Elektrochemisch-präparative Synthesen zur Bindungsknüpfung zwischen potentiellen Carbeniumionenbildnern und C-H-, N-H- und S-H-aciden Verbindungen

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Pharmazie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Rospita Machmur
aus
Kabul (Afghanistan)

Marburg/Lahn 2006

Vom Fachbereich Pharmazie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen

am 06.07.2006

Erstgutachter Prof. Dr. W. Hanefeld

Zweitgutachter Prof. Dr. M. Haake

Tag der mündlichen Prüfung am 06.07.2006

Für meine Familie

Die vorliegende Arbeit entstand am
Institut für Pharmazeutische Chemie des Fachbereichs Pharmazie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn
auf Anregung und Anleitung von

Herrn Prof. Dr. W. Hanefeld

Für die Anregung zu dieser Arbeit,
seine großzügige Unterstützung und
wohlwollende Förderung danke ich
Herrn Prof. Hanefeld sehr herzlich.

Danksagung

Für die Betreuung dieser Arbeit möchte ich Prof. Dr. W. Hanefeld herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. M. Haake danke ich recht herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ferner danke ich Frau Dr. R. Ortmann und Herrn Dr. P. Nold für das sorgfältige und zuverlässige Korrekturlesen des Manuskriptes.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern des Instituts für pharmazeutische Chemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt meinen Kollegen Doris Dobrin, Christine Grau, Frank Kreutz, Dr. Eva Latussek, Lena-Christin Ludwig, Reiner Müller, Niklas Petri und Radostan Riedel für gute Zusammenarbeit und das optimale Arbeitsklima.
Dr. Vida Zohrabi-Kalantari möchte ich herzlichst für ihre ständige Gesprächsbereitschaft, ihre stete Hilfsbereitschaft und für ihre Unterstützung danken.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. F. Bracher (Ludwig-Maximilians-Universität, München), Herrn Prof. Dr. M. Jung (Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg), Herrn Dr. M. Kaiser (Schweizerisches Tropeninstitut, Basel) und Herrn Dr. J. Wiesner (Justus-Liebig-Universität, Gießen) für die Testungen einiger ausgewählter Verbindungen.

Den Mitarbeitern der spektroskopischen und analytischen Abteilungen im Fachbereich möchte ich für die Durchführung der Analysen ebenfalls danken.

Allerherzlichsten Dank meiner lieben Familie Agha, Madar, Nasrat, Monika, Daud, Baschier und Uta für ihre stetige Begleitung und Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis ..... **I**

THEORETISCHER TEIL I

1 Einleitung und Aufgabenstellung ..... **- 1 -**

1.1 Organische Elektrosynthese ..... - 1 -
1.1.1 Präparative Elektrosynthese ..... - 2 -
1.1.2 Elektrochemische C-C-Verknüpfungen ..... - 3 -
1.1.3 Elektrochemische Gruppenumwandlungen ..... - 5 -
1.1.4 Mediator-vermittelte Elektrolyse ..... - 8 -
1.1.5 Kombinatorische Elektrosynthese ..... - 10 -
1.1.6 Elektrosynthese in Mikrotiterplatten ..... - 12 -
1.2 Rückblick ..... - 12 -
1.3 Aufgabenstellung ..... - 17 -

2 Einführung in die Cyclovoltammetrie ..... **- 25 -**
2.1 Reversible Redoxreaktionen ..... - 29 -
2.2 Irreversible Redoxreaktionen ..... - 30 -
2.3 Quasireversible Redoxreaktionen ..... - 31 -

3 Elektrochemie ..... **- 32 -**
3.1 Grundlagen elektrochemisch-präparativer Umsetzungen ..... - 32 -
3.2 Lösungsmittel ..... - 33 -
3.3 Leitsalz ..... - 34 -
3.4 Elektroden ..... - 35 -
3.4.1 Glassy Carbon ..... - 35 -
3.5 Referenzelektrode ..... - 36 -
3.6 Temperatur ..... - 38 -
3.7 Typ der Elektrolysezelle ..... - 38 -

4 Variation der Reaktionspartner ..... **- 42 -**
4.1 Variation des Carbeniumionenbildners ..... - 42 -
4.1.1 Peakpotentiale von Xanthen und Thioxanthen ..... - 42 -
4.1.2 Peakpotentiale von Diphenylmethan, Triphenylmethan und 3,4-Dihydro-2H-pyran ..... - 47 -
4.2 Variationen nucleophiler Substanzklassen ..... - 49 -
4.2.1 Variationen der S-H-aciden Verbindungen ..... - 50 -
4.2.1.1 Aliphatische S-H-acide Verbindungen: 2-Sulfanylacetamide ..... - 50 -
4.2.1.2 Aliphatische S-H-acide Verbindungen: 2-Sulfanylpropionsäureamide ..... - 51 -
4.2.1.3 Aliphatische S-H-acide Verbindungen: 3-Sulfanylpropionsäureamide ..... - 53 -
4.2.1.4 Bifunktionelle aliphatische S-H-acide Verbindungen: 2-Sulfanylacetamide ..... - 53 -
4.2.1.5 Bifunktionelle aliphatische S-H-acide Verbindungen: 2-Sulfanylpropionsäureamide ..... - 54 -

4.2.1.6 Aromatische S-H-acide Verbindungen: Substituierte Thiophenole ..... - 54 -
4.2.2 Variation der N-H-aciden Verbindungen ..... - 55 -
4.2.3 Variation der C-H-aciden Verbindungen ..... - 57 -

5 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit S-H-, N-H- und C-H-aciden Verbindungen ..... - 58 -
5.1 Allgemeiner Reaktionsmechanismus von Xanthen und Thioxanthen ..... - 60 -
5.1.1 Literaturbekannte Substanzen ähnlicher Struktur und deren Wirkung ..... - 61 -
5.1.2 Reaktion von Thioxanthen mit Thioessigsäure ..... - 62 -
5.1.3 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit 2-Sulfanylacetamiden ..... - 63 -
5.1.4 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit 2-Sulfanylpropion-säureamiden ..... - 68 -
5.1.5 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit 3-Sulfanylpropion-säureamiden ..... - 76 -
5.1.6 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit bifunktionellen 2-Sulfanylacetamiden und bifunktionellen 2-Sulfanylpropionsäureamiden ..... - 78 -
5.1.6.1 Literaturbekannte Substanzen ähnlicher Struktur und deren Wirkung ..... - 78 -
5.1.7 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit unterschiedlich substituierten Thiophenolen ..... - 84 -
5.2 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit unterschiedlichen N-H-aciden Verbindungen ..... - 89 -
5.2.1 Literaturbekannte Substanzen ähnlicher Struktur und deren Wirkung ..... - 89 -
5.2.2 Elektrochemische Umsetzungen von Xanthen und Thioxanthen mit N-H-aciden Verbindungen ..... - 90 -
5.3 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit ..... - 98 -
C-H-aciden Verbindungen ..... - 98 -
5.4 Vergleich der Ausbeuten der Xanthen- und Thioxanthenverbindungen ..... - 101 -

6 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit Wasser ..... - 101 -
6.1 Reaktionsmechanismus von Xanthen mit Wasser ..... - 101 -
6.1.1 Cyclovoltammogramm im Verlauf einer Elektrolyse ..... - 104 -
6.2 Reaktionen von Thioxanthen mit Wasser ..... - 107 -
6.2.1 Reaktionsmechanismus von Thioxanthen mit Wasser ..... - 107 -
6.3 Oxidation des Schwefels im Thioxanthen in monosubstituierten Thioxanthenen ..... - 111 -

7 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit dem Lösungsmittel Acetonitril ..... - 115 -

8 Reaktionen von Diphenylmethan mit N-H-aciden Verbindungen ..... - 119 -

9 Reaktionen von Triphenylmethan mit C-H- und N-H-aciden Verbindungen ..... - 123 -

10 Reaktionen von 3,4-Dihydro-2H-pyran mit N-H-aciden Verbindungen ..... - 128 -

11 Biologische Testungen ..... - 131 -
11.1 Agar-Diffusionstest ..... - 131 -

12 Zusammenfassung ..... - 134 -

EXPERIMENTELLER TEIL

Verzeichnis der Geräte und Analysenmethoden ....- 151 -
Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse ....- 153 -
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze ....- 154 -
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Thioxanthen nach Mustafa und Hilmy [94] im Maßstab von 50 mmol....- 154 -
Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Cyclovoltammetrie (CV) ....- 155 -

3-Amino-2-(9-xanthenyl)-2-butennitril (**178**) ....- 156 -
N-Propyl-2-(9-xanthenylsulfanyl)acetamid (**104a**) ....- 159 -
N-Butyl-2-(9-xanthenylsulfanyl)acetamid (**105a**) ....- 160 -
N-Isobutyl-2-(9-xanthenylsulfanyl)acetamid (**106a**) ....- 162 -
N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-2-(9-xanthenylsulfanyl)acetamid (**107a**) ....- 163 -
N-[2-(9-Xanthenylsulfanyl)acetyl]leucin (**108**) ....- 165 -
N,*N*-Pentamethylen-2-(9-xanthenylsulfanyl)acetamid (**109a**) ....- 166 -
N,*N*'-Ethan-1,2-diyl)di[2-(9-xanthenylsulfanyl)acetamid] (**130**) ....- 168 -
N-(2-Hydroxyethyl)-2-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäureamid (**110a**) ....- 169 -
N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-2-(9-xanthenylsulfanyl)propion-säureamid (**111a**) ....- 171 -
N-[(1-Hydroxymethyl-1-methyl)-2-hydroxyethyl]-2-(9-xanthenylsulfanyl)-propionsäureamid (**114a**) ....- 173 -
N-(3-Methoxypropyl)-2-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäureamid (**115a**) ....- 174 -
5-{*N*-[2-(9-Xanthenylsulfanyl)propionyl]amino}-(3-oxapentyl)acetat (**117a**) ....- 176 -
2-(9-Xanthenylsulfanyl)-[*N*,*N*-butan-1,4-diyl]propionsäureamid (**118a**) ....- 177 -
N-Tetrahydrofurfuryl-2-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäureamid (**119**) ....- 179 -
2-(9-Xanthenylsulfanyl)-(3-hydroxy-*N*,*N*-pentan-1,5-diyl)propion-säureamid (**120**) ....- 181 -
(*N*,*N*'-Ethan-1,2-diyl)di[2-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäureamid] (**131a**) ....- 182 -
N,*N*'-{ [2-Hydroxy]propan-1,3-diyl}di[2-(9-xanthenylsulfanyl)propion-säureamid] (**132**) ....- 184 -
N,*N*'-(3,6-Dioxaoctan-1,8-diyl)di[2-(9-xanthenylsulfanyl)propion-säureamid] (**133a**) ....- 186 -
Anodische Oxidation von Xanthen und *N*-Propyl-3-sulfanylpropion-säureamid ....- 187 -
9,9'-Bixanthen-9,9'-diol (**167**) ....- 188 -
N-Propyl-3-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäureamid (**122a**) ....- 188 -
N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-3-(9-xanthenylsulfanyl)propion-säureamid (**123a**) ....- 189 -
3-(9-Xanthenylsulfanyl)-(*N*,*N*-butan-1,4-diyl)propionsäureamid (**124**) ....- 191 -
9-(2,3-Dichlorphenylsulfanyl)xanthen (**135a**) ....- 192 -
9-(2-Fluorphenylsulfanyl)xanthen (**139a**) ....- 194 -
Bis-(2-methoxyphenyl)disulfid (**134**) ....- 195 -
S-(3,4-Dichlorphenyl)-3,4-dichlorbenzolthiosulfonat (**138**) ....- 196 -
N-Hydroxy-*N*-(9-xanthenyl)-acetamid (**143a**) ....- 198 -
N-Hydroxy-*N*-(9-xanthenyl)harnstoff (**148a**) ....- 199 -
N-Hydroxy-*N*-(9-xanthenyl)-carbamidsäureethylester (**145a**) ....- 200 -
N-Hydroxy-*N*-(9-xanthenyl)-carbamidsäure-tert.-butylester (**146a**) ....- 201 -
N-(Hydroxy)-*N*-(9-xanthenyl)-carbamidsäurebenzylester (**147a**) ....- 203 -
N-Hydroxy-*N*-(9-xanthenyl)benzamid (**144**) ....- 204 -
Octan-*N*,*N*'-dihydroxy-*N*,*N*'-(9-xanthenyl)disäurediamid (**149**) ....- 206 -

Methan-*N*-(9-xanthenyl)sulfonamid (**150a**) ..... - 207 -
4-Chlor-3-nitro-*N*-(9-xanthenyl)benzensulfonamid (**153a**) ..... - 208 -
3-(9-Xanthenyl)-[1,3]thiazinan-2,4-dion (**154**) ..... - 210 -
5-Amino-1-(9-xanthenyl)indazol (**155**) ..... - 211 -
2-Cyan-3-(4-fluorphenyl)-4-(9-xanthenyl)but-2-ennitril (**161a**) ..... - 213 -
Phenylsulfonyl-(9-xanthenyl)acetonitril (**157**) ..... - 214 -
4,5-Dihydro-6H-9-methyl-2-dimethylamino-5-propyl-5-(9-xanthenyl)benzo[e]pyrazolo[1,2-a]-1,2,4-triazin-4,6-dion (**158**) ..... - 216 -
2-(9-Thioxanthenyl)-3-(9-thioxanthenylamino)-2-butennitril (**179**) ..... - 217 -
9-Thioxanthenylthiolacetat (**103**) ..... - 221 -
N-Propyl-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)acetamid (**104b**) ..... - 222 -
N-Butyl-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)acetamid (**105b**) ..... - 224 -
N-Isobutyl-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)acetamid (**106b**) ..... - 225 -
N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)-acetamid (**107b**) ..... - 227 -
N,*N*-Pentan-1,5-diyl-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)acetamid (**109b**) ..... - 228 -
N-(2-Hydroxyethyl)-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propion-säureamid (**110b**) ..... - 230 -
N-Methyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propion-säureamid (**112**) ..... - 231 -
N-(2-Hydroxypropyl)-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propion-säureamid (**113**) ..... - 233 -
N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)-propionsäureamid (**111b**) ..... - 234 -
N-[(1-Hydroxymethyl-1-methyl)-2-hydroxyethyl]-2-(9-thioxanthenyl-sulfanyl)propionsäureamid (**114b**) ..... - 236 -
N-(3-Methoxypropyl)-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propion-säureamid (**115b**) ..... - 237 -
N-(3-Ethoxypropyl)-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propion-säureamid (**116**) ..... - 239 -
5-{*N*-[2-(9-Thioxanthenylsulfanyl)propionyl]amino}-(3-oxa-pentyl)acetat (**117b**) ..... - 241 -
2-(9-Thioxanthenylsulfanyl)-[*N*,*N*-butan-1,4-diyl]propion-säureamid (**118b**) ..... - 242 -
2-(9-Thioxanthenylsulfanyl)propionsäure-*N*,*N*-3-oxapentan-1,5-diylamid (**121**) ..... - 244 -
(*N*,*N*'-Ethan-1,2-diyl)di[2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propion-säureamid] (**131b**) ..... - 245 -
N,*N*-(3,6-Dioxaoctan-1,8-diyl)di[2-(9-thioxanthenylsulfanyl)-propionsäureamid] (**133b**) ..... - 247 -
N-Propyl-3-(9-thioxanthenylsulfanyl)propionsäureamid (**122b**) ..... - 248 -
N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-3-(9-thioxanthenylsulfanyl)-propionsäureamid (**123b**) ..... - 250 -
Anodische Oxidation von Thioxanthen und 2,3-Dichlorthiophenol ..... - 251 -
Bis-(2,3-dichlorphenyl)disulfid (**136**) ..... - 252 -
9-(2,3-Dichlorphenylsulfanyl)thioxanthen (**135b**) ..... - 252 -
9-(2-Fluorphenylsulfanyl)thioxanthen (**139b**) ..... - 253 -
9-(2,3,5,6-Tetrafluorphenylsulfanyl)thioxanthen (**140**) ..... - 255 -
N-Hydroxy-*N*-(9-thioxanthenyl)acetamid (**143b**) ..... - 256 -
Hydroxy-*N*-(9-thioxanthenyl)harnstoff (**148b**) ..... - 258 -
N-Hydroxy-*N*-(9-thioxanthenyl)carbamidsäureethylester (**145b**) ..... - 259 -

