

C. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem photochemischen Reaktionsverhalten von 3-Cyanocumarinen **1a-f** und **1i** sowie 4-Cyanocumarin (**1k**) in Gegenwart der Alkene **36-38**. Desweiteren wurde das *intramolekulare* photochemische Reaktionsverhalten der Cyanocumarine **1g** und **1h** untersucht.

Die Synthese der Cumarine **1a-g** erfolgte durch Knoevenagel-Kondensation der entsprechenden *o*-Hydroxyacylbenzene **2**, **6**, **14-17** sowie **34g-h** mit den Malonsäurederivaten **3** bzw. **7** und anschließender Cyclisierung.

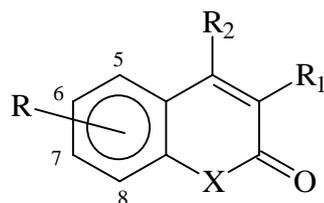
Das 3-Cyanothiocumarin (**1i**) konnte durch Kondensation von **20i** mit Cyanessigsäure, gefolgt von Umsetzung mit Thionylchlorid und abschließend Cyclisierung mit Aluminiumchlorid erhalten werden. Ausgehend von Phenol und Ethylacetoacetat konnte **29** synthetisiert werden. Oxidation der Methylgruppe mit Selendioxid und anschließende Überführung in das entsprechende Oxim führte zum 4-Cyanocumarin (**1k**).

Die Bestrahlung der Cumarine **1a**, **1c-f** sowie **1i** in Gegenwart von **36** führte zu den Cyclobutanaddukten **39a**, **39c-f** und **39i** als Hauptprodukte. Im Falle der photochemischen Umsetzung von **1a** und **1f** mit **36** wurden zusätzlich die Produkte **40a** und **40f** im Verhältnis von 1 (**40a**): 6.4 (**39a**) bzw. 1 (**40f**): 3.7 (**39f**) als Folge einer 1,5-Photocyclisierung isoliert. Durch saure Hydrolyse ließen sich die Imine **40a** und **40f** quantitativ in die entsprechenden Ketone **41a** und **41f** überführen. Quench- und Sensibilisierungsversuche zeigten, daß die Bildung von **39a** aus einem angeregten Triplettzustand von **1a** mit $255 \text{ kJ/mol} < E_T < 276 \text{ kJ/mol}$ erfolgt, während **40a** aus einem höherer angeregten Triplettzustand mit $276 \text{ kJ/mol} < E_T < 330 \text{ kJ/mol}$ entsteht. Zur Bildung von **40a** wird das Diradikal **45a** durchlaufen, welches durch 1,5-Cyclisierung über das Vinylnitren **46a** zu **40a** abreagieren kann. Das Cyclobutanaddukt **39a** kann sowohl aus **44a** als auch aus **45a** gebildet werden. Die Bestrahlung von **1b** in Gegenwart der Alkene **36** und **38** führte zu keiner Umsetzung. Eine Bestrahlung in Deuteromethanol zeigte keinen Deuteriumeinbau in der Methylgruppe, was für die Bestrahlung von **1b** in Gegenwart von **36** und **38** auf eine hohe Zerfallsgeschwindigkeitskonstante des durchlaufenen 1,4-Diradikals zu den Edukten **1b** und **36** bzw. **38** hindeutet. Die Bestrahlung von **1k** in Gegenwart von **36** führte ausschließlich zur Bildung des 1,5-Photocyclisierungsproduktes **47a**, während **1k** in Gegenwart von **37** nicht nur zu **47b**

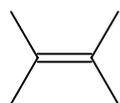
sondern auch zum Cyclobutanaddukt **49b** im Verhältnis von 1 (**47b**): 3 (**49b**) reagierte. Die Produkte **47a** und **47b** ließen sich durch saure Hydrolyse in die entsprechenden Ketone **48a** und **48b** überführen. Die Triplettenergie E_T für die Bildung von **47a** konnte anhand von Quench- und Sensibilisierungsversuchen auf einen Wert zwischen 255 kJ/mol und 276 kJ/mol eingegrenzt werden. Die photochemische Reaktion von **1k** mit **36** bzw. **37** verläuft über das 1,4-Diradikal **52a** bzw. **52b**. Für die Bildung des 1,5-Photocyclisierungsproduktes wird das Vinylnitren **53a** bzw. **53b** durchlaufen.

