocumarinen

In der Natur existiert eine große Anzahl von Abkömmlingen des Isocumarins (**1a**) und dem an der C-C-Doppelbindung reduzierten Isochroman-1-on (3,4-Dihydroisocumarin) (**7a**) mit vielfältigen biologischen Aktivitäten<sup>[8]</sup>. Es ist zu erwähnen, dass unsubstituiertes Isocumarin (**1a**) selbst nicht in der Natur vorkommt<sup>[8]</sup>, sondern nur in Form von Derivaten auftritt; viele davon mit einem Substituenten am C-3. Auch das unsubstituierte Isothiocumarin (**2a**) und das Isothiochroman-1-on (3,4-Dihydroisothiocumarin) (**8a**) wurden bisher noch nicht aus natürlichen Quellen isoliert, sie können daher als rein synthetische Stoffe betrachtet werden.

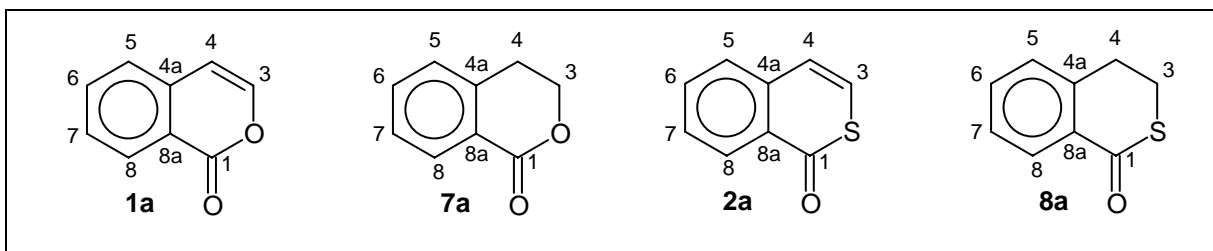
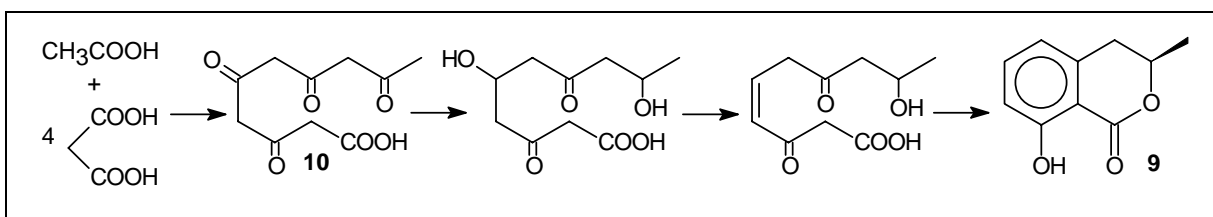


Abbildung 3: Isocumarin (1a), Isochroman-1-on (7a), Isothiocumarin (2a) und Isothiochroman-1-on (8a)

Als Quelle der Isocumarine seien Mikroben, Pflanzen und Insekten genannt. Isocumarine ohne einen Sauerstoff-Substituenten an C-8 werden in Pflanzen gefunden und ihre Biosynthese verläuft nicht über Acetat-Zwischenstufen<sup>[9]</sup>. Die über Acetat-Zwischenstufen biosynthetisch hergestellten Isocumarine tragen an C-8 einen Sauerstoff, manche haben auch an C-6 eine zusätzliche Sauerstoff-Funktionalität erhalten. Weitere Oxygenierungen oder Alkylierungen können an den verbleibenden Positionen stattfinden.

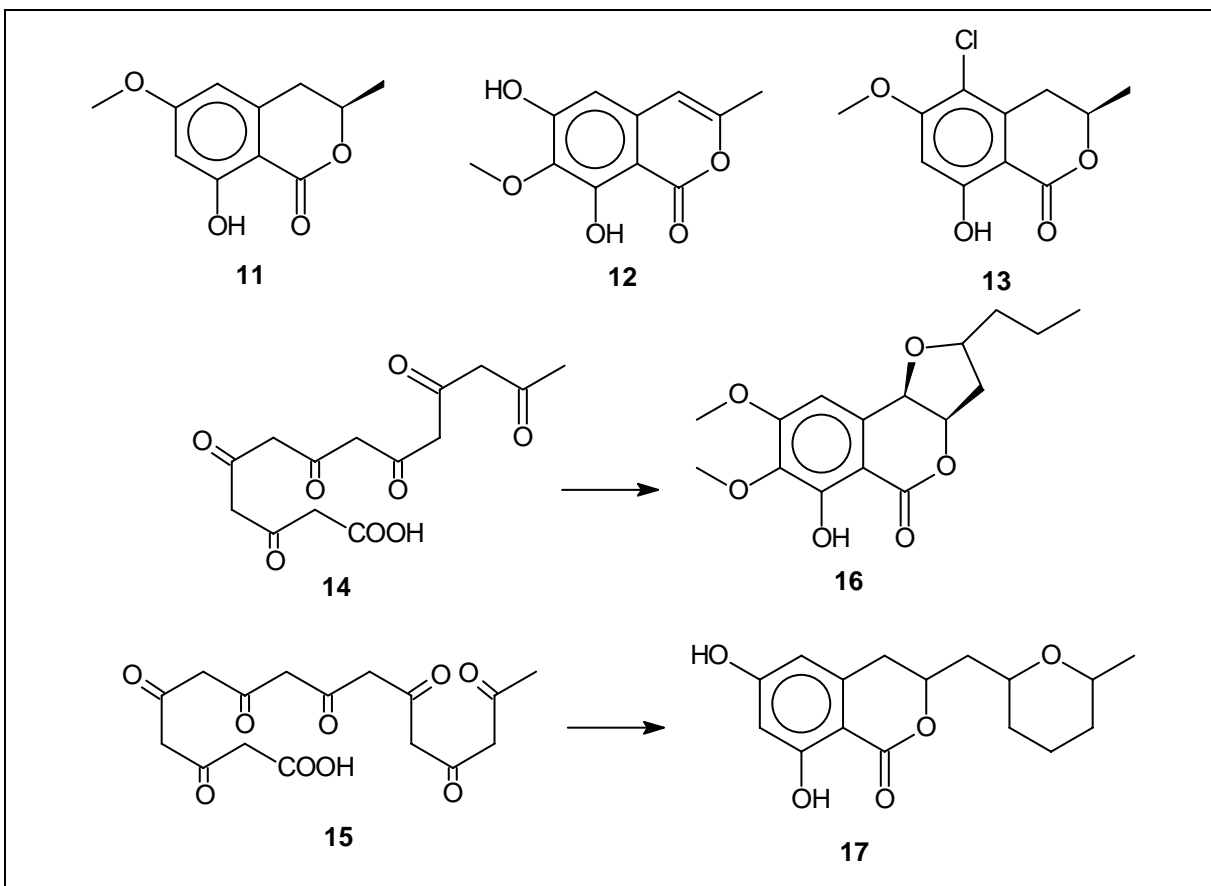
Als Beispiel soll die Biosynthese des (-)-Mellein (**9**) gezeigt werden (Schema 1):



Schema 1: Biosynthese des (-)-Melleins

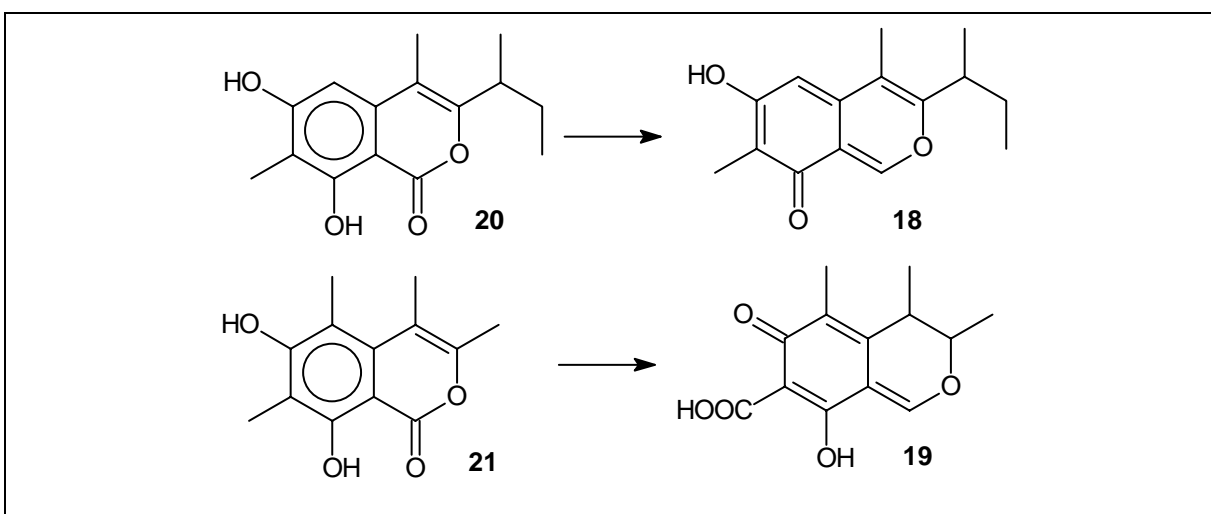
Die frühe Reduktion von zwei Carbonyl-Gruppen der Polyketo-Verbindung **10** konnte durch Zugabe von  $\text{CD}_3\text{COOH}$  gezeigt werden<sup>[10]</sup>. Der Verlust der Sauerstoff-Funktionalität am C-6 ist üblich; als Konsequenz des Cyclisierungsmechanismus bleibt der Sauerstoff an C-8 bei aus Acetat hergestellten Isocumarinen jedoch immer erhalten<sup>[8]</sup>. Weitere aus diesen Polyketon-Ketten hergestellte Isocumarine sind zum Beispiel 6-Methoxymellein (**11**), Reticulol (**12**) und ein Chlorisocumarin (**13**)<sup>[11]</sup>; längere Polyketon-Ketten wie **14** und **15** erzeugen z.B. Monocerin (**16**)<sup>[12]</sup> und Asperentin (**17**)<sup>[13]</sup> (Schema 2).





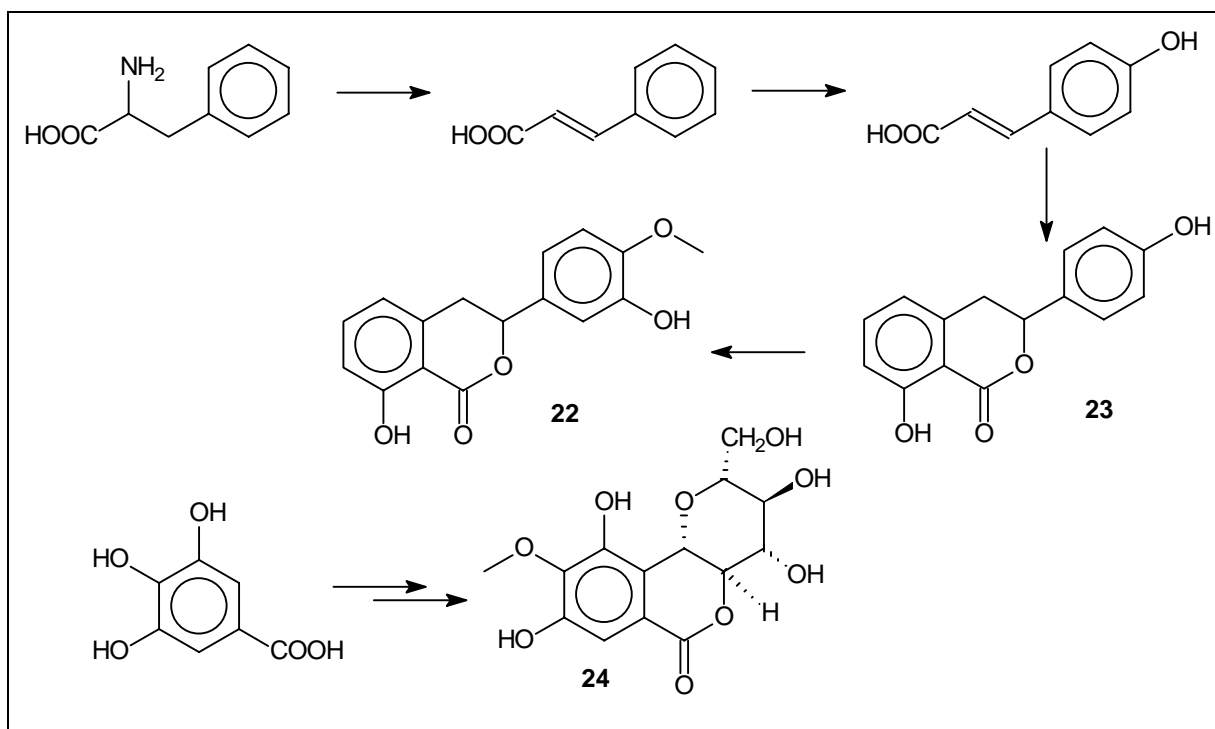
**Schema 2: Einige natürlich vorkommende Isocoumarine**

Isocoumarine treten auch als Zwischenstufen bei biosynthetischen Prozessen auf. So entstehen z.B. das Ascochitin (**18**)<sup>[14],[15]</sup> und das Citrinin (**19**)<sup>[16],[17],[18]</sup> aus Isocoumarinen (**20** und **21**) (Schema 3).



**Schema 3: Als Zwischenstufen vorkommende Isocoumarine**

Die Biosynthese von Isocumarinen bei Pflanzen ist weniger intensiv erforscht. Phyllostulcin (**22**) und Hydrangenol (**23**) werden z.B. aus Phenylalanin über Zimtsäure und p-Cumarinsäure<sup>[19],[20]</sup> gebildet, Bergenin (**24**) wird aus Gallussäure über C-Glucosylierung gebildet<sup>[8]</sup> (Schema 4).



Schema 4: Biosynthese von Phyllostulcin (**22**), Hydrangenol (**23**) und Bergenin (**24**)

Isocoumarine haben eine große Bandbreite an biologischen Aktivitäten<sup>[8]</sup>. Viele Isocoumarine aus Pilzen, wie z.B. Oospolacton (**25**), 6-Methoxymellein (**26**) und das analoge 3,4-Dihydro-6-methoxymellein (**27**) (Abbildung 4), zeigen fungizide Wirkungen auf andere Pilze, wohl als Antwort auf Konkurrenzkämpfe der Pilze untereinander. Gleichzeitig besitzen diese Isocoumarine eine phytotoxische oder phytopathogene Wirkung auf Pflanzen.

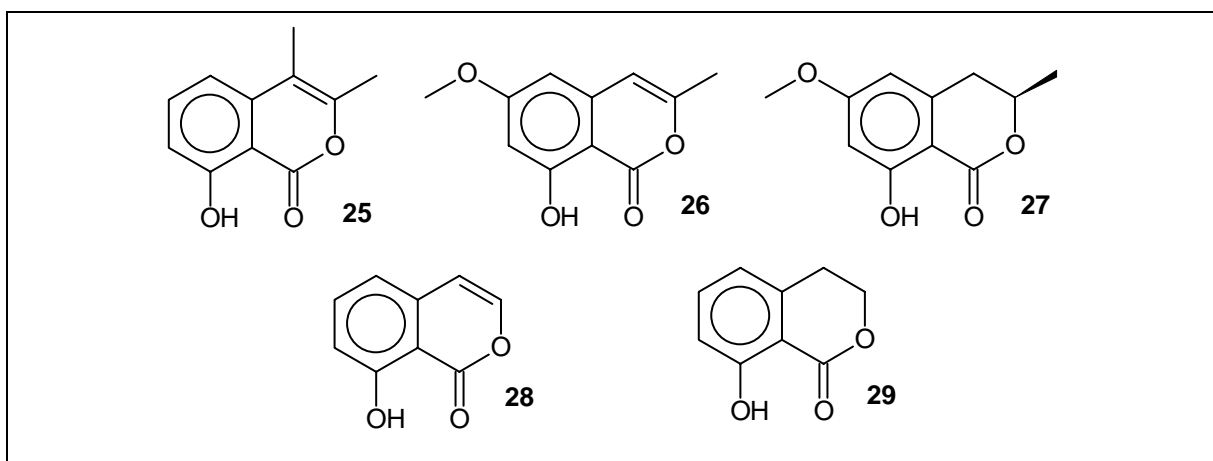


Abbildung 4: Isocumarine mit fungizider, phytotoxischer oder phytopathogener Wirkung

Mellein (**9**) verhindert das Wachstum von Maissetzlingen und wurde in verschiedenen Insekten gefunden, so z.B. in den Verteidigungssekreten von Termiten, verschiedener Ameisenarten und der orientalischen Fruchtmotte. Das 8-Hydroxyisocoumarin (**28**) und sein 3,4-dihydroanaloges **29** (Abbildung 4) wurden im Verteidigungssekret des Tembrionid-Käfers (*Aspena pubescens*) gefunden.

Eine interessante Verbindung ist das Coriandrin (**30**) und sein 3,4-dihydroanaloges **31** (Abbildung 5), welches aus jungen Koriander-Pflanzen stammt und phototoxische Eigenschaften hat<sup>[21]</sup>. Es ist das erste Beispiel für ein natürliches Isocoumarin mit kondensiertem Furanring.

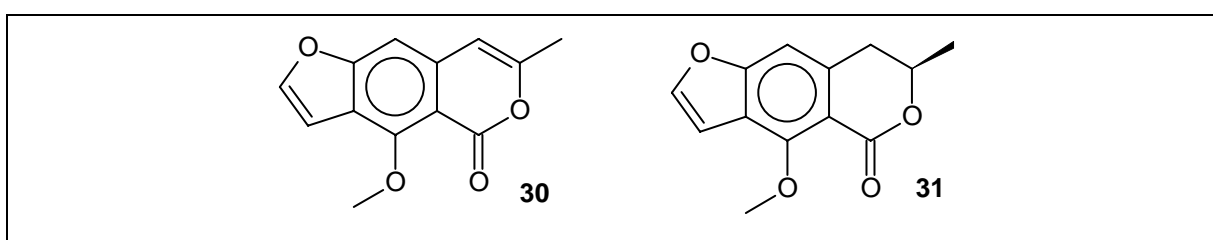


Abbildung 5: Coriandrin (**30**) und 3,4-Dihydrocoriandrin (**31**)

Manche Isocumarine sind giftig für Menschen. Oosponol (**32**) hemmt die Dopamin- $\beta$ -Hydroxylase und verursacht Hautausschlag, Bronchitis und Lungenentzündung<sup>[22]</sup>, Reticulol (**33**) hemmt die cyclAMPase. Andere Isocumarine zeigen für den Menschen günstige Eigenschaften, wie z.B. das Duclauxin (**34**) mit Antitumor-Aktivität oder das Bactobolin A (**35**) mit antiviralen und antibakteriellen Eigenschaften<sup>[23]</sup> (Abbildung 6). Neuere *in-vitro*-

Untersuchungen<sup>[24]</sup> an Mäuse-M1-Zellen und menschlichen HL-60-Zellen zeigten eine phagocytische Aktivität des Phyllodulcins (**22**) und der Thunberginole **36** (Abbildung 6).

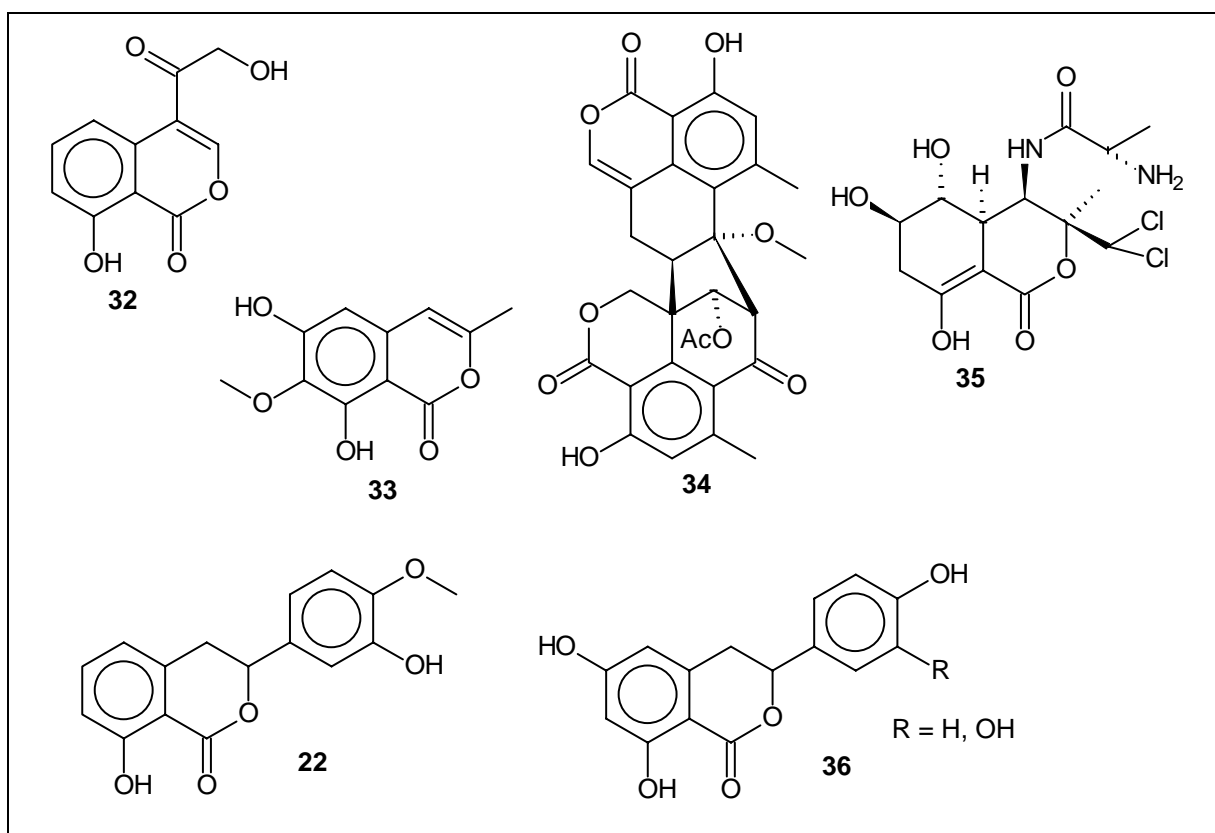


Abbildung 6: Isocoumarine mit biologischen Aktivitäten

Das einzige bisher bekannte natürlich vorkommende Derivat des Isothiocumarins (**2a**) bzw. des Isothiochroman-1-ons (**8a**), das Polycarpamin B (**37**), wurde 1990 aus der maritimen Pflanze *Polycarpa auzata* isoliert<sup>[25]</sup>. Es zeigte antifungale Aktivität bei *in vitro*-Untersuchungen.

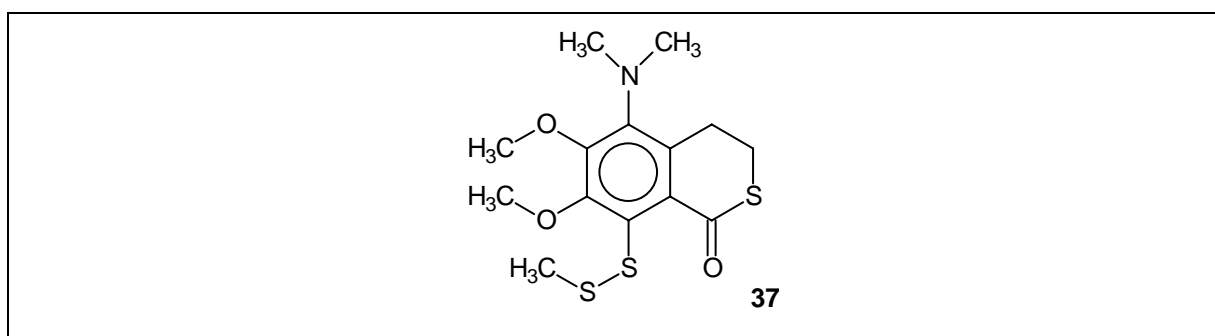
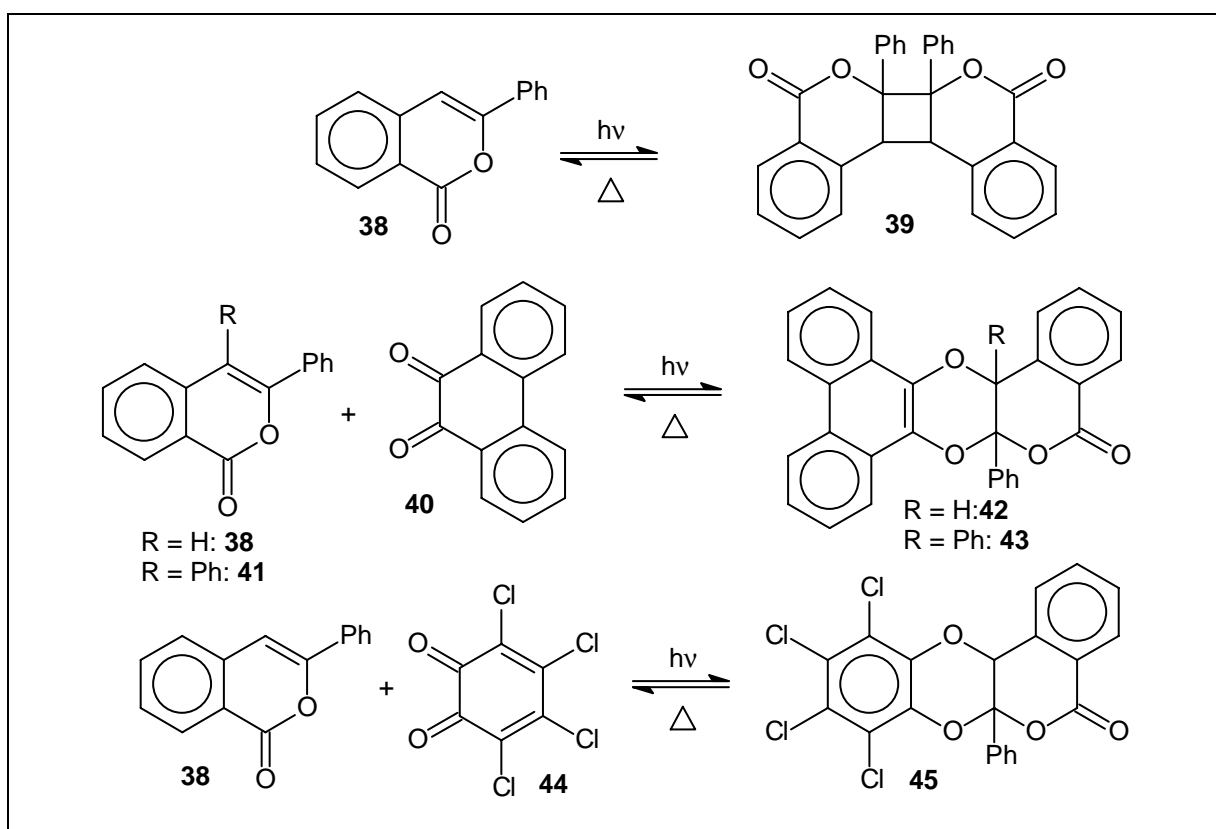


Abbildung 7: Polycarpamin B (37)

### 3. Vergleich der Photochemie von Isocumarinen, Isothiocumarinen, Cumarinen und Thiocumarinen

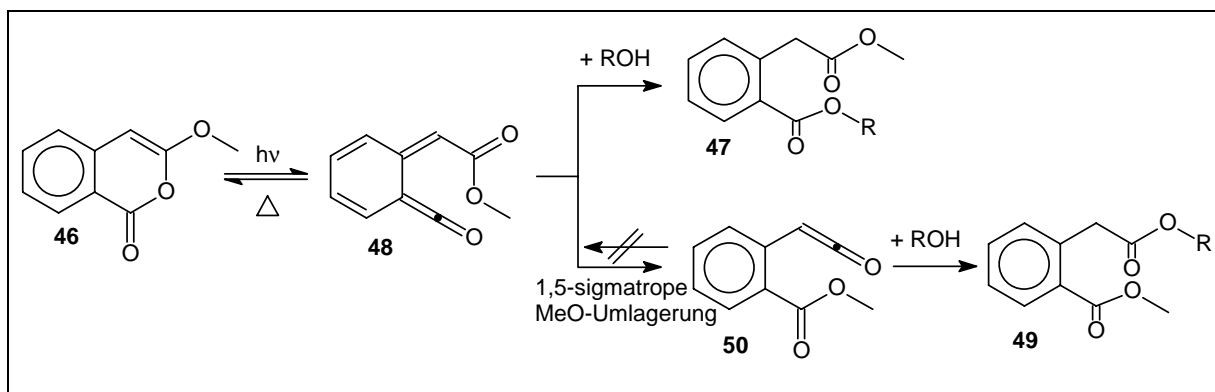
Über die photochemischen Reaktionen des Isocumarins (**1a**) und seiner Derivate ist relativ wenig bekannt. Eine erste Erwähnung findet sich 1950 von Schönberg et al.<sup>[26]</sup>. Die 25-tägige Bestrahlung von 3-Phenylisocumarin (**38**) mit Sonnenlicht (im November in Ägypten) erzielte das Photodimer **39**. Auch die Photoreaktionen von Phenanthrachinon (**40**) mit 3-Phenylisocumarin (**38**) bzw. 3,4-Diphenylisocumarin (**41**, R = Ph.) wird beschrieben. Die Photoaddukte **42** und **43** wurden nach 2-tägiger (Mai) bzw. nach 20-tägiger (Dezember) Bestrahlung mit Sonnenlicht erhalten. 3-Phenylisocumarin (**38**) reagiert ebenso mit Tetrachlorbenzochinon (**44**) zum Photoaddukt **45**<sup>[27]</sup> nach 15-tägiger Sonneneinwirkung. Alle Reaktionsprodukte konnten durch die Einwirkung von Wärme wieder in die Edukte überführt werden.



Schema 5: Photochemische Reaktionen von Isocoumarin-Derivaten

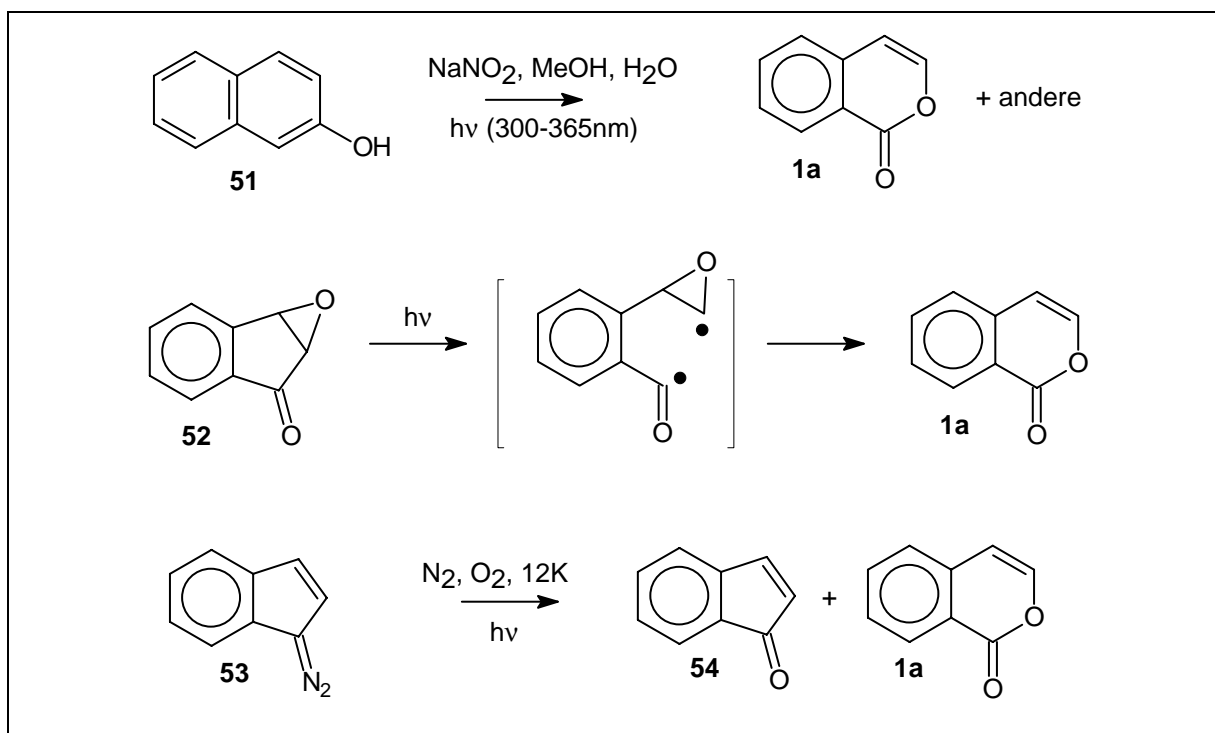
Eine Untersuchung der Photochemie von 3-Methoxyisocumarin (**46**) in Alkoholen (Methanol und Ethanol) wurde 1982 von Kaneko et al.<sup>[28]</sup> durchgeführt. Dabei fanden sich zwei Arten

von Diestern der Homophthalsäure als Produkte, zum einen das Produkt **47** aus der Addition des Alkohols an das primär gebildete Keten **48**, zum anderen der isomere Ester **49**. Dieser rührt aus der Addition des Alkohols an das Keten **50** her, welches über eine 1,5-sigmatrope Methoxy-Umlagerung aus dem primären Keten **48** entstanden ist (Schema 6).



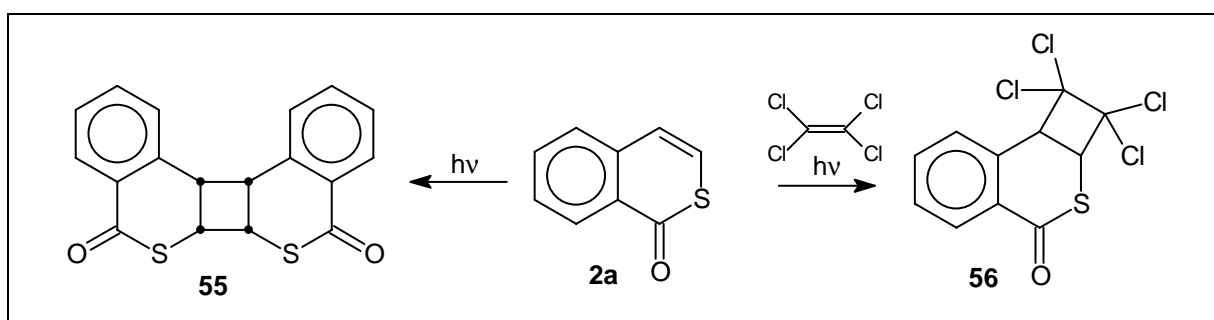
Schema 6: Photochemische Reaktionen des 3-Methoxyisocumarins (**47**)

Ein anderer Aspekt ist die photochemische Bildung von Isocumarin. So entsteht Isocumarin (**1a**) bei der Bestrahlung von 2-Naphthol (**51**) in wässriger Nitrit-Lösung neben anderen Produkten<sup>[29],[30]</sup>. Isocumarin (**1a**) ist auch das Produkt bei der Bestrahlung 2,3-Epoxyindanon (**52**)<sup>[31]</sup> und bei der Bestrahlung von Diazoinden (**53**)<sup>[32]</sup> neben 1-Indenon (**54**).



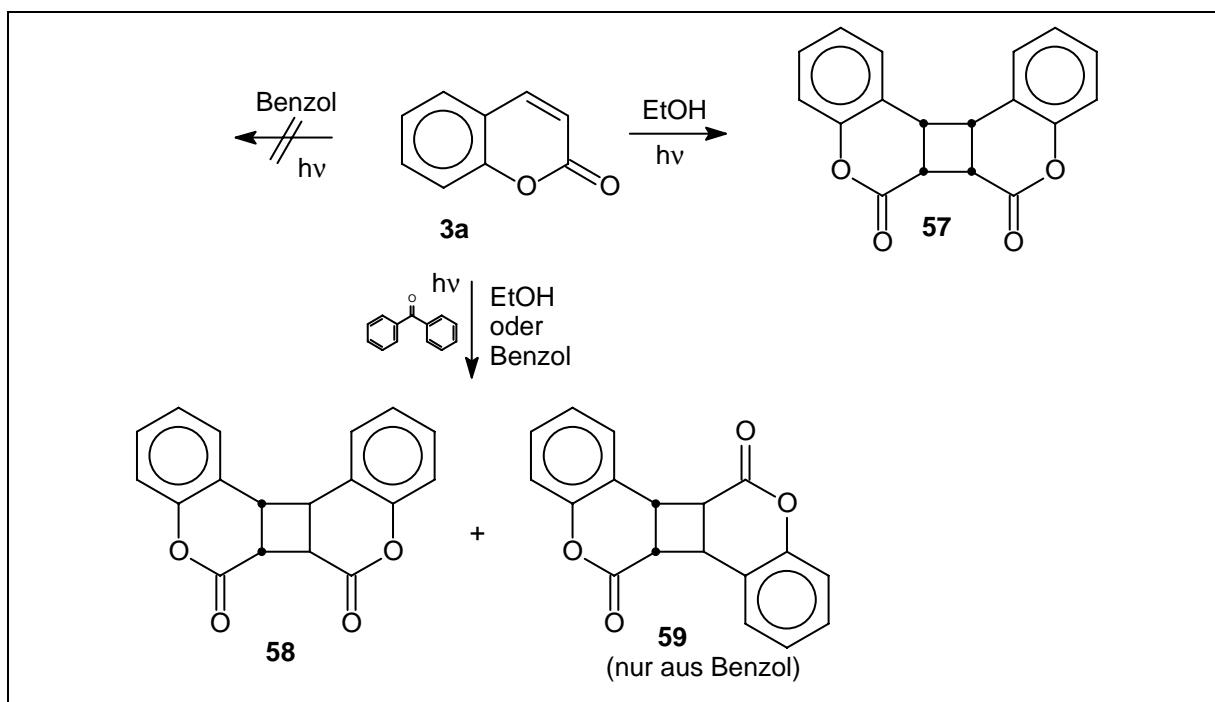
Schema 7: Isocumarin (**1a**) als photochemisches Produkt

Noch weniger ist bisher über die Photoreaktionen des Isothiocumarins (**2a**) und seiner Derivate bekannt. Dies ist nicht sehr verwunderlich, wenn man bedenkt, dass es sich um rein synthetische, also nicht natürlich vorkommende, Substanzen handelt. Erste Untersuchungen zu dieser Verbindung wurden 1997 von Margaretha et al. durchgeführt<sup>[33]</sup>. Es konnte gezeigt werden, dass Isothiocumarin (**2a**) sowohl in Festphase als auch, mit deutlich geringeren Ausbeuten, in Lösung ein Dimerisierungsprodukt **55** liefert. In Anwesenheit von Tetrachlorethen bildet sich das Cycloadditionsprodukt **56**.



Schema 8: Photochemische Reaktionen des Isothiocumarins (**2a**)

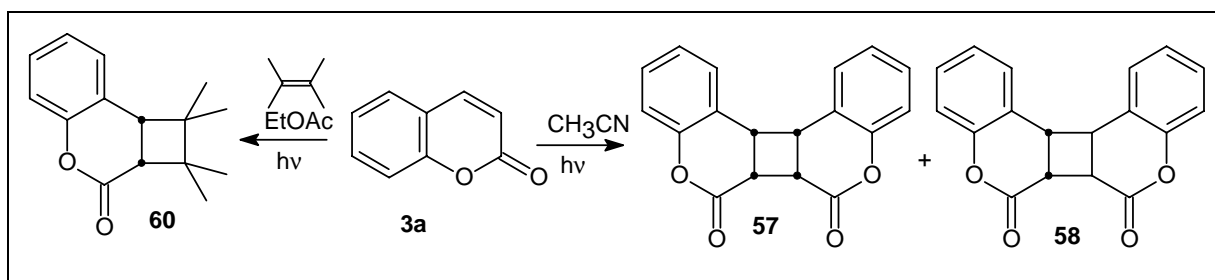
Im Gegensatz zur Photochemie vom Isocumarin (**1a**) und Isothiocumarin (**2a**) ist die des unsubstituierten Cumarin (**3a**) gut bekannt. Schon 1964 untersuchten Hammond et al.<sup>[34]</sup> die Photodimerisierung von Cumarin (**3a**) in verschiedenen Lösungsmitteln. Es zeigte sich, dass die Bestrahlung in Ethanol das *Kopf-Kopf-cis-cisoid-cis*- Dimer **57** ergab, während aus einer Benzollösung gar kein Produkt isoliert werden konnte. Die Bestrahlung von Cumarin (**3a**) in Benzol oder Ethanol unter Zugabe von Benzophenon hingegen produzierte das *Kopf-Kopf-cis-transoid-cis*- Dimer **58** und zusätzlich aus Benzol noch Spuren vom *Kopf-Schwanz-cis-transoid-cis*- Dimer **59**.



Schema 9: Photochemische Reaktionen des Coumarins (3a)

Bei den Bestrahlungen mit Benzophenon handelt es sich um sogenannte *sensibilisierte* Bestrahlungen. Hier spielt ein Energietransfer des angeregten Benzophenons auf ein Grundzustands-Coumarin eine große Rolle. Coumarin (3a) dimerisiert auch unter nicht-sensibilisierten Bedingungen<sup>[35]</sup> und bildet das *Kopf-Kopf-cis-cisoid-cis*-Dimer 57 und das *Kopf-Kopf-cis-transoid-cis*-Dimer 58, je nachdem, ob ein angeregtes Singulett-Coumarin-Excimer oder ein angeregtes Triplett-Coumarin reagiert. Eine genauere Erklärung der Befunde folgt im Kapitel B.2.1, Allgemeine Grundlagen der Photochemie.

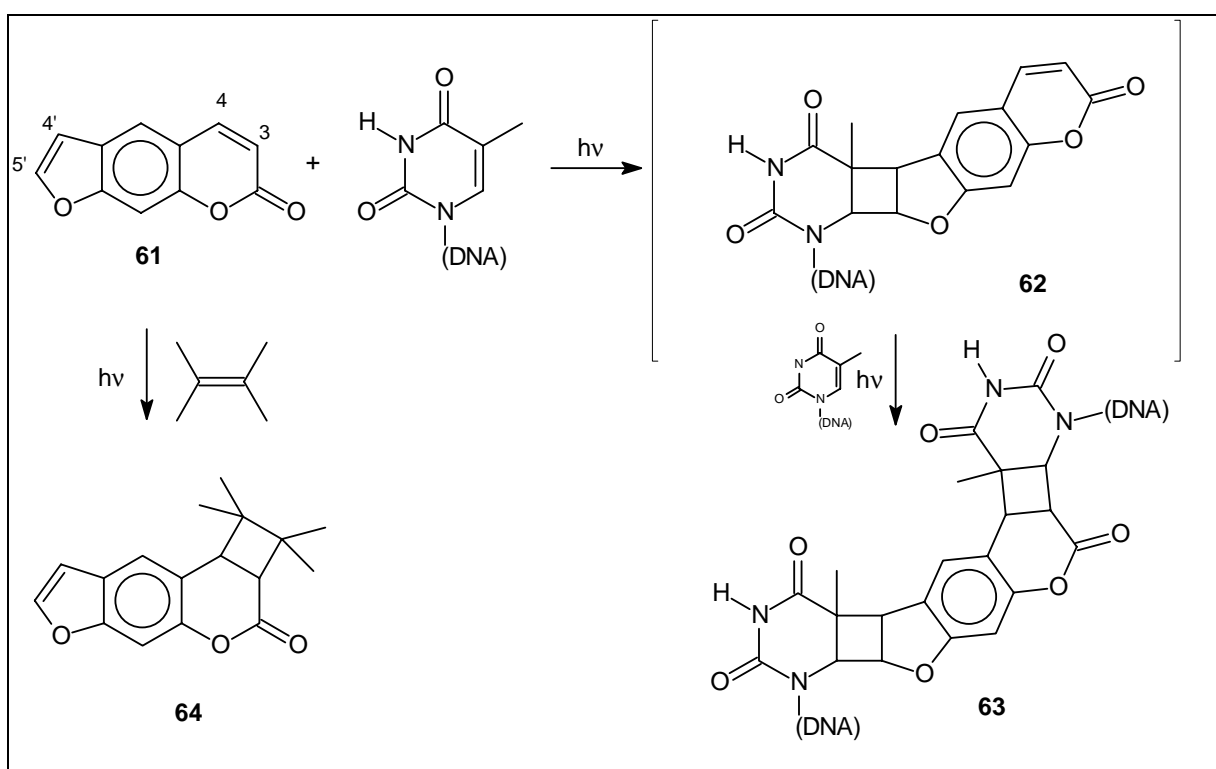
Mit 2,3-Dimethyl-2-buten (Tetramethylethen) reagiert Coumarin (3a) zum [2+2]-Photocycloaddukt 60<sup>[36]</sup>.



Schema 10: Weitere photochemische Reaktionen des Coumarins (3a)

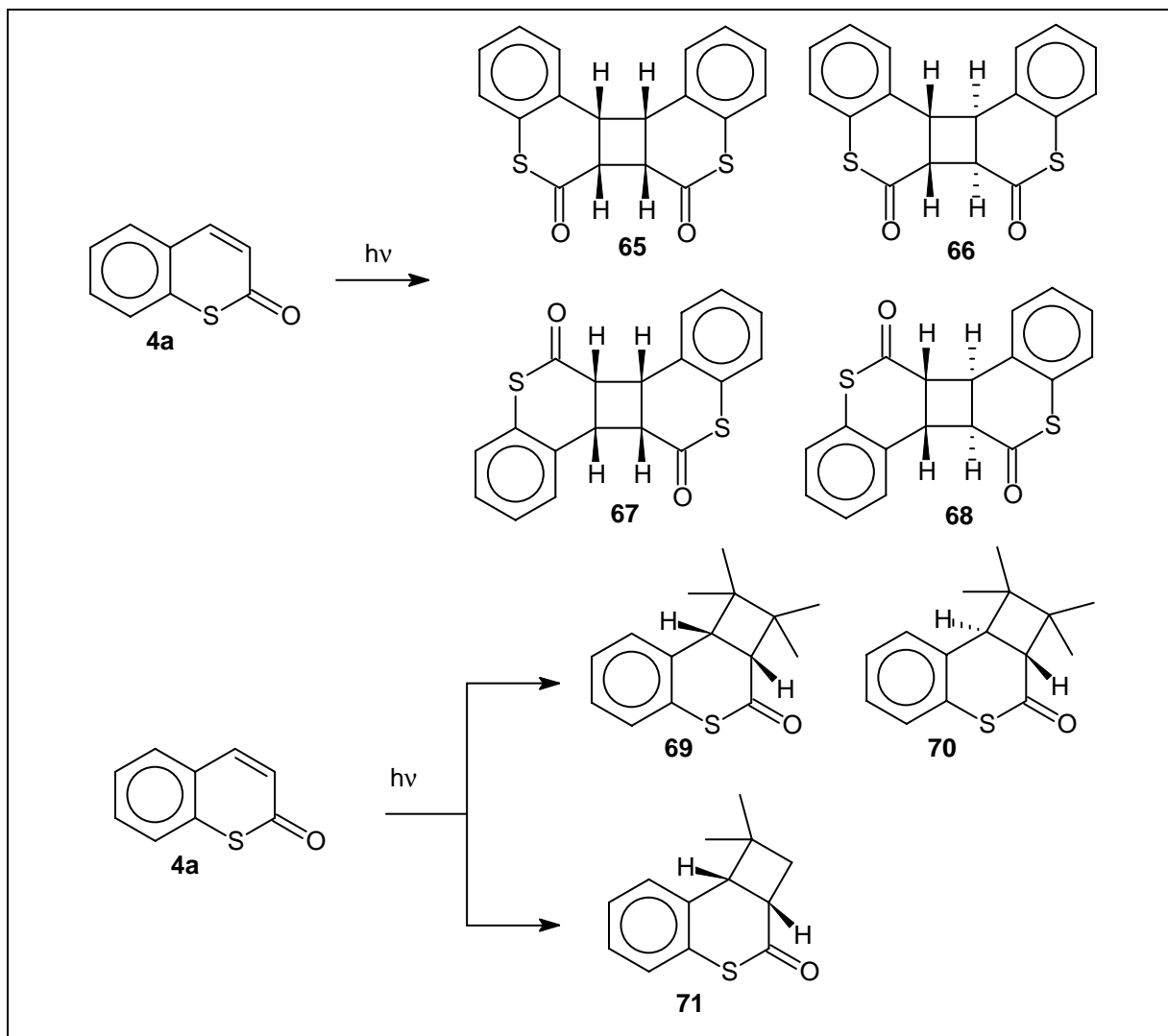


Interessant und von medizinischer Bedeutung sind die Furocumarine, insbesondere das Psoralen (**61**), das zwei photochemisch konkurrierende Doppelbindungen enthält. Therapeutisch gegen Psoriasis eingesetzt reagiert zunächst die 4',5'-Doppelbindung des Psoralens mit einem Thymin der DNA zu einem Cyclobutanderivat **62** und erst im folgenden die 3,4-Doppelbindung mit einem zweiten Thymin zum Diaddukt **63**<sup>[37]</sup>. Im Gegensatz dazu reagiert das Psoralen bei Bestrahlungen in Lösung in Anwesenheit von Tetramethylethen (2,3-Dimethyl-2-buten) an der 3,4-Doppelbindung; es bildet sich das Photocycloaddukt **64**<sup>[38],[39]</sup>.



Schema 11: Reaktion des Psoralens (61) mit der DNA

Die photochemischen Reaktionen des Thiocumarins (**4a**) sind relativ unerforscht. Bekannt ist die Dimerisierungsreaktion in Lösung<sup>[40]</sup> zum Dimer **65**, in Festphase<sup>[41]</sup> zu den Produkten **65**, **66**, **67** und **68** sowie die Reaktionen<sup>[40]</sup> mit Tetramethylethen und 2-Methylpropen zu den Produkten **69** und **70** bzw. **71**.



Schema 12: Photoreaktionen des Thiocumarins

#### 4. Aufgabenstellung

Das erste Ziel dieser Arbeit ist es, einen möglichst einfachen, kostengünstigen und effektiven Syntheseweg zu einigen substituierten Isocumarinen und Isothiocumarinen aufzuzeigen. Die Substitution soll nur am aromatischen Ring vorgenommen werden, um sterische Effekte an der Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 bei potentiellen [2+2]-Photocycloadditionsreaktionen möglichst gering zu halten. Außerdem sollen die Substituenten in ihrer elektronischen Struktur möglichst verschiedenartig sein, von elektronenliefernd über konjugiert bis elektronenziehend, um die Auswirkungen auf die Doppelbindung untersuchen zu können.

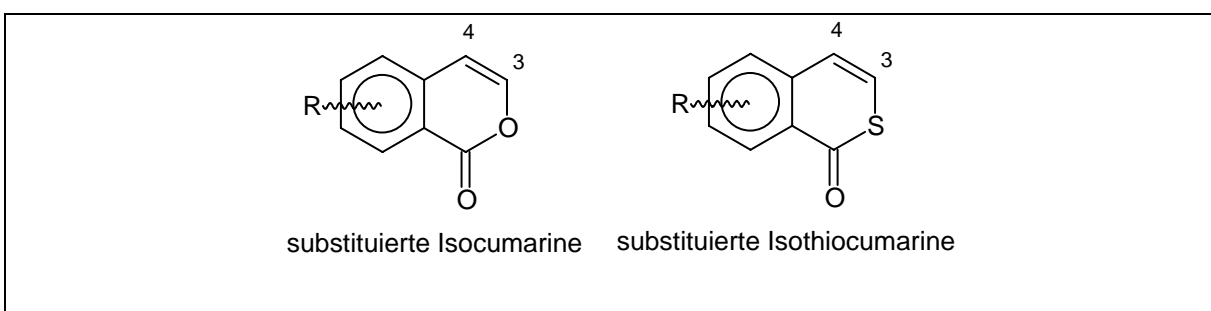


Abbildung 8: Zielmoleküle

Auf die Synthese aufbauend sollen die photochemischen Eigenschaften der dargestellten Moleküle untersucht werden. Zunächst in Festphasenreaktionen, um, ähnlich wie im Falle des Cumarins (**3a**) und des Thiocumarins (**4a**), möglichst alle potentiellen Dimeren zu erhalten. Im weiteren Verlauf sollen photochemische Reaktionen auch in Lösung durchgeführt werden, dies sowohl in An- als auch in Abwesenheit von anderen Alkenen, insbesondere dem Tetrachlorethen als auch dem 2,3-Dimethyl-2-buten (Tetramethylethen).

Ziel ist es dabei, zu untersuchen, ob und inwieweit sich das Substitutionsmuster auf die Reaktivität auswirkt und ob der Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel für die Produktbildung vorteilhaft ist.

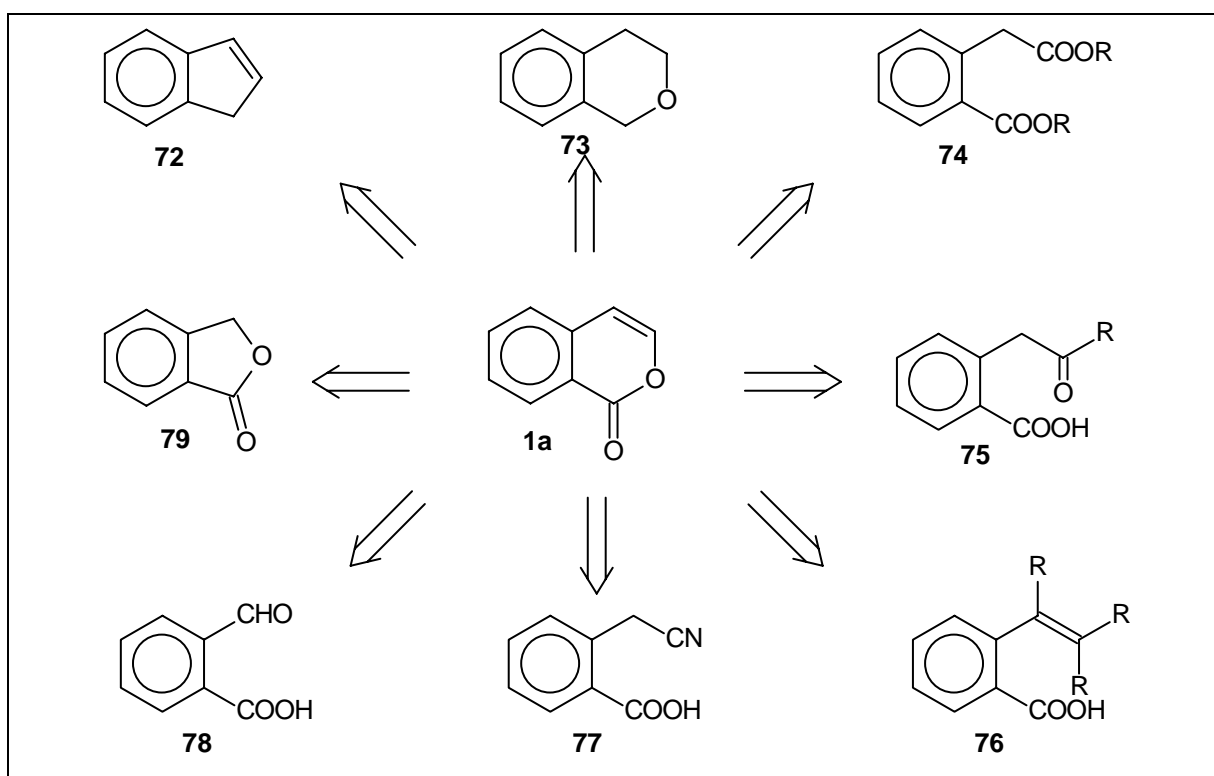
Prinzipiell könnten alle synthetisierten Isocumarine und Isothiocumarine auf ihre Anwendbarkeit in der Medizin und Pharmazie hin untersucht werden.

## **B Hauptteil**

## 1. Darstellung der Photoedukte

### 1.1 Allgemeine Konzepte und Synthesestrategien

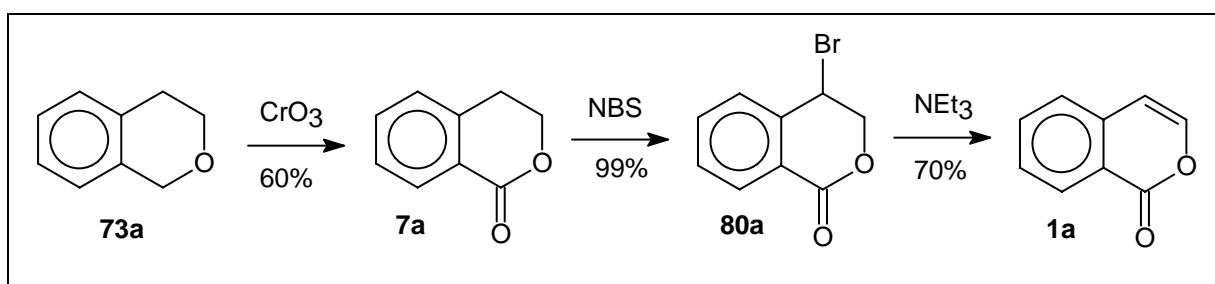
Zur Synthese des Isocumarins (**1a**) und seiner Derivate wurden viele Anstrengungen unternommen<sup>[8, 42]</sup>. Allgemein gelingt die Darstellung durch Cyclisierung oder Cycloaddition eines vorhandenen, entsprechend substituierten Aromatensystems. Eine gute Übersicht bietet der 1964 erschienene Artikel<sup>[42]</sup> von R. D. Barry. Als Edukte kommen Inden (**72**), Isochroman (**73**), Homophthalsäure bzw. deren Ester (**74**), 2-(2'-Oxoalkyl)-benzoesäure (**75**), 2-Vinylbenzoesäure (**76**),  $\alpha$ -Cyanohomophthalsäure (**77**), 2-Formylbenzoesäure (**78**) und Phthalid (**79**) zum Einsatz.



Schema 13: Retrosynthese der Isocumarine

## 1.2 Verwendeter Syntheseweg

In der dieser Dissertation vorausgegangenen Diplomarbeit wurde Isocumarin (**1a**) in guten Ausbeuten aus dem unsubstituierten Isochroman (**73a**) dargestellt. Die Synthese verlief über eine Oxidation mit Chromtrioxid zum Isochroman-1-on (**7a**), eine Bromierung mit N-Bromsuccinimid (NBS) zum 4-Bromisochroman-1-on (**80a**) und eine Dehydrobromierung mit Triethylamin (NEt<sub>3</sub>) zu **1a**.



Schema 14: Einfaches Syntheschema zum Isocumarin (**1a**)

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde versucht, eine Reihe von substituierten Isocumarinen **1b-i** aus den entsprechenden Isochromanen **73b-i** darzustellen.

### 1.2.1 Übersicht

Aus Gründen der Übersichtlichkeit soll an dieser Stelle zunächst das gesamte Synthesekonzept vorgestellt werden (Schema 15). Die Beschreibung der einzelnen Schritte und ihrer Mechanismen wird in den darauffolgenden Kapiteln genauer erfolgen.

Als eigentliches Ausgangsmaterial wurde in allen Fällen ein entsprechend substituierter 2-Phenylethanol **81** benutzt. Diese zum Teil käuflichen Stoffe wurden aus Kostengründen in den meisten Fällen aus der jeweiligen 2-Phenylessigsäure **82** dargestellt<sup>[43]</sup>. In einem Falle wurde die 2-Phenylessigsäure **82** noch aus dem Nitril **83** synthetisiert.

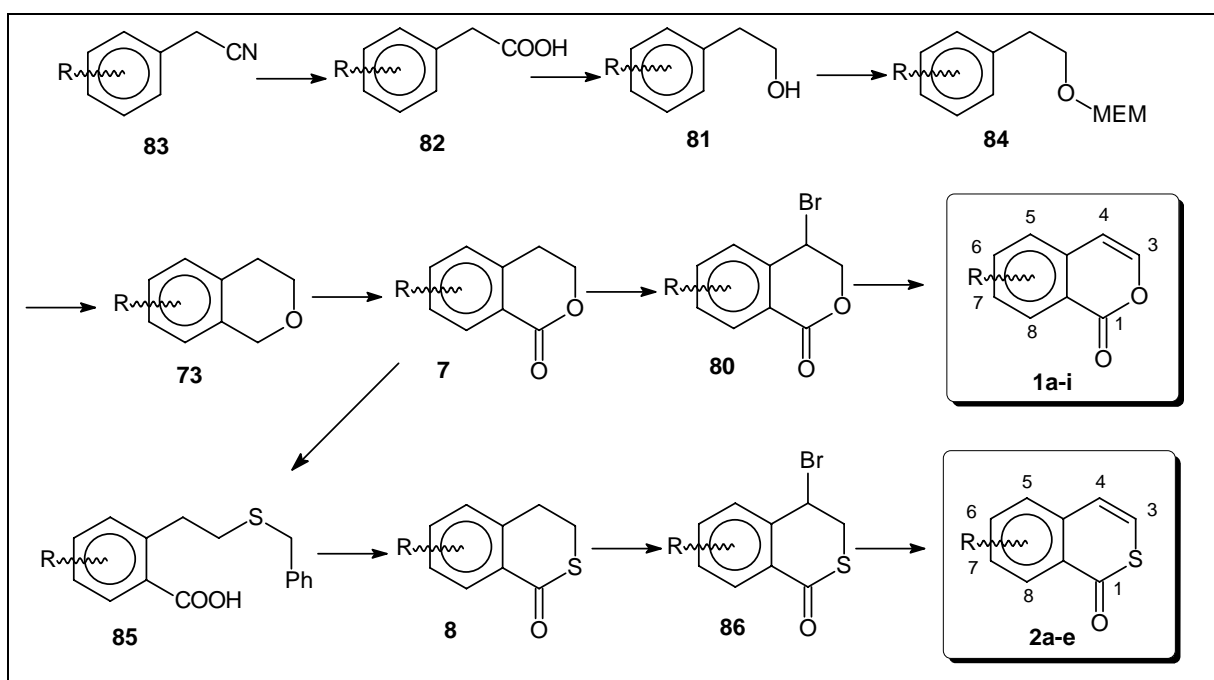
Die 2-Phenylethanole **81** wurden durch eine Reaktion mit Methoxyethoxymethylchlorid (MEM-Chlorid) in die Methoxyethoxymethyl-Ether (MEM-Ether)<sup>[44, 45]</sup> **84** überführt. Durch

eine Ringschlussreaktion mit Titantrichlorid<sup>[45, 46, 47]</sup> als Reagenz konnten aus den MEM-Ethern **84** die Isochromane **73** erhalten werden. Die Oxidation der Isochromane **73** mit Pyridiniumchlorochromat (PCC)<sup>[48]</sup> führte zu den Isochroman-1-onen **7**.

Zur Darstellung der Isocumarine **1b-i** wurde das entsprechende Isochroman-1-on **7** zunächst mit NBS behandelt. Das bromierte Reaktionsprodukt **80** wurde dann mit NEt<sub>3</sub> zum Isocumarin **1** dehydrobromiert<sup>[49]</sup>.

Die Darstellung der Isothiocumarine **2a-e** gelang aus den Isochroman-1-onen **7** durch eine Reaktion mit Benzylthiolat zur Benzoesäure **85** und einer darauffolgenden Umsetzung mit Trifluoressigsäureanhydrid zum Isothiochroman-1-on **8**<sup>[50]</sup>.

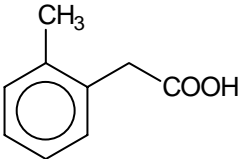
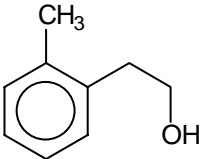
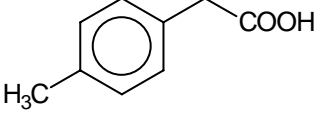
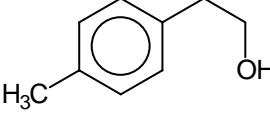
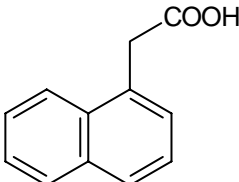
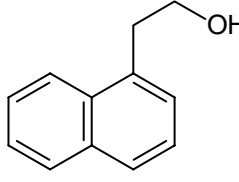
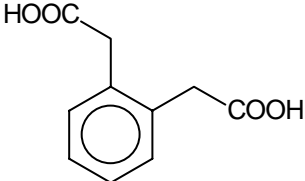
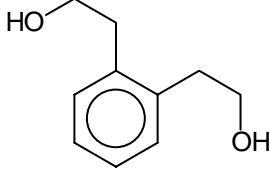
Eine abschließende Bromierung-Dehydrobromierung mit NBS und NEt<sub>3</sub> lieferte über die 4-Bromisothiochroman-1-one **86** die Isothiocumarine **2a-e**<sup>[49]</sup>.



Schema 15: Verwendeter Syntheseweg zu den Isocumarinen und Isothiocumarinen

### 1.2.2 Darstellung der 2-Phenylethanole

Aus Kostengründen wurden die 2-Phenylethanole **81** zum größten Teil aus den entsprechenden 2-Phenylethansäuren **82** durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt. Die Ausbeuten für die Reaktionen bewegten sich zwischen 80 und 99% (siehe Tabelle 1).

Edukt ( <b>82</b> )	Produkt ( <b>81</b> )	Ausbeute
 <p>2-Methylphenylethansäure <b>(82b)</b></p>	 <p>2-(2'-Methylphenyl)-ethanol <b>(81b)</b></p>	80 %
 <p>4-Methylphenylethansäure <b>(82c)</b></p>	 <p>2-(4'-Methylphenyl)-ethanol <b>(81c)</b></p>	99%
 <p>1-Naphthylethansäure <b>(82e)</b></p>	 <p>2-(1-Naphthyl)-ethanol <b>(81e)</b></p>	80%
 <p>2-(2'-Carboxymethyl)-phenyl- ethansäure <b>(82f)</b></p>	 <p>2-(2'-(2''-Hydroxyethyl)-phenyl)-ethanol <b>(81f)</b></p>	80%



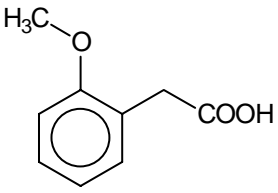
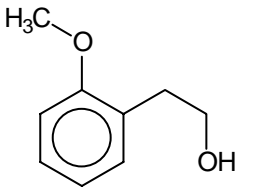
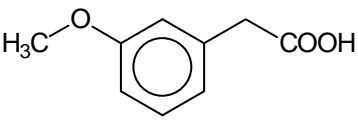
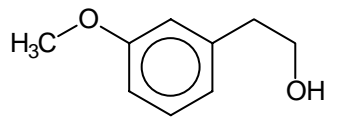
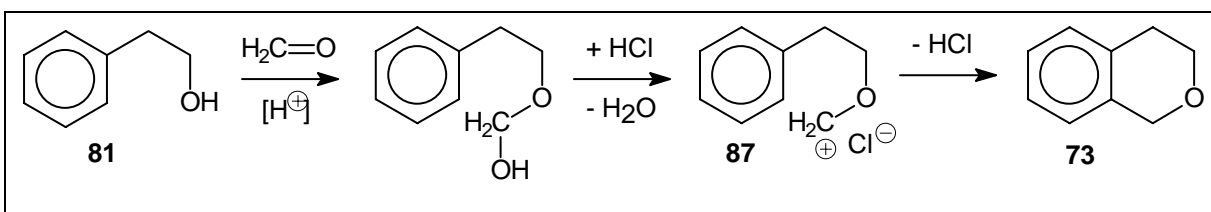
Edukt ( <b>82</b> )	Produkt ( <b>81</b> )	Ausbeute
 <p>2-Methoxyphenylacetic acid <b>(82h)</b></p>	 <p>2-(2'-Methoxyphenyl)-ethanol <b>(81h)</b></p>	96%
 <p>3-Methoxyphenylacetic acid <b>(82i)</b></p>	 <p>2-(3'-Methoxyphenyl)-ethanol <b>(81i)</b></p>	82%

Tabelle 1: Ausbeuten der Phenylethanol-Synthesen

### 1.2.3 Darstellung der Methoxyethoxymethyl-ether

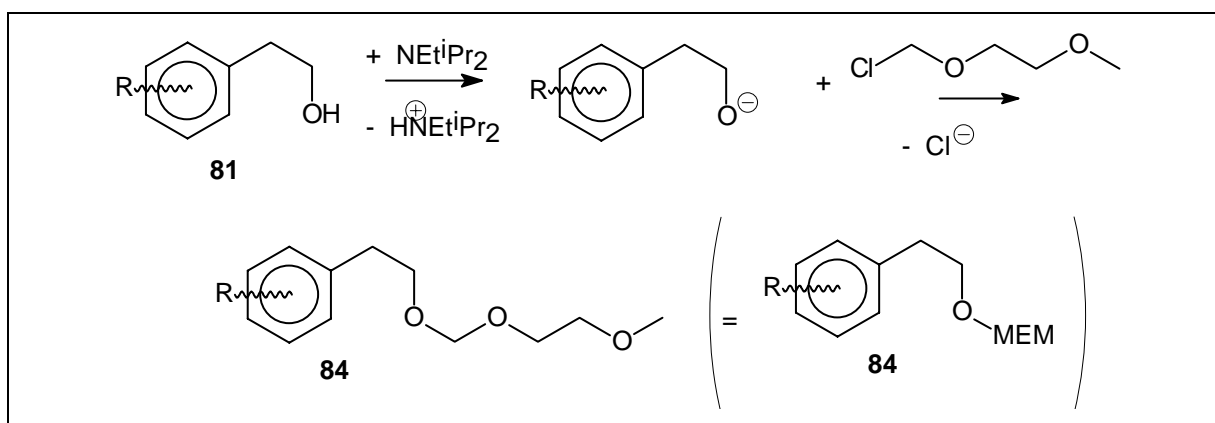
Die Synthese der Isochromane **73** erfolgt großtechnisch aus der Reaktion von 2-Phenylethanol **81** mit Formaldehyd unter Einwirkung von Chlorwasserstoffgas<sup>[51]</sup>. Der Mechanismus beinhaltet einen Additionsschritt an das Formaldehyd, einer Dehydratisierung und eine intramolekulare aromatische Substitution:



Schema 16: Technischer Syntheseweg zu Isochromanen

Entscheidend bei diesem Reaktionsweg ist das Auftreten eines primären Carbeniumions als Zwischenstufe (**87**) in räumlicher Nähe zum Aromaten. Der Ringschluss zum Isochromansystem erfolgt dann durch eine elektrophile aromatische Substitution. Entropisch begünstigt wird dieser Schritt durch die Ausbildung eines sechsgliedrigen Ringes.