N-Hydroxy-*N*-(9-thioxanthenyl)-carbamidsäure-tert.-butylester (**146b**) .....- 260 -
N-(Hydroxy)-*N*-(9-thioxanthenyl)-carbamidsäurebenzylester (**147b**) .....- 262 -
Methan-*N*-(9-thioxanthenyl)sulfonamid (**150b**) .....- 263 -
2-Methyl-*N*-(9-thioxanthenyl)benzensulfonamid (**151**) .....- 265 -
3,5-Difluor-*N*-(9-thioxanthenyl)benzensulfonamid (**152**) .....- 266 -
4-Chlor-3-nitro-*N*-(9-thioxanthenyl)benzensulfonamid (**153b**) .....- 267 -
1-(9-Thioxanthenyl)indolin-2,3-dion (**156**) .....- 269 -
2-Cyan-3-(4-fluorphenyl)-4-(9-thioxanthenyl)but-2-ennitril (**161b**) .....- 270 -
9-Thioxanthon-S,S-dioxid (**172**) .....- 272 -
2-(9-Thioxanthenyl)malonsäuredinitril-S-oxid (**177**) .....- 273 -
1-(Diphenylmethyl)benzotriazol (**185**) .....- 274 -
4-Chlor-3-nitro-*N*-(9-diphenylmethyl)benzensulfonamid (**186**) .....- 275 -
Benzophenon (**187**) .....- 276 -
2-(Triphenylmethyl)malonsäuredinitril (**191**) .....- 277 -
1-(Triphenylmethyl)imidazol-4,5-dicarbonitril (**192**) .....- 278 -
N-(Triphenylmethyl)benzamid (**193a**) .....- 279 -
4-Chlor-*N*-(triphenylmethyl)benzamid (**193b**) .....- 280 -
4-Fluor-*N*-(triphenylmethyl)benzamid (**193c**) .....- 281 -
Triphenylmethanol (**190**) .....- 282 -
6-Nitro-1-(tetrahydropyran-2-yl)indazol (**196**) .....- 283 -
1-(Tetrahydropyran-2-yl)benzotriazol (**197**) .....- 284 -
N-(Tetrahydropyran-2-yl)benzamid (**195**) .....- 285 -
4-Methyl-*N*-(tetrahydropyran-2-yl)benzensulfonamid (**198a**) .....- 286 -
4-Nitro-*N*-(tetrahydropyran-2-yl)benzensulfonamid (**198b**) .....- 287 -

Testsytem: Agar-Diffusionstest .....- 288 -

Literaturverzeichnis .....- 151 -

THEORETISCHER TEIL

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Elektrochemie hat in den letzten Jahren eine Reihe interessanter Synthesemethoden als Alternative zur konventionellen organischen Synthesechemie entwickelt.

1.1 Organische Elektrosynthese

Die Elektrosynthese ist ein vielseitiges Mittel zur selektiven Reduktion oder Oxidation von organischen Verbindungen [1].

Die Substrate werden dabei durch Addition (Reduktion) oder Entfernung (Oxidation) von Elektronen aktiviert, wobei in der Regel Radikalanionen (durch Reduktion) oder Radikalkationen (durch Oxidation) gebildet werden, die dann mit anderen Molekülen zu Produkten weiterreagieren können. Gegenüber der konventionellen organischen Synthese zeigen sich bei der Elektrolysesynthese verschiedene Vorteile [1]:

- Die Selektivität der Reaktion lässt sich durch das angelegte Potential beeinflussen (potentialkontrollierte Reaktion). Das Potential kann im Gegensatz zu dem von chemischen Redoxreagenzien beliebig variieren.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit kann über die Stromdichte kontrolliert werden.
- Der Reaktionsumsatz lässt sich über die geflossene Ladung bestimmen.
- Geeignete Elektrodenmaterialien und die Elektrolytzusammensetzung können die Selektivität und die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.
- Die Reaktionsbedingungen sind mild.
- Die Geschwindigkeit des Elektronentransfers wird nicht von der Temperatur beeinflusst.
- Dadurch, dass der Elektronentransfer heterogen - also über eine Phasengrenze - abläuft, enthält die Reaktionslösung keine bei der Aufarbeitung störenden Redoxreagenzien.

Demgegenüber stehen allerdings auch verschiedene Nachteile:

- Es werden spezielle Reaktoren (Elektrolysezellen) benötigt.
- Durch die Heterogenität des Elektronentransfers sind große Elektrodenoberflächen erforderlich, um einen ausreichend schnellen Umsatz zu erzielen.
- Das Leitsalz im System kann bei der Aufarbeitung stören.

Die leichte Kontrollierbarkeit der physikalischen Größen Strom und Spannung und die Verwendbarkeit des Elektrons als kostengünstigem und umweltverträglichem Reaktand sprechen für die elektrochemischen Methoden als eine anerkannte Alternative gegenüber naßchemischen Oxidations- und Reduktionsreaktionen.

Aufgrund der vielen Vorteile haben analytische Methoden, die auf elektrochemischen Prozessen basieren, immer mehr an Bedeutung gewonnen. Die Fortschritte im Bereich technischer Entwicklungen, im Verständnis der theoretischen Grundlagen und der Computergestützten Datenverarbeitung haben für eine weite Verbreitung unterschiedlicher elektroanalytischer Methoden in den Laboratorien gesorgt. Eine besondere Rolle nimmt dabei die Cyclovoltammetrie (CV) ein, welche sich zur Charakterisierung redoxaktiver Verbindungen etabliert hat [2].

1.1.1 Präparative Elektrosynthese

Das Ziel einer präparativen Elektrosynthese ist die Umsetzung einer größeren Substanzmenge durch eine Elektrodenreaktion. Dazu wird an einer Elektrode mit größtmöglicher Oberfläche ein Potential im Grenzstrombereich angelegt. Das Potential wird bis zu einem definierten Abbruchkriterium gehalten und der Stromfluss aufgezeichnet. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt gerührt, um den Transport von Molekülen an die Elektroden zu beschleunigen. Am Ende der Elektrosynthese können die Produkte der elektrochemischen Reaktion in makroskopischen Mengen isoliert werden.

1.1.2 Elektrochemische C-C-Verknüpfungen

Elektrochemische C-C-Verknüpfungen können durch Dimerisierungen, Additionen an Doppelbindungen oder ionische Reaktionen mit C-Elektrophilen bzw. C-Nucleophilen entstehen.
Ein besonderes Syntheseprinzip stellt die Redox-Umpolung dar, bei der sich Bausteine gleicher Reaktivität, die üblicherweise nicht miteinander reagieren, über eine vorgeschaltete Elektronenübertragung miteinander verknüpfen lassen [3].

Die Kolbe-Elektrolyse und die Elektrohydrodimerisation sind bereits etablierte elektrosynthetische Prozesse, bei denen unter einfachen Bedingungen eine C-C-Verknüpfung erfolgt. Bei ersteren werden Carbonsäureanionen oxidiert und unter CO_2-Abspaltung Radikale gebildet (Abbildung 1), die für Homo- und Heterokupplungen oder Additionen genutzt werden können [4].

$$2\,R{-}CO_2^- \xrightarrow{-\,2e^-,\ -2\,CO_2} 2\,R^{\bullet} \longrightarrow R{-}R$$

Abbildung 1: Mechanismus der Kolbe-Elektrolyse [4]

Durch Homokupplung von Radikalen aus Adamantancarbonsäuren und analogen, Carbonsäuren gelang es, stäbchenförmige Moleküle größerer molekularer Dimension herzustellen [5]. Durch anodische Heterokupplung, z.B. von Kohlenhydrat-carbonsäuren mit Alkansäuren, können C-Glycoside und C-Disaccharide erhalten werden (Abbildung 2), die potentielle Enzyminhibitoren sind [6].

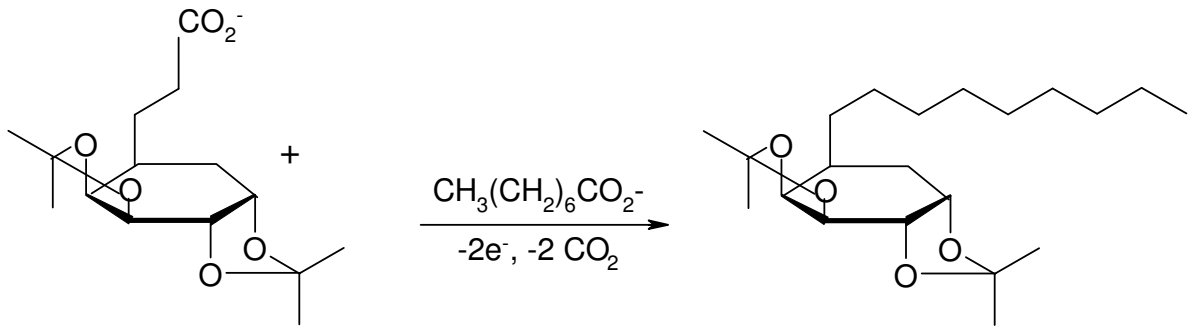


Abbildung 2: Elektrochemische Derivatisierung von C-Glycosiden [6]

Anodisch hergestellte Radikale lassen sich auch inter- oder intramolekular an Doppelbindungen addieren. Synthetisch besonders nützlich sind dabei Kombinationen von radikalischen Kupplungen und Additionen, sogenannte Tandem-Reaktionen (Abbildung 3). Durch geschickte Verknüpfung von Reaktanden unterschiedlicher Polarität und eine abschließende Heterokupplung gelang es, komplexe polycyclische Strukturen zugänglich zu machen [7].

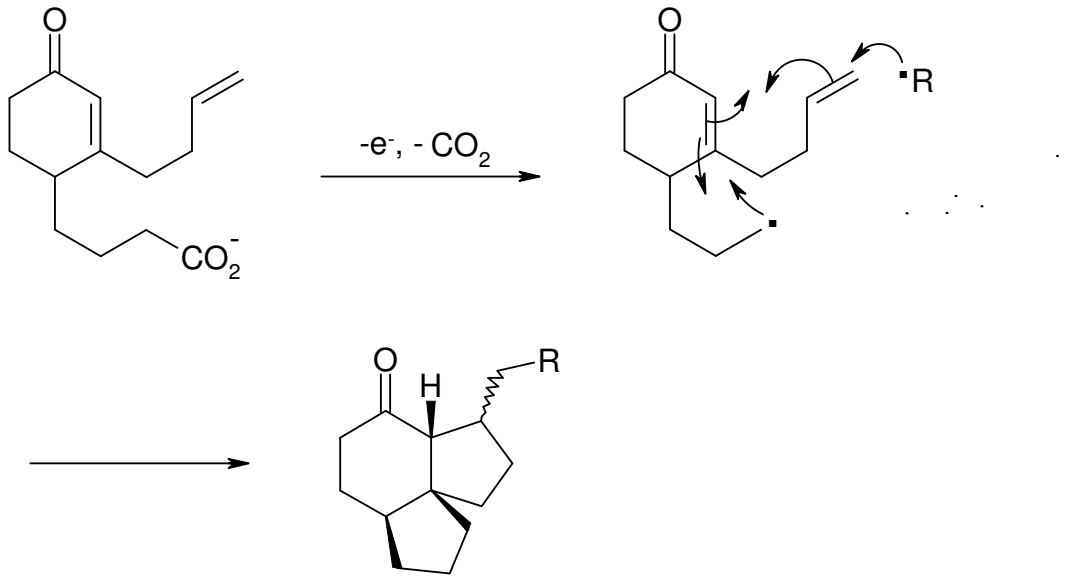


Abbildung 3: Elektrochemisch generierte Tandem-Reaktion [7]

Durch anodische Oxidationen von Carbanionen können außerdem Radikale gewonnen werden.(Abbildung 4). Auf diese Weise gelang es, 1,4-Dicarbonylverbindungen zu Dimeren mit tertiären Kohlenstoffatomen zu kuppeln, die auf anderem Weg nicht oder nur schwer zugänglich sind [8].

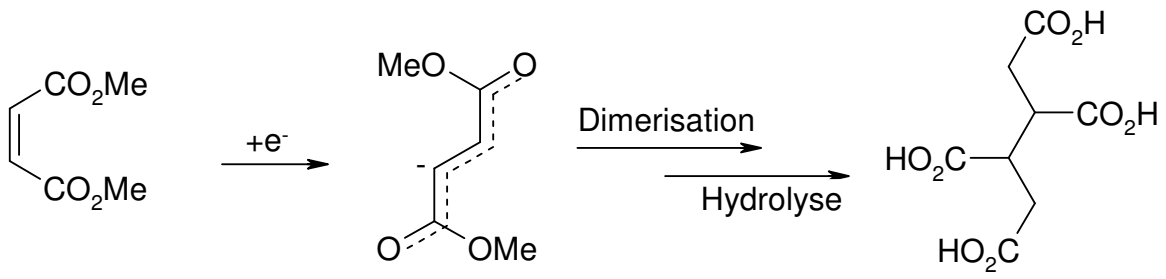


Abbildung 4: Elektrochemisch induzierte Dimerisation [8]

Kathodische C-C-Verknüpfungen sind durch Reduktion von Carbokationen zu Radikalen möglich, wodurch z.B. aus Oxoalkylpyridiniumsalzen in saurem Medium bei hoher Chemo- und Diastereoselektivität Azabicyclen gewonnen werden können (Abbildung 5). Solche Strukturen finden sich auch in biologisch wirksamen Alkaloiden als Grundgerüste [9].

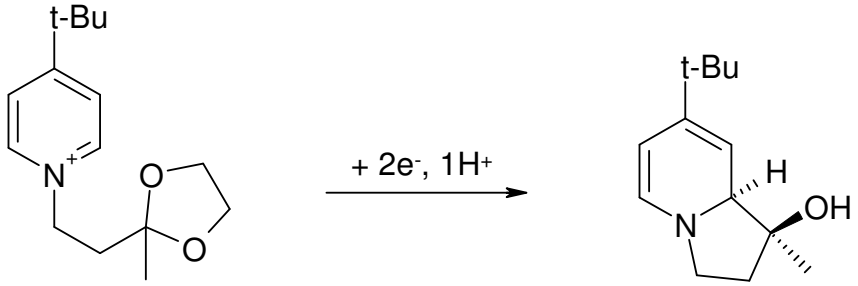


Abbildung 5: Kathodische C-C-Verknüpfungen [9]

1.1.3 Elektrochemische Gruppenumwandlungen

Die Einführung oder die Veränderung funktioneller Gruppen geschieht elektrochemisch durch Erzeugung einer reaktiven Zwischenstufe, die mit Protonen, elektrophilen oder nukleophilen Heteroatomen reagieren kann. Einfache Beispiele ist die Hydrierung einer Doppelbindung [3].

Die bei der Kolbe-Elektrolyse gebildeten Radikale lassen sich zu Carbokationen weiteroxidieren, wenn sie durch elektronenliefernde Gruppen stabilisiert werden (Abbildung 6). Diese Carbokationen können dann mit einer Vielzahl von

Nukleophilen, teilweise mit einer vorgeschalteten Umlagerung oder Fragmentierung, reagieren [10].