Bei der Bestrahlung von **1a** und **1i** in Gegenwart von Enin **38** entstanden jeweils drei Produkte im Verhältnis von 2 (**57a**): 9 (**58a**): 89 (**59a**) bzw. 3 (**57i**): 14 (**58i**): 83 (**59i**). Dabei handelt es sich bei **58a** und **59a** bzw. **58i** und **59i** jeweils um Diastereomere, die aus Diradikal **74a** bzw. **74i** gebildet werden, während zur Bildung der Cyclobutenaddukte **57a** und **57i** die Diradikale **76a** bzw. **76i** durchlaufen werden. Die Isolierung von **57i-59i** gelang nicht, stattdessen wurden die Produkte **57j-59j** nach chromatographischer Aufarbeitung erhalten. Die Photoprodukte **57i-59i** konnten auch bei Raumtemperatur in Ethanol mit wenig Salzsäure quantitativ in **57j-59j** überführt werden. Es wird angenommen, daß der Thiolactonring leichter protoniert wird als das Sauerstoffanalogon. Decarboxylierung, erneuter Ringschluß über die Nitrilgruppe und Hydrolyse führen zu den formalen „hydrodecyanierten“ Verbindungen **57j-59j**. Die gleichen Produkte werden auch bei der Bestrahlung von **1j** in Gegenwart von Enin **38** in einem ähnlichen Verhältnis von 7 (**57j**): 13 (**58j**): 80 (**59j**) erhalten. Die Bestrahlung von **1k** in Gegenwart von **38** lieferte lediglich die beiden Produkte **57k** und **59k** im Verhältnis von 17 (**57k**): 83 (**59k**). Die hohe Selektivität der Bildung von **59a**, **59i** und **59j** gegenüber den Diastereomeren **58a**, **58i** und **58j** wird durch eine π - π -Wechselwirkung der C-C-Dreifachbindung mit dem aromatischen Ring erklärt. Bei der Photoreaktion von **1k** mit **38** treten im durchlaufenen Diradikal **74k** zusätzlich Wechselwirkungen der elektronenreichen C-N- und C-C-Dreifachbindung auf, die das Ausbleiben der Bildung des diastereomeren Cyclobutans begründen.

Bei der Bestrahlung von **1g** und **1h** wurden ausschließlich [2+2]-Cyloadditionsisomere isoliert. Als Hauptprodukt bei der Bestrahlung von **1g** wurde Verbindung **77** erhalten, während das Nebenprodukt nicht vollständig charakterisiert werden konnte. Es wird vermutet, daß es sich hierbei um Verbindung **78** handelt. Die Bestrahlung von **1h** ergab ausschließlich den Tetracyclus **81**. Quench- und Sensibilisierungsversuche ergaben, daß zur Bildung von **81** ein Triplettzustand des Cumarins **1h** mit einer Triplettenergie von $255 \text{ kJ/mol} < E_T < 276 \text{ kJ/mol}$ durchlaufen wird.