Zur Synthese der Isochromane **73** im Labormaßstab wurde ein Reaktionsweg gewählt, der auch über das Carbeniumion **87** verläuft, jedoch wurde wegen der besseren Handhabbarkeit eine alternative Darstellung gewählt<sup>[46, 47]</sup>. Dazu wurden aus den 2-Phenylethanolen **81** zunächst die MEM-Ether **84** hergestellt<sup>[44]</sup>. Da die MEM-Gruppe eigentlich als eine Schutzgruppe für Alkoholfunktionen erdacht und entwickelt wurde, gelingt die Darstellung der MEM-Ether nahezu quantitativ aus den 2-Phenylalkoholen **81** und Reaktion mit MEM-Chlorid in Gegenwart von N-Ethyl-diisopropylamin (Tabelle 2). Der Mechanismus dieser Reaktion entspricht dem einer Williamson'sche Ethersynthese durch den Angriff eines Alkoholats (hergestellt aus den 2-Phenylethanolen **81** und N-Ethyl-diisopropylamin) auf ein Halogenalkan (hier das MEM-Chlorid) im Sinne einer nukleophilen Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom.



Schema 17: Reaktionsmechanismus der MEM-Ether-Synthese

Edukt ( <b>81</b> )	Produkt ( <b>84</b> )	Ausbeute
<p>2-(2'-Methylphenyl)-ethanol (<b>81b</b>)</p>	<p>9-(2'-Methylphenyl)- 2,5,7-trioxanonan (<b>84b</b>)</p>	97 %

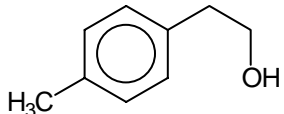
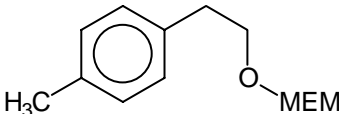
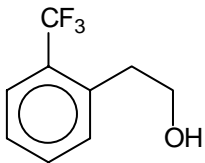
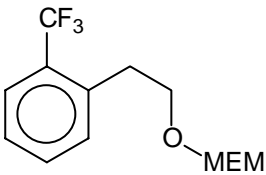
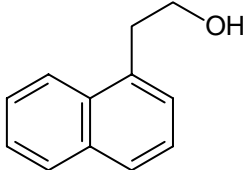
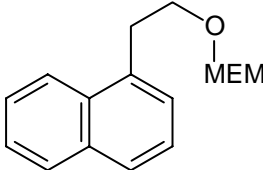
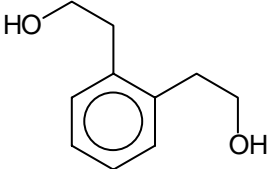
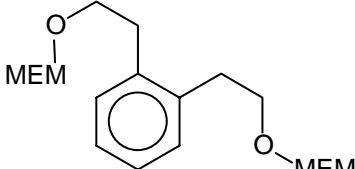
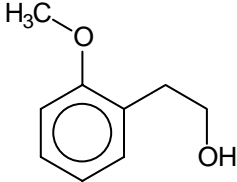
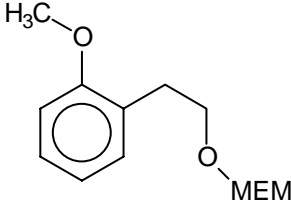
Edukt ( <b>81</b> )	Produkt ( <b>84</b> )	Ausbeute
 <p>2-(4'-Methylphenyl)-ethanol <b>(81c)</b></p>	 <p>9-(4'-Methylphenyl)- 2,5,7-trioxanonan (<b>84c</b>)</p>	95%
 <p>2-(2'-Trifluormethylphenyl)- ethanol (<b>81d</b>)</p>	 <p>9-(2'-Trifluormethylphenyl)- 2,5,7-trioxanonan (<b>84d</b>)</p>	95%
 <p>2-(1-Naphthyl)-ethanol <b>(81e)</b></p>	 <p>9-(1'-Naphthyl)- 2,5,7-trioxanonan (<b>84e</b>)</p>	92%
 <p>2-(2'-(2''-Hydroxyethyl)-phenyl)- ethanol (<b>81f</b>)</p>	 <p>1,2-Bis-(2,5,7-trioxanon-9-yl)- benzol (<b>84f</b>)</p>	96%
 <p>2-(2'-Methoxyphenyl)-ethanol <b>(81h)</b></p>	 <p>9-(2'-Methoxyphenyl)- 2,5,7-trioxanonan (<b>84h</b>)</p>	94%

Tabelle 2: Ausbeuten der MEM-Ether-Synthesen

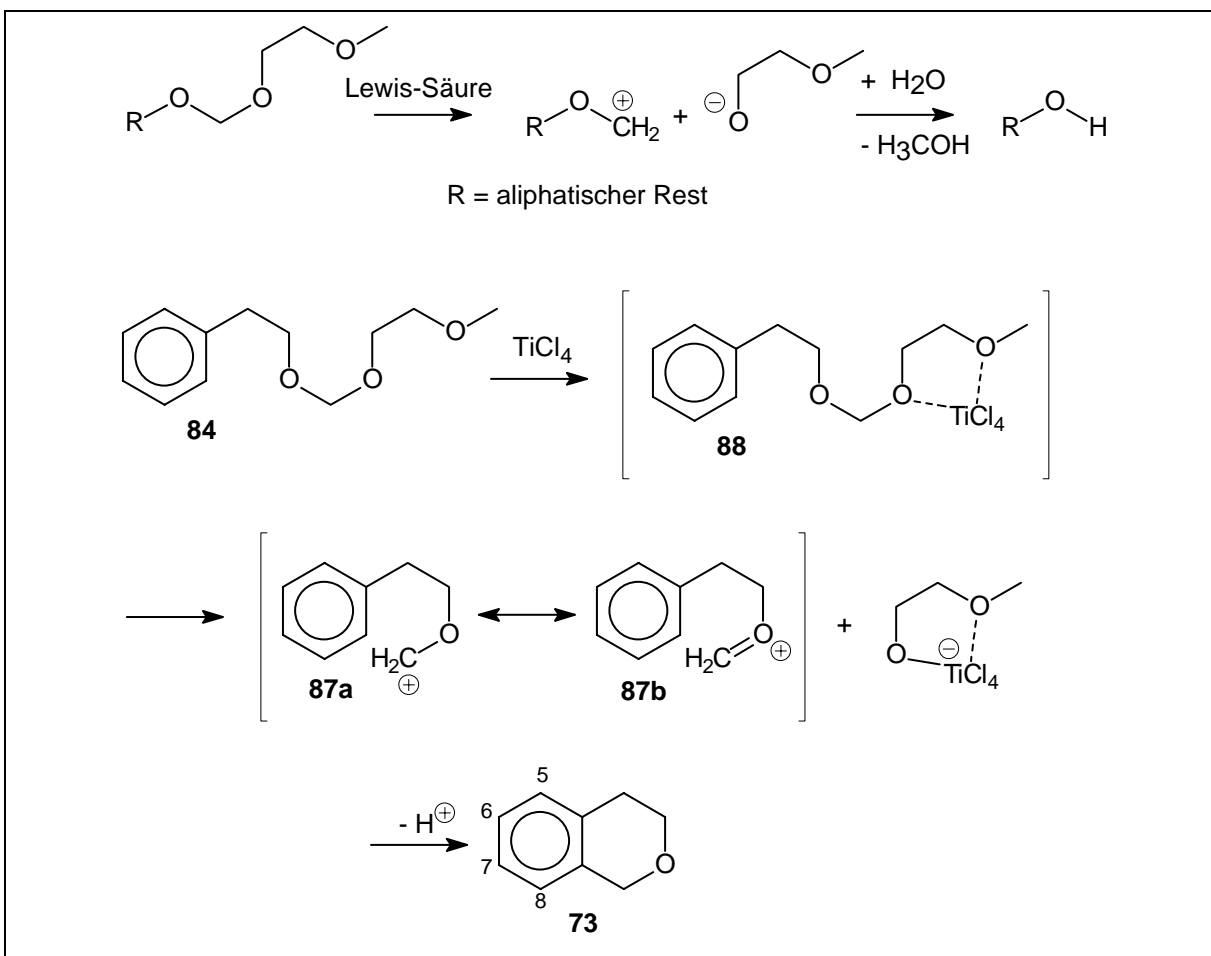
#### 1.2.4 Darstellung der Isochromane

Literaturbekannt<sup>[44, 45, 46, 47]</sup> ist Reaktion von Methoxyethoxymethyl-Ethern (MEM-Ethern) **84** mit Lewisäuren wie Titantrichlorid oder Zinkbromid unter Abspaltung einer Methoxyethoxy-Gruppe unter Ausbildung des Carbeniumions **87**. Aus aliphatischen MEM-Ethern bildet sich im weiteren Verlauf aus dieser Zwischenstufe mit Wasser unter Abspaltung von Methanol wieder eine Alkoholfunktion aus (Schema 18). Daher ist die MEM-Gruppe als Schutzgruppe für Alkoholfunktionen anzusehen.

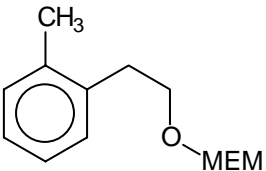
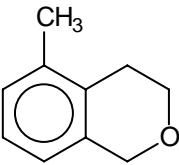
Mit Phenylethanolen **81** bildet sich aus der Zwischenstufe **88** jedoch kein Alkohol zurück, sondern es entsteht das Isochroman-Ringsystem<sup>[46, 47]</sup>. Der Mechanismus entspricht einer elektrophilen Substitution am Aromaten (Schema 18). In der Literatur<sup>[46, 47]</sup> wird so die Synthese des unsubstituierten Isochromans (**73a**) beschrieben. Die Ausbeute schwankte, je nach eingesetzter Lewisäure, zwischen 42 und 85%.

Die Reaktion wurde unter milden Bedingungen bei tiefen Temperaturen unter Feuchtigkeitsausschluss in Dichlormethan durchgeführt. Als Lewisäure wurde Titantrichlorid verwendet. Aus den entsprechenden MEM-Ethern **84** wurden die verschiedenen, substituierten Isochromane in Ausbeuten zwischen 16 und 99% isoliert.

Ausschlaggebend für die Ausbeuteschwankungen sind eben die verschiedenen Substituenten am aromatischen Ring. Alkylreste, Trifluormethylreste, und Phenylreste treten in keinerlei Wechselwirkungen mit der Lewisäure, die Reaktion lief ungehindert ab. Der Sauerstoff eines Methoxy-Substituenten am Aromaten hingegen tritt in Wechselwirkung mit der Lewisäure und stört den Reaktionsverlauf. Der eigentlich als elektronenreich anzusehende Aromat (+M-Effekt der Methoxygruppe) wird durch diese Wechselwirkung eher elektronenarm und die elektrophile Substitutionsreaktion wird behindert. Die schlechte Ausbeute von 16% im Falle des 5-Methoxyisochromans (**73h**) kann als optimiert angesehen werden, da ein großer Überschuss an Titantrichlorid eingesetzt wurde. Änderungen hinsichtlich der Reaktionsdauer und der Reaktionstemperatur zeigten nur wenig Erfolg.



Schema 18: Mechanismus der Isochromansynthese

Edukt ( <b>84</b> )	Produkt ( <b>73</b> )	Ausbeute
 <p>9-(2'-Methylphenyl)- 2,5,7-trioxanonan (<b>84b</b>)</p>	 <p>5-Methylisochroman (<b>73b</b>)</p>	86%

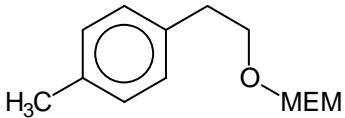
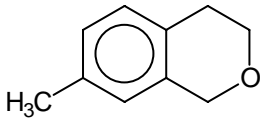
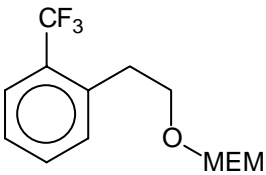
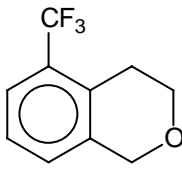
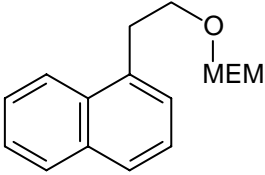
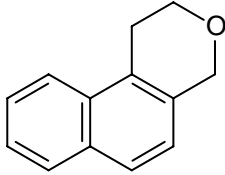
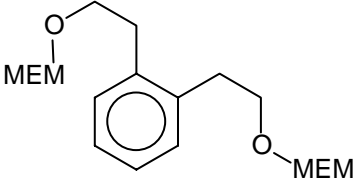
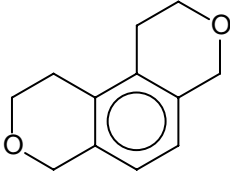
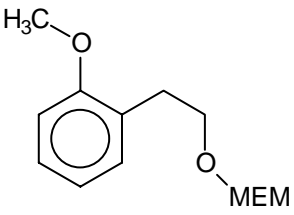
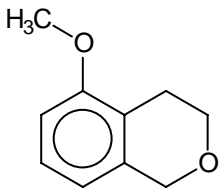
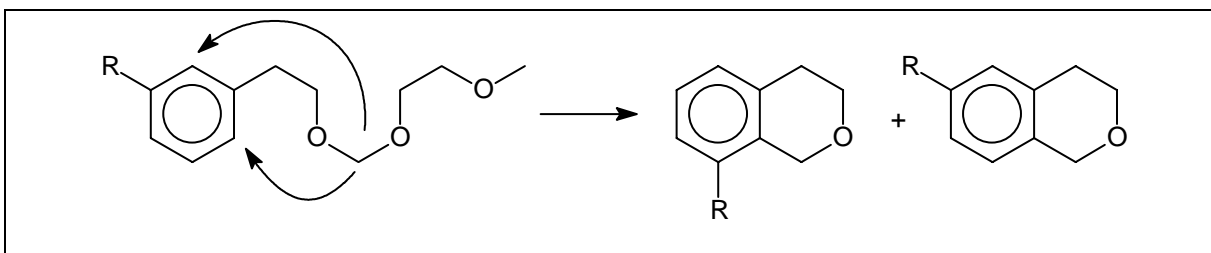
Edukt ( <b>84</b> )	Produkt ( <b>73</b> )	Ausbeute
 <p>9-(4'-Methylphenyl)- 2,5,7-trioxanonan (<b>84c</b>)</p>	 <p>7-Methylisochroman (<b>73c</b>)</p>	83%
 <p>9-(2'-Trifluormethylphenyl)- 2,5,7-trioxanonan (<b>84d</b>)</p>	 <p>5-Trifluormethylisochroman (<b>73d</b>)</p>	87%
 <p>9-(1'-Naphthyl)- 2,5,7-trioxanonan (<b>84e</b>)</p>	 <p>1,2-Dihydro-4<i>H</i>-naphtho [2,1-<i>c</i>]pyran (<b>73e</b>)</p>	87%
 <p>1,2-Bis-(2,5,7-trioxanon-9-yl)- benzol (<b>84f</b>)</p>	 <p>1<i>H</i>,2<i>H</i>,4<i>H</i>,7<i>H</i>,9<i>H</i>,10<i>H</i>- Benzo[1,2<i>c</i>:4,3<i>c'</i>]dipyran (<b>73f</b>)</p>	99%
 <p>9-(2'-Methoxyphenyl)- 2,5,7-trioxanonan (<b>84h</b>)</p>	 <p>5-Methoxyisochroman (<b>73h</b>)</p>	16%

Tabelle 3: Ausbeuten der Isochroman-Synthesen

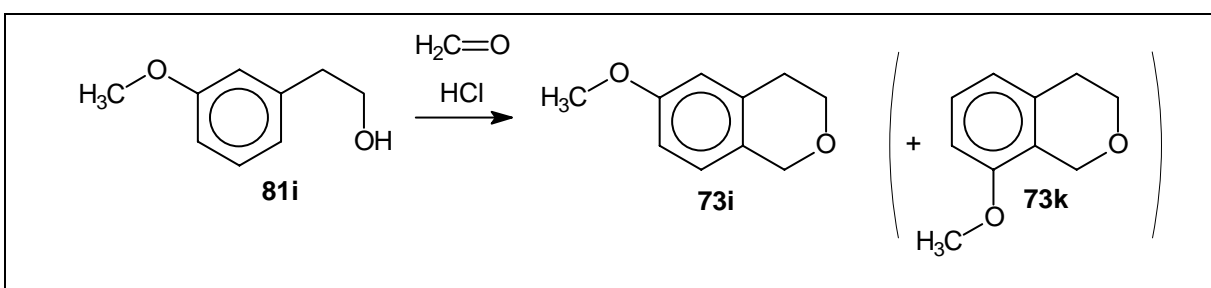
Wie aus Schema 18 ersichtlich ist, ist die Synthese nur für 5- bzw. 7-substituierte Isochromane sinnvoll, 6- und 8-substituierte Isochromane entstehen beide aus derselben Vorstufe, nämlich einem *meta*-substituiertem aromatischem MEM-Ether (Schema 19). In einem einmaligen Versuch wurde versucht, das 6- bzw. 8-Methyloisochroman zu synthetisieren. Es entstand eine 1 : 1 - Mischung der beiden Isomere, eine Trennung erwies sich sowohl auf dieser als auch auf der nächsten Stufe (Isochroman-1-on **7**) als unmöglich.



Schema 19: Regioisomerenbildung bei der Isochromansynthese

Zur Synthese des 6-Methoxyisochromans (**73i**) wurde wegen der schlechten Reaktivität der MEM-Ether der klassische Weg (Schema 20) über eine Reaktion mit Formaldehyd und Chlorwasserstoffgas gewählt. Die Ausbeute betrug 22%. Als Grund hierfür ist die schlechte Handhabung der Reaktion anzuführen, denn trotz äußerer Kühlung des Reaktionskolbens auf  $-78^{\circ}\text{C}$  betrug die Temperatur nach Beginn der Chlorwasserstoffgas-Einleitung nach wenigen Sekunden über  $80^{\circ}\text{C}$  im Kolben! In der Literatur wird eine optimale Reaktionstemperatur von  $-8$  bis  $-12^{\circ}\text{C}$  angegeben<sup>[52]</sup>.

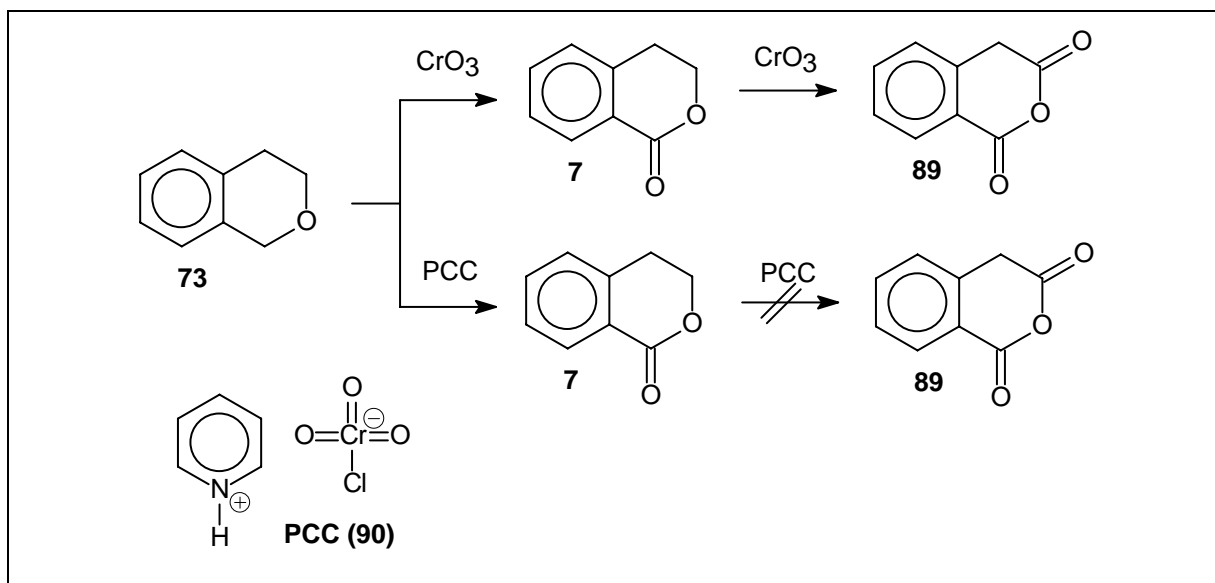
Auch bei dieser Synthese ist das Problem der Regioselektivität gegeben. Aus sterischen Gründen entsteht das 6-Methoxyisochroman (**73i**) jedoch in einem deutlichen Überschuss (Verhältnis **73i** : **73k** = 12 : 1).



Schema 20: Syntheseweg zum 6-Methoxyisochroman (**73i**)

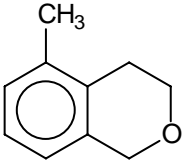
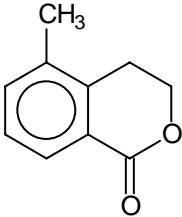
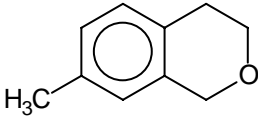
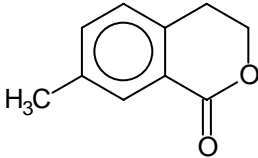
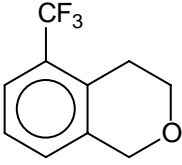
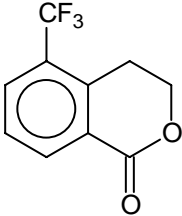
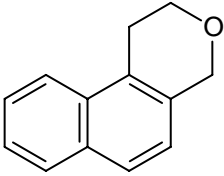
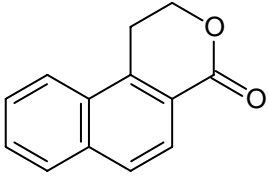
### 1.2.5 Darstellung der Isochroman-1-one

Aus den Isochromanen **73** wurden nun durch Oxidation die Isochroman-1-one **7** hergestellt. Die ursprüngliche Idee, die Oxidation mit Chromtrioxid in Essigsäure durchzuführen (Schema 21), wurde aufgrund von Nebenprodukten, nämlich Säureanhydriden **89**, verworfen. Stattdessen wurde die Oxidation nach einer Vorschrift von Bonadies und di Fabio<sup>[48]</sup> mit Pyridiniumchlorochromat (PCC **90**) durchgeführt. Die Synthese des unsubstituierten Isochroman-1-ons ist dort mit einer Ausbeute von 80 % bei 24 stündiger Reaktionszeit beschrieben. Nachteil dieser Synthese ist sicherlich die längere Reaktionszeit, von großem Vorteil ist jedoch, dass die Reaktion keinerlei Nebenprodukte produziert. Zusätzlich kann ein großer Teil von nicht umgesetztem Edukt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung zurückgewonnen werden.



Schema 21: Oxidationsreaktionen der Isochromane (**73**) mit  $\text{CrO}_3$  und mit PCC



Edukt ( <b>73</b> )	Produkt ( <b>7</b> )	Ausbeute
 <p>5-Methylisochroman (<b>73b</b>)</p>	 <p>5-Methylisochroman-1-on (<b>7b</b>)</p>	60%
 <p>7-Methylisochroman (<b>73c</b>)</p>	 <p>7-Methylisochroman (<b>7c</b>)</p>	74%
 <p>5-Trifluoromethylisochroman (<b>73d</b>)</p>	 <p>5-Trifluoromethylisochroman (<b>7d</b>)</p>	42%
 <p>1,2-Dihydro-4<i>H</i>-naphtho [2,1-<i>c</i>]pyran (<b>73e</b>)</p>	 <p>1,2-Dihydro-4<i>H</i>-naphtho [2,1-<i>c</i>]pyran-4-on (<b>7e</b>)</p>	52%

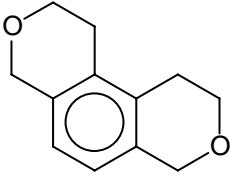
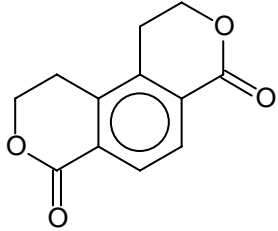
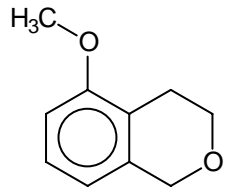
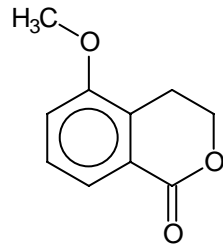
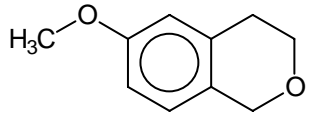
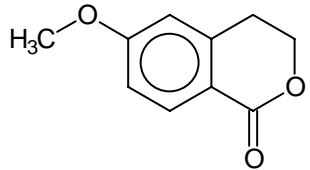
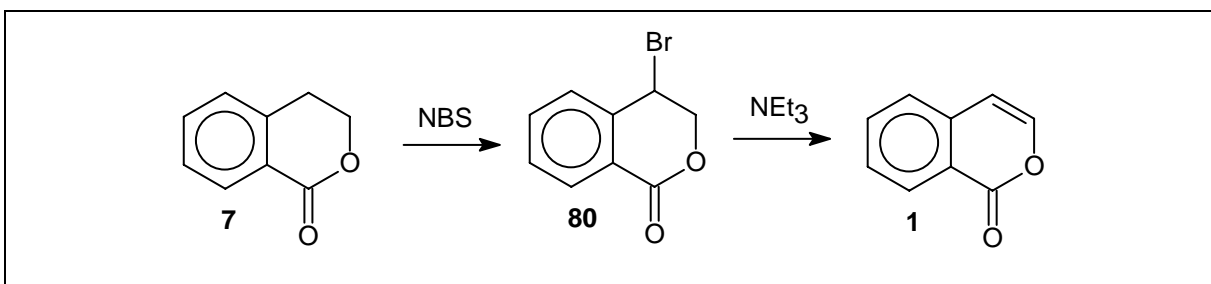
Edukt ( <b>73</b> )	Produkt ( <b>7</b> )	Ausbeute
 <p>1H,2H,4H,7H,9H,10H- Benzo[1,2c:4,3c']dipyran (<b>73f</b>)</p>	 <p>1H,2H,4H,7H,9H,10H- Benzo[1,2c:4,3c']dipyran- 4,7-dion (<b>7f</b>)</p>	48%
 <p>5-Methoxyisochroman (<b>73h</b>)</p>	 <p>5-Methoxyisochroman-1-on (<b>7h</b>)</p>	50%
 <p>6-Methoxyisochroman-1-on (<b>73i</b>)</p>	 <p>6-Methoxyisochroman-1-on (<b>7i</b>)</p>	67%

Tabelle 4: Ausbeuten der Isochroman-1-on-Synthesen

### 1.2.6 Darstellung der Isocumarine

Die Einführung der Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 zur Darstellung der verschiedenen Isocumarine **1** aus den Isochroman-1-onen **7** gelang wie in der Diplomarbeit durch die erstmals<sup>[49]</sup> von Srivastava und Chaudhury 1962 für diese Systeme beschriebenen Bromierungs-/ Dehydrobromierungssequenz mit N-Bromsuccinimid (NBS) und Triethylamin (NEt<sub>3</sub>).



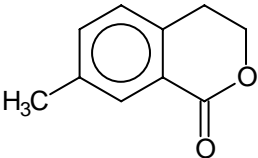
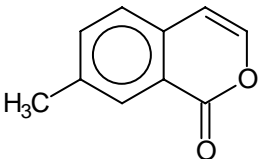
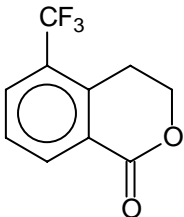
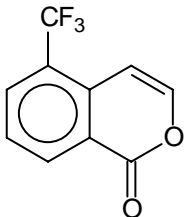
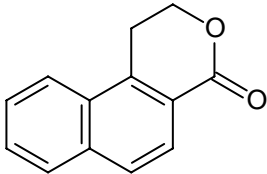
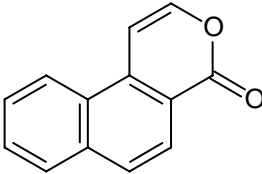
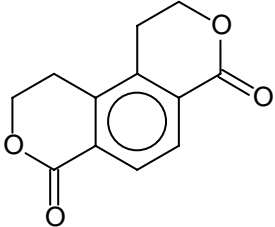
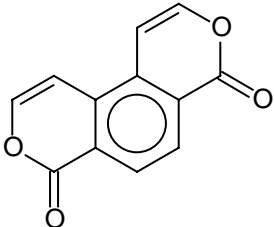
Schema 22: Bromierungs-/ Dehydrobromierungssequenz zum Isocumarin

Die Bromierung mit NBS läuft nach einem radikalischen Mechanismus ab. Es kann als sicher angenommen werden, dass die 4-Position des Isochroman-1-ons bromiert wird, da die auftretende radikalische Zwischenstufe durch den Aromaten stabilisiert wird (allylische Bromierung). Die bromierten Verbindungen **80** wurden in den meisten Fällen nicht isoliert, sondern direkt mit  $\text{NEt}_3$  weiter umgesetzt.

Die Dehydrobromierung verläuft nach einem bimolekularen Eliminierungsmechanismus.

Die in Tabelle 5 angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf beide Reaktionsschritte!

Edukt ( <b>7</b> )	Produkt ( <b>1</b> )	Ausbeute
<p>Isochroman-1-on <b>(7a)</b></p>	<p>Isocumarin <b>(1a)</b></p>	62%
<p>5-Methylisochroman-1-on <b>(7b)</b></p>	<p>5-Methylisocumarin <b>(1b)</b></p>	38%

Edukt ( <b>7</b> )	Produkt ( <b>1</b> )	Ausbeute
 <p>7-Methylisochroman (<b>7c</b>)</p>	 <p>7-Methylisocumarin (<b>1c</b>)</p>	38%
 <p>5-Trifluormethylisochroman (<b>7d</b>)</p>	 <p>5-Trifluormethylisocumarin (<b>1d</b>)</p>	47%
 <p>1,2-Dihydro-4<i>H</i>-naphtho [2,1-<i>c</i>]pyran-4-on (<b>7e</b>)</p>	 <p>4<i>H</i>-Naphtho[2,1-<i>c</i>]pyran-4-on (<b>1e</b>)</p>	81%
 <p>1<i>H</i>,2<i>H</i>,4<i>H</i>,7<i>H</i>,9<i>H</i>,10<i>H</i>- Benzo[1,2<i>c</i>:4,3<i>c'</i>]dipyran- 4,7-dion (<b>7f</b>)</p>	 <p>Benzo[1,2<i>c</i>:4,3<i>c'</i>]dipyran- 4,7-dion (<b>1f</b>)</p>	28%

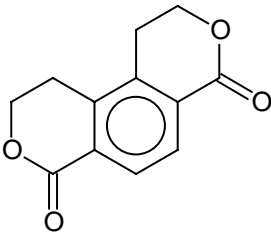
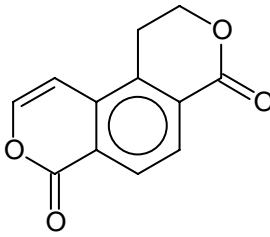
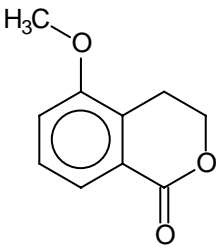
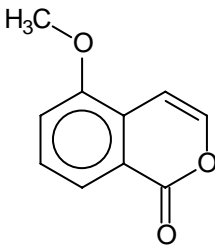
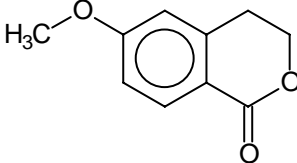
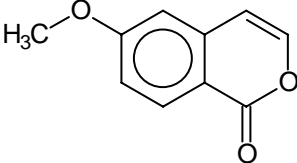
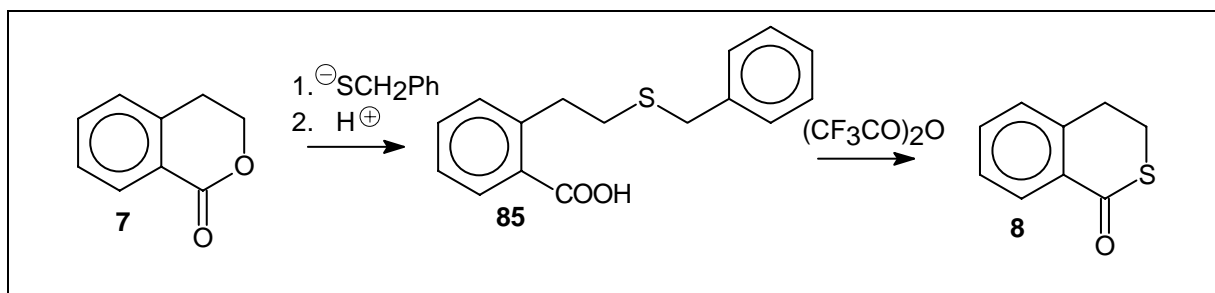
Edukt ( <b>7</b> )	Produkt ( <b>1</b> )	Ausbeute
 <p>1H,2H,4H,7H,9H,10H-Benzo[1,2c:4,3c']dipyran-4,7-dion (<b>7f</b>)</p>	 <p>1H,2H,4H,7H-Benzo[1,2c:4,3c']dipyran-4,7-dion (<b>1g</b>)</p>	29%
 <p>5-Methoxyisochroman-1-on (<b>7h</b>)</p>	 <p>5-Methoxyisocumarin (<b>1h</b>)</p>	26%
 <p>6-Methoxyisochroman-1-on (<b>7i</b>)</p>	 <p>6-Methoxyisocumarin (<b>1i</b>)</p>	40%

Tabelle 5: Ausbeuten der Isocumarin-Synthesen

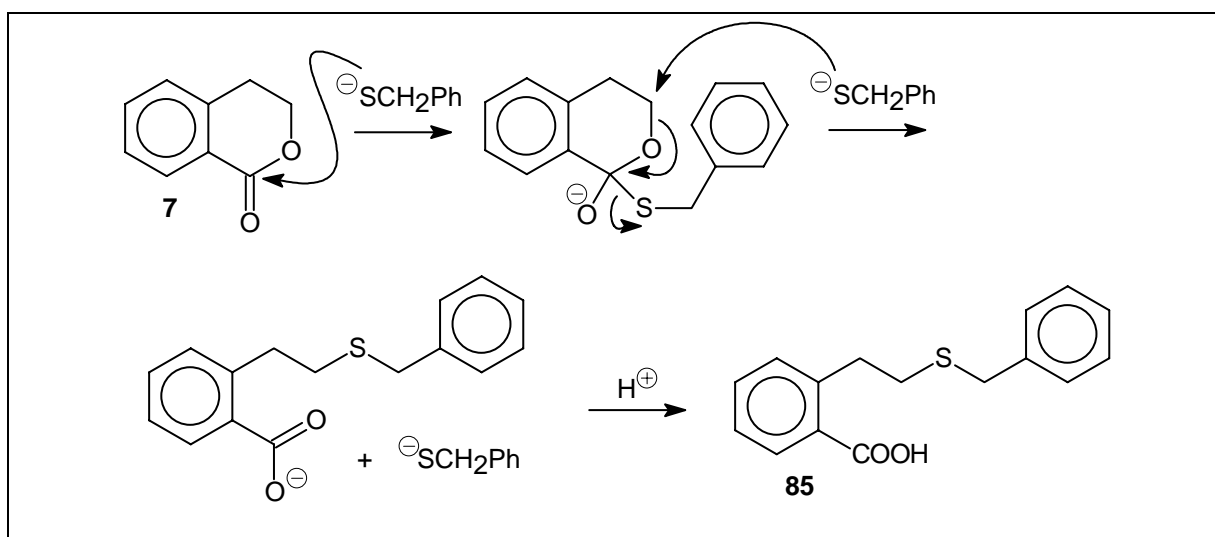
### 1.2.7 Darstellung der 2-(2'-Benzylthioethyl)-benzoesäuren

Zur Synthese der Isothiochroman-1-one **8** wurde der 1970 von Lumma et al.<sup>[50]</sup> beschriebene Syntheseweg gewählt. Dabei wird aus den Isochroman-1-onen **7** durch Reaktion mit Benzylthiolat eine Benzoesäure **85** erzeugt. Diese wird in einem zweiten Reaktionsschritt, unter Einwirkung von Trifluoressigsäureanhydrid, in das gewünschte Isothiochroman-1-one **8** umgewandelt.



Schema 23: Darstellung der Isothiochroman-1-one über 2-(2'-Benzylthioethyl)-benzoesäuren

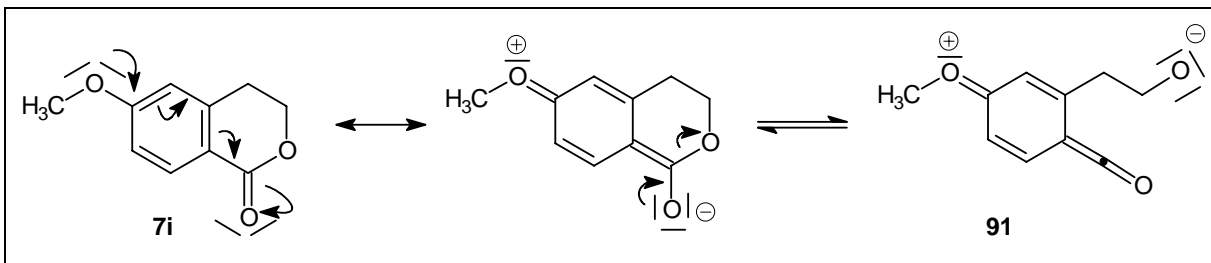
Bei der Bildung der Benzoesäure **85** handelt es sich um einen zweistufigen Reaktionsverlauf. Ein erstes Thiolat-Ion greift den Carboxyl-Kohlenstoff des Lactons **7** an und bindet dort. Ein zweites Thiolat-Ion attackiert nun im Sinne einer nukleophilen Substitution das C-3-Atom und öffnet das Lactonsystem. Die Carboxylatgruppe bildet sich zurück, wobei das erste Thiolat-Ion als Abgangsgruppe fungiert. Eine abschließende Protonierung liefert die Benzoesäure **85**.



Schema 24: Mechanismus der Synthese der 2-(2'-Benzylthioethyl)-benzoesäuren

Die Literaturausbeute dieser Reaktion für Isochroman-1-on (**7a**) beträgt 81%. Für die Verbindungen **7b-e** wurden Ausbeuten zwischen 76 und 99% nach Reinigung durch Umkristallisation erzielt. Der Versuch, das 6-Methoxyisochroman-1-on (**7i**) umzusetzen, resultierte in einer Ausbeute von 5%, wobei eine saubere Isolierung nicht gelang. Der Grund für die schlechte Ausbeute dürfte der +M-Effekt der Methoxygruppe sein. Durch ihn wird die *para*-ständige Carboxylgruppe elektronenreicher und der nukleophile Angriff des ersten

Benzylthiolats erschwert. Im Extremfall lässt sich sogar eine weitere Struktur, eine Ketenform (**91**), beschreiben (Schema 25). An dieser ist zwar ein nukleophiler Angriff möglich, aber das Produkt wäre nicht die erwünschte Benzoesäure.



Schema 25: Mesomere Grenzstrukturen des 6-Methoxyisochroman-1-ons

Edukt ( <b>7</b> )	Produkt ( <b>85</b> )	Ausbeute
<p>5-Methylisochroman-1-on <b>(7b)</b></p>	<p>2-(2'-Benzylthioethyl)-3-methyl-benzoesäure <b>(85b)</b></p>	76%
<p>7-Methylisochroman <b>(7c)</b></p>	<p>2-(2'-Benzylthioethyl)-5-methyl-benzoesäure <b>(85c)</b></p>	99%
<p>5-Trifluormethylisochroman <b>(7d)</b></p>	<p>2-(2'-Benzylthioethyl)-3-trifluormethyl-benzoesäure <b>(85d)</b></p>	91%

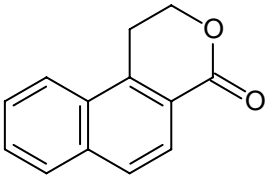
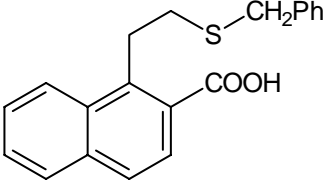
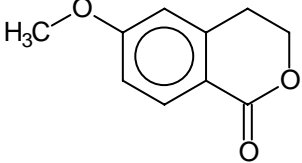
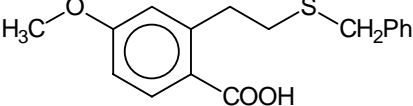
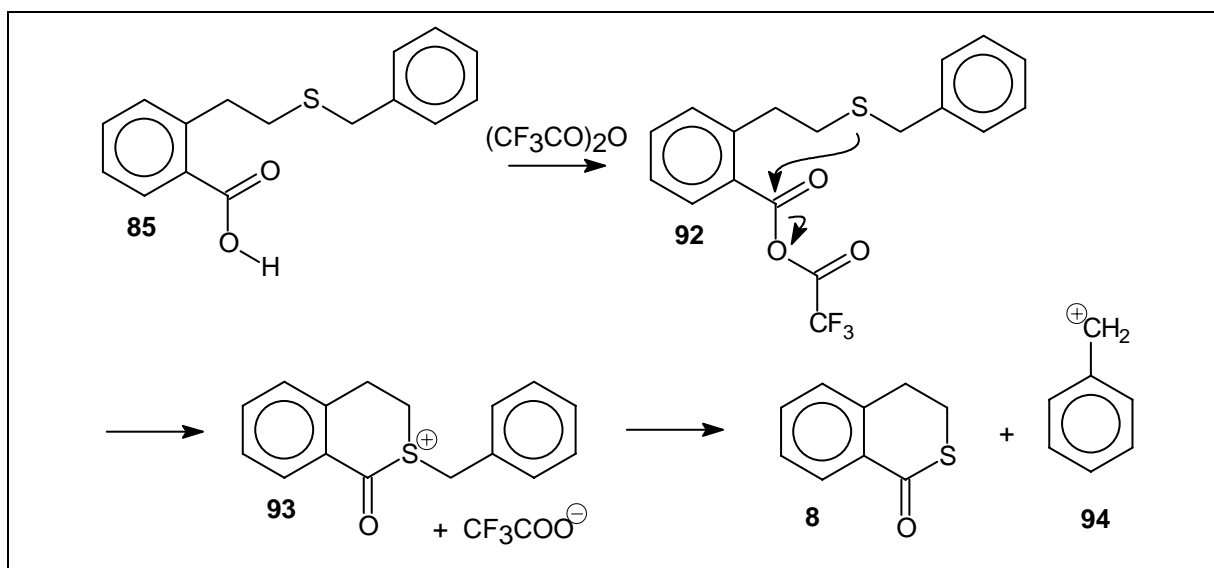
Edukt ( <b>7</b> )	Produkt ( <b>85</b> )	Ausbeute
 <p>1,2-Dihydro-4<i>H</i>-naphtho [2,1-<i>c</i>]pyran-4-on (<b>7e</b>)</p>	 <p>1-(2'-Benzylthioethyl)- naphthyl-2-carbonsäure (<b>85e</b>)</p>	81%
 <p>6-Methoxyisochroman-1-on (<b>7i</b>)</p>	 <p>2-(2'-Benzylthioethyl)-4- methoxy-benzoesäure (<b>85i</b>)</p>	5%

Tabelle 6: Ausbeuten der Synthesen der 2-(2'-Benzylthioethyl)-benzoesäuren

### 1.2.8 Darstellung der Isothiochroman-1-one

Der Ringschluss zu den Isothiochroman-1-onen **8** verläuft mechanistisch über einen Anlagerungsschritt eines Trifluoracetylrestes an die Benzoesäure **85** unter Bildung eines gemischten Anhydrids **92**. Der im Molekül vorhandene Schwefel greift nun den Carboxylkohlenstoff nukleophil an und schließt den Ring unter Ausbildung eines Sulfoniumions **93**. Der Trifluoracetat-Rest fungiert als Abgangsgruppe. Das Sulfoniumion **93** stabilisiert sich zum Thiolacton **8** durch Abspaltung eines Benzylcarbeniumions (**94**).





Schema 26: Reaktionsmechanismus zum Isothiochroman-1-on (8)

Die Ausbeuten dieser Reaktion schwankten zwischen 27 und 53% nach säulenchromatographischer Reinigung. In der Literatur<sup>[50]</sup> wird die Ausbeute des Isothiochroman-1-ons (8a) mit 54% angegeben.

Edukt (85)	Produkt (8)	Ausbeute
<p>2-(2'-Benzylthioethyl)-3-methyl-benzoessäure (85b)</p>	<p>5-Methylisothiochroman-1-on (8b)</p>	27%
<p>2-(2'-Benzylthioethyl)-5-methyl-benzoessäure (85c)</p>	<p>7-Methylisothiochroman-1-on (8c)</p>	53%

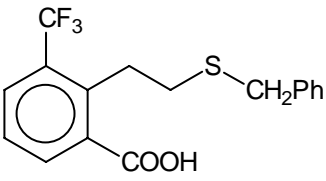
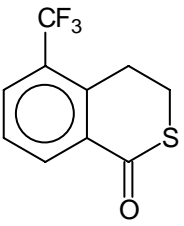
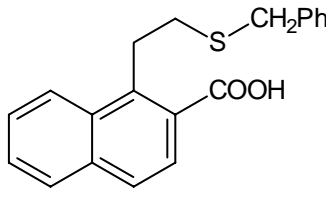
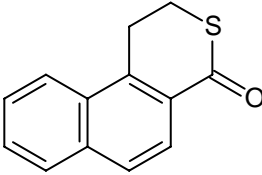
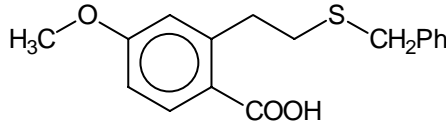
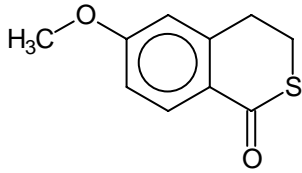
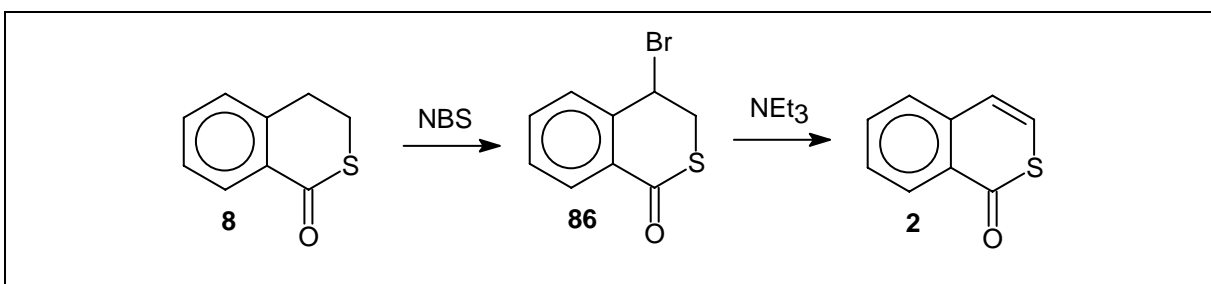
Edukt ( <b>85</b> )	Produkt ( <b>8</b> )	Ausbeute
 <p>2-(2'-Benzylthioethyl)-3-trifluormethyl-benzoessäure <b>(85d)</b></p>	 <p>5-Trifluormethyl-isothiochroman-1-on <b>(8d)</b></p>	37%
 <p>1-(2'-Benzylthioethyl)-naphthyl-2-carbonsäure <b>(85e)</b></p>	 <p>1,2-Dihydro-4<i>H</i>-naphtho[2,1-<i>c</i>]thiopyran-4-on <b>(8e)</b></p>	50%
 <p>2-(2'-Benzylthioethyl)-4-methoxy-benzoessäure <b>(85i)</b></p>	 <p>5-Methoxyisothiochroman-1-on <b>(8i)</b></p>	5%

Tabelle 7: Ausbeuten der Synthesen der Isothiochroman-1-one

### 1.2.9 Darstellung der Isothiocumarine

Die Einführung der Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 des Isothiochroman-1-ons **8** erfolgte ebenso wie bei den sauerstoffhaltigen Heterocyclen **7** durch eine Bromierung/Dehydrobromierungssequenz mit NBS und NEt<sub>3</sub>. Die Produkte sind hiernach die gewünschten Isothiocumarine **2**.



**Schema 27: Bromierungs-/ Dehydrobromierungssequenz zum Isothiocumarin**

Da die Bromierung in keinem Falle quantitativ verlief, wurden nach Zugabe von  $\text{NEt}_3$  jeweils Mischungen der gesättigten und der ungesättigten Thiolactone **8** und **2** erhalten. Diese erwiesen sich als säulenchromatographisch nicht trennbar. Es war daher sinnvoll, die bromierten Zwischenstufen **86** zu reinigen, um nach der abschließenden Dehydrobromierung keine Mischung vorliegen zu haben. Bei der Bromierung wurden nach säulenchromatographischer Reinigung Ausbeuten zwischen 33 und 81% erzielt (Tabelle 8). Die Dehydrobromierung verlief mit Ausbeuten zwischen 65 und 92% (Tabelle 9)

Edukt ( <b>8</b> )	Produkt ( <b>86</b> )	Ausbeute
<p>5-Methylisothiochroman-1-on (<b>8b</b>)</p>	<p>4-Brom-5-methylisothiochroman-1-on (<b>86b</b>)</p>	81%
<p>7-Methylisothiochroman-1-on (<b>8c</b>)</p>	<p>4-Brom-7-methylisothiochroman-1-on (<b>86c</b>)</p>	40%

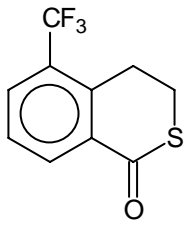
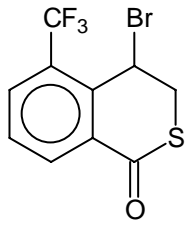
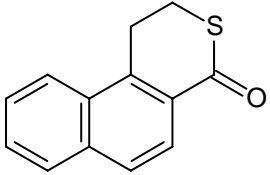
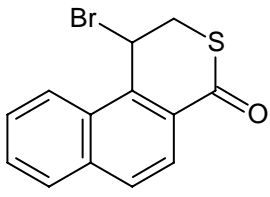
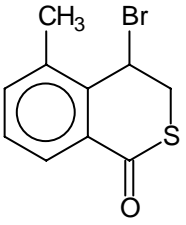
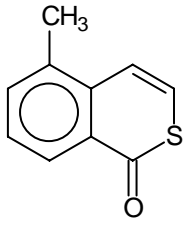
Edukt ( <b>8</b> )	Produkt ( <b>86</b> )	Ausbeute
 <p>5-Trifluormethyl- isothiochroman-1-on <b>(8d)</b></p>	 <p>4-Brom-5-trifluormethyl- isothiochroman-1-on <b>(86d)</b></p>	34%
 <p>1,2-Dihydro-4<i>H</i>-naphtho [2,1-<i>c</i>]thiopyran-4-on <b>(8e)</b></p>	 <p>1-Brom-1,2-Dihydro-4<i>H</i>-naphtho [2,1-<i>c</i>]thiopyran-4-on <b>(86e)</b></p>	33%

Tabelle 8: Ausbeuten der Synthesen der 4-Bromisothiochroman-1-one

Edukt ( <b>86</b> )	Produkt ( <b>2</b> )	Ausbeute
 <p>4-Brom-5-methyl- isothiochroman-1-on <b>(86b)</b></p>	 <p>5-Methylisothiocumarin <b>(2b)</b></p>	81%

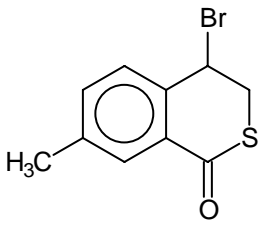
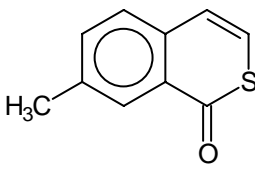
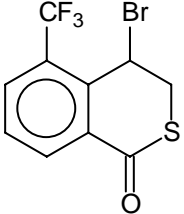
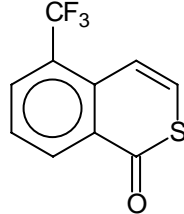
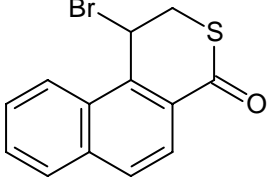
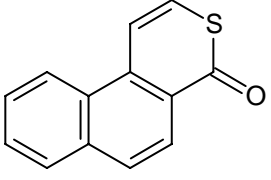
Edukt ( <b>86</b> )	Produkt ( <b>2</b> )	Ausbeute
 <p>4-Brom-7-methyl- isothiochroman-1-on <b>(86c)</b></p>	 <p>7-Methylisothiocumarin <b>(2c)</b></p>	65%
 <p>4-Brom-5-trifluormethyl- isothiochroman-1-on <b>(86d)</b></p>	 <p>5-Trifluormethylisothiocumarin <b>(2d)</b></p>	87%
 <p>1-Brom-1,2-Dihydro-4<i>H</i>-naphtho [2,1-<i>c</i>]thiopyran-4-on <b>(86e)</b></p>	 <p>4<i>H</i>-Naphtho[2,1-<i>c</i>]thiopyran-4-on <b>(2e)</b></p>	92%

Tabelle 9: Ausbeuten der Isothiocumarin-Synthesen

### 1.3 Spektroskopische Eigenschaften der dargestellten Photoedukte

#### 1.3.1 $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -Kernresonanz-Spektroskopie

Alle  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden bei 400 MHz und alle  $^{13}\text{C}$ -NMR wurden bei 100.62 MHz aufgenommen. Die Proben waren in Deuteriochloroform gelöst. Als interner Standard diente Tetramethylsilan. Die chemischen Verschiebungen der H-3- und der H-4-Protonen der Isocumarine **1a** - **1i** bzw. der Isothiocumarine **2a** - **2e** sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Zusätzlich sind die Kopplungen zwischen den H-3- und den H-4-Protonen der jeweils als Dubletts auftretenden Signale angegeben.

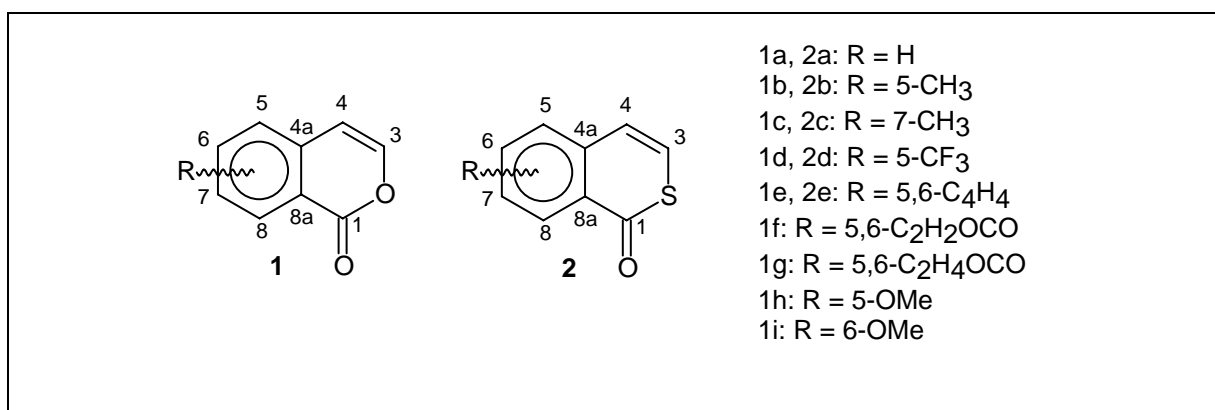


Abbildung 9: Dargestellte Photoedukte mit Numerierung

Verbindung	H-3 [ppm]	H-4 [ppm]	Kopplung [Hz]	Verbindung	H-3 [ppm]	H-4 [ppm]	Kopplung [Hz]
<b>1a</b>	7.27	6.50	5.60	<b>2a</b>	7.10	7.15	9.80
<b>1b</b>	7.30	6.62	6.36	<b>2b</b>	7.38	7.14	10.20
<b>1c</b>	7.23	6.47	7.63	<b>2c</b>	7.14	7.03	9.92
<b>1d</b>	7.38	6.80	5.99	<b>2d</b>	7.54	7.30	10.17
<b>1e</b>	7.52	7.25	5.60	<b>2e</b>	8.13	7.43	10.17
<b>1f</b>	7.81	7.39	5.90				
<b>1g</b>	7.42	6.62	6.10				
<b>1h</b>	7.25	6.86	5.59				
<b>1i</b>	7.25	6.43	5.60				

Tabelle 10:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Photoedukte

Auffällig ist, dass die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der H-4-Protonen durch den Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel deutlich zu tiefem Feld verschoben werden. Auf die Signale der H-3-Protonen hat der Austausch des Heteroatoms hingegen einen weitaus geringeren Einfluss. Betrachtet man die Reihen der Isocumarine und Isothiocumarine für sich, ist festzustellen, dass die nicht-konjugierenden Substituenten kaum Einfluss auf die Signallagen und die Kopplungen gegenüber den nicht-substituierten Verbindungen **1a** und **2a** haben. Konjugierende Substituenten, wie in den Verbindungen **1e** und **2e**, hingegen verschieben die Signale zu tiefem Feld hin. Dieser Effekt spiegelt sich auch sehr gut in den Verbindungen **1f** und **1g** wider. Hier beträgt der Unterschied der chemischen Verschiebung der H-4-Protonen zwischen der nicht-konjugierenden Verbindung **1g** und der konjugierenden, Styrol-analogen Verbindung **1f** 0.77 ppm.

Die chemischen Verschiebungen der C-1-, C-3- und der C-4-Kohlenstoffe sind in Tabelle 11 angegeben. Beim Vergleich der Isocumarine (**1**) mit den Isothiocumarinen (**2**) fällt die Tieffeld-Verschiebung der C-1-(Carbonyl)-Signale um etwa 20 ppm und der C-4-Kohlenstoffe um etwa 15 ppm auf. Die C-3-Kohlenstoffe hingegen werden zu höherem Feld verschoben.

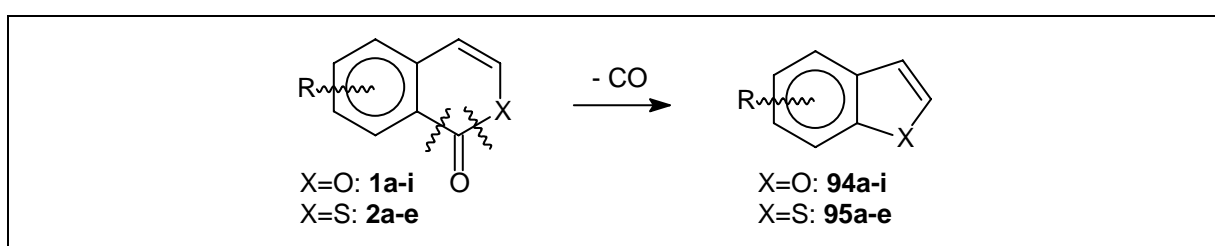
Verbindung	C-1 [ppm]	C-3 [ppm]	C-4 [ppm]	Verbindung	C-1 [ppm]	C-3 [ppm]	C-4 [ppm]
<b>1a</b>	162.2	144.7	107.0	<b>2a</b>	186.3	125.2	121.8
<b>1b</b>	162.6	144.3	103.8	<b>2b</b>	186.8	124.8	117.9
<b>1c</b>	162.4	143.9	106.9	<b>2c</b>	186.7	121.7	124.0
<b>1d</b>	160.9	146.2	103.0	<b>2d</b>	185.2	127.8	117.0
<b>1e</b>	162.6	146.0	102.7	<b>2e</b>	186.2	127.5	116.4
<b>1f</b>	160.7	147.2	102.5				
<b>1g</b>	163.5	146.0	102.5				
<b>1h</b>	162.1	143.9	101.5				
<b>1i</b>	171.4	145.3	107.0				

Tabelle 11: Ausgewählte  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Photoedukte

### 1.3.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit der GC-MS-Kopplungstechnik mit einer Ionisierungsspannung von 70 eV aufgenommen.

Alle untersuchten Verbindungen zeigen den für sie charakteristischen  $M^+$ -Radikationen-Peak mit Intensitäten zwischen 100% (**2b**) und 20% (**1h**). Als wichtigste Fragmentierungsreaktion tritt bei allen Verbindungen die Decarboxylierung zu den Benzofuranen **94** bzw. Benzothiophenen **95** auf ( $M^+ - 28$ ). In den meisten Fällen ist dieser Peak der intensivste im jeweiligen Massenspektrum.



Schema 28: Fragmentierung der Isocumarine und Isothiocumarine im Massenspektrum

### 1.3.3 UV-Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie

Von den dargestellten Isocumarinen (**1**) und Isothiocumarinen (**2**) wurden UV-Vis-Spektren bei einer Konzentration von  $10^{-4}$  mol/l in Acetonitril aufgenommen. Die Abbildungen der UV-Vis-Spektren zeigen den Bereich von 250 - 420 nm.

Abbildung 10 zeigt alle an der 5-Position substituierten Isocumarine (**1b**, **1d**, **1h**) im Vergleich zum unsubstituierten Isocumarin (**1a**). Bei etwa 320 nm ist bei allen Absorptionskurven der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Carbonylgruppe deutlich zu erkennen. Der 5-Methyl- bzw. der 5-Trifluormethylrest (**1b** und **1d**) haben keinen signifikanten Einfluss auf die Lage des Absorptionsmaximums. Der 5-Methoxyrest (**1h**) hingegen verschiebt die Absorptionsbande um etwa 20 nm zu höheren Wellenlängen (geringeren Energien).

Die in Abbildung 11 wiedergegeben Spektren des 7-Methylisocumarins (**1c**) und des 6-Methoxyisocumarins (**1i**) zeigen nur wenig Abweichung im Vergleich zum Spektrum des Isocumarins (**1a**). Interessant ist die Beobachtung, dass der 5-Methoxyrest (**1h**)(Abbildung



10) die Carbonylabsorptionsbande zu längeren Wellenlängen verschiebt, der 6-Methoxyrest (1i) (Abbildung 11) hingegen zu kürzeren Wellenlängen.

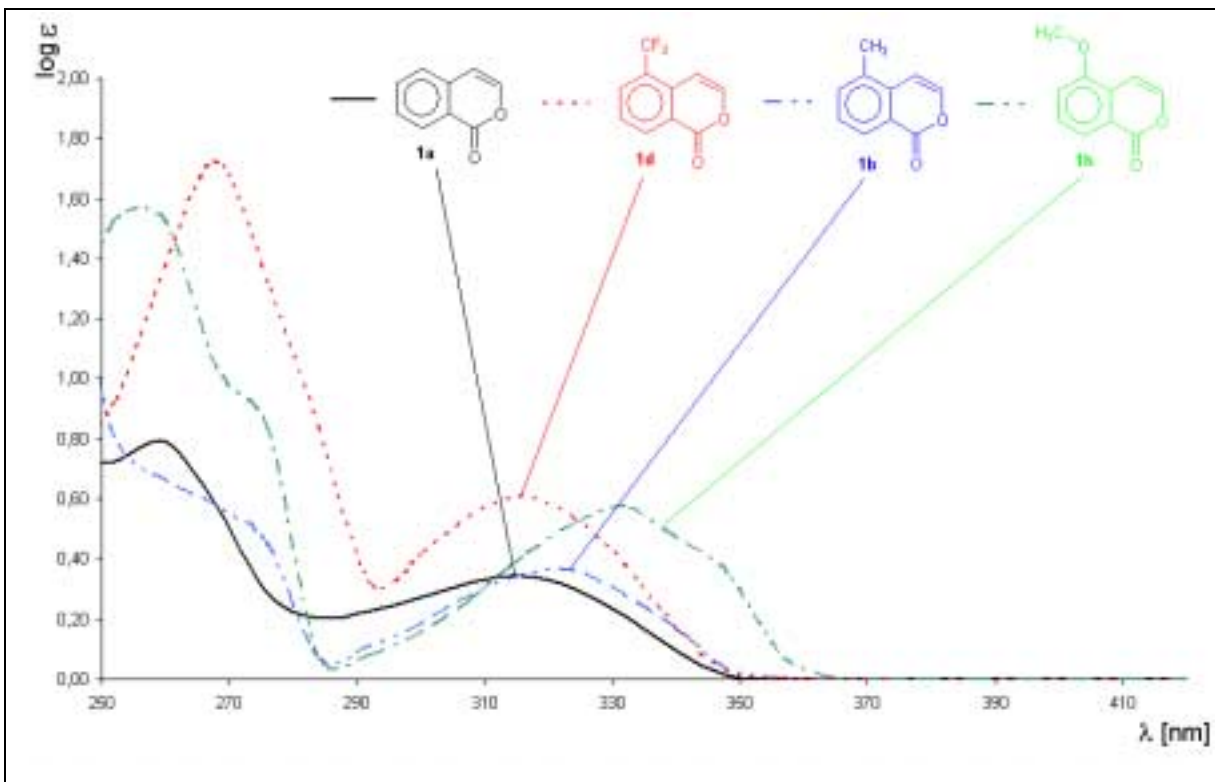


Abbildung 10: UV-Vis-Spektren

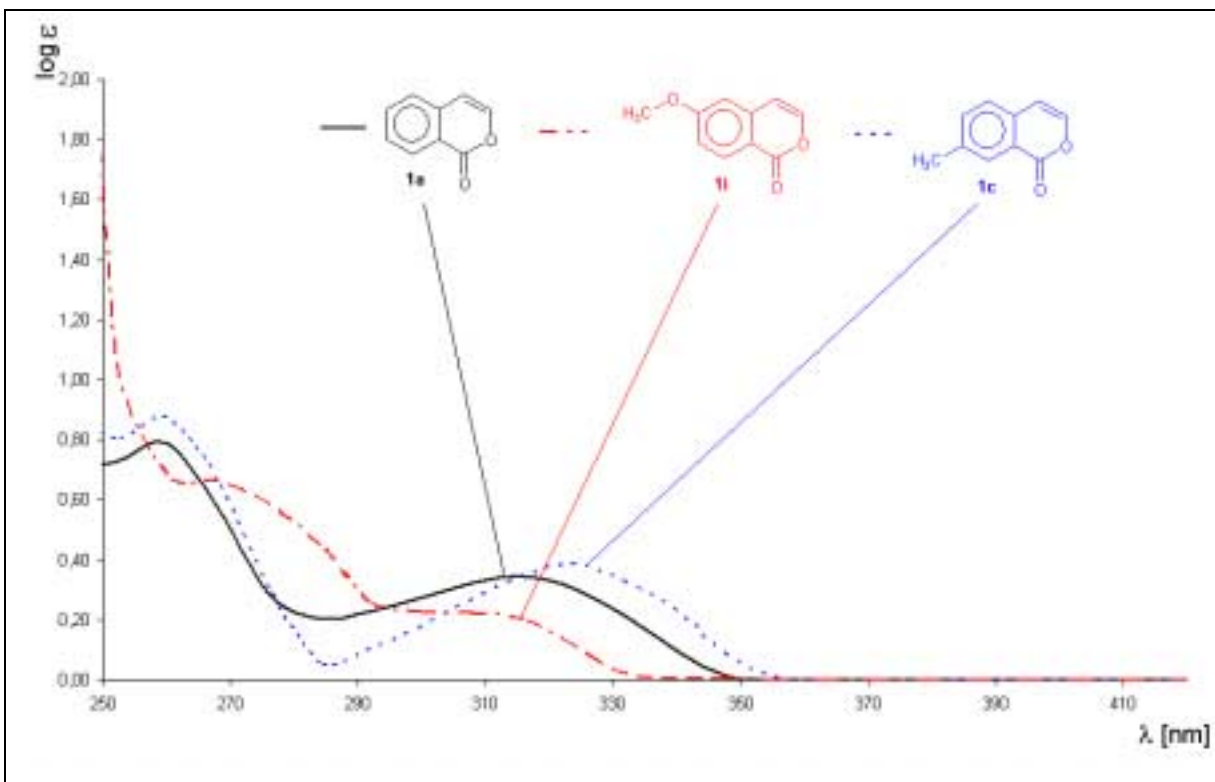


Abbildung 11: UV-Vis-Spektren

Vergleicht man die Spektren der mit konjugierenden Resten substituierten Isocumarine (**1e**, **1f**, **1g**) mit dem des unsubstituierten Isocumarins (**1a**), so fallen deutliche Unterschiede auf (Abbildung 12). Neben der Verschiebung der Bandenlage in längerwellige (energieärmere) Bereiche des Spektrums ist zusätzlich eine Änderung der Bandenformen erkennbar.

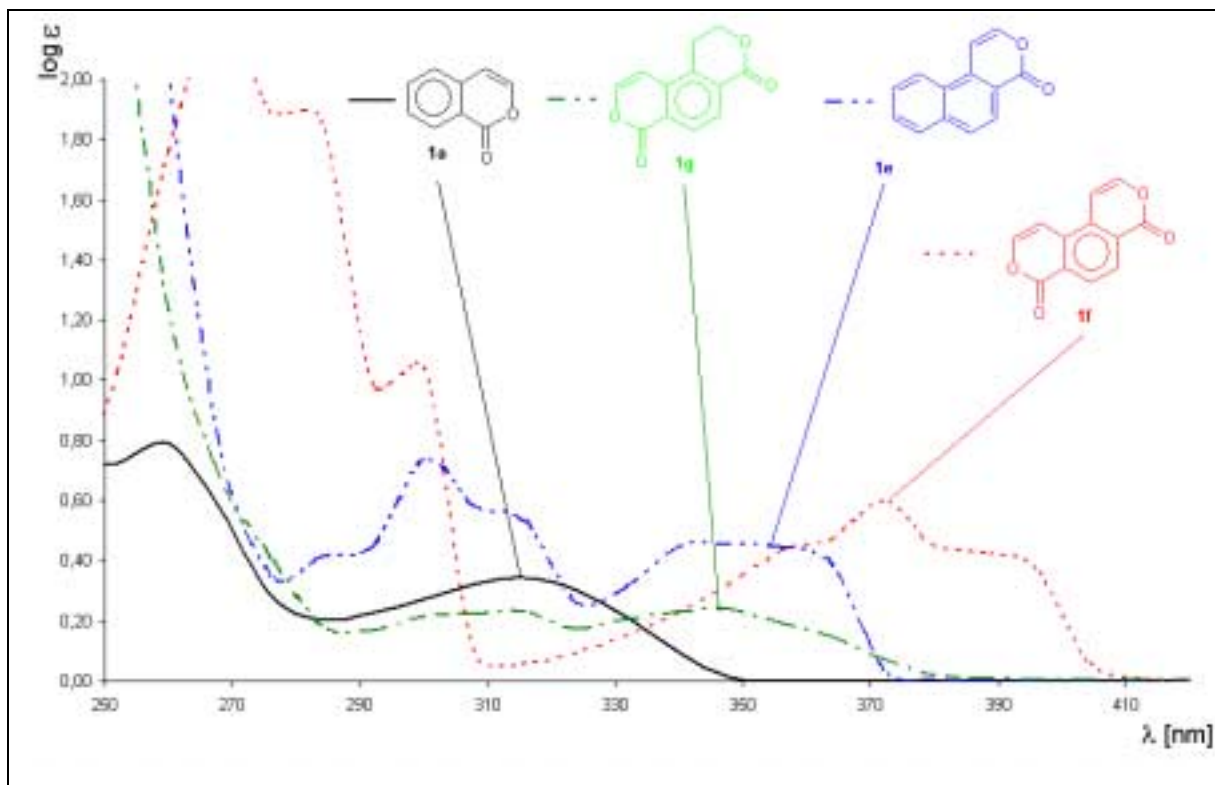


Abbildung 12: UV-Vis-Spektren

Verbindung **1f** zeigte als einziges Isocumarinderivat eine messbare Fluoreszenz. Das Fluoreszenzspektrum wurde bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm bei einer Konzentration von  $10^{-4}$  mol/l in Acetonitril aufgenommen (Abbildung 13).

