

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 (NEt₃) 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 (NEt₃) 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**.

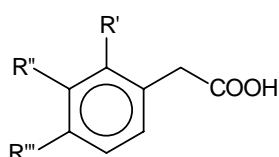
Bei den Bestrahlungen mit Tetrachlorethen konnten von den Isocumarinen **1b-d**, **1f** und **1g** die jeweiligen [2+2]-Photocycloadditionsprodukte **110-116** isoliert werden. Die Isocumarine **1e** und **1i** zeigten keine Produktbildung.

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.

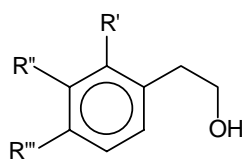
Die Bestrahlungen von **2b** und **2c** mit Tetrachlorethen führten zu den *cis*-verknüpften [2+2]-Photocycloadditionsprodukten **130** und **131**. Von beiden Verbindungen wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Die Bestrahlung von **2e** mit Tetrachlorethen erbrachte kein Produkt.

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.



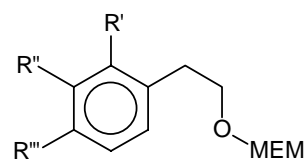
82

- b: R' = CH₃, R'' = R''' = H
 c: R' = R'' = H, R''' = CH₃
 d: R' = CF₃, R'' = R''' = H
 e: R' = R'' = C₄H₉, R''' = H
 f = g: R' = CH₂COOH, R'' = R''' = H
 h: R' = OMe, R'' = R''' = H
 i: R' = H, R'' = OMe, R''' = H



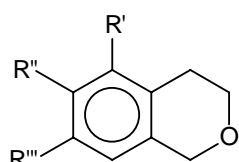
81

- b: R' = CH₃, R'' = R''' = H
 c: R' = R'' = H, R''' = CH₃
 d: R' = CF₃, R'' = R''' = H
 e: R' = R'' = C₄H₉, R''' = H
 f = g: R' = CH₂CH₂OH, R'' = R''' = H
 h: R' = OMe, R'' = R''' = H
 i: R' = H, R'' = OMe, R''' = H



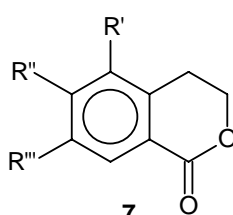
84

- b: R' = CH₃, R'' = R''' = H
 c: R' = R'' = H, R''' = CH₃
 d: R' = CF₃, R'' = R''' = H
 e: R' = R'' = C₄H₉, R''' = H
 f = g: R' = CH₂CH₂O-MEM, R'' = R''' = H
 h: R' = OMe, R'' = R''' = H



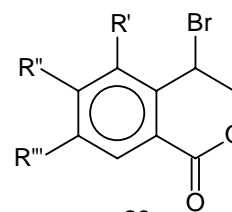
73

- b: R' = CH₃, R'' = R''' = H
 c: R' = R'' = H, R''' = CH₃
 d: R' = CF₃, R'' = R''' = H
 e: R' = R'' = C₄H₉, R''' = H
 f = g: R' = R'' = CH₂CH₂OCH₂, R''' = H
 h: R' = OMe, R'' = R''' = H
 i: R' = H, R'' = OMe, R''' = H



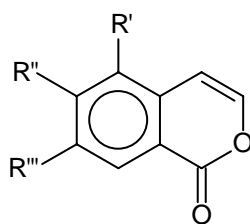
7

- b: R' = CH₃, R'' = R''' = H
 c: R' = R'' = H, R''' = CH₃
 d: R' = CF₃, R'' = R''' = H
 e: R' = R'' = C₄H₉, R''' = H
 f = g: R' = R'' = CH₂CH₂OCO, R''' = H
 h: R' = OMe, R'' = R''' = H
 i: R' = H, R'' = OMe, R''' = H



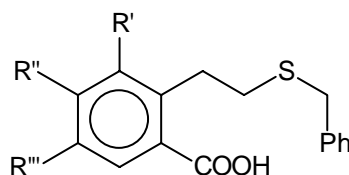
80

- b: R' = CH₃, R'' = R''' = H
 c: R' = R'' = H, R''' = CH₃
 d: R' = CF₃, R'' = R''' = H
 e: R' = R'' = C₄H₉, R''' = H
 f: R' = R'' = CHBrCH₂OCO, R''' = H
 g: R' = R'' = CH₂CH₂OCO, R''' = H
 h: R' = OMe, R'' = R''' = H
 i: R' = H, R'' = OMe, R''' = H