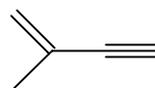
1a:	R ₁ = CN	R ₂ = H	R = H	X = O
1b:	R ₁ = CN	R ₂ = CH ₃	R = H	X = O
1c:	R ₁ = CN	R ₂ = H	R = 5-OCH ₃	X = O
1d:	R ₁ = CN	R ₂ = H	R = 6-OCH ₃	X = O
1e:	R ₁ = CN	R ₂ = H	R = 7-OCH ₃	X = O
1f:	R ₁ = CN	R ₂ = H	R = 8-OCH ₃	X = O
1g:	R ₁ = CN	R ₂ = CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	R = H	X = O
1h:	R ₁ = CN	R ₂ = CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	R = H	X = O
1i:	R ₁ = CN	R ₂ = H	R = H	X = S
1j:	R ₁ = H	R ₂ = H	R = H	X = S
1k:	R ₁ = H	R ₂ = CN	R = H	X = O



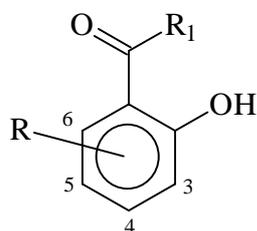
36



37



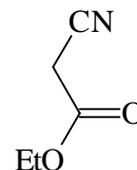
38



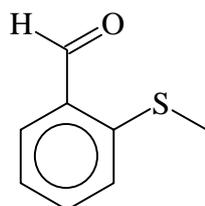
2:	R = H	R ₁ = H
6:	R = H	R ₁ = CH ₃
14:	R = 6-OCH ₃	R ₁ = H
15:	R = 5-OCH ₃	R ₁ = H
16:	R = 4-OCH ₃	R ₁ = H
17:	R = 3-OCH ₃	R ₁ = H
34g:	R = H	R ₁ = CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂
34h:	R = H	R ₁ = CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂



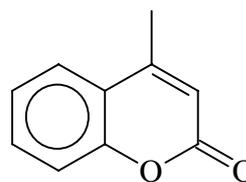
3



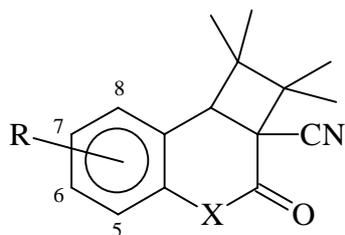
7



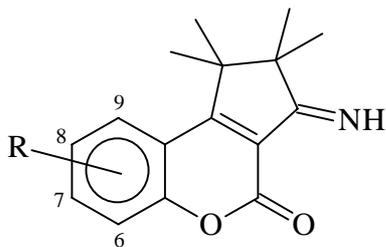
20i



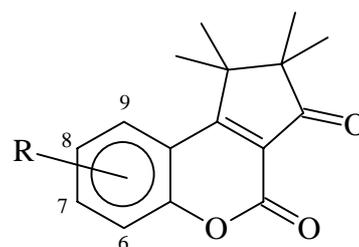
29



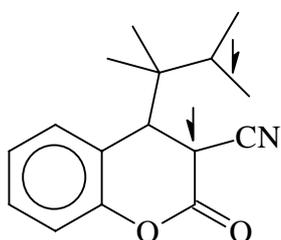
39a: R=H X=O
39c: R=8-OCH₃ X=O
39d: R=7-OCH₃ X=O
39e: R=6-OCH₃ X=O
39f: R=5-OCH₃ X=O
39i: R=H X=S