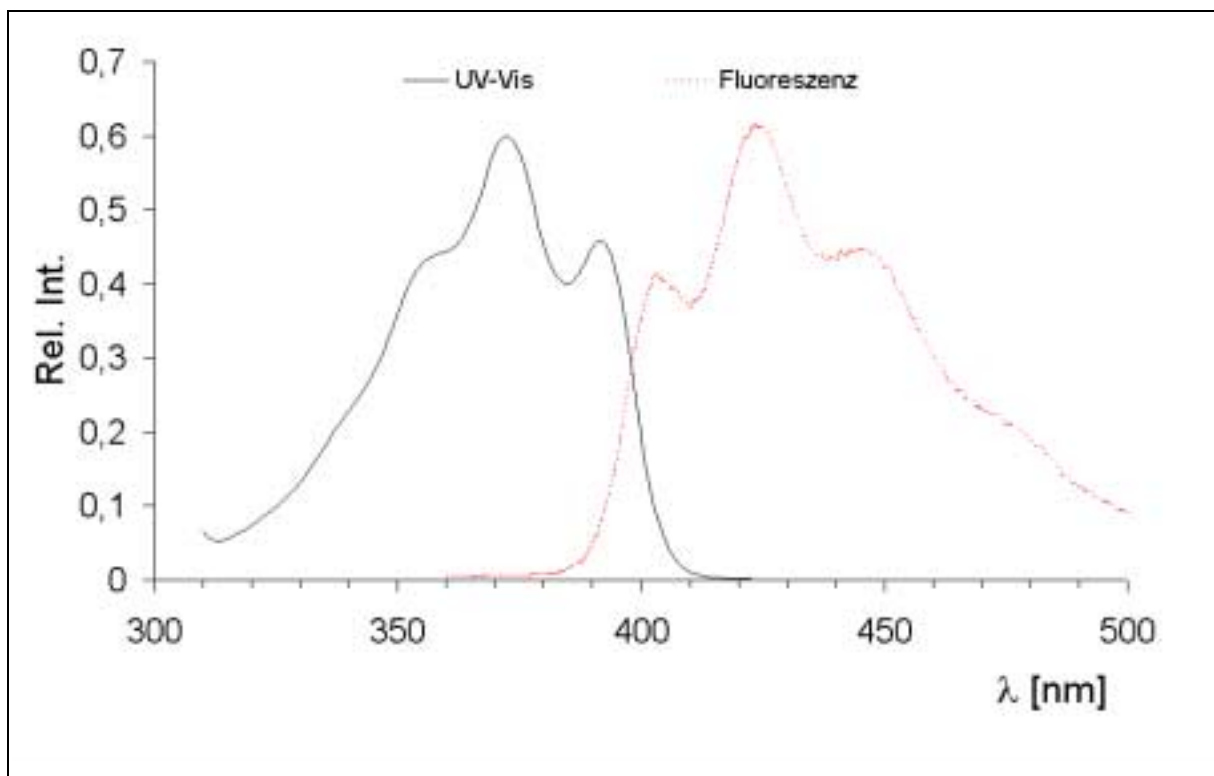


Abbildung 13: UV-Vis- und Fluoreszenz-Spektren

In Abbildung 14 ist das UV-Vis-Spektrum des Isocumarins (**1a**) und das des Isothiocumarins (**2a**) zum Vergleich dargestellt. Deutlich ist, dass der Schwefel die langwellige Absorptionsbande weit (etwa 30 nm) verschiebt. Das Muster und die Intensitäten bleiben weitestgehend konstant.

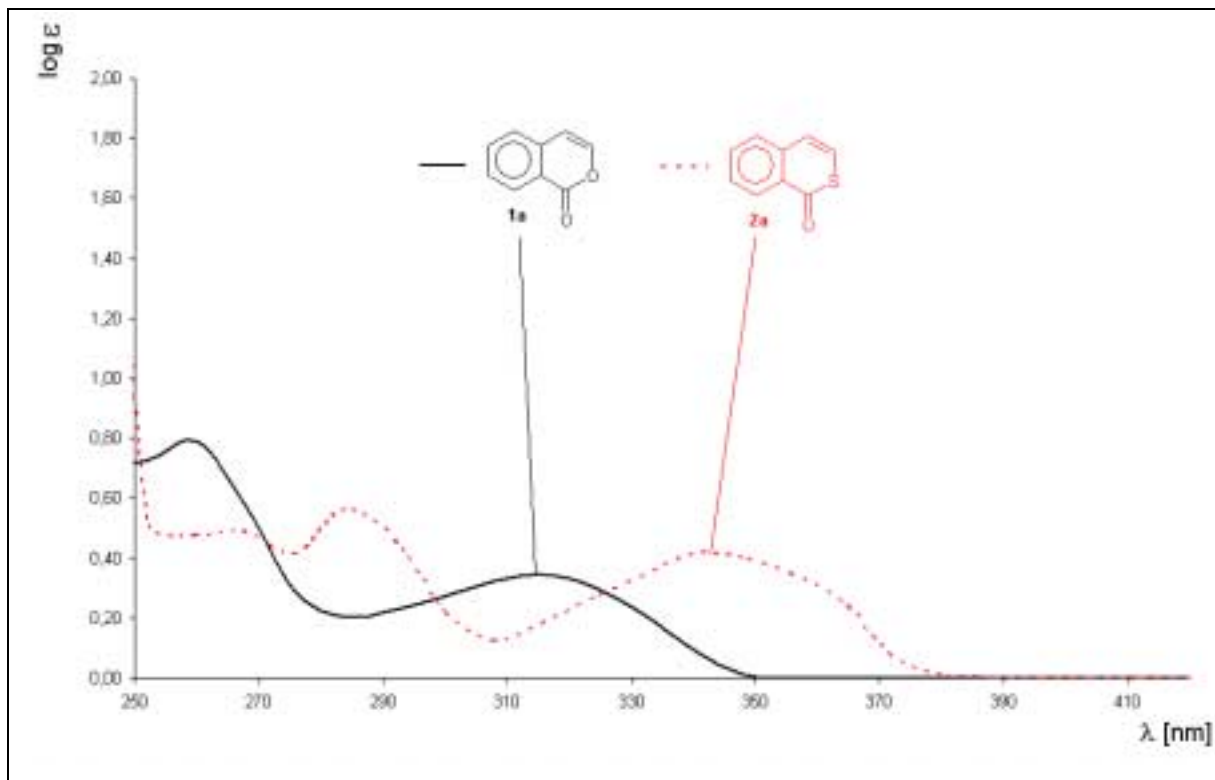


Abbildung 14: UV-Vis-Spektren

Ähnlich wie die mit nicht-konjugierenden Resten substituierten Isocumarine zeigen auch die analogen Isothiocumarine (**2b** und **2d**) keine nennenswerten Unterschiede zur Stammverbindung (**2a**) (Abbildung 15). Erst die Verbindung **2e** mit dem Naphthalinring zeigt eine weite Verschiebung der Banden in den längerwelligen Bereich. Zusätzlich sind auch hier mehr Banden zu erkennen.

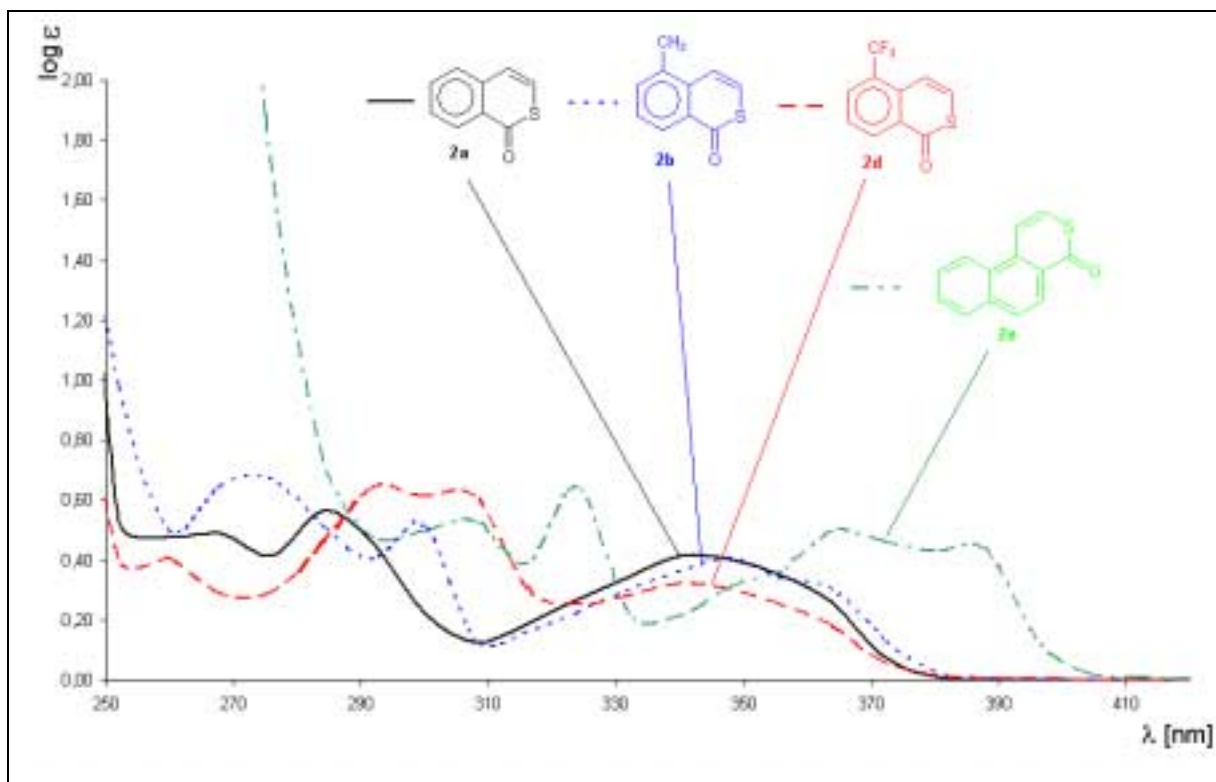


Abbildung 15: UV-Vis-Spektren

### 1.3.4 Polarographie und Cyclovoltammetrie

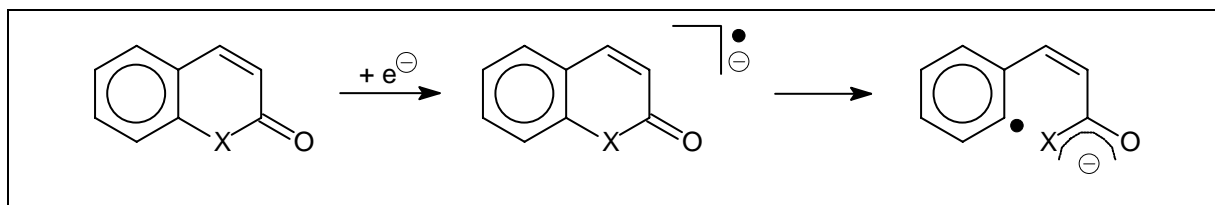
Die Reduktionspotentiale des Isocumarins (**1a**), des Isothiocumarins (**2a**), des Cumarins (**3a**) und des Thiocumarins (**4a**) wurden mittels cyclischer Voltammetrie bestimmt. Die Messungen erfolgten an einer Hg-Tropf-Elektrode (DME) gegen Ag/ AgBr als Referenzelektrode in N,N-Dimethylformamid mit Tetrabutylammoniumbromid als Leitsalz. Als Gegenelektrode diente ein Platinblech. Das mit einem hochohmigen Voltmeter gemessene Potential des Silberdrahtes gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE) beträgt -0.29 V.

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen zusammengefasst. Wie zu erwarten war, liegen die Reduktionspotentiale des Isocumarins (**1a**) und des Cumarins (**3a**) bei deutlich kathodischeren Werten (0.23 bzw. 0.1 V) als die der Thioanaloga **2a** und **4a**. Die

Verbindungen **2a** und **4a** sind deutlich leichter reduzierbar. Des weiteren ist auffällig, dass die Reduktionen der Iso-Verbindungen **1a** und **2a** zum jeweiligen Radikalanion reversibel verlaufen, die Reduktionen des Cumarins (**3a**) und des Thiocumarins (**4a**) hingegen nicht. Verdeutlicht wird dies an den fehlenden Oxidationskurven in Abbildung 16. Diese Beobachtungen deuten auf einen schnellen, irreversiblen Bindungsbruch in den Radikalanionen von **3a** und **4a** hin (Schema 29).

	Reduktionspotential [V] aus Polarographie	Reduktionspotential [V] aus Cyclovoltammetrie	Bemerkung
Isocumarin ( <b>1a</b> )	- 1.48	- 1.48	reversibel
Isothiocumarin ( <b>2a</b> )	- 1.25	- 1.25	reversibel
Cumarin ( <b>3a</b> )	- 1.06	- 1.14	irreversibel
Thiocumarin ( <b>4a</b> )	- 0.96	- 0.97	irreversibel

Tabelle 12: Reduktionspotentiale



Schema 29: Bindungsbruch beim Radikalanion des Cumarins und des Thiocumarins

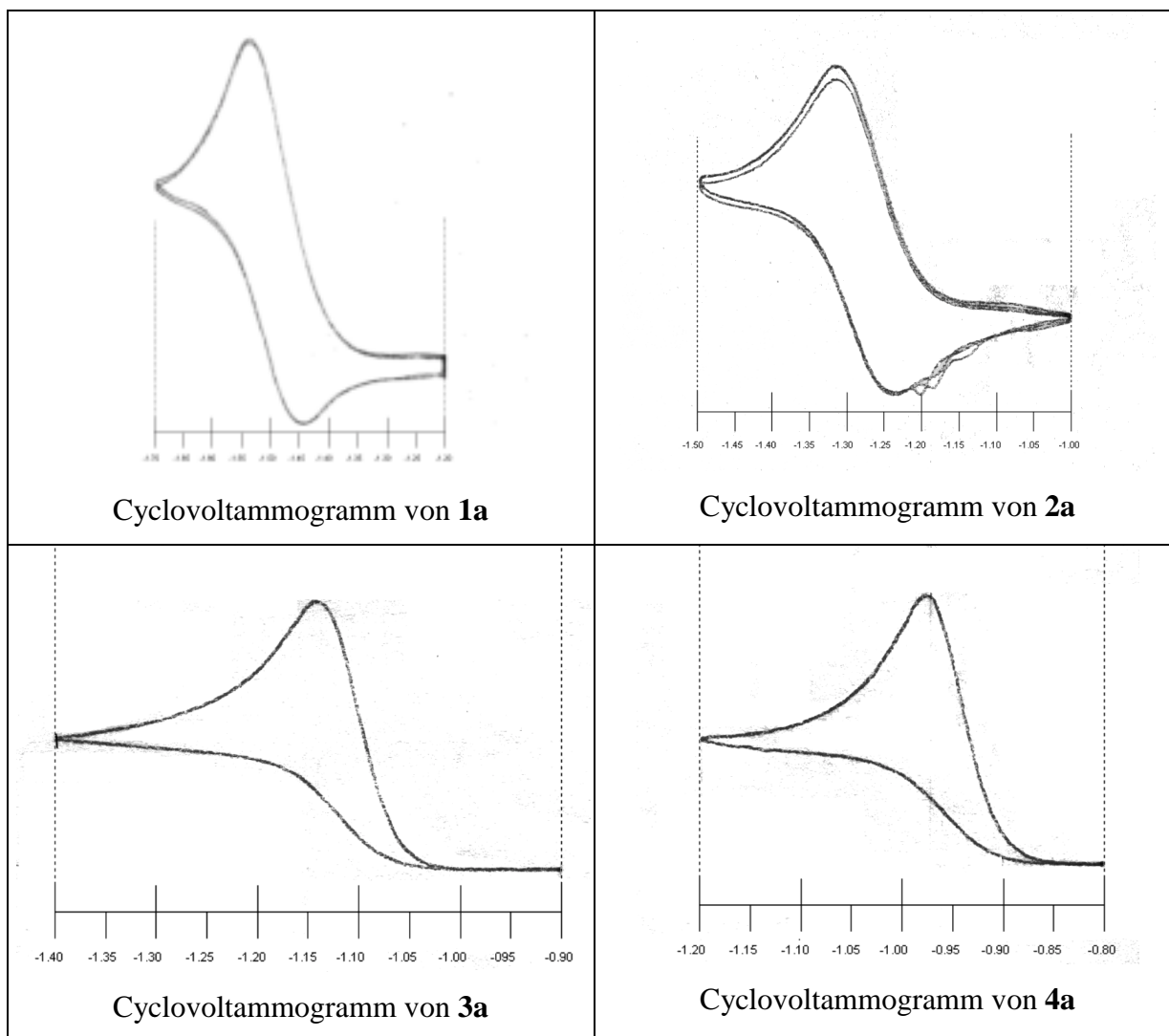


Abbildung 16: Cyclovoltammogramme

## 2. Photochemische Untersuchungen

### 2.1 Allgemeine Grundlagen der Photochemie

Die meisten chemischen Reaktionen gehen von dem elektronischen Grundzustand der beteiligten Moleküle aus (thermische Reaktionen). In einer photochemischen Reaktion jedoch wird mindestens ein reagierendes Molekül durch die Einwirkung von ultraviolettem oder sichtbarem Licht ( $\lambda = 750 - 200 \text{ nm}$ ) in einen elektronisch angeregten Zustand überführt.

Da die Energieniveaus eines Moleküls quantisiert sind, muss die eingestrahlte Lichtenergie  $E$  der Gleichung  $E = h \cdot \nu$  entsprechen, um ein Elektron durch Absorption in ein höheres Orbital zu überführen. Die Frequenz  $\nu$  ist durch die Gleichung  $c = \nu \cdot \lambda$  mit der Wellenlänge  $\lambda$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$  verknüpft.

Allgemein gibt es vier mögliche Elektronenübergänge, je nachdem, aus welchem bzw. in welchen Bindungstypus angeregt wird:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  und  $n \rightarrow \pi^*$ . Der elektronische Grundzustand eines Moleküls ist in den meisten Fällen ein Singulett-Zustand  $S_0$ , d.h. die Spins der Elektronen des HOMO (*highest occupied molecular orbital*) sind gepaart (entgegengerichtet). Durch Aufnahme der passenden Photoenergie wird ein Elektron in ein höheres MO (*molecular orbital*), meist das LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), promoviert. Gemäß den Übergangsregeln der Quantenmechanik ist der angeregte Zustand immer ein Singulett-Zustand  $S_x$ , meist ist es der erste angeregte Zustand  $S_1$ , nie jedoch ein Triplett-Zustand  $T_x$ . Die energetische Lage der jeweiligen Schwingungsniveaus der  $S_x$ - (und auch der  $T_x$ -) Zustände ist durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben, eine Umwandlung erfolgt durch IR-Strahlen mit einer Wellenlänge von 2.5 - 15  $\mu\text{m}$ .

Welcher Übergang durch ein Lichtquant induziert wird und wie groß die Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO ist, ist von der Struktur des Moleküls und seinen funktionellen Gruppen, den sogenannten chromophoren Gruppen, abhängig. Die Absorption von eingestrahlttem Licht lässt sich mit einem Spektrometer messen. Die Auswertung dieser Spektren erfolgt nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz. Die Extinktion  $E$  ist gleich dem Logarithmus des Quotienten aus Eingangsintensität  $I_0$  durch die absorbierte Intensität  $I$  und



nach Lambert-Beer gleich dem Produkt aus Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  (einer wellenlängenabhängigen Stoffkonstante), der Konzentration  $c$  der Probe und der Schichtdicke  $d$  der Probe:

$$E = \log(I_0/I) = \varepsilon \cdot c \cdot d.$$

Die aufgenommene Energie kann (und muss) das Molekül wieder abgeben. Eine chemische Reaktion ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit, sondern dem Molekül stehen zunächst auch einige physikalische Prozesse offen. Die Energieabgabe kann erfolgen

- über eine interne Umwandlung (*internal conversion*, IC). Dies ist ein strahlungsloser Übergang vom  $S_1$ -Niveau in ein höheres Schwingungsniveau des  $S_0$ -Niveaus ( $S_0^*$ ) unter Abgabe der Energie in Form von Wärme an die Umgebung durch kleine Übergänge der Schwingungszustände (*vibrational relaxation*, vr).
- über Fluoreszenz ( $h\nu_f$ ). Das angeregte Molekül verliert die Energie komplett durch Abgabe in Form eines Lichtquants und fällt vom  $S_x$ -Zustand direkt in den Zustand  $S_0$ .
- über einen Intersystem-Übergang (*intersystem crossing*, ISC). Hierbei handelt es sich ebenfalls um einen strahlungslosen Übergang, aber vom  $S_1$ -Niveau in einen (schwingungsenergetisch höheren) Triplett-Zustand  $T_1^*$ . Hierbei handelt es sich um einen "verbotenen" Übergang.
- über Phosphoreszenz ( $h\nu_p$ ). Das angeregte Molekül verliert die Energie komplett durch Abgabe in Form eines Lichtquants und fällt vom  $T_1$ -Zustand direkt in den Zustand  $S_0^*$ . Wegen der Spinumkehr ist auch dies ein "verbotener" Übergang. Die Abgabe der Energie des  $T_1$ -Zustandes kann auch ohne die Abgabe von Licht, sondern nur mit Wärmeabgabe verbunden sein. Dies entspricht einem ISC.
- über Photosensibilisierung. Das angeregte Molekül D überträgt seine Energie auf ein anderes Molekül A, gemäß  $D^* + A \rightarrow A^* + D$ . Dieser intermolekulare Energietransfer wird von der Wigner-Spin-Erhaltungs-Regel näher erklärt, wobei die beiden wichtigsten Übergänge der Triplett-Triplett-Transfer und der Singulett-Singulett-Transfer sind.

In Abbildung 17 sind in einem Jablonsky-Diagramm die möglichen photophysikalischen Prozesse bei Lichtabsorption ( $h\nu$ ) eines Moleküls im Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) dargestellt.

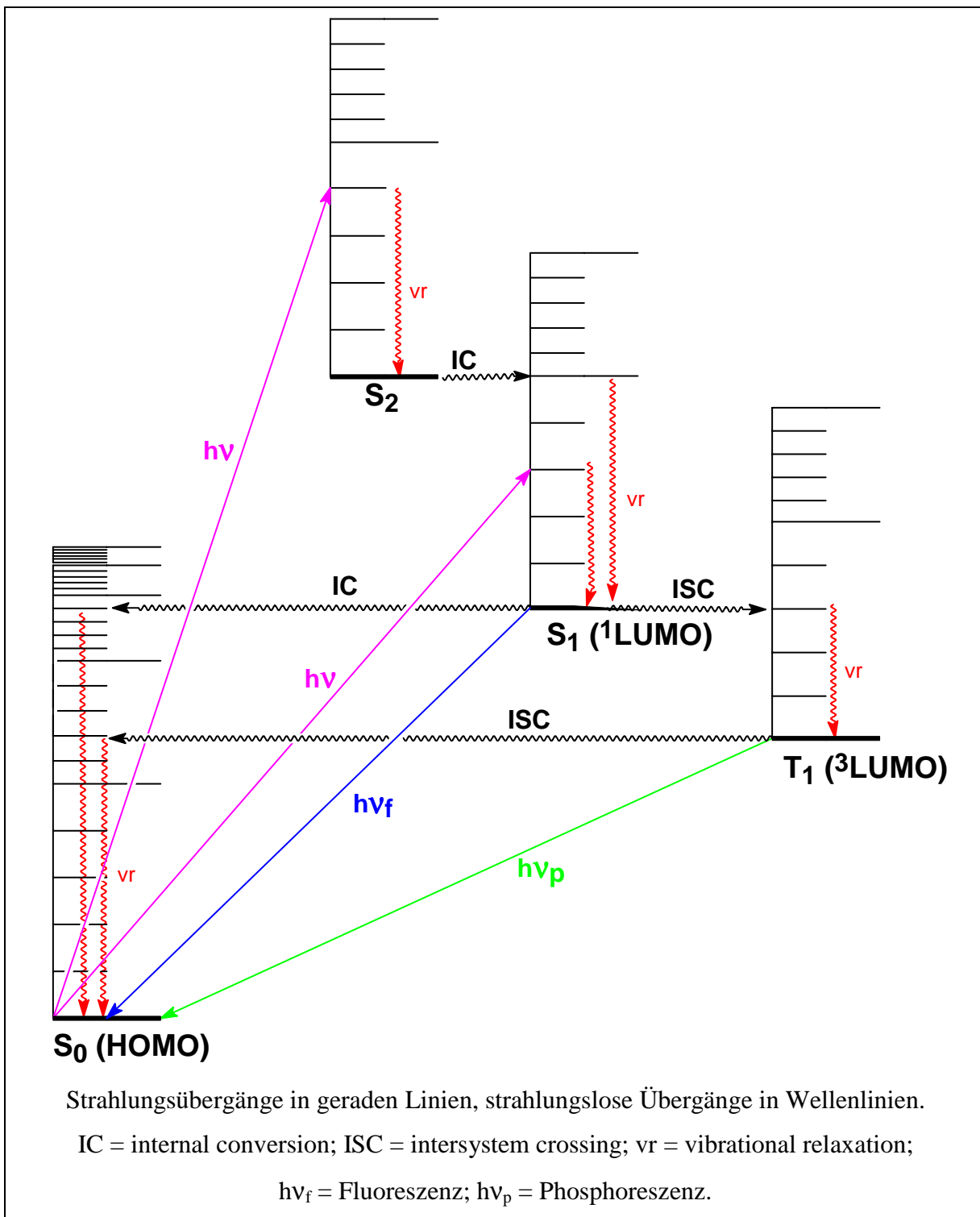


Abbildung 17: Jablonsky-Diagramm

Neben diesen physikalischen Prozessen kann ein angeregtes Molekül seine Energie auch durch eine chemische Reaktion verlieren. Dies geschieht, nach der Regel von Kasha, aus dem

$S_1$  - oder  $T_1$  - Niveau, da die höher angeregten Zustände eine viel zu kurze Lebensdauer haben. Prinzipiell wird zwischen monomolekularen und bimolekularen photochemischen Reaktionen unterschieden. Zu den ersteren zählen Isomerisierungsreaktionen, Extrusionsreaktionen und Radikalpaarbildungs-Reaktionen, zu den zweitgenannten die Wasserstoffabstraktionen, Elektronentransfer-Reaktionen, Photodimerisierungen und die Photocycloadditionen. Auf diese Vorgänge, insbesondere die Photodimerisierung und die [2+2]-Photocycloaddition, soll in den folgenden Abschnitten eingegangen werden.

Durch Licht angeregte Moleküle sind immer auch von nicht-angeregten Molekülen desselben Stoffes umgeben. Zusammen können beide Moleküle ein Aggregat bilden, das als Excimer bezeichnet wird. Diese Excimere können dann entweder wieder in die beiden einzelnen Moleküle zerfallen, oder sie reagieren zu einer neuen Verbindung, dem Dimer, weiter. Dimerisierungen werden normalerweise nur bei hohen Konzentrationen beobachtet. Bei zu geringen Konzentrationen überwiegen intramolekulare Prozesse oder Reaktionen mit dem Lösungsmittel.

Besonders interessant sind daher Festphasenbestrahlungen, da Lösungsmittelleffekte ausgeschlossen sind. Idealerweise wird die Substanz dafür als homogener Film möglichst dünn auf einer ebenen Fläche aufgebracht, so dass alle Moleküle gleich viel Licht absorbieren können. Als Alternative ist die Möglichkeit der Bestrahlung in Suspension gegeben, wobei die Substanz möglichst fein pulverisiert sein muss und eine gleichmäßige Durchmischung, z.B. durch Rühren, gewährleistet sein muss.

Daneben ist die Darstellung der festen Phase von Bedeutung, genauer gesagt, die Kristallisierungsmethode. Unterschiedliche Methoden können zu unterschiedlichen Kristallgittern führen, was wiederum unterschiedliche Produkte entstehen lässt. Aus intensiven Untersuchungen geht hervor, dass sowohl die Orientierung der Moleküle im Kristallgitter als auch der Abstand der reagierenden Doppelbindungen der Monomere eine entscheidende Rolle spielen. Hiervon hängt ab, ob und welche Photodimere gebildet werden: der Abstand der Doppelbindungen muss zwischen 3.6 und 4.1 Å betragen, und die Doppelbindungen müssen parallel zueinander angeordnet sein.

Die Darstellung der Festphasen in dieser Arbeit wurde immer auf die gleiche Art und Weise aus konzentrierten Lösungen durchgeführt. Das Lösungsmittel wurde unter Rotation im Vakuum abdestilliert, so dass sich ein feiner Film auf der Kolbenwand ausbilden konnte. Nach Begasung der Probe mit Argon zur Vermeidung von Photooxygenierungsprodukten wurde bei den angegebenen Wellenlängen bestrahlt.

Die [2+2]-Photocycloadditionen von Olefinen an größere, ungesättigte Systeme wie **1a**, **2a**, **3a** oder **4a** sind in der synthetischen organischen Chemie von großem Interesse. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, finden sie ihre Anwendung unter anderem in der Behandlung der Psoriasis durch die Reaktion des Psoralens (**61**) mit dem Thymin der DNA. Die bei dieser Reaktion entstehenden Produkte sind groß und daher schwierig zu analysieren und spektroskopisch zu charakterisieren. Zur Vereinfachung dieses Problems und für grundlegende Untersuchungen werden daher kleinere und einfachere Alkene als Reaktionspartner gewählt, um den Reaktionsmechanismus aufklären zu können. Zusätzlich sollten die Alkene symmetrisch sein, damit auch die Bildung von Regioisomeren verhindert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Isocumarine **1** und Isothiocumarine **2** mit zwei verschiedenen Alkenen, dem 2,3-Dimethylbut-2-en (Tetramethylethen) und dem Tetrachlorethen, bestrahlt. In erster Näherung haben beide eine etwa gleiche Größe, sind symmetrisch gebaut und gut in den herkömmlichen organischen Solventien löslich. Sie unterscheiden sich jedoch in ihrer elektronischen Struktur: das 2,3-Dimethylbut-2-en kann als elektronenreiches Alken, das Tetramethylethen hingegen als elektronenarmes Alken angesehen werden.

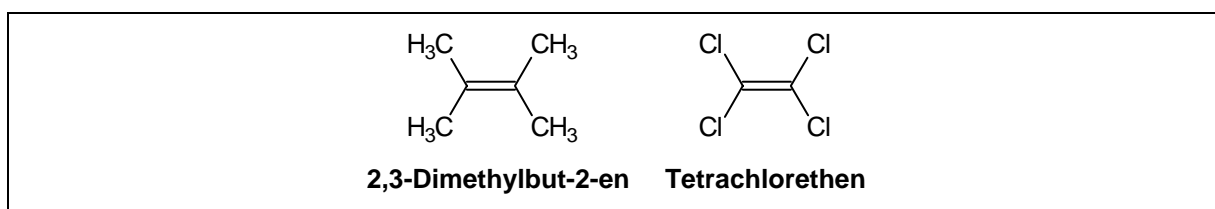


Abbildung 18

## 2.2 Bestrahlungen der Isocumarine

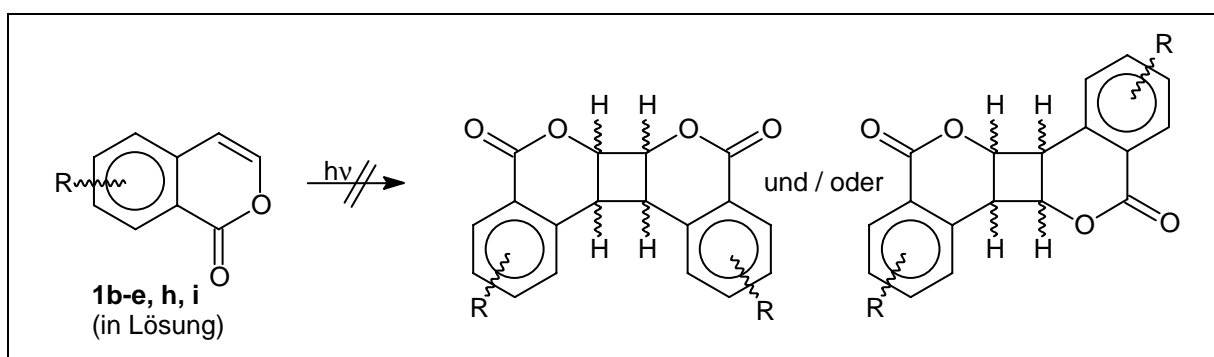
Über die photochemischen Reaktionen der Isocumarine **1** ist, wie in der Einleitung erwähnt, bisher nur wenig bekannt. In diesem Kapitel sollen die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten photochemischen Untersuchungen der Isocumarine näher beschrieben werden.

### 2.2.1 Bestrahlungen in Lösung

Zunächst wurde das photochemische Verhalten der Isocumarine **1b-f, h** und **i** in Lösung untersucht. Die Substanzen wurden dafür jeweils in verschiedenen Lösungsmitteln (abs. Acetonitril, abs. Chloroform, abs. Benzol) gelöst und dann Licht verschiedener Wellenlängen ausgesetzt.

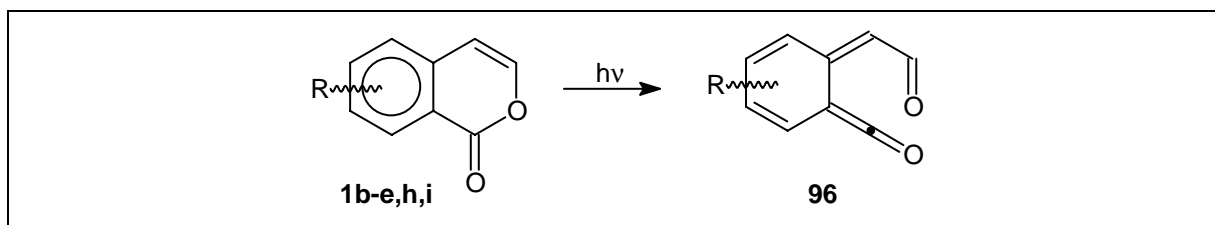
Aufgrund der UV-Vis-Spektren der Verbindungen, in denen die langwelligste Absorptionsbande im Bereich von etwa 300 nm zu erkennen war, wurden alle Lösungen zunächst bei eben dieser Wellenlänge bestrahlt. Die Bestrahlungszeit betrug 24 Stunden. Einige Substanzen wurden auch für längere Zeit bestrahlt. Das Ergebnis der Untersuchungen lässt sich kurz dadurch ausdrücken, dass keine der untersuchten Substanzen in Lösung bei dieser Wellenlänge zur Dimerisierung neigte!

In weiteren Versuchen wurden hochkonzentrierte Lösungen einiger Verbindungen bei anderen Wellenlängen (> 305 nm, > 340 nm, 350 nm, > 390 nm) bestrahlt. Auch hier zeigte sich keine Dimerenbildung.



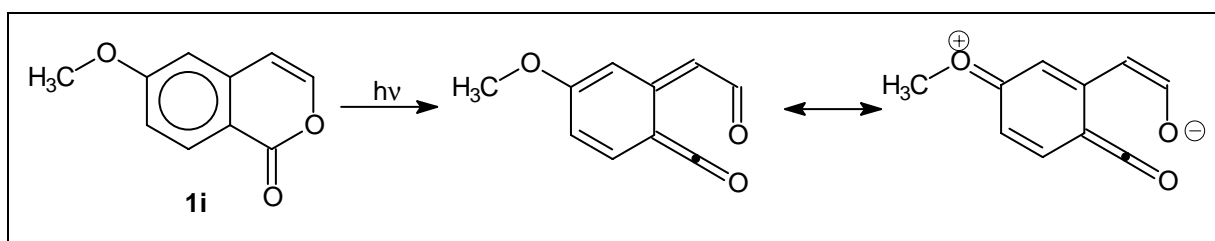
Schema 30: "Nicht-Reaktion" bei Bestrahlungen in Lösung

Neben der Abgabe der Anregungsenergie an die Solvathülle und den durch die Solvathülle entstandenen, im Vergleich zum Feststoff größeren, *intermolekularen* Abstand der Moleküle zueinander, ist eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben der Photodimerenbildung die elektrocyclische Ringöffnung der Isocumarine unter Bildung des Ketens **96**.



Schema 31: Elektrocyclische Ringöffnung

Diese Ringöffnungsreaktion durch Lichteinwirkung wurde, wie in der Einleitung (S. 10) erwähnt, bei Untersuchungen der photochemischen Reaktionen des 3-Methoxyisocumarins (**47**) gefunden<sup>[28]</sup>. Eine Dimerisierungsreaktion an der 3,4-Doppelbindung wird dadurch ausgeschlossen. Beim 6-Methoxyisocumarin (**1i**) wird dieser Effekt durch den +M-Effekt der Methoxygruppe noch verstärkt.



Schema 32: Elektrocyclische Ringöffnung und Mesomerie

Dass die Verbindung **1e** keine Produktbildung zeigte, lässt sich unter Umständen durch den großen, konjugierend wirkenden aromatischen "Rest" erklären, der ein "self-quenching" des angeregten Moleküls erlaubt und dadurch die Produktbildung verhindert.

Die einzige Ausnahme in Bezug auf die Dimerenbildung zeigte die Verbindung **1f**. Diese Substanz, die als "doppeltes Isocoumarin" angesehen werden kann, dimerisierte in Lösung sowohl bei Bestrahlung mit Licht von 350 nm als auch mit Licht von 390 nm Wellenlänge. Als Lösungsmittel wurden Acetonitril und Benzol benutzt.

Da die Verbindung **1f** zwei Doppelbindungen besitzt, die zur photochemischen Reaktion kommen können, bestanden verschiedene Möglichkeiten der Produktbildung.

Zunächst kann es zur Dimerisierung zweier Moleküle über **ein** gemeinsames Cyclobutan-System kommen. Für diese Produktbildung bestehen, wie für alle über ein Cyclobutan verbundenen Dimere, vier Möglichkeiten der räumlichen Anordnung (Abbildung 19):

- Kopf-Kopf-*cis-cisoid-cis* (**KK-ccc**),
- Kopf-Kopf-*cis-transoid-cis* (**KK-ctc**),
- Kopf-Schwanz-*cis-cisoid-cis* (**KS-ccc**) und
- Kopf-Schwanz-*cis-transoid-cis* (**KS-ctc**).

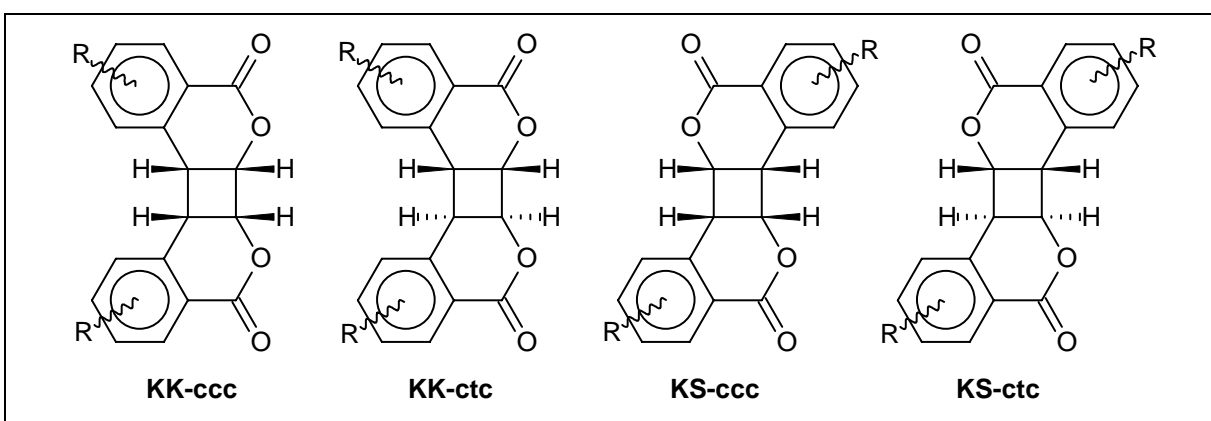


Abbildung 19: Mögliche Dimere

Die vier Cyclobutanprotonen jedes dieser möglichen Dimere liefern im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum charakteristische Aufspaltungsmuster und Kopplungen. Eine Unterscheidung der Verbindungen ist dadurch möglich (Tabelle 13).

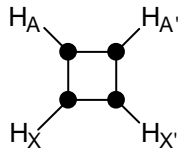
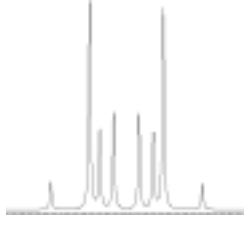
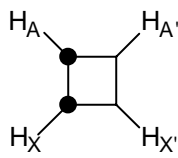
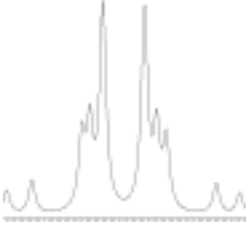
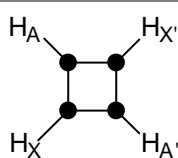
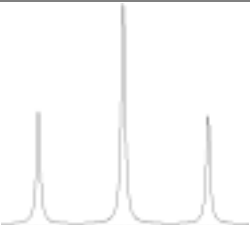
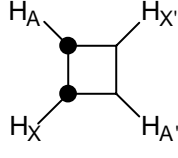
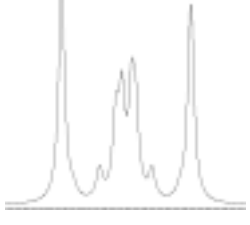
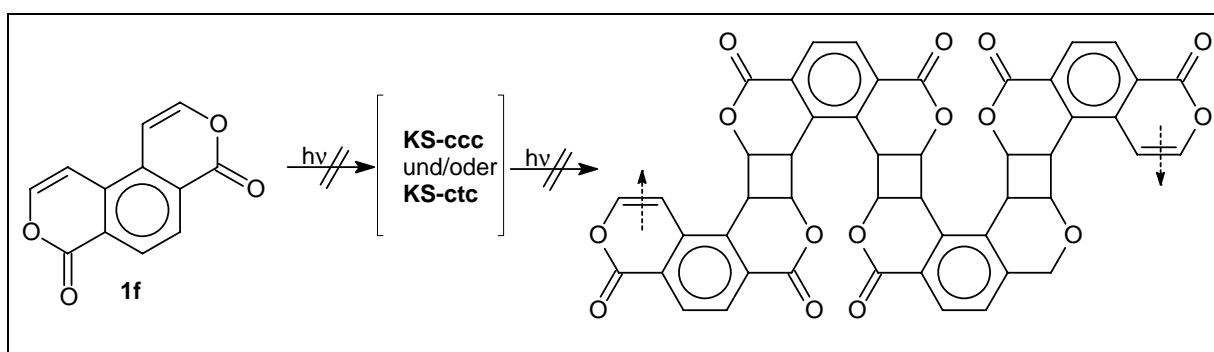
Verbindung	${}^3J_{A,A'}$	${}^3J_{A,X}$	${}^3J_{A,X'}$	${}^3J_{X,X'}$	Signalform
 <b>KK-ccc</b>	~ 12	~ 10	~ -1	~ 6	
 <b>KK-ctc</b>	~ 9	~ 10	~ -1	~ 2	
 <b>KS-ccc</b>	0	~ 10	~ 10	0	
 <b>KS-ctc</b>	~ 3	~ 10	~ 6	~ 2	

Tabelle 13: Signalform und Kopplungen von Cyclobutanen

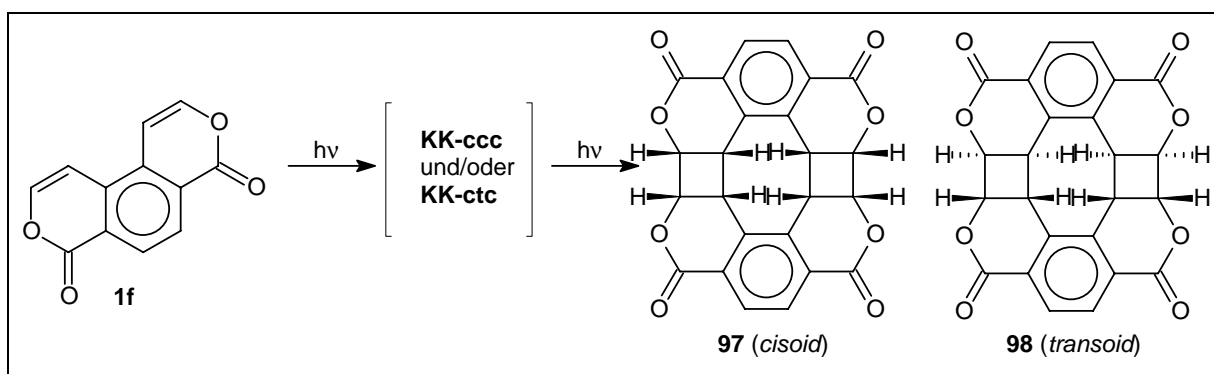
Die zweite Doppelbindung der Verbindung **1f** kann ein weiteres Cyclobutan-System formen. Aus den Kopf-Schwanz-Dimeren **KS-ccc** und **KS-ctc** besteht die Möglichkeit der Polymerisation zu vielen über Cyclobutane verbundenen Monomereinheiten. In den Produkt-NMR-Spektren zeigten sich aber keine Olefinsignale der Doppelbindungen der Kettenenden mehr. Daher ist diese Polymerisation auszuschließen.





Schema 33: Nicht beobachtete Polymerisierungsreaktion

Aus den Kopf-Kopf-Dimeren **KK-ccc** und **KK-ctc** der Verbindung **1f** kann sich (intramolekular) ein weiterer Cyclobutanring bilden und somit zwei Moleküle **1f** zu einem Dimer mit zwei Cyclobutan-Systemen verbinden. Tatsächlich fanden sich nach den Bestrahlungen bei 350 und 390 nm in Benzol die beiden möglichen doppelten Dimeren **97** (*cisoid*) und **98** (*transoid*) im Verhältnis 8 zu 1. Aus den Bestrahlungen in Acetonitril bei 350 und 390 nm wurde das doppelte Dimer **97** (*cisoid*) rein isoliert. Die Bestimmung der Produktverhältnisse und der räumlichen Struktur der Produkte wurde aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in  $\text{DMSO-d}^6$ ) vorgenommen (Abbildung 20 und 21).



Schema 34: Dimerenbildung von **1f**

Die Isolierung der Dimeren **97** und **98** gelang jedesmal fast quantitativ und wurde dadurch erleichtert, dass die Dimere als schwerlösliche Substanzen schon während der Bestrahlung aus der Lösung ausfielen. Eine Trennung der *cisoiden* und *transoiden* Substanzen durch chromatographische Methoden erwies sich aber aufgrund eben dieser schlechten Löslichkeit als unmöglich.

Die Protonenspektren der Verbindungen **97** und **98** zeigten jeweils einen Satz von nur drei Signalen, da die Verbindungen hochsymmetrisch sind ( $C_{2v}$ ). Das *cisoid*e Dimer **97** zeigt Protonensignale bei 7.79 ppm für die vier aromatischen Wasserstoffe und zwei Signale für das AA'XX'-System der Cyclobutanringe bei 5.65 und 4.46 ppm. Die Protonen des *transoid*en Dimers **98** treten bei 8.05, 5.43 und 4.32 ppm in Resonanz.

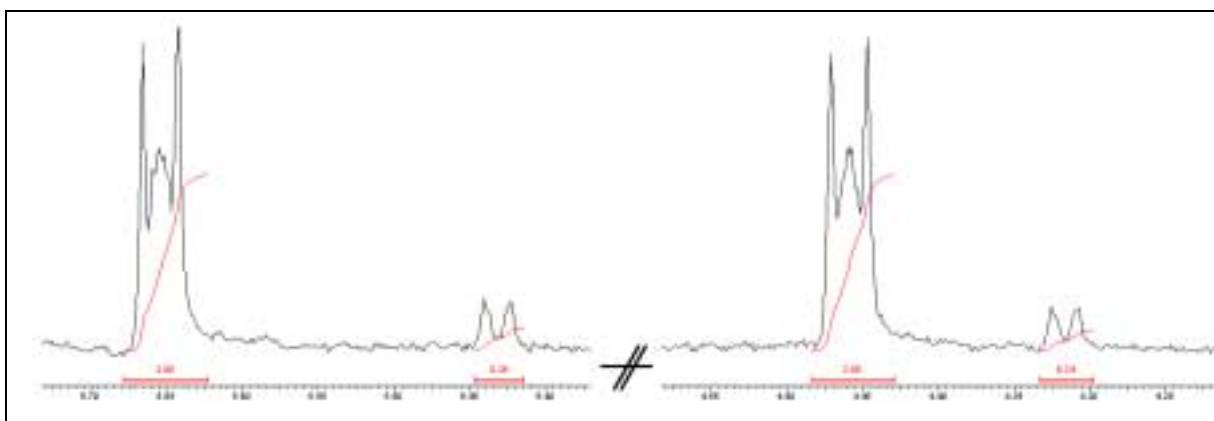


Abbildung 20:  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Dimeren aus Benzol

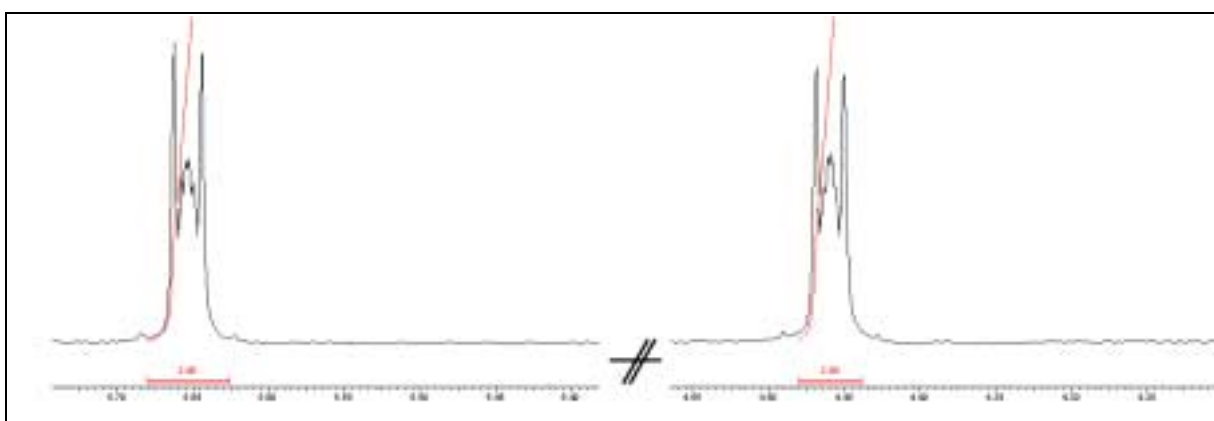
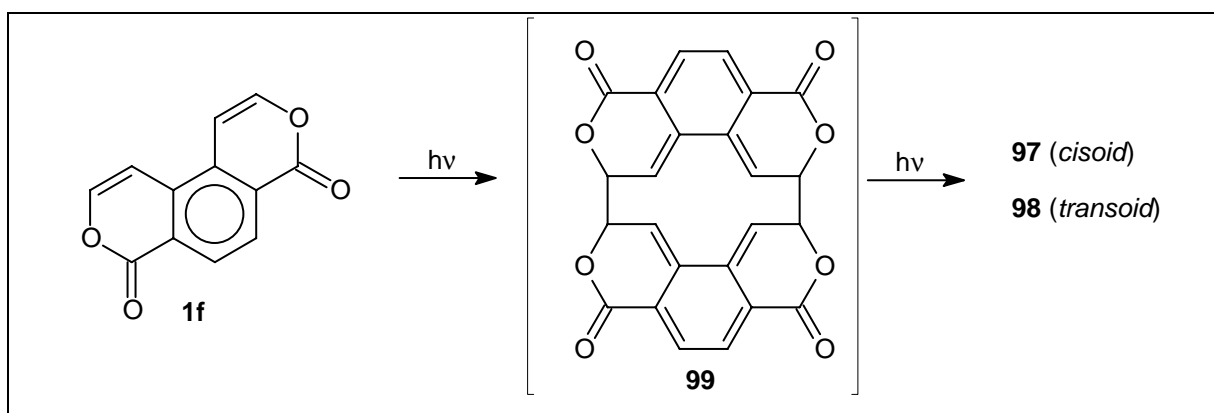


Abbildung 21:  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Dimeren aus Acetonitril

Ein Versuch, die Dimerisierungsreaktion in Acetonitril mit Hilfe des Triplet-Quenchers Naphthalin zu unterdrücken bzw. zu verlangsamen, gelang nicht. Dieses Experiment erlaubt zwei mögliche Schlussfolgerungen: entweder ist die Dimerisierungsreaktion der Verbindung **1f** eine Singulett-Reaktion oder die Tripletenergie des Naphthalins (255 kJ / mol) liegt weit über der Tripletenergie der Verbindung **1f**, so dass ein Energietransfer nicht möglich ist.

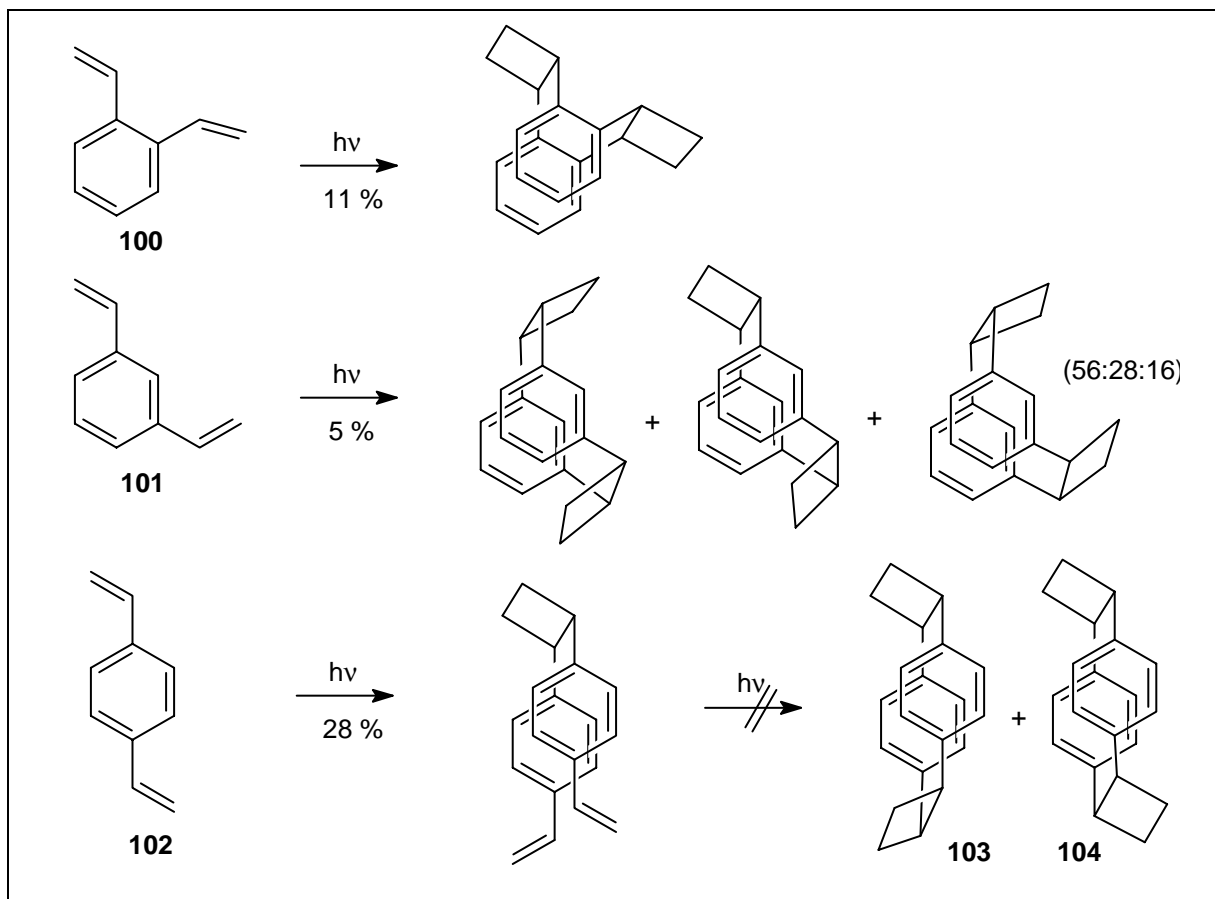
Zusätzlich waren bei keiner Bestrahlung die Signale der theoretischen Zwischenprodukte in den NMR-Spektren sichtbar. Die Reaktionen scheinen sehr effektiv und mit einer hohen Quantenausbeute zu verlaufen. Da nur die Signale der beiden doppelt verbrückten

Verbindungen **97** und **98** in den NMR-Spektren auftraten, ist nicht auszuschließen, dass die Reaktion über eine andere Zwischenstufe, nämlich die Verbindung **99** verläuft.



Schema 35: Mögliche Zwischenstufe

Auch diese Zwischenstufe **99** konnte nicht nachgewiesen werden. Genaue kinetische Untersuchungen wären nötig, um den Mechanismus aufzuklären. Dass es sich überhaupt um einen schrittweisen Mechanismus handelt, wird aus den Untersuchungen von Nishimura et al.<sup>[53]</sup> deutlich. Bei der doppelten Photodimerisierung von *ortho*-, *meta*- und *para*-Divinylbenzol (**100**, **101**, **102**) zu den entsprechenden Cyclophanen gelang die Synthese der beiden möglichen *para*-Cyclophane **103** und **104** nicht, sondern die Reaktion blieb nach einer Dimerisierungsreaktion stehen. Außerdem waren die Ausbeuten relativ niedrig.



Schema 36: Dimerisierungsreaktionen von Divinylbenzolen

### 2.2.2 Bestrahlungen in Festphase

Die Isocumarine **1b-f, h** und **i** wurden neben den Bestrahlungen in Lösung auch als Festphase bestrahlt. Die Darstellung der Festphasen wird im Experimentellen Teil (E 3.1.2) genau beschrieben. Auch hier wurde aufgrund der UV-Vis-Absorptionsbanden zunächst Licht mit einer Wellenlänge von 300 nm eingestrahlt. In weiteren Versuchen wurde auch Licht mit 350 nm Wellenlänge verwendet.

Wie schon in den Lösungsexperimenten zeigten auch hier die Isocumarine **1b-e, h** und **i** nicht die erwarteten Dimerisierungsreaktionen. Neben der möglichen Ringöffnungsreaktion spielt bei Festphasenreaktionen die Orientierung der Kristalle und der *intermolekulare* Abstand der Doppelbindungen eine entscheidende Rolle. Die Kristallanordnung sollte parallel sein und der Abstand der Doppelbindungen sollte zwischen 3.6 - 4.1 Å betragen. Die von Verbindung **1e**

aufgenommene Röntgenstrukturanalyse<sup>[54]</sup> zeigte, dass diese Anforderungen keinesfalls erfüllt waren.

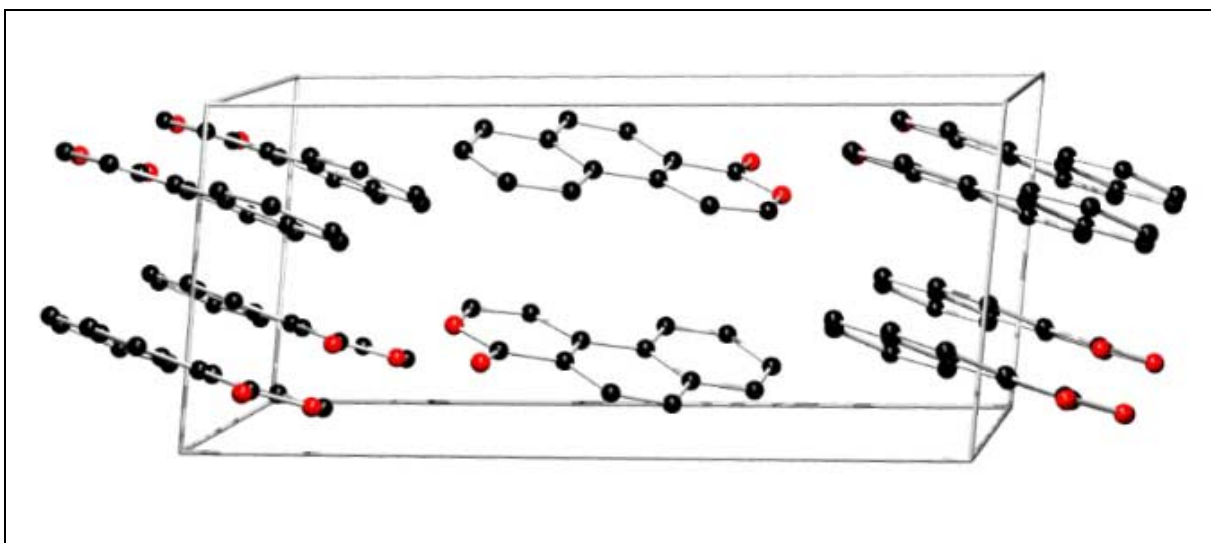


Abbildung 22: Kristallgitterstruktur von **1e**

Jedes Molekül ist um  $180^\circ$  gegenüber seinem nächsten Nachbarn gedreht und der Abstand der Atome der interessanten 3,4-Doppelbindung beträgt  $4.81 \text{ \AA}$ . Damit ist eine Dimerisierung ausgeschlossen.

Einzigste Ausnahme bei den Festphasen-Dimerisierungsreaktionen zeigte wieder die Verbindung **1f**. Aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit und ihrer Neigung, zu feinen Nadeln zu kristallisieren, wurde **1f** jedoch nicht als Festphasenfilm bestrahlt, sondern als Emulsion in n-Hexan. Dazu wurden einige mg der Verbindung mit abs. n-Hexan versetzt und die Suspensionen wurden in einem Ultraschallbad fein pulverisiert. Nach Sättigung mit Argon wurde **1f** dann unter Rühren mit Licht von  $350 \text{ nm}$  Wellenlänge bestrahlt. Das nach 24 Stunden Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte einen Umsatz von etwa 94 %, das Verhältnis der beiden Dimeren **97** und **98** betrug ca. 10 (**97**, *cisoid*) : 1 (**98**, *transoid*).

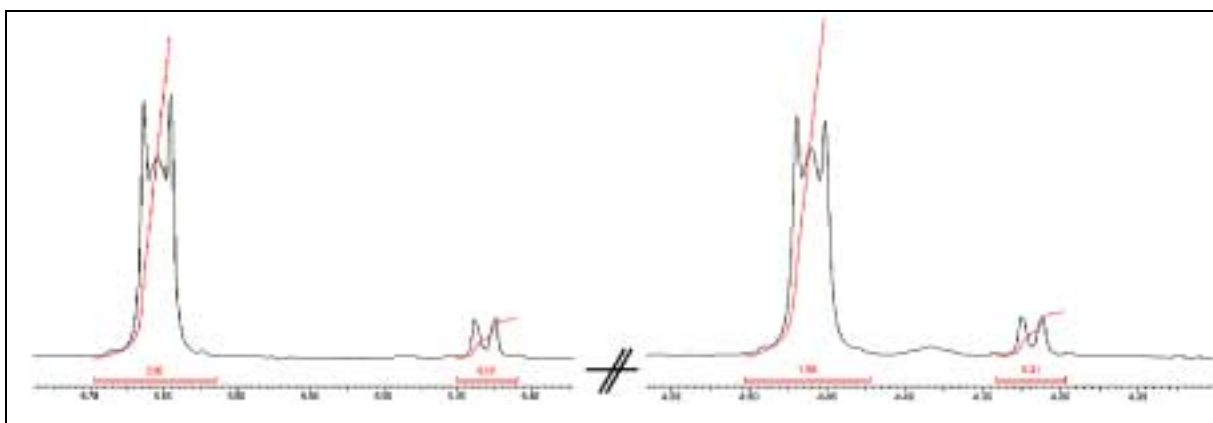


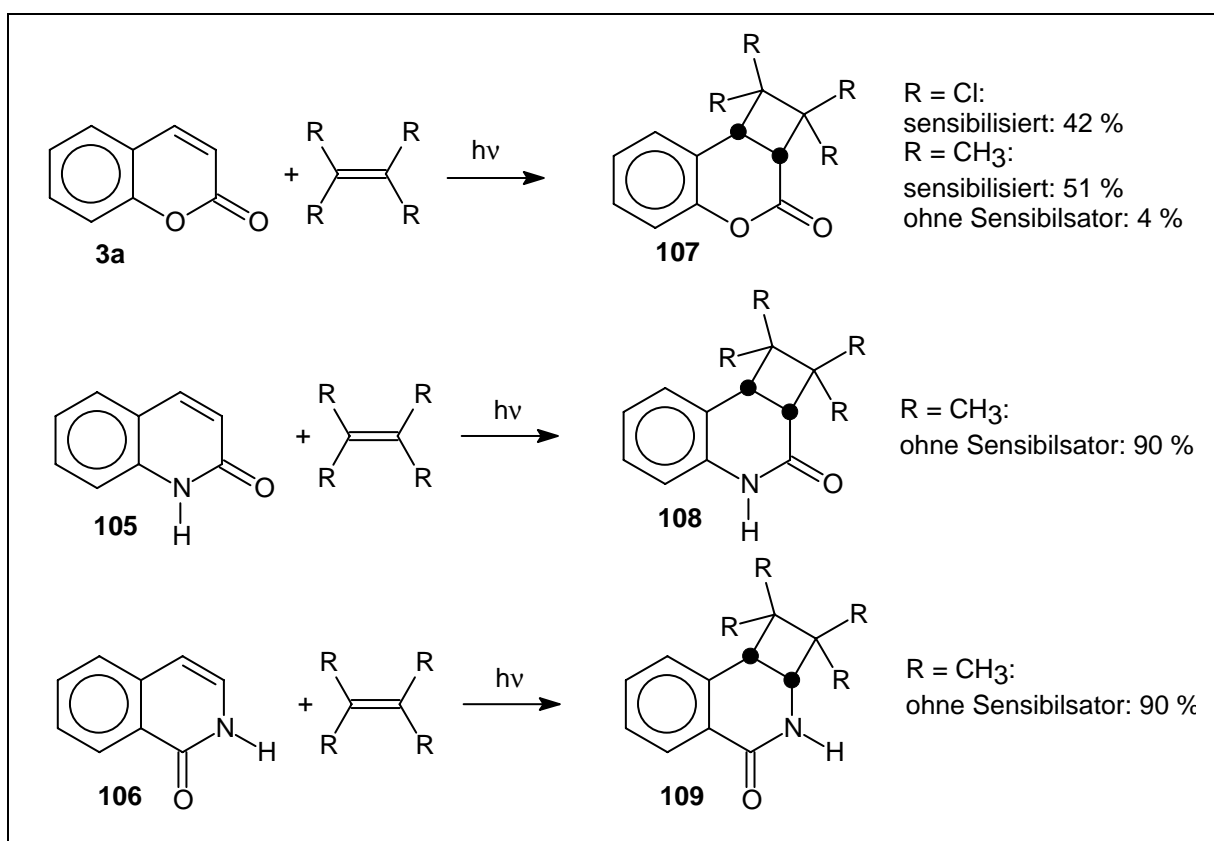
Abbildung 23:  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Dimeren aus der Suspension in n-Hexan

### 2.2.3 Bestrahlungen in Lösung mit Alkenen

Neben den Dimerisierungsreaktionen wurde versucht, die C-C-Doppelbindung der Isocumarine **1b-i** in photochemischen Reaktionen mit Alkenen zu [2+2]-Photocycloaddukten umzusetzen.

Diese Reaktionen sind an ähnlichen Systemen, nämlich dem Cumarin (**3a**)<sup>[55, 56, 57]</sup>, dem Carbostyryl (**105**)<sup>[58]</sup> und dem Isocarbostyryl (**106**)<sup>[59]</sup>, bereits untersucht worden. In allen Fällen fanden sich die erwarteten Cycloadditionsprodukte **107**, **108** bzw. **109**.

Die Ausbeuten für die Bestrahlungen des Cumarins (**3a**) sind abhängig von der An- bzw. Abwesenheit eines Sensibilisators (Benzophenon), der den Triplett-Zustand des Cumarins (**3a**) populierte. Carbostyryl (**105**) und Isocarbostyryl (**106**) reagieren sehr effektiv ohne einen Sensibilisator.



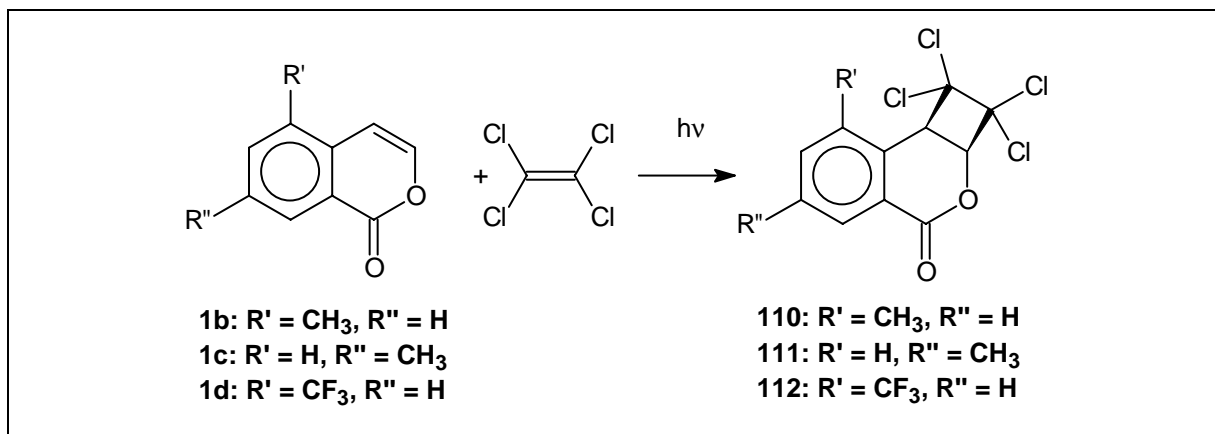
Schema 37: Reaktionen von Cumarin, Carbostyril und Isocarbostyril mit Alkenen

Diese Befunde dienten als Anlass, die Isocumarine unter Anwesenheit von Tetrachlorethen und 2,3-Dimethylbut-2-en zu bestrahlen.