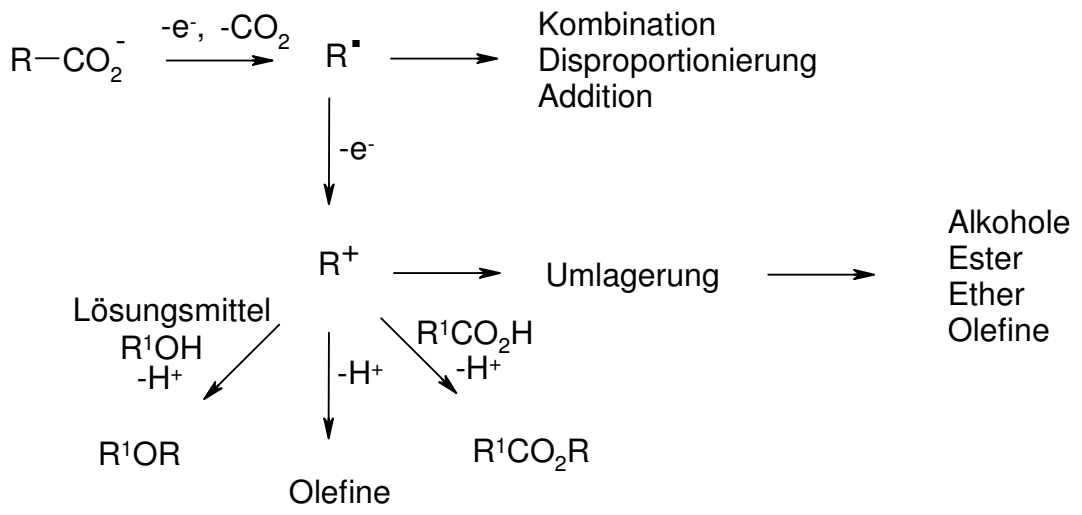


Abbildung 6: Carbokationen-Reaktionen nach Generierung mittels Kolbe-Elektrolyse [10]

Auf diesem Wege können Aminosäuren durch anodische Decarboxylierung methoxyliert werden (Abbildung 7). Eine alternative Reaktion zum gleichen Produkttyp gelingt durch Oxidation von N-Acylaminen zu Radikalkationen und deren Reaktion mit Nukleophilen. Die methoxylierten N-Acylamide sind meist chirale Synthesebausteine sowie stabile Lagerverbindungen reaktiver Carbokationen, die für vielfältige Umsetzungen mit Kohlenstoff- und Heteroatomnukleophilen in diastereoselektiven Synthesen genutzt werden können [11].

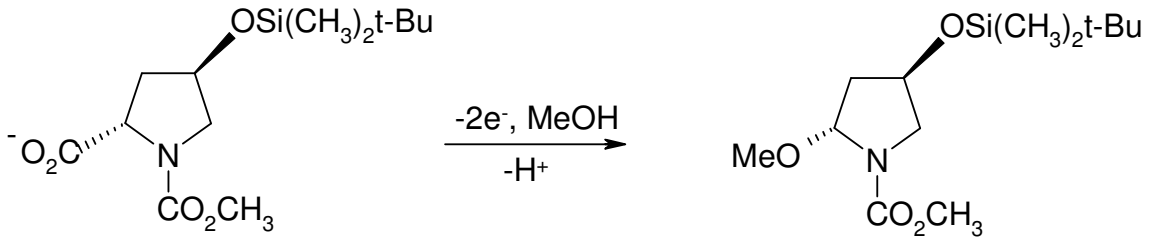


Abbildung 7: Synthese von 2-Methoxypyrrolidin aus geschütztem 4-Hydroxy-L-prolin [11]

Durch anodische Decarboxylierung von Kohlenhydratcarbonsäuren werden unter Kettenverkürzung über Carbokationen als Zwischenstufe die entsprechenden Lactone erhalten [12], wie Abbildung 8 zeigt.

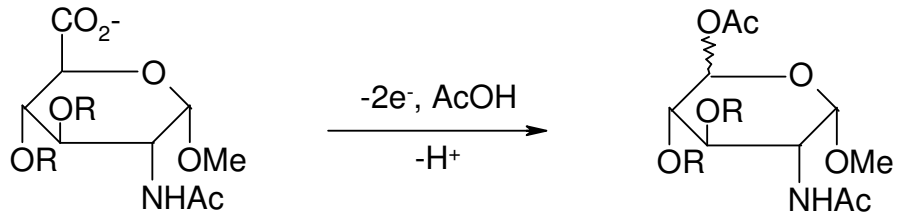


Abbildung 8: Decarboxylierung von Kohlenhydratcarbonsäuren [12]

Doppelbindungen in Cycloalkenen lassen sich chemoselektiv in Allylposition an der Anode mit Nukleophilen, z.B. Alkoholen, Wasser oder Acetonitril umsetzen (Abbildung 9 [13, 14]).

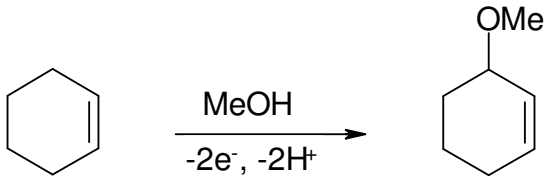


Abbildung 9: Elektrochemische Oxidation von Cyclohexen in Methanol [13, 14]

Bei der Oxidation von Dienen in Gegenwart von Nukleophilen, insbesondere von Alkoholen, werden 1,2- und 1,4-disubstituierte Alkoxydiene erhalten [15] (Abbildung 10)

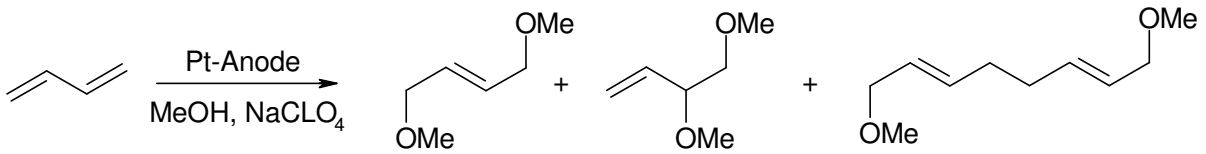


Abbildung 10: Elektrochemische Oxidation von Butadien [15]

1.1.4 Mediator-vermittelte Elektrolyse

Bei der Mediator-vermittelten Elektrolyse [16] werden die Elektronen nicht direkt zwischen Elektrode und Substrat, sondern über einen zwischengeschalteten Mediator übertragen. Dieser wird nach jedem Zyklus an der Elektrode regeneriert. Dieses Vorgehen steigert die Selektivität der Umsetzungen und macht z.B. in Verbindung mit Redoxenzymen hochdiastereoselektive Umwandlungen möglich, da spezifische Wechselwirkungen zwischen Mediator und Substrat genutzt werden. Dieser Vorteil muss allerdings durch sorgfältiges Design und durchdachte Optimierung des Mediatorsystems erarbeitet werden, damit hohe Umsatzraten erreicht werden [3].

Besonders interessant ist die Anwendung von Mediatoren auf elektroenzymatische Reaktionen. Hierzu wird 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion als Ligand in Ruthenium-Metallkomplexen eingesetzt, um NAD^+ zu regenerieren (Abbildung 11). Ohne Aktivitätsverlust des Mediators wurden hohe Wechselzahlen erreicht, die bisher von keinem anderen Katalysatorsystem erzielt wurden [17].

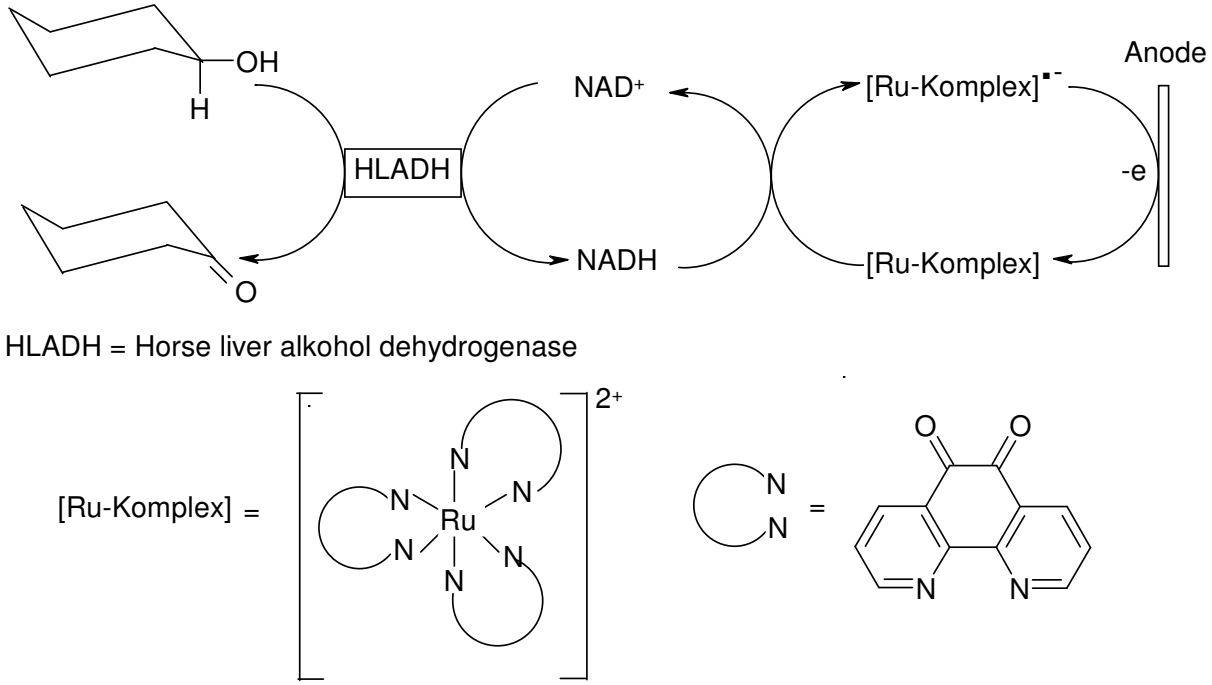


Abbildung 11: Indirekte Elektrogenerierung von NAD^+ [17]

Für die elektroenzymatischen Synthesen wurden ferner leistungsfähige kontinuierliche Prozesse entwickelt, bei denen der Mediator und das Enzym in Lösung verwendet werden können. Dabei werden das hochmolekulare Enzym und der Mediator in einer Membranzelle zurückgehalten und das niedermolekulare Produkt wird kontinuierlich über die Membran abgetrennt.

Durch indirekte anodische Elektrolyse mit Tetramethylpiperidin-*N*-oxid (TEMPO) als Mediator lassen sich primäre Hydroxygruppen in Anwesenheit von sekundären selektiv oxidieren und insbesondere Kohlenhydrate selektiv an der primären Hydroxygruppe in die entsprechenden Aldehyde bzw. Carbonsäuren überführen [18], wie Abbildung 12 zeigt.

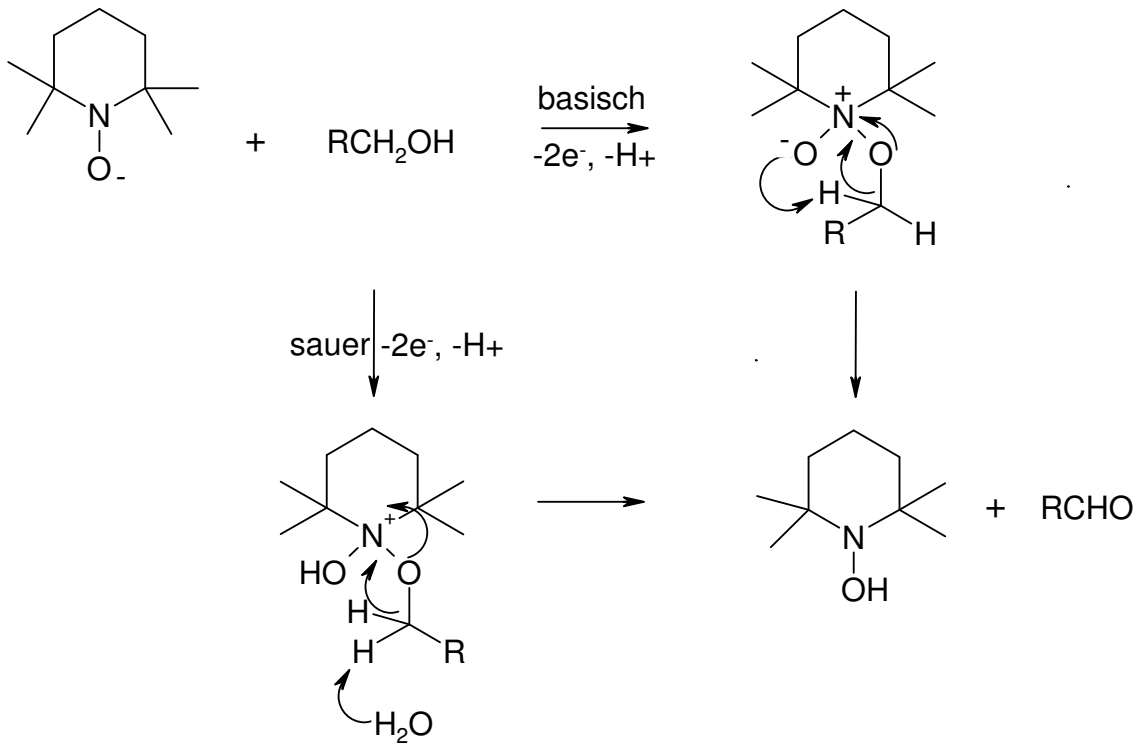


Abbildung 12: Oxidation von Alkoholen durch TEMPO [18]

1.1.5 Kombinatorische Elektrosynthese

Die Elektrolyse ist auch eine geeignete Methode, um Ringschlussreaktionen zur Bildung von Heterocyclen zu induzieren [19]. Heterocyclen können Bausteine vieler Naturstoffe und Arzneistoffe sein [20] und sind daher auch für die kombinatorische Chemie interessant.

„Kombinatorische Chemie“ bezeichnet die „Verwendung eines kombinatorischen Verfahrens zur Herstellung von Gruppen von Verbindungen aus Gruppen von Bausteinen“ [21]. Die Kombinatorik ist ursprünglich ein Teilgebiet der Mathematik, das sich mit den Anordnungsmöglichkeiten gegebener Dinge befasst [22]. Die kombinatorische Synthese erlaubt als Hochdurchsatzmethode („high-throughput-method“) die schnelle Produktion der hundertfachen bis mehrere tausendfachen Anzahl von Verbindungen im Vergleich zur konventionellen organischen Synthese [23]. In Verbindung mit Hochdurchsatz-Screening („high-throughput-screening“) [21] lassen sich massiv Zeit und Kosten für die Entwicklung von Medikamenten einsparen. Für den Aufbau von kombinatorischen Bibliotheken werden dabei mehrere Strategien verwendet. Bei der „Split-Pool“-Synthese werden Reagenzien an festen Trägern in gleich große Portionen aufgeteilt. Diese Portionen werden mit jeweils einem einzigen Baustein zur Reaktion gebracht und danach wieder vereinigt. Dieser Prozess wird wiederholt durchgeführt [21, 23].

Das Konzept der Parallelsynthese beinhaltet die Darstellung von diskreten Verbindungen in räumlich getrennten Reaktionsgefäßen [21]. Das typische Format ist die 96-Well-Mikrotiterplatte [23].

Bei der „Reagent-Mixture“-Synthese wird eine Mischung von mehreren Reaktionsbausteinen in einem einzigen Reaktionsgefäß zur Reaktion gebracht [23].

Kombinatorische Elektrosynthesen zur Darstellung von Verbindungskollektionen wurden bisher von Siu, Li und Yu-Din durchgeführt, die sequentiell Alkoxyverbindungen und 1,2-Diamine darstellten [24, 25] (Abbildung 13).

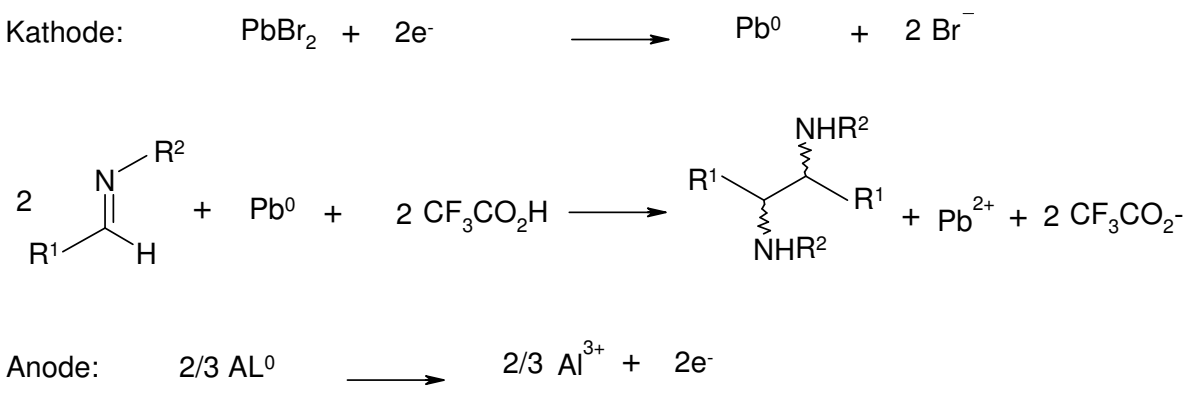


Abbildung 13: Elektroreduktive Hydrokupplung von Iminen [25]

Die Forschergruppe Yu-Din konnte auch die elektrochemische Olefin-Aziridierung verwirklichen, wobei Amine mit Olefinen elektrochemisch umgesetzt wurden [26] (Abbildung 14).