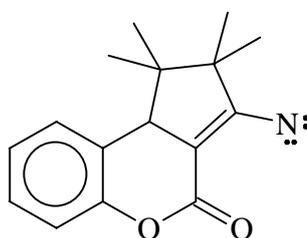
40a: R=H X=O
40f: R=5-OCH₃ X=O



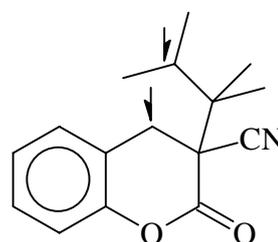
41a: R=H X=O
41f: R=5-OCH₃ X=O



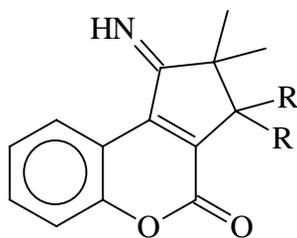
45a



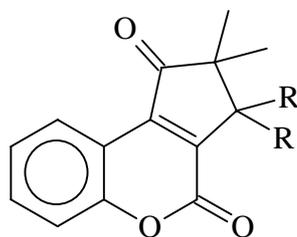
46a



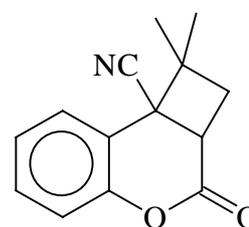
44a



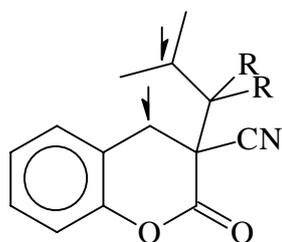
47a: R = CH₃
47b: R = H



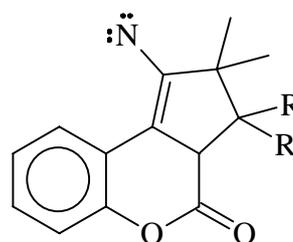
48a: R = CH₃
48b: R = H



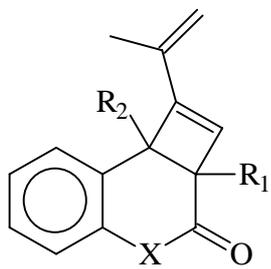
49b



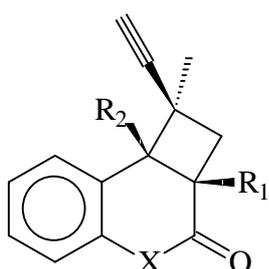
52a: R = CH₃
52b: R = H



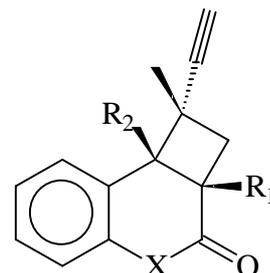
53a: R = CH₃
53b: R = H



57

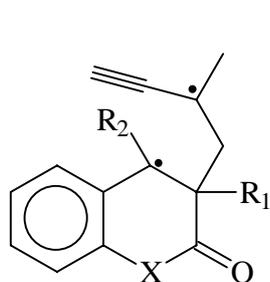


58

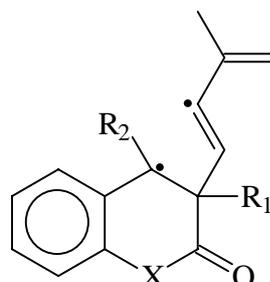


59

a: $R_1 = \text{CN}$ $R_2 = \text{H}$ $X = \text{O}$
i: $R_1 = \text{CN}$ $R_2 = \text{H}$ $X = \text{S}$
j: $R_1 = \text{H}$ $R_2 = \text{H}$ $X = \text{S}$
k: $R_1 = \text{H}$ $R_2 = \text{CN}$ $X = \text{O}$

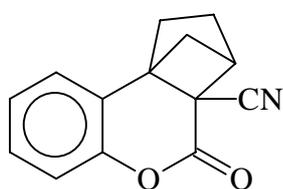


74

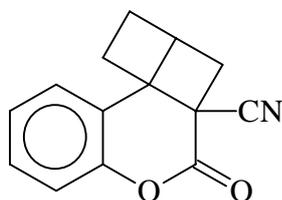


76

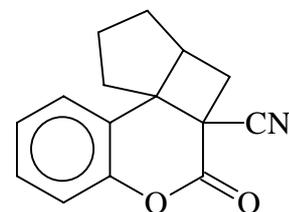
a: $R_1 = \text{CN}$ $R_2 = \text{H}$ $X = \text{O}$
i: $R_1 = \text{CN}$ $R_2 = \text{H}$ $X = \text{S}$
j: $R_1 = \text{H}$ $R_2 = \text{H}$ $X = \text{S}$
k: $R_1 = \text{H}$ $R_2 = \text{CN}$ $X = \text{O}$



77



78



81