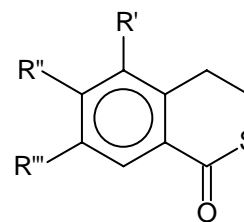
1

- b: R' = CH₃, R'' = R''' = H
 c: R' = R'' = H, R''' = CH₃
 d: R' = CF₃, R'' = R''' = H
 e: R' = R'' = C₄H₉, R''' = H
 f: R' = R'' = CHCHOCO, R''' = H
 g: R' = R'' = CH₂CH₂OCO, R''' = H
 h: R' = OMe, R'' = R''' = H
 i: R' = H, R'' = OMe, R''' = H



85

- b: R' = CH₃, R'' = R''' = H
 c: R' = R'' = H, R''' = CH₃
 d: R' = CF₃, R'' = R''' = H
 e: R' = R'' = C₄H₉, R''' = H



8

- b: R' = CH₃, R'' = R''' = H
 c: R' = R'' = H, R''' = CH₃
 d: R' = CF₃, R'' = R''' = H
 e: R' = R'' = C₄H₉, R''' = H

Abbildung 32: In der Zusammenfassung erwähnte Verbindungen

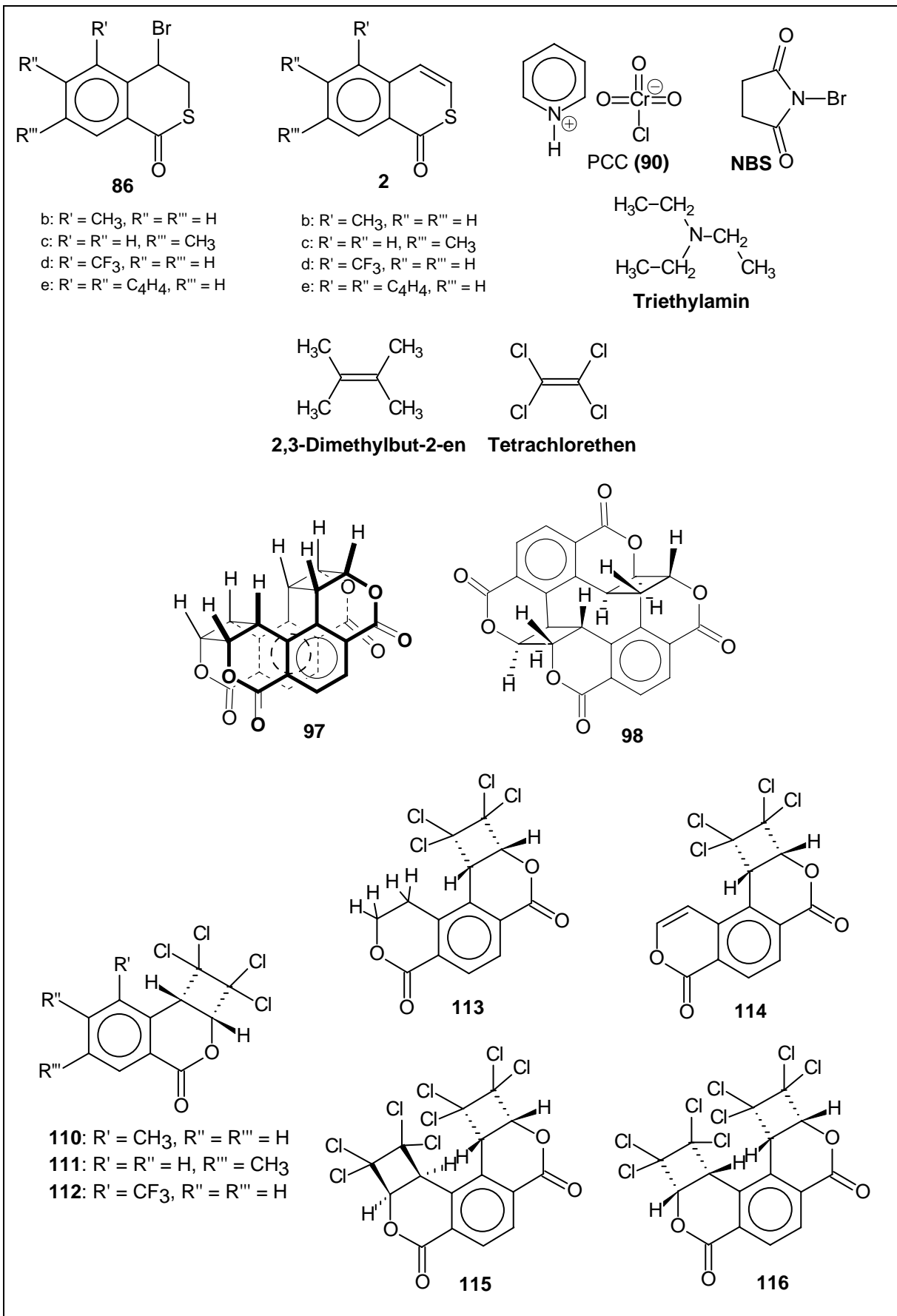


Abbildung 33: In der Zusammenfassung erwähnte Verbindungen

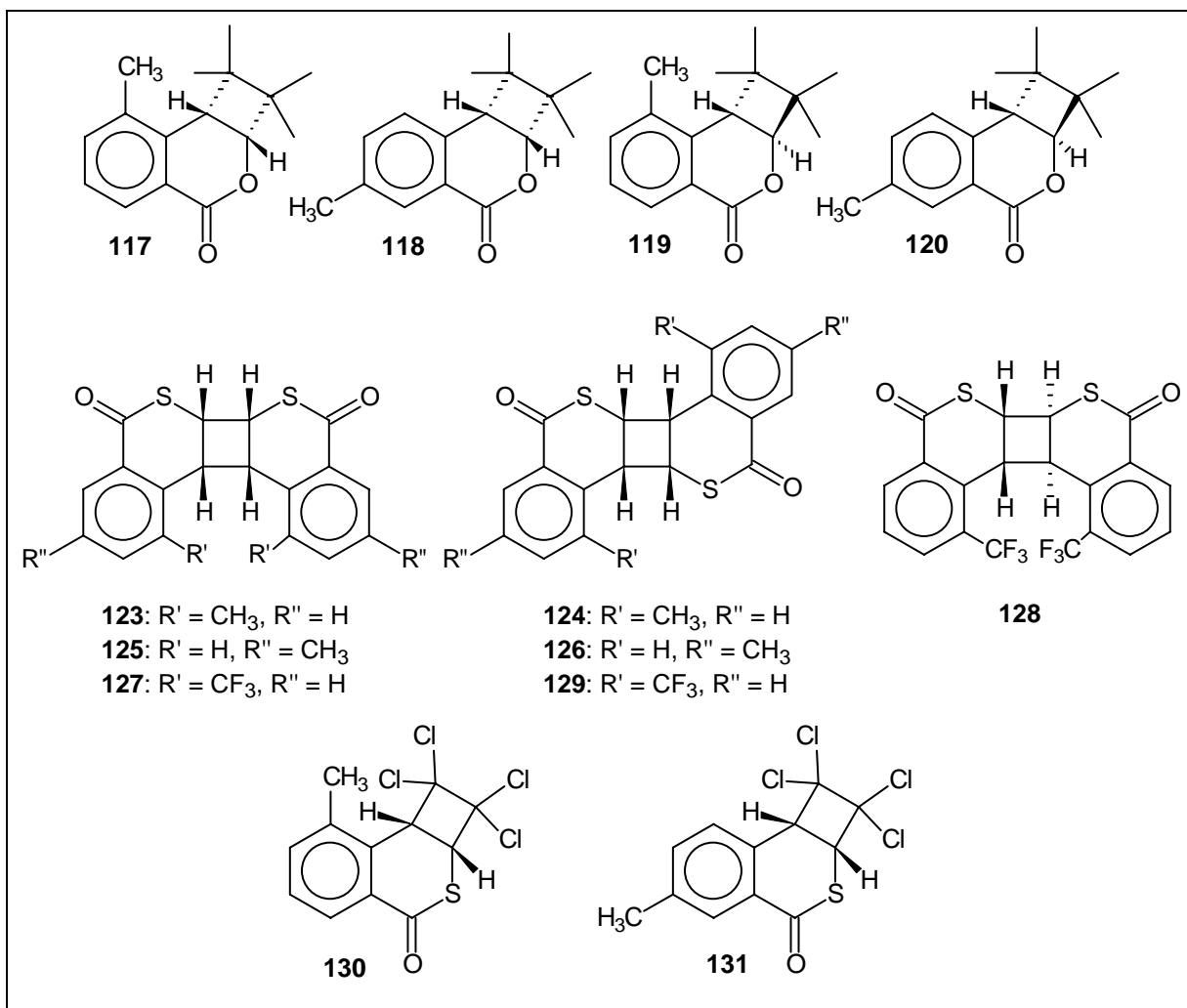


Abbildung 34: In der Zusammenfassung erwähnte Verbindungen

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 (NEt₃). 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 α -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 (NEt₃) 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**.