### Mit Tetrachlorethen

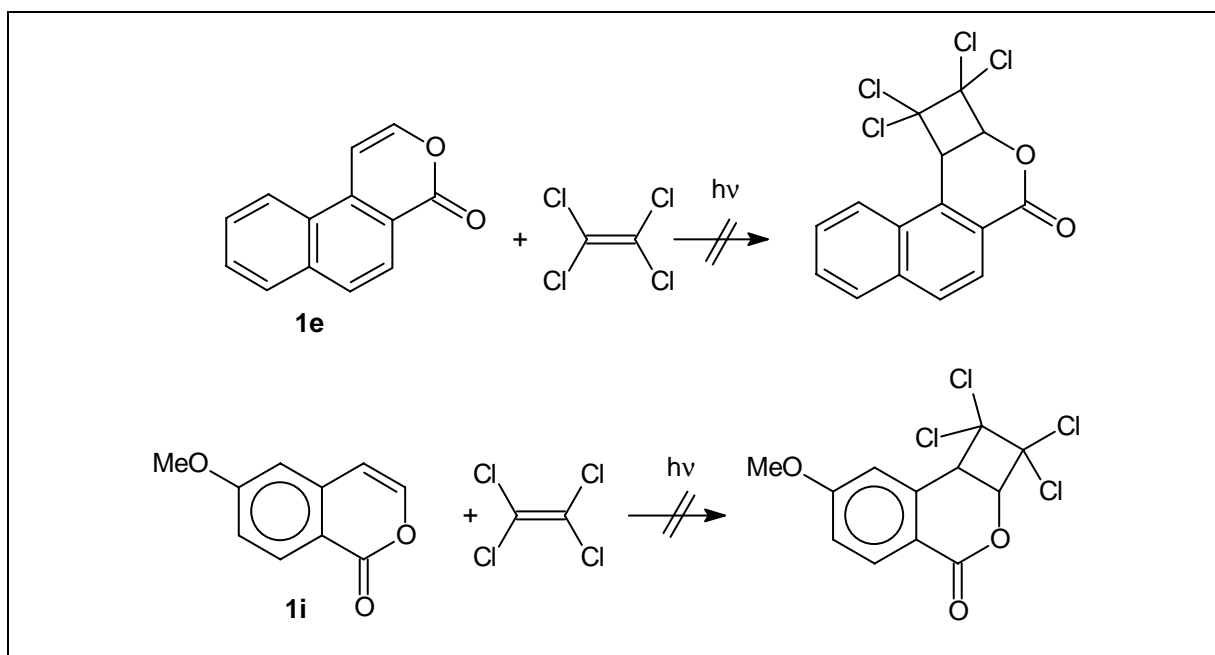
Die Isocumarine **1b-g** und **1i** wurden jeweils in abs. Acetonitril gelöst, mit einem großen molaren Überschuss Tetrachlorethen versetzt, entgast und Licht von 300 bzw. 350 nm ausgesetzt. Nach mehrstündiger Bestrahlung wurden die Proben im Vakuum eingeeengt und NMR-spektroskopisch vermessen.

Die Isocumarine **1b-d**, **f** und **g** zeigten die erwartete Reaktivität und bildeten die Cycloadditionsprodukte. Die nach 48 stündiger Bestrahlung und nach präparativer Dünnschichtchromatographie isolierten Ausbeuten beliefen sich für **110** (aus **1b**) auf 77 %, für **111** (aus **1c**) auf 65 % und für **112** (aus **1d**) auf 45 %.



Schema 38: Photocycloaddition von **1b**, **1c** und **1d** mit Tetrachlorethen

Die Verbindungen **1e** und **1i** zeigten in mehreren Versuchen keinen Umsatz. Als Grund kann auch hier das "self-quenching" des aromatischen Restes bei der Verbindung **1e** genannt werden.



Schema 39: "Nicht-Reaktion" von **1e** und **1i** mit Tetrachlorethen

Den Photocycloadditionsprodukten **110**, **111** und **112** wurde aufgrund der <sup>1</sup>H-NMR-Signale die *cis*-verknüpfte Form zugeordnet. Die Cyclobutan-Protonen erscheinen jeweils als Dublett mit einer Kopplung von 7.89 Hz (**110** aus **1b**), 8.14 Hz (**111** aus **1c**) und 7.63 Hz (**112** aus **1d**). Ein *trans*-verknüpftes Additionsprodukt war in keinem Falle erkennbar.



Als Beispiel soll hier ein Ausschnitt aus dem Protonenspektrum des Additionsproduktes **111** (aus **1c**) gezeigt werden.

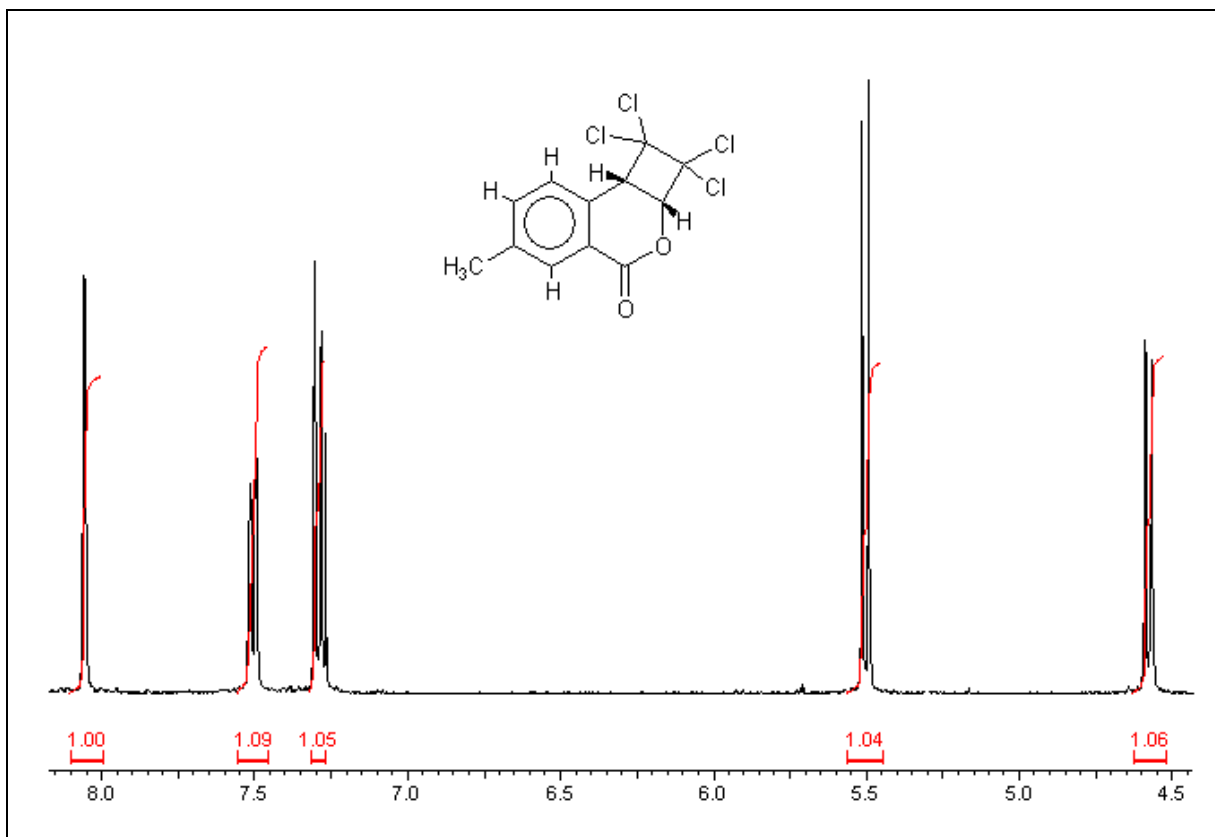
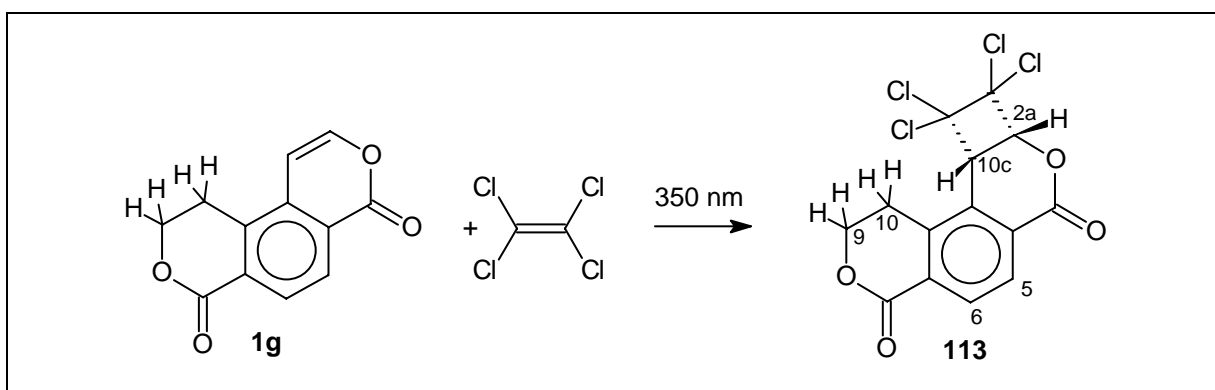


Abbildung 24: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **111**

Das Isocumarin **1g** reagierte bei 24 stündiger Bestrahlung bei 350 nm in 91 % Ausbeute zum Photoprodukt **113**.



Schema 40: Photocycloadditionsreaktion von **1g** und Tetrachlorethen

Aufgrund der Form und der Kopplungen der NMR-Signale kann mit Sicherheit gesagt werden, dass es sich bei **113** um ein *cis*-Addukt handelt. Die aromatischen Protonen H-5 und H-6 treten bei 8.20 ppm in Resonanz, die Protonen H-2a und H-10c erscheinen jeweils als Dublett bei 5.60 bzw. 5.04 ppm mit einer Kopplung von 8.14 Hz. Die Protonen H-9 und H-10 erscheinen als Multipllett-Systeme bei 4.62, 4.54 und 3.19 ppm. Die Kopplungen bestätigen sich im  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum. Aus dem  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY-Spektrum wurden die Kohlenstoffsignale zugeordnet. C-5 und C-6 zeigen Resonanz bei 131.7 und 129.8 ppm, C-2a bei 81.4 ppm und C-10c bei 47.7 ppm. C-9 und C-10 erscheinen bei 67.9 und 55.3 ppm.

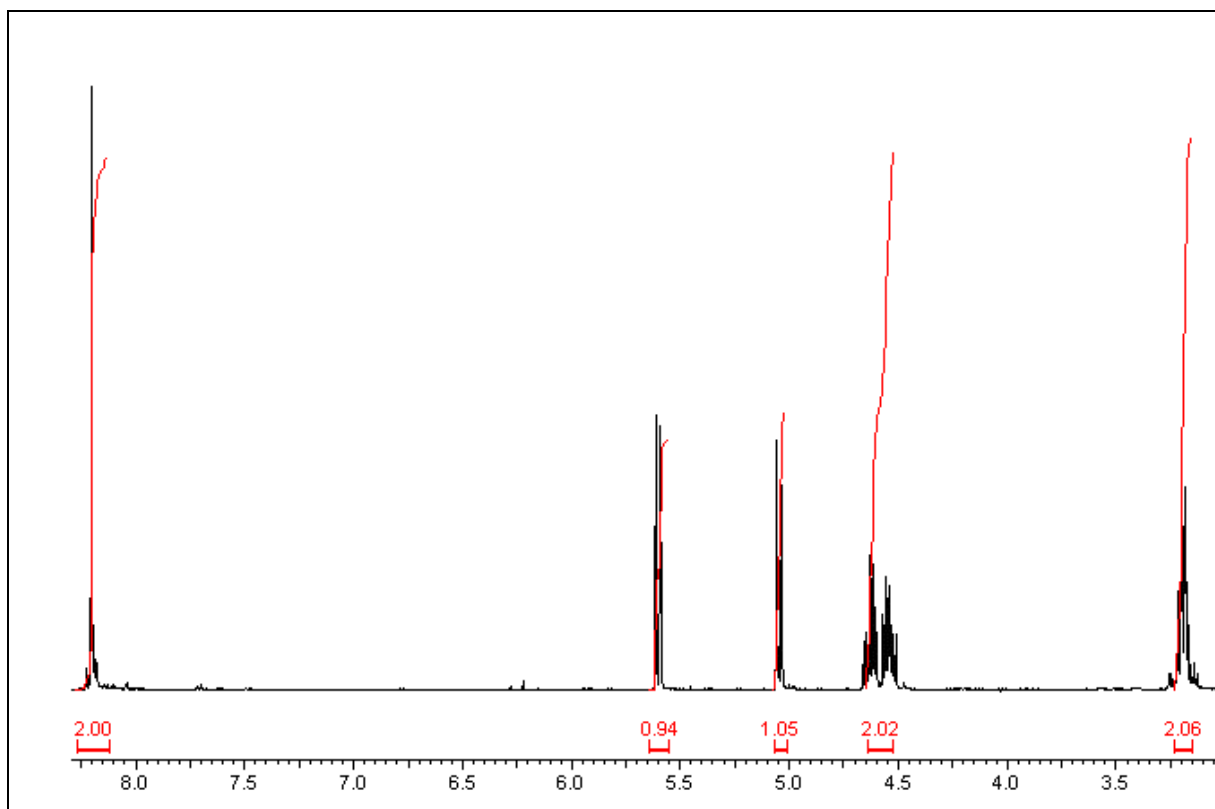
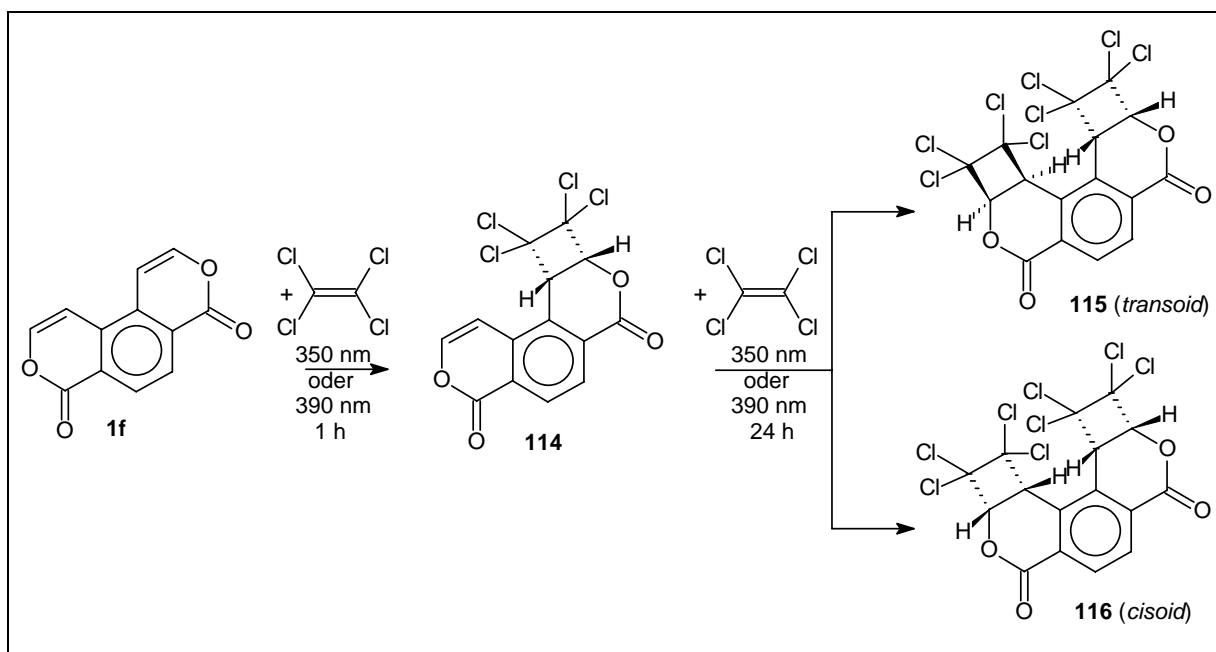


Abbildung 25:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **113**

Das Isocumarin **1f**, welches auch Dimerisierungsreaktionen eingeht, reagiert schrittweise mit Tetrachlorethen. Zunächst wird das 1 : 1 - Monoaddukt **114** gebildet, welches sich bei weiterer Bestrahlung mit einem weiteren Molekül Tetrachlorethen zu den beiden möglichen (*transoid* - oder *cisoid* -) 1 : 2 - Bis-Addukten **115** und **116** umsetzen lässt.

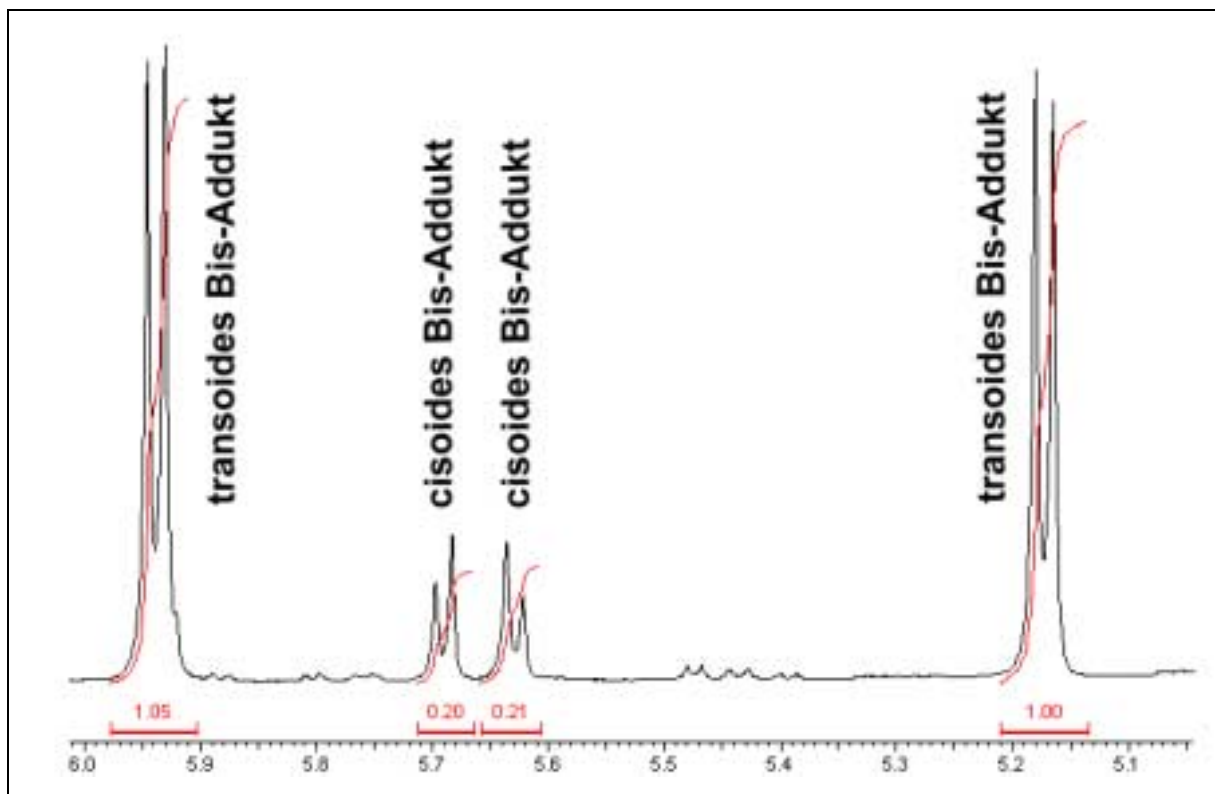


Schema 41 Photocycloadditionsreaktionen von **1f** und Tetrachlorethen

Die Bestrahlungszeit zum Monoaddukt **114** betrug 1 Stunde, nach der ein fast quantitativer Umsatz des Eduktes vorlag. Als Nebenprodukt entstand immer auch das *cisoid* Dimerisierungsprodukt **97**. Nach Abtrennen durch einfaches Dekantieren des Dimers, welches im Gegensatz zum Monoaddukt in Acetonitril schlecht löslich ist, und nach längerer Bestrahlung (24 Stunden), war ein quantitativer Umsatz zu den beiden 1 : 2 - Addukten **115** und **116** zu beobachten. Versuche, die Bis-Addukte durch chromatographische Methoden zu trennen, schlugen fehl.

Das Verhältnis *transoid* zu *cisoid* betrug laut NMR-spektroskopischer Auswertung 5 : 1. Diese Zuordnung kann jedoch nicht bewiesen werden, sondern entsteht aus der Annahme, dass ein rückseitiger *trans*-Angriff auf das angeregte Monoaddukt **114** sterisch einfacher und dadurch wahrscheinlicher ist.

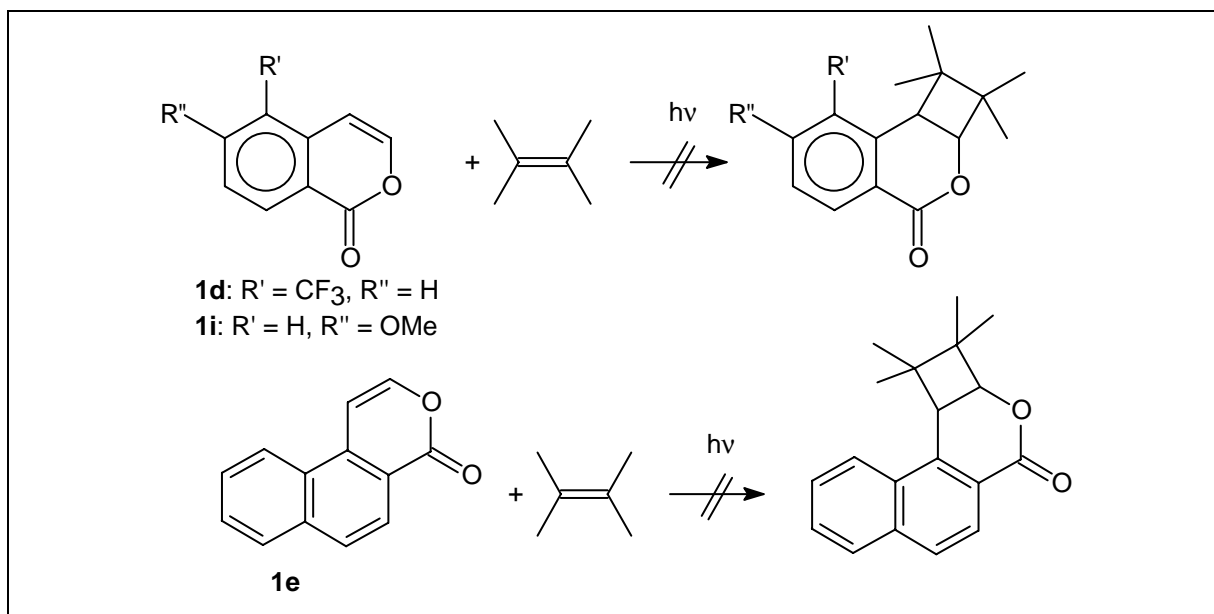
Beide Addukte zeigen im <sup>1</sup>H-NMR aufgrund ihrer hohen Symmetrie (*transoid*: C<sub>2</sub>; *cisoid*: C<sub>S</sub>) jeweils nur drei Signale, im <sup>13</sup>C-NMR treten sechs Signale auf. Die aromatischen Protonen erscheinen bei 8.38 ppm für das *transoide* Hauptprodukt **115** und bei 8.40 ppm für das *cisoid* Nebenprodukt **116**. Die Cyclobutanprotonen der *transoiden* Verbindung **115** treten bei 5.17 und 5.94 ppm mit einer Kopplung von 7.56 Hz auf, die Cyclobutanprotonen des *cisoiden* Bis-Adduktes **116** treten bei 5.63 und 5.69 ppm mit einer Kopplung von 7.09 Hz und einem ausgeprägten Dacheffekt auf.

Abbildung 26:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 115 und 116

### Mit 2,3-Dimethylbut-2-en

Die Isocumarine **1b-e** wurden jeweils in abs. Acetonitril gelöst, mit einem großen molaren Überschuss 2,3-Dimethylbut-2-en versetzt, entgast und Licht von 300 bzw. 350 nm ausgesetzt. Nach mehrstündiger Bestrahlung wurden die Proben im Vakuum eingengt und NMR-spektroskopisch vermessen.

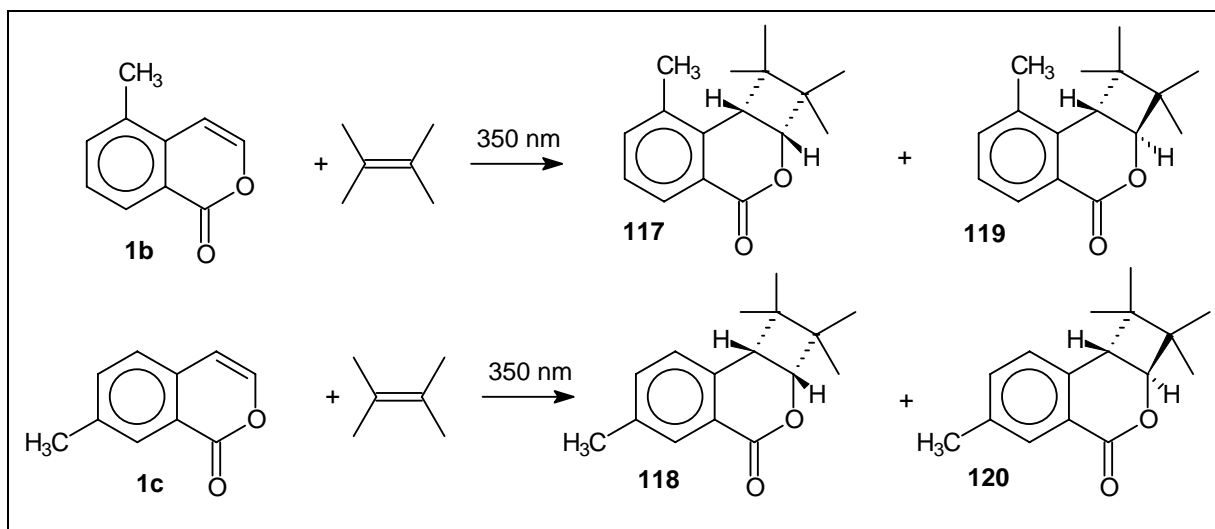
Die Verbindungen **1e** und **1i** wurden in mehreren Versuchen ohne erkennbaren Umsatz oder Zersetzung zurückgewonnen. Verbindung **1d** ließ bei Bestrahlungen bei 350 nm Produkte erahnen, neigte aber stark zu Zersetzungsreaktionen. Eine Isolierung der potentiellen Photoprodukte gelang nicht.



Schema 42: "Nicht-Reaktionen" von **1d**, **1e** und **1i** mit 2,3-Dimethylbut-2-en

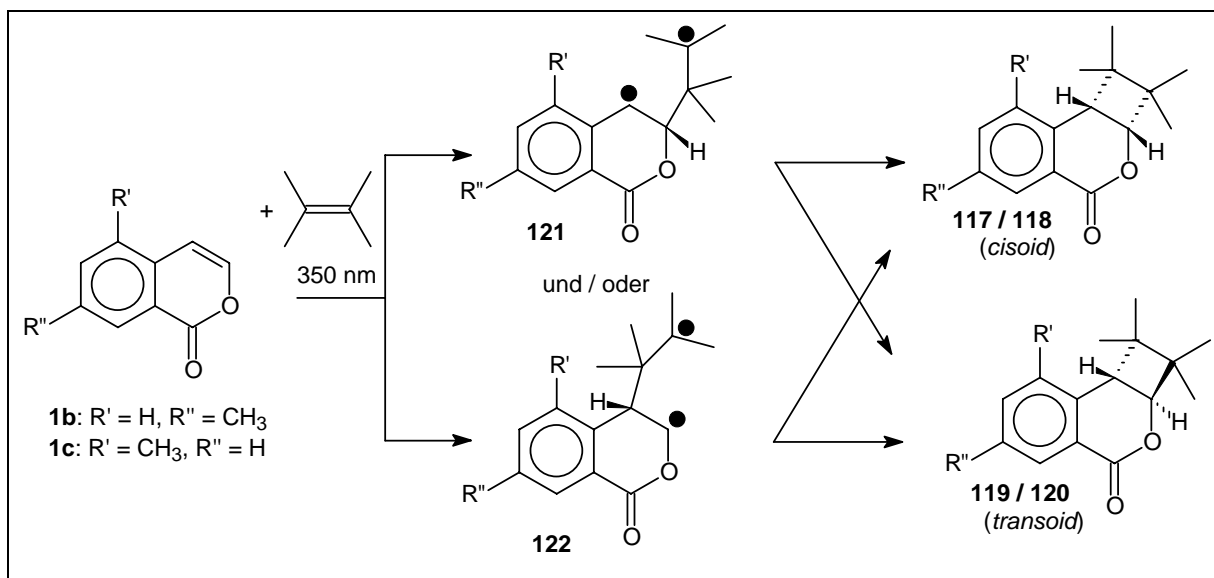
Im Gegensatz dazu reagierten die Verbindungen **1b** und **1c** nach 48 stündiger Bestrahlung bei 350 nm mit 2,3-Dimethylbut-2-en zu den erwünschten [2+2]-Photocycloadditionsprodukten. Nach Auswertung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Rohprodukte lag der Umsatz, gemessen an den Signalen der aromatischen Protonen *ortho* zur Carbonyl-Gruppe, für Verbindung **1b** bei etwa 50 % und für Verbindung **1c** bei etwa 45 %. Eine 96 stündige Bestrahlung bei 350 nm von **1b** erbrachte einen Umsatz von ca. 70 %. Versuche zur Abtrennung der Photoprodukte vom Photoedukt durch präparative Dünnschichtchromatographie schlugen fehl. Es wurden immer nur Mischfraktionen erhalten.

Besonders interessant an dieser [2+2]-Photocycloaddition ist die Produktbildung. Aus beiden Photoedukten (**1b** und **1c**) bildeten sich nämlich nicht nur die erwarteten *cis*-verknüpften Cycloadditionsprodukte **117** und **118**, sondern zusätzlich auch noch die *trans*-verknüpften Cycloadditionsverbindungen **119** und **120**.



Schema 43: Photocycloadditionsreaktionen von **1b** und **1c** und 2,3-Dimethylbut-2-en

Gemessen an den Integralverhältnissen der Cyclobutanprotonen betrug das Verhältnis **117** : **119** etwa 6 : 1 und das Verhältnis **118** : **120** etwa 9 : 1. Der Grund für diese Produktbildung dürfte in der relativ hohen Lebensdauer der beiden möglichen biradikalischen Zwischenstufen **121** und **122** zu suchen sein. Zunächst lagert sich das 2,3-Dimethylbut-2-en am C-3 oder C-4 des angeregten Eduktes an und lässt die biradikalischen Intermediate **121** und **122** entstehen. Bevor sich die möglichen Biradikale zum Cyclobutansystem schließen, kann aufgrund der Flexibilität des Lactonsystems und der Beweglichkeit des 2,3,3-Trimethylbut-2-yl-Radikalteils eine Bewegung einsetzen und somit eine Mischung der beiden Produkte entstehen. Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung der *trans*-verknüpften Produkte **119** und **120** anders als die Geschwindigkeit zur Bildung der *cis*-verknüpften Verbindungen **117** und **118**.



Schema 44: Mögliche Zwischenstufen und Produktbildung

Beide Zwischenstufen erscheinen auf den ersten Blick möglich. Das Zwischenprodukt **121** ist jedoch energetisch günstiger, da es durch mesomere Effekte mit dem aromatischen System stabilisiert ist. Die Zwischenstufe **122** kann aufgrund der fehlenden d-Orbitale des Sauerstoffs nicht stabilisiert werden.

Prinzipiell sind diese Zwischenstufen auch bei den Tetrachlorethen-Additionen denkbar, die Geschwindigkeit des Ringschlusses zum Cyclobutan verläuft in diesem Falle aber schneller. Zusätzlich sind die vier Chloratome deutlich schwerer als die vier Methylgruppen und bewegen sich daher im biradikalischen System wesentlich träger um das *trans*-verknüpfte Produkt zu liefern.

Die Cyclobutanprotonen aller 2,3-Dimethylbut-2-en-Photocycloaddukte erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR jeweils als Dublett. Die Signale der *cis*-verknüpften Verbindung **117** (aus **1b**) treten bei 4.70 und 3.62 ppm mit einer Kopplung von 7.38 Hz in Resonanz, die Signale der *cis*-verknüpften Verbindung **118** (aus **1c**) bei 4.78 und 3.42 ppm mit einer Kopplung von 7.63 Hz. Die Protonen der *trans*-verknüpften Verbindung **119** (aus **1b**) zeigen bei 4.18 und 3.24 ppm mit einer Kopplung von 11.95 Hz Resonanz, die Protonen der *trans*-verknüpften Verbindung **120** (aus **1c**) bei 4.08 und 3.19 ppm mit einer Kopplung von 12.20 Hz.

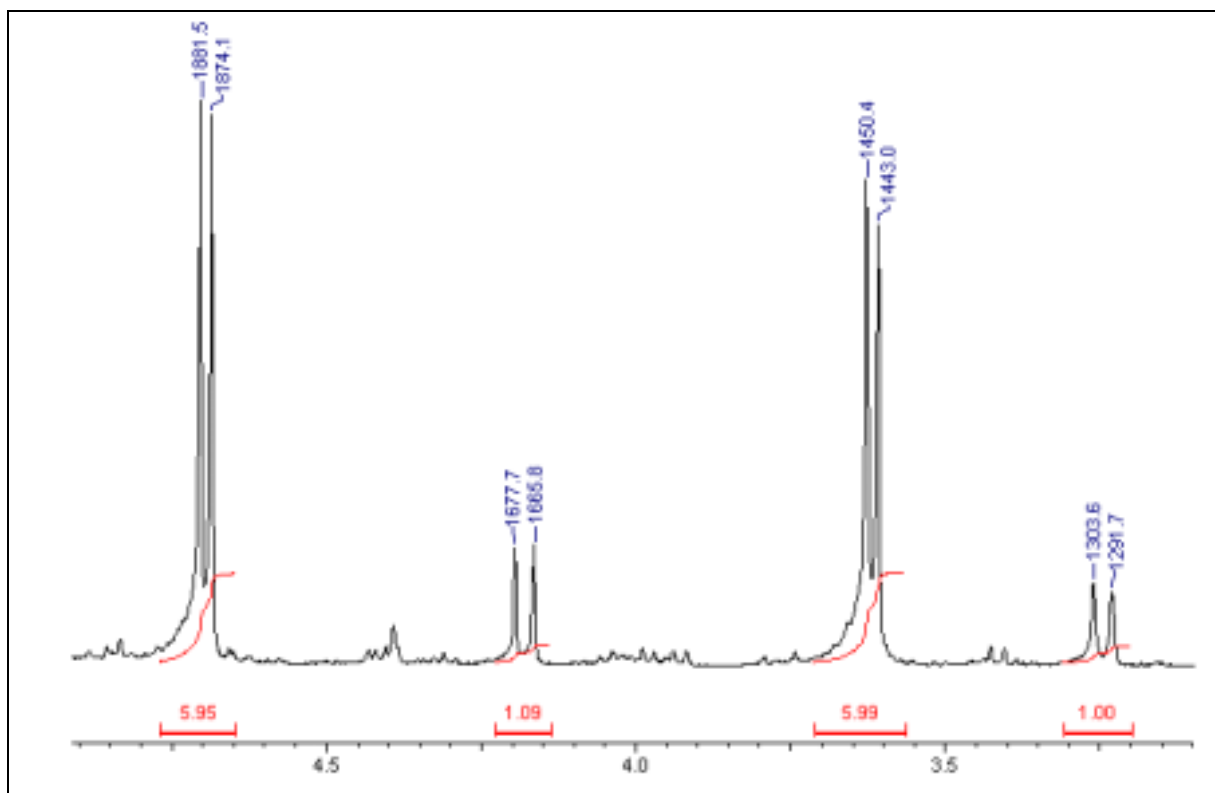


Abbildung 27: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nach der Bestrahlung von 1b und 2,3-Dimethylbut-2-en

### 2.3 Bestrahlungen der Isothiocumarine

Die Isothiocumarine **2b-e** wurden ebenso wie die Isocumarine sowohl in Lösung, als Festphase, mit Tetrachlorethen als auch mit 2,3-Dimethylbut-2-en bestrahlt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen in diesem Kapitel näher beschrieben werden. Literaturbekannt <sup>[33]</sup> sind die Dimerisierungen des Isothiocumarins (**2a**), seine Reaktion mit Tetrachlorethan und seine "Nicht-Reaktion" mit 2,3-Dimethylbut-2-en.

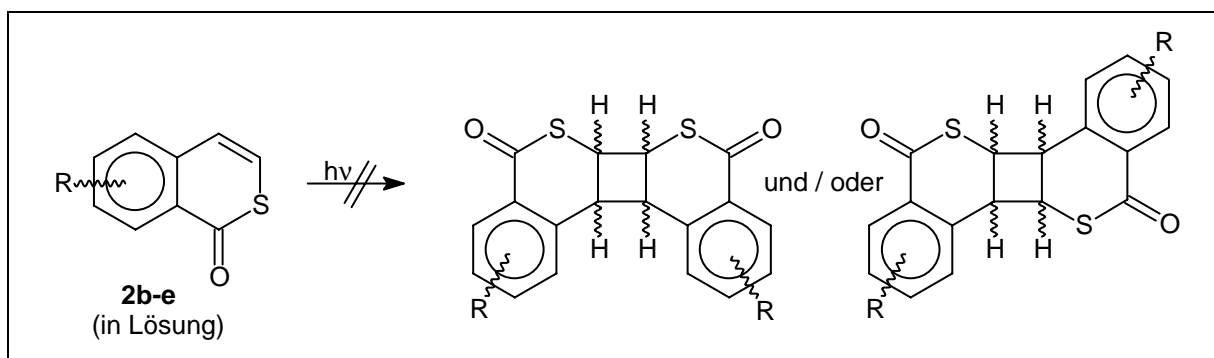
#### 2.3.1 Bestrahlungen in Lösung

Die Isothiocumarine **2b-e** wurden jeweils in abs. Acetonitril gelöst, entgast und aufgrund der langwelligsten Absorption im UV-Vis-Spektrum mit Licht mit einer Wellenlänge von 350 nm



bestrahlt. Nach mehrstündiger Bestrahlung wurden die Proben im Vakuum eingengt und NMR-spektroskopisch vermessen.

Dabei zeigte keines der untersuchten Isothiocumarine die erwartete Dimerenbildung! Alle Isothiocumarine wurden ohne erkennbaren Umsatz zurückgewonnen.



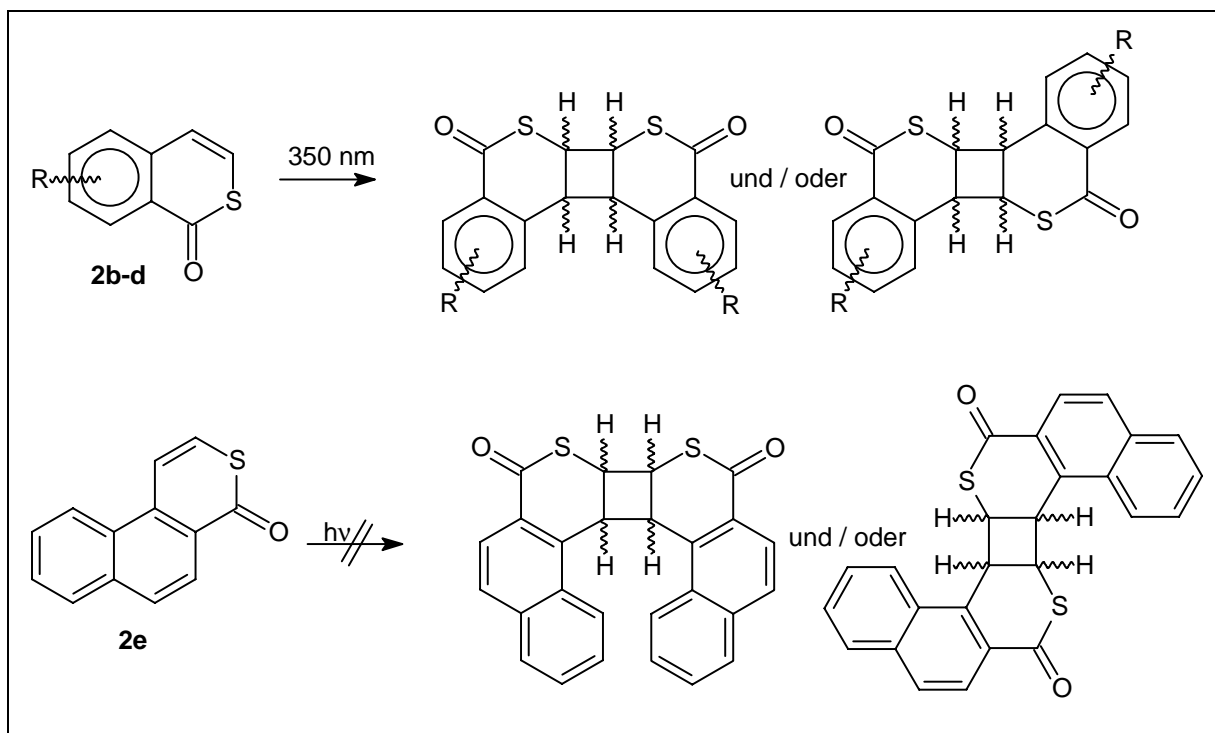
Schema 45: "Nicht-Dimerisierung" in Lösung

Da die Isothiocumarine **2b-d** aber in Festphase zu Dimeren reagierten, ist hier der Hauptgrund wohl im zu großen *intermolekularen* Abstand durch die Solvathülle zu suchen. Zusätzlich kann die Solvathülle auch die im Isothiocumarin vorhandene Anregungsenergie durch Energietransfer aufnehmen und in Form von Wärme (Schwingungen) wieder abgeben, so dass zur Dimerisierung die Energie fehlt.

### 2.3.2 Bestrahlungen in Festphase

Die Isothiocumarine **2b-e** wurden neben den Bestrahlungen in Lösung auch als Festphase bestrahlt. Die Darstellung der Festphasen wird im Experimentellen Teil (E 3.1.2) genau beschrieben. Auch hier wurde aufgrund der UV-Vis-Absorptionsbanden Licht mit einer Wellenlänge von 350 nm eingestrahlt.

Von den vier untersuchten Verbindungen zeigten drei (**2b-d**) die erwartete Dimerenbildung. Das "Benzo[*f*]isothiocumarin" **2e** reagierte nicht.



Schema 46: Dimerisierungen in Festphase

Der Grund für die Nicht-Reaktivität von **2e** liegt zum einen in der Möglichkeit des "self-quenchings" durch den zweiten aromatischen Ring. Der andere Grund liegt, ebenso wie bei Verbindung **1e**, im *intermolekularen* Abstand der zur Reaktion führenden 3,4-Doppelbindung. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[54]</sup> der Verbindung ergab einen zu großen Abstand ( $> 4.1 \text{ \AA}$ ) dieser Doppelbindung. Zusätzlich sind auch in diesem Kristall die Moleküle um  $180^\circ$  gegenüber ihrem nächsten Nachbarn gedreht. Somit sind die Doppelbindungen nicht mehr parallel angeordnet.

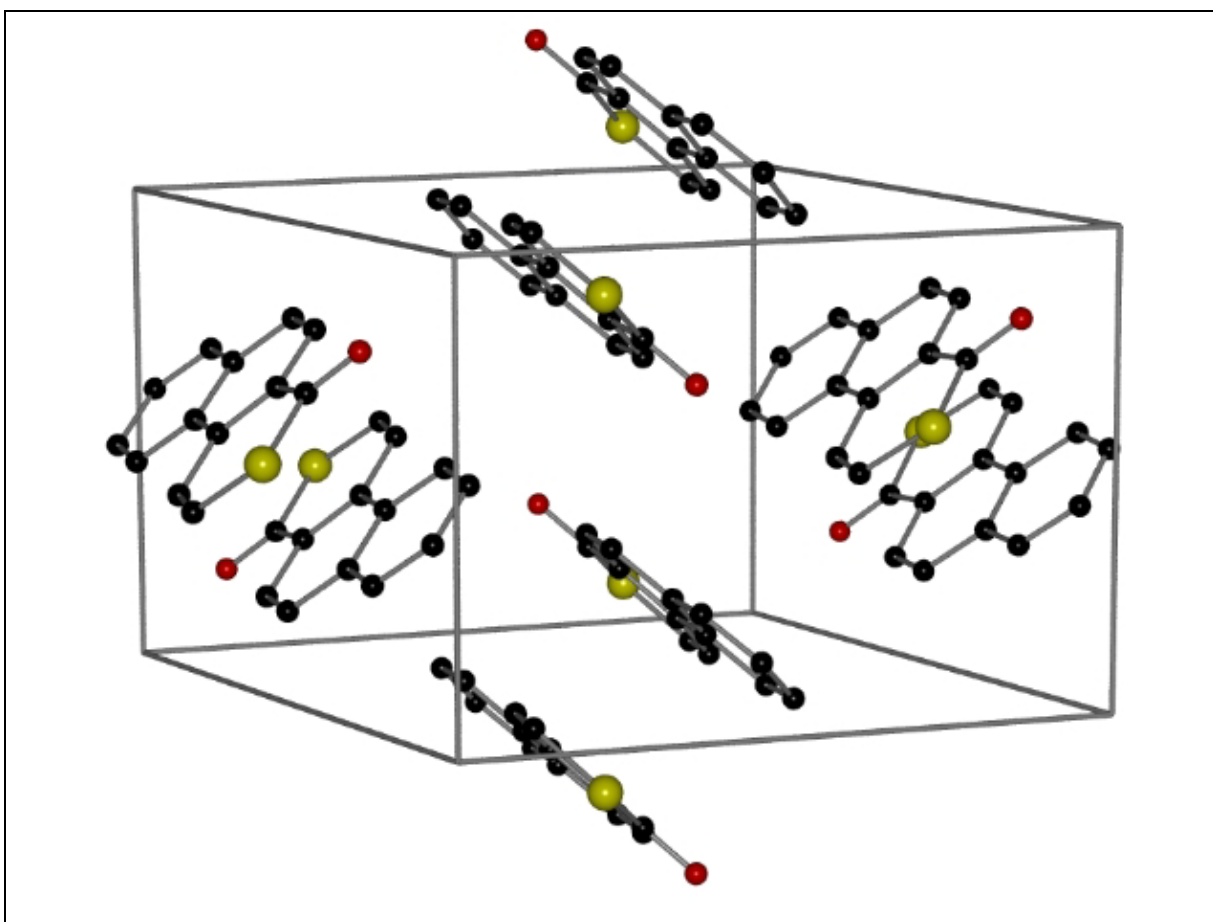
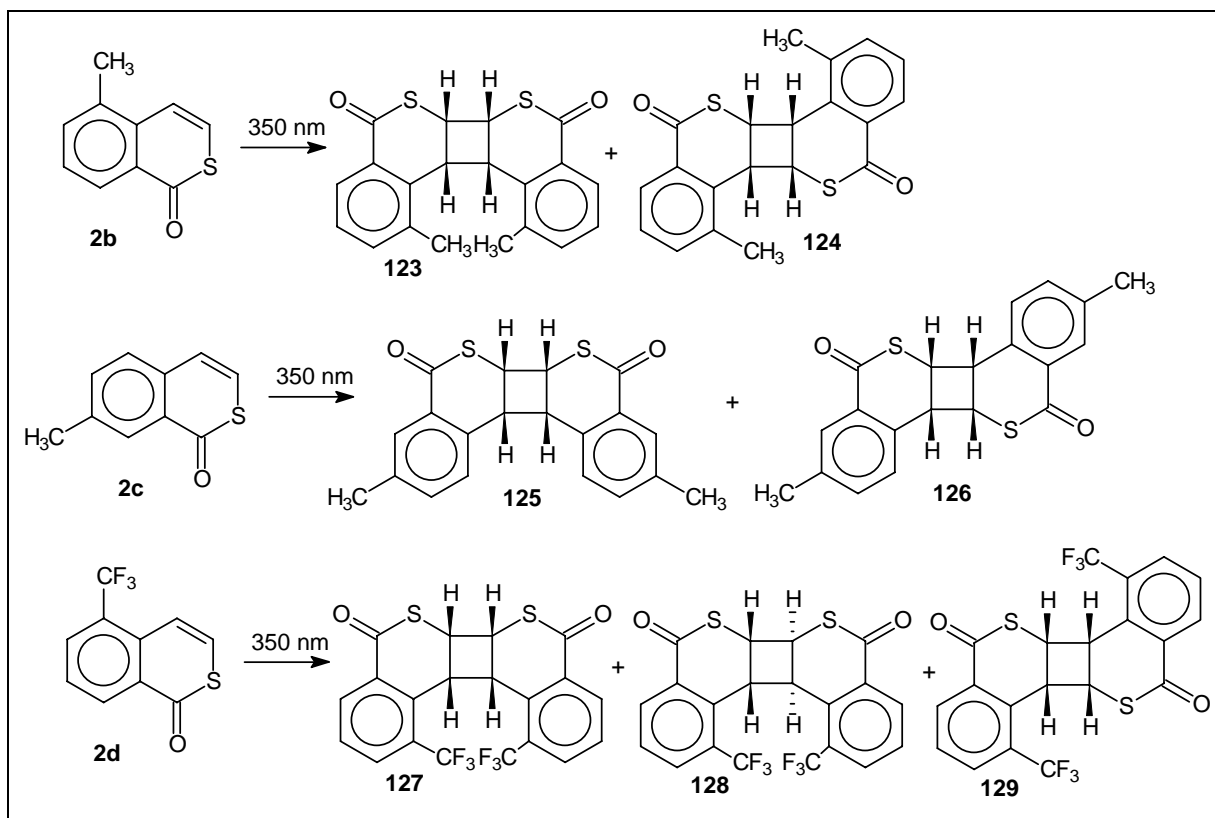


Abbildung 28: Kristallgitterstruktur von 2e

Anders die drei Isothiocumarine **2b-d**: sie reagierten nach 24 stündiger Bestrahlung bei 350 nm nach Auswertung der Roh-NMR-Spektren zu 80 % (**2b**), 80 % (**2c**) und 65 % (**2d**) zu Dimerisierungsprodukten. Die Auswertung der einzelnen Roh-Spektren ergab unterschiedliche Mischungen der auch hier möglichen Regioisomeren **KK-ccc**, **KK-ctc**, **KS-ccc** und **KS-ctc** (siehe S. 60). Die Substanzen der jeweiligen Mischungen konnten durch präparative Dünnschichtchromatographie voneinander getrennt werden.

Das 5-Methylisothiocumarin (**2b**) reagierte zu den **KK-ccc**- und **KS-ccc**-Dimeren (**123** und **124**) in einem Verhältnis von 9 zu 1. Das 7-Methylisothiocumarin (**2c**) reagierte zu den **KK-ccc**- und **KS-ccc**-Dimeren (**125** und **126**) in einem Verhältnis von 15 zu 1. Das 5-Trifluormethylisothiocumarin (**2d**) formte die **KK-ccc**-, **KK-ctc**- und **KS-ccc**-Dimere (**127**, **128** und **129**) in einem Verhältnis von 4 zu 5 zu 1.



Schema 47: Dimerisierung von 2b, 2c und 2d in Festphase

Die Zuordnung der Strukturen erfolgte für die Verbindungen **125**, **126** (aus **2c**), **127**, **128** und **129** (aus **2d**) aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, da alle Produkte die charakteristischen Kopplungen und Aufspaltungsmuster zeigten. Besonders eindrucksvoll gelang dies für die Produkte aus der Bestrahlung von **2d**:

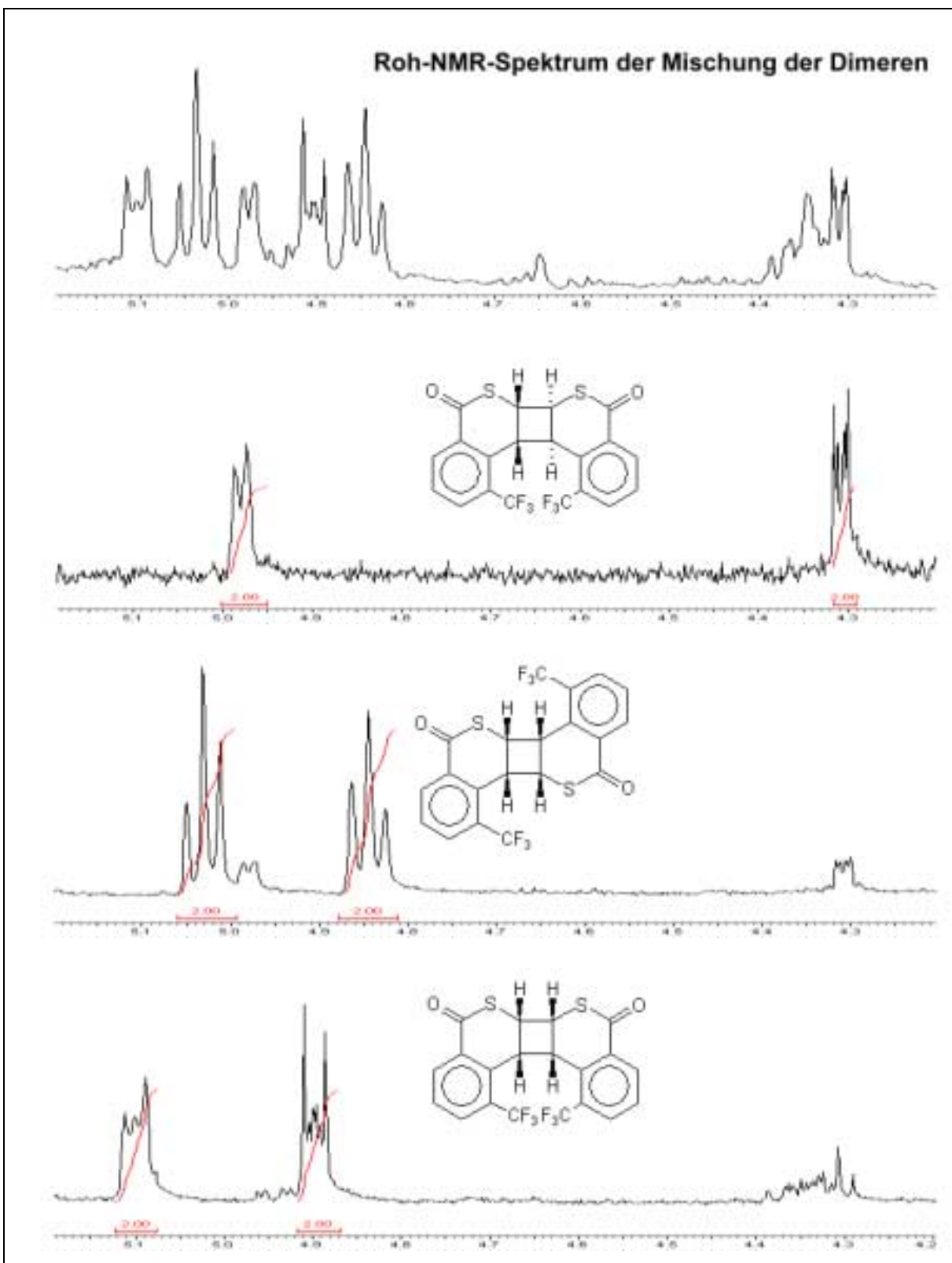


Abbildung 29: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Dimeren 127, 128 und 129 (aus 2d)

Für die Verbindungen **123** und **124** (aus **2b**) gelang die Bestimmung der Struktur des Hauptproduktes **123** erst durch eine Röntgenstrukturanalyse, da die Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale in Deuteriochloroform zu eng zusammenlagen und dadurch nicht aufgelöst erschienen. Ein NMR-Spektrum in Deuteropyridin trennte zwar die Signale voneinander, jedoch lag ein Teil des AA'XX'-Systems genau im Bereich des Signals des Lösungsmittels.

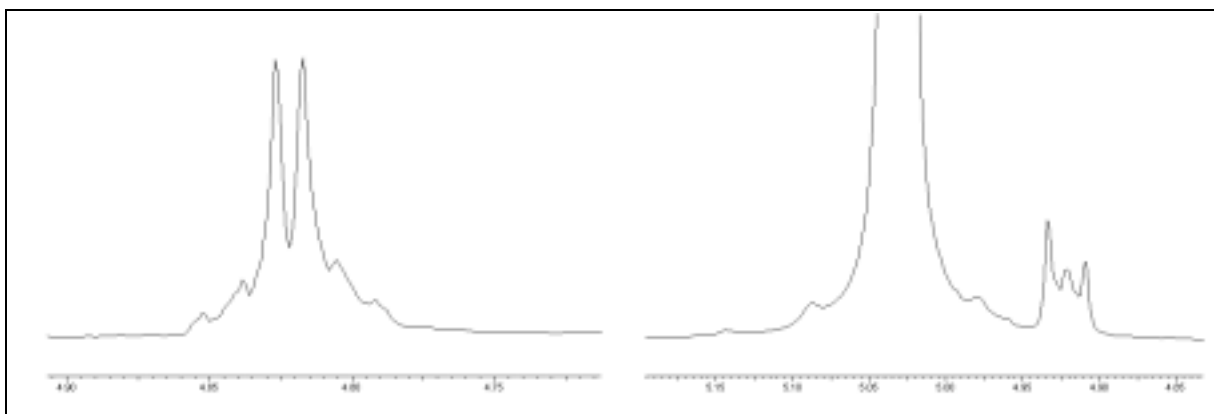


Abbildung 30:  $^1\text{H}$ -NMR-Signale in  $\text{CDCl}_3$  (links) und in  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$  (rechts)

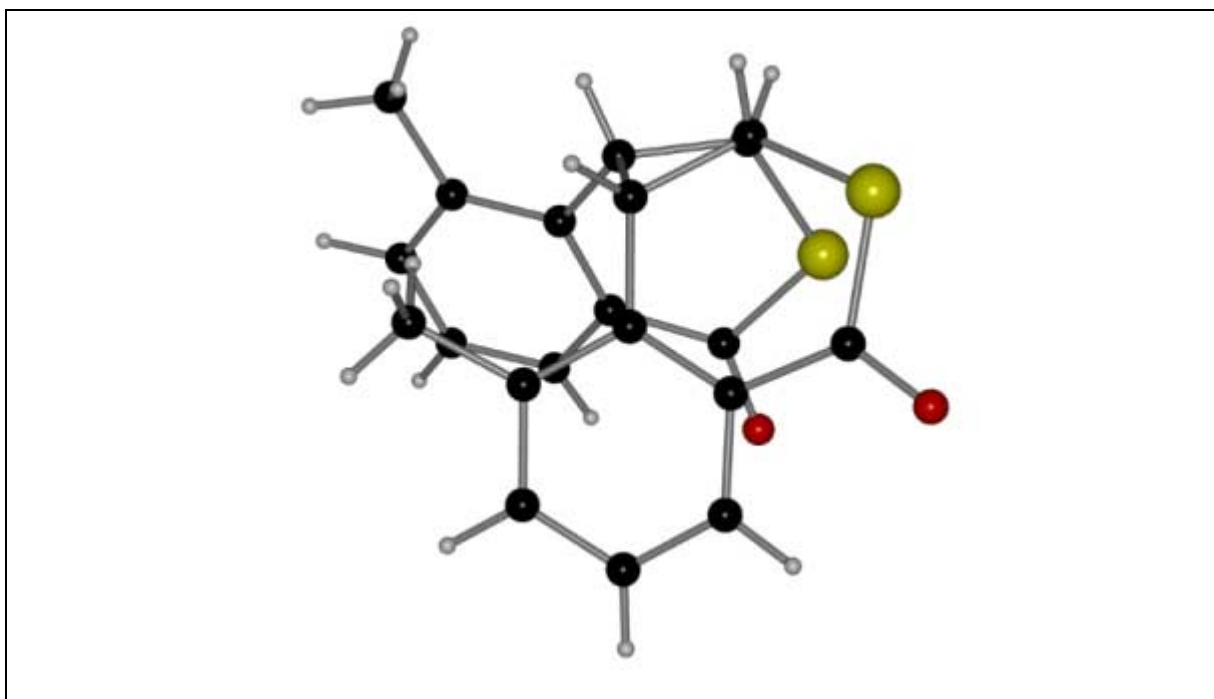


Abbildung 31: Röntgenstruktur von **123** (Seitenansicht)

Die unterschiedliche Produktbildung der Methyl-substituierten Isothiocumarine **2b** und **2c** gegenüber dem Trifluormethyl-substituierten Isothiocumarin **2d** ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine unterschiedliche Packung im Kristall zurückzuführen. Erschwerend kommt hinzu, dass die Substanzen alle während der Bestrahlung aufgrund der Dimerenbildung einen Kristalldefekt erleiden, der die ursprüngliche Packung stört und dadurch die Bildung anderer Produkte ermöglicht. Dass gerade die Verbindung mit dem sterisch anspruchvollsten Rest, das 5-Trifluormethylisothiocumarin (**2d**), die größte Anzahl an Regioisomeren in relativ andersartigen Verhältnissen lieferte, unterstreicht diesen Einfluss.

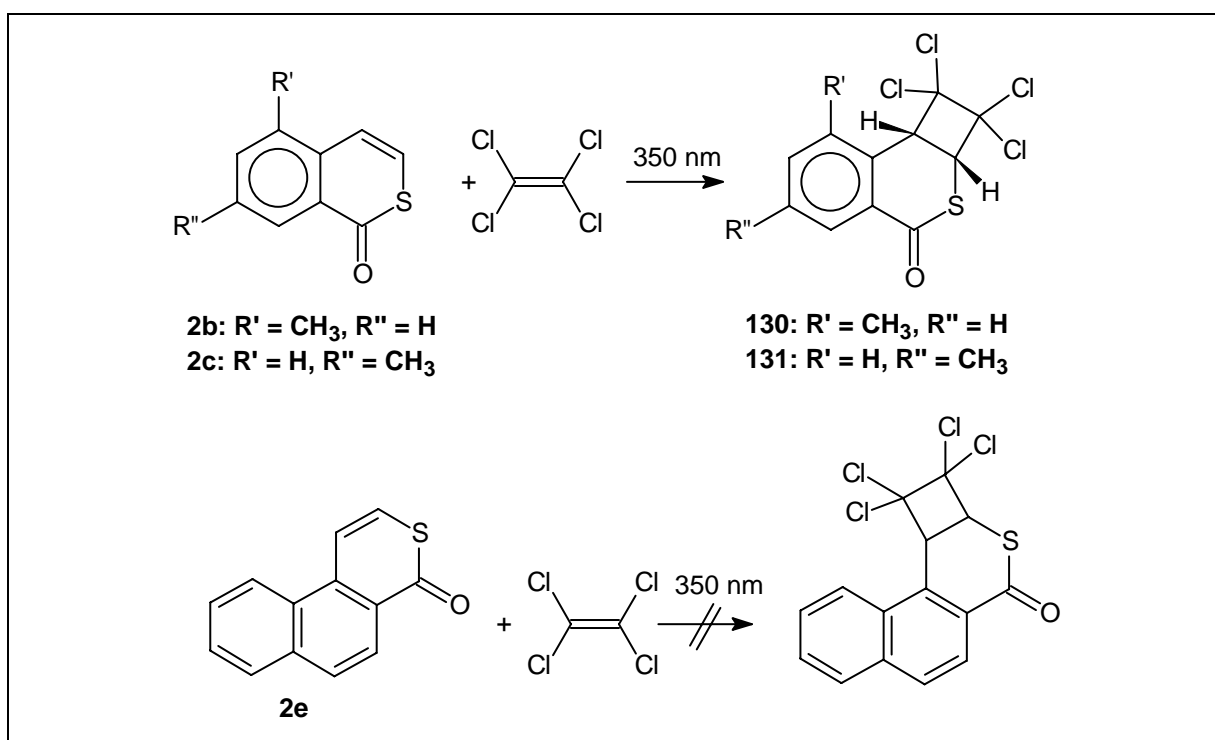
### 2.3.3 Bestrahlungen in Lösung mit Alkenen

Neben den Dimerisierungsreaktionen wurden die Verbindungen **2b,c** und **2e** zusätzlich mit anderen Olefinen, nämlich dem Tetrachlorethen und dem 2,3-Dimethylbut-2-en zusammen bestrahlt.

#### Mit Tetrachlorethen

Die Isothiocumarine **2b**, **c** und **2e** wurden jeweils in abs. Acetonitril gelöst, mit einem großen molaren Überschuss Tetrachlorethen versetzt, entgast und Licht von 350 nm ausgesetzt. Nach mehrstündiger Bestrahlung wurden die Proben im Vakuum eingeengt und NMR-spektroskopisch vermessen.

Auch bei diesen Bestrahlungen zeigten sich unterschiedliche Reaktivitäten. Das Isothiocumarin **2e** reagierte nach 12 und nach 24 stündiger Bestrahlung gar nicht und wurde ohne erkennbaren Umsatz zurückgewonnen. Die Isothiocumarine **2b** und **2c** hingegen hatten sich nach 12 stündigen Bestrahlung mit Tetrachlorethen quantitativ zu den jeweiligen [2+2]-Photocycloaddukten **130** und **131** umgesetzt. Beide direkt aus dem NMR-Röhrchen auskristallisierten Verbindungen **130** und **131** waren rein genug, um eine Röntgenstrukturanalyse davon anfertigen zu können (siehe Experimenteller Teil).



Schema 48: Photoreaktionen von 2b, 2c und 2e mit Tetrachlorethen

Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **130** und **131** zeigten die erwartete Lage und Aufspaltungsmuster der Signale. In beiden Fällen stehen die Cyclobutanprotonen *cis* auf einer Seite des Rings und erscheinen jeweils zum Dublett aufgespalten bei 5.07 und 4.96 ppm (**130** aus **2b**) mit einer Kopplung von 10.17 Hz bzw. bei 4.95 und 4.76 ppm (**131** aus **2c**) mit einer Kopplung von 9.66 Hz. Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale der tertiären Cyclobutankohlenstoffe liegen bei 53.6 und 47.7 ppm (**130** aus **2b**) bzw. bei 53.7 und 49.9 ppm (**131** aus **2c**).

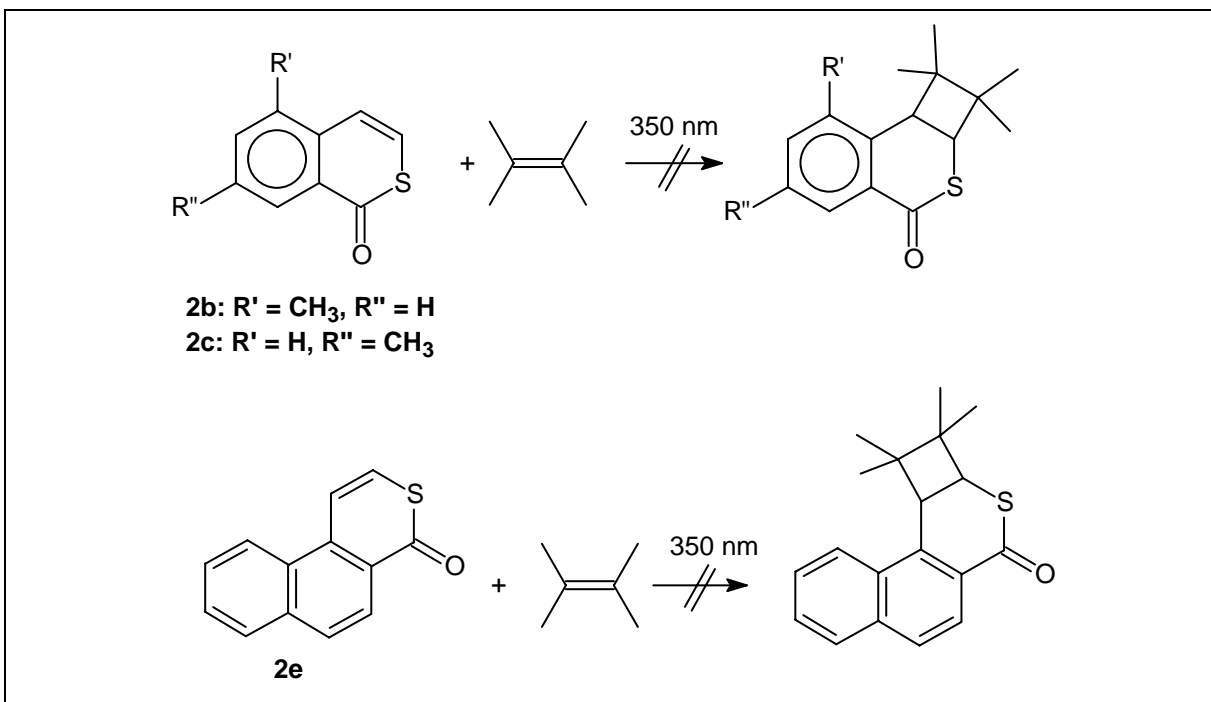
### Mit 2,3-Dimethylbut-2-en

Die Isothiocumarine **2b**, **c** und **2e** wurden jeweils in abs. Acetonitril gelöst, mit einem großen molaren Überschuss 2,3-Dimethylbut-2-en versetzt, entgast und Licht von 350 nm ausgesetzt. Nach mehrstündiger Bestrahlung wurden die Proben im Vakuum eingengt und NMR-spektroskopisch vermessen.

Im Gegensatz zu den Bestrahlungen mit Tetrachlorethen zeigte hier keine der untersuchten Verbindungen einen Umsatz. Das 5-Methylisothiocumarin (**2b**) zeigte in mehreren Versuchen



nur Zersetzungsreaktionen, das 7-Methylisothiocumarin (**2c**) und das Benzo[*f*]isothiocumarin (**2e**) wurden ohne erkennbaren Umsatz zurückgewonnen.