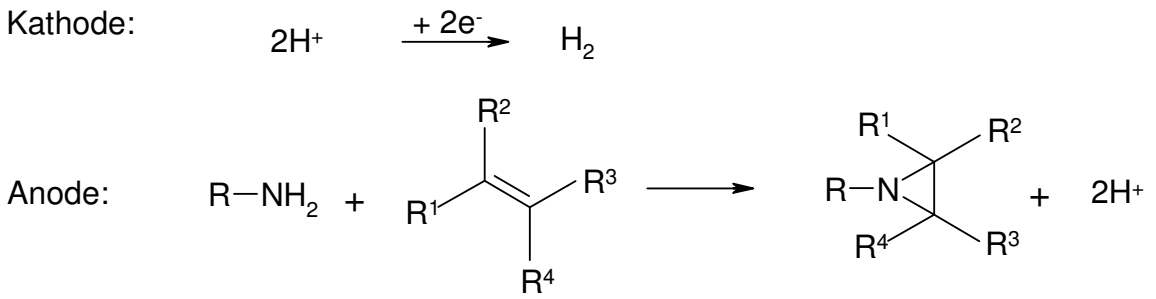


Abbildung 14: Olefin-Aziridierung nach Yu-Din [26]

Die Reaktionslösungen befanden sich dabei in einem Array von elektrochemischen Reaktoren. In diesen wurde einzeln nacheinander elektrolysiert, der Wechsel der Elektrodenkontaktierung erfolgte manuell.

1.1.6 Elektrosynthese in Mikrotiterplatten

Neuere Entwicklungen von miniaturisierten Elektrosynthesen beschäftigen sich mit Fließsystemen in Mikroreaktoren [27, 28].
Elektrosynthesen in Mikrotiterplatten wurden bisher noch nicht publiziert. Soll ein solcher Ansatz gemacht werden, ist es notwendig, die Elektroden lokal in den einzelnen Vertiefungen der Mikrotiterplatte zu positionieren. Im Gegensatz zur konventionellen Elektrochemie, bei der sich Elektroden stationär in einer Zelle befinden, sind bei der ortsaufgelösten Elektrochemie die Elektroden in allen Raumrichtungen (x, y, z) beweglich. Dieses Prinzip wird z.B. beim elektrochemischen Rastermikroskop („Scanning Elektrochemical Microscope“, SECM) realisiert [29, 30, 31, 32].

1.2 Rückblick

Seit einiger Zeit beschäftigt sich unser Arbeitskreis mit elektrochemischen Methoden. Als erster befasste sich Schaible [33] mit elektrochemischer, oxidativer Desulfurierung cyclischer Dithiourethan-Systeme, (Abbildung 15).

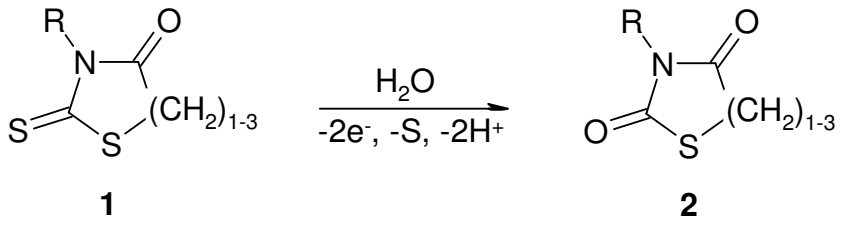


Abbildung 15: Oxidative Umsetzungen von Dithiourethanderivaten

Er ermittelte Halbstufen- bzw. Peakpotentiale von verschieden substituierten cyclischen Dithiourethanen (5-, 6- und 7-Ringe). Zur analytischen Bestimmung kam die Cyclovoltammetrie zur Anwendung. In Kenntnis der ermittelten Oxidationspotentiale führte er elektrochemisch-präparative Synthesen durch.

Nach mehreren Testungen der Lösungsmittel/Leitsalz-Kombinationen erzielte er mit Acetonitril/Natrium- bzw. Lithiumperchlorat die besten Ergebnisse.
Er konstruierte eine spezielle, geteilte Elektrolysezelle, in der die elektrochemisch oxidative Desulfurierung mit guten Ausbeuten durchgeführt wurde.
Schaible [33] entwickelte damit ein Verfahren mit breiter Anwendbarkeit, welches einfach zu handhaben ist und keinerlei Probleme bezüglich der verwendeten Chemikalien beinhaltet.

Basierend auf den Erkenntnissen von Schaible [33] beschäftigte sich Horn [36] mit der Untersuchungen zur elektrochemisch oxidativen Verknüpfung cylischer Ether mit C-H- und N-H-aciden Verbindungen.

Zugrunde lagen die Beobachtungen von Hartmann [34] und Hunz [35], die Arzneistoffe und Modellsubstanzen mit cyclischer Hydrazinpartialstruktur systematisch auf Nitrosierbarkeit untersuchten.
Bei Reaktionen von als Modellsubstanz eingesetzten Indazolderivaten mit Nitrosyltetrafluoroborat in gesättigten cyclischen Ethern wurde eine neuartige C-N-Verknüpfung zwischen den Indazolen **3** und den Ethern **4** zu **5** beobachtet (Abbildung 16).

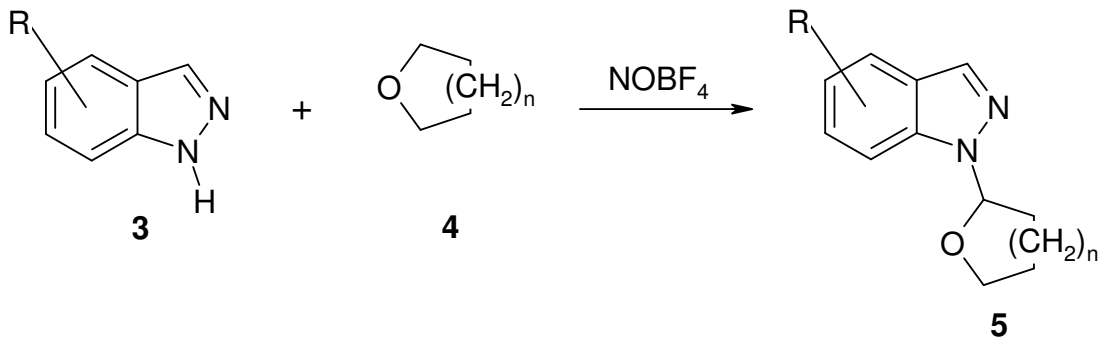


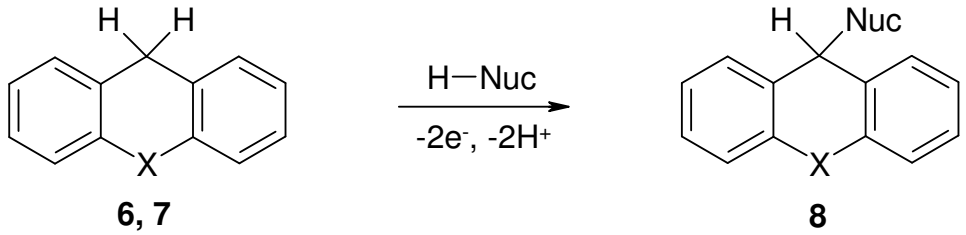
Abbildung 16: Verknüpfung cyclischer Ether mit einem Hydrazinderivat

Die naßchemische oxidative C-N-Verknüpfung zwischen cyclischen Ethern und cyclischen Hydrazinderivaten führten Hartmann [34] und Hunz [35] mit DDQ oder $NOBF_4$ durch.

Horn [36] konnte erstmalig für diesen Reaktionstyp ein elektrochemisches Verfahren entwickeln.

Für die elektrochemisch–präparative Synthese wählte er die CPE-Technik (controlled-potential-electrolysis), bei der ein vorgegebenes Potential für den Zeitraum der Elektrolyse konstant gehalten wird. Zur Anwendung kam die Dreielektrodentechnik, wobei Platinelektroden eingesetzt wurden.

Während Horn [36] die Carbeniumionenbildner Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit einer Vielzahl C-H- und N-H-acider Verbindungen verknüpft konnte (Abbildung 17), reagierte 2H-1-Benzopyran **9** nur mit 1H-Indazolen. Mit 9,10-Dihydroanthracen **10** konnte er nur in einem Fall ein C-N-verknüpftes Produkt isolieren (Abbildung 18).



X = O: Xanthen **6**

X = S: Thioxanthen **7**

Abbildung 17: Die von Horn [36] durchgeführten elektrochemischen Umsetzungen von Xanthen und Thioxanthen mit C-H- und N-H-aciden Verbindungen

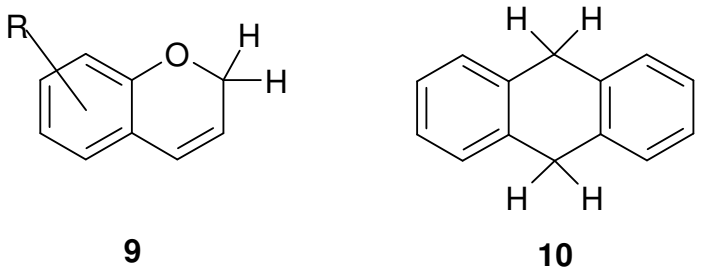


Abbildung 18: Die von Horn [36] eingesetzten Carbeniumionenbildner 2H-1-Benzopyran **9** und 9,10 Dihydroanthracen **10**

Das 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** ging eine Additionsreaktion mit 5-Nitroindazol **12** zum Produkt **13** ein (Abbildung 19).

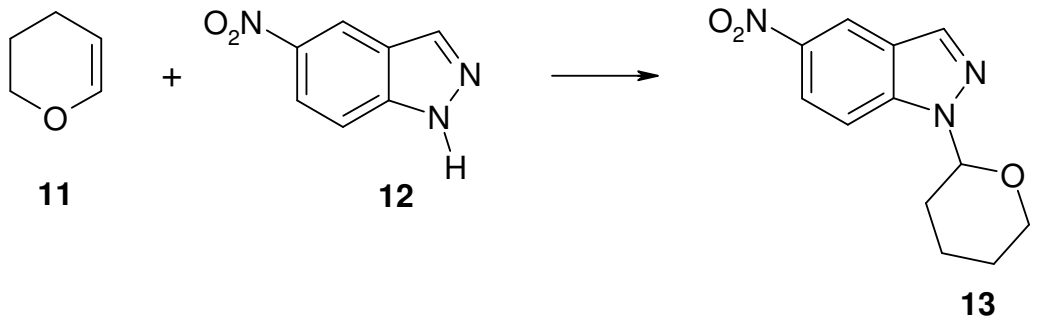


Abbildung 19: Additionsreaktion von 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** mit 5-Nitroindazol **12**

Die von Horn [36] entwickelte Methode zur elektrochemisch-oxidativen C-N- und C-C-Verknüpfung zeichnet sich durch eine hohe Selektivität, Reproduzierbarkeit und einfache Handhabung aus.

Ziebuhr [37] entwickelte den elektrochemischen Syntheseweg und das Elektrolyseverfahren von Horn [36] weiter. Der Schwerpunkt ihrer Arbeit lag in der Variation potentiell nucleophiler Reaktionspartner und in der Entwicklung weiterer neuartiger Verknüpfungstypen.
Ziebuhr ersetzte die von Horn [36] eingesetzten teuren und unwirtschaftlichen Platinelektroden durch sogenannte Glassy-Carbon-Elektroden. Diese Glaskohlenstoff-Elektroden wurden in einem Abstand von 1,6 cm parallel zueinander angeordnet. Sie konnte hiermit deutliche Verbesserungen gegenüber der von Horn eingesetzten Elektrolysezelle erzielen.
Im Rahmen ihrer Arbeit beschäftigte sich Ziebuhr mit elektrochemisch oxidativen C-N, C-S und C-C-Verknüpfungen von Xanthen bzw. Thioxanthen, um ein breites Spektrum neuartiger Moleküle zu erhalten. Es war ihr erstmalig möglich, einen neuen Verknüpfungstyp, die C-S-Bindungsverknüpfung zu etablieren und zu untersuchen.

In Anlehnung an die Arbeit von Ziebuhr [37] beschäftigte sich Nold [38] mit der anodischen Oxidation von Xanthen bzw. Thioxanthen mit N- und C-Nucleophilen, um so die Vielfalt an Molekülen zu erweitern.

Ihm gelang es erstmalig, eine von Fuchigami [39] publizierte Methode zur Fluorierung von Sulfiden auf von Ziebuhr dargestellte Phenylsulfanylxanthenderivate **14** zu übertragen (Abbildung 20). Als Fluorierungsquelle verwendete Nold [38] Tetramethyl- sowie Tetraethylammoniumfluoridverbindungen, nämlich $N(CH_3)_4$ x 4 HF und $N(CH_3CH_2)_4F$ x 4 HF.

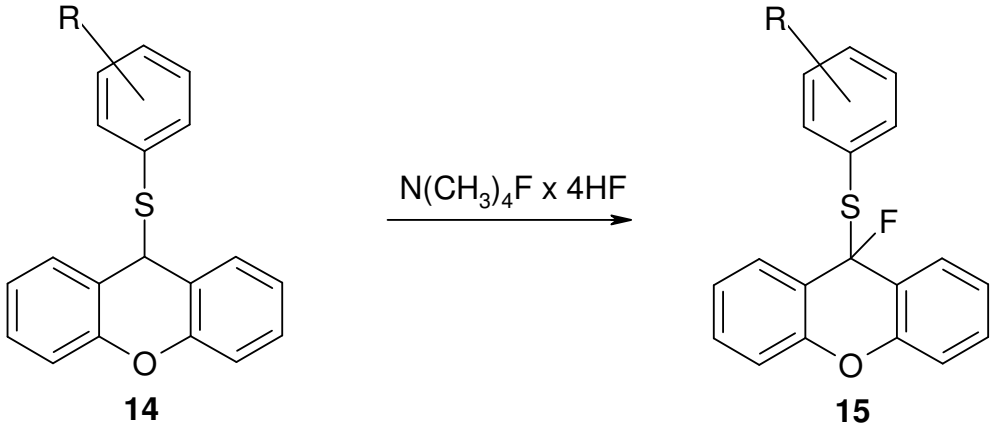
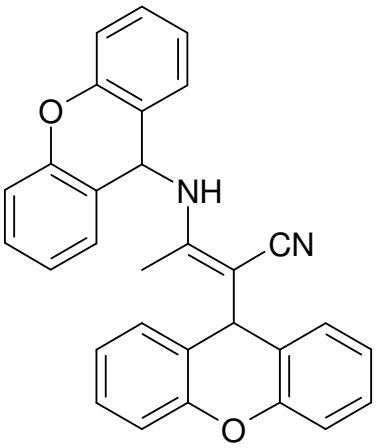


Abbildung 20: Fluorierung von Phenylsulfanylxanthenderivaten **14**

Er konnte ferner nachweisen, dass das oft in elektrochemischen Reaktionen als inertes Lösungsmittel beschriebene Acetonitril doch mit elektrochemisch erzeugten Carbeniumionen rein chemische Folgereaktionen zeigen kann. Acetonitril reagierte mit Xanthen **6** zu 2-(9-Xanthenyl)-3-(9-xanthenylamino)-2-butenitril **16** (Abbildung 21).

Einen zu diesem Molekül führenden Mechanismus konnte er postulieren.



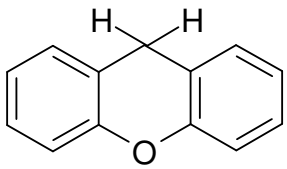
16

Abbildung 21: Produkt der elektrochemischen Reaktion von Acetonitril als Lösungsmittel mit Xanthen **6**

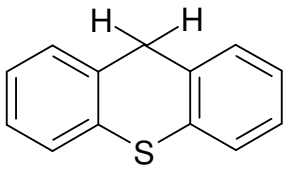
Durch seine Arbeit hat er unter anderem an zahlreichen Beispielen belegt, dass die präparative organisch-elektrochemische Synthese zur Darstellung neuartiger Verbindungsklassen mit potentiell biologischer Wirksamkeit geeignet ist.