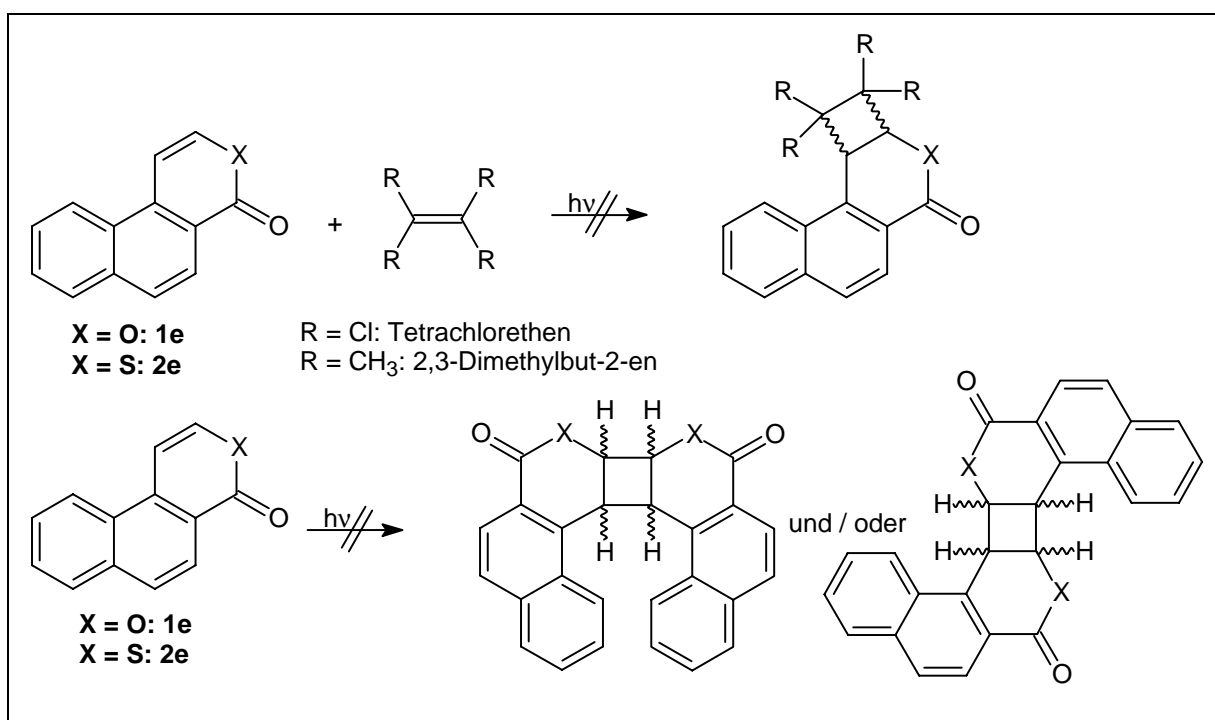


Schema 49: "Nicht-Reaktionen" von **2b**, **2c** und **2e** mit 2,3-Dimethylbut-2-en

### 3. Diskussion und Vergleich der Bestahlungsergebnisse

In diesem Abschnitt soll im wesentlichen die photochemische Reaktivität der Isocumarine **1** einerseits und der Isothiocumarinen **2** andererseits verglichen werden.

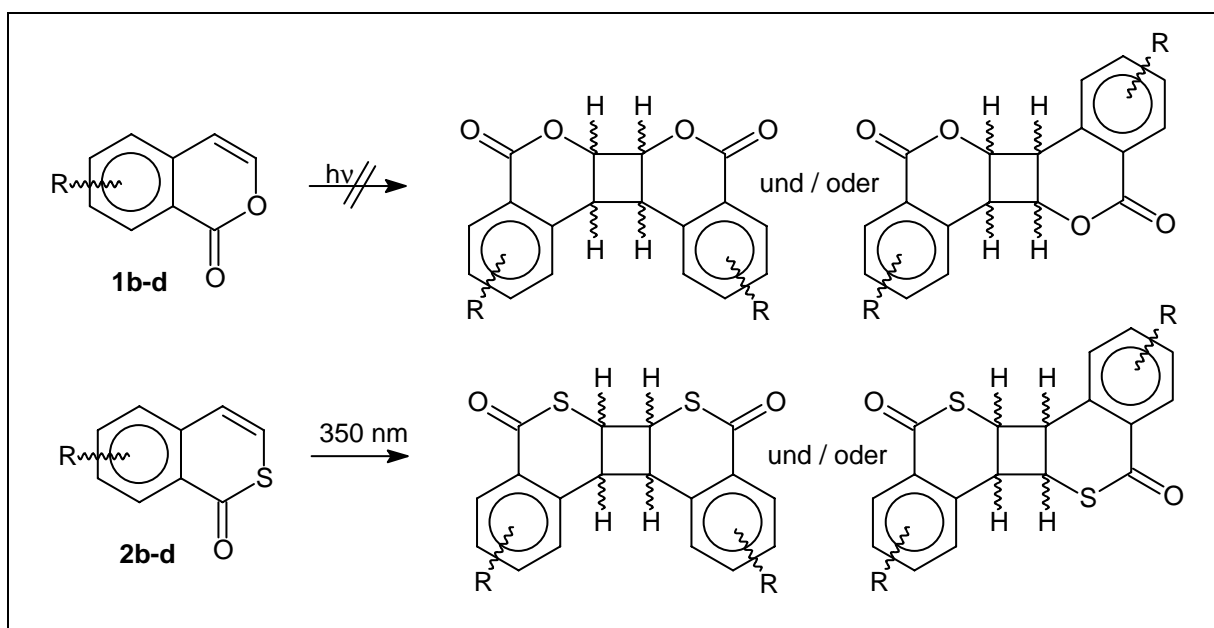
Die untersuchten Benzo-substituierten Derivate, die Verbindungen **1e** und **2e**, zeigten bei keiner Bestrahlung photochemische Reaktionen. Neben den in den versuchten Festphasendimerisierungen durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesenen zu großen *intermolekularen* Abstände, liegt ein weiterer Grund möglicherweise im Substituenten, der als konjugierter Aromat die aufgenommene Lichtenergie in Form von Schwingungen und Wärme an seine Umgebung abgibt ("self-quenching").



Schema 50: "Nicht-Reaktionen" von **1e** und **2e**

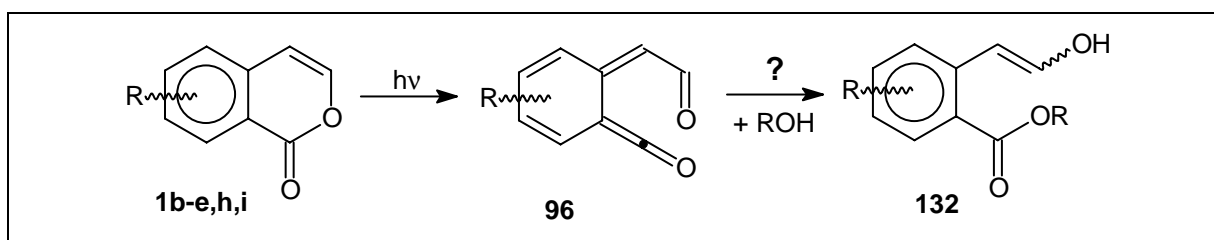
Die sauerstoffhaltigen Methyl- und Trifluormethyl-substituierten Derivate (**1b**, **1c**, **1d**) formten alle unter Lichteinfluss sowohl in Lösung als auch bei den Festphasenbestrahlungen keine Dimeren. Im Gegensatz dazu reagierten ihre Schwefel-Analoga (**2b**, **2c**, **2d**) in den Festphasenreaktionen effizient zu Dimeren. Aufgrund der NMR-Daten konnten die jeweiligen Strukturen der Dimeren nachgewiesen werden. In Lösung hingegen neigten auch die schwefelhaltigen Verbindungen nicht zu Dimerisierungsreaktionen. Hier scheint die

Desaktivierung zum Grundzustand so schnell abzulaufen, dass es zu keiner bimolekularen Reaktion kommt.



**Schema 51: Nicht-Dimerisierung von Isocumarinen und Dimerisierung von Isothiocumarinen**

Zu klären bleibt die Vermutung, ob die Isocumarine (**1**) unter Lichteinwirkung zu der erwähnten Ringöffnung zu Ketenen (**96**) neigen. Abfangreaktionen mit Alkoholen zu den zu erwartenden Benzoesäureestern (**132**) könnten hier eine Bestätigung bringen.



**Schema 52: Abfangreaktion des Ketens 96**

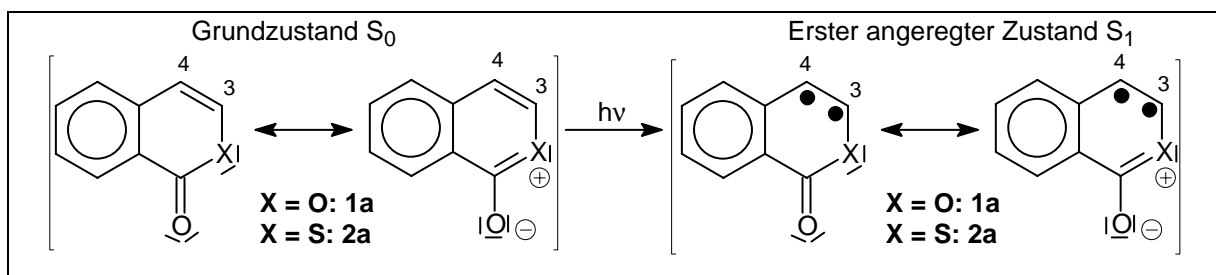
Die Ausnahme in Bezug auf die Dimerenbildung bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen stellte die Verbindung **1f** dar. Sowohl in Lösung als auch bei Bestrahlungen in Suspension bildete sie sehr effektiv mit Ausbeuten größer als 90 % die beiden möglichen *cisoiden* und *transoiden* Dimere (**97** und **98**). Allerdings handelt es sich bei Verbindung **1f** nicht um ein "echtes" Isocoumarin, sondern um einen erweiterten Chromophor mit zwei ungesättigten Lactonsystemen. Zusätzlich zeigte **1f** als einzig synthetisierte Verbindung messbare

Fluoreszenz. Die Zwischenstufen der Dimerenbildung lassen sich nur erahnen. Da in keinem Falle Kopf-Schwanz-Dimere gefunden wurden, scheint die Bildung eines Excimers, also eines Komplexes aus einem angeregten Molekül **1f** und eines Grundzustand-Moleküls **1f**, wahrscheinlich. Ob beide Cyclobutanringe der Dimeren gleichzeitig gebildet werden, oder ob ein zweites Lichtquant für den zweiten Ringschluss benötigt wird, bleibt unklar. Weiterhin interessant wäre in diesem Zusammenhang die Synthese eines **1f** analogen schwefelhaltigen Derivates, sei es mit dem Austausch eines oder beider Ring-Sauerstoffe gegen Schwefel. Die langwelligste Absorptionsbande sollte in beiden Fällen sehr weit in den sichtbaren Bereich verlagert werden. An dem "gemischten" Molekül, welches einen Lacton- und einen Thialacton-Ring enthält, könnte sehr gut die "Konkurrenz" der beiden Systeme untersucht werden.

Solch ein "gemischtes" Molekül ist besonders von Interesse vor dem Hintergrund, als dass sowohl alle untersuchten sauerstoff- (**1b**, **1c**, **1d**, **1f**, **1g**) als auch alle untersuchten schwefelhaltigen Verbindungen (**2b**, **2c**), mit Ausnahme der beiden Benzo-substituierten Verbindungen **1e** und **2e**, sehr leicht [2+2]-Photocycloadditionen mit Tetrachlorethen eingehen. Im Gegensatz dazu reagieren zwar die Sauerstoffsysteme **1b** und **1c** mit 2,3-Dimethylbut-2-en, nicht aber die schwefelhaltigen Verbindungen **2b** und **2c**!

Der Grund für diesen Reaktivitätsunterschied liegt wohl im Zusammenspiel der Isocumarine bzw. Isothiocumarine mit den elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Olefine, nämlich dem "elektronenarmen" Tetrachlorethen und dem "elektronenreichen" 2,3-Dimethylbut-2-en. Neben diesen elektronischen Einflüssen soll hier kurz der sterische Faktor angemerkt werden: das 2,3-Dimethylbut-2-en trägt mit seinen Methylgruppen vier räumlich etwas anspruchsvollere Reste als das Tetrachlorethen. Da auch der Schwefel in den Isothiocumarinen (**2**) einen wesentlich größeren van der Waals-Radius hat als der Sauerstoff in den analogen Isocumarinen (**1**), ist eine räumliche Annäherung des 2,3-Dimethylbut-2-ens an die Isothiocumarine (**2**) zur Produktbildung eventuell verlangsamt.

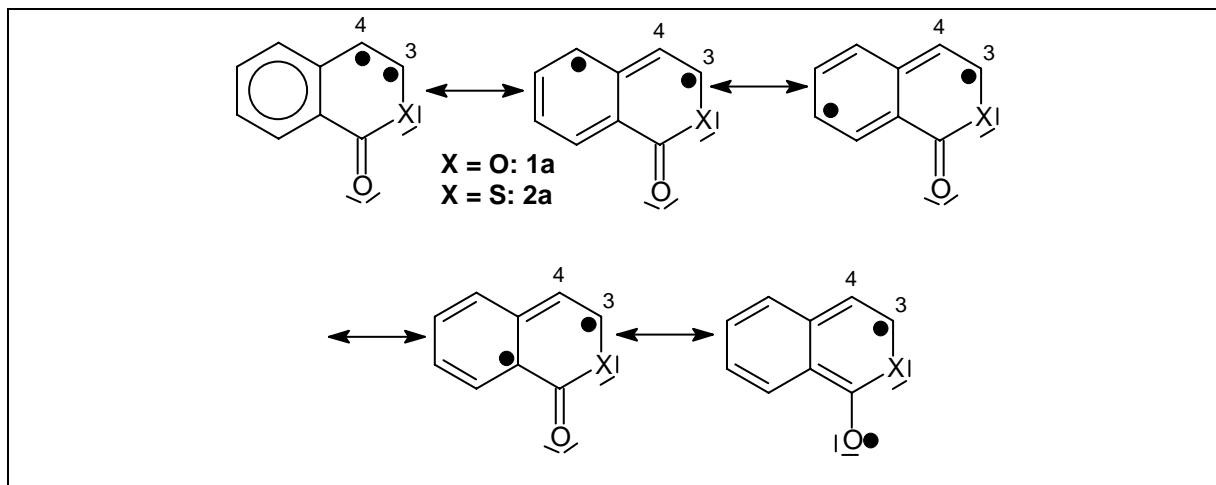
Die Betrachtung der Grundzustände des Isocumarins (**1a**) und des Isothiocumarins (**2a**) zeigt zunächst, dass beide Systeme durch Ladungsverteilung und Umhybridisierung des Heteroatoms einen aromatischen Zustand des Lacton- bzw. Thiolactonsystems erreichen. Durch Lichteinfluss wird ein Elektron aus dem HOMO (*highest occupied molecular orbital*) des Grundzustandes ( $S_0$ ) in ein LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) des  $S_1$ -Zustandes promoviert. Aus der C-3,C-4-Doppelbindung wird ein 1,2-Biradikal.



Schema 53: Mesomere Grenzstrukturen

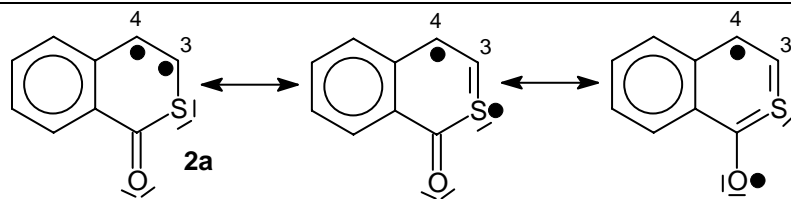
Beim Übergang vom  $S_0$ - in den  $S_1$ -Zustand verändern sich auch die Elektronendichten am C-3 und am C-4. Zusätzlich wird die Elektronendichte am C-3 und am C-4 des  $S_0$ - und des  $S_1$ -Zustandes stark vom Heteroatom beeinflusst. Im für die photochemischen Reaktionen interessanten  $S_1$ -Zustand ist, ebenso wie im Grundzustand  $S_0$ , die Ladungsdichte am C-3 und am C-4 des Sauerstoffsystems aufgrund der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs wesentlich geringer als im schwefelhaltigen System.

Das Radikalzentrum am C-4 kann sowohl im sauerstoff- als auch im schwefelhaltigen System vom aromatischen Kern und von der *ortho*-ständigen Carbonylgruppe durch Mesomerie stabilisiert werden.



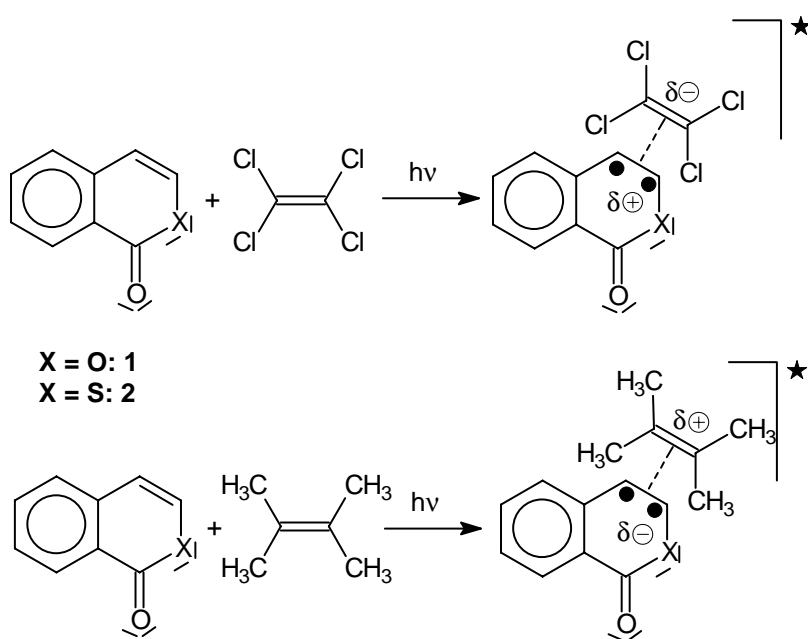
Schema 54: Mesomere Grenzstrukturen

Das Radikalzentrum am C-3 hingegen kann, unter Einbeziehung der d-Orbitale des Schwefels, nur in den Isothiocumarinen **2** stabilisiert werden, während den Isocumarinen **1** diese Möglichkeit fehlt.



Schema 55: Mesomere Grenzstrukturen

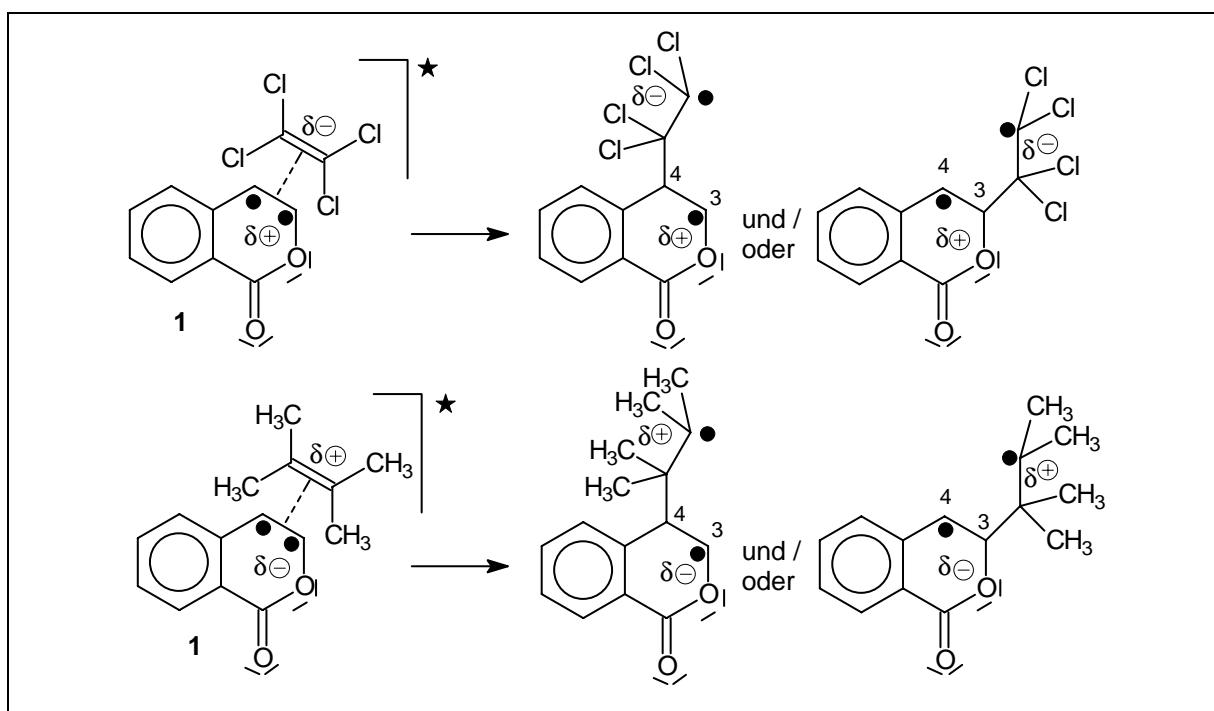
Bei den Bestrahlungen in Anwesenheit eines Alkens bildet sich zunächst ein Exciplex aus dem angeregten Iso(thio)cumarin und dem jeweiligen Alken. Aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der benutzten Alkene führt der Exciplex mit dem elektronenreichen 2,3-Dimethylbut-2-en zu einer negativen Partialladung im Iso(thio)cumarin, der Exciplex mit dem elektronenarmen Tetrachlorethen hingegen zu einer positiven Partialladung im Iso(thio)cumarin.



Schema 56: Induzierte Partialladungen

Für die angeregten sauerstoffhaltigen Verbindungen 1 kommt es sowohl in Anwesenheit von Tetrachlorethen als auch in Anwesenheit von 2,3-Dimethylbut-2-en zur Bildung einer ersten  $\sigma$ -Bindung unter Ausbildung eines 1,4-Diradikals. Welches der beiden möglichen Diradikale entsteht, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen. Aufgrund der möglichen Stabilisierung des

Radikalzentrums am C-4 durch das aromatische System erscheint eine erste Bindung am C-3 wahrscheinlicher (Schema 54).



Schema 57: Mögliche 1,4-Diradikale

Nach einer gewissen Zeit schließen alle vier möglichen 1,4-Biradikale zu den jeweiligen Cyclobutansystemen. In Abhängigkeit von den Reaktionsgeschwindigkeiten ergaben sich dann aus den Bestrahlungen mit 2,3-Dimethylbut-2-en die *cis*- und *trans*-verknüpften Verbindungen **117-120** und aus den Bestrahlungen mit Tetrachlorethen die *cis*-verknüpften Verbindungen **110-116**.

Die Bestrahlungen der Isothiocumarine **2b** und **2c** mit Tetrachlorethen erbrachten die Photocycloadditionsprodukte **130** und **131**. Der mechanistische Verlauf entspricht vermutlich dem oben für die Isocumarine (**1**) beschriebenen.

Bei den Bestrahlungen mit 2,3-Dimethylbut-2-en fanden sich jedoch nicht die erhofften Photocycloadditionsprodukte. Der Grund liegt wahrscheinlich in der Ladungsverteilung durch das Schwefelatom. Im Gegensatz zum elektronenziehenden Tetrachlorethen polarisiert das 2,3-Dimethylbut-2-en das Isothiocumarinsystem negativ. Die bei der Annäherung zunächst wirkenden elektronischen Abstoßungskräfte zwischen den Molekülen bewirken dann möglicherweise die in Schema 55 wiedergegebene Verschiebung des Radikalzentrums des angeregten Isothiocumarins (**2**) vom C-3 auf den Schwefel (unter Einbeziehung seiner d-

Orbitale). Das Radikalzentrum am C-4 wird eventuell ebenso durch die Abstoßungskräfte auf das aromatische System verteilt (Schema 54). Dadurch fehlt dem mit 2,3-Dimethylbut-2-en eine "echte lokalisierte" Anlagerungsstelle zur Ausbildung der ersten  $\sigma$ -Bindung! Wie die Messungen des Reduktionspotentials (siehe Polarographie und Cyclovoltammetrie, B 1.3.4) gezeigt hatten, ist das Isothiocumarin (**2a**) um 0.23 V leichter (reversibel) reduzierbar als das Isocumarin (**1a**). Genau diesen reduzierenden Effekt bewirkt scheinbar auch das elektronenreiche 2,3-Dimethylbut-2-en durch seine Induktivität. Es "pumpt" Elektronen in das System. Während die angeregten Isocumarinsysteme **1b** und **1c** ein 1,4-Biradikal mit den angebotenen Alkenen formen und es nach einiger Zeit zum Cyclobutan schließen, wird die negative Partialladung, die durch das 2,3-Dimethylbut-2-en induziert wird, durch das Isothiocumarin (**2**) verteilt und der erste Anlagerungsschritt wird verhindert. Dass die Anlagerung des 2,3-Dimethylbut-2-ens auch bei den Isocumarinen **1b** und **1c** durch das Redoxverhalten verlangsamt abläuft, zeigt sich in den relativ kleineren Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber den Bestrahlungen mit Tetrachlorethen. Der Nachweis dieser Erklärungen könnte eventuell durch transienten-spektroskopische Messungen der angeregten Moleküle erbracht werden.



## C Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erfolgreich acht verschiedenartig substituierte Isocumarine (**1b-i**) und vier unterschiedlich substituierte Isothiocumarine (**2b-e**) synthetisiert und deren photochemische Eigenschaften untersucht. Zur Synthese wurde eine für alle Substanzen gemeinsame Strategie entwickelt, die eine schnelle und kostengünstige Herstellung der Verbindungen im Labormaßstab erlaubt. Die photochemischen Untersuchungen zielten auf Dimerisierungsreaktionen in Lösung und in Festphase ab. Außerdem wurden Photocycloadditionen mit zwei elektronisch unterschiedlichen Alkenen, dem Tetrachlorethen und dem 2,3-Dimethylbut-2-en, untersucht.

Der Syntheseweg begann bei den am Aromaten entsprechend substituierten Phenylelessigsäuren **82b-i**. Nach einer Reduktion zu den Phenylethanol **81b-i** schloss sich eine Veretherung zu den Methoxyethoxymethyl-Ethern (MEM-Ether) **84b-h** an. Durch Reaktion mit Titan-tetrachlorid wurden diese Verbindungen in die Isochromane **73b-h** umgewandelt. Das 6-Methoxyisochroman (**73i**) wurde direkt aus der Reaktion von 2-(3-Methoxyphenyl)-ethanol (**81i**) und Formaldehyd unter Chlorwasserstoffgas-Einleitung hergestellt. Die Oxidation der Isochromane **73b-i** zu den Isochroman-1-onen **7b-i** erfolgte durch Reaktion mit Pyridiniumchlorochromat (PCC, **90**). Durch eine Bromierungs-/Dehydrobromierungssequenz mit N-Bromsuccinimid (NBS) und Triethylamin (NEt<sub>3</sub>) wurden die Isocumarine **1b-i** über die 4-Brom-isochroman-1-one **80b-i** dargestellt. Von **1e** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Die Synthese der Isothiocumarine **2b-e** begann bei den Isochroman-1-onen **7b-e**, die durch eine Reaktion mit Benzylthiolat in die Benzoesäuren **85b-e** umgewandelt wurden. Aus diesen wurden durch eine Reaktion mit Trifluoressigsäureanhydrid die Isothiochroman-1-one **8b-e** hergestellt. Eine abschließende Bromierungs-/Dehydrobromierungssequenz mit N-Bromsuccinimid (NBS) und Triethylamin (NEt<sub>3</sub>) erbrachte über die 4-Brom-isothiochroman-1-one **86b-e** die Isothiocumarine **2b-e**. Von **2e** wurde ein Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Die Versuche zur lichtinduzierten Dimerisierung der Isocumarine **1b-e**, **1h** und **1i** erbrachten sowohl in Lösung als auch als Festphasenfilm nicht die gewünschten Produkte. Das Isocumarin **1f** hingegen dimerisierte bei Bestrahlung sowohl in Lösung als auch als

Suspension zu den beiden *cisoid* und *transoid* doppelt verknüpften Bis-Cyclobutansystemen **97** und **98**.

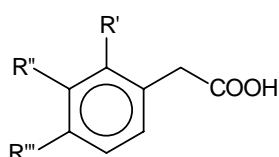
Bei den Bestrahlungen mit Tetrachlorethen konnten von den Isocumarinen **1b-d**, **1f** und **1g** die jeweiligen [2+2]-Photocycloadditionsprodukte **110-116** isoliert werden. Die Isocumarine **1e** und **1i** zeigten keine Produktbildung.

Die Bestrahlungen der Isocumarine **1b-e** und **1i** mit 2,3-Dimethylbut-2-en erbrachten für die beiden Methyl-substituierten Verbindungen **1b** und **1c** eine Mischung der *cis*- und *trans*-verknüpften Cycloadditionsprodukte **117-120**. Der Grund für die Bildung der verschiedenen Cycloadditionsprodukte dürfte in unterschiedlichen Geschwindigkeiten des Ringschlusses des jeweiligen 1,4-Biradikals zu suchen sein. Die Verbindung **1d** neigte bei den Bestrahlungen mit 2,3-Dimethylbut-2-en zur Zersetzung und die Verbindungen **1e** und **1i** wurden ohne erkennbaren Umsatz zurückgewonnen.

Die Isothiocumarine **2b-e** zeigten in Lösung keine Neigung zu Photodimerisierungsreaktionen. Bei den Festphasenbestrahlungen hingegen konnten ausgehend vom 5-Methylisothiocumarin (**2b**) die Dimere **123** und **124** isoliert werden. Von **123** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Das 7-Methylisothiocumarin (**2c**) lieferte bei Bestrahlungen in Festphase die Dimere **125** und **126** und das 5-Trifluormethylisothiocumarin (**2d**) erbrachte die Dimere **127**, **128** und **129**. Das Benzo[*f*]isothiocumarin (**2e**) zeigte keine Dimerenbildung. Die unterschiedlichen Dimerisierungsprodukte und deren Verhältnisse zueinander resultieren aus unterschiedlichen Kristallgittern der Photoedukte.

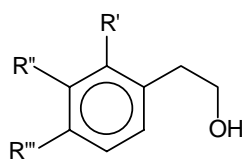
Die Bestrahlungen von **2b** und **2c** mit Tetrachlorethen führten zu den *cis*-verknüpften [2+2]-Photocycloadditionsprodukten **130** und **131**. Von beiden Verbindungen wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Die Bestrahlung von **2e** mit Tetrachlorethen erbrachte kein Produkt.

Im Gegensatz zur Produktbildung bei den Isocumarinen **1** und auch im Gegensatz zur Bestrahlung der Isocumarine **1** und der Isothiocumarine **2** mit Tetrachlorethen konnten aus den Bestrahlungen von **2b**, **2c** und auch **2e** mit 2,3-Dimethylbut-2-en keine Photocycloadditionsprodukte gleich welcher Art gewonnen werden. Der Grund dürfte in den andersartigen elektronischen Strukturen der angeregten Isothiocumarine **2** gegenüber den angeregten Isocumarinen **1** liegen.



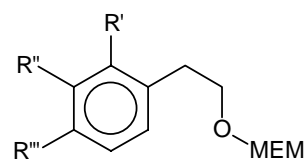
82

- b: R' = CH<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 c: R' = R'' = H, R''' = CH<sub>3</sub>  
 d: R' = CF<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 e: R' = R'' = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, R''' = H  
 f = g: R' = CH<sub>2</sub>COOH, R'' = R''' = H  
 h: R' = OMe, R'' = R''' = H  
 i: R' = H, R'' = OMe, R''' = H



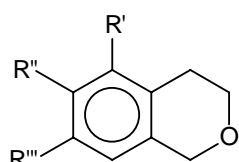
81

- b: R' = CH<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 c: R' = R'' = H, R''' = CH<sub>3</sub>  
 d: R' = CF<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 e: R' = R'' = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, R''' = H  
 f = g: R' = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, R'' = R''' = H  
 h: R' = OMe, R'' = R''' = H  
 i: R' = H, R'' = OMe, R''' = H



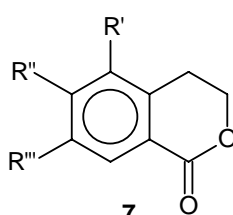
84

- b: R' = CH<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 c: R' = R'' = H, R''' = CH<sub>3</sub>  
 d: R' = CF<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 e: R' = R'' = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, R''' = H  
 f = g: R' = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-MEM, R'' = R''' = H  
 h: R' = OMe, R'' = R''' = H



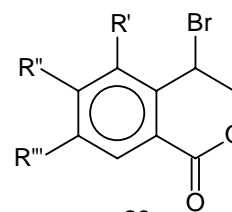
73

- b: R' = CH<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 c: R' = R'' = H, R''' = CH<sub>3</sub>  
 d: R' = CF<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 e: R' = R'' = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, R''' = H  
 f = g: R' = R'' = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, R''' = H  
 h: R' = OMe, R'' = R''' = H  
 i: R' = H, R'' = OMe, R''' = H



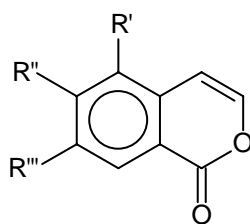
7

- b: R' = CH<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 c: R' = R'' = H, R''' = CH<sub>3</sub>  
 d: R' = CF<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 e: R' = R'' = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, R''' = H  
 f = g: R' = R'' = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO, R''' = H  
 h: R' = OMe, R'' = R''' = H  
 i: R' = H, R'' = OMe, R''' = H



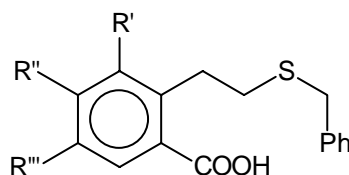
80

- b: R' = CH<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 c: R' = R'' = H, R''' = CH<sub>3</sub>  
 d: R' = CF<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 e: R' = R'' = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, R''' = H  
 f: R' = R'' = CHBrCH<sub>2</sub>OCO, R''' = H  
 g: R' = R'' = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO, R''' = H  
 h: R' = OMe, R'' = R''' = H  
 i: R' = H, R'' = OMe, R''' = H



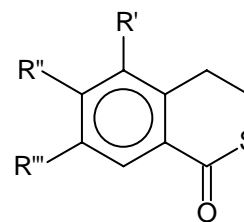
1

- b: R' = CH<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 c: R' = R'' = H, R''' = CH<sub>3</sub>  
 d: R' = CF<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 e: R' = R'' = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, R''' = H  
 f: R' = R'' = CHCHOCO, R''' = H  
 g: R' = R'' = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO, R''' = H  
 h: R' = OMe, R'' = R''' = H  
 i: R' = H, R'' = OMe, R''' = H



85

- b: R' = CH<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 c: R' = R'' = H, R''' = CH<sub>3</sub>  
 d: R' = CF<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 e: R' = R'' = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, R''' = H



8

- b: R' = CH<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 c: R' = R'' = H, R''' = CH<sub>3</sub>  
 d: R' = CF<sub>3</sub>, R'' = R''' = H  
 e: R' = R'' = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, R''' = H

Abbildung 32: In der Zusammenfassung erwähnte Verbindungen

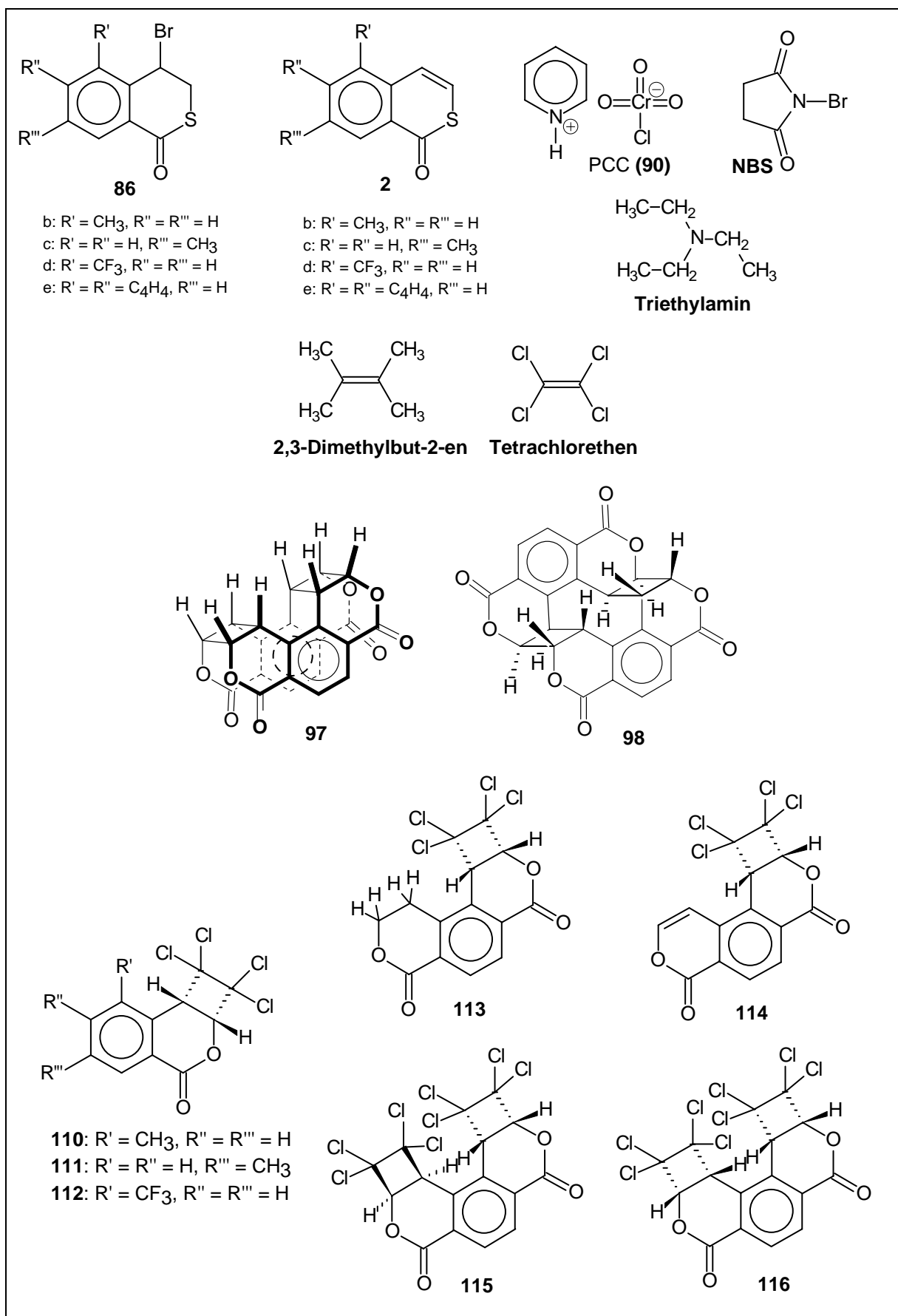


Abbildung 33: In der Zusammenfassung erwähnte Verbindungen

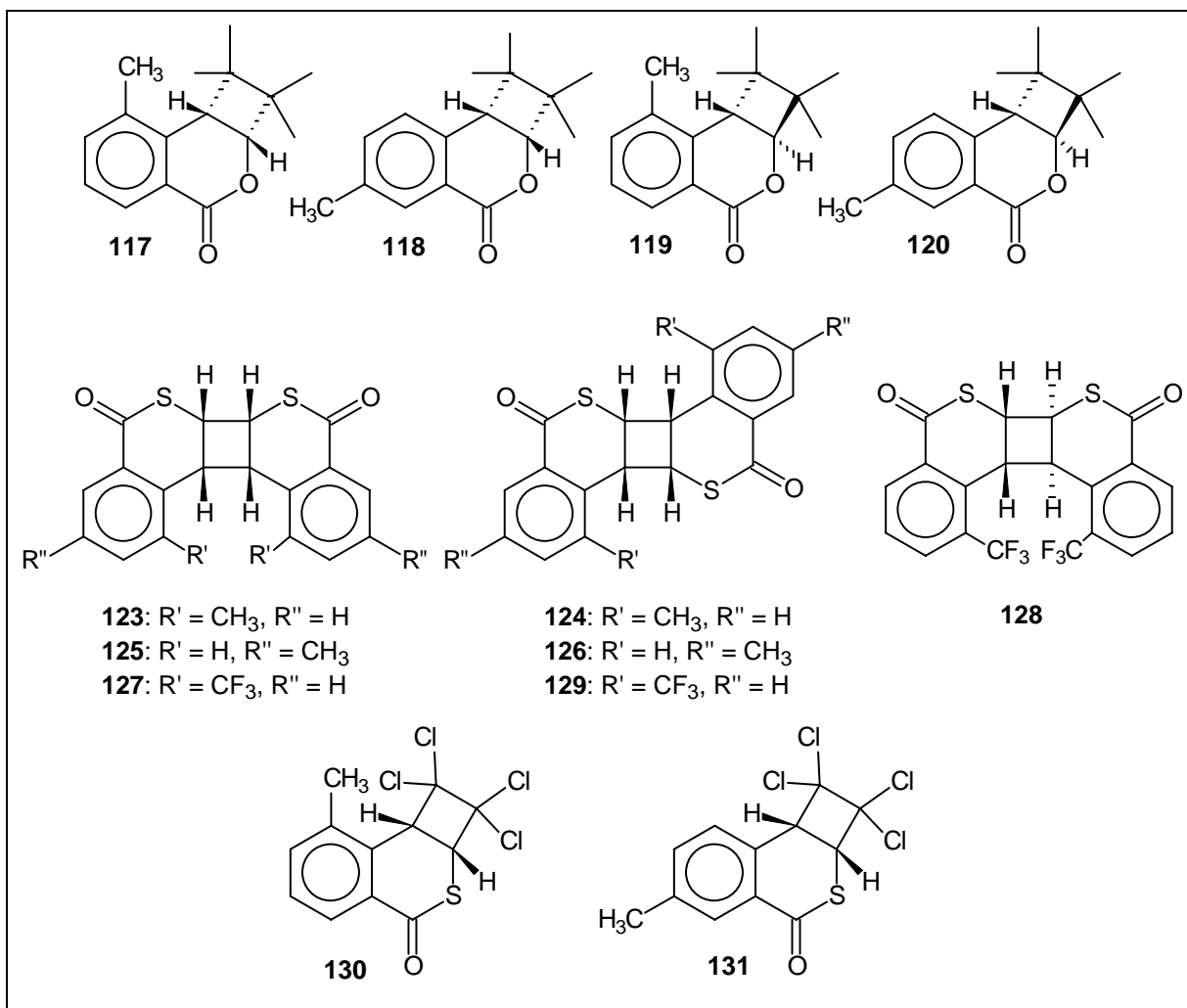


Abbildung 34: In der Zusammenfassung erwähnte Verbindungen

## D Abstract

In this thesis eight differently substituted isocoumarins (**1b-i**) and four differently substituted isothiocoumarins (**2b-e**) were synthesized and their photochemical properties were investigated. A common strategy for the synthesis of all substances was developed which allowed a convenient and inexpensive production at laboratory scale. The photochemical investigations aimed at the dimerization reactions both in solution as well as in solid state. In addition to that, the photocycloaddition to two electronically different alkenes, namely tetrachloroethene and 2,3-dimethylbut-2-ene was examined.

The preparative reaction path started with the adequately substituted phenylacetic acids **82b-i**. A reduction to phenylethanols **81b-i** was followed by an etherisation to yield methoxyethoxymethyl-ethers (MEM-Ethers) **84b-h**. By means of a reaction with titanetetrachloride these were converted to isochromanes **73b-h**. The 6-methoxyisocoumarin (**73i**) was directly obtained from the reaction of 2-(3-methoxyphenyl)-ethanol (**81i**) and formaldehyde in the presence of hydrogen chloride gas. The oxidation of isochromanes **73b-i** to isochromane-1-ones **7b-i** was achieved by reaction with pyridiniumchlorochromat (PCC, **90**). The isocoumarins **1b-i** were synthesized via the 4-bromo-isochromane-1-ones **80b-i** by a bromination-/ dehydrobromination sequence with N-bromosuccinimide (NBS) and triethylamine (NEt<sub>3</sub>). An x-ray crystallographic analysis was performed of **1e**. The synthesis of isothiocoumarins **2b-e** started with the isochromane-1-ones **7b-e** which were converted by a reaction of  $\alpha$ -mercaptotoluene into the benzoic acids **85b-e**. From these the isothiochromane-1-ones **8b-e** were obtained by reaction with trifluoroacetic acid anhydride. A final bromination-/ dehydrobromination sequence with N-bromosuccinimide (NBS) and triethylamine (NEt<sub>3</sub>) yielded the isothiocoumarins **2b-e** via the 4-bromo-isothiochromane-1-ones **86b-e**. An x-ray crystallographic analysis was performed of **2e**.

The dimerization experiments of isocoumarins **1b-e**, **1h** and **1i** did not yield the desired products either in solution or in solid phase film. The isocoumarin **1f** on the other hand dimerized in solution as well as on irradiation in suspension to both *cisoid* and *transoid* doubly connected bis-cyclobutane systems **97** and **98**.

The [2+2]-photocycloadducts **110-116** were isolated after irradiations of isocoumarins **1b-d**, **1f** and **1g** with tetrachloroethene. The isocoumarins **1e** and **1i** did not yield any photoproducts.

The irradiations of the isocoumarins **1b-e** and **1i** with 2,3-dimethylbut-2-ene lead for both methyl substituted compounds **1b** and **1c** to the mixtures of *cis*- and *trans*-fused cycloaddition products **117** to **120**. The reason for the formation of the different cycloaddition products could be due to different ring closure rates of the respective 1,4-biradicals. The compound **1d** tended to photodegrade on irradiations with 2,3-dimethylbut-2-ene while the compounds **1e** and **1i** remained unaltered.

The isothiocoumarins **2b-e** in solution did not show any tendencies towards dimerization reactions. On irradiation in solid state on the other hand the dimers **123** and **124** were isolated from 5-methylisothiocoumarin (**2b**). An x-ray crystallographic analysis was performed of **123**. 7-Methylisothiocoumarin (**2c**) yielded the dimers **125** and **126** on irradiation in solid state, and 5-trifluoromethylisothiocoumarin (**2d**) lead to the dimers **127**, **128** and **129**. The benzo[*f*]isothiocoumarin (**2e**) did not give any photodimers. The various dimerisation products as well their ratios towards each other resulted from different crystal packaging of the respective monomers.

The irradiation of **2b** and **2c** with tetrachloroethene lead to the *cis*-fused [2+2]-photocycloaddition products **130** and **131**. X-ray crystallographic analyses were performed for both compounds. The irradiation of **2e** with tetrachloroethene did not yield any photoproduct.

Contrasting with the product output of isocoumarins **1** as well as in opposition to the irradiations of isocoumarins **1** and isothiocoumarins **2** with tetrachloroethene no photocycloaddition products of any kind were obtained in the irradiations of **2b**, **2c** and **2e** with 2,3-dimethylbut-2-ene. The reasons for that could be seen in the different electronic structures of the excited isothiocoumarins **2** compared to the excited isocoumarins **1**.

## **E Experimenteller Teil**



## 1. Geräte und Methoden

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektren:** 400 MHz, WM 400 (Bruker),  
500 MHz, DRX 500 (Bruker).

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren:** 100.63 MHz, WM 400 (Bruker),  
125.77 MHz, DRX 500 (Bruker).

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

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett,

(ein vor s, d, t oder q gestelltes d steht für ein doppeltes Signal, ein b für ein breites Signal),

prim. = primär, sek. = sekundär, tert. = tertiär, quart. = quartär.

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

Die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind in  $\delta$ -Einheiten angegeben und beziehen sich auf  $\delta = 0.00$  ppm für Tetramethylsilan, das als interner Standard allen Proben zugesetzt wurde.

Die Angabe aller Kopplungskonstanten J erfolgt in Hertz (Hz), die Indizes kennzeichnen die jeweils miteinander koppelnden Atome.

Die Numerierung der Verbindungen erfolgte größtenteils willkürlich, ist jedoch an die entsprechenden Numerierungen der Nomenklatur angelehnt. Die Zuordnung der Signale erfolgt gegebenenfalls über  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektren (COSY) sowie über Heteronuclear Multiple Bond Correlation-Spektren (HMBC).

**Massenspektrometrie:** Varian MAT 311A-Massenspektrometer (70 eV)  
gekoppelt mit einem Fraktovap  
2400 T-Gaschromatographen (Carlo Erba)  
25 m Quarzkapillare belegt mit SE-54.

**UV-Vis-Spektren:** Lambda 20 (Perkin-Elmer).

**IR-Spektren:** 1720 X (Perkin-Elmer).

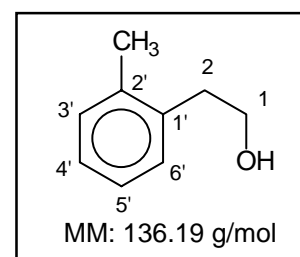
- Gaschromatographie:** 8420 Capillary Gas Chromatograph (Perkin-Elmer)  
mit Integrator C-R6A Chromatopac.  
25 m Fused-Silica Kapillarsäule belegt mit SE-30.  
Trägergas Helium, Detektion FID.  
Temperaturprogramm: 100°C, Aufheizen auf 220°C  
mit 10°C / min, dann 18 min bei 220°C.
- Dünnschichtchromatographie:** Analytisch: Kieselgel 60 F<sub>256</sub> auf Aluminium (Merck).  
Präparativ: PSC-Platten 20 x 20, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>,  
Schichtdicke 0.2 und 2.0 mm (Merck).
- Säulenchromatographie:** Kieselgel 60, Korngröße 60, 0,040 - 0,063 mm,  
mesh 230 - 400 (Merck).
- Die Lösungsmittel für die Säulenchromatographie wurden vor Gebrauch destilliert.
- Schmelzpunkte:** Electrothermal Melting Point Apparatus  
(Schmelzpunkte unkorrigiert).
- Röntgenstrukturanalyse:** Enraf-Nonius CAD4 bei Raumtemperatur,  
Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ .
- Bestrahlungen:** Rayonet Photoreaktor RPR-100  
(The Southern N.E. Ultraviolet Co.)  
mit 300 oder 350 nm-Lampen.  
Tauchschaftapparatur mit 250 W  
Quecksilbermitteldrucklampe.  
**Filterlösung A:** 75 g NaNO<sub>2</sub> in 1 l H<sub>2</sub>O  
für Bestrahlungen mit  $\lambda > 390 \text{ nm}$ ;  
**Filterlösung B:** 7 g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 750 g NaBr in 1 l H<sub>2</sub>O  
für Bestrahlungen mit  $\lambda > 340 \text{ nm}$ ;  
**Filterlösung C:** 0.1 M Lösung von SnCl<sub>2</sub> in  
2/3 konz. HCl für Bestrahlungen mit  $\lambda > 305 \text{ nm}$ .

## 2. Synthesen der Photoedukte

### 2.1 Synthesen von 5-Methylisocumarin (1b) und 5-Methylisothiocumarin (2b)

#### 2.1.1 Synthese von 2-(2'-Methylphenyl)-ethanol

Zu einer Suspension von 2.80 g (74 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml abs. THF wurde bei 0 °C unter Stickstoffatmosphäre über 90 min eine Lösung von 10.00 g (67 mmol) o-Tolylessigsäure in 100 ml abs. THF getropft. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Gemisch wurde wieder auf 0 °C abgekühlt und langsam wurden 100 ml Wasser hinzugegeben. Die gequenchte Mischung wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt, filtriert, die Phasen getrennt, die organische Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 8.09 g (59 mmol; 80 % d.Th.) des Alkohols als farbloses Öl.



#### Charakteristische Daten von 2-(2'-Methylphenyl)-ethanol

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.11 (m; 4H; H-3', H-4', H-5', H-6');  
3.74 (t; 2H; H-1); 2.83 (t; 2H; H-2);  
2.56 (bs; -OH); 2.30 (s; 3H; -CH<sub>3</sub>).

**Kopplungen:**  $^3J_{1,2} = 7.12$  Hz.

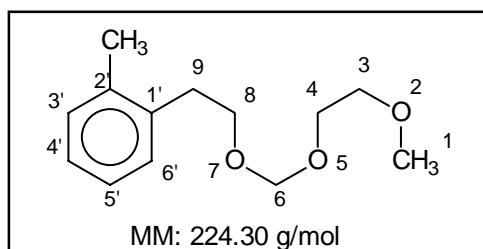
**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 136.63 (quart.; C-1'); 136.43 (quart.; C-2');  
130.31 (tert.; C-3'); 129.59 (tert.; C-6');  
126.48 (tert.; C-4'); 125.99 (tert.; C-5');  
62.46 (sek.; C-1); 36.38 (sek.; C-2); 19.37 (prim.; -CH<sub>3</sub>).

**GC-MS (70eV):**  $m/z$  (%) = 136 (M<sup>+</sup>; 50); 118 (20); 106 (50);

105 (100); 91 (40); 79 (30); 77 (30).

### 2.1.2 Synthese von 9-(2'-Methylphenyl)-2,5,7-trioxanonan

Unter N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre wurden zu einer Lösung von 8.0873 g (59.4 mmol) 2-(2'-Methylphenyl)-ethanol in 150 ml abs. Dichlormethan 19.76 g (26 ml; 153 mmol; 2.5 eq.) N-Ethyl-diisopropylamin gegeben. Es wurde für 15 min bei



Raumtemperatur gerührt und dann langsam eine Lösung von 11.1 g (89 mmol; 10.2 ml; 1.5 eq.) Methoxytoxymethylchlorid in 100 ml abs. Dichlormethan hinzuge tropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und am nächsten Morgen mit 250 ml Wasser versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde zweimal mit je 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, einmal mit 200 ml Wasser und einmal mit 200 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 12.92 g (57.6 mmol; 97 % d. Th.) des MEM-Ethers als gelbliches Öl.

#### Charakteristische Daten von 9-(2'-Methylphenyl)-2,5,7-trioxanonan

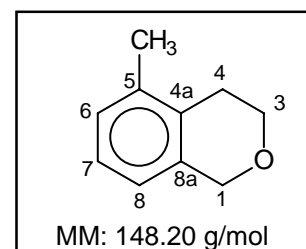
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 7.10 (m; 4H; H-3', H-4', H-5', H-6')  
 4.69 (s; 2H; H-6); 3.74 (t; 2H; H-8); 3.59 (m; 2H; H-4);  
 3.45 (m; 2H; H-3); 3.34 (s; 3H; H-1); 2.89 (t; 2H; H-9);  
 2.31 (s; 3H; -CH<sub>3</sub>);

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 7.12 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 136,93 (quart.; C-1'); 136,27 (quart.; C-2');  
 130,14 (tert.; C-3'); 129,39 (tert.; C-6');  
 126,36 (tert.; C-4'); 125,91 (tert.; C-5');  
 95,33 (sek.; C-6); 71,78 (sek.; C-8); 67,55 (sek.; C-4);  
 66,69 (sek.; C-3); 58,92 (prim.; C-1); 33,49 (sek.; C-9);  
 19,35 (prim.; Ar-CH<sub>3</sub>).

### 2.1.3 Synthese von 5- Methylisochroman

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Kühler und Innenthermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 12.92 g (57.6 mmol) 9-(2'-Methylphenyl)-2,5,7-trioxanonan in 250ml abs. Dichlormethan gelöst und auf -40 °C abgekühlt. Dazu wurde langsam eine Lösung von 12.6 ml (21.8 g; 115 mmol; 2 eq.)



Titantetrachlorid in 100 ml abs. Dichlormethan getropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 4 Stunden bei -40 °C weiter gerührt, dann auf 0 °C erwärmt und die Reaktion durch Zugabe von 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat- Lösung beendet. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase noch einmal mit 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 200 ml gesättigter Natriumchlorid- Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 7.3221 g (49.4 mmol; 86 % d. Th.) des 5-Methylisochromans als farbloses Öl.

#### Charakteristische Daten von 5-Methylisochroman

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.05 (dd; 1H; H-7); 7.01 (d; 1H; H-6);  
6.81 (d; 1H; H-8); 4.75 (s; 2H; H-1); 3.97 (t; 2H; H-3);  
2.68 (t; 2H; H-4); 2.20 (s; 3H; -CH<sub>3</sub>)

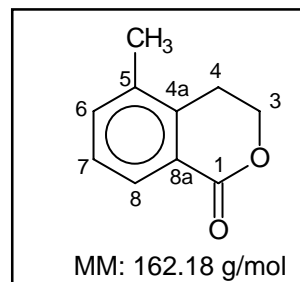
**Kopplungen:**  $^3J_{7,8} = 7.12$  Hz;  $^3J_{6,7} = 7.63$  Hz;  $^3J_{3,4} = 5.90$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 132,13 (quart.; C-8a); 130,49 (quart.; C-4a);  
127,42 (quart.; C-5); 123,41 (tert.; C-7);  
121,35 (tert.; C-6); 117,72 (tert.; C-8); 64,00 (sek.; C-1);  
61,22 (sek.; C-3); 21,82 (sek.; C-4); 14,48 (prim.; -CH<sub>3</sub>).

**GC-MS (70eV):** m/z (%) = 148 (M<sup>+</sup>; 80); 133 (60); 118 (100); 105 (30);  
91 (60); 77 (30).

### 2.1.4 Synthese von 5-Methylisochroman-1-on

In 150 ml abs. Dichlormethan wurden 7.3221 g (49.4 mmol) 5-Methylisochroman gelöst und mit 10.65 g (49.4 mmol) Pyridiniumchlorochromat versetzt. Es wurde für 5 Stunden zum Sieden erwärmt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, erneut 10.65 g (49.4 mmol) Pyridiniumchlorochromat hinzugegeben und für weitere 15 Stunden zum Sieden erwärmt. Es erfolgte eine



erneute Zugabe von 10.65 g (49.4 mmol) Pyridiniumchlorochromat und weiteres erwärmen zum Sieden für 5 Stunden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die schwarze Emulsion über Kieselgel filtriert. Eine anschließende Säulenchromatographie mit Petrolether/Ether 1:1 als Eluens erbrachte 4.8226 g (29.7 mmol; 60 % d. Th.) des 5-Methylisochroman-1-ons als farblose Kristalle neben 1.2913 g (8.71 mmol; 18 %) Edukt.

#### Charakteristische Daten von 5-Methylisochroman-1-on

**Schmelzpunkt:** 39 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 7.97 (d; 1H; H-8); 7.40 (d; 1H; H-6);  
7.29 (dd; 1H; H-7); 4.52 (t; 2H; H-3);  
2.97 (t; 2H; H-4); 2.32 (s; 3H; -CH<sub>3</sub>).

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 7.63 Hz; <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 7.63 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.11 Hz.

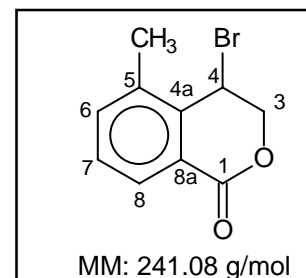
**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 165.5 (quart.; C-1); 138.2 (quart.; C-5);  
135.1 (tert.; C-6); 134.9 (tert.; C-4a);  
128.3 (tert.; C-8); 127.1 (tert.; C-7);  
125.4 (quart.; C-8a); 66.7 (sek.; C-3);  
24.9 (sek.; C-4); 18.9 (prim.; -CH<sub>3</sub>).

**GC-MS (70eV):** m/z (%) = 162 (M<sup>+</sup>; 75); 132 (100); 104 (80).

**UV-Vis ( $10^{-4}$  mol / l,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 285 (3,20); 237 (3,97); 203 (4,57).

### 2.1.5 Synthese von 4-Brom-5-methylisochroman-1-on

In 50 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff wurden 1.6349 g (10 mmol) 5-Methylisochroman-1-on gelöst, mit 1.95 g (11 mmol) N-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Azobisisobutyronitril versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach zwei Stunden war die Reaktion beendet, was sich durch auf der Lösung schwimmendes Succinimid äußerte. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 2.4298 g (10 mmol; 99 % d.Th.) des 4-Brom-5-methylisochroman-1-ons als bräunliches Öl.

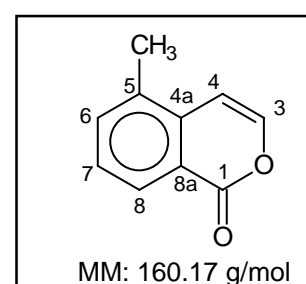


### Charakteristische Daten von 4-Brom-5-methylisochroman-1-on

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8,02 (m; 1H; H-8); 7,47 (m; 1H; H-6);  
7,40 (m; 1H; H-7); 5,33 (m; 1H; H-4);  
4,77 (m; 2H; H-3); 2,45 (s; 3H;  $-\text{CH}_3$ ).

### 2.1.6 Synthese von 5-Methylisocumarin

Das Rohprodukt aus der Darstellung des 4-Brom-5-methylisochroman-1-ons (2.4260 g; 10 mmol) wurde mit 50 ml Triethylamin versetzt und drei Stunden zum Sieden erwärmt. Das überschüssige Triethylamin wurde im Vakuum abdestilliert und der verbliebene Feststoff in 50 ml 2 N Salzsäure aufgenommen. Es wurde zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 1.4276 g Rohprodukt, welche an Kieselgel mit Ether/ Petrolether 1:1 als Eluens



chromatographiert wurden. Hiernach verblieben 0.6042 g (3.77 mmol; 38 % d. Th.) des 5-Methylisocumarins als farbloser Feststoff.

### Charakteristische Daten von 5-Methylisocumarin

**Schmelzpunkt:** 87°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 8.17 (d; 1H; H-8); 7.56 (d; 1H; H-6);  
7.41 (dd; 1H; H-7); 7.30 (d; 1H; H-3);  
6.62 (d; 1H; H-4); 2.49 (s; 3H; H-9).

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 7.63 Hz; <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 7.63 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.36 Hz;

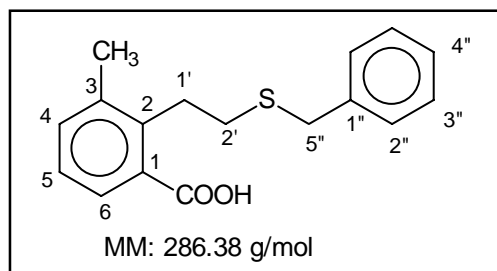
**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 162.56 (quart.; C-1); 144.27 (tert.; C-3);  
135.71 (tert.; C-6); 135.21 (quart.; C-4a);  
133.31 (quart.; C-5); 128.13 (tert.; C-8);  
127.55 (tert.; C-7); 122.06 (quart.; C-8a);  
103.80 (tert.; C-4); 18.63 (prim.; -CH<sub>3</sub>).

**GC-MS (70eV):** m/z (%) = 160 (M<sup>+</sup>; 80); 132 (100); 104 (50).

**UV-Vis (10<sup>-4</sup> mol / l, CH<sub>3</sub>CN):** λ<sub>max</sub> [nm] (log ε) = 322 (3,57); 275 (3,71);  
265 (3,88); 256 (3,90); 246 (4,24); 231 (4,44);  
227 (4,38); 205 (4,11).

### 2.1.7 Synthese von 2-(2'-Benzylthioethyl)-3-methyl-benzoessäure

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.42 g einer 60 %igen Dispersion Natriumhydrid (entsprechend 0.85 g Natriumhydrid; 35.5 mmol) mit abs. n-Hexan vom Mineralöl befreit. Zum verbliebenen Rest





wurde aus einem Tropftrichter unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 4.40 g (4.16 ml; 35.5 mmol) Benzylmercaptan in 50 ml abs. N,N-Dimethylformamid hinzuge tropft. Nach Abklingen der Reaktion wurde zur Reaktionsmischung eine Lösung von 2.302 g (14.2 mmol) 5-Methylisochroman-1-on in 50 ml abs. N,N-Dimethylformamid hinzuge tropft und die gesamte Lösung für 24 Stunden zum Sieden erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung auf eine Mischung aus 200 g Eis und 200 ml halbkonzentrierter Salzsäure gegossen und zweimal mit je 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden fünfmal mit je 250 ml 10 %iger Kaliumcarbonat-Lösung extrahiert. Die vereinigten Kaliumcarbonat-Phasen wurden langsam unter Eiskühlung mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert und der ausgefallene Feststoff mit Ether extrahiert. Nach Trocknung der Etherphase mit Magnesiumsulfat, Filtrieren und Einengen im Vakuum verblieben 3.087 g (10.8 mmol; 76 % d. Th.) der Benzoessäure als weißer Feststoff.

### Charakteristische Daten von 2-(2'-Benzylthioethyl)-3-methyl-benzoessäure

#### Schmelzpunkt:

77°C.

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

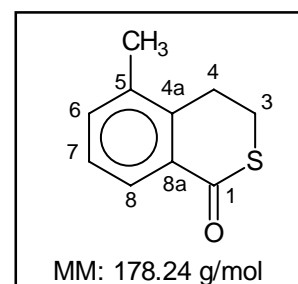
δ [ppm] = 7.85 (d; 1H; H-6); 7.35 (d; 1H; H-4);  
 7.28 (dd; 1H; H-5); 7.25-7.10 (m; 5H; H-2'', H-3'', H-4'');  
 3.79 (s; 2H; H-5''); 3.28 (m; 2H; H-2');  
 2.67 (m; 2H; H-1'); 2.30 (s; 3H; -CH<sub>3</sub>).

#### Kopplungen:

<sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 7.63 Hz; <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7.63 Hz.

### 2.1.8 Synthese von 5-Methylisothiochroman-1-on

Bei Raumtemperatur wurden 2.8946 g (10.1 mmol) 2-(2'-ethylbenzylsulfan)-3-methyl-benzoessäure vorsichtig mit 12 ml (18.12 g ; 86.3 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid versetzt und 30 Minuten gerührt. Danach wurde für 30 Minuten zum Sieden erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die



Reaktionsmischung auf 200 g Eis gegossen. Die milchige Emulsion wurde zweimal mit je 150 ml Ether extrahiert und die vereinigten Etherphasen wurden einmal mit 200 ml Wasser und dreimal mit je 200 ml 5%iger Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen. Die Etherphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Nach Säulenchromatographie mit Dichlormethan als Eluens verblieben 482.8 mg (2.71 mmol; 27 % d. Th.) des 5-Methylisothiochroman-1-ons als farbloser Feststoff.

### Charakteristische Daten von 5-Methylisothiochroman-1-on

**Schmelzpunkt:** 58°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 7.83 (d; 1H; H-8); 7.37 (d; 1H; H-6);  
7.25 (dd; 1H; H-7); 3.24 (m; 2H; H-3);  
3.17 (m; 2H; H-4); 2.36 (s; 3H; -CH<sub>3</sub>).

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 7.60 Hz; <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 7.70 Hz.

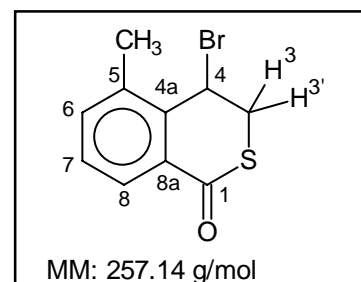
**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 191.6 (quart.; C-1); 139.5 (quart.; C-5);  
135.8 (quart.; C-4a); 135.1 (tert.; C-6);  
132.6 (quart.; C-8a); 126.6 (tert.; C-7);  
124.8 (tert.; C-8); 27.9 (sek.; C-3); 25.8 (sek.; C-4);  
20.1 (prim.; -CH<sub>3</sub>).

**GC-MS (70eV):** m/z (%) = 178 (M<sup>+</sup>; 95); 150 (100); 135 (45); 115 (40);  
104 (50).

**UV-Vis (10<sup>-4</sup> mol / l, CH<sub>3</sub>CN):** λ<sub>max</sub> [nm] (log ε) = 300 (3.24); 270 (3.82); 250 (4.01);  
210 (4.39).

### 2.1.9 Synthese von 4-Brom-5-methylisothiochroman-1-on

Zu einer Lösung von 477.2 mg (2.67 mmol) 5-Methylisothiochroman-1-on in 110 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff wurden 582 mg (3.27 mmol) N-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Azobisisobutyronitril gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für zwei Stunden zum Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das unlösliche Succinimid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Es verblieben 700.8 mg Rohprodukt, die mit Dichlormethan als Eluens an Kieselgel chromatographiert wurden. Es verblieben 556 mg (2.16 mmol; 81 % d. Th.) des Produktes als bräunliches Öl.



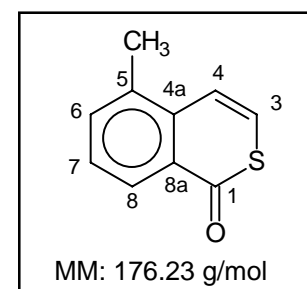
### Charakteristische Daten von 4-Brom-5-methylisothiochroman-1-on

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.87 (d; 1H; H-8); 7.42 (d; 1H; H-6);  
7.37 (dd; 1H; H-7); 5.78 (dd; 1H; H-4);  
3.95 (dd; 1H; H-3); 3.44 (dd; 1H; H-3');  
2.48 (s; 3H; -CH<sub>3</sub>).

**Kopplungen:**  $^3J_{7,8} = 7.63$  Hz;  $^3J_{6,7} = 7.63$  Hz;  $^3J_{3',4} = 2.6$  Hz;  
 $^3J_{3,4} = 3.5$  Hz;  $^2J_{3,3'} = 14.3$  Hz.

### 2.1.10 Synthese von 5-Methylisothiocumarin

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 555 mg (2.16 mmol) 4-Brom-5-methylisothiochroman-1-on mit 6 ml Triethylamin versetzt und eine Stunde unter Rückfluss erwärmt. Danach wurde das Triethylamin im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 25 ml 2 N Salzsäure versetzt und zweimal mit je 25 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 25 ml



2 N Salzsäure, einmal mit 25 ml Wasser und einmal mit 25 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Es verblieben 309.7 mg (1.75 mmol; 81 % d. Th.) des Produktes als blassgelbe Kristalle.

### Charakteristische Daten von 5-Methylisothiocumarin

**Schmelzpunkt:** 96°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 8.17 (d; 1H; H-8); 7.57 (d; 1H; H-6);  
7.43 (dd; 1H; H-7); 7.38 (d; 1H; H-3); 7.14 (d; 1H; H-4).

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 8.20 Hz; <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 7.65 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 10.20 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 186.8 (quart.; C-1); 136.3 (quart.; C-4a);  
135.3 (tert.; C-6); 129.3 (quart.; C-5);  
128.3 (tert.; C-7); 124.9 (quart.; C-8a);  
124.8 (tert.; C-4); 123.9 (tert.; C-8);  
117.9 (tert.; C-3); 20.12 (prim.; -CH<sub>3</sub>).

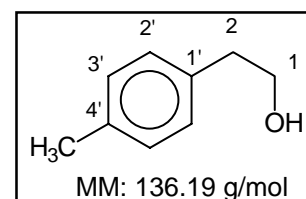
**GC-MS (70eV):** m/z (%) = 176 (M<sup>+</sup>, 100); 161 (30); 148 (80); 147 (80);  
115 (25).

**UV-Vis (10<sup>-4</sup> mol / l, CH<sub>3</sub>CN):** λ<sub>max</sub> [nm] (log ε) = 361 (3.42); 346 (3.62); 299 (3.74);  
287 (3.79); 272 (3.91); 247 (4.31); 241 (4.32);  
225 (4.39).

## 2.2 Synthesen von 7-Methylisocumarin (1c) und 7-Methylisothiocumarin (2c)

### 2.2.1 Synthese von 2-(4'-Methylphenyl)-ethanol

Zu einer Suspension von 2.80 g (73.8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml abs. THF wurde bei 0°C unter Stickstoffatmosphäre langsam eine Lösung von 11.0 g (73.3 mmol) 2-(4'-Methylphenyl)-essigsäure in 200 ml abs. THF hinzuge tropft.



Nach vollständiger Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 30 Stunden weiter gerührt. Nach diesen 30 Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe von 300 ml Wasser beendet. Die Reaktionsmischung wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit 300 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 9.8860 g (72.6 mmol; 99% d. Th.) des Alkohols als farbloses Öl.

### Charakteristische Daten von 2-(4'-Methylphenyl)-ethanol

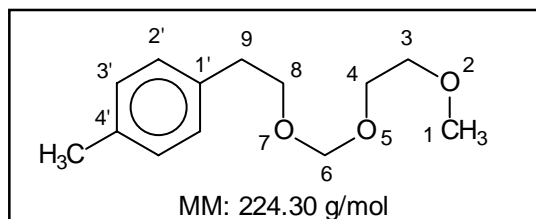
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.05 (m; 4H; H-2', H-3');  
3.70 (t; 2H; H-1, J=7.12 Hz); 2.91 (bs; 1H; -OH);  
2.73 (t; 2H; H-2; J=7.12 Hz); 2.28 (s; 3H; -CH<sub>3</sub>).

**Kopplungen:**  $^3J_{1,2} = 7.12$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 135.8 (quart.; C-1'); 135.5 (quart.; C-4');  
129.5 (tert.; C-2'); 128.8 (tert.; C-3'); 63.8 (sek.; C-1);  
38.7 (sek.; C-2); 20.97 (prim.; -CH<sub>3</sub>).

### 2.2.2 Synthese von 9-(4'-Methylphenyl)-2,5,7-trioxanonan

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 9.750 g (71.6 mmol) 2-(4'-Methylphenyl)-ethanol in 150 ml abs. Dichlormethan gelöst und mit 19.0 g (25 ml; 147 mmol) N-Ethyl-diisopropylamin versetzt. Zu dieser Mischung wurde über eine



Stunde eine Lösung von 13.4 g (12.3 ml; 108 mmol) Methoxyethoxymethylchlorid in 50 ml abs. Dichlormethan hinzuge tropft. Es wurde für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, und danach mit 250 ml Wasser versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase wurde zweimal mit je 250 ml Wasser, 250 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, 250 ml Wasser und 250 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 15.1852 g (67.7 mmol; 95% d. Th.) des MEM-Ethers als gelbliches Öl.

#### Charakteristische Daten von 9-(4'-Methylphenyl)-2,5,7-trioxanonan

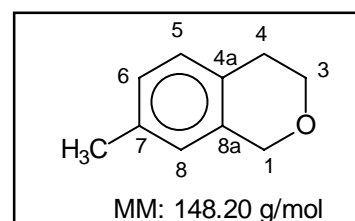
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.08 (m; 4H; H-2', H-3'); 4.67 (s; 2H; H-6); 3.74 (t; 2H; H-8); 3.58 (m; 2H; H-4); 3.46 (m; 2H; H-3); 3.34 (s; 3H; H-1); 2.84 (t; 2H; H-9); 2,28 (s; 3H; -CH<sub>3</sub>).

**Kopplungen:**  $^3J_{8,9} = 7.12$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 135.9 (quart.; C-1'); 135.5 (quart.; C-4'); 129.3 (tert.; C-2'); 128.4 (tert.; C-3'); 95.4 (sek.; C-6); 71.6 (sek.; C-8); 68.4 (sek.; C-4); 66.9 (sek.; C-3); 58.9 (prim.; C-1); 35.6 (sek.; C-9); 20.9 (prim.; -CH<sub>3</sub>).

### 2.2.3 Synthese von 7-Methylisochroman

In einem Dreihalskolben mit Kühler, Tropftrichter und Innenthermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 15.0422 g (67.06 mmol) 9-(4'-Methylphenyl)-2,5,7-trioxanonan in 200 ml abs. Dichlormethan gelöst und auf  $-70^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Aus dem Tropftrichter wurde langsam eine Lösung von 20.76 g (12



ml; 109 mmol; 1.6 eq.) Titanatetrachlorid in 150 ml abs. Dichlormethan hinzuge tropft. Es wurde für 4 Stunden bei  $-70^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmt und die Reaktion durch Zugabe von 600 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase noch einmal mit 300 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 300 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt.

Es verblieben 8.250 g (55 mmol; 83 % d. Th.) des 7-Methylisochromans als farbloses Öl.

#### Charakteristische Daten von 7-Methylisochroman

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 6.94 (m; 2H; H-5, H-6); 6.73 (s; 1H; H-8); 4.68 (s; 2H; H-1); 3.90 (t; 2H; H-3); 2.75 (t; 2H; H-4); 2.26 (s; 3H;  $-\text{CH}_3$ ).

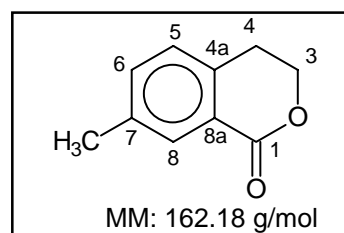
**Kopplungen:**  $^3J_{3,4} = 5.6$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 135.36 (quart.; C-7); 134.73 (quart.; C-8a); 130.09 (quart.; C-4a); 128.72 (tert.; C-6); 127.15 (tert.; C-5); 124.82 (tert.; C-8); 65.45 (sek.; C-3); 68.14 (sek.; C-1); 27.98 (sek.; C-4); 23.00 (sek.; C-9).

**GC-MS (70eV):** m/z (%) = 148 ( $\text{M}^+$ ; 55); 133 (20); 118 (100); 91 (40); 77 (20).

### 2.2.4 Synthese von 7-Methylisochroman-1-on

In einem Zweihalskolben wurden unter Stickstoff-Atmosphäre 9.35 g (63 mmol) 7-Methylisocumarin in 150 ml abs. Dichlormethan gelöst. Es wurden 13.6 g (63 mmol) Pyridiniumchlorochromat (PCC) hinzugegeben und für 48 Stunden zum Sieden erwärmt. Innerhalb dieser Zeit wurde nach



drei, 17 und 36 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt und jeweils 13.6 g (63 mmol) PCC dem Ansatz hinzugefügt. Nach Ablauf der 48 Stunden wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und über 25 g Kieselgel filtriert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mit Petrolether / Ether 1:1 als Eluens an Kieselgel chromatographiert.

Es verblieben 7.533 g (46.5 mmol; 74 % d. Th.) des 7-Methylisochroman-1-ons als farbloser Feststoff.

### Charakteristische Daten von 7-Methylisochroman-1-on

**Schmelzpunkt:** 42°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 7.87 (s; 1H; H-8); 7.34 (d; 1H; H-6);  
7.15 (d; 1H; H-5); 4.49 (t; 2H; H-3); 3.00 (t; 2H; H-4);  
2.37 (s; 3H; -CH<sub>3</sub>).

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 7.63 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.1 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 165.33 (quart.; C-1); 137.42 (quart.; C-7);  
136.70 (quart.; C-4a); 134.54 (tert.; C-8);  
130.43 (tert.; C-6); 125.02 (quart.; C-8a);  
127.48 (tert.; C-5); 67.46 (sek.; C-3); 27.41 (sek.; C-4);  
20.96 (prim.; -CH<sub>3</sub>).

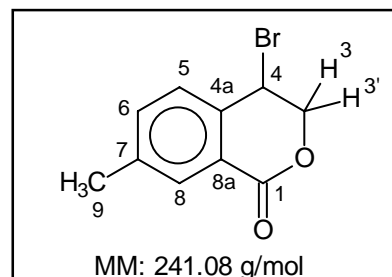
**GC-MS (70eV):** m/z (%) = 162 (M<sup>+</sup>; 70); 132 (100); 104 (95).

**UV-Vis (10<sup>-4</sup> mol / l, CH<sub>3</sub>CN):** λ<sub>max</sub> [nm] (log ε) = 199 (4.58); 202 (4.59); 236 (3.98);  
288 (3.26).



### 2.2.5 Synthese von 4-Brom-7-methylisochroman-1-on

In 50 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Stickstoffatmosphäre 1.6533 g (10,2 mmol) 7-methylisochroman-1-on gelöst und mit 2.0 g (11 mmol) N-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Azobisisobutyronitril versetzt. Es wurde für zwei Stunden zum Sieden erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, vom Succinimid abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 2.5472 (10.6 mmol; 96% d. Th.) des Produktes.



#### Charakteristische Daten von 4-Brom-7-methylisochroman-1-on

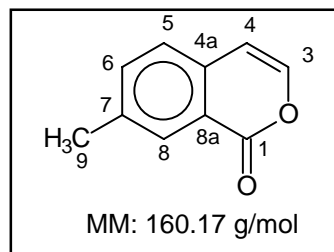
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.93 (s; 1H; H-8); 7.42 (d; 1H; H-6);  
7.36 (d; 1H; H-5); 5.35 (dd; 1H; H-4);  
4.75 (dd; 1H; H-3); 4.70 (dd; 1H; H-3');  
2.41 (s; 3H; H-9).

**Kopplungen:**  $^3J_{5,6} = 8.14$  Hz;  $^3J_{3,4} = ^3J_{3',4} = 3.05$  Hz;  $^2J_{3,3'} = 12.71$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 163.5 (quart.; C-1); 140.4 (quart; C-4a);  
136.7 (quart.; C-7); 135.2 (tert; C-6); 130.9 (tert.; C-8);  
127.3 (tert.; C-5); 123.7 (quart.; C-8a); 72.2 (sek.; C-3);  
41.5 (tert.; C-4); 21.2 (prim.; C-9).

### 2.2.6 Synthese von 7-Methylisocumarin

Es wurden 2.4532 g (10.2 mmol) ungereinigtes 4-Brom-7-methylisochroman-1-on mit 50 ml Triethylamin versetzt und für 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Danach wurde das überschüssige Triethylamin abdestilliert. Der Rückstand wurde in 100 ml 2 N Salzsäure aufgenommen und dreimal mit je 100 ml



Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 1,2447 g Rohprodukt, die an Kieselgel mit Petrolether / Ether 1:1 als Eluens chromatographiert wurden. Die Chromatographie erbrachte 0.6175 g (3.85 mmol; 38 % d. Th.) des 7-Methylisocumarins als farblosen Feststoff.

#### Charakteristische Daten von 7-Methylisocumarin

**Schmelzpunkt:** 95°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 8.10 (s; 1H; H-8); 7.53 (d; 1H; H-5); 7.33 (d; 1H; H-6); 7.23 (d; 1H; H-3); 6.47 (d; 1H; H-4); 2.47 (s; 3H; H-9).

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 5.6 Hz; <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 7.63 Hz.

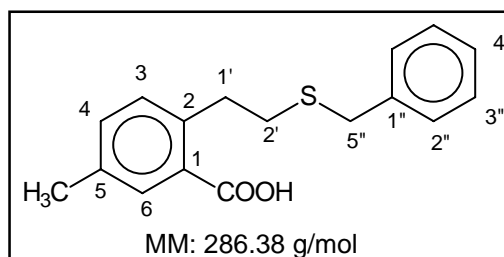
**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 162.4 (quart.; C-1); 143.9 (tert.; C-3); 138.9 (quart.; C-4a); 136.0 (tert.; C-6); 134.0 (quart.; C-7); 129.4 (tert.; C-8); 125.5 (tert.; C-5); 121.8 (quart.; C-8a); 106.9 (tert.; C-4); 21.4 (prim.; C-9).

**GC-MS (70eV):** m/z (%) = 160 (M<sup>+</sup>; 75); 132 (100); 104 (60); 77 (40).

**UV-Vis (10<sup>-4</sup> mol / l, CH<sub>3</sub>CN):** λ<sub>max</sub> [nm] (log ε) = 208 (4.27); 229 (4.51); 241 (4.19); 254 (3.94); 263 (4.02); 273 (3.93); 324 (3.59).

### 2.2.7 Synthese von 2-(2'-Benzylthioethyl)-5-methyl-benzoessäure

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.85 g einer 60 %igen Dispersion Natriumhydrid (entsprechend 1.11 g Natriumhydrid; 46.25 mmol) mit abs. n-Hexan vom Mineralöl befreit. Zum verbliebenen Rest wurde aus einem Tropftrichter unter



Eiskühlung langsam eine Lösung von 5.74 g (5.43 ml; 46.25 mmol) Benzylmercaptan in 50 ml abs. N,N-Dimethylformamid hinzutropft. Nach Abklingen der Reaktion wurde zur Reaktionsmischung eine Lösung von 3.00 g (18.5 mmol) 7-Methylisochroman-1-on in 50 ml abs. N,N-Dimethylformamid hinzutropft und die gesamte Lösung für 24 Stunden zum Sieden erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung auf eine Mischung aus 200 g Eis und 200 ml halbkonzentrierter Salzsäure gegossen und zweimal mit je 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden fünfmal mit je 250 ml 10 %iger Kaliumcarbonat-Lösung extrahiert. Die vereinigten Kaliumcarbonat-Phasen wurden langsam unter Eiskühlung mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert und der ausgefallene Feststoff mit Ether extrahiert. Nach Trocknung der Etherphase mit Magnesiumsulfat, filtrieren und einengen im Vakuum verblieben 5.279 g (18.4 mmol; 99.6 % d. Th.) der Benzoessäure als weißer Feststoff.

#### Charakteristische Daten von 2-(2'-Benzylthioethyl)-5-methyl-benzoessäure

**Schmelzpunkt:** 98°C.

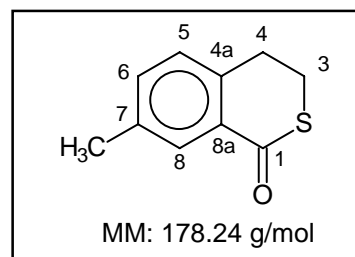
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 7.87 (s; 1H; H-6);  
7.10-7.35 (m; 7H; H-3, H-4, H-2'', H-3'', H-4'');  
3.73 (s; 2H; H-5''); 3.25 (m; 2H; H-2');  
2.72 (m; 2H; H-1'); 2.36 (s; 3H; -CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 172.8 (quart.; -COOH); 140.3 (quart.; C-5);  
138.7 (quart.; C-2); 136.3 (quart.; C-1'');  
133.9 (tert.; C-3); 132.3 (tert.; C-6);  
131.7 (tert.; C-4); 128.9 (tert.; C-2'');

128.5 (tert.; C-3"); 127.7 (quart.; C-1);  
 126.9 (tert.; C-4"); 36.4 (sek.; C-5"); 34.6 (sek.; C-2');  
 32.9 (sek.; C-4'); 20.8 (prim.; -CH<sub>3</sub>).

### 2.2.8 Synthese von 7-Methylisothiochroman-1-on

Bei Raumtemperatur wurden 5.30 g (18.5 mmol) 2-(2'-ethylbenzylsulfan)-5-methyl-benzoesäure vorsichtig mit 12 ml (18.12 g ; 86.3 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid versetzt und 30 Minuten gerührt. Danach wurde die Mischung für 30 Minuten zum Sieden erwärmt. Nach Abkühlung auf



Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung auf 200 g Eis gegossen. Die milchige Emulsion wurde zweimal mit je 150 ml Ether extrahiert und die vereinigten Etherphasen wurden einmal mit 200 ml Wasser und dreimal mit je 200 ml 5%iger Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen. Die Etherphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingeengt. Es verblieben 1.7246 g (9.68 mmol; 53 % d. Th.) des 7-Methylisothiochroman-1-ons als Öl.

### Charakteristische Daten von 7-Methylisothiochroman-1-on

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.75 (s; 1H; H-8); 7.28 (d; 1H; H-6);  
 7.13 (d; 1H; H-5); 3.25 (m; 2H; H-3); 3.18 (m; 2H; H-4);  
 2.36 (s; 3H; -CH<sub>3</sub>).

**Kopplungen:**  $^3J_{5,6} = 7.6$  Hz.

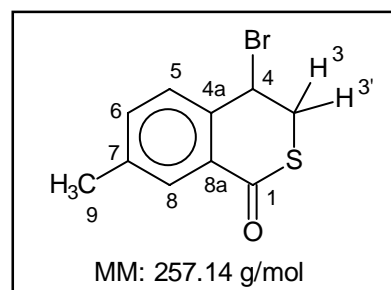
**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 191.3 (quart.; C-1); 138.1 (quart.; C-7);  
 137.4 (quart.; C-4a); 134.0 (tert.; C-8);  
 132.0 (quart.; C-8a); 128.9 (tert.; C-6);  
 126.9 (tert.; C-5); 30.0 (sek.; C-3); 28.9 (sek.; C-4);  
 20.9 (prim.; -CH<sub>3</sub>).

**GC-MS (70eV):**  $m/z$  (%) = 178 ( $M^+$ ; 100); 150 (80); 145 (55); 115 (30); 104 (70).

**UV-Vis ( $10^{-4}$  mol / l,  $CH_3CN$ ):**  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 210 (4.39); 250 (4.01); 270 (3.82); 301 (3.21).

### 2.2.9 Synthese von 4-Brom-7-methylisothiochroman-1-on

Zu einer Lösung von 1.0223 g ( 5.74 mmol) 7-Methylisothiochroman-1-on in 20 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff wurden 1.53 g (8.6 mmol ) N-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Azobisisobutyronitril gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für zwei Stunden zum Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen auf



Raumtemperatur wurde das unlösliche Succinimid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Es verblieben 1.8117 g Rohprodukt, die an Kieselgel mit Petrolether / Ether 2 : 1 als Eluens chromatographiert wurden. Es verblieben 589.6 mg ( 2.3 mmol; 40 % d. Th.) des Produktes als blassgelbe Kristalle.

### Charakteristische Daten von 4-Brom-7-methylisothiochroman-1-on

**Schmelzpunkt:** 39°C.

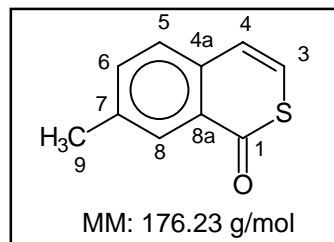
**$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.82 (s; 1H; H-8); 7.37 (d; 1H; H-6); 7.32 (d; 1H; H-5); 5.65 (dd; 1H; H-4); 3.93 (dd; 1H; H-3); 3.47 (dd; 1H; H-3'); 2.39 (s, 3H; H-9).

**Kopplungen:**  $^3J_{5,6} = 7.88$  Hz;  $^3J_{3,4} = 2.84$  Hz;  $^3J_{3',4} = 4.41$  Hz;  $^3J_{3,3'} = 14.03$  Hz.

**GC-MS (70eV):**  $m/z$  (%) = 256 ( $M^{+} - 1$ ; 100); 228 (30); 175 (75);  
147 (80).

### 2.2.10 Synthese von 7-Methylisothiocumarin

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 580 mg (2.26 mmol) 4-Brom-7-methylisothiochroman-1-on mit 10 ml Triethylamin versetzt und für eine Stunde zum Sieden erwärmt. Das überschüssige Triethylamin wurde abdestilliert und der Rückstand in 100 ml 2 N Salzsäure aufgenommen und dreimal



mit je 100 ml Ether extrahiert. Die Etherphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluens chromatographiert. Es verblieben 258.6 mg (1.47 mmol; 65 % d. Th.) des 7-Methylisothiocumarins als gelbliche Kristalle.

### Charakteristische Daten von 7-Methylisothiocumarin

**Schmelzpunkt:** 52°C.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.12 (d, 1H; H-8); 7.54 (dd; 1H; H-6);  
7.47 (d; 1H; H-5); 7.14 (d; 1H; H-3);  
7.03 (d; 1H; H-4); 2.49 (s; 3H; H-9).

**Kopplungen:**  $^4J_{6,8} = 1.52$  Hz;  $^3J_{5,6} = 7.89$  Hz;  $^3J_{3,4} = 9.92$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 186.7 (quart.; C-1); 139.3 (quart.; C-4a);  
135.6 (quart.; C-7); 135.0 (tert.; C-6);  
130.1 (tert.; C-5); 128.9 (quart.; C-8a);  
125.5 (tert.; C-8); 124.0 (tert.; C-4);  
121.7 (tert.; C-3); 21.5 (prim.; C-9).

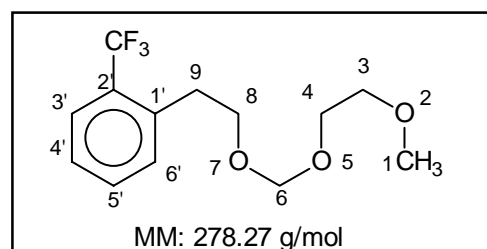
**GC-MS (70eV):**  $m/z$  (%) = 176.2 ( $M^+$ , 100); 147.2 (90).

**UV-Vis ( $10^{-4}$  mol/l,  $CH_3CN$ ):**  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 349 (3.63); 296 (3.83); 284 (3.84);  
274 (3.72); 245 (4.49); 238 (4.43); 223 (4.46).

## 2.3 Synthesen von 5-Trifluormethylisocumarin (1c) und 5-Trifluormethylisothiocumarin (2c)

### 2.3.1 Synthese von 9-(2'-Trifluormethylphenyl)-2,5,7-trioxanonan

Eine Lösung von 5.1619 g (27.2 mmol) 2-(2'-Trifluormethylphenyl)-ethanol in 100 ml abs. Dichlormethan wurde unter Stickstoffatmosphäre mit 8.74 g (11.5 ml; 70 mmol) N-Ethyl-diisopropylamin versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt.



Über einen Zeitraum von 15 min wurde langsam eine Lösung von 6.76 g (6.2 ml; 54 mmol) Methoxy-ethoxy-methylchlorid in 50 ml abs. Dichlormethan zum Reaktionsansatz hinzugegossen. Die Mischung wurde für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit 200 ml Wasser versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde einmal mit 200 ml Wasser, zweimal mit jeweils 200 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, einmal mit 200 ml Wasser und einmal mit 200 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingedunstet. Es verblieben 7.1757 g (25.8 mmol; 95 % d. Th.) des MEM-Ethers als gelbliches Öl.

### Charakteristische Daten von 9-(2'-Trifluormethylphenyl)-2,5,7-trioxanonan

**$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.62 (d; 1H; H-3'); 7.46 (dd; 1H; H-5');  
7.40 (d; 1H; H-6'); 7.30 (dd; 1H; H-4');  
4.72 (s; 2H; H-6); 3.78 (t; 2H; H-8); 3.64 (m; 2H; H-4);  
3.51 (m; 2H; H-3); 3.37 (s; 3H; H-1); 3.09 (t; 2H; H-9).

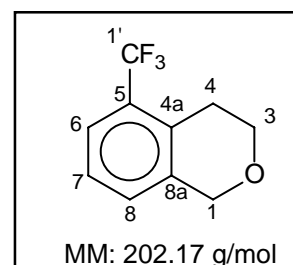
**Kopplungen:**  ${}^3J_{8,9} = 7.12 \text{ Hz}$ ;  ${}^3J_{3',4'} = 7.63 \text{ Hz}$ ;  ${}^3J_{4',5'} = 7.63 \text{ Hz}$ .  
 ${}^3J_{5',6'} = 7.12 \text{ Hz}$ .

**${}^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 137.4 (q; quart.; C-1') 131.8 (tert.; C-6');  
 131.6 (tert.; C-4'); 128.9 (q; quart.; C-2');  
 126.4 (tert.; C-5'); 126.0 (q; tert.; C-3');  
 124.6 (q; quart.;  $-\text{CF}_3$ ); 95.4 (sek.; C-6); 71.8 (sek.; C-4);  
 67.9 (sek.; C-8); 66.8 (sek.; C-3); 59.0 (prim.; C-1);  
 32.9 (sek.; C-9).

**Kopplungen:**  ${}^3J_{\text{F},1'} = 2.0 \text{ Hz}$ ;  ${}^1J_{\text{F},1''} = 274.0 \text{ Hz}$ ;  ${}^2J_{\text{F},2'} = 29.3 \text{ Hz}$ ;  
 ${}^3J_{\text{F},3'} = 6.1 \text{ Hz}$ .

### 2.3.2 Synthese von 5-Trifluormethylisochroman

Eine Lösung von 3.0561 g (11 mmol) 9-(2'-Trifluormethylphenyl)-2,5,7-trioxanonan in 100 ml abs. Dichlormethan wurde unter Stickstoffatmosphäre auf  $-40^\circ\text{C}$  abgekühlt und bei dieser Temperatur langsam mit einer Lösung von 5.19 g (3.0 ml; 27.4 mmol) Titan-tetrachlorid in 30 ml abs. Dichlormethan versetzt. Es



wurde für 4 Stunden bei  $-40^\circ\text{C}$  gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und noch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von 250 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase noch zweimal mit je 250 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit 250 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 1.9296 g (9.5 mmol; 87 % d. Th.) des Produktes als farbloses Öl.

### Charakteristische Daten von 5-Trifluormethylisochroman

**${}^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.50 (d; 1H; H-8); 7.23 (dd; 1H; H-7);



7.13 (d; 1H; H-6); 4.80 (s; 2H; H-1);  
3.97 (t; 2H; H-3); 2.99 (t; 2H; H-4).

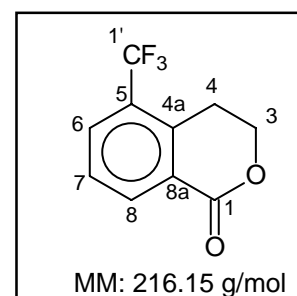
**Kopplungen:**  $^3J_{7,8} = 7.63 \text{ Hz}$ ;  $^3J_{6,7} = 7.63 \text{ Hz}$ ;  $^3J_{3,4} = 5.60 \text{ Hz}$ .

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 136.5 (quart.; C-4a); 132.2 (quart.; C-8a);  
128.8 (q; quart.; C-5); 128.2 (tert.; C-7);  
125.8 (tert.; C-8); 124.5 (q; quart.; C-1');  
124.2 (q; tert.; C-6); 68.0 (sek.; C-1);  
64.8 (sek.; C-3); 25.4 (sek.; C-4).

**Kopplungen:**  $^1J_{\text{F},1'} = 274.1 \text{ Hz}$ ;  $^2J_{\text{F},5} = 29.5 \text{ Hz}$ ;  $^3J_{\text{F},6} = 6.1 \text{ Hz}$ .

### 2.3.3 Synthese von 5-Trifluormethylisochroman-1-on

Zu einer Lösung von 4.40 g (21.8 mmol) 5-Trifluormethylisochroman in 150 ml abs. Dichlormethan wurden unter Stickstoffatmosphäre 4.70 g (21.8 mmol) Pyridiniumchlorochromat gegeben und die Mischung wurde für 48 Stunden zum Sieden erwärmt. Dabei wurde nach 12, nach 24 und nach 36 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut jeweils



4.70 g (21.8 mmol) Pyridiniumchlorochromat hinzugegeben. Nach den 48 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über Kieselgel filtriert, wobei mehrfach mit Dichlormethan nachgespült wurde. Es verblieben 4.2019 g Rohprodukt, die an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluens chromatographiert wurden. Dabei wurden 1.9550 g (9.05 mmol; 42 % d. Th.) farblos kristallines Produkt erhalten.

### Charakteristische Daten von 5-Trifluormethylisochroman-1-on

**Schmelzpunkt:** 58°C.

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.33 (d; 1H; H-8); 7.88 (d; 1H; H-6);

7.54 (dd; 1H; H-7); 4.57 (t; 2H; H-3)

3.25 (t; 2H; H-4).

**Kopplungen:**  ${}^3J_{7,8} = 8.10$  Hz;  ${}^3J_{6,7} = 7.63$  Hz;  ${}^3J_{3,4} = 6.10$  Hz.

**${}^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 163.8 (quart.; C-1); 138.2 (quart.; C-4a);  
134.1 (tert.; C-8); 130.7 (q; tert.; C-6);  
128.0 (q; quart.; C-5); 127.6 (tert.; C-7);  
127.2 (quart.; C-8a); 123.7 (q; quart.; C-1');  
66.5 (sek.; C-3); 25.0 (q; sek.; C-4).

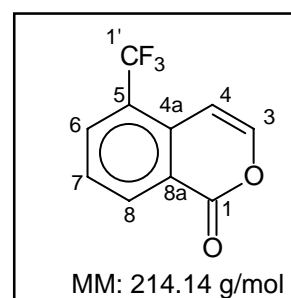
**Kopplungen:**  ${}^1J_{\text{F},1'} = 273.3$  Hz;  ${}^2J_{\text{F},5} = 31.5$  Hz;  ${}^3J_{\text{F},6} = 5.1$  Hz;  
 ${}^4J_{\text{F},4} = 2.0$  Hz.

**GC-MS (70eV):**  $m/z$  (%) = 216 ( $\text{M}^+$ ; 45); 186 (100); 158 (70); 138 (20).

**UV-Vis ( $10^{-4}$  mol / l,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 285 (3.21); 276 (3.27);  
230 (3.85); 199 (4.59); 197 (4.59); 197 (4.55).

### 2.3.4 Synthese von 5-Trifluormethylisocumarin

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 0.7441 g (3.44 mmol) 5-Trifluormethylisochroman-1-on in 50 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 0.77 g (4.33 mmol) N-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Azobisisobutyronitril versetzt und für zwei Stunden zum Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde vom unlöslichen Succinimid abfiltriert und das Filtrat im



Vakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde mit 45 ml Triethylamin versetzt und für zwei Stunden unter Rückfluss erwärmt. Das überschüssige Triethylamin wurde abdestilliert, der Rückstand in 100 ml 2 N Salzsäure aufgenommen und zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Es verblieben 0.7396 g Rohprodukt, die an Kieselgel mit

Dichlormethan als Eluens chromatographiert wurden. Neben 135 mg (0.6 mmol; 17 %) Edukt konnten 342 mg (1.6 mmol; 47 % d. Th.) Produkt isoliert werden.

### Charakteristische Daten von Trifluormethylisocumarin

**Schmelzpunkt:** 53°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 8.52 (d; 1H; H-8); 8.05 (d; 1H; H-6);  
7.62 (dd; 1H; H-7); 7.38 (d; 1H; H-3); 6.80 (d; 1H; H-4).

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 7.88 Hz; <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 7.88 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 5.99 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 160.9 (quart.; C-1); 146.2 (tert.; C-3);  
134.1 (quart.; C-8a); 133.7 (tert.; C-8);  
132.1 (q; tert.; C-6); 127.9 (tert.; C-7);  
125.5 (q; quart.; C-5); 123.3 (q; quart.; C-1');  
123.2 (quart.; C-4a); 103.0 (q; tert.; C-4).

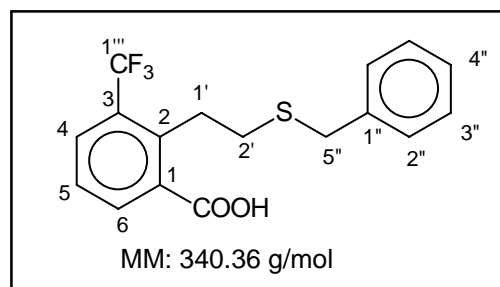
**Kopplungen:** <sup>1</sup>J<sub>F,1'</sub> = 273.5 Hz; <sup>2</sup>J<sub>F,5</sub> = 30.5 Hz; <sup>3</sup>J<sub>F,6</sub> = 4.9 Hz;  
<sup>4</sup>J<sub>F,4</sub> = 2.5 Hz.

**GC-MS (70eV):** m/z (%) = 214 (M<sup>+</sup>, 70); 186 (100); 158 (50); 138 (30).

**UV-Vis (10<sup>-4</sup> mol / l, CH<sub>3</sub>CN):** λ<sub>max</sub> [nm] (log ε) = 317 (3.79); 279 (4.14); 270 (4.26);  
260 (4.14); 238 (4.51); 230 (4.60); 225 (4.60);  
200 (4.80).

### 2.3.5 Synthese von 2-(2'-Benzylthioethyl)-3-trifluormethyl-benzoesäure

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 0.90 g einer 60 %igen Dispersion Natriumhydrid (entsprechend 0.54 g Natriumhydrid; 22.5 mmol) mit abs. n-Hexan vom Mineralöl befreit. Zum verbliebenen Rest wurde aus einem Tropftrichter unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 2.77 g (2.63



ml; 22.3 mmol) Benzylmercaptan in 25 ml abs. N,N-Dimethylformamid hinzuge tropft. Nach Abklingen der Reaktion wurde zur Reaktionsmischung eine Lösung von 1.9267 g (8.9 mmol) 5-Trifluormethylisochroman-1-on in 30 ml abs. N,N-Dimethylformamid hinzuge tropft und die gesamte Lösung für 24 Stunden zum Sieden erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung auf eine Mischung aus 200 g Eis und 60 ml halbkonzentrierter Salzsäure gegossen und zweimal mit je 250 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden fünfmal mit je 250 ml 10 %iger Kaliumcarbonat-Lösung extrahiert. Die vereinigten Kaliumcarbonat-Phasen wurden langsam unter Eiskühlung mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert und der ausgefallene Feststoff mit Ether extrahiert. Nach Trocknung der Etherphase mit Magnesiumsulfat, Filtrieren und Einengen im Vakuum verblieben 2.7666 g (8.13 mmol; 91 % d. Th.) der Benzoesäure als weißer Feststoff.

#### Charakteristische Daten von 2-(2'-Benzylthioethyl)-3-trifluormethyl-benzoesäure

**Schmelzpunkt:** 112°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 11.42 (bs; 1H; -COOH); 8.17 (d; 1H; H-6); 7.85 (d; 1H; H-4); 7.42 (dd; 1H; H-5); 7.37-7.23 (m; 5H; H-2'', H-3'', H-4''); 3.80 (s; 2H; H-5''); 3.49 (m; 2H; H-2'); 2.72 (m; 2H; H-1').

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.1 Hz; <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.0 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 172.4 (quart.; -COOH);

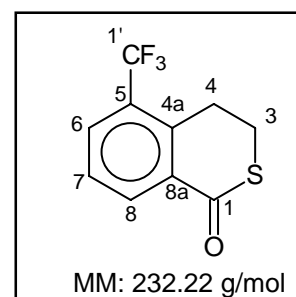
141.7 (quart.; C-2); 138.6 (quart.; C-1");  
 135.1 (tert.; C-6); 131.2 (quart.; C-1);  
 130.7 (q; tert.; C-4); 128.8 (tert.; C-2");  
 128.5 (tert.; C-3"); 128.4 (q; quart.; C-3);  
 126.9 (tert.; C-4"); 126.7 (tert.; C-5);  
 124.2 (q; quart.; C-1"); 36.5 (sek.; C-5");  
 33.0 (sek.; C-2'); 30.7 (sek.; C-1').

**Kopplungen:**

$^1J_{F,1''} = 274.0$  Hz;  $^2J_{F,3} = 32.6$  Hz;  $^3J_{F,4} = 6.1$  Hz.

**2.3.6 Synthese von 5-Trifluormethylisothiochroman-1-on**

Bei 0°C wurden unter Stickstoffatmosphäre 2.733 g (8.0 mmol) fein pulverisierte 2-(2'-Benzylthioethyl)-3-trifluormethyl-benzoessäure mit 15 ml Trifluoressigsäureanhydrid versetzt und 30 min gerührt. Danach wurde für 30 min zum Sieden erwärmt. Die braune Reaktionslösung wurde auf 200 g Eis gegossen und nach Erwärmung auf Raumtemperatur zweimal mit je 150 ml Ether



extrahiert. Die vereinigten Ether-Phasen wurden fünfmal mit je 200 ml 5 %iger Kaliumcarbonat-Lösung und einmal mit 200 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 1.216 g Rohprodukt, die an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluens chromatographiert wurden. Es konnten 704 mg (3.03 mmol; 37 % d. Th.) des Produktes als farbloser Feststoff isoliert werden.

**Charakteristische Daten von 5-Trifluormethylisothiochroman-1-on****Schmelzpunkt:**

38°C.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm] = 8.16 (d; 1H; H-8); 7.85 (d; 1H; H-6);  
 7.50 (dd; 1H; H-7); 3.41 (m; 2H; H-3);  
 3.30 (m; 2H; H-4).

**Kopplungen:**  $^3J_{7,8} = 7.90 \text{ Hz}$ ;  $^3J_{6,7} = 7.50 \text{ Hz}$ .

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 190.0 (quart.; C-1); 139.6 (quart.; C-4a);  
134.0 (quart.; C-8a); 130.5 (tert.; C-7);  
130.3 (q; tert.; C-6); 128.7 (q; quart.; C-5);  
127.3 (tert.; C-8); 123.8 (q; quart.; C-1');  
27.7 (sek.; C-3); 26.2 (q; sek.; C-4).

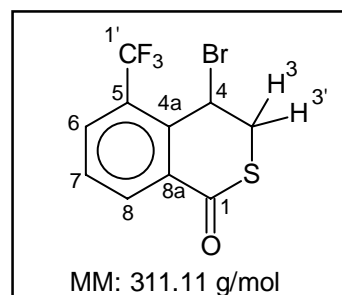
**Kopplungen:**  $^1J_{\text{F},1'} = 274.2 \text{ Hz}$ ;  $^2J_{\text{F},5} = 30.0 \text{ Hz}$ ;  $^3J_{\text{F},6} = 6.1 \text{ Hz}$ ;  
 $^4J_{\text{F},4} = 2.0 \text{ Hz}$ .

**GC-MS (70eV):**  $m/z$  (%) = 232 ( $\text{M}^+$ ; 50); 204 (100); 186 (30); 158 (60);  
152 (40); 135 (49).

**UV-Vis ( $10^{-4} \text{ mol/l}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 278 (3.68); 241 (3.98); 205 (4.50).

### 2.3.7 Synthese von 4-Brom-5-trifluormethylisothiochroman-1-on

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 643 mg (2.77 mmol) 5-Trifluormethylisothiochroman-1-on in 10 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 740 mg (4.16 mmol) N-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Azobisisobutyronitril versetzt und für zwei Stunden zum Sieden erwärmt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, vom Succinimid abfiltriert und im



Vakuum zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluens chromatographiert. Danach verblieben 293 mg (0.94 mmol; 34 % d. Th.) der bromierten Verbindung neben 291 mg einer 3 : 1 - Mischung aus Edukt und dem dehydrobromierten 5-Trifluormethylisothiocumarin.

### Charakteristische Daten von 4-Brom-5-trifluormethylisothiochroman-1-on

**Schmelzpunkt:** 52°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 8.21 (d; 1H; H-8); 7.91 (d; 1H; H-6);  
7.63 (dd; 1H; H-7); 5.99 (dd; 1H; H-4);  
3.93 (dd; 1H; H-3); 3.54 (d; 1H; H-3').

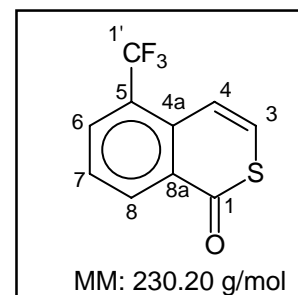
**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 7.35 Hz; <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 8.40 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 4.06 Hz;  
<sup>3</sup>J<sub>3',4</sub> = 3.06 Hz; <sup>2</sup>J<sub>3,3'</sub> = 14.25 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 188.2 (quart.; C-1); 139.0 (quart.; C-4a);  
132.5 (quart.; C-8a); 131.4 (tert.; C-8);  
130.8 (q; tert.; C-6); 129.8 (tert.; C-7);  
127.1 (q; quart.; C-5); 123.4 (q; quart.; C-1');  
39.1 (q; prim.; C-4); 36.8 (sek.; C-3).

**Kopplungen:** <sup>1</sup>J<sub>F,1'</sub> = 274.7 Hz; <sup>2</sup>J<sub>F,5</sub> = 30.5 Hz; <sup>3</sup>J<sub>F,6</sub> = 5.6 Hz;  
<sup>4</sup>J<sub>F,4</sub> = 2.5 Hz.

### 2.3.8 Synthese von 5-Trifluormethylisothiocumarin

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 128.3 mg (0.41 mmol) 4-Brom-5-trifluormethylisothiochroman-1-on mit 5 ml Triethylamin versetzt und eine Stunde unter Rückfluss erwärmt. Danach wurde das überschüssige Triethylamin abdestilliert, der trockene Rückstand in 10 ml 2 N Salzsäure aufgenommen und zweimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethan-Phasen wurden einmal mit 20 ml 2 N Salzsäure und einmal mit 20 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 82.5 mg (0.36 mmol; 87 % d. Th.) des Produktes als farbloser Feststoff.



**Charakteristische Daten von 5-Trifluormethylisothiocumarin**

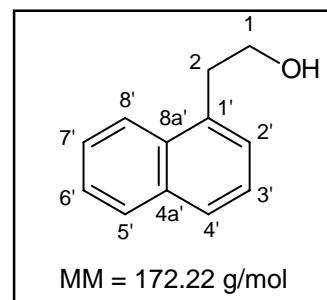
<b>Schmelzpunkt</b>	82°C.
<b><sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):</b>	δ [ppm] = 8.56 (d; 1H; H-8); 8.08 (d; 1H; H-6); 7.65 (dd; 1H; H-7); 7.54 (d; 1H; H-3); 7.30 (d; 1H; H-4).
<b>Kopplungen:</b>	<sup>3</sup> J <sub>7,8</sub> = 8.14 Hz; <sup>3</sup> J <sub>6,7</sub> = 7.63 Hz; <sup>3</sup> J <sub>3,4</sub> = 10.17 Hz.
<b><sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):</b>	δ [ppm] = 185.2 (quart.; C-1); 135.0 (quart.; C-8a); 131.4 (q; tert.; C-6); 130.1 (tert.; C-8); 130.0 (quart.; C-4a); 127.9 (tert.; C-7); 127.8 (tert.; C-3); 127.7 (q; quart.; C-5); 123.8 (q; quart.; C-1'); 117.0 (q; tert.; C-4).
<b>Kopplungen:</b>	<sup>1</sup> J <sub>F,1'</sub> = 275.0 Hz; <sup>2</sup> J <sub>F,5</sub> = 31.0 Hz; <sup>3</sup> J <sub>F,6</sub> = 5.0 Hz; <sup>4</sup> J <sub>F,4</sub> = 3.0 Hz.
<b>GC-MS (70eV):</b>	m/z (%) = 230 (M <sup>+</sup> , 99); 202 (100); 183 (30).
<b>UV-Vis (10<sup>-4</sup> mol / l, CH<sub>3</sub>CN):</b>	λ <sub>max</sub> [nm] (log ε) = 343 (3.52); 306 (3.81); 2.95 (3.83); 264 (3.68); 256 (3.65); 242 (4.22); 236 (4.20); 219 (4.55).



## 2.4 Synthesen von Benzo[*f*]isocumarin (1e) und Benzo[*f*]isothiocumarin (2e)

### 2.4.1 Synthese von 2-(1-Naphthyl)-ethanol

Zu einer Emulsion von 3.8 g (100 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml abs. Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 0°C eine Lösung von 18.6 g (100 mmol) 1-Naphthylessigsäure in 150 ml abs. Tetrahydrofuran getropft. Es wurde 2 Stunden bei 0°C und weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 100 ml Wasser auf den



Reaktionsansatz gegeben. Die trübe Emulsion wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und die organische Phase wurde abdekantiert. Die organische Phase wurde mit 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 200 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 13,8131 g (80,2 mmol; 80 % d. Th.) des 2-(1-Naphthyl)-ethanol als Öl.

#### Charakteristische Daten von 2-(1-Naphthyl)-ethanol

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 7.93 (dd; 1H; H-4'); 7.74 (dd; 1H; H-2');  
7.62 (d; 1H; H-5'); 7.39 (m; 2H; H-6', H-7');  
7.28 (dd; 1H; H-3'); 7.22 (d; 1H; H-8'); 3.77 (t; 2H; H-1);  
3.17 (t; 2H; H-2); 2.70 (bs; 1H; -OH).

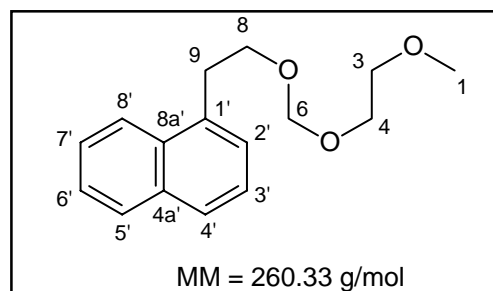
**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 7.12 Hz; <sup>3</sup>J<sub>2,3'</sub> = 7.12 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3,4'</sub> = 7.112 Hz;  
<sup>3</sup>J<sub>2',4'</sub> = 2.54 Hz; <sup>3</sup>J<sub>5',6'</sub> = 6.61 Hz; <sup>3</sup>J<sub>7,8'</sub> = 8.14 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 134.5 (quart.; C-1'); 133.8 (quart.; C-4a');  
132.0 (quart.; C-8a'); 128.7 (tert.; C-5');  
127.1 (tert.; C-4'); 126.9 (tert.; C-7');  
125.9 (tert.; C-6'); 125.5 (tert.; C-3');  
125.4 (tert.; C-2'); 123.6 (tert.; C-8');  
62.7 (sek.; C-1); 36.1 (sek.; C-2);

**GC-MS (70eV):**  $m/z$  (%) = 172 ( $M^+$ , 30); 141 (100); 128 (10); 115 (30).

#### 2.4.2 Synthese von 9-(1'-Naphthyl)-2,5,7-trioxanonan

Unter Stickstoffatmosphäre wurden zu einer Lösung von 8.55 g (50 mmol) 2-(1-Naphthyl)-ethanol in 100 ml abs. Dichlormethan 25.5 ml (19.3875 g; 150 mmol) N-Ethyl-diisopropylamin hinzugegeben. Zu dieser Mischung wurde über 30 Minuten eine Lösung von 8.6 ml (9.35 g; 75 mmol)



Methoxyethoxymethylchlorid in 25 ml abs. Dichlormethan hinzugegeben. Es wurde für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, danach mit 200 ml Wasser versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase noch einmal mit 200 ml Wasser, 200 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, 200 ml Wasser und 200 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 11.9245 g (45.8 mmol; 92.3 % d. Th.) des MEM-Ethers als gelbliches Öl.

#### Charakteristische Daten von 9-(1'-Naphthyl)-2,5,7-trioxanonan

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.04 (d; 1H; H-4'); 7.82 (d; 1H; H-2');  
 7.70 (d; 1H; H-5') 7.47 (m; 2H; H-6', H-7');  
 7.36 (m; 2H; H-3', H-8'); 4.70 (s; 2H; H-6);  
 3.91 (t; 2H; H-8); 3.57 (m; 2H; H-4); 3.40 (m; 2H; H-3);  
 3.35 (t; 2H; H-9); 3.30 (s; 3H; H-1).

**Kopplungen:**  $^3J_{1,2} = 7.12$  Hz;  $^3J_{2,3'} = 7.63$  Hz;  $^3J_{3',4'} = 8.13$  Hz;  
 $^3J_{5',6'} = 7.12$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 134.7 (quart.; C-1'); 133.8 (quart.; C-4a');  
 132.0 (quart.; C-8a'); 128.7 (tert.; C-5');

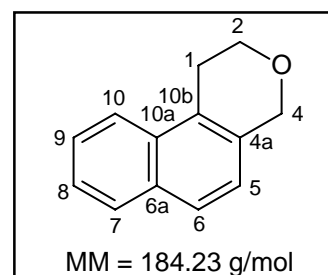
127.0 (tert.; C-4'); 126.8 (tert.; C-7'); 125.8 (tert.; C-6');  
 125.4 (tert.; C-3'); 125.2 (tert.; C-8'); 123.6 (tert.; C-2');  
 95.3 (sek.; C-6); 71.6 (sek.; C-3); 67.8 (sek.; C-8);  
 66.6 (sek.; C-4); 58.9 (prim.; C-1); 33.3 (sek.; C-9).

**GC-MS (70eV):**

m/z (%) = 260 (M<sup>+</sup>, 5); 155 (50); 154 (100);  
 141 (30); 128 (20).

**2.4.3 Synthese von 1,2-Dihydro-4H-naphtho[2,1-c]pyran**

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in 150 ml abs. Dichlormethan 11.6108 g (44.6 mmol) 9-(1-Naphthyl)-2,5,7-trioxanonan gelöst und auf -70°C abgekühlt. Über eine Stunde wurde zu dieser Lösung eine Lösung von 21.28 g (12.3 ml; 112 mmol; 2.5 eq.) Titan-tetrachlorid in 50 ml abs. Dichlormethan hinzugegeben. Es wurde für drei Stunden bei -70°C gerührt, dann



auf 0°C erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktion durch Zugabe von 250 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase noch zweimal mit je 250 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit 250 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingedunstet. Es verblieben 7.1559 g (38.8 mmol; 87.1% d. Th.) des Produktes als bräunlicher Feststoff.

**Charakteristische Daten von 1,2-Dihydro-4H-naphtho[2,1-c]pyran****Schmelzpunkt:**

72°C.

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

δ [ppm] = 7.88 (dd; 1H; H-10); 7.80 (dd; 1H; H-7);  
 7.65 (d; 1H; H-6); 7.52 (ddd; 1H; H-8);  
 7.45 (ddd; 1H; H-9); 7.07 (d; 1H; H-5);  
 4.88 (s; 2H; H-4); 4.11 (t; 2H; H-2);

3.14 (t; 2H; H-1);

**Kopplungen:**

$^3J_{1,2} = 5.60$  Hz;  $^3J_{5,6} = 8.64$  Hz;  $^3J_{7,8} = 7.63$  Hz;

$^3J_{8,9} = 7.12$  Hz;  $^3J_{9,10} = 8.64$  Hz;  $^4J_{7,9} = 1.02$  Hz;

$^4J_{8,10} = 1.52$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 132.3 (quart.; C-10b); 132.1 (quart.; C-6a);

132.0 (quart.; C-4a); 128.6 (tert.; C-7);

128.2 (quart.; C-10a); 126.3 (tert.; C-6);

126.2 (tert.; C-9); 125.3 (tert.; C-5);

122.9 (tert.; C-8); 122.5 (tert.; C-10);

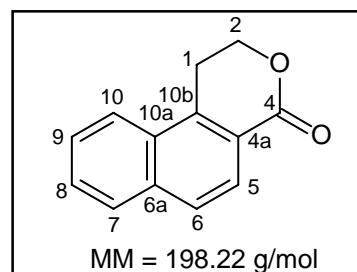
68.3 (sek.; C-4); 65.2 (sek.; C-2); 25.1 (sek.; C-1).

**GC-MS (70eV):**

m/z (%) = 184 ( $\text{M}^+$ , 100); 154 (95); 128 (30).

**2.4.4 Synthese von 1,2-Dihydro-4H-naphtho[2,1-c]pyran-4-on**

Zu einer Lösung von 6.9967 g (37.7 mmol) 1,2-Dihydro-4H-naphtho[2,1-c]pyran in 150 ml abs. Dichlormethan wurden unter Stickstoffatmosphäre 8.13 g (37.7 mmol) Pyridiniumchlorochromat (PCC) hinzugegeben und zum Sieden erwärmt. Nach vier, zweiundzwanzig und achtundzwanzig



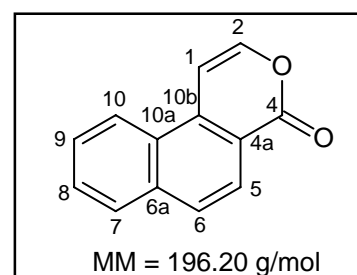
Stunden wurde jeweils auf Raumtemperatur abgekühlt und es wurden jedesmal 8.13 g (37.7 mmol) PCC hinzugegeben. Nach 48 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die schwarze Lösung über Kieselgel filtriert. Der Rückstand wurde mit 500 ml Dichlormethan gewaschen, das Filtrat wurde dreimal mit je 250 ml halbkonzentrierter Salzsäure gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 5.5698 g Rohprodukt, die an 400 g Kieselgel mit Dichlormethan als Eluens chromatographiert wurden. Danach verblieben 3.8892 g (19.6 mmol; 52% d. Th.) des Produktes als farbloser Feststoff.

**Charakteristische Daten von 1,2-Dihydro-4H-naphtho[2,1-c]pyran-4-on**

<b>Schmelzpunkt:</b>	102°C.
<b><sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):</b>	δ [ppm] = 8.11 (d; 1H; H-5); 8.02 (dd; 1H; H-7); 7.90 (dd; 1H; H-10); 7.83 (d; 1H; H-6); 7.63 (m; 2H; H-8, H-9); 4.66 (t; 2H; H-2); 3.43 (t; 2H; H-1).
<b>Kopplungen:</b>	<sup>3</sup> J <sub>9,10</sub> = 6.61 Hz; <sup>3</sup> J <sub>7,8</sub> = 7.13 Hz; <sup>3</sup> J <sub>5,6</sub> = 8.64 Hz; <sup>3</sup> J <sub>1,2</sub> = 6.11 Hz; <sup>4</sup> J <sub>8,10</sub> = 2.54 Hz; <sup>4</sup> J <sub>7,9</sub> = 2.54 Hz.
<b><sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):</b>	δ [ppm] = 165.5 (quart.; C-4); 138.5 (quart.; C-10b); 135.6 (quart.; C-6a); 129.8 (quart.; C-10a); 128.9 (tert.; C-8); 128.7 (tert.; C-7); 127.7 (tert.; C-6); 127.2 (tert.; C-9); 125.2 (tert.; C-5); 124.4 (tert.; C-10); 122.4 (quart.; C-4a); 66.7 (sek.; C-2); 24.2 (sek.; C-1).
<b>GC-MS (70eV):</b>	m/z (%) = 198 (M <sup>+</sup> , 90); 168 (60); 140 (100).
<b>UV-Vis (10<sup>-4</sup> mol / l, CH<sub>3</sub>CN):</b>	λ <sub>max</sub> [nm] (log ε) = 338 (3.36); 324 (3.27); 294 (3.84); 283 (3.99); 273 (3.92); 243 (4.57); 239 (4.58); 237 (4.58); 234 (4.58); 232 (4.57).

#### 2.4.5 Synthese von 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]pyran-4-on (Benzo[*f*]isocumarin)

Zu einer Lösung von 2.00 g (10 mmol) 1,2-Dihydro-4*H*-naphtho[2,1-*c*]pyran-4-on in 75 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff wurden 2.35 g (13.2 mmol) N-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Azobisisobutyronitril hinzugegeben. Die Emulsion wurde für zwei Stunden zum Sieden erwärmt, danach auf



Raumtemperatur abgekühlt und vom schwer löslichen Succinimid abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt. Es verblieben 2.72 g (9.82 mmol; 98% d. Th.) der bromierten Verbindung als bräunliches Öl, zu welcher 50 ml Triethylamin hinzugegeben wurden. Die Mischung wurde für zwei Stunden zum Sieden erwärmt. Danach wurde das überschüssige Triethylamin im Vakuum abdestilliert und der verbliebene Rückstand in 250 ml 2 N Salzsäure aufgenommen. Es wurde zweimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Es verblieben 1.83 g Rohprodukt, die an 150 g Kieselgel mit Dichlormethan als Eluens chromatographiert wurden. Es verblieben 1.5749 g (8.03 mmol; 82 % d. Th.) des Produktes als gelbliche Kristalle.

### Charakteristische Daten von 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]pyran-4-on

**Schmelzpunkt:** 112°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 8.29 (d; 1H; H-10); 8.22 (d; 1H; H-5);  
7.94 (d; 1H; H-7); 7.90 (d; 1H; H-6);  
7.70 (m; 2H; H-8, H-9); 7.52 (d; 1H; H-2);  
7.25 (d; 1H; H-1).

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 8.14 Hz; <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 8.14 Hz; <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.65 Hz;  
<sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 5.60 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 162.6 (quart.; C-4); 146.0 (tert.; C-2);  
135.9 (quart.; C-10b); 135.8 (quart.; C-6a);  
129.4 (tert.; C-8); 128.9 (tert.; C-7); 128.8 (tert.; C-6);  
127.6 (quart.; C10a); 127.4 (tert.; C-9);  
124.2 (tert.; C-5); 124.1 (tert.; C-10);  
119.1 (quart.; C-4a); 102.7 (tert.; C-1).

**GC-MS (70eV):** m/z (%) = 196 (M<sup>+</sup>, 95); 168 (95); 140 (80); 139 (100).

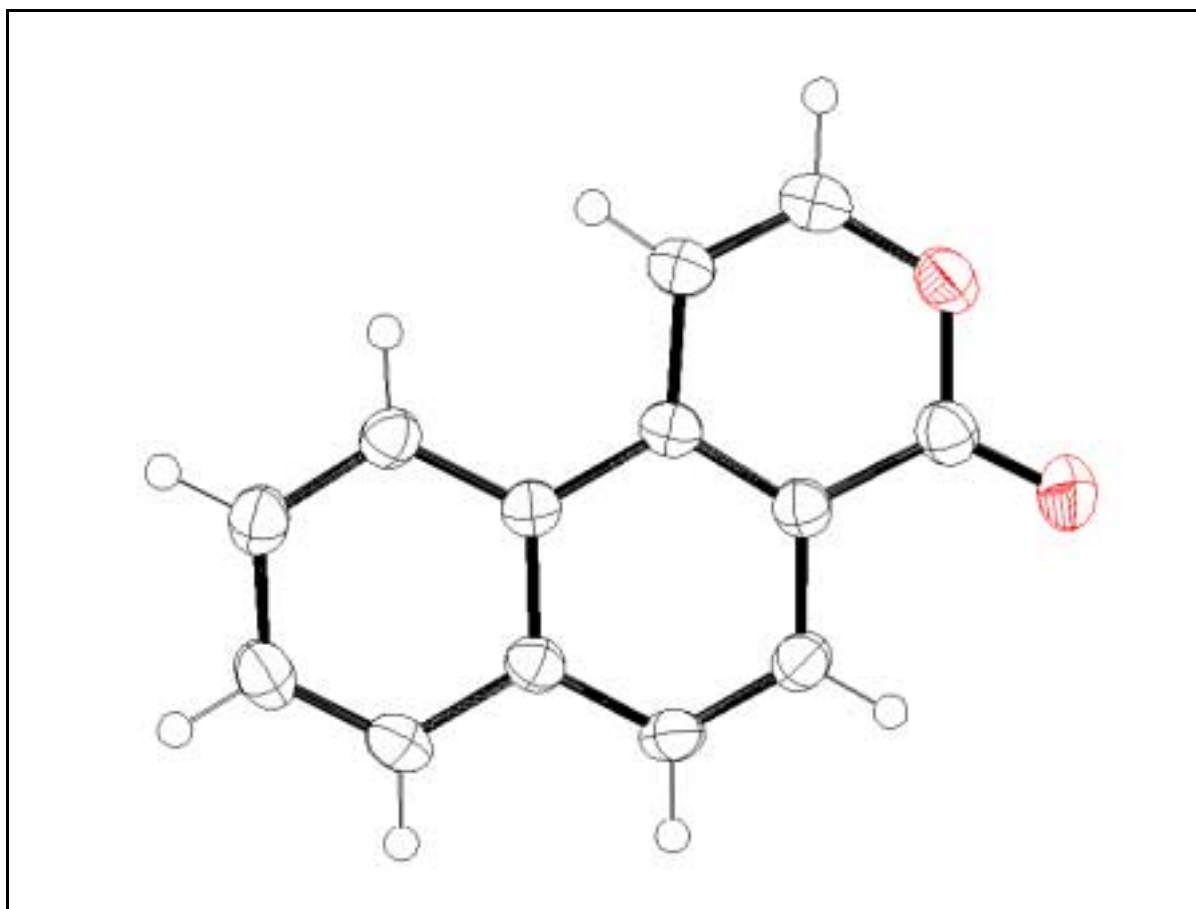
**UV-Vis ( $10^{-4}$  mol / l, CH<sub>3</sub>CN):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 360 (3.68); 344 (3.70); 313 (3.93);  
299 (3.87); 288 (3.69); 250 (4.65); 247 (4.68);  
244 (4.65); 242 (4.63); 239 (4.62); 203 (4.26).

**Röntgenstrukturanalyse:**

Summenformel:	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> .
Molekulargewicht:	196.19 g/mol.
Kristallgröße:	0.40 x 0.60 x 0.70 mm.
Raumgruppe:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> .
Kristallsystem:	monoklin.
Dichte:	$D_x = 1.441 \text{ g/cm}^3$ .

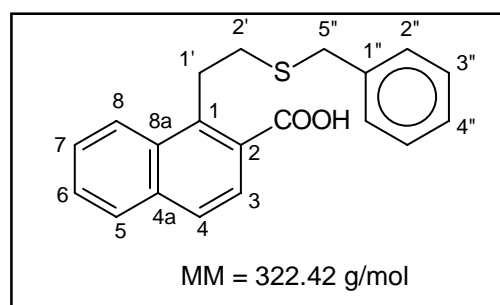
Parameter der Elementarzelle:

Zelllängen:	$a = 7.1881(17) \text{ \AA}$ ; $b = 7.8160(16) \text{ \AA}$ ; $c = 16.183(4) \text{ \AA}$ .
Zellwinkel:	$\alpha = 90.00^\circ$ ; $\beta = 95.87(2)^\circ$ ; $\gamma = 90.00^\circ$ .
Zellvolumen:	$V = 904.4(4) \text{ \AA}^3$ .
Moleküle / Elementarzelle:	$Z = 4$ .



#### 2.4.6 Synthese von 1-(2'-Benzylthioethyl)-naphthyl-2-carbonsäure

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Innenthermometer und Rückflusskühler wurden 1.0089 g einer 60 %igen Natriumhydrid-Dispersion (0.6054 g NaH; 25.2 mmol) durch Waschen mit abs. Hexan vom Mineralöl befreit und bei 0°C mit einer Lösung von 3.133 g (2.97 ml; 25 mmol)



Benzylmercaptan in 50 ml abs. N,N-Dimethylformamid versetzt. Nach Abklingen der Reaktion wurde eine Lösung von 1.72 g (8.7 mmol) 1,2-Dihydro-4*H*-naphtho[2,1-*c*]pyran-4-on in 50 ml abs. N,N-DMF hinzuge tropft und die Mischung für 24 Stunden zum Sieden erwärmt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Ansatz auf eine Mischung aus 200



g Eis und 200 ml 20 %ige Salzsäure gegossen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert und die vereinigten Ether-Phasen wurden fünfmal mit je 300 ml 10 %iger Kaliumcarbonat-Lösung extrahiert. Die vereinigten Kaliumcarbonat-Phasen wurden unter Eiskühlung mit 20 %iger Salzsäure angesäuert und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum verblieben 2.2674 g (7.03 mmol; 81 % d. Th.) der Säure als weißer Feststoff.

### Charakteristische Daten von 1-(2'-Benzylthioethyl)-naphthyl-2-carbonsäure

**Schmelzpunkt:** 148°C.

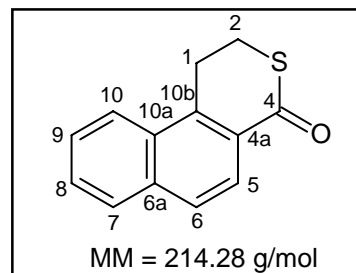
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 8.04 (d; 1H; H-8); 8.00 (d; 1H; H-3);  
7.87 (d; 1H; H-5); 7.78 (d; 1H; H-4);  
7.56 (m, 2H; H-6, H-7); 7.39 (d; 2H; H-2");  
7.32 (dd; 2H; H-3"); 7.24 (d; 1H; H-4');  
3.86 (s; 2H; H-5"); 3.78 (m; 2H; H-2');  
2.86 (m; 2H; H-1').

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 8.65 Hz; <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.13 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.64 Hz;  
<sup>3</sup>J<sub>2",3"</sub> = 7.12 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3",4"</sub> = 7.63 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 173.0 (quart.; -COOH);  
141.0 (quart.; C-1); 138.6 (quart.; C-1");  
135.6 (quart.; C-8a); 132.0 (quart.; C-2);  
128.9 (tert.; C-8); 128.8 (tert.; C-2"); 128.5 (tert.; C-3");  
127.9 (tert.; C-4); 127.2 (tert.; C-6); 127.0 (tert.; C-4");  
126.9 (tert.; C-7); 126.5 (tert.; C-5); 126.2 (quart.; C-4a);  
125.2 (tert.; C-3); 36.5 (sek.; C-5"); 32.1 (sek.; C-2');  
30.2 (sek.; C-1').

### 2.4.7 Synthese von 1,2-Dihydro-4*H*-naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on

Unter Stickstoffatmosphäre wurden bei Raumtemperatur 1.679 g (5.21 mmol) 1-(2'-Benzylthioethyl)-naphthyl-2-carbonsäure mit 12 ml Trifluoressigsäureanhydrid versetzt und 30 Minuten gerührt. Danach wurde für 30 Minuten zum Sieden. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde auf 200 g Eis gegossen und



zweimal mit je 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Ether-Phasen wurden zweimal mit je 200 ml Wasser, dreimal mit je 200 ml 5 %iger Kaliumcarbonat-Lösung und einmal mit 200 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 560 mg (2.61 mmol; 50 % d. Th.) des Produktes als Feststoff.

#### Charakteristische Daten von 1,2-Dihydro-4*H*-naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on

**Schmelzpunkt:** 142°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 8.16 (m; 1H; H-10); 8.06 (d; 1H; H-5);  
7.89 (m; 1H; H-7); 7.82 (d; 1H; H-6)  
7.62 (m; 2H; H-8, H-9);  
3.70 (m; 2H; H-2); 3.40 (m; 2H; H-1).

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.64 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 191.4 (quart.; C-4); 139.6 (quart.; C-10b);  
135.5 (quart.; C-6a); 130.8 (quart.; C-10a);  
129.8 (quart.; C-4a); 128.9 (tert.; C-10);  
128.4 (tert.; C-6); 127.5 (tert.; C-8); 127.1 (tert.; C-9);  
124.6 (tert.; C-7); 122.8 (tert.; C-5); 27.9 (sek.; C-1);  
25.1 (sek.; C-2).

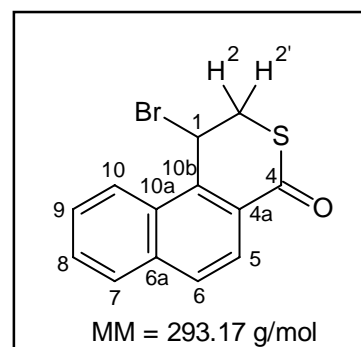
**GC-MS (70eV):** m/z (%) = 214 (M<sup>+</sup>, 95); 186 (100); 152 (40); 140 (60).

**UV-Vis (10<sup>-4</sup> mol / l, CH<sub>3</sub>CN):** λ<sub>max</sub> [nm] (log ε) = 349 (3.40); 336 (3.42); 302 (3.85);

290 (3.95); 254 (4.66); 250 (4.78); 247 (4.78);  
243 (4.64); 210 (4.40).

#### 2.4.8 Synthese von 1-Brom-1,2-dihydro-4*H*-naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on

Eine Lösung von 540.9 mg (2.52 mmol) 1,2-Dihydro-4*H*-naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on in 25 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 674 mg (3.79 mmol) *N*-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Azobisisobutyronitril versetzt und für 90 Minuten zum Sieden erwärmt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und vom unlöslichen Succinimid abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingengt. Es



verblieben 880 mg Rohprodukt, die an 75 g Kieselgel mit Dichlormethan als Eluens chromatographiert wurden. Es verblieben 241 mg (0.82 mmol; 33 % d. Th.) des bromierten Thiolactons als Feststoff.

#### Charakteristische Daten von 1-Brom-1,2-dihydro-4*H*-naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on

**Schmelzpunkt:** 104°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 8.25 (d; 1H; H-5); 8.09 (d; 1H; H-6);  
7.94 (m; 2H; H-7, H-10); 7.71 (m; 2H; H-8, H-9);  
6.36 (dd; 1H; H-1); 4.05 (dd; 1H; H-2);  
3.60 (dd; 1H; H-2').

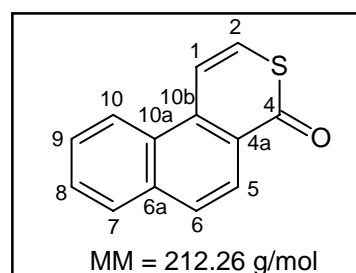
**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.64 Hz; <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 2.54 Hz; <sup>3</sup>J<sub>1,2'</sub> = 3.56 Hz;  
<sup>2</sup>J<sub>2,2'</sub> = 14.75 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 189.4 (quart.; C-4); 137.7 (quart.; C-10a);  
135.8 (quart.; C-6a); 130.2 (tert.; C-10);  
129.0 (tert.; C-6); 128.9 (tert.; C-8);

128.1 (quart.; C-10b); 128.0 (quart.; C-4a);  
 127.9 (tert.; C-9); 124.1 (tert.; C-7);  
 122.7 (tert.; C-5); 40.5 (prim.; C-1);  
 37.1 (sek.; C-2).

#### 2.4.9 Synthese von 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on (Benzo[*f*]isothiocumarin)

Zu 221 mg (0.75 mmol) 1-Brom-1,2-dihydro-4*H*-naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on wurden 7.5 ml Triethylamin gegeben und die Mischung eine Stunde unter Rückfluss erwärmt. Danach wurde das überschüssige Triethylamin abdestilliert, der Rückstand in 25 ml 2 N Salzsäure aufgenommen und dreimal mit je 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethan-



Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 147 mg (0.69 mmol; 92 % d. Th.) des Produktes als farbloser Feststoff.

#### Charakteristische Daten von 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on

**Schmelzpunkt:** 148°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 8.49 (m; 1H; H-7); 8.34 (d; 1H; H-5);  
 8.13 (d; 1H; H-1); 7.94 (m; 2H; H-6, H-10);  
 7.70 (m; 2H; H-8, H-9); 7.43 (d; 1H; H-2).

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 9.16 Hz; <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 10.17 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 186.2 (quart.; C-4); 136.0 (quart.; C-10b);  
 135.5 (quart.; C-6a); 130.0 (quart.; C-10a);  
 129.4 (tert.; C-10); 129.1 (tert.; C-6); 129.0 (tert.; C-8);

127.5 (tert.; C-2); 127.4 (tert.; C-9); 124.2 (tert.; C-7);  
123.0 (quart.; C-4a); 121.5 (tert.; C-5); 116.4 (tert.; C-1).