1.3 Aufgabenstellung

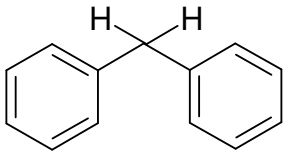
Ausgehend von Xanthen **6** sollten weitere strukturell verwandte Verbindungen auf ihre Oxidierbarkeit untersucht werden, die im folgenden Schema dargestellt sind: Xanthen **6** (X = O), Thioxanthen **7** (X = S), Diphenylmethan **17**, Triphenylmethan **18** und 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** (Abbildung 22).



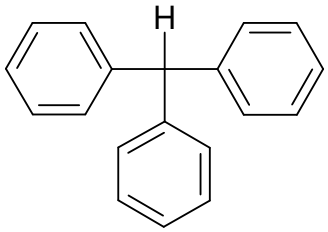
6



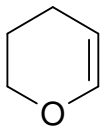
7



17



18

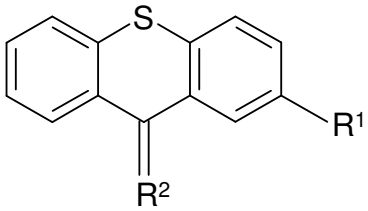


11

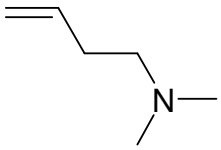
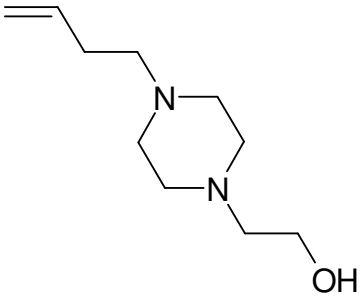
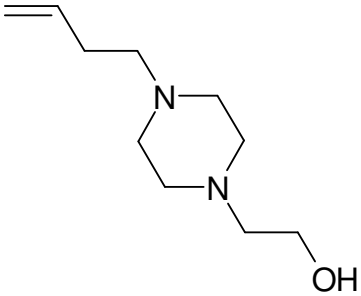
Abbildung 22: Elektrochemisch eingesetzte Carbeniumionenbildner

Betrachten wir die Strukturen der noch heute gebräuchlichen Arzneistoffe, so ist festzustellen, dass die überwiegende Mehrzahl von ihnen mehrere Sechsring-Heteroaromaten als Grundkörper besitzen. Aus diesem Grund sollten die oben aufgeführten Carbeniumionenbildner mit N-H-, C-H- und S-H-aciden Verbindungen verknüpft werden.
Um die Vielfalt dieser Substanzklasse deutlich zu machen, werden hier einige Beispiele aufgeführt.

1. Arzneistoffe mit Thioxanthenpartialstruktur **19**
Neuroleptikum [40]:



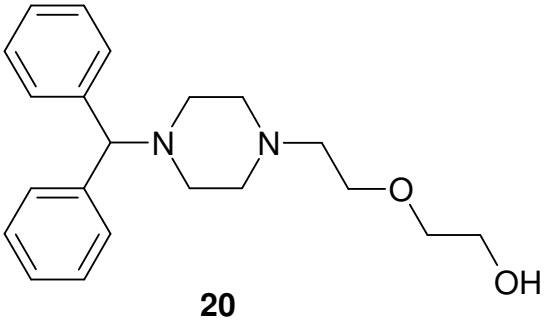
19

R^1	R^2	Trivialname	Handelsname
—Cl		Chlorprothixen	*Chlorprothixen-neuraxpharm®*, *Truxal®*
—CF_3		Flupentixol	*Fluanxol®*
—Cl		Zuclopenthixol	*Ciatyl-Z®*

2. Arzneistoffe mit Diphenylmethanpartialstruktur

Tranquillantium [40]:

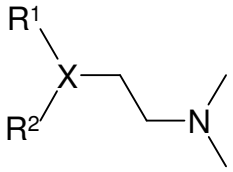
Hydroxyzin **20** (*AH 3® N*, *Atarax®*, *Elroquil®* N) gehört zu den Tranquillantien der Diphenylmethan-Reihe. Es ist mit verschiedenen Antihistaminika und Spasmolytika chemisch verwandt und besitzt dementsprechend antihistaminische und daher sedierende, ferner antikonvulsive, antiemetische, anticholinerge und lokal-anästhetische Eigenschaften. Es wird erfolgreich bei Pruritus und Urtikaria angewandt.



20

3. H_1-Antihistaminika **21** [40]:

Viele dieser Substanzen lassen sich auf folgende Strukturen zurückführen:



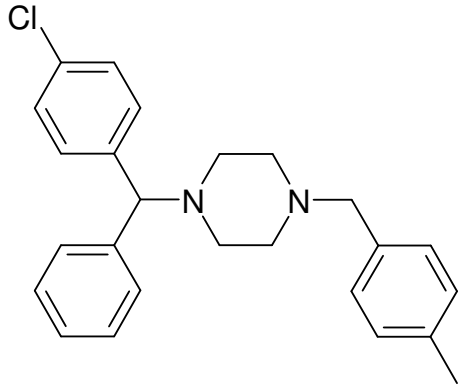
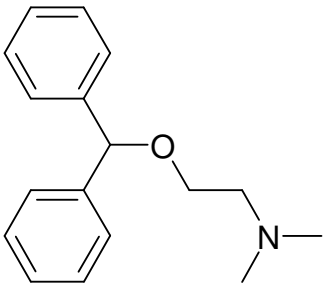
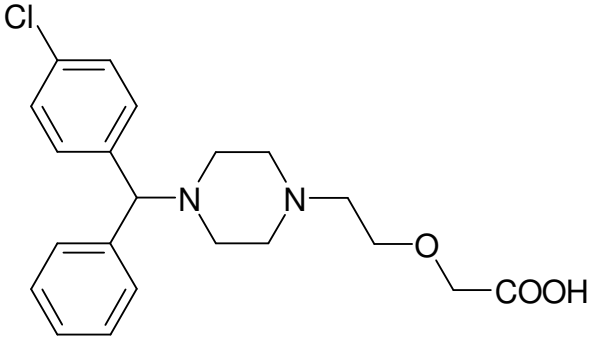
21

X = N: (Ethylendiamin-Typ)

X = O: (Colamin-Typ)

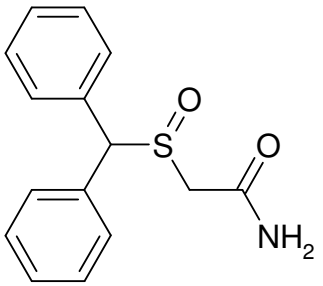
X = C: Proplyamin-Typ)

R^1 und R^2 = zwei aromatische Ringe

Strukturformel	**Trivialname**	**Handelsname**
	Ethylendiamin-Typ: Meclozin	*Peremesin®* *Postafen®*
	Colamin-Typ: Diphenylhydramin	*Benadryl®* N, *Dolestan®*, *Dormutil® N*
	Ethylendiamin-Typ: Cetirizin	*Alerid®*, *Zyrtec®*

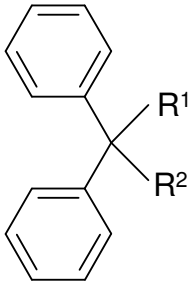
4. Psychopharmaka:

Modafinil **22** (*Vigil®*) ist ein Psychostimulans, das zur Therapie der Narkolepsie angewandt wird [40].

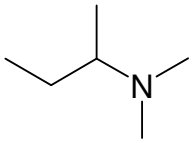
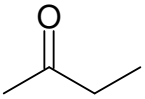
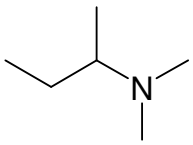
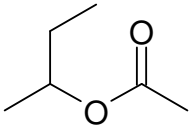
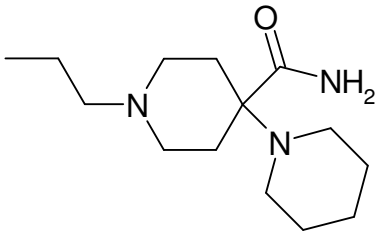


22

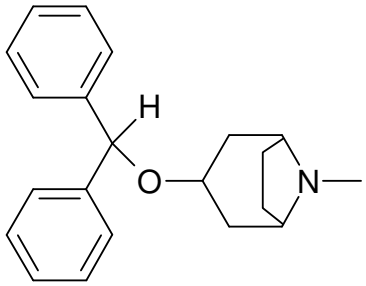
5. Opiod-Analgetika und Antitussiva, Methadon-Gruppe **23** [40]:



23

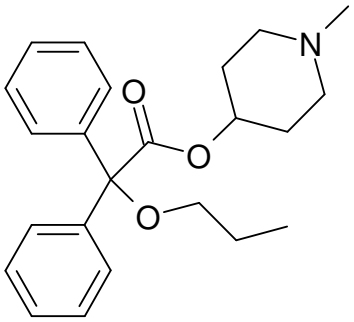
R¹	**R²**	**Trivialname**	**Handelsname**
		Levomethadon Methadon (D, L-)	*L-Polamidon®* *Methaddict®*
		Levacetylmethadol	*ORLAAM®*
	—CN	Piritramid	*Dipidolor®*

6. Zentral wirksame Anticholinergika (m-Cholinozeptor-Antagonisten) [40]:
Bornaprin **24** (*Sormodren®*)



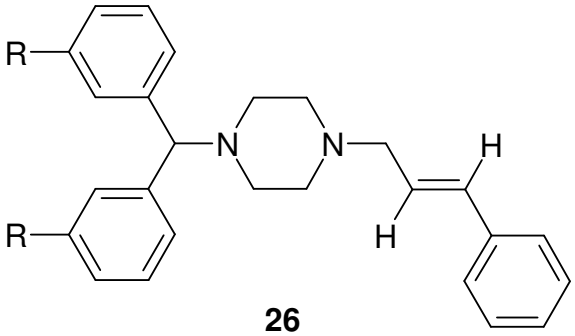
24

7. Muskulotrop und neurotrop-muskulotrop wirkende Spasmolytika [40]:
Propiverin **25** (*Mictonetten®*, *Mictonorm®*)



25

8. Substanzen zur Behandlung peripherer Durchblutungsstörungen [40]:
Cinnarizin **26** (*Cinnacet®*, *Cinnarizin AL®*): R = H
Flunarizin **26** (*Flunarizin ratiopharm®*, *flunarizin von ct®*): R = F



26

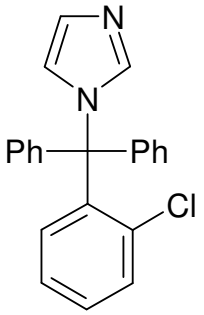
9. Arzneistoffe mit Triphenylmethanpartialstruktur

Antimikotisch wirksame Azolderivate, Lokaltherapeutika [40]

Clotrimazol **27** (*Antifugol®*, *Azutrimazol®*, *Canesten®*, *Canifug®*)

Clotrimazol ist ein Chlor-substituiertes Triphenylmethylimidazol, das gegen alle humanpathogenen Pilze wirkt.

Ph = Phenyl



27

Das Ziel dieser Arbeit war, durch das elektrochemische Verfahren Xanthen **6**, Thioxanthen **7**, Diphenylmethan **17** und Triphenylmethan **18** in Carbeniumionen zu überführen, also anodisch zu oxidieren und anschließend mit nucleophilen Verbindungen unter Ausbildung einer Bindung zu **31** zu verknüpfen (Abbildung 23).

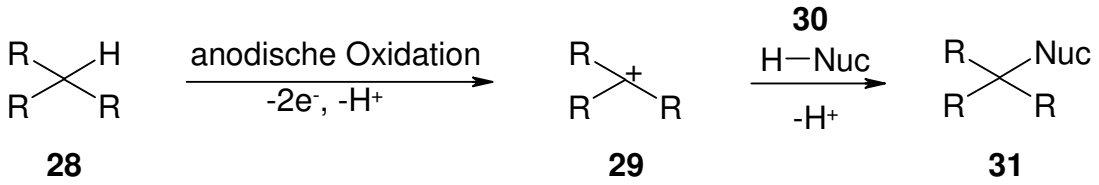
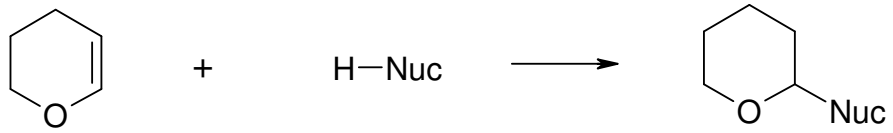


Abbildung 23: Allgemeiner Reaktionsmechenismus der Carbeniumionenbildner mit Nucleophilen

Zur anodischen Verknüpfung bedarf es zweier Komponenten, eines Carbeniumionenbildners **28** und eines Nucleophils **30**, welches mit dem intermediär gebildeten Carbeniumion **29** unter Ausbildung einer neuen Bindung **31** reagiert. Als Nucleophile wurden Verbindungen eingesetzt, die über eine C-H-, N-H- und S-H-Acidität verfügen.

Als weiterer Schritt wurde das Oxidationsverhalten eines nicht benzokondensierten Pyrans untersucht. Die anodische Oxidation von 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** ergibt nicht das unter Hydridabspaltung erwartete Produkt, sondern ein Additionsprodukt **32**, bei dem sich das Nucleophil **29** an die Doppelbindung des 3,4-Dihydro-2H-pyrans **11** addiert (Abbildung 24).



11 **29** **32**

Abbildung 24: Additionsreaktion des Nucleophils **29** an die Doppelbindung des 3,4-Dihydro-2H-pyrans **11**

Die Verwendung der elektrochemischen Methode zur oxidativen Verknüpfung von Carbeniumionenbildner **28** und 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** mit C-H-, N-H- und S-H-aciden Verbindungen verfolgt mehrere Zielsetzungen:

- Optimierung des elektrochemischen Verfahrens
- Umweltfreundliches Arbeiten (Rückgewinnung der Chemikalien und Lösungsmittel)
- Gezielte Strukturvariation der Einzelkomponenten (Synthese bekannter und neuartiger Wirkstoffe)
- Testung der elektrochemisch erzielten Verbindungen auf biologische/pharmakologische Aktivität und Auswertung der Ergebnisse
- Aufklärung der Einflüsse der einzelnen Komponenten und des Lösungsmittels auf die Reaktion
- Aufklärung der Reaktionsmechanismen
- Bestimmung und Auswertung von Oxidations- oder Peakpotentialen mittels Cyclovoltammetrie

2 Einführung in die Cyclovoltammetrie

Ein gemeinsames Kennzeichen vieler chemischer und biologischer Reaktionen ist ein Wechsel des Oxidationszustandes, d.h. ein Ladungstransfer. Die physikalischen Methoden zur Untersuchung von elektrochemischen Ladungstransfer-Reaktionen lassen sich allgemein unter dem Begriff Voltammetrie zusammenfassen. Cyclovoltammetrie ist ein Sonderfall der Voltammetrie. Man nimmt hierbei Strom-Spannungkurven auf.

Die Cyclovoltammetrie (CV) ist die elektrochemische Meßmethode zur routinemäßigen Charakterisierung von redoxaktiven Verbindungen (eine Einführung in die Thematik ist in [41, 42] zu finden). Mit ihr lassen sich einfache thermodynamische Parameter wie das Redoxpotential oder auch kinetische Parameter wie Geschwindigkeitskonstanten für Elektronentransferprozesse bestimmen. Jedes Cyclovoltammogramm kann daher als eine Art *fingerprint* der elektrochemischen Eigenschaften eines Systems betrachtet werden [43, 44].

Die übliche CV-Apparatur besteht aus drei Elektroden: Referenz-, Arbeits- und Gegenelektrode, welche in einen ruhenden Elektrolyten eintaucht (Abbildung 25).