**GC-MS (70eV):** m/z (%) = 212 (M<sup>+</sup>; 85); 184 (100); 152 (30); 139 (45).

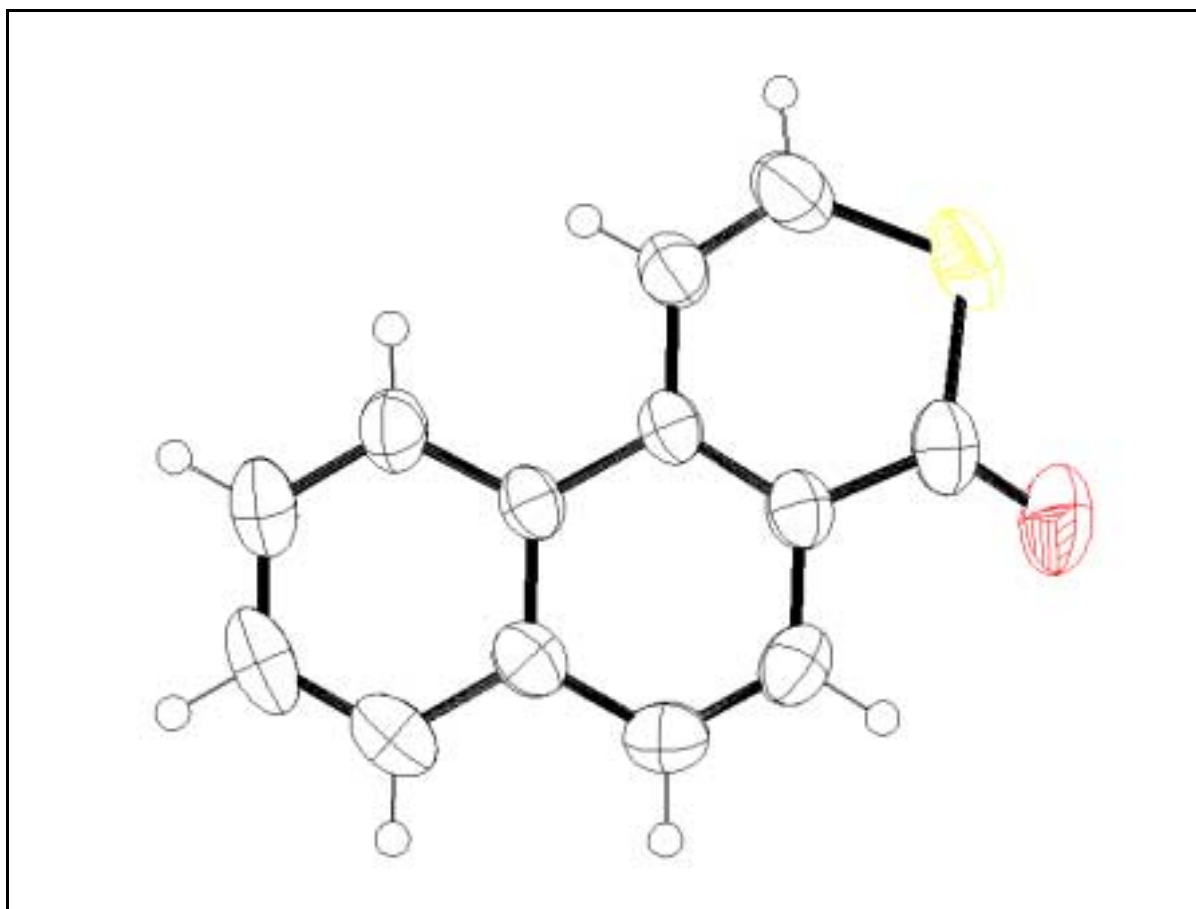
**UV-Vis (10<sup>-4</sup> mol / l, CH<sub>3</sub>CN):** λ<sub>max</sub> [nm] (log ε) = 385 (3.67); 367 (3.72); 325 (3.82);  
311 (3.80); 298 (3.73); 265 (4.78); 261 (4.64);  
257 (4.69); 254 (4.78); 222 (4.13); 213 (4.30);  
208 (4.30).

**Röntgenstrukturanalyse:**

Summenformel:	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> OS.
Molekulargewicht:	212.26 g/mol.
Kristallgröße:	0.35 x 0.70 x 0.80 mm.
Raumgruppe:	P2 <sub>1</sub> /c.
Kristallsystem:	monoklin.
Dichte:	D <sub>x</sub> = 1.429 g/cm <sup>3</sup> .

Parameter der Elementarzelle:

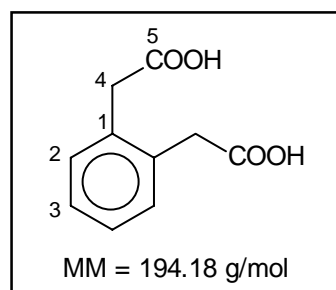
Zelllängen:	a = 10.3305(15) Å; b = 8.590(2) Å; c = 11.757(3) Å.
Zellwinkel:	α = 90.00°; β = 109.016(17)°; γ = 90.00°.
Zellvolumen:	V = 986.4(4) Å <sup>3</sup> .
Moleküle / Elementarzelle:	Z = 4.



## 2.5 Synthese von 4*H*, 7*H* – Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion (1f)

### 2.5.1 Synthese von 2-(2'-Carboxymethyl)-phenyllessigsäure

In einem 250 ml Rundkolben wurden zu 5.050 g (32 mmol) *o*-Xylylendicyanid 100 ml 6 N Salzsäure gegeben. Die Emulsion wurde 7 Stunden unter Rückfluss erwärmt, wobei aus der Emulsion eine klare Lösung wurde. Die Lösung wurde im Vakuum auf 1/3 ihres Volumens eingengt, die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Nach Trocknung über Phosphorpentoxid verblieben 5.6022 g (28.8 mmol; 89% d. Th.) des Produktes als farblose Kristalle.



**Charakteristische Daten von 2-(2'-Carboxymethyl)-phenylethansäure**

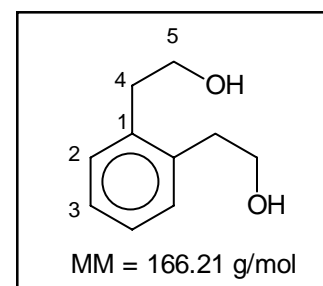
**Schmelzpunkt:** 152°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):** δ [ppm] = 7.30 (m; 2H; H-2) 7.23 (m; 2H; H-3);  
3.75 (s; 4H; H-4).

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):** δ [ppm] = 172.7 (quart.; C-5); 135.0 (quart.; C-1);  
131.6 (tert.; C-2); 128.0 (tert.; C-3);  
39.0 (sek.; C-4).

**2.5.2 Synthese von 2-(2'-(2''-Hydroxyethyl))-phenylethanol**

Zu einer Suspension von 2.43 g (64.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml abs. THF wurde bei 0°C unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 5.5177 g (28.4 mmol) 2-(2'-carboxymethyl)-phenylethansäure in 150 ml abs. THF langsam hinzugegeben. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 26 Stunden gerührt. Zum Quenchen wurde die Reaktionslösung



wieder auf 0°C abgekühlt und mit 200 ml Wasser versetzt. Die entstandene Lösung wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit je 100 ml THF extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 150 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedunstet. Es verblieben 3.8013 g (22.9 mmol; 80 % d. Th.) des Alkohols als gelbliches Öl.

**Charakteristische Daten von 2-(2'-(2''-Hydroxyethyl))-phenylethanol**

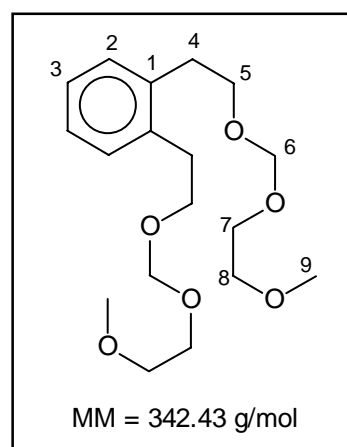
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 7.13 (m; 4H; H-2, H-3); 3.73 (t; 4H; H-5);  
3.63 (bs; 2H; -OH); 2.85 (t; 4H; H-4).

**Kopplungen:**  ${}^3J_{4,5} = 7.12 \text{ Hz}$

**${}^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 137.1 (quart.; C-1); 130.5 (tert.; C-3);  
126.6 (tert.; C-2); 63.3 (sek.; C-5); 35.6 (sek.; C-4).

### 2.5.3 Synthese von 1,2-Bis-(2,5,7-trioxanon-9-yl)-benzol

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.644 g (9.89 mmol) 2-(2'-(2"-Hydroxyethyl))-phenylethanol in 50 ml abs. Dichlormethan gelöst und mit 5.32 g (41.2 mmol; 7 ml) N-Ethyl-diisopropylamin versetzt. Zu dieser Mischung wurde über eine Stunde bei Raumtemperatur eine Lösung von 3.7371 g (30 mmol; 3.43 ml) Methoxyethoxymethylchlorid in 25 ml abs. Dichlormethan hinzugegeben. Es wurde für weitere 20 Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit zweimal je 100 ml Wasser, einmal mit 100 ml gesättigter Ammoniumchlorid-



Lösung, noch einmal mit 100 ml Wasser und einmal mit 100 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Es verblieben 3.2658 g (9.54 mmol; 96.4 % d. Th.) des MEM-Ethers als gelbliches Öl.

### Charakteristische Daten von 1,2-Bis-(2,5,7-trioxanon-9-yl)-benzol

**${}^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.16 (m; 4H; H-2, H-3); 4.70 (s; 4H; H-6);  
3.76 (t; 4H; H-5); 3.60 (m; 4H; H-7); 3.49 (m; 4H; H-8);  
3.36 (s; 6H; H-9); 2.95 (t; 4H; H-4).

**Kopplungen:**  ${}^3J_{4,5} = 7.12 \text{ Hz}$ .

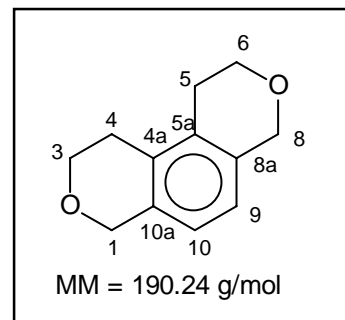
**${}^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 137.0 (quart.; C-1); 129.6 (tert.; C-3);  
126.4 (tert.; C-2); 95.4 (sek.; C-6); 71.8 (sek.; C-5);



68.2 (sek.; C-7); 66.7 (sek.; C-8); 58.9 (prim.; C-9);  
32.9 (sek.; C-4).

#### 2.5.4 Synthese von 1*H*,2*H*,4*H*,7*H*,9*H*,10*H*-Benzo[1,2*c*:4,3*c'*]dipyran

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Innenthermometer und Kühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 3.1091 g (9.08 mmol) 1,2-Bis-(3,5,8-trioxanonyl)-benzol in 150 ml abs. Dichlormethan gelöst und auf -50 °C abgekühlt. Es wurde langsam eine Lösung von 5.167 g (27.3 mmol; 3 ml; 1.5 eq.) Titan-tetrachlorid in 30 ml abs. Dichlormethan hinzugegeben. Die Mischung wurde für 4 Stunden bei -50 °C gerührt, danach auf



Raumtemperatur erwärmt und mit 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase mit 200 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedunstet. Es verblieben 1.7154 g (9.02 mmol; 99 % d. Th.) des Produktes als gelblicher Feststoff.

#### Charakteristische Daten von 1*H*,2*H*,4*H*,7*H*,9*H*,10*H*-Benzo[1,2*c*:4,3*c'*]dipyran

**Schmelzpunkt** 108°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 6.81 (s; 2H; H-9, H-10);  
4.74 (s; 4H; H-1, H-8); 4.00 (t; 4H; H-3, H-6);  
2.65 (t; 4H; H-4, H-5).

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 5.6 Hz.

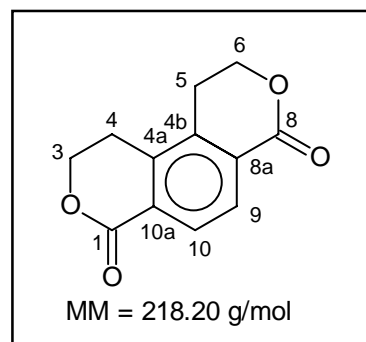
**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 133.1 (quart.; C-8a, C-10a);  
131.5 (quart.; C-4a, C-5a); 122.1 (tert.; C-9, C-10);  
68.2 (sek.; C-1, C-8); 65.3 (sek.; C-3, C-6);

25.3 (sek.; C-4, C-5).

**GC-MS (70eV):** m/z (%) = 190 (100); 160 (60); 145 (20); 132 (28);  
131 (30); 130 (27); 117 (35); 115 (28).

### 2.5.5 Synthese von 1*H*,2*H*,4*H*,7*H*,9*H*,10*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion

In 250 ml abs. Dichlormethan wurden 2.5707 g (13.5 mmol) Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran gelöst und mit 5.83 g (27.1 mmol) Pyridiniumchlorochromat versetzt. Es wurde für 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Weitere 5.83 g (27.1 mmol) Pyridiniumchlorochromat wurden hinzugegeben und weitere 4 Stunden zum Sieden erwärmt. Es wurden nochmals 5.83 g



für 17 Stunden zum Sieden erwärmt. Es wurde zum vierten mal 5.83 g (27.1 mmol) Pyridiniumchlorochromat hinzugegeben und für 24 Stunden zum Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 200 ml Ether hinzugegeben und vom schwarzen Rückstand abdekantiert. Der Rückstand wurde noch dreimal mit je 200 ml Ether gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurde über 30 g Kieselgel filtriert. Es wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Ether als Eluens chromatographiert. Es verblieben 1.4081 g (6.45 mmol; 48 % d. Th.) des Produktes als farbloser Feststoff.

### Charakteristische Daten von 1*H*,2*H*,4*H*,7*H*,9*H*,10*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion

**Schmelzpunkt:** 263°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 8.16 (s; 2H; H-9, H-10);  
4.59 (t; 4H; H-3, H-6); 3.04 (t; 4H; H-4, H-5).

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 6.1 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 164.0 (quart.; C-1, C-8);

136.8 (quart.; C-8a, C-10a); 129.4 (quart.; C-4a, C-4b);  
129.3 (tert.; C-9, C-10); 66.6 (sek.; C-3, C-6);  
24.5 (sek.; C-4, C-5).

**UV-Vis ( $10^{-4}$  mol / l,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 301 (3.39); 248 (4.21); 203 (4.57).

**IR (KBr-Preßling):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1720 (C=O).

**MS (EI, Direkteinlass):**  $m/z$  (%) = 218 ( $\text{M}^+$ ; 70); 188 (100); 160 (20); 130 (40);  
102 (25); 77 (10).

**Röntgenstrukturanalyse:**

Summenformel:	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$ .
Molekulargewicht:	218.20 g/mol.
Kristallgröße:	0.80 x 0.70 x 0.60 mm.
Raumgruppe:	$P2_1/c$ .
Kristallsystem:	monoklin.
Dichte:	$D_x = 1.509 \text{ g/cm}^3$ .

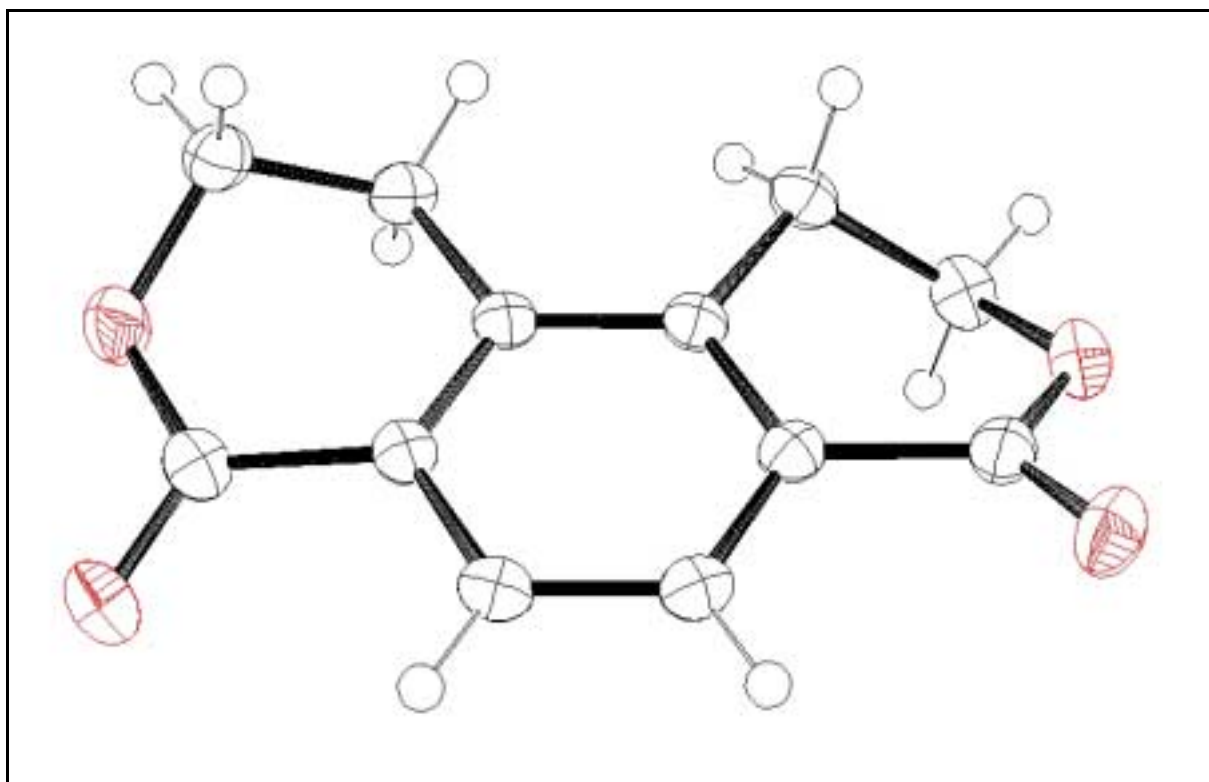
Parameter der Elementarzelle:

Zelllängen:  $a = 8.309(3) \text{ \AA}$ ;  
 $b = 9.6950(12) \text{ \AA}$ ;  
 $c = 11.9260(18) \text{ \AA}$ .

Zellwinkel:  $\alpha = 90.00^\circ$ ;  
 $\beta = 90.30(2)^\circ$ ;  
 $\gamma = 90.00^\circ$ .

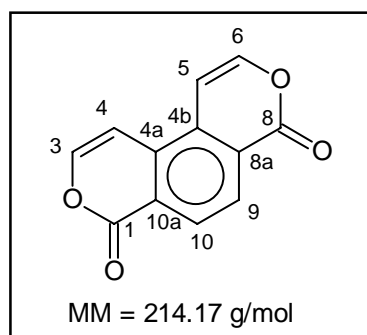
Zellvolumen:  $V = 960.7(4) \text{ \AA}^3$ .

Moleküle / Elementarzelle:  $Z = 4$ .



### 2.5.6 Synthese von 4*H*, 7*H* – Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion

Zu einer Lösung von 759.4 mg (3.48 mmol) 1*H*,2*H*,4*H*,7*H*,9*H*,10*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion in 40 ml abs. Chloroform (da unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff) wurden 1.86 g (10.45 mmol) NBS und eine Spatelspitze Azobisisobutyronitril gegeben. Der Ansatz wurde für drei Stunden zum Sieden erhitzt, dann wurde das Chloroform abdestilliert. Zum trockenen Rückstand wurden 40 ml



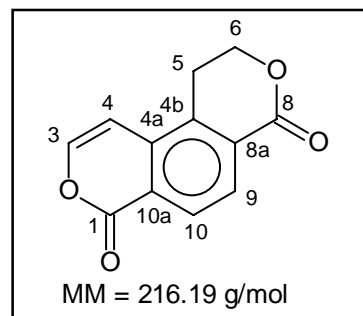
Triethylamin hinzugegeben und die Mischung wurde für zwei Stunden zum Sieden erwärmt. Das Triethylamin wurde abdestilliert und der trockene Rückstand wurde in 150 ml 2 N Salzsäure aufgenommen. Es wurde dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Es verblieben 835.4 mg Rohprodukt, die an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluens chromatographiert wurden. Es verblieben 366.2 mg (10 mmol; 28% d. Th.) der doppelt ungesättigten Verbindung.

**Charakteristische Daten von 4H, 7H – Benzo[1,2-c:4,3-c']dipyran-4,7-dion**

<b>Schmelzpunkt:</b>	297°C.
<b><sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>):</b>	δ [ppm] = 8.26 (s; 2H; H-9, H-10); 7.81 (d; 2H; H-3, H-6); 7.39 (d; 2H; H-4, H-5).
<b>Kopplungen:</b>	<sup>3</sup> J <sub>3,4</sub> = <sup>3</sup> J <sub>5,6</sub> = 5.90 Hz.
<b><sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>):</b>	δ [ppm] = 160.7 (quart.; C-1, C-8); 147.2 (tert.; C-3, C-6); 132.7 (quart.; C-8a, C-10a); 127.7 (tert.; C-9, C-10); 124.9 (quart.; C-4a, C-4b); 102.5 (tert.; C-4, C-5).
<b>MS (EI, Direkteinlass):</b>	m/z (%) = 214 (M <sup>+</sup> ; 100); 186 (M <sup>+</sup> - CO; 60); 158 (70); 130 (30); 102 (40).
<b>IR (KBr-Preßling):</b>	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 1714 (C=O).
<b>UV-Vis (10<sup>-4</sup> mol / l, CH<sub>3</sub>CN):</b>	$\lambda_{\max}$ [nm] (log ε) = 392 (3.68); 373 (3.80); 357 (3.66); 339 (3.36); 298 (4.13); 282 (4.33); 270 (4.40); 262 (4.30); 228 (4.30); 223 (4.35); 203 (4.50).
<b>Fluoreszenzspektrum(10<sup>-5</sup> mol / l, CH<sub>3</sub>CN, λ<sub>Anregung</sub> = 350 nm):</b>	λ [nm] = 403; 424; 446; 470.

### 2.5.7 Synthese von 1*H*,2*H*,4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion (1g)

Zu einer Lösung von 88.3 mg (0.405 mmol) 1*H*,2*H*,4*H*,7*H*,9*H*,10*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion in 25 ml abs. Chloroform (!) wurden 89 mg (0.5 mmol) N-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Azobisisobutyronitril hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden zum Sieden erwärmt. Danach wurde das Chloroform im



Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 20 ml Triethylamin versetzt. Es wurde für eine Stunde zum Sieden erwärmt, danach wurde das Triethylamin abdestilliert. Der verbliebene Rückstand wurde mit 50 ml 2 N Salzsäure versetzt und dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 91.4 mg Rohprodukt, welche an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluens chromatographiert wurden. Dabei konnten 8.7 mg (0.004 mmol) des Nebenproduktes der Reaktion, 4*H*, 7*H* – Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion, abgetrennt werden. Das Edukt und das gewünschte Produkt wurden durch Waschen der Säule mit Aceton erhalten. Versuche zur Trennung dieses 1 : 1 - Gemisches durch zwei präparative Dunnschichtchromatographien (Eluens Dichlormethan / Aceton 1 : 1 bzw. Chloroform) waren nicht erfolgreich. Es verblieben 52.4 mg der 1 : 1 - Mischung aus dem Edukt und dem gewünschten Produkt.

#### Charakteristische Daten von 1*H*,2*H*,4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 8.34 (d; 1H; H-10); 8.23 (d; 1H; H-9);  
7.42 (d; 1H; H-3); 6.62 (d; 1H; H-4);  
4.64 (t; 2H; H-6); 3.21 (t; 2H; H-5).

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 8.65 Hz; <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 6.11 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.10 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 164.0 (quart.; C-8); 163.5 (quart.; C-1);  
146.0 (tert.; C-3); 135.6 (quart.; C-4a);  
134.9 (quart.; C-4b); 130.3 (quart.; C-10a);  
129.4 (quart.; C-8a); 128.8 (tert.; C-10);

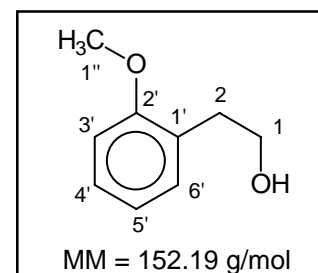
129.9 (tert.; C-9); 102.5 (tert.; C-4);  
66.6 (sek.; C-6); 24.1 (sek.; C-5).

**UV-Vis ( $10^{-4}$  mol / l,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 345 (3.39); 313 (3.39); 303 (3.34);  
249 (4.42); 240 (4.46).

## 2.6 Synthese von 5-Methoxyisocumarin (1h)

### 2.6.1 Synthese von 2-(2'-Methoxyphenyl)-ethanol

Zu einer Emulsion von 1.25 g (33 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml abs. THF wurde langsam unter Stickstoffatmosphäre bei 0°C eine Lösung von 5.00 g (30 mmol) 2-Methoxyphenylessigsäure in 150 ml abs. THF getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 12



Stunden gerührt. Anschließend wurde die Suspension wieder auf 0°C abgekühlt und es wurden langsam 100 ml Wasser hinzugegeben. Es wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt, filtriert und die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit je 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit 100 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 4.3768 g (28.8 mmol; 95.6 % d. Th.) des Alkohols als farbloses Öl.

### Charakteristische Daten von 2-(2'-Methoxyphenyl)-ethanol

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.19 (ddd; 1H; H-4'); 7.14 (dd; 1H; H-6');  
6.88 (ddd; 1H; H-5'); 6.83 (d; 1H; H-3');  
3.78 (s; 3H; H-1''); 3.77 (t; 2H; H-1); 2.87 (t; 2H; H-2);  
2.27 (bs; 1H; -OH).

**Kopplungen:**  $^3J_{5',6'} = 7.63$  Hz;  $^3J_{4',5'} = 7.63$  Hz;  $^3J_{3',4'} = 7.63$  Hz;

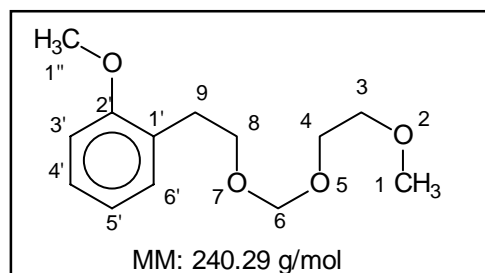
$${}^4J_{4,6'} = 1.52 \text{ Hz}; {}^4J_{3',5'} = 1.02 \text{ Hz}; {}^3J_{1,2} = 6.62 \text{ Hz}.$$

**${}^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 158.1 (quart.; C-2'); 131.7 (tert.; C-6'); 128.2 (tert.; C-5'); 127.5 (quart.; C-1'); 121.1 (tert.; C-4'); 110.9 (tert.; C-3'); 63.1 (sek.; C-1); 55.7 (prim.; C-1''); 34.5 (sek.; C-2).

**GC-MS (70eV):**  $m/z$  (%) = 152 ( $\text{M}^+$ ; 50); 121 (100); 91 (95).

### 2.6.2 Synthese von 9-(2'-Methoxyphenyl)-2,5,7-trioxanonan

Zu einer Lösung von 4.5g (29.6mmol) 2-(2'-Methoxyphenyl)-ethanol in 50ml abs. Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre 5.5 g (7.2 ml; 42.3 mmol; 1.5 eq.) N-Ethyl-diisopropylamin gegeben. Zu dieser



Lösung wurde langsam eine Lösung von 5.455 g (5.0 ml; 43.8mmol; 1.5eq.) Methoxyethoxymethylchlorid hinzugeetropt. Es wurde für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit 100 ml Wasser versetzt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit je 100 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, zweimal mit je 100 ml Wasser und einmal mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 6.676 g (27.8 mmol; 94 % d. Th.) des MEM-Ethers als farbloses Öl.

### Charakteristische Daten 9-(2'-Methoxyphenyl)-2,5,7-trioxanonan

**${}^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.19 (ddd; 1H; H-4'); 7.16 (dd; 1H; H-6'); 6.87 (ddd; 1H; H-5'); 6.83 (dd; 1H; H-3'); 4.70 (s; 2H; H-6); 3.80 (s; 3H; H-1''); 3.76 (t; 2H; H-8); 3.61 (m; 2H; H-4); 3.49 (m; 2H; H-3); 3.36 (s; 3H; H-1); 2.92 (t; 2H; H-9).



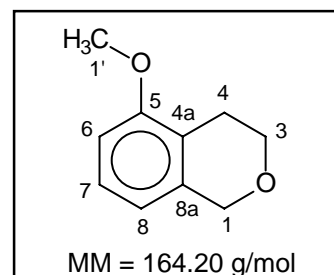
**Kopplungen:**  $^3J_{5',6'} = 7.62 \text{ Hz}$ ;  $^3J_{4',5'} = 7.62 \text{ Hz}$ ;  $^3J_{3',4'} = 7.62 \text{ Hz}$ ;  
 $^4J_{4',6'} = 1.02 \text{ Hz}$ ;  $^4J_{3',5'} = 1.02 \text{ Hz}$ ;  $^3J_{8,9} = 7.12 \text{ Hz}$ .

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 158.0 (quart.; C2'); 131.2 (tert.; C-6');  
 128.2 (tert.; C-5'); 127.9 (quart.; C-1'); 120.8 (tert.; C-4');  
 110.7 (tert.; C-3'); 95.7 (sek.; C-6); 72.2 (sek.; C-8);  
 67.8 (sek.; C-4); 67.0 (sek.; C-3); 59.3 (prim.; C-1'');  
 55.6 (prim.; C-1); 31.2 (sek.; C-9).

**GC-MS (70eV):**  $m/z$  (%) = 240 ( $\text{M}^+$ ; 5); 165 (10); 135 (60); 134 (100).

### 2.6.3 Synthese von 5-Methoxyisochroman

Zu einer Lösung von 2.4032 g (10 mmol) 2-(2'-Methoxyphenyl)-ethyl-(methoxy-ethoxy-methyl)-ether in 150 ml abs. Dichlormethan wurde unter Stickstoffatmosphäre bei  $-50^\circ\text{C}$  eine Lösung von 2.85 g (1.65 ml; 15 mmol) in 15 ml abs. Dichlormethan hinzuge tropft. Es wurde 5 Stunden bei  $-50^\circ\text{C}$  gerührt und dann auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Reaktion wurde durch



Zugabe von 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase einmal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit 100 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 1.4782 g Rohprodukt, welche an Kieselgel mit dem Laufmittel Petrolether/ Ether 1:1 chromatographiert wurden. Danach verblieben 270 mg (1.64 mmol; 16 % d. Th.) des Isochromans als farbloses Öl.

### Charakteristische Daten von 5-Methoxyisochroman

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.13 (dd; 1H; H-7); 6.70 (d; 1H; H-8);

6.60 (d; 1H; H-6); 4.74 (s; 2H; H-1); 3.96 (t; 2H; H-3);  
3.81 (s; 3H; H-1'); 2.72 (t; 2H; H-4).

**Kopplungen:**

$^3J_{7,8} = 8.14 \text{ Hz}$ ;  $^3J_{6,7} = 8.14 \text{ Hz}$ ;  $^3J_{3,4} = 6.10 \text{ Hz}$ .

 **$^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

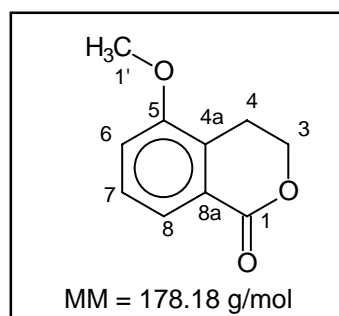
$\delta$  [ppm] = 157.1 (quart.; C-5); 136.1 (quart.; C-4a);  
127.5 (quart.; C-8a); 126.5 (tert.; C-8);  
116.5 (tert.; C-5); 107.6 (tert.; C-7); 67.8 (sek.; C-1);  
65.3 (sek.; C-3); 55.2 (prim.; C-1'); 22.9 (sek.; C-4).

**GC-MS (70eV):**

$m/z$  (%) = 164 ( $\text{M}^+$ , 100); 134 (90); 104 (80); 91 (50).

**2.6.4 Synthese von 5-Methoxyisochroman-1-on**

Zu einer Lösung von 180 mg (1.1 mmol) 5-Methoxyisochroman in 50 ml abs. Dichlormethan wurden unter Stickstoffatmosphäre 240 mg (1.1 mmol) Pyridiniumchlorochromat hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zum Sieden erwärmt. Nach acht, 24 und 38 Stunden wurde jeweils auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut mit jeweils 240 mg (1.1 mmol) Pyridiniumchlorochromat versetzt. Die Reaktion wurde nach 48



Stunden beendet. Die Reaktionsmischung wurde dazu über Kieselgel filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wurde mit Petrolether/ Ether 1 : 1 als Eluens an Kieselgel chromatographiert. Neben 56 mg (0.34 mmol) Edukt verblieben 98 mg (0.55 mmol; 50 % d. Th.) des Produktes als farbloser Feststoff.

**Charakteristische Daten von 5-Methoxyisochroman-1-on****Schmelzpunkt:**

84°C.

 **$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm] = 7.72 (d; 1H; H-8); 7.34 (dd; 1H; H-7);

7.07 (d; 1H; H-6); 4.51 (t; 2H; H-4); 3.88 (s; 3H; H-1');  
3.02 (t; 2H; H-4).

**Kopplungen:**

$^3J_{7,8} = 8.14 \text{ Hz}$ ;  $^3J_{6,7} = 8.14 \text{ Hz}$ ;  $^3J_{3,4} = 6.10 \text{ Hz}$ .

 **$^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

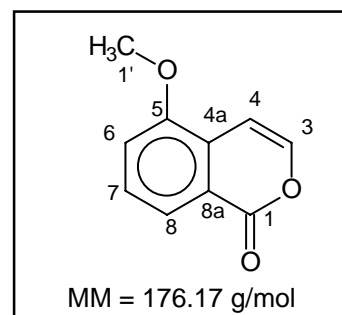
$\delta$  [ppm] = 165.1 (quart.; C-1); 155.5 (quart.; C-5);  
128.7 (quart.; C-8a); 127.9 (tert.; C-7);  
126.3 (quart.; C-4a); 122.0 (tert.; C-8);  
114.7 (tert.; C-6); 67.1 (sek.; C-3); 55.8 (prim.; C-1');  
21.7 (sek.; C-4).

**GC-MS (70eV):**

$m/z$  (%) = 178 ( $\text{M}^+$ , 100); 148 (80); 120 (80); 105 (30);  
90 (80); 77 (50).

**2.6.5 Synthese von 5-Methoxyisocumarin**

Unter Stickstoffatmosphäre wurden zu einer Lösung von 73.9 mg (0.42 mmol) Methoxyisochroman-1-on in 15 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff 81.0 mg (0.455 mmol) N-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Azobisisobutyronitril hinzugegeben. Die Mischung wurde für zwei Stunden zum Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde vom unlöslichen



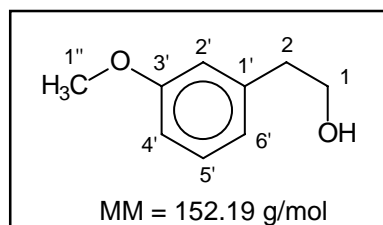
Succinimid abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde mit 10 ml Triethylamin versetzt und für zwei Stunden zum Sieden erwärmt. Danach wurde das überschüssige Triethylamin abdestilliert und der trockene Rückstand wurde in 25 ml 2 N Salzsäure aufgenommen und zweimal mit je 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Ether / Petrolether 1:1 als Eluens chromatographiert. Es verblieben 19.1 mg (0.11 mmol; 26 % d. Th.) des Produktes als farbloser Feststoff.

**Charakteristische Daten von 5-Methoxyisocumarin**

<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>):</b>	$\delta$ [ppm] = 7.87 (d; 1H; H-6); 7.45 (dd; 1H; H-7); 7.25 (d; 1H; H-3); 7.16 (d; 1H; H-8); 6.86 (d; 1H; H-4); 3.94 (s; 3H; H-1').
<b>Kopplungen:</b>	$^3J_{7,8} = 8.14$ Hz; $^3J_{6,7} = 7.63$ Hz; $^3J_{3,4} = 5.59$ Hz.
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math> (100,62 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>):</b>	$\delta$ [ppm] = 162.1 (quart.; C-1); 154.0 (quart.; C-5); 143.9 (tert.; C-3); 128.9 (tert.; C-8); 127.0 (quart.; C-8a); 122.7 (quart.; C-4a); 120.9 (tert.; C-6); 114.5 (tert.; C-7); 101.5 (tert.; C-4); 55.9 (prim.; C-1').
<b>GC-MS (70eV):</b>	m/z (%) = 176 ( $\text{M}^+$ ; 20); 148 (100); 120 (40); 105 (50).
<b>UV-Vis (<math>10^{-4}</math> mol / l, <math>\text{CH}_3\text{CN}</math>):</b>	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 344 (3.63); 331 (3.76); 273 (3.98); 261 (4.18); 255 (4.21); 234 (4.42); 227 (4.33); 209 (4.01).

**2.7 Synthese von 6-Methoxyisocumarin (1h)****2.7.1 Synthese von 2-(3'-Methoxyphenyl)-ethanol**

Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von 98 g (0.590 mol) 3-Methoxyphenylessigsäure in 350 ml abs. Ether bei 0°C zu einer Emulsion von 28 g (0.738 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 350 ml abs. Ether hinzuge tropft. Die Kühlung wurde entfernt und es wurde für 24 Stunden bei



Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 500 ml Wasser beendet. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und

im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 73.56 g (0.483 mol; 82 % d. Th.) des Alkohols als farbloses Öl.

### Charakteristische Daten von 2-(3'-Methoxyphenyl)-ethanol

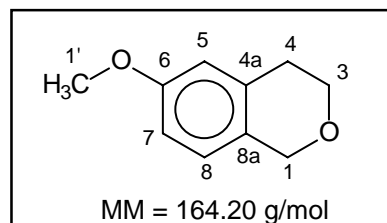
**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.18 (dd; 1H; H-5'); 6.78 (d; 1H; H-6');  
6.75 (s; 1H; H-2'); 6.73 (d; 1H; H-4'); 3.78 (t; 2H; H-1);  
3.75 (s; 3H; H-1''); 2.78 (t; 2H; H-2); 2.42 (bs; 1H; -OH).

**Kopplungen:**  $^3J_{5',6'} = 7.63$  Hz;  $^3J_{4',5'} = 8.65$  Hz;  $^3J_{1,2} = 6.61$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 159.7 (quart.; C-3'); 140.3 (quart.; C-1');  
129.5 (tert.; C-5'); 121.4 (tert.; C-6'); 114.8 (tert.; C-2');  
111.7 (tert.; C-4'); 63.4 (sek.; C-1); 55.1 (prim.; C-1'');  
39.2 (sek.; C-2).

### 2.7.2 Synthese von 6-Methoxyisochroman

In eine Mischung aus 15.5 g (102 mmol) 2-(3'-Methoxyphenyl)-ethanol und 3.06 g (1002 mmol) Paraformaldehyd wurde bis zur Klärung (etwa 90 min) der Reaktionsmischung bei  $-8$  bis  $-12^\circ\text{C}$  trockenes HCl-Gas eingeleitet. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionsmischung auf 400 ml 2



N Natronlauge gegossen und der Kolben mit einer Mischung aus 200 ml 2 N Natronlauge und 200 ml Aceton nachgespült. Die vereinigten Lösungen wurden für eine Stunde zum Sieden erwärmt, auf Raumtemperatur abgekühlt und dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Ether-Phasen wurden einmal mit 200 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Der verbliebene Rückstand wurde bei 1 Torr destilliert. Es verblieben 3.7413 g (22.8 mmol; 22 % d. Th.) des 6-Methoxyisochromans als farbloses Öl.

**Charakteristische Daten von 6-Methoxyisochroman**

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 6.86 (d; 1H; H-8); 6.71 (dd; 1H; H-7);  
6.63 (d; 1H; H-5); 4.69 (s; 2H; H-1); 3.92 (t; 2H; H-3);  
3.74 (s; 3H; H-1'); 2.80 (t; 2H; H-4).

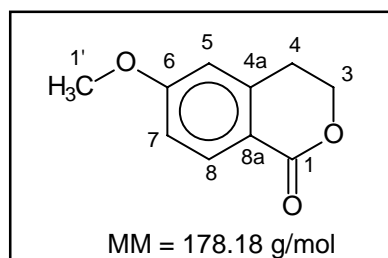
**Kopplungen:**  $^3J_{7,8} = 8.65$  Hz;  $^4J_{5,7} = 2.54$  Hz;  $^3J_{3,4} = 5.60$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 158.1 (quart.; C-6); 134.4 (quart.; C-4a);  
127.0 (quart.; C-8a); 125.4 (tert.; C-8); 113.5 (tert.; C-5);  
112.3 (tert.; C-7); 67.6 (sek.; C-1); 65.2 (sek.; C-3);  
55.1 (prim.; C-1'); 28.6 (sek.; C-4).

**GC-MS (70eV):** m/z (%) = 164 ( $\text{M}^+$ , 70); 163 (100); 134 (30).

**2.7.3 Synthese von 6-Methoxyisochroman-1-on**

Zu einer Lösung von 4.751 g (28.9 mmol) 6-Methoxyisochroman in 150 ml abs. Dichlormethan wurden unter Stickstoffatmosphäre 6.24 g (28.9 mmol) Pyridiniumchlorochromat hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zum Sieden erwärmt und nach



vier, zwölf und achtundzwanzig Stunden jeweils auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurden dabei jeweils weitere 6.24 g (28.9 mmol) Pyridiniumchlorochromat dem Reaktionsansatz zugefügt. Nach 48 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über Kieselgel filtriert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Ether als Eluens chromatographiert. Es verblieben 3.442 g (119.3 mmol; 66.7 % d. Th.) des Produktes als farbloser Feststoff.

**Charakteristische Daten von 6-Methoxyisochroman-1-on**

**Schmelzpunkt:** 68°C.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.02 (d; 1H; H-8); 6.89 (dd; 1H; H-7);  
6.72 (d; 1H; H-5); 4.50 (t; 2H; H-3); 3.86 (s; 3H; H-1');  
3.02 (t; 2H; H-4).

**Kopplungen:**  $^3J_{7,8} = 8.65$  Hz;  $^4J_{5,7} = 2.54$  Hz;  $^3J_{3,4} = 6.10$  Hz.

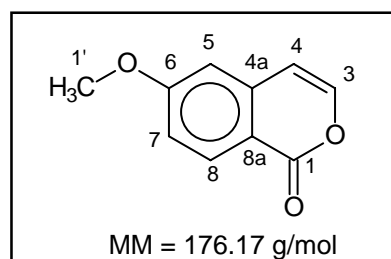
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 165.1 (quart.; C-1); 163.7 (quart.; C-6);  
141.9 (quart.; C-4a); 132.7 (tert.; C-8); 117.8 (quart.; 8a);  
113.7 (tert.; C-7); 111.9 (tert.; C-5); 67.1 (sek.; C-3);  
55.6 (prim.; C-1'); 28.2 (sek.; C-4).

**GC-MS (70eV):**  $m/z$  (%) = 178 ( $\text{M}^+$ , 70); 148 (100); 120 (40).

**UV-Vis ( $10^{-4}$  mol / l,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 286 (3.44); 259 (4.18); 214 (4.17);  
200 (4.43).

#### 2.7.4 Synthese von 6-Methoxyisocumarin

Unter Stickstoffatmosphäre wurden zu einer Lösung von 1.464 g (8.2 mmol) 6-Methoxyisochroman in 25 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff 1.75 g (9.8 mmol) N-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Azobisisobutyronitril hinzugegeben. Die Mischung wurde für zwei Stunden zum Sieden erwärmt.



Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde vom unlöslichen Succinimid abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde mit 25 ml Triethylamin versetzt und für eine Stunde zum Sieden erwärmt. Danach wurde das überschüssige Triethylamin abdestilliert und der trockene Rückstand wurde in 50 ml 2 N Salzsäure aufgenommen und zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Das

Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Ether / Petrolether 1:1 als Eluens chromatographiert. Es verblieben 823.5 mg (3.20mmol; 40 % d. Th.) des Produktes als farbloser Feststoff.

### Charakteristische Daten von 6-Methoxyisocumarin

**Schmelzpunkt:** 89°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 8.22 (d; 1H; H-8); 7.25 (d; 1H; H-3);  
7.06 (dd; 1H; H7); 6.81 (d; 1H; H-5); 6.43 (d; 1H; H-4);  
3.92 (s; 3H; H-1').

**Kopplungen:** <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 8.65 Hz; <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = 2.54 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 5.60 Hz.

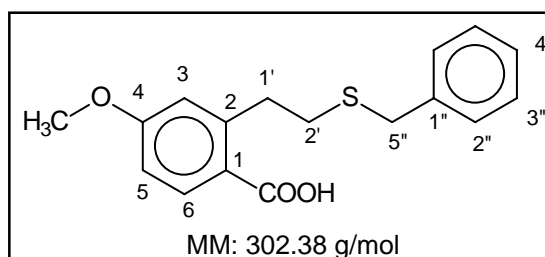
**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 171.4 (quart.; C-1); 164.7 (quart.; C-6);  
145.3 (tert.; C- 3); 138.8 (quart.; C-8a);  
132.0 (tert.; C-8); 116.8 (tert.; C-7); 115.0 (quart.; C-4a);  
107.7 (tert.; C-5); 107.0 (tert. C-4); 55.7 (prim.; C-1').

**GC-MS (70eV):** m/z (%) = 176 (M<sup>+</sup>; 40); 148 (100); 120 (30); 105 (40).

**UV-Vis (10<sup>-4</sup> mol / l, CH<sub>3</sub>CN):** λ<sub>max</sub> [nm] (log ε) = 316 (3.30); 302 (3.36); 282 (3.68);  
272 (3.83); 262 (3.84); 243 (4.63); 239 (4.63).

### 2.7.5 Synthese von 2-(2'-Benzylthioethyl)-4-methoxy-benzoessäure

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 0.8 g einer 60 %igen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl (entsprechend 0.48 g NaH; 20 mmol) mit abs. n-Hexan vom Mineralöl befreit und bei 0°C mit einer Lösung von 2.4863 g (2.35 ml; 20 mmol) Benzylmercaptan in 50 ml N,N-Dimethylformamid versetzt. Nach Abklingen der





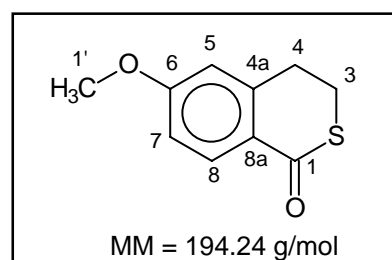
Reaktion wurde auf Raumtemperatur erwärmt und zur Reaktionsmischung eine Lösung von 1.425 g (8 mmol) 6-Methoxyisochroman-1-on in 50 ml N,N-Dimethylformamid langsam hinzuge tropft. Es wurde für 24 Stunden zum Sieden erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die dunkle Reaktionsmischung auf eine Mischung aus 100 ml halbkonzentrierter Salzsäure und 100 g Eis gegossen. Nach dem Auftauen wurde mit dreimal je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Ether-Phasen wurden fünfmal mit je 100 ml einer 10 %igen Kaliumcarbonat-Lösung extrahiert. Die vereinigten Kaliumcarbonat-Phasen wurden unter Eiskühlung mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert und dreimal mit je 150 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Ether-Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 246.5 mg eines rosafarbenen Öls. In den aufgenommenen NMR-Spektren erwies sich das Produkt als nicht rein, auf eine weitere Säuberung wurde jedoch aufgrund der geringen Menge verzichtet.

### Charakteristische Daten von 2-(2'-Benzylthioethyl)-4-methoxy-benzoesäure

DIE  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-SPEKTREN ( $\text{CDCl}_3$ ) WAREN INNERHALB DER  
MISCHUNG NICHT EINDEUTIG INTERPRETIERBAR !

#### 2.7.6 Synthese von 6-Methoxyisothiochroman-1-on

Das ungereinigte Rohprodukt (246.5 mg) der Synthese von 2-(2'-Benzylthioethyl)-4-methoxy-benzoesäure wurde mit 2 ml Trifluoressigsäureanhydrid versetzt, 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und 30 Minuten zum Sieden erwärmt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte



Reaktionsmischung wurde auf 50 g Eis gegossen und nach dem Auftauen zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Ether-Phasen wurden einmal mit 50 ml Wasser und dreimal mit je 50 ml einer 5 %igen Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 138.2 mg Rohprodukt, die an Kieselgel mit Petrolether/ Ether 1:1 als Eluens chromatographiert wurden. Dabei wurden 10 mg (0.05 mmol) des Produktes erhalten.

**Charakteristische Daten von 6-Methoxyisothiochroman-1-on**

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.94 (d; 1H; H-8); 6.87 (dd; 1H; H-7);  
6.71 (d; 1H; H-5); 3.86 (s; 3H; H-1');  
3.26 (m; 2H; H-3); 3.19 (m; 2H; H-4).

**Kopplungen:**  $^3J_{7,8} = 8.64$  Hz;  $^4J_{5,7} = 2.54$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 190.1 (quart.; C-1); 163.2 (quart.; C-6);  
143.5 (quart.; C-8a); 129.4 (tert.; C-7);  
125.8 (quart.; C-4a); 113.8 (tert.; C-8); 113.0 (tert.; C-5);  
55.5 (prim.; C-1'); 30.9 (sek.; C-3);  
28.7 (sek.; C-4).

**GC-MS (70eV):**  $m/z$  (%) = 194 ( $\text{M}^+$ ; 100); 166 (80); 148 (60); 120 (40).

### **3. Photochemische Reaktionen**

#### **3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften**

##### **3.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Dimerisierungen in Lösung (AAV1)**

In einem Bestrahlungsglasrohr wird das Photoedukt in einem absoluten Lösungsmittel gelöst und die Probe wird 10 Minuten mit Argon begast. Die Probe wird Licht der angegebenen Wellenlänge ausgesetzt, entweder in einem Rayonet-Bestrahlungsreaktor oder in einer Tauchschichtapparatur mit der entsprechenden Filterlösung **A**, **B** oder **C**. Die Bestrahlungsdauer hängt vom jeweiligen Edukt ab. Nach der Bestrahlung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Reaktionsprodukte werden wie angegeben aufgearbeitet.

##### **3.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Festphasendimerisierungen (AAV2)**

In einem Bestrahlungsglasrohr wird das Photoedukt in einem absoluten Lösungsmittel gelöst. Die Probe wird unter Rotation langsam im Vakuum eingeeengt, so dass sich ein homogener Film des Photoeduktes an der Glaswand niederschlägt. Danach wird das restliche Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei 2 mbar vollständig entfernt. Die Probe wird mit Argon begast und Licht der angegebenen Wellenlänge ausgesetzt, entweder in einem Rayonet-Bestrahlungsreaktor oder in einer Tauchschichtapparatur mit der entsprechenden Filterlösung **A**, **B** oder **C**. Die Bestrahlungsdauer hängt von dem jeweiligen Edukt ab. Nach der Bestrahlung werden die Reaktionsprodukte wie angegeben aufgearbeitet.

##### **3.1.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktionen mit Alkenen (AAV3)**

In einem Bestrahlungsglasrohr wird das Photoedukt in einem absoluten Lösungsmittel gelöst. Nach Zugabe des Alkens wird die Probe 10 Minuten mit Argon begast. Die Probe wird Licht

der angegebenen Wellenlänge ausgesetzt, entweder in einem Rayonet-Bestrahlungsreaktor oder in einer Tauschschichtapparatur mit der entsprechenden Filterlösung **A** oder **B**. Die Bestrahlungsdauer hängt von dem jeweiligen Edukt ab. Nach der Bestrahlung wird das Lösungsmittel sowie auch das Alken im Vakuum entfernt und die Reaktionsprodukte wie angegeben aufgearbeitet.

## 3.2 Bestrahlungen

### 3.2.1 Bestrahlungen von 5-Methylisocumarin (**1b**)

#### In Lösung

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda > 305$  nm (Tauschschicht mit Filterlösung **C**).

Bestrahlungsdauer:  $t = 112$  Stunden.

Ansatz: 10.0 mg (0.062 mmol) 5-Methylisocumarin (**1b**).

Lösungsmittel: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda > 340$  nm (Tauschschicht mit Filterlösung **B**).

Bestrahlungsdauer:  $t = 90$  Stunden.

Ansatz: 10.0 mg (0.062 mmol) 5-Methylisocumarin (**1b**).

Lösungsmittel: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 168$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.125 mmol) 5-Methylisocumarin (**1b**).

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

### Als Festphase

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.094 mmol) 5-Methylisocumarin (**1b**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda > 340$  nm (Tauchschaft mit Filterlösung **B**).

Bestrahlungsdauer:  $t = 6$  Stunden.

Ansatz: 10.0 mg (0.062 mmol) 5-Methylisocumarin (**1b**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.094 mmol) 5-Methylisocumarin (**1b**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

### In Lösung mit Alkenen

### Mit Tetrachlorethen

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.125 mmol) 5-Methylisocumarin (**1b**).

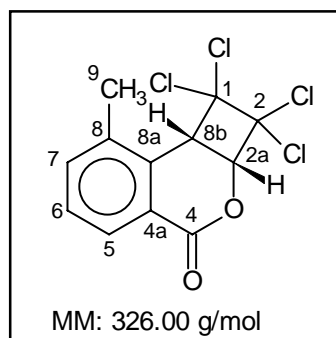
Alken: 2 ml (3.24 g; 19.5 mmol) Tetrachlorethen.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das eingegangene Rohprodukt wurde mittels einer präparativen Dünnschichtchromatographie mit Dichlormethan als Eluens gereinigt. Danach verblieben 31.4 mg ( 0.096 mmol; 77 % d. Th.) des Photocycloadduktes **110** als farbloser Feststoff neben 3.6 mg (0.0022 mmol; 18 % d. Th.) des Photoeduktes.

### Charakteristische Daten von 2 $\alpha$ ,8 $\beta$ -1,1,2,2-Tetrachloro-2,2a-dihydro-8-methyl-1H-cyclobuta[*c*][2]benzopyran-4-on (**110**)

Schmelzpunkt: 122°C.



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.12 (d; 1H; H-5); 7.55 (d; 1H; H-7);  
7.46 (dd; 1H; H-6); 5.41 (d; 1H; H-2a);  
4.77 (d; 1H; H-8b); 2.50 (s; 3H; H-9).

**Kopplungen:**  ${}^3J_{5,6} = 7.63 \text{ Hz}$ ;  ${}^3J_{6,7} = 7.63 \text{ Hz}$ ;  ${}^3J_{2a,8b} = 7.89 \text{ Hz}$ .

**${}^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 161.0 (quart.; C-4); 137.6 (quart.; C-8a); 136.3 (tert.; C-7); 130.6 (quart.; C-8); 129.5 (tert.; C-6); 128.6 (tert.; C-5); 124.0 (quart.; C-4a); 92.8 (quart.; C-2); 91.9 (quart.; C-1); 80.3 (tert.; C-2a); 47.7 (tert.; C-8b); 19.8 (prim.; C-9).

**UV-Vis ( $10^{-4}$  mol/l,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 296 (3.82); 287 (3,84); 240 (4.45); 215 (4.66); 210 (4.66); 207 (4.67); 205 (4.69); 203 (4.70); 199 (4.78); 196 (4.64).

### Mit 2,3-Dimethyl-2-buten

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350 \text{ nm}$  (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.125 mmol) 5-Methylisocumarin (**1b**).

Alken: 2 ml (1.418 g; 16.9 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das eingeeengte Rohprodukt (28.7 mg) enthielt nach NMR-Auswertung etwa 50 % Edukt (10.0 mg; 0.0625 mmol), 43 % (13.1 mg; 0.0537 mmol) *cis*-verknüpftes Additionsprodukt (**117**) und 7 % (2.14 mg; 0.0087 mmol) *trans*-verknüpftes Additionsprodukt (**119**) neben einigen Verunreinigungen. Eine Trennung der Substanzen mittels präparativer Dünnschichtchromatographien mit verschiedenen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Ether, Ether/ Petrolether 1:2, Benzol) gelang nicht.

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 96$  Stunden.

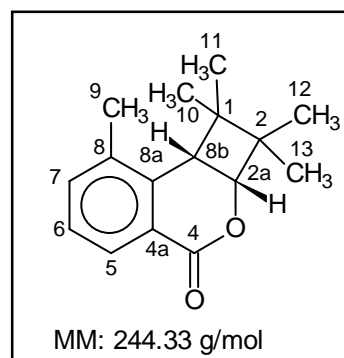
Ansatz: 20.0 mg (0.125 mmol) 5-Methylisocumarin (**1b**).

Alken: 2 ml (1.418 g; 16.9 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das eingeeengte Rohprodukt (31.6 mg) enthielt nach NMR-Auswertung etwa 30 % Edukt (6.0 mg; 0.0375 mmol), 60 % (18.3 mg; 0.075 mmol) *cis*-verknüpftes Additionsprodukt (**117**) und 10 % (3.05 mg; 0.0125 mmol) *trans*-verknüpftes Additionsprodukt (**119**) neben einigen Verunreinigungen. Eine Trennung der Substanzen mittels präparativer Dünnschichtchromatographien mit verschiedenen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Ether, Ether/ Petrolether 1:2, Benzol) gelang nicht.

**Charakteristische Daten von 2 $\alpha$ ,8 $\beta$ -2,2a-Dihydro-1,1,2,2,8-pentamethyl-1*H*-cyclobuta[*c*][2]benzopyran-4-on**  
(*cis*-verknüpftes Produkt, **117**)



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.07 (d; 1H; H-5); 7.39 (d; 1H; H-7);  
7.27 (dd; 1H; H-6); 4.70 (d; 1H; H-2a);  
3.62 (d; 2H; H-8b); 2.26 (s; 3H; H-9);  
1.24 (s und s; 6H; H-12, H-13);  
1.06 und 0.79 (s und s; 6H; H-10 und H-11).

**Kopplungen:**  $^3J_{5,6} = 7.88$  Hz;  $^3J_{6,7} = 7.88$  Hz;  $^3J_{2a,8b} = 7.38$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 163.2 (quart.; C-4); 137.4 (quart.; C-8a);  
136.6 (quart.; C-8); 135.6 (tert.; C-7); 128.5 (tert.; C-5);  
127.3 (tert.; C-6); 124.4 (quart.; C-4a);  
81.8 (tert.; C-2a); 44.8 (quart.; C-2); 44.4 (quart.; C-1);

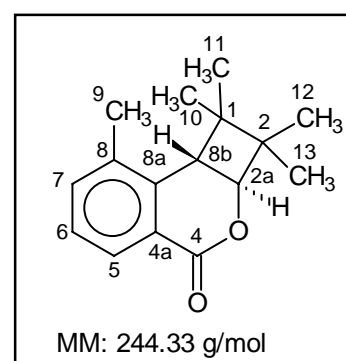


40.2 (tert.; C-8b);  
 26.5 und 24.5 (prim. und prim.; C-12 und C-13);  
 22.3 und 17.5 (prim. und prim.; C-10 und C-11);  
 19.9 (prim.; C-9).

**GC-MS (70eV):**

$m/z$  (%) = 244 ( $M^+$ ; 20); 229 (5); 211 (5); 198 (10);  
 183 (20); 161 (100); 145 (25); 132 (80); 115 (25);  
 103 (25); 84 (80); 69 (59).

**Charakteristische Daten von 2 $\alpha$ ,8b $\beta$ -2,2a-Dihydro-  
 1,1,2,2,8-pentamethyl-1H-cyclobuta[*c*][2]benzopyran-4-on  
 (*trans*-verknüpfte Produkt, 119)**

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm] = 7.94 (s; 1H; H-5); 7.37 (d; 1H; H-7);  
 7.24 (dd; 1H; H-6); 4.18 (d; 1H; H-2a);  
 3.24 (d; 1H; H-8b); 2.33 (s; 3H; H-9);  
 1.29 (s; 3H; H-12); 1.28 (s; 3H; H-13);  
 1.17 und 1.10 (s und s; 6H; H-10 und H-11).

**Kopplungen:**

$^3J_{5,6} = 7.88$  Hz;  $^3J_{6,7} = 7.88$  Hz;  $^3J_{2a,8b} = 11.95$  Hz.

 **$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm] = 167.2 (quart.; C-4); 137.3 (quart.; C-8a);  
 136.3 (quart.; C-8); 130.4 (tert.; C-7);  
 127.9 (tert.; C-5); 126.9 (tert.; C-6); 126.5 (quart.; C-4a);  
 81.6 (tert.; C-2a); 47.0 (quart.; C-2); 46.5 (tert.; C-8b);  
 42.0 (quart.; C-1);  
 24.8 und 22.8 (prim. und prim.; C-12 und C-13);  
 20.9 (prim.; C-9);  
 19.8 und 18.3 (prim. und prim.; C-10 und C-11).

**GC-MS (70eV):**  $m/z$  (%) = 244 ( $M^+$ ; 5); 186 (19); 173 (100); 145 (80).

### 3.2.2 Bestrahlungen von 5-Methylisothiocumarin (**2b**)

#### In Lösung

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.114 mmol) 5-Methylisothiocumarin (**2b**).

Lösungsmittel: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

#### Als Festphase

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

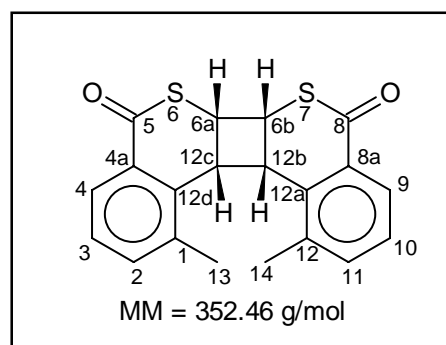
Ansatz: 20.0 mg (0.114 mmol) 5-Methylisothiocumarin (**2b**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte einen 80 %igen Umsatz zu Dimerisierungsprodukten an. Davon entfielen 90 % auf das Kopf-Kopf-*cis-cisoid-cis*-Dimer (**123**) und 10 % auf das Kopf-Schwanz-*cis-cisoid-cis*-Dimer (**124**). Die Verbindungen wurden durch eine präparative Dünnschichtchromatographie mit Dichlormethan als Eluens voneinander getrennt. Es verblieben 13.7 mg (0.039 mmol; 68 % d. Th.) des Kopf-Kopf-*cis-cisoid-cis*-Dimers (**123**), 0.6 mg (0.0017 mmol; 3.0 % d. Th.) des Kopf-Schwanz-*cis-cisoid-cis*-Dimers (**124**) neben 3.7 mg (0.021 mmol; 18 %) Photoedukt (**2b**).

**Charakteristische Daten des Kopf-Kopf-*cis-cisoid-cis*-Dimeren (123)**

(6 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,12 $\alpha$ ,12 $\beta$ -1,12-dimethyl-  
tetrahydrocyclobuta[1,2-*c*;4,3-  
*c'*]bis([2]benzothiopyran)-5,8-dione)



**Schmelzpunkt:** 187°C.

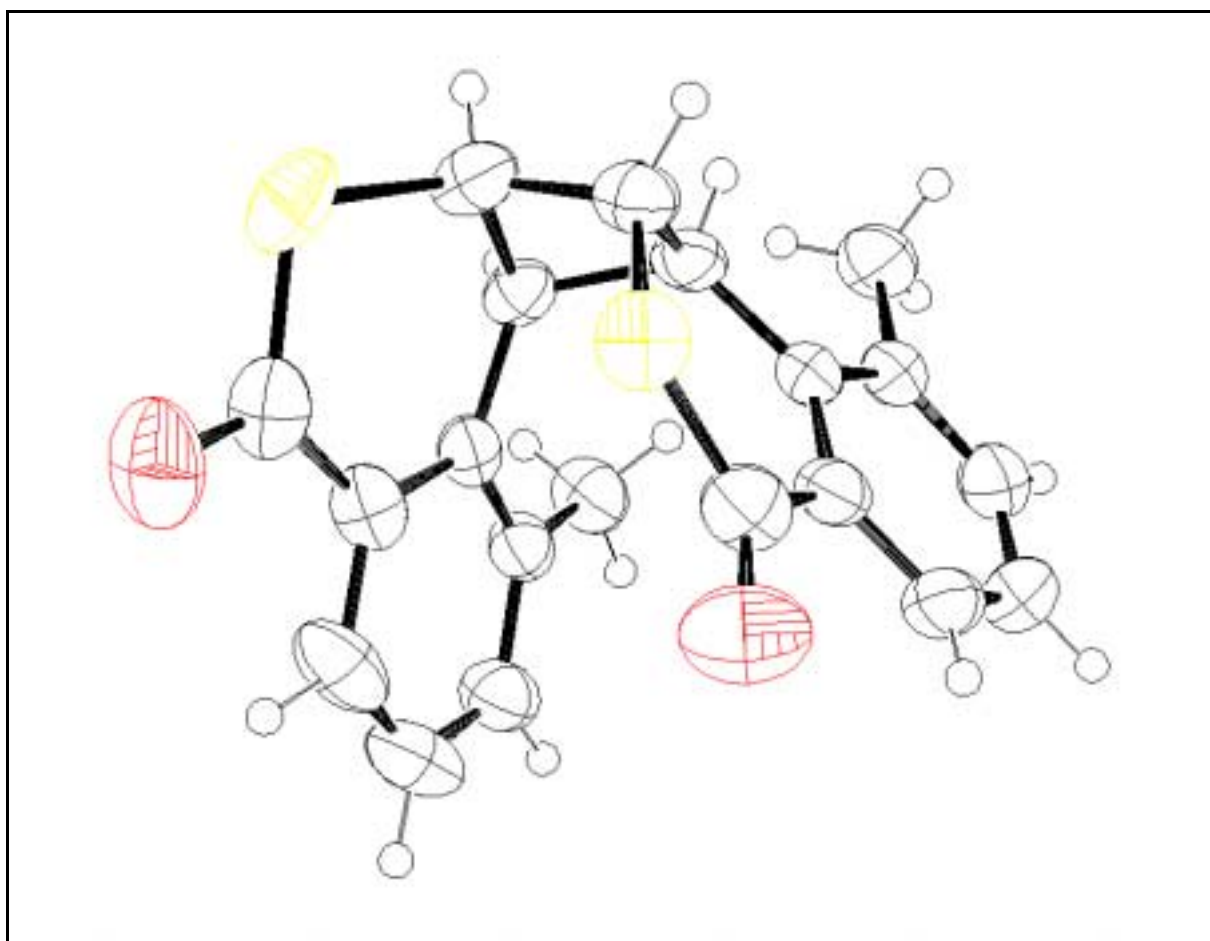
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 7.75 (d; 2H; H-4, H-9);  
7.17 (dd; 2H; H-3, H-10); 7.11 (d; 2H; H-2, H-11);  
4.82 (AA'XX'-System; 4H; H-6a, H-6b, H-12a, H-12b);  
2.05 (s; 6H; H-13, H-14).

**Kopplungen:**  $^3J_{2,3} = ^3J_{10,11} = 7.65$  Hz;  $^3J_{3,4} = ^3J_{9,10} = 7.88$  Hz;  
 $J_{AA'} = 5.20$  Hz;  $J_{AX} = 10.50$  Hz;  $J_{AX'} = -5.51$  Hz;  
 $J_{XX'} = 3.45$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 188.3 (quart.; C-5, C-8);  
137.6 (quart.; C-12a, C-12d); 135.0 (tert.; C-2, C-11);  
134.5 (quart.; C-1, C-12); 133.2 (quart.; C-4a, C-8a);  
127.3 (tert.; C-3, C-10); 124.8 (tert.; C-4, C-9);  
47.3 (tert.; C-6a, C-6b); 40.6 (tert.; C-12b, C-12c);  
19.6 (prim.; C-13, C-14).

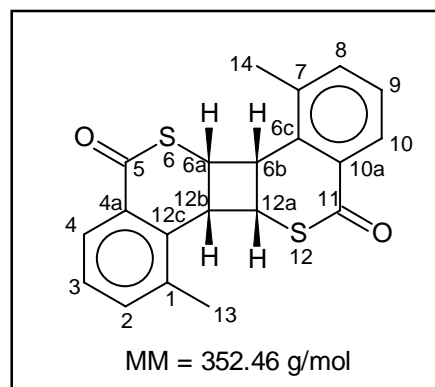
<b>Röntgenstrukturanalyse:</b>	Summenformel:	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
	Molekulargewicht:	352.45 g/mol
	Kristallgröße:	0.80 x 0.80 x 0.30 mm
	Raumgruppe:	C2/c
	Kristallsystem:	monoklin
	Dichte:	$D_x = 1.440$ g/cm <sup>3</sup>

Parameter der Elementarzelle:

Zelllängen:  $a = 27.947(14) \text{ \AA}$ ; $b = 8.915(7) \text{ \AA}$ ; $c = 13.516(15) \text{ \AA}$ .Zellwinkel:  $\alpha = 90.00^\circ$ ; $\beta = 105.06(6)^\circ$ ; $\gamma = 90.00^\circ$ .Zellvolumen:  $V = 3252(5) \text{ \AA}^3$ .Moleküle / Elementarzelle:  $Z = 8$ .

**Charakteristische Daten des Kopf-Schwanz-*cis-cisoid-cis*-Dimeren (124)**

(6 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,12 $\alpha$ ,12 $\beta$ -1,7-dimethyl-  
tetrahydrocyclobuta[1,2-*c*;3,4-  
*c'*]bis([2]benzothiopyran)-5,11-dion)



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.94 (d; 2H; H-4, H-10);  
7.43 (d; 2H; H-2, H-8); 7.32 (dd; 2H; H-3, H-9);  
4.97 und 4.69 (AA'XX'-System, 4H;  
H-6a, H-6b, H-12a, H-12b);  
2.24 (s; 6H; H13, H-14).

**Kopplungen:**  $^3J_{3,4} = ^3J_{9,10} = 8.14$  Hz;  $^3J_{2,3} = ^3J_{8,9} = 7.63$  Hz;  
 $J_{AA'} = J_{XX'} = 0.00$  Hz;  $J_{AX} = J_{AX'} = 8.10$  Hz.

**In Lösung mit Alkenen****Mit Tetrachlorethen**

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer: t = 12 Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.114 mmol) 5-Methylisothiocumarin (**2b**).

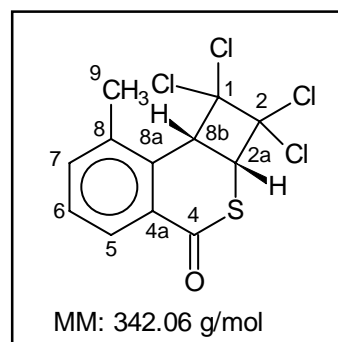
Alken: 2 ml (3.24 g; 19.5 mmol) Tetrachlorethen.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Nach dem Einengen der Lösung verblieben 38.4 mg (0.111 mmol; 98 % d. Th.) des gewünschten Additionsproduktes (**130**). Das aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keine Signale des Eduktes und keine Verunreinigungen an.

**Charakteristische Daten von 2 $\alpha$ ,8 $\beta$ -1,1,2,2-Tetrachloro-2,2a-dihydro-8-methyl-1*H*-cyclobuta[*c*][2]benzothiopyran-4-on (130)**

**Schmelzpunkt:** 164°C.



**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 8.02 (d; 1H; H-5); 7.53 (d; 1H; H-7);  
7.41 (dd; 1H; H-6); 5.07 (d; 1H; H-2a);  
4.96 (d; 1H; H-8b); 2.55 (s; 3H; H-9).

**Kopplungen:**  $^3J_{5,6} = 7.63$  Hz;  $^3J_{6,7} = 7.63$  Hz;  $^3J_{2a,8b} = 10.17$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 186.9 (quart.; C-4); 138.9 (quart.; C-8a);  
136.3 (tert.; C-7); 131.8 (quart.; C-8);  
131.1 (quart.; C-4a); 128.7 (tert.; C-6); 125.2 (tert.; C-5);  
95.1 (quart.; C-2); 94.0 (quart.; C-1); 53.6 (tert.; C-2a);  
47.7 (tert.; C-8b); 20.9 (prim.; C-9).

**UV-Vis (10<sup>-4</sup> mol / l, CH<sub>3</sub>CN):**  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 307 (3.64); 273 (4.24); 255 (4.36);  
221 (4.64); 218 (4.69); 216 (4.67); 214 (4.78);  
208 (4.78); 205 (4.66); 203 (4.61); 201 (4.59).

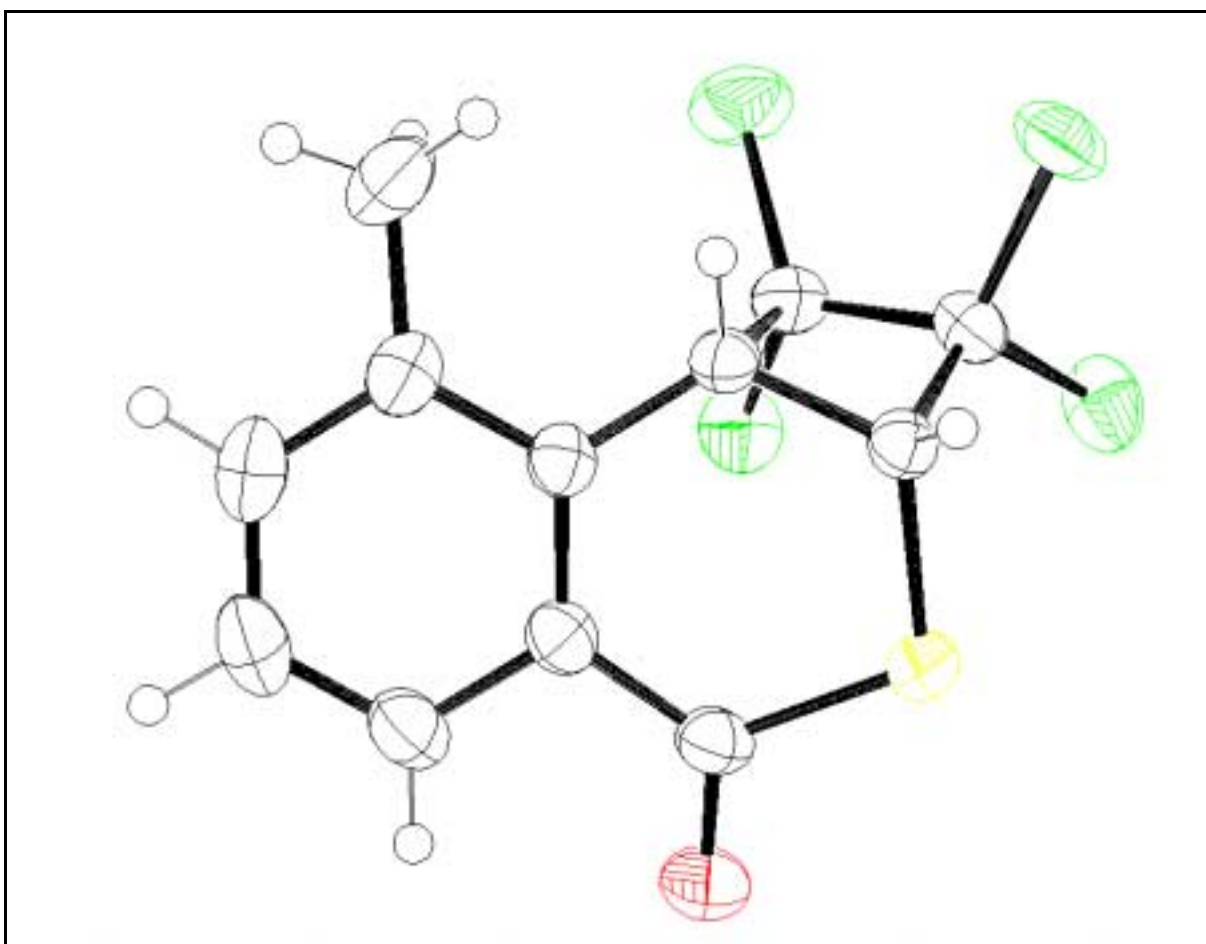
**Röntgenstrukturanalyse:**

Summenformel:	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> OS
Molekulargewicht:	342.06 g/mol
Kristallgröße:	0.30 x 0.60 x 0.80 mm
Raumgruppe:	P2 <sub>1</sub> /n
Kristallsystem:	monoklin
Dichte:	D <sub>x</sub> = 1.698 g/cm <sup>3</sup>

Parameter der Elementarzelle:

Zelllängen:  $a = 6.499(7) \text{ \AA}$ ;  
 $b = 10.052(9) \text{ \AA}$ ;  
 $c = 21.295(12) \text{ \AA}$ .

Zellwinkel:  $\alpha = 90.00^\circ$ ;  
 $\beta = 105.94(7)^\circ$ ;  
 $\gamma = 90.00^\circ$ .

Zellvolumen:  $V = 1338(2) \text{ \AA}^3$ .Moleküle / Elementarzelle:  $Z = 4$ .

**Mit 2,3-Dimethyl-2-buten**

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.114 mmol) 5-Methylisothiocumarin (**2b**).

Alken: 2 ml (1.418 g; 16.9 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte nur Zersetzung des Photoeduktes an!

**3.2.3 Bestrahlungen von 7-Methylisocumarin (1c)****In Lösung**

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda > 305$  nm (Tauchschaft mit Filterlösung **C**).

Bestrahlungsdauer:  $t = 112$  Stunden.

Ansatz: 10.0 mg (0.062 mmol) 7-Methylisocumarin (**1c**).

Lösungsmittel: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda > 340$  nm (Tauchschaft mit Filterlösung **B**).

Bestrahlungsdauer:  $t = 90$  Stunden.

Ansatz: 10.0 mg (0.062 mmol) 7-Methylisocumarin (**1c**).

Lösungsmittel: 2.0 ml abs. Acetonitril.



Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 10.0 mg (0.062 mmol) 7-Methylisocumarin (**1c**).

Lösungsmittel: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 168$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.125 mmol) 7-Methylisocumarin (**1c**).

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

### Als Festphase

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.094 mmol) 7-Methylisocumarin (**1c**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda > 340$  nm (Tauchschacht mit Filterlösung **B**).

Bestrahlungsdauer:  $t = 6$  Stunden.

Ansatz: 10.0 mg (0.062 mmol) 7-Methylisocumarin (**1c**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.094 mmol) 7-Methylisocumarin (**1c**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

## In Lösung mit Alkenen

### Mit Tetrachlorethen

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.125 mmol) 7-Methylisocumarin (**1c**).

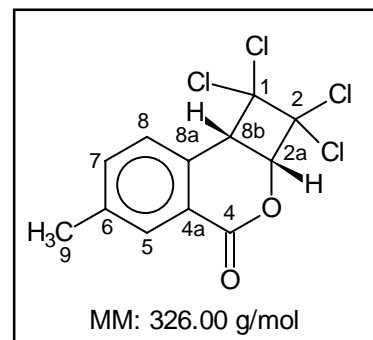
Alken: 2 ml (3.24 g; 19.5 mmol) Tetrachlorethen.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das eingeeengte Rohprodukt wurde mittels einer präparativen Dünnschichtchromatographie mit Dichlormethan als Eluens gereinigt. Danach verblieben 26.3 mg (0.081 mmol; 65 % d. Th.) des Photocycloadduktes **111** als farbloser Feststoff neben 5.7 mg (0.036 mmol; 29 % d. Th.) des Photoeduktes.

**Charakteristische Daten von 2 $\alpha$ ,8 $\beta$ -1,1,2,2-Tetrachloro-2,2a-dihydro-6-methyl-1H-cyclobuta[*c*][2]benzopyran-4-on (111)**

**Schmelzpunkt:** 124°C.



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.05 (d; 1H; H-5); 7.50 (dd; 1H; H-7);  
7.29 (d; 1H; H-8); 5.50 (d; 1H; H-2a);  
4.58 (d; 1H; H-8b); 2.44 (s; 3H; H-9).

**Kopplungen:**  $^4J_{5,7} = 1.02$  Hz;  $^3J_{7,8} = 7.63$  Hz;  $^3J_{2a,8b} = 8.14$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 160.5 (quart.; C-4); 140.2 (tert.; C-8a);  
135.2 (tert.; C-7); 130.9 (tert.; C-8); 129.3 (tert.; C-5);  
128.9 (quart.; C-6); 123.2 (quart.; C-4a);  
92.8 (quart.; C-2); 91.6 (quart.; C-1); 79.8 (tert.; C-2a);  
49.9 (tert.; C-8b); 21.3 (prim.; C-9).

**Mit 2,3-Dimethyl-2-buten**

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.125 mmol) 7-Methylisocumarin (**1c**).

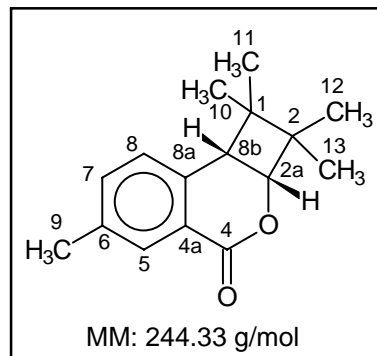
Alken: 2 ml (1.418 g; 16.9 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das eingeeingte Rohprodukt (28.3 mg) enthielt nach NMR-Auswertung etwa 55 % Edukt (11.0 mg; 0.06875 mmol), 40 % (12.2 mg; 0.0499 mmol) *cis*-verknüpftes Additionsprodukt (**118**) und 5 % (1.53 mg; 0.0062 mmol) *trans*-verknüpftes Additionsprodukt (**120**) neben

einigen Verunreinigungen. Eine Trennung der Substanzen mittels präparativer Dünnschichtchromatographien mit verschiedenen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Ether, Ether/ Petrolether 1:2, Benzol) gelang nicht.

**Charakteristische Daten von 2 $\alpha$ ,8b $\alpha$ -2,2a-Dihydro-1,1,2,2,6-pentamethyl-1*H*-cyclobuta[*c*][2]benzopyran-4-on (cis-verknüpftes Produkt, 118)**



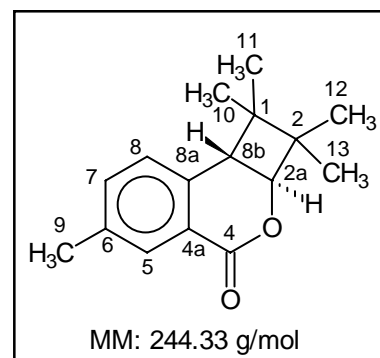
**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.00 (s; 1H; H-5); 7.33 (d; 1H; H-8);  
6.95 (d; 1H; H-7); 4.78 (d; 1H; H-2a);  
3.42 (d; 1H; H-8b); 2.37 (s; 3H; H-9);  
1.18 und 1.17 (s und s; 6H; H-12 und H-13);  
0.99 und 0.76 (s und s; 6H; H-10 und H-11).

**Kopplungen:**  $^3J_{7,8} = 7.63$  Hz;  $^3J_{2a,8b} = 7.63$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 165.4 (quart.; C-4); 137.1 (quart.; C-8a);  
134.5 (tert.; C-8); 134.4 (quart.; C-6);  
130.5 (tert.; C-5); 128.4 (tert.; C-7); 123.9 (quart.; C-4a);  
80.9 (tert.; C-2a); 44.7 (quart.; C-2);  
42.8 (quart.; C-1); 41.6 (tert.; C-8b);  
26.2 und 23.9 (prim. und prim.; C-12 und C-13);  
21.4 (prim.; C-9);  
21.4 und 18.1 (prim. und prim; C-10 und C-11).

**GC-MS (70eV):**  $m/z$  (%) = 244 ( $\text{M}^+$ ; 5); 211 (5); 186 (5); 161 (100);  
145 (25); 132 (80); 115 (25); 103 (25); 84 (95); 69 (59).

**Charakteristische Daten von 2 $\alpha$ ,8b $\beta$ -2,2a-Dihydro-1,1,2,2,6-pentamethyl-1H-cyclobuta[*c*][2]benzopyran-4-on (trans-verknüpftes Produkt, 120)**



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.81 (s; 1H; H-5); 7.15 (d; 1H; H-8);  
6.71 (d; 1H; H-7); 4.08 (d; 1H; H-2a);  
3.19 (d; 1H; H-8b); 2.39 (s; 3H; H-9);  
1.28 und 1.22 (s und s; 6H; H-12 und H-13);  
1.15 und 1.09 (s und s; 6H; H-10 und H-11).

**Kopplungen:**  $^3J_{7,8} = 7.63$  Hz;  $^3J_{2a,8b} = 12.20$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 161.0 (quart.; C-4); 138.8 (quart.; C-8a);  
134.0 (tert.; C-8); 130.1 (quart.; C-6);  
130.8 (tert.; C-5); 128.0 (tert.; C-7); 123.3 (quart.; C-4a);  
81.8 (tert.; C-2a); 46.9 (quart.; C-2);  
45.5 (tert.; C-8b); 41.9 (quart.; C-1);  
24.8 und 22.4 (prim. und prim.; C-12 und C-13);  
21.4 (prim.; C-9);  
19.9 und 17.7 (prim. und prim.; C-10 und C-11).

**GC-MS (70eV):**  $m/z$  (%) = 244 ( $\text{M}^{+}$ ; 5); 186 (19); 173 (100); 145 (80).

### 3.2.4 Bestrahlungen von 7-Methylisothiocumarin (2c)

#### In Lösung

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.114 mmol) 7-Methylisothiocumarin (**2c**).

Lösungsmittel: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

### Als Festphase

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.114 mmol) 7-Methylisothiocumarin (**2c**).

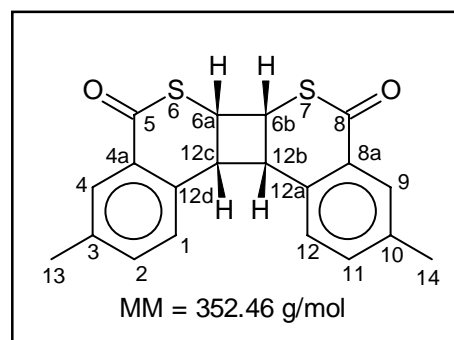
Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte einen 80 %igen Umsatz zu Dimerisierungsprodukten an. Davon entfielen 94 % auf das Kopf-Kopf-*cis-cisoid-cis*-Dimer (**125**) und 6 % auf das Kopf-Schwanz-*cis-cisoid-cis*-Dimer (**126**). Die Verbindungen wurden durch eine präparative Dünnschichtchromatographie mit Dichlormethan als Eluens von einander getrennt. Es verblieben 14.8 mg (0.042 mmol; 74 % d. Th.) des Kopf-Kopf-*cis-cisoid-cis*-Dimers (**125**), 1.2 mg (0.0034 mmol; 6.0 % d. Th.) des Kopf-Schwanz-*cis-cisoid-cis*-Dimers (**126**) neben 2.2 mg (0.0125 mmol; 11 %) Photoedukt (**2c**).

### Charakteristische Daten des Kopf-Kopf-*cis-cisoid-cis*-Dimeren (**125**)

(6 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,12 $\alpha$ ,12 $\beta$ -3,10-dimethyl-tetrahydrocyclobuta[1,2-*c*;4,3-*c'*]bis([2]benzothiopyran)-5,8-dione)

Schmelzpunkt: 158 - 163°C.



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.72 (s; 2H; H-4, H-9);

7.08 (d; 2H; H-2, H-11); 6.62 (d; 2H; H-1, H-12);  
 4.81 und 4.48 (AA'XX'-System, 4H;  
 H-6a, H-6b, H-12b, H-12c);  
 2.30 (s; 6H; H-13, H-14).

**Kopplungen:**

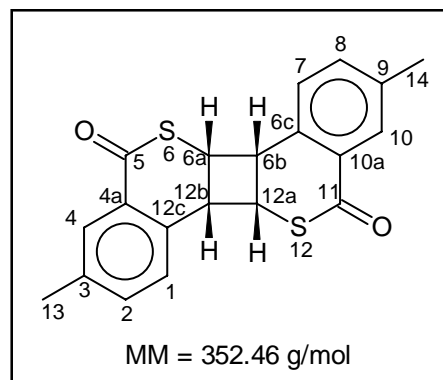
$^3J_{1,2} = ^3J_{11,12} = 7.90$  Hz;  
 $J_{AA'} = 8.50$  Hz;  $J_{AX} = 8.30$  Hz;  $J_{AX'} = 1.50$  Hz;  
 $J_{XX'} = -5.50$  Hz.

 **$^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm] = 188.2 (quart.; C-5, C-8);  
 137.6 (quart.; C-12a, C-12d); 134.1 (quart.; C-3, C-10);  
 133.7 (tert.; C-2, C-11); 130.8 (quart.; C-4a, C-8a);  
 129.8 (tert.; C-1, C-12); 127.0 (tert.; C-4, C-9);  
 46.2 (tert.; C-6a, C-6b); 42.3 (tert.; C-12b, C-12c);  
 20.3 (prim.; C-13, C-14).

**Charakteristische Daten des Kopf-Schwanz-*cis-cisoid-cis*-Dimeren (126)**

(6 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,12 $\alpha$ ,12 $\beta$ -3,9-dimethyl-  
 tetrahydrocyclobuta[1,2-*c*;3,4-  
*c'*]bis([2]benzothiopyran)-5,11-dione)

 **$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm] = 7.66 (s; 2H; H-4, H-10);  
 7.08 (d; 2H; H-2, H-8); 6.91 (d; 2H; H-1, H-7);  
 4.82 und 4.44 (AA'XX'-System, 4H;  
 H-6a, H-6b, H-12a, H-12b);  
 2.41 (s; 6H; H-13, H-14).

**Kopplungen:**

$^3J_{1,2} = ^3J_{7,8} = 7.88$  Hz;  
 $J_{AX} = J_{AX'} = 8.05$  Hz;  $J_{AA'} = J_{XX'} = 0.0$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): unzureichende Substanzmenge!

### In Lösung mit Alkenen

### Mit Tetrachlorethen

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 12$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.114 mmol) 7-Methylisothiocumarin (**2c**).

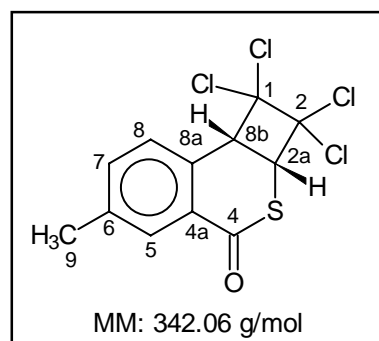
Alken: 2 ml (3.24 g; 19.5 mmol) Tetrachlorethen.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Nach dem Einengen der Lösung verblieben 36.4 mg (0.106 mmol; 93 % d. Th.) des gewünschten Additionsproduktes (**131**). Das aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keine Signale des Eduktes und keine Verunreinigungen an.

### Charakteristische Daten von $2\alpha,8\beta\alpha$ -1,1,2,2-Tetrachloro-2,2a-dihydro-6-methyl-1*H*-cyclobuta[*c*][2]benzothiopyran-4-on (111)

Schmelzpunkt: 128°C.



$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.95 (s; 1H; H-5); 7.47 (dd; 1H; H-7);  
7.27 (d; 1H; H-8); 4.95 (d; 1H; H-2a);  
4.76 (d; 1H; H-8b); 2.43 (s; 3H; H-9).



**Kopplungen:**  ${}^3J_{5,7} = 1.52 \text{ Hz}$ ;  ${}^3J_{7,8} = 7.63 \text{ Hz}$ ;  ${}^3J_{2a,8b} = 9.66 \text{ Hz}$ .

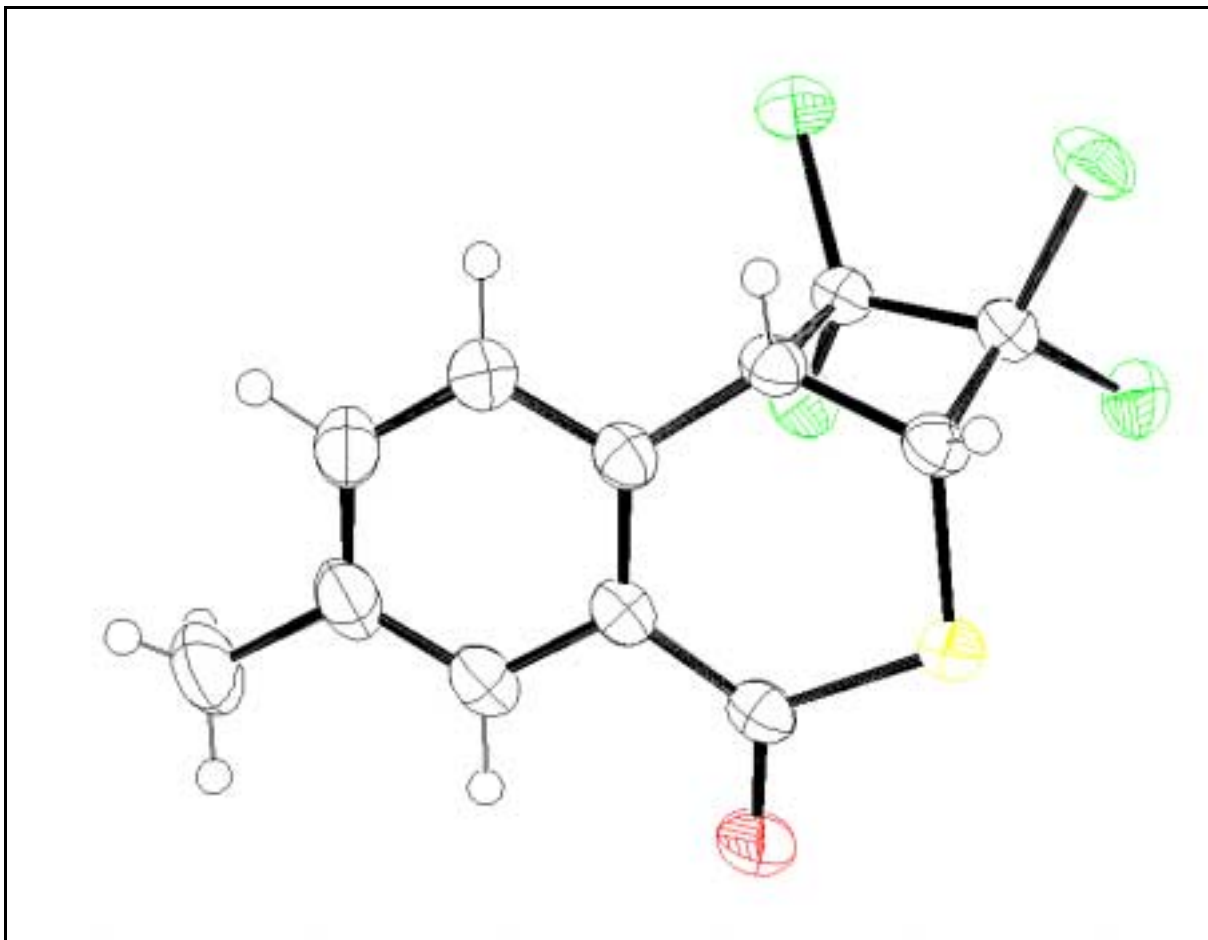
**${}^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 186.6 (quart.; C-4); 139.8 (quart.; C-8a); 134.8 (tert.; C-7); 130.7 (tert.; C-8); 130.0 (quart.; C-4a); 129.5 (quart.; C-6); 127.4 (tert.; C-5); 94.6 (quart.; C-2); 93.9 (quart.; C-1); 53.7 (tert.; C-2a); 49.9 (tert.; C-8b); 21.2 (prim.; C-9).

**Röntgenstrukturanalyse:**

Summenformel:	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{OS}$
Molekulargewicht:	342.06 g/mol
Kristallgröße:	0.20 x 0.60 x 0.70 mm
Raumgruppe:	$P\bar{1}$
Kristallsystem:	triklin
Dichte:	$D_x = 1.655 \text{ g/cm}^3$

Parameter der Elementarzelle:

Zelllängen:	$a = 6.471(7) \text{ \AA}$ ; $b = 9.686(9) \text{ \AA}$ ; $c = 11.815(9) \text{ \AA}$ .
Zellwinkel:	$\alpha = 79.46(7)^\circ$ ; $\beta = 77.38(7)^\circ$ ; $\gamma = 73.28(8)^\circ$ .
Zellvolumen:	$V = 686.4(11) \text{ \AA}^3$ .
Moleküle / Elementarzelle:	$Z = 2$ .



### Mit 2,3-Dimethyl-2-buten

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.114 mmol) 5-Methylisothiocumarin (**2c**).

Alken: 2 ml (1.418 g; 16.9 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

### 3.2.5 Bestrahlungen von 5-Trifluormethylisocumarin (**1d**)

#### In Lösung

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda > 305$  nm (Tauchschaft mit Filterlösung **C**).

Bestrahlungsdauer:  $t = 112$  Stunden.

Ansatz: 10.0 mg (0.047 mmol) 5-Trifluormethylisocumarin (**1d**).

Lösungsmittel: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda > 340$  nm (Tauchschaft mit Filterlösung **B**).

Bestrahlungsdauer:  $t = 90$  Stunden.

Ansatz: 10.0 mg (0.047 mmol) 5-Trifluormethylisocumarin (**1d**).

Lösungsmittel: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 168$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.093 mmol) 5-Trifluormethylisocumarin (**1d**).

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

**Als Festphase**

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.070 mmol) 5-Trifluormethylisocumarin (**1d**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda > 340$  nm (Tauchschaft mit Filterlösung **B**).

Bestrahlungsdauer:  $t = 6$  Stunden.

Ansatz: 10.0 mg (0.070 mmol) 5-Trifluormethylisocumarin (**1d**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.070 mmol) 5-Trifluormethylisocumarin (**1d**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

**In Lösung mit Alkenen**

**Mit Tetrachlorethen**

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

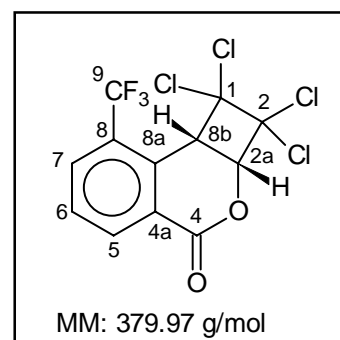
Ansatz: 20.0 mg (0.093 mmol) 5-Trifluormethylisocumarin (**1d**).

Alken: 2 ml (3.24 g; 19.5 mmol) Tetrachlorethen.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das eingeeingte Rohprodukt wurde mittels einer präparativen Dünnschichtchromatographie mit Dichlormethan als Eluens gereinigt. Danach verblieben 15.8 mg (0.042 mmol; 45.2 % d. Th.) des Photocycloadduktes **112** als farbloser Feststoff neben 10.4 mg (0.049 mmol; 52.3 % d. Th.) des Photoeduktes.

**Charakteristische Daten von 2 $\alpha$ ,8 $\beta$ -1,1,2,2-Tetrachloro-2,2a-dihydro-8-trifluormethyl-1H-cyclobuta[*c*][2]benzopyran-4-on (**112**)**



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.52 (d; 1H; H-5); 8.04 (d; 1H; H-7);  
7.74 (dd; 1H; H-6); 5.42 (d; 1H; H-2a);  
5.03 (d; 1H; H-8b).

**Kopplungen:**  $^3J_{5,6} = 7.63$  Hz;  $^3J_{6,7} = 8.14$  Hz;  $^3J_{2a,8b} = 7.63$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 159.5 (quart.; C-4); 134.4 (tert.; C-5);  
132.1 (q; tert.; C-7); 130.2 (tert.; C-6);  
129.4 (quart.; C-8a); 129.1 (quart.; C-8);

126.1 (quart.; C-4a); 125.2 (q; quart.; C-9);  
92.9 (quart.; C-2); 91.6 (quart.; C-1); 80.5 (tert.; C-2a);  
46.2 (tert.; C-8b).

**Kopplungen:**  $^1J_{F,9} = 271.3$  Hz;  $^3J_{F,7} = 4.8$  Hz.

### Mit 2,3-Dimethyl-2-buten

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.093 mmol) 5-Trifluormethylisocumarin (**1d**).

Alken: 2 ml (1.418 g; 16.9 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte nicht die erwarteten Produkte, sondern nur Zersetzungsprodukte, an!

### 3.2.6 Bestrahlungen von 5-Trifluormethylisothiocumarin (2d)

#### In Lösung

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.087 mmol) 5-Trifluormethylisothiocumarin (**2d**).

Lösungsmittel: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

**Als Festphase**

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

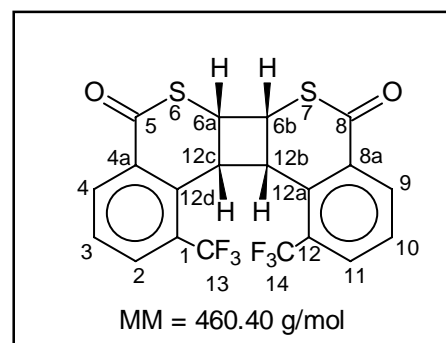
Ansatz: 20.0 mg (0.087 mmol) 5-Trifluormethylisothiocumarin (**2d**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte einen 65 %igen Umsatz zu Dimerisierungsprodukten an. Davon entfielen 40 % auf das Kopf-Kopf-*cis-cisoid-cis*-Dimer (**127**), 45 % auf das Kopf-Kopf-*cis-transoid-cis*-Dimer (**128**) und 15 % auf das Kopf-Schwanz-*cis-cisoid-cis*-Dimer (**129**). Die Verbindungen wurden durch eine präparative Dünnschichtchromatographie mit Dichlormethan als Eluens voneinander getrennt. Es verblieben 4.9 mg (0.011 mmol; 25 % d. Th.) des Kopf-Kopf-*cis-cisoid-cis*-Dimers (**127**), 5.3 mg (0.012 mmol; 27 % d. Th.) des Kopf-Kopf-*cis-transoid-cis*-Dimers (**128**), 1.2 mg (0.0026 mmol; 6 % d. Th.) des Kopf-Schwanz-*cis-cisoid-cis*-Dimers (**129**) und 6.2 mg (0.027 mmol; 31 %) Photoedukt (**2d**).

**Charakteristische Daten des Kopf-Kopf-*cis-cisoid-cis*-Dimers (**127**)**

(6 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,12 $\alpha$ ,12 $\beta$ -1,12-bis(trifluormethyl)-  
tetrahydrocyclobuta[1,2-*c*;4,3-  
*c'*]bis([2]benzothiopyran)-5,8-dione)



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8.09 (dd; 2H; H-4, H-9);  
7.65 (dd; 2H; H-2, H-11); 7.44 (dd; 2H; H-3, H-10);  
5.10 und 4.90 (AA'XX'-System; 4H;  
H-6 $\alpha$ , H-6 $\beta$ , H-12 $\beta$ , H-12 $\gamma$ ).

**Kopplungen:**

$${}^3J_{2,3} = {}^3J_{10,11} = 7.63 \text{ Hz}; {}^3J_{3,4} = {}^3J_{9,10} = 7.63 \text{ Hz};$$

$${}^4J_{2,4} = {}^4J_{9,11} = 1.52 \text{ Hz};$$

$$J_{AA'} = 8.50 \text{ Hz}; J_{AX} = 8.30 \text{ Hz}; J_{AX'} = 1.50 \text{ Hz};$$

$$J_{XX'} = -5.50 \text{ Hz}.$$

 **$^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$$\delta [\text{ppm}] = 187.1 \text{ (quart.; C-5, C-8);}$$

$$134.8 \text{ (quart.; C-12a, 12d); } 133.9 \text{ (quart.; C-4a, C-8a);}$$

$$132.5 \text{ (tert.; C-2, C-11); } 130.4 \text{ (tert.; C-4, C-9);}$$

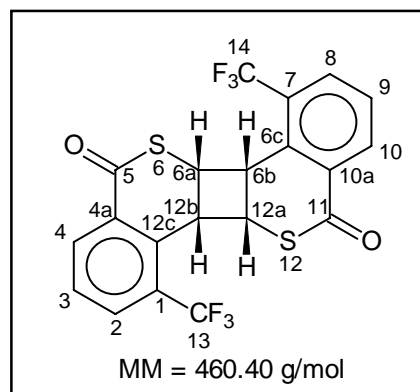
$$128.2 \text{ (tert.; C-3, C-10); } 47.6 \text{ (C-12b, C-12c);}$$

$$40.9 \text{ (tert.; C-6a, C-6b).}$$

Die C-Atome C-1, C-12, C-13 und C-14 konnten wegen ihrer C-F-Kopplung und zu geringer Intensität nicht detektiert werden.

**Charakteristische Daten des Kopf-Schwanz-*cis-cisoid-cis*-Dimeren (129)**

(6 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,12 $\alpha$ ,12 $\beta$ -1,7-bis(trifluormethyl)-tetrahydrocyclobuta[1,2-*c*;3,4-*c'*]bis([2]benzothiopyran)-5,11-dione)

 **$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$$\delta [\text{ppm}] = 8.38 \text{ (d; 2H; H-4, H-10);}$$

$$7.96 \text{ (d; 2H; H-2, H-8); } 7.60 \text{ (dd; 2H; H-3, H-9);}$$

$$5.03 \text{ und } 4.84 \text{ (AA'XX'-System; 4H;}$$

$$\text{H-6a, H-6b, H-12a, H-12b).}$$

**Kopplungen:**

$${}^3J_{3,4} = {}^3J_{9,10} = 8.13 \text{ Hz}; {}^3J_{2,3} = {}^3J_{8,9} = 7.63 \text{ Hz};$$

$$J_{AA'} = J_{XX'} = 0.0 \text{ Hz}; J_{AX} = J_{AX'} = 7.80 \text{ Hz};.$$

 **$^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$$\delta [\text{ppm}] = 188.3 \text{ (quart.; C-5, C-11);}$$

$$133.4 \text{ (quart.; C-6c, C-12c); } 132.5 \text{ (quart.; C-4a, C-10a)}$$

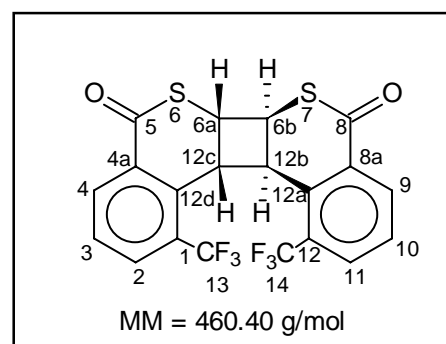


131.3 (tert.; C-2, C-8); 131.2 (tert.; C-4, C-10);  
 130.9 (tert.; C-3, C-9); 46.9 (tert.; C-6b, C-12b);  
 34.5 (tert.; C-6a, C12a).

Die C-Atome C-1, C-7, C-13 und C-14 konnten  
 wegen ihrer C-F-Kopplung und zu geringer Intensität  
 nicht detektiert werden.

### Charakteristische Daten des Kopf-Kopf-*cis-cisoid-cis*-Dimeren (128)

(6 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,12 $\beta$ ,12 $\alpha$ -1,12-bis(trifluormethyl)-  
 tetrahydrocyclobuta[1,2-*c*;4,3-  
*c'*]bis([2]benzothiopyran)-5,8-dione)



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.35 (d; 2H; H-4, H-9);  
 7.80 (d; 2H; H-2, H-11); 7.56 (dd; 2H; H-3, H-10);  
 4.98 und 4.31 (AA'XX'-System; 4H;  
 H-6a, H-6b, H-12b, H-12c).

**Kopplungen:**  $^3J_{2,3} = ^3J_{10,11} = 7.63$  Hz;  $^3J_{3,4} = ^3J_{9,10} = 8.14$  Hz;  
 $J_{AA'} = 6.40$  Hz;  $J_{AX} = 6.75$  Hz;  $J_{AX'} = 0.0$  Hz;  
 $J_{XX'} = -0.60$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 189.4 (quart.; C-5, C-8);  
 135.3 (quart.; C-12a, C-12d); 134.5 (quart.; C-4a, C-8a);  
 133.5 (tert.; C-4, C-9); 133.2 (tert.; C-2, C-11);  
 128.4 (tert.; C-3, C-10); 47.7 (tert.; C-6a, C-6b);  
 40.2 (C-12b, C-12c).

Die C-Atome C-1, C-12, C-13 und C-14 konnten  
 wegen ihrer C-F-Kopplung und zu geringer Intensität  
 nicht detektiert werden.

### 3.2.7 Bestrahlungen von 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]pyran-4-on (Benzo[*f*]isocumarin, **1e**)

#### In Lösung

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda > 305$  nm (Tauchschacht mit Filterlösung C).

Bestrahlungsdauer:  $t = 90$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.102 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]pyran-4-on (**1e**).

Lösungsmittel: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.102 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]pyran-4-on (**1e**).

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

#### Als Festphase

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.0765 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]pyran-4-on (**1e**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.0765 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]pyran-4-on (**1e**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

### **In Lösung mit Alkenen**

#### **Mit Tetrachlorethen**

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.102 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]pyran-4-on (**1e**).

Alken: 2 ml (3.24 g; 19.5 mmol) Tetrachlorethen.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.102 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]pyran-4-on (**1e**).

Alken: 2 ml (3.24 g; 19.5 mmol) Tetrachlorethen.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

### Mit 2,3-Dimethyl-2-buten

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.102 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]pyran-4-on (**1e**).

Alken: 2 ml (1.418 g; 16.9 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.102 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]pyran-4-on (**1e**).

Alken: 2 ml (1.418 g; 16.9 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

### 3.2.8 Bestrahlungen von 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on (Benzo[*f*]isothiocumarin, **2e**)

#### In Lösung

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda > 305$  nm (Tauchschaft mit Filterlösung **C**).

Bestrahlungsdauer:  $t = 90$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.094 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on (**2e**).

Lösungsmittel: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.094 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on (**2e**).

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

### Als Festphase

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.0707 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on (**2e**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda > 340$  nm (Tauchschacht mit Filterlösung **B**).

Bestrahlungsdauer:  $t = 6$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.0707 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on (**2e**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.0707 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on (**2e**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

### **In Lösung mit Alkenen**

#### **Mit Tetrachlorethen**

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.094 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on (**2e**).

Alken: 2 ml (3.24 g; 19.5 mmol) Tetrachlorethen.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.094 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on (**2e**).

Alken: 2 ml (3.24 g; 19.5 mmol) Tetrachlorethen.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

**Mit 2,3-Dimethyl-2-buten**

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.094 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on (**2e**).

Alken: 2 ml (1.418 g; 16.9 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.094 mmol) 4*H*-Naphtho[2,1-*c*]thiopyran-4-on (**2e**).

Alken: 2 ml (1.418 g; 16.9 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

**3.2.9 Bestrahlungen von 4*H*, 7*H* – Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion (1f)****In Lösung**

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.070 mmol) 4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion

(1f).

Lösungsmittel: 15.0 ml abs. Acetonitril.

Während der Bestrahlung war eine Ausfällung zu beobachten. Nach den 24 Stunden wurde das überstehende Acetonitril abdekantiert und der ausgefallene Feststoff fünfmal mit je 10 ml kaltem Acetonitril gewaschen. Die Auswage des Feststoffs erbrachte 10.4 mg. Die vereinigten Acetonitril-Phasen wurden im Vakuum eingengt und erbrachten 4.3 mg Substanz. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des ausgefallenen Feststoffs ergab nur *cisoides* Dimer (97), die der eingengten Waschlösung eine Mischung aus 37 % Edukt (1f) und 63 % *cisoidem* Dimer (97). Eine Trennung war nicht möglich.

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.070 mmol) 4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion  
(1f).

Lösungsmittel: 15.0 ml abs. Benzol.

Während der Bestrahlung war eine Ausfällung zu beobachten. Nach 24 Stunden wurde das überstehende Benzol im Vakuum abdestilliert. Die Auswage betrug 14.8 mg (quantitativ). Ein Teil des verbliebenen Feststoffs wurde in DMSO- $d^6$  gelöst und NMR-spektroskopisch vermessen. In der Probe fanden sich 9 % Edukt (1f), 12 % des *transoiden* (98) und 79 % des *cisoiden* Dimers (97). Eine Trennung war nicht möglich.

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda > 390$  nm (Tauchschaft mit Filterlösung A).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 10.0 mg (0.047 mmol) 4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion  
(1f).

Lösungsmittel: 12.0 ml abs. Acetonitril.



Während der Bestrahlung war eine Ausfällung zu beobachten. Nach den 24 Stunden wurde das überstehende Acetonitril abdekantiert und der ausgefallene Feststoff fünfmal mit je 10 ml kaltem Acetonitril gewaschen. Die Auswage des Feststoffs erbrachte 8.7 mg. Die vereinigten Acetonitril-Phasen wurden im Vakuum eingeengt und erbrachten 1.1 mg Substanz. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des ausgefallenen Feststoffs ergab reines *cisoides* Dimer (**97**), die der eingeengten Waschlösung eine Mischung aus 50 % Edukt (**1f**) und 50 % *cisoidem* Dimer (**97**). Eine Trennung war nicht möglich.

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda > 390$  nm (Tauchschacht mit Filterlösung **A**).

Bestrahlungsdauer:  $t = 2$  Stunden.

Ansatz: 6.1 mg (0.028 mmol) 4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion (**1f**) und 14.7 mg (0.115 mmol) Naphthalin.

Lösungsmittel: 10.0 ml abs. Acetonitril.

Während der Bestrahlung war eine Ausfällung zu beobachten. Nach zwei Stunden wurde das überstehende Acetonitril abdekantiert und der ausgefallene Feststoff fünfmal mit je 10 ml kaltem n-Hexan gewaschen. Die Auswage des Feststoffs erbrachte 5.5 mg. Die vereinigten Hexan-Phasen wurden im Vakuum eingeengt und erbrachten nur Naphthalin. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des ausgefallenen Feststoffs ergab reines *cisoides* Dimer (**97**).

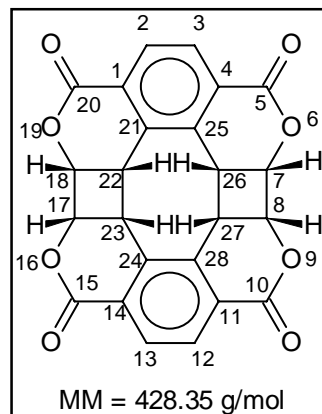
### Als Festphase

In 5 ml n-Hexan wurden 20 mg (0.093 mmol) 4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion suspendiert (feinste Pulverisierung durch Ultraschallbad). Die Suspension wurde mit Argon gesättigt und für 24 Stunden bei 350 nm im Rayonet-Reaktor bestrahlt. Danach wurde das überstehende n-Hexan abdekantiert und der verbliebene Feststoff fünfmal mit je 10 ml kaltem n-Hexan gewaschen. Die Auswage des Feststoffs ergab 20.0 mg (quantitativ). Ein Teil des Feststoffs wurde in DMSO- $d_6$  gelöst und NMR-spektroskopisch vermessen. Neben 6% Edukt (**1f**) fanden sich 9 % des *transoiden* Dimers (**98**) und 85 % des *cisoiden* Dimers (**97**). Eine Trennung war nicht möglich.

## Charakteristische Daten der Dimeren

### *Cisoides* Dimer (97)

7 $\alpha$ ,8  $\alpha$ ,17  $\alpha$ ,18  $\alpha$ ,22  $\alpha$ ,23  $\alpha$ ,26  $\alpha$ ,27  $\alpha$ -6,9,16,19-Tetraoxa-  
nonacyclo[12.6.4.4<sup>4,11</sup>.0<sup>7,26</sup>.0<sup>8,27</sup>.0<sup>17,23</sup>.0<sup>18,22</sup>.0<sup>21,25</sup>.0<sup>24,28</sup>]oktaeikosa-  
-hex-1,3,11,13,21(25),24(28)-en-5,10,15,20-tetraon



**Schmelzpunkt:** [ $^{\circ}\text{C}$ ] = > 360 (!).

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7.79 (s; 4H; **H**-arom.);  
5.65 (4H; -O-C-**H**) und 4.46 (4H; Ar-C-**H**)  
(AA'XX'-System).

**Kopplungen:**  $J_{AA'} = 9.4$  Hz;  $J_{AX} = 8.0$  Hz;  $J_{AX'} = 1.5$  Hz;  $J_{XX'} = -5.7$  Hz.

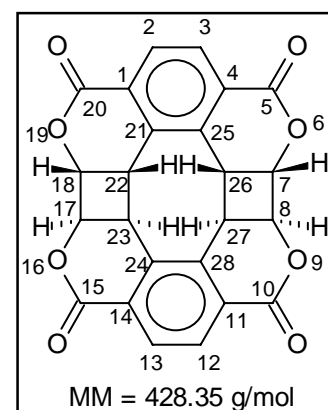
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = 160.9 (quart.; C=O);  
136.3 (quart.; C-C-H); 127.8 (tert.; C-arom.);  
126.5 (quart.; C-C=O); 73.6 (tert.; -O-C-H);  
36.2 (tert.; Ar-C-H).

**IR (KBr-Preßling):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1728 (C=O).

**Elementaranalyse:** Berechnet C: 67.30%; H: 2.82%.  
Gefunden: C: 66.90/66.66%; H: 2.68/2.80%.

### *Transoides* Dimer (98)

7 $\alpha$ ,8  $\beta$ ,17  $\beta$ ,18  $\alpha$ ,22  $\alpha$ ,23  $\beta$ ,26  $\alpha$ ,27  $\beta$ -6,9,16,19-Tetraoxa-  
nonacyclo[12.6.4.4<sup>4,11</sup>.0<sup>7,26</sup>.0<sup>8,27</sup>.0<sup>17,23</sup>.0<sup>18,22</sup>.0<sup>21,25</sup>.0<sup>24,28</sup>]okta  
ikosa-hex-1,3,11,13,21(25),24(28)-en-5,10,15,20-tetraon



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>):  $\delta$  [ppm] = 8.05 (s; 4H; **H**-arom.);  
5.43 (4H; -O-C-**H**) und 4.32 (Ar-C-**H**)  
(AA'XX'-System).

**Kopplungen:**  $J_{AA'}$  = 9.34 Hz;  $J_{AX}$  = 8.90 Hz;  $J_{AX'}$  = -2.00 Hz;  
 $J_{XX'}$  = 1.60 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>):  $\delta$  [ppm] = aus der Mischung nicht bestimmbar.

### In Lösung mit Alkenen

### Mit Tetrachlorethen

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda$  = 350 nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer: t = 24 Stunden.

Ansatz: 10.0 mg (0.047 mmol) 4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion  
(**1f**).

Alken: 4 ml (6.48 g; 39.1 mmol) Tetrachlorethen.

Lösungsmittel: 8.0 ml abs. Acetonitril.

Während der Bestrahlung war eine Ausfällung zu beobachten. Die Auswage nach abdestillieren des Acetonitrils betrug 21.2 mg. Die Untersuchung der Produktverteilung im

NMR-Spektrum ergab 80 % *transoides* doppeltes Additionsprodukt (**115**) und 20 % *cisoides* Additionsprodukt (**116**). Es fand sich kein Dimer und kein Monoaddukt.

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda > 390$  nm (Tauchschacht mit Filterlösung **A**).

Bestrahlungsdauer: t = 30 Minuten.

Ansatz: 10.0 mg (0.047 mmol) 4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion  
(**1f**).

Alken: 4 ml (6.48 g; 39.1 mmol) Tetrachlorethen.

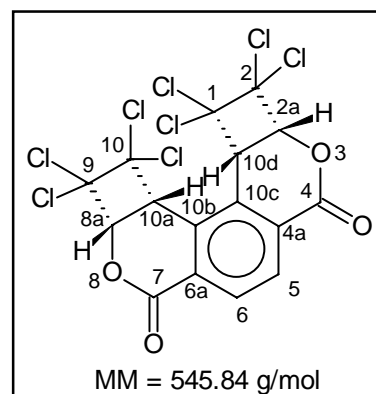
Lösungsmittel: 8.0 ml abs. Acetonitril.

Während der Bestrahlung war eine Ausfällung zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand dreimal mit je 5 ml Acetonitril gewaschen. Der Rückstand wurde im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verblieben 2.3 mg Feststoff. Die vereinigten Lösungsmittel-Phasen wurden ebenso im Vakuum zur Trockne eingengt. Hiernach verblieben 8.4 mg. Das NMR-Spektrum des Rückstandes ergab eine 1:1 - Mischung aus dem *cisoidem* Dimer (**97**) und dem Monoaddukt (**114**). Das NMR-Spektrum der eingengten Waschlösungen ergab das reine Monoaddukt (**114**).

### Charakteristische Daten der Addukte

#### *Cisoides* doppeltes Addukt (**116**)

2 $\alpha$ ,8 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,10 $d\alpha$ -1,1,2,2,9,9,10,10-Oktachloro-  
1,2,8a,9,10,10a-hexahydro-2*aH*,4*H*,7*H*,10*dH*-benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]bis(cyclobuta[b]pyran)-4,7-dion



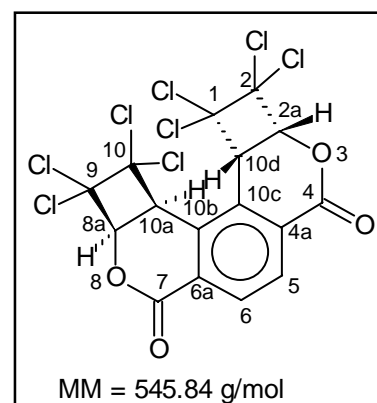
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>):  $\delta$  [ppm] = 8.40 (s; 2H; **H**-arom.);  
5.69 (d; 2H; -O-C-**H**); 5.63 (d; 2H; Ar-C-**H**).

**Kopplungen:**  $^3J_{\text{OCH,ArCH}} = 7.09 \text{ Hz.}$

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz, DMSO- $d^6$ ):**  $\delta$  [ppm] = 159.8 (quart.; C-4, C-7);  
 131.6 (tert.; C-5, C-6); 131.3 (quart.; C-10b, C-10c);  
 129.9 (quart.; C-4a, C-6a); 92.9 (quart.; C-2, C-9);  
 91.0 (quart.; C-1, C-10); 80.5 (tert.; C-2a, C-8a);  
 45.6 (tert.; C-10a, C-10d).

**Transoides doppeltes Addukt (115)**

2 $\alpha$ ,8 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,10 $\beta$ ,10 $\delta$ -1,1,2,2,9,9,10,10-Oktachloro-  
 1,2,8a,9,10,10a-hexahydro-2a*H*,4*H*,7*H*,10*dH*-benzo[1,2-*c*:4,3-  
*c'*]bis(cyclobuta[b]pyran)-4,7-dion



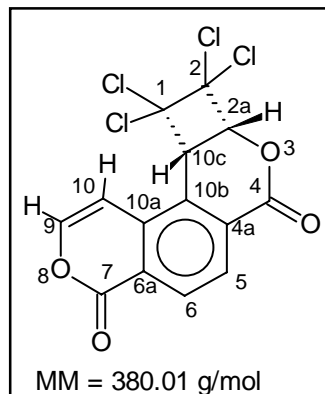
**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d^6$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.38 (s; 2H; **H**-arom.);  
 5.94 (d; 2H; -O-C-**H**); 5.17 (d; 2H; Ar-C-**H**).

**Kopplungen:**  $^3J_{\text{OCH,ArCH}} = 7.56 \text{ Hz.}$

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz, DMSO- $d^6$ ):**  $\delta$  [ppm] = 159.1 (quart.; C-4, C-7);  
 131.2 (tert.; C-5, C-6); 131.1 (quart.; C-10b, C-10c);  
 128.4 (quart.; C-4a, C-6a); 91.7 (quart.; C-2, C-9);  
 90.8 (quart.; C-1, C-10); 80.0 (tert.; C-2a, C-8a);  
 46.3 (tert.; C-10b, C-10d).

**Monoaddukt (114)**

2 $\alpha$ ,10 $\alpha$ -1,1,2,2-Tetrachloro-1,2-dihydro-2*H*,4*H*,7*H*,10*cH*-  
cyclobuta[*a*](benzo[1,2-*c*;4,3-*c'*]dipyran)-4,7-dion



**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  [ppm] = 8.38 (d; 1H; H-6);  
8.27 (d; 1H; H-5); 7.55 (d; 1H; H-9);  
6.81 (d; 1H; H-10); 5.65 (d; 1H; H-2a);  
5.22 (d; 1H; H-10c).

**Kopplungen:**  $^3J_{5,6} = 8.51$  Hz;  $^3J_{9,10} = 5.83$  Hz;  $^3J_{2a,10c} = 7.88$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  [ppm] = 164.9 (quart.; C-7);  
161.7 (quart.; C-4); 148.3 (tert.; C-10);  
136.9 (quart.; C-10a); 133.4 (quart.; C-4a);  
132.3 (quart.; C-10b); 131.4 (tert.; C-6);  
129.7 (tert.; C-5); 129.5 (quart.; C-6a);  
104.2 (tert.; C-9); 92.3 (quart.; C-2);  
90.1 (quart.; C-1); 81.5 (tert.; C-2a);  
47.3 (tert.; C-10c).

### 3.2.10 Bestrahlungen von 1*H*,2*H*,4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion (**1g**)

#### In Lösung mit Alkenen

#### Mit Tetrachlorethen

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 5.0 mg (0.023 mmol)

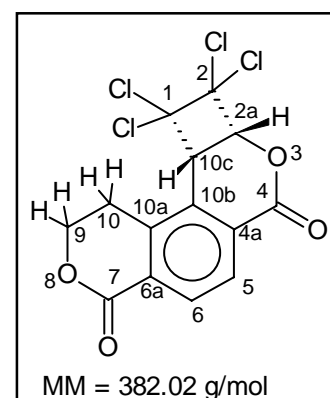
1*H*,2*H*,4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dion (**1g**).

Alken: 4 ml (6.48 g; 39.1 mmol) Tetrachlorethen.

Lösungsmittel: 8.0 ml abs. Acetonitril.

Das eingeeingte Rohprodukt wurde mittels einer präparativen Dünnschichtchromatographie mit Dichlormethan als Eluens gereinigt. Danach verblieben 8.0 mg (0.021 mmol; 91 % d. Th.) des Photocycloadduktes **113**.

#### Charakteristische Daten von 2 $\alpha$ ,10 $\alpha$ -1,1,2,2-Tetrachloro-1,2-dihydro-2*aH*,4*H*,7*H*,9*H*,10*H*,10*cH*-cyclobuta[*a*](benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran)-4,7-dion (**113**)



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN):

$\delta$  [ppm] = 8.20 (dd; 2H; H-5, H-6);

5.60 (d; 1H; H-2a); 5.04 (d; 1H; H-10c);

4.62 und 4.54 (m; 2H; H-9); 3.19 (m; 2H; H-10).

Kopplungen:

<sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.14 Hz; <sup>3</sup>J<sub>2a,10c</sub> = 8.14 Hz.

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100,62 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  [ppm] = 164.5 (quart.; C-7); 161.2 (quart.; C-4);  
141.3 (quart.; C-10b); 131.9 (quart.; C-4a);  
131.7 (tert.; C-6); 131.3 (quart.; C-10a);  
129.8 (tert.; C-5); 128.6 (quart.; C-6a);  
93.4 (quart.; C-2); 92.7 (quart.; C-1);  
81.4 (tert.; C-2a); 67.9 (sek.; C-9);  
55.3 (sek.; C-10); 47.7 (tert.; C-10c);

### 3.2.11 Bestrahlungen von 5-Methoxyisocumarin

#### In Lösung

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.085 mmol) 5-Methoxyisocumarin (**1h**).

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Chloroform.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.085 mmol) 5-Methoxyisocumarin (**1h**).

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Chloroform.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).



Bestrahlungsdauer:  $t = 168$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.085 mmol) 5-Methoxyisocumarin (**1h**).

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Chloroform.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

### 3.2.12 Bestrahlungen von 6-Methoxyisocumarin (**1i**)

#### In Lösung

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.085 mmol) 6-Methoxyisocumarin (**1i**).

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV1:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.085 mmol) 6-Methoxyisocumarin (**1i**).

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

#### Als Festphase

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.085 mmol) 6-Methoxyisocumarin (**1i**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV2:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 24$  Stunden.

Ansatz: 15.0 mg (0.085 mmol) 6-Methoxyisocumarin (**1i**).

Lösungsmittel zur Erzeugung der Festphase: 2.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

### In Lösung mit Alkenen

#### Mit Tetrachlorethen

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.114 mmol) 6-Methoxyisocumarin (**1i**).

Alken: 2 ml (3.24 g; 19.5 mmol) Tetrachlorethen.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.114 mmol) 6-Methoxyisocumarin (**1i**).

Alken: 2 ml (3.24 g; 19.5 mmol) Tetrachlorethen.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

### Mit 2,3-Dimethyl-2-buten

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 300$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.114 mmol) 6-Methoxyisocumarin (**1i**).

Alken: 2 ml (1.418 g; 16.9 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

Durchführung nach AAV3:

Wellenlänge:  $\lambda = 350$  nm (Rayonet).

Bestrahlungsdauer:  $t = 48$  Stunden.

Ansatz: 20.0 mg (0.114 mmol) 6-Methoxyisocumarin (**1i**).

Alken: 2 ml (1.418 g; 16.9 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten.

Lösungsmittel: 4.0 ml abs. Acetonitril.

Das nach der Bestrahlung aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keinen Umsatz!

## F Literaturverzeichnis

- [1] a) H. T. Witt, *Angew. Chem.* **74** (1962), 165.  
b) M. Calvin, *Angew. Chem.* **77** (1965), 821.  
c) G. Renger, *Angew. Chem.* **99** (1987), 660.
- [2] H. Ulrich, *Photographie*, Ullmann, Bd. **18** (1979), 399.
- [3] K. Dermann, H. Rentsch, J. Rothaut,  
*Nachrichten a. Chem., Tech. U. Lab.* **43** (1995), 535.
- [4] H. Gold, H. Theidel, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*,  
Verlag Chemie, Weinheim, New York, 4. Aufl. 1976, Bd. **17**, 459.
- [5] J. Malaszkiwicz, F. Förg, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*,  
Verlag Chemie, Weinheim, New York, 4. Aufl. 1976, Bd. **12**, 564.
- [6] A. G. Grand, F. P. Gasparro, *The Spectrum* **6** (1993), 28.
- [7] a) G. Wald, *Angew. Chem.*, **80** (1968), 857.  
b) G. Wald, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 81.  
c) M Ottolenghi, *Adv. Photochem.* **12** (1985), 97.
- [8] R. A. Hill in *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products* **49**,  
Founded by L. Zechmeister, Springer Verlag, Wien, New York, 1986.
- [9] W. B. Turner, *Fungal Metabolites*, Academic Press, London, New York, 1971.
- [10] C. Abell, M. J. Garson, F. J. Leeper, J. Staunton,  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982), 1011.
- [11] J. S. E. Holker, K. Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1975), 525.
- [12] F. E. Scott, T. J. Simpson, L. A. Trimble, J. C. Vederas,  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1984), 756.
- [13] L. Cattel, J. F. Grove, D. Shaw, *J. Chem. Soc. Perkin I* (1973), 2626.
- [14] L. Colombo, C. Gennari, C. Scolastico, F. Aragozzini, C. Merendi,  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1979), 492.
- [15] L. Colombo, C. Gennari, C. Scolastico, F. Aragozzini, C. Merendi,  
*J. Chem. Soc. Perkin I* (1980), 2549.
- [16] J. Barber, J. Staunton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1979), 1098.
- [17] R. H. Carter, M. J. Garson, J. Staunton,  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1979), 1097.

- [18] L. Colombo, C. Genari, D. Potenza, C. Scolastico, F. Aragozzini, C. Merendi, *J. Chem. Soc. Perkin I* (1981), 2594.
- [19] G. Billek, H. Kindl, *Monatshefte Chemie* **93** (1962), 85.
- [20] G. Billek, H. Kindl, *Monatshefte Chemie* **93** (1962), 814.
- [21] O. Ceska, S. K. Chaudhary, P. Warrington, M. J. Ashwood-Smith, G. W. Bushnell, G. A. Poulton, *Phytochemistry* **27** (1988), 2083.
- [22] H. Umezawa, *Pure Appl. Chem.* **33** (1973), 129.
- [23] T. Munakata, *Chem. Abstr.* **95** (1981), 42826.
- [24] K. Umehara, M. Matsumoto, M. Nakamura, T. Miyase, M. Kuroyanagi, H. Noguchi, *Chem. Pharm. Bull.* **48** (2000), 566.
- [25] N. Lindquist, W. Fenical, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990), 2389.
- [26] A. Schönberg, N. Latif, R. Moubasher, W. I. Awad, *J. Chem. Soc.* (1950), 374.
- [27] A. Schönberg, N. Latif, R. Moubasher, A. Sina, *J. Chem. Soc.* (1951), 1364.
- [28] C. Kaneko, T. Naito, C. Miwa, *Heterocycles*, **19** (1982), 2275.
- [29] J. Suzuki, T. Watanabe, S. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.* **36** (1988), 2204.
- [30] J. Suzuki, T. Watanabe, K. Sato, S. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.* **36** (1988), 4567.
- [31] K. Undheim, B. P. Nilsen, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **B 29** (1975), 503.
- [32] I. R. Dunkin, G. A. Bell, *Tetrahedron* **41** (1985), 339.
- [33] J. Bethke, J. Kopf, P. Margaretha, B. Pignon, L. Dupont, L. E. Christiaens, *Helv. Chim. Acta* **80** (1997), 1865.
- [34] G. S. Hammond, C. A. Stout, A. A. Lamola, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964), 3103.
- [35] R. Hoffmann, P. P. Wells, H. Morrison, *J. Org. Chem.* **36** (1971), 102.
- [36] P. P. Wells, H. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975), 154.
- [37] D. Kanne, K. Straub, J. E. Hearst, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982), 6754.
- [38] T. Otsuki, *Chem. Lett.* (1987), 453.
- [39] B. D. Ratiner, T. Otsuki, *Chem. Lett.* (1989), 1035.
- [40] C. Karbe, P. Margaretha, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **57** (1991), 231.
- [41] C. P. Klaus, C. Thiemann, J. Kopf, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* **78** (1995), 1079.
- [42] R. D. Barry, *Chem. Rev.* **64** (1964), 229.
- [43] J. A. Burns, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990), 6296.
- [44] E. J. Corey, J.-L. Gras, P. Ulrich, *Tetrahedron Lett.* **11** (1976), 809.
- [45] A. G. Schulz, S. J. Kirincich, *J. Org. Chem.* **61** (1996), 5631.
- [46] M. Ahmar, R. Bloch, *Synth. Commun.* **22** (1992), 1417.

- [47] D. L. Mohler, D. W. Thompson, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987), 2567.
- [48] F. Bonadies, R. Di Fabio, *J. Org. Chem.* **49** (1984), 1647.
- [49] J. N. Srivastava, D. N. Chaudhury, *J. Org. Chem.* **27** (1962), 4337.
- [50] W. C. Lumma, G. A. Dutra, C. A. Voeker, *J. Org. Chem.* **35** (1970), 3442.
- [51] H. Buschmann, R. Michel,  
*Fortschr. Teerfarbenfabr. verw. Industriezweige* **22** (1935), 343.
- [52] B. Unterhalt, R. Jöstingmeier, *Pharmazie* **51** (1996), 641.
- [53] J. Nishimura, Y. Nakamura, Y. Hayashida, T. Kudo, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000), 679.
- [54] Die Röntgenstrukturdaten sind hinterlegt beim  
*Cambridge Crystallographic Data Center*, University Chemical Laboratory,  
12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK.  
CCDC 139670 für Verbindung **1e**, CCDC 139671 für Verbindung **2e**.
- [55] S. Nonoyama, N. Yonezawa, K. Saigo, M. Hasegawa, Y. Iitaka,  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987), 349.
- [56] J. W. Hanifin, E. Cohen, *Tetrahedron Lett.* **13** (1966), 1419.
- [57] P. P. Wells, H. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975), 154.
- [58] G. R. Evanega, D. L. Fabiny, *Tetrahedron Lett.* **18** (1968), 2241.
- [59] G. L. Evanega, D. L. Fabiny, *Tetrahedron Lett.* **21** (1971), 1749.

## G Sicherheitsdaten

Die Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel sind in Tabelle 14 wiedergegeben. Es sei darauf hingewiesen, dass die Daten einer stetigen Aktualisierung unterliegen und deshalb vor Gebrauch der Substanzen stets die aktuellen Sicherheitsdaten einzuholen sind. Hierzu eignen sich u. a. die Chemikalienkataloge der Firmen *Sigma-Aldrich*, *Merck* und *Fluka*.

Substanz		R-Sätze	S-Sätze	MAK [mg/m <sup>3</sup> ]
Tetrahydrofuran	F, X <sub>i</sub>	11-19-36/37	16-29-33	50
Diethylether	F+	12-19	9-16-29-33	400
Lithiumaluminiumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.6	-
MEM-Chlorid	T	45-10-36/37/38	53-16-45	-
Dichlormethan	X <sub>n</sub>	22-31-36/37	8-26-41	-
N-Ethyl-diisopropylamin	F, X <sub>i</sub>	11-36/38	-	-
Titantetrachlorid	C	14-34-36/37	7/8-26-45	-
Pyridiniumchlorochromat	T	49-36/37/38-43	53-24-37-45	-
NBS	X <sub>n</sub>	22-36/37/38	26-36	-
Triethylamin	F, C	11-20/21/22-35	3-16-26-29-36/37/39-45	1
Benzylmercaptan	X <sub>n</sub>	20/22-36/38	23.2	-
Trifluoressigsäureanhydrid	C	35	23.2-26-28.6-36/37/39-45	-
DMF	T	61-E20/21-36	53-45	10
Tetrachlorkohlenstoff	T, N	23/24/25-40-48/23-52/53-59	23.2-36/37-45-59-61	-
Chloroform	X <sub>n</sub>	22-38-40-48/20/22	36/37	10
Tetrachlorethen	X <sub>n</sub> , N	40-51/53	23.2-36/37-61	-
2,3-Dimethylbut-2-en	F	11	16	-

**Tabelle 14: Sicherheitsdaten**

## Sicherheitsdaten

---

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



## **Danksagung**

Zum Gelingen dieser Arbeit hat eine Vielzahl von Personen aus allen Bereichen innerhalb und außerhalb der Wissenschaft einen mehr oder weniger großen Beitrag geleistet, denen ich an dieser Stelle ohne explizite namentliche Nennung danken möchte. Insbesondere gilt mein Dank den Angehörigen des Instituts für Organische Chemie, die mich in vielen Bereichen unterstützt haben.

Herrn Dr. Sinnwell und seinen Mitarbeiterinnen in der NMR-Abteilung des Instituts für Organische Chemie danke ich für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren.

Bei Herrn Prof. Dr. J. Kopf und seiner Mitarbeiterin aus dem Institut für Anorganische Chemie bedanke ich mich für die Vorbereitung, die Aufnahme und die Berechnung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn M. Preuße und Frau A. Meiners aus dem Institut für Organische Chemie gilt mein Dank für die Anfertigung der Massenspektren.

Herrn Prof. Dr. W. A. König danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Bei Frau K. Schmidt bedanke ich mich für die Synthese verschiedener Verbindungen.

Den weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. P. Margaretha danke ich für die gute Zusammenarbeit, das gute Arbeitsklima (nicht nur in chemischer Hinsicht) und die fortwährende Diskussionsbereitschaft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die gewährte finanzielle Förderung.

Meinen Eltern und Großeltern danke ich für ihr jahrelanges Interesse und ihre fortwährende Unterstützung seit Beginn meines Studiums.

Schließlich gilt mein Dank meiner Frau für ihre Teilnahme, ihre Geduld und ihren unermüdlichen Beistand.

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name: Michael Andreas Kinder, geb. Walter  
Geburtsdatum: 15. Oktober 1967  
Geburtsort: Solingen  
Familienstand: verheiratet

### **Schulbildung**

1973 - 1977 Grundschole Islandstrasse in Hamburg  
1977 - 1978 Wilhelm-Raabe-Gymnasium in Lüneburg  
1978 - 1986 Gymnasium Oldenfelde in Hamburg  
11. Juni.1986 Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife

### **Zivildienst**

Okt. 1986 - Mai 1988 Hafenkrankenhaus in Hamburg

### **Studienverlauf**

02. Apr. 1990 Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Hamburg  
20. Okt. 1992 Diplomvorprüfung  
15. Juli.1996 Diplomhauptprüfung  
Aug. 1996 - Mai 1997 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie  
13. Mai 1997 Erwerb des Diploms  
Juli 1997 - April 2001 Dissertation am Institut für Organische Chemie

### **Anstellungsverhältnisse**

Aug. 1996 - März 1998 Lehrbeauftragter der Universität Hamburg  
April 1998 - März 2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemieder Universität Hamburg  
April 2000 - April 2001 Wissenschaftlicher Angestellter im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projektes

Hamburg, den 24. April 2001

## Publikationen

Michael A. Kinder, Jürgen Kopf and Paul Margaretha,  
"Solid State Photochemistry of Isocoumarins and Isothiocoumarins ",  
*Tetrahedron* **56** (2000), 6763-6767.

Michael A. Kinder and Paul Margaretha,  
"Photochemistry of 4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyran-4,7-dione, a twofold Isocoumarin"  
*Organic Letters* **2** (2000), 4253-4255.



## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, Michael Andreas Kinder, geb. Walter, geboren am 15. Oktober 1967 in Solingen, die vorliegende Arbeit in der Zeit von Juli 1997 bis zum Dezember 2000 am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg selbständig und ohne fremde Hilfe durchgeführt und angefertigt zu haben.

Außerdem versichere ich, diese Arbeit nicht zur Promotion an einer anderen Universität eingereicht haben und auch keine früheren Promotionsversuche an anderen Universitäten unternommen habe.

Hamburg, den 24. April 2001