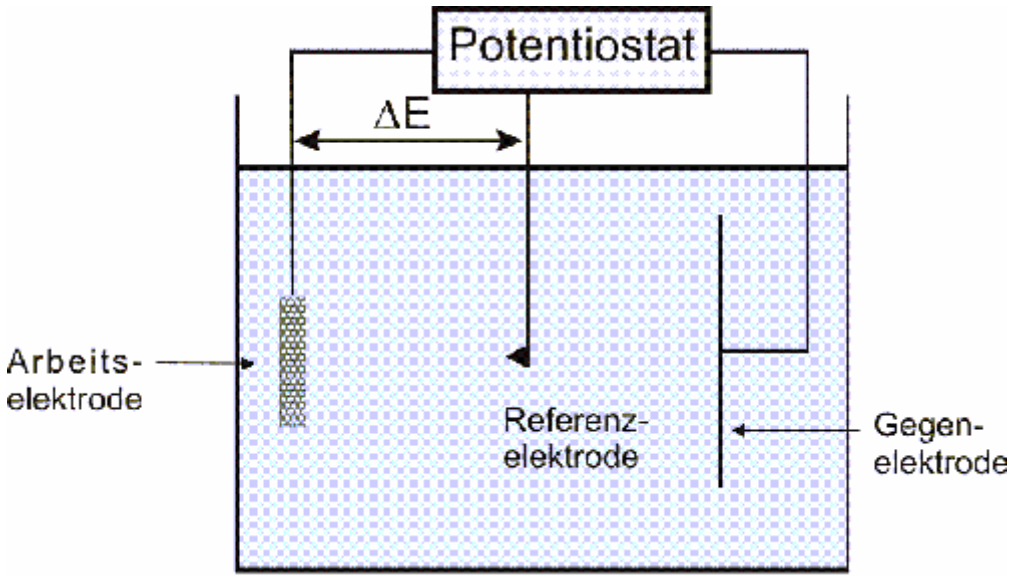


Abbildung 25: Elektrochemische Messzelle

An der Arbeitselektrode wird ein Startpotential E_a angelegt, welches sich dann zeitlich linear erhöht [*E(t)*], bis es zu einem Umkehrpotential E_λ angelangt ist, um dann wieder zeitlich linear zum Startpotential abzunehmen [43, 44] (Abbildung 26).

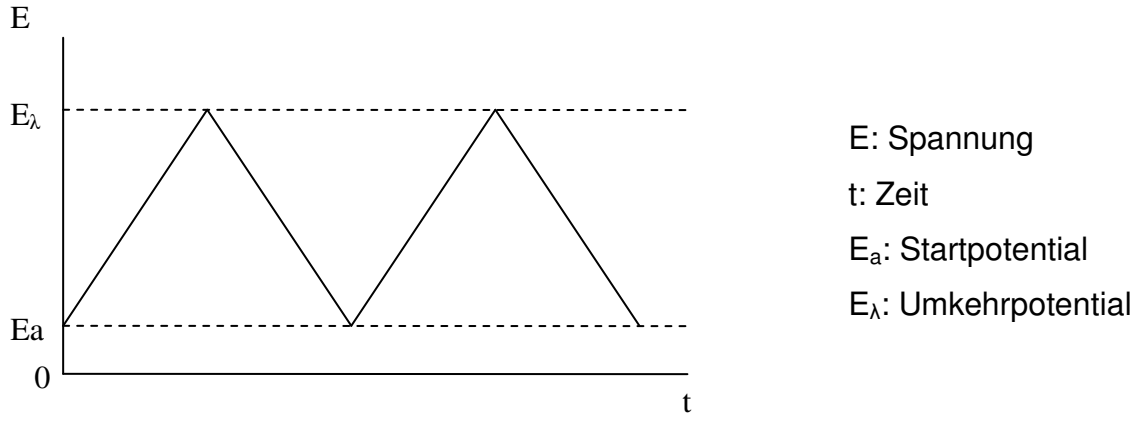


Abbildung 26: Zeitlicher Spannungsverlauf bei der Cyclovoltammetrie

Für ein CV-Experiment wird ein solcher Potentialbereich gewählt, dass lediglich die zu untersuchende Substanz einer Redoxreaktion unterliegt und der dann fließende Strom mit einer geeigneten Messapparatur, einem Potentiostaten, erfasst werden kann. Da absolute Einzelpotentialmessungen nicht möglich sind, muss das Arbeitselektrodenpotential immer auf eine Referenzelektrode oder eine zur Messlösung zugesetzte Referenzsubstanz bezogen werden. Bei der Dreielektrodenanordnung ist die wichtigste Elektrode die Arbeitselektrode, an deren Oberfläche die elektrochemischen Prozesse, Oxidationen und Reduktionen, stattfinden, die Referenzelektrode bleibt weitgehend stromlos. Die Elektrode selbst muss sich chemisch inert verhalten, weshalb Gold, Platin und sogenannter glasiger Kohlenstoff (glassy carbon) gut geeignet sind [37].

Die elektrochemische Reaktion findet in dichter Nähe zur Elektrodenoberfläche statt und lässt sich in drei Teilschritte aufgliedern:

1. Transport des Analyten aus der Lösung zur Elektrodenoberfläche durch Migration, Diffusion und Konvektion
2. Durchtrittsreaktion, d.h. Übergang von Elektronen durch die Phasengrenzfläche Elektrode/Lösung und

3. Abtransport der Produkte der elektrochemischen Reaktion von der Elektrodenoberfläche

Die Geschwindigkeit (Vorschubgeschwindigkeit [V/s], mit der dieser „Kreis“ durchlaufen wird, ist wie folgt definiert:

$$v = \Delta E / \Delta t = E - E_a / t - t_{Start} = const.$$

Diese Vorschubgeschwindigkeit beträgt in der vorliegenden Arbeit 100 mV/s. Häufig wird diese Geschwindigkeit auch *Scan*- oder *Sweep*-Geschwindigkeit genannt. Gemessen wird der Strom *i* zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode.
Beim Erreichen eines Redoxpotentials findet ein Ladungstransfer zwischen Elekrode und redoxaktiver Spezies statt. Liegt eine oxidierbare Substanz vor, tritt ein anodischer Strom bei Erreichen des Redoxpotentials an der Arbeitselektrode auf, das Vorliegen einer reduzierbaren Spezies macht sich durch einen kathodischen Strom bei Erlangen und Unterschreiten des Redoxpotentials bemerkbar. Der an der Arbeitselektrode gemessene Strom ist von der Konzentration der redoxaktiven Moleküle an der Elektrodenoberfläche abhängig.

Anodische Oxidation: $Red \rightarrow Ox + n\,e^-$

Kathodische Reduktion: $Ox + n\,e^- \rightarrow Red$

Man erhält eine Strom-Spannungs-Kurve, die ein Ansteigen bis zu einem Maximalwert und anschließendes Abfallen zeigt. Im weiteren Verlauf erreicht die Spannung das Umschaltpotential E_U, bei dem sich der Spannungsvorschub umkehrt. Bei einer reversiblen Redoxreaktion erhält man beim Zurückfahren des Potentials einen Strompeak mit umgekehrten Vorzeichen und gleicher Intensität aus der Rückreaktion (Abbildung 27).

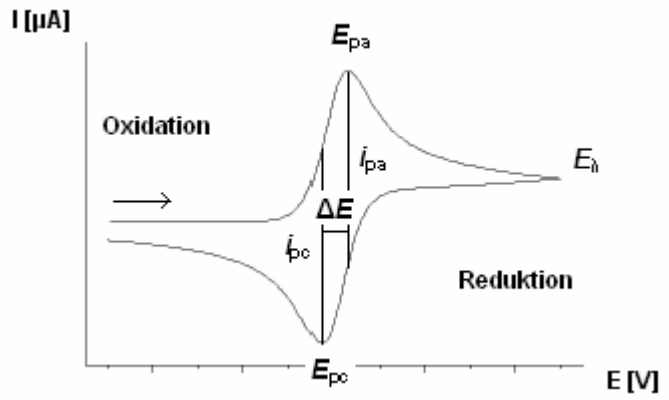


Abbildung 27: Cyclovoltammogramm: E_{pa} bzw. E_{pc} = anodisches bzw. kathodisches Spitzenpotential, E_{λ} = Umkehrpotential, $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ = Spitzenpotentialaufspaltung, i_{pa} bzw. i_{pc} = anodischer bzw. kathodischer Spitzenstrom

Anhand eines typischen Cyclovoltammogramms lassen sich dessen charakteristischen Größen beschreiben. Eine unerwartete Form eines Cyclovoltammogramms macht es erforderlich, den oben abgebildeten Kurvenverlauf etwas genauer zu diskutieren. Wie schon beschrieben, wird ausgehend von einem Startpotential das Potential erhöht; es ist logisch, dass dementsprechend immer mehr Strom fließt. Der weitere Verlauf der Kurve in der Nähe von E_{pc} ist allerdings dadurch charakterisiert, dass die Strom-Spannungs-Kurve immer flacher wird. E_{pc} ist derart definiert, dass die Ableitung der Strom-Spannungs-Kurve an diesem Punkt Null ist. Bei einem höheren Potential als E_{pc} nimmt der Stromfluss noch weiter ab. Bei der CV handelt es sich um einen diffusionskontrollierten Prozess. Der Anfangsverlauf der Strom-Spannungs-Kurve wird dominiert durch die Entladung der elektroaktiven Spezies, die sich in unmittelbarer Nähe der Arbeitselektrodenoberfläche in der sogenannten Helmholtz-Schicht befindet. Sobald diese Substanz verbraucht ist, kann neue Substanz nur durch Diffusion aus der Lösung herantransportiert werden. Dies bedeutet, dass der Strom, der in der Zelle fließt, mit voranschreitender Zeit zunehmend durch den Diffusionskoeffizienten des elektroaktiven Materials in Lösung bestimmt wird und daher oberhalb E_{pc} stark abnimmt. In analoger Weise gilt dies natürlich auch für den Umkehrstrom, wenn das Potential auf das Startpotential zurückgeführt wird.

Neben apparativen Einstellungen wie dem Verhältnis Elektrodenfläche/Zellvolumen oder der Art der Elektrode wird das Erscheinungsbild der Strom-Spannungs-Kurve maßgeblich von der Geschwindigkeit zweier Prozesse geprägt: dem heterogenen Ladungstransfer (Ladungstransfer an der Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt) und dem diffusionsbedingten Massentransport in der Lösung.

Die wichtigsten Parameter im Cyclovoltammogramm sind also das anodische bzw. kathodische Peakpotential (E_{pa} bzw. E_{pc}), der anodische bzw. kathodische Strom (i_{pa} bzw. i_{pc}), das Umkehrpotential (E_{λ}) und die Spitzenpotentialaufspaltung (ΔE). Anhand analytischer Kriterien kann man erkennen, ob dem untersuchten Redoxvorgang ein reversibler, irreversibler oder quasireversibler Ladungstransfer zugrunde liegt [42, 45, 46].

Der theoretische Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve ist von Randles [47] und Sevcic [48] erstmals beschrieben worden.

2.1 Reversible Redoxreaktionen

In diesem Fall sind Redoxpotential E_{pa} der anodischen Oxidation und E_{pc} der kathodischen Reduktion in einem Abstand von 58 mV separiert [49].

Im Fall einer reversiblen Oxidation findet zunächst die Hinreaktion statt. Im weiteren Verlauf erreicht die Spannung das vorgegebene Umschaltpotential, bei dem sich der Vorschub umkehrt. Bei einer reversiblen Redoxreaktion erhält man beim Zurückfahren der Spannung einen Strompeak mit umgekehrtem Vorzeichen und gleicher Intensität, der aus der Rückreaktion des Produkts resultiert.

Die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers ist so groß, dass sich bei reversiblen Systemen an der Grenzfläche ein ständiges thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Der fließende Strom wird nur durch den Massentransport kontrolliert, da dieser Schritt der langsamste ist (Diffusionskontrolle).
Mit zunehmendem Potential nimmt die Konzentration des Edukts (A) an der Oberfläche ab und folglich die des Produkts (B) zu. Als Folge davon wird der Gradient und somit der Ladungsfluss größer, bis das Potential überschritten wird und die Oberflächenkonzentration von A verschwindend gering ist. Der Strom erreicht ein Maximum i_{pc}. Die sich ausdehnende Diffusionsschicht bewirkt, dass sich der Konzentrationsgradient an der Grenzfläche potentialunabhängig ändert. Aus diesem Grund nimmt der Strom ab. Analog geschieht dies bei abnehmendem Potential. Die Umwandlung von B in A führt also zu einem negativen Maximalwert des Stroms und dann durch Verarmung an B in der Diffusionsschicht zu einem Strom, der gegen Null ansteigt [43, 44, 50].

2.2 Irreversible Redoxreaktionen

Bei diesem Prozess ist der Ladungstransfer sehr langsam. Abhängig vom Potential hat nur die anodische oder kathodische Durchtrittsreaktion eine messbare Geschwindigkeit. Hierbei wird der Strom also nicht durch die Diffusion kontrolliert (reversibler Fall), sondern durch den Ladungstransfer (Durchtrittskontrolle).
Beim irreversiblen Ladungsübergang wird der Abstand zwischen dem anodischen und dem kathodischen Peakpotential größer. Ein auffälliges Kriterium für eine irreversible Reaktion ist das Fehlen des Peaks für die Rückreaktion des Produkts. Das ist die Folge des im Vergleich zum reversiblen System langsameren Elektronentransfers, der bewirkt, dass die umgesetzte Sustanz aus dem Elektrodenbereich herausdiffundiert oder durch Weiterreaktion nicht mehr für die Rückreaktion zur Verfügung steht. Diese Beobachtung ist jedoch, für sich alleine genommen, nicht signifikant für Irreversibilität, da das Fehlen dieses Peaks auch durch reversible Folgereaktionen hervorgerufen werden kann. Vor dem Ladungstransfer zwischen redoxaktiver Spezies und Elektrode kann eine chemische Reaktion auftreten, die den Ladungstransfer verzögert (reversible Reaktion). Dies kann sowohl für den Ladungs-Hintransfer zwischen Edukt und Elektrode als auch für den Rücktransfer zwischen Produkt und Elektrode gelten.

Folgereaktionen sind vor allem in einem Potentialbereich zu erwarten, in dem sich das Lösungsmittel zu zersetzen beginnt und reaktive Spezies bildet. Daher muss das Umschaltpotential für die Auswertung des Strompeaks der Rückreaktion außerhalb des Zersetzungsbereichs des Lösungsmittels liegen [43, 44, 50].

2.3 Quasireversible Redoxreaktionen

Hier wird der Strom durch den Ladungstransfer und den Massentransport bestimmt. Der Ladungstransfer ist dann quasireversibel. Bei den voltammetrischen Messungen sind nun nicht die Systemeigenschaften bezüglich der Prozesskontrolle entscheidend. Durch die Scangeschwindigkeit kann die Zeitskalierung im CV-Experiment verändert werden, wodurch die Elektrodenreaktionen gezielt durchtritts- oder diffusionskontrolliert stattfinden können. Die Form des Cyclovoltammogramms hängt davon ab, welche Komponente im Elektrodenprozess dominiert.

Bei quasireversiblem Ladungsaustausch liegen die Geschwindigkeiten von Diffusion und Durchtrittsreaktion in vergleichbarer Größenordnung. Beide Prozesse nehmen gleichermaßen Einfluss auf die Reaktionskinetik.
Bei kleinen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ähnelt die Kurve mehr dem Diagramm bei reversiblem Elektronenübergang, während eine Erhöhung des Spannungsvorschubs bei sehr hohen Werten zu irreversiblem Verhalten führt. Deshalb können keine konstanten Kriterien wie in den beiden zuerst besprochenen Fällen angegeben werden, sondern lediglich Änderungsbereiche. Bei Variation der Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ändert sich hier die Lage des Peakpotentials.
Im quasireversiblen Fall beobachtet man bei niedriger Scanrate und reversibler Folgereaktion eine Kurvenform, die dem reversiblen Fall entspricht. Bei steigender Scanrate ist die Geschwindigkeit des Ladungstransfers hingegen nicht mehr ausreichend, um die Einstellung des Massengleichgewichts zu gewährleisten. Die Kurvenform entspricht dadurch mehr dem irreversiblen Fall [43, 44, 50].

3 Elektrochemie

3.1 Grundlagen elektrochemisch-präparativer Umsetzungen

Die Verbreitung elektrochemischer Methoden im organisch-chemischen Laboratorium hat den Vorteil, dass keine abzutrennenden und zu entsorgenden Nebenprodukte hinterlassen werden. Viele industriell durchgeführte, elektrochemische Prozesse nutzen diesen Vorteil.

Hier ist die Kenntnis der Reaktivität, insbesondere der Redoxpotentiale, der eingesetzten Ausgangsprodukte, der Reaktionsmechanismus, die Verwendung der richtigen Apparatur und die Wahl des geeigneten Lösungsmittels der Garant für den Erfolg der Methode.

Wichtige Voraussetzungen einer Elektrolyse sind:

- Schneller Elektronenaustausch zwischen Ausgangsverbindung und Elektrode
- Gute chemische Stabilität der reduzierten und oxidierten Form
- Ausreichende Löslichkeit beider Ausgangsverbindungen im Solvens
- Keine Nebenreaktionen mit dem Produkt oder dem Lösungsmittel

Durch Variation der Elektrolyseparameter wie Stromstärke, Potential, Elektrodenmaterial, Elektrolytzusammensetzung und Reaktionsbedingungen werden die Ergebnisse optimiert.

Ziel der Optimierung ist im Labormaßstab eine erhöhte Produktausbeute, wobei niedrige Produktionskosten auch im Vordergrund stehen.

Unter Berücksichtigung des Elektronenverbrauchs pro Molekül stehen bei elektrochemischen Umsetzungen viele Parameter zur Verfügung, die hinsichtlich ihrer Optimierung variiert werden können.

3.2 Lösungsmittel

Es muss vor jedem elektrochemischen Experiment geklärt werden, welche Eigenschaften das eingesetzte Lösungsmittel aufweisen muss. Es sollte inert gegenüber den eingesetzten Ausgangsverbindungen sein und gute Lösungseigenschaften in Bezug auf das eingesetzte Substrat haben.
Typische Lösungsmittel für Elektrolysen sind Acetonitril, Dimethylformamid (DMF), und Dimethylsulfoxid (DMSO) [38].
Obwohl Wasser kostengünstig, nicht toxisch und protischer Natur ist, ist es komplett ungeeignet. Es zeigt für die meisten eingesetzten Ausgangsverbindungen zu geringe Lösungseigenschaften. Der Potenzialbereich des Wassers ist sehr gering [51], so dass eine anodische Oxidation der ausgewählten Ausgangsverbindungen nicht möglich ist. Außerdem führt Wasser mit den verwendeten Carbeniumionenbildnern zu Nebenprodukten.

In der vorliegenden Arbeit wurde Acetonitril als protische Elektrolytlösung verwendet, da es günstige physikalische Eigenschaften aufweist. Es besitzt einen niedrigen Siedepunkt (Sdp.: 81 °C). Dies erlaubt eine leichte Abtrennung. Zudem liegen gute Lösungseigenschaften für viele organische Substanzen vor [52].
Acetonitril siedete zur Entfernung von Wasser mehrere Stunden unter Rückfluss über Phosphorpentoxid [53] und wurde vor Beginn der Synthese frisch destilliert. Die wasserfreie Elektrolytlösung ist in einem weiten elektrochemischen Potentialbereich stabil [52].

In der Tabelle 1 sind einige Lösungsmittel für anodische Oxidationen mit ihren Grenzpotentialen (Gp) aufgeführt [54].

Lösungsmittel	Leitsalz	Kathodisches Gp	Anodisches Gp
Eisessig	Natriumacetat	- 1,7	+ 2,0
Dichlormethan	Lithiumperchlorat	- 1,7	+ 1,8
Pyridin	(NBu_4)perchlorat	-2,2	+ 3,3
Aceton	(NBu_4)perchlorat	- 1,6	+ 1,6
Nitromethan	Lithiumperchlorat	- 2,4	+ 3,0
Acetonitril	(NBu_4)perchlorat	- 2,6	+ 2,7

(NBu_4): Tetrabutylammonium

Tabelle 1: Allgemeine Übersicht der eingesetzten Lösungsmittel bei anodischen Oxidationen

Bei elektrochemischen Reaktionen ist der Potentialbereich nicht nur abhängig vom Solvens, sondern auch vom verwendeten Elektrolyten und von der Temperatur [55].

3.3 Leitsalz

Für den anodischen Potentialbereich werden hauptsächlich Perchlorate und Tetrafluoroborate in Form ihrer Natrium-, Lithium- oder Tetraalkylammoniumsalze (Tetrabutylammoniumsalze) verwendet [56]. Lithiumverbindungen sind für den präparativen Einsatz ausgeschlossen, da sie zu Abscheidung von elementarem Lithium an der Kathode führen. Perchlorate in Form ihrer Tetrabutylammoniumsalze und Tetrafluoroborate in Form ihrer Natriumsalze sind unlöslich in Acetonitril. Für die präparative Elektrolyse kommt deshalb nur Natriumperchlorat und Tetrabutylammoniumtetrafluorat $[(NBu_4)BF_4]$ in Betracht. $[(NBu_4)BF_4]$ ist aufgrund seiner Wasserunlöslichkeit ungeeignet. Es besteht zudem Probleme bei der Abtrennung und Aufarbeitung. Für die präparative Elektrolyse im Labormaßstab wird deshalb Natriumperchlorat eingesetzt.

3.4 Elektroden

Eine elektrochemische Umsetzung ist vom Material und von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden und deren Präparation abhängig. Zudem kann sich auch die Elektrodenoberfläche bei längerer Messzeit verändern.

Die Elektroden sollten möglichst nicht aus giftigen Materialien wie Quecksilber oder Blei bestehen. Im Falle von Blei besteht die Gefahr, dass durch Korrosion toxische Metall-Organyle freigesetzt werden; bei der Verwendung von Quecksilber können gefährliche Verbindungen in Form von RHgX entstehen [57].
Elektroden aus Kohlenstoff kommen in zahlreichen großtechnischen Verfahren zum Einsatz. Graphitelektroden werden zum Beispiel in Lichtbogenöfen und bei Schmelzflusselektrolysen, unter anderem zur Erzeugung von Aluminium, Natrium und Chlor verwendet. Neuere Materialien, vor allem für Forschungszwecke und analytische Methoden gebräuchlich, sind Kohleschaum, Glassy Carbon (GC), Kohle- und Graphitfaserfilze. Schaumkohlenstoff und Filze werden wegen ihrer großen inneren Oberfläche bevorzugt zur Modifizierung mit Redoxpolymeren verwendet [58]
In dieser Arbeit wurden Glassy-Carbon-Elektroden, bestehend aus Platten mit den Kantenlängen 7.0 x 3.5 x 0.4 cm, die über einen Platinkontakt mit dem Potentiostaten verbunden sind und als Anode und Kathode dienen, verwendet. Auf die Eigenschaften dieses Materials soll daher eingegangen werden.

3.4.1 Glassy Carbon

Glassy Carbon, auch Vitreous Carbon genannt, ist ein schwarz glänzender, glasartiger, extrem harter aber brüchiger, aus reinem Kohlenstoff bestehender Werkstoff. Als Ausgangsmaterial zur Herstellung [59] dienen organische Polymere auf Basis von Furan- oder Phenolharzen. Nach zunächst sehr langsamem Carbonisierung wird anschließend auf Temperaturen von 1700-1900 °C erhitzt. Die maximale Temperatur ist entscheidend für die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Materials. Röntgenstrukturanalysen [60] haben gezeigt, dass Glassy Carbon aus langen, verdrillten, gekrümmten und untereinander quervernetzten

Fasersträngen aufgebaut ist, die wahllos im Raum angeordnet sind. Dazwischen existieren zahlreiche abgeschlossene Hohlräume, die für eine relativ geringe Dichte und die Glas-Impermeabilität des Materials verantwortlich sind. Der Porositätsgrad von handelsüblichem Glassy Carbon beträgt 20-30 % [61]. Besonders die hohe chemische Beständigkeit und die gute spezifische elektrische Leitfähigkeit von 10^2 bis 10^4 S/cm [61] machen Glassy Carbon zu einem interessanten Elektrodenmaterial. Der Potentialbereich von Glassy Carbon Elektroden übertrifft den von allen anderen Kohleelektroden. Er beträgt z.B. -0,8 V bis +1,3 V in konz. H_3PO_4, in trockenen organischen Solventien ist er mit -3 V bis zu +3 V sogar größer als der von Platin- und Goldelektroden. Kaifer [62] und Zittel [63] berichteten 1965 erstmals vom Einsatz einer Carbon Elektrode für analytische Zwecke. Nicht einmal zwei Jahrzehnte später sind Glassy Carbon Elektroden fester Bestandteil der elektrochemischen Mess- und Verfahrenstechnik. Ein umfassender Überblick der Einsatzmöglichkeiten von der Voltammetrie über die Amperometrie bis zur Elektrosynthese mit modifizierten Elektroden stammt von W. E. Van der Linden und J. W. Dieckers aus dem Jahr 1980 [64].

Die inerten Glassy Carbon Elektroden wurden nach jedem elektrochemischen Ansatz zur Reinigung der Oberfläche in konzentrierter Salpetersäure wechselstromgeätzt und anschließend mit Wasser gespült. Die Elektroden wurden in einem gesonderten Trockenschrank bei ungefähr 50 °C aufbewahrt, so dass der Kontakt mit Wasser unterbunden werden konnte, um die anodische Oxidation wasserfrei durchführen zu können.

3.5 Referenzelektrode

Die unten aufgeführte Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über die Referenzelektroden für wässrige Lösungen und deren Potentiale bei anodischen Oxidationen.

Referenzelektroden für wässrige Lösungen		Potential (25 °C)
Silber-Silberchlorid	Ag/AgCl/KCl (gesättigt)	0,198
	Ag/AgCl/KCl (3 M)	0,207
Kalomel	$Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ (gesättigt)	0,242
Quecksilber-Quecksilberoxid	Hg/HgO/NaOH (1 M)	0,140
Quecksilber-Quecksilbersulfat	$Hg/HgSO_4/K_2SO_4$ (gesättigt)	0,710
Reversible Wasserstoffelektrode	Pt/Säure/H_2, Pt/Base/H_2	- 0,059

Tabelle 2: Übersicht über die Referenzelektroden

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die Wahl der Referenzelektroden in wässrigen Systemen vielfältig und unproblematisch, da die gängigen Referenzelektroden (Kalomel, Silber/Silberchlorid) ebenfalls mit wässrigen Elektrolyten (KCl in Wasser) arbeiten. Das Diffusionspotential am Übergang Referenzelektrode/Untersuchungslösung ist hier sehr gering, die Messung wird kaum beeinflusst.
Bei der Verwendung aprotischer Lösungsmittel wie z.B. Acetonitril oder Dimethylformamid sind Einschränkungen vorhanden. Kalomel disproportioniert nach folgender Gleichung [65]:

$$Hg_2Cl_2 + Cl^- \longrightarrow Hg^o + HgCl_3^-$$

Die wichtigste Voraussetzung für eine Referenzelektrode, die Stabilität, ist damit nicht mehr gewährleistet.
Anforderungen an eine Referenzelektrode sind Stabilität, Unpolarisierbarkeit, einfache Handhabung, Temperaturstabilität, geringer Widerstand und keine Kontamination der Untersuchungslösung. Für organische Lösungsmittel gibt es keine ideale Referenzelektrode, die alle Kriterien optimal erfüllt. Man muss bei der Auswahl der Referenzelektrode einen Kompromiss eingehen.
Da Silber/Silberchlorid Referenzelektroden einen universell großen Anwendungsbereich haben und in einem Temperaturbereich von 0-95 °C einsetzbar sind, werden sie in der vorliegenden Arbeit bei der anodischen Oxidation verwendet.

3.6 Temperatur

Bei der Verwendung elektrochemischer Methoden steht im Vordergrund, dass Substanzklassen kostengünstig dargestellt werden sollen. Unter diesem Aspekt werden die Temperatur und die Stromstärke berücksichtigt.
Bei niedrigen Temperaturen wäre die Löslichkeit der Edukte nicht mehr gewährleistet, um eine Reaktion einzugehen. Außerdem ist die eingesetzte Ag/AgCl/KCl-Referenzelektrode unter null Grad nicht mehr einsatzfähig. Horn [36] konnte zeigen, dass hohe Temperaturen (+50 °C) zu einer niedrigen Produktausbeute führen konnten.
In dieser Arbeit wurden die Elektrolysen bei Raumtemperatur durchgeführt.

3.7 Typ der Elektrolysezelle

Für die elektrochemischen Experimente wurde eine konventionelle Glaszelle mit der üblichen Dreielektrodenanordnung verwendet.
Zellen für präparative Elektrolysen müssen allgemein eine möglichst homogene Stromdichteverteilung besitzen, um einen kleinen Potentialgradienten über die gesamte Fläche der Arbeitselektrode zu gewährleisten. Sonst ist aufgrund lokaler Überspannung, so genannter „hot spots“ mit unerwünschten Nebenreaktionen zu rechnen. Die einfachste Zellgeometrie ist mit planaren, parallel angeordneten Elektroden zu verwirklichen. Auch konzentrisch befestigte, zylindrische Elektroden sind gebräuchlich [66]. Beim Einsatz einer redoxmodifizierten Arbeitselektrode ist außerdem eine gleichmäßige Verteilung der eingesetzten Edukte auf der Oberfläche wichtig. Für eine möglichst schnelle Umsetzung des Substrats ist eine große Elektrodenoberfläche hilfreich.
In Abbildung 28 ist eine Standard-Zelle schematisch dargestellt.

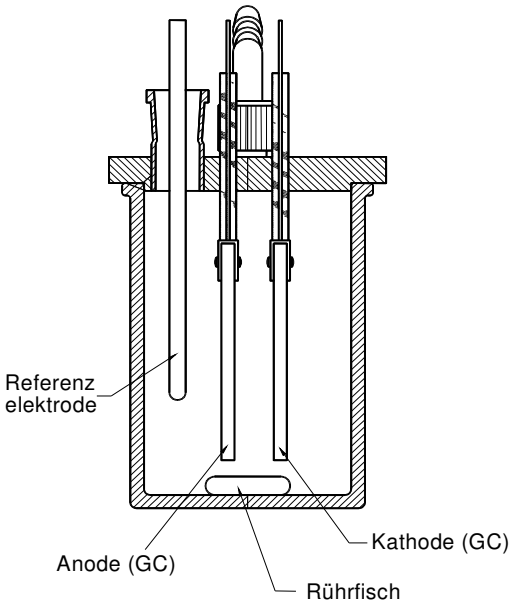


Abbildung 28: Schematischer Aufbau einer Elektrolysezelle

Sie zeigt die verwendete Elektrolysezelle mit einem Fassungsvermögen von 200 ml. Die Apparatur für die elektrochemische Synthese besteht aus einem Gefäß, der Messzelle (Höhe: 10,0 cm, Durchmesser: 6,2 cm) und Elektroden. Die Dreielektrodenanordnung besteht aus einer Arbeitselektrode, einer Gegenelektrode und einer Referenzelektrode.

Die Elektrolyse wurde in einer ungeteilten Zelle in der von Horn [36] beschriebenen CPE-Technik (controlled-potential-elektrolysis) durchgeführt. Bei dieser Methode wird der Arbeitselektrode über den Potentiostat ein vorgegebenes Potential aufgezwungen (es wurde ein Potentialbereich zwischen 1,033 V und 2,200 V gewählt) Für die elektrochemischen Messungen in der aprotischen Elektrolytlösung wurde eine Referenzelektrode ($Ag/AgCl/KCl_{3\ molar}$) verwendet, die direkt an der Arbeitselektrode platziert ist. Der Edukt- und Produkttransport im Elektrodenfilm wird während der Elektrolyse durch Konvektion (Rühren des Elektrolyten) erleichtert. Die Dreielektrodenmesszelle wurde elektrisch geschlossen und der fließende Strom als Funktion der Zeit gemessen. Als Potentiostat diente ein Gerät, das an der Philipps-Universität Marburg gebaut wurde. Die Funktionsweise eines Potentiostaten ist in der Literatur ausführlich beschrieben [67, 68].

Der dadurch fließende Strom wird nicht über die Referenzelektrode, sondern über die Gegenelektrode geleitet. Da sich die Oberflächenkonzentration der Reaktanden

während der Reaktion ändert, wird im Allgemeinen ein Stromabfall beobachtet. Bei potentiostatischen Elektrolysen wird in der Regel als Abbruchkriterium das Absinken des Stroms angewendet [69, 70]. In der vorliegenden Arbeit wurde die Elektrolyse bei einem Strom von 170 mA begonnen und bei 0 mA abgebrochen.
Durch Integration der Strom-Zeit-Kurve lässt sich die geflossene Ladung und daraus nach dem Faradayschen Gesetz (Gleichung 1) die Zahl der übergehenden Elektronen pro Molekül bestimmen [71].

$$n_p = (Q_p / Q_t) \cdot n_t \qquad \text{Gleichung 1}$$

n = Zahl der übertragenen Elektronen pro Molekül
Q_p = praktisch verbrauchte Ladungsmenge
Q_t = theoretisch verbrauchte Ladungsmenge

Die theoretisch für die Elektrolyse benötigte Elektrizitätsmenge berechnet sich nach der Gleichung 2:

$$Q = n \cdot F \cdot N^0 \qquad \text{Gleichung 2}$$

Q = Elektrizitätsmenge (Coulomb)
n = Anzahl der übertragenen Elektronen pro Molekül
F = Faraday-Konstante (96487 Coulomb $\cdot$ mol^{-1}
N^0 = eingesetzte Substratmenge in mol

Wenn Elektrolysen im präparativen Maßstab durchgeführt werden, so sind dafür spezielle Reaktoren notwendig, in denen die Bedingungen so optimiert sind, dass in kurzer Zeit ein möglichst vollständiger Umsatz des Edukts erzielt wird.
Es wurde ein von Ziebuhr [37] entwickelter Teflonaufsatz verwendet, der über eine Fixierung mittels Schraubfedern das Elektrolysegefäß dicht umschließt (Abbildung 29). Das Eindringen von Sauerstoff und Wasser wird unterbunden und erlaubt somit eine wasserfreie elektrochemische Versuchsdurchführung. Der Teflonaufsatz verfügt über Bohrlöcher für die eingesetzten Elektroden. Über ein weiteres Bohrloch mit Schlauchfitting wird oberhalb des Elektrolyts Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt.
Die Ansatzgröße wird auf 5 mmol festgesetzt.

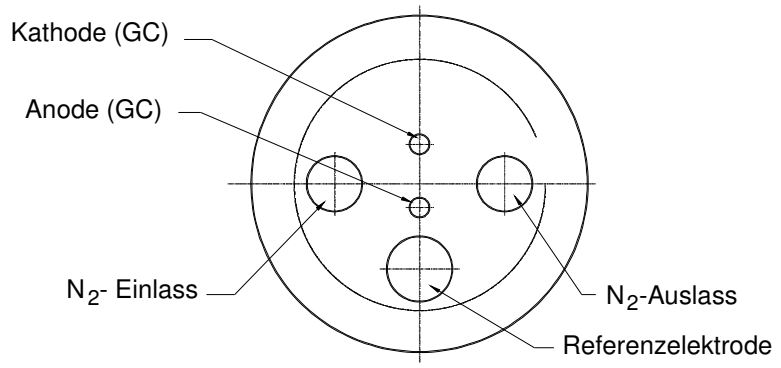


Abbildung 29: Teflonaufsatz für das Elektrolysegefäß

4 Variation der Reaktionspartner

4.1 Variation des Carbeniumionenbildners

Die Hauptaufgabe dieser Arbeit war es, neben der Optimierung des Elektrolyseverfahrens, die Carbeniumionenbildner Xanthen **6**, Thioxanthen **7**, Diphenylmethan **17**, Triphenylmethan **18** und 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** auf ihre Oxidierbarkeit zu untersuchen. Die Variationen sind in der Abbildung 30 dargestellt:

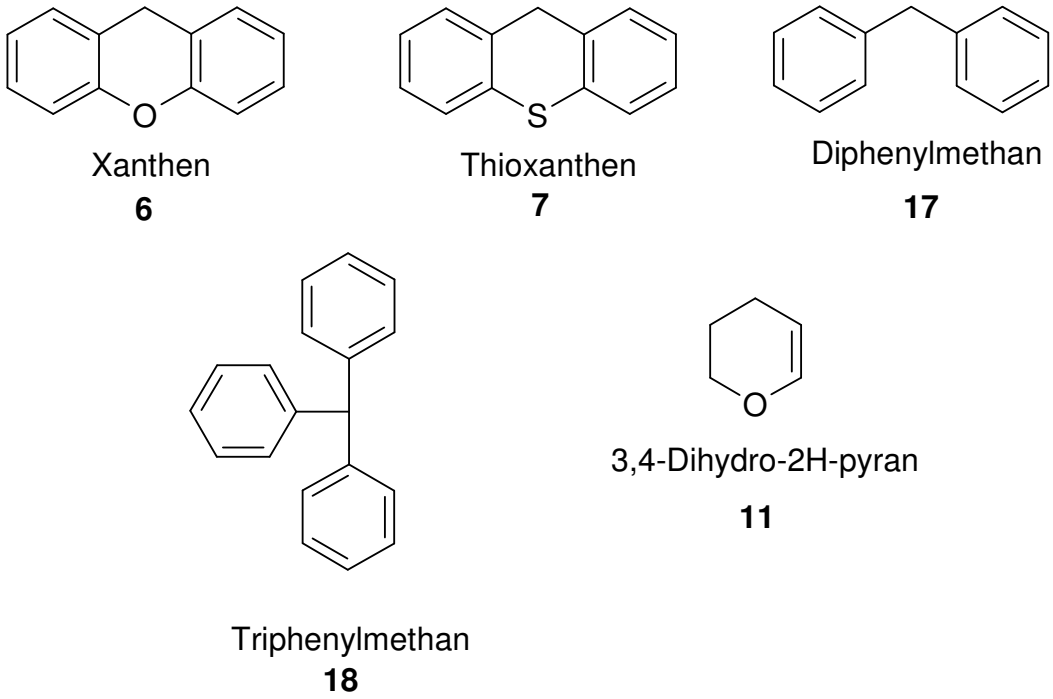
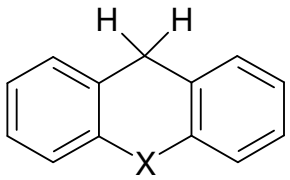


Abbildung 30: Die eingesetzten Carbeniumionenbildner

4.1.1 Peakpotentiale von Xanthen und Thioxanthen

Die erste Variation des Xanthens **6** ist Thioxanthen **7**, die auf dem Austausch des Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom beruht (Abbildung 31).



X = O, S

6, 7

Abbildung 31: Xanthen **6** und Thioxanthen **7** als potentieller Carbeniumionenbildner

Vor den Elektrolysen wurden Cyclovoltammogramme aufgenommen, um das erforderliche Elektrolysepotential zu bestimmen.
Um einen ersten Überblick über das Redoxverhalten der ausgewählten Verbindungen zu geben, wurden Übersichtsmessungen von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** durchgeführt.

Abbildung 32 zeigt ein solches Cyclovoltammogramm von Xanthen **6** im Potentialbereich von 0 bis 2,0 V

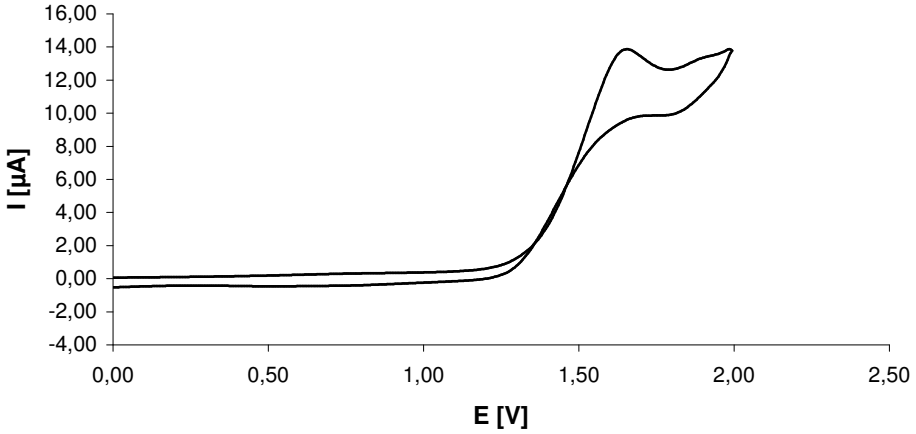


Abbildung 32: Cyclovoltammogramm von Xanthen **6**

Tabelle 3 gibt die Peakpotentiale des Xanthens **6** wieder.

Nr.	Bezeichnung	E_{pa} in V	E_{pc} in V
6	Xanthen	+ 1,66	+ 1,78

(E_{pa}: anodisches Peakpotential)
(E_{pc}: kathodisches Peakpotential)

Tabelle 3: Peakpotential des Xanthens **6**

Zu Beginn des Experiments fließt bei einem Potential bis 1,25 V zunächst kein Strom, es findet bei diesem Potential kein Redoxvorgang statt. Das gemessene Ruhepotential von 1,25 V bestätigt, dass das System bei diesem Wert im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt. Wird der Potentialscan zunächst in anodischer Richtung durchgeführt, tritt ein ausgeprägtes Signal mit einem Peakpotential von 1.66 V auf, dabei findet eine Oxidation des Xanthens **6** statt. Ab 1.80 V steigt der Strom erneut stark an.
Nach Erreichen des Umschaltpotentials bei 1,98 V zeigt sich kein dem Oxidationssignal entsprechender „Rückpeak“. In kathodischer Richtung ist im Cyclovoltammogramm ein relativ schwach ausgeprägtes Signal bei 1,78 V zu beobachten, das auf Folgereaktionen der aus den Oxidationsprozessen entstandenen Produkte hindeutet.
Aus der Kurve geht hervor, dass der Oxidationsprozess irreversibel ist, da das primär gebildete Oxidationsprodukt nicht wieder reduziert werden kann. Das Radikalkation wird dem System durch eine Reaktion entzogen und steht für eine Reduktion nicht mehr zur Verfügung.

Bei dem Cyclovoltammogramm von Thioxanthen **7** (Abbildung 33) erkennt man zwei anodische Oxidationspeaks (Tabelle 4).

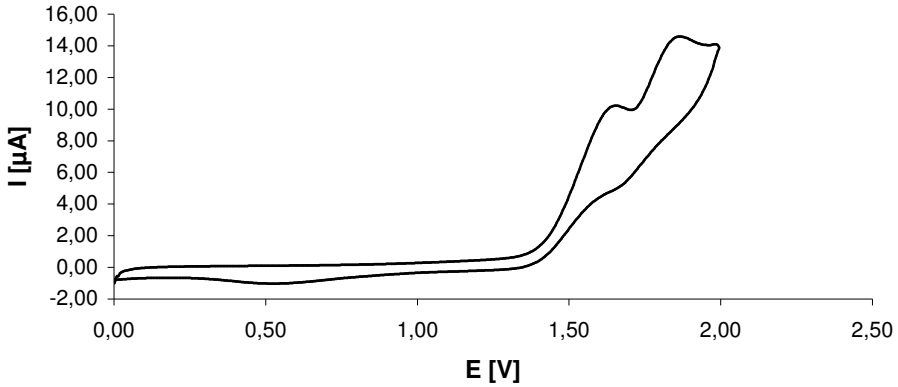


Abbildung 33: Cyclovoltammogramm von Thioxanthen **7**

Nr.	Bezeichnung	E_{pa} in V	E_{pc} in V
7	Thioxanthen	+ 1,67 und + 1,88	+ 1,66

Tabelle 4: Peakpotential von Thioxanthen **7**

Thioxanthen **7** zeigt neben dem primären Oxidationspeak bei 1,67 V im Gegensatz zu Xanthen **6** ein ausgeprägtes zweites Signal bei 1,88 V. Nach dem primären Oxidationspeak fällt zunächst die Stromstärke leicht ab. Ab 1,74 V steigt der Strom erneut stark an, wobei im Verlauf des Anstiegs ein zweites Oxidationssignal zu erkennen ist. Ein Rückweg der Primäroxidation ist nicht zu erkennen, daher ist die Reaktion chemisch irreversibel. Ein relativ schwaches Reduktionssignal ist im anodischen Bereich bei 1,66 V aufgetreten.
Durch die Reaktion des Radikalkations des Thioxanthens **7** mit dem Nukleophil muss ein Produkt entstehen, welches weiteroxidiert werden kann, was sich in der höheren Intensität des Oxidationsstroms bemerkbar macht.
Einerseits könnte die gebildete Zwischenstufe des Thioxanthens **7** nukleophil angegriffen werden und mit anschließender Deprotonierung zum Produkt reagieren. Andererseits könnte der Schwefel des Thioxanthens zum Sulfoxid bzw. Sulfon oxidiert werden.

Auffällig an den primären Oxidationspeaks (Abbildungen 32 und 33) von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** ist zunächst, dass in dem gewählten Redoxfenster nur ein

Elektronentransfer stattfindet. Der anodische Peak (Xanthen **6**: 1,66 V, Thioxanthen **7**: 1,67 V) verdeutlicht diesen Prozess. Hier zeigt sich trotz Anwesenheit zweier Einelektronen-Oxidationen am Kohlenstoff 9 nur eine einzige Einelektronen-Oxidation in den Cyclovoltammogrammen.

Es handelt sich bei beiden Cyclovoltammogrammen um einen irreversiblen Prozess, da im kathodischen Bereich der Kurve keine korrespondierende Reduktion stattfindet.

Interessant ist der Vergleich zwischen Xanthen **6** und Thioxanthen **7**. Der Schwefel im Thioxanthen bewirkt keine starke Verschiebung des Peakpotentials im Vergleich zum Sauerstoff im Xanthen **6**.

Bei den Verbindungen Xanthen **6** und Thioxanthen **7** haben die Reduktionspeaks eine vergleichsweise schwache Intensität. Da keiner von ihnen einem Oxidationssignal zugeordnet werden kann, müssen Produkte aus den gebildeten Zwischenstufen (Carbeniumionen) oder aus den oxidierten Xanthen- und Thioxanthen-Molekülen entstanden sein.
Es gelang bei der anodischen Oxidation von Xanthen **6** ein Nebenprodukt zu isolieren, das als Dimer identifiziert werden konnte (9,9'-Bixanthen-9,9'-diol **167**), (Kapitel 6). Das durch die anodische Oxidation intermediär entstandene Xanthen-Carbeniumion **34** regiert unter Aufnahme eines Elektrons (Reduktion) zu einem Radikal **35**. Zwei Radikalmoleküle reagierten miteinander zu einem Dimer **36**.
Es sind verschiedene Grundtypen von Primärreaktionen in der Chemie der Radikalkationen bekannt. Sie umfassen Bindungsspaltungen (C-H, C-C, C-X, X-H), nucleophile Substitutionen, Umlagerungen, Elektronentransferreaktionen wie Dimerisierungen [72].
Es kommt eine Dimerisierung der Radikale in Betracht (Abbildung 34).

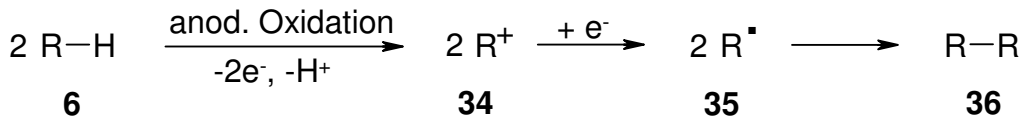


Abbildung 34: Dimerisierung zweier Radikale **35**

Aufgrund dieser Möglichkeit ist davon auszugehen, dass solche Produkte für die Reduktionssignale verantwortlich sind.

Eine weitere Aussage kann im Rahmen der vorliegenden Messung nicht getroffen werden.

Aus den Cyclovoltammogrammen von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** lassen sich Schlüsse über Oxidationen und Reduktionen treffen.
Diese Carbeniumionenbildner konnten aufgrund ihrer anodischen Peakpotentiale mit C-H-, N-H- und S-H-aciden Verbindungen elektrolysiert werden.

4.1.2 Peakpotentiale von Diphenylmethan, Triphenylmethan und 3,4-Dihydro-2H-pyran

Die Redoxfähigkeit des Diphenylmethans **17**, Triphenylmethans **18** und 3,4-Dihydro-2H-pyrans **11** wurde mittels Cyclovoltammetrie untersucht (Abbildungen 35, 36, 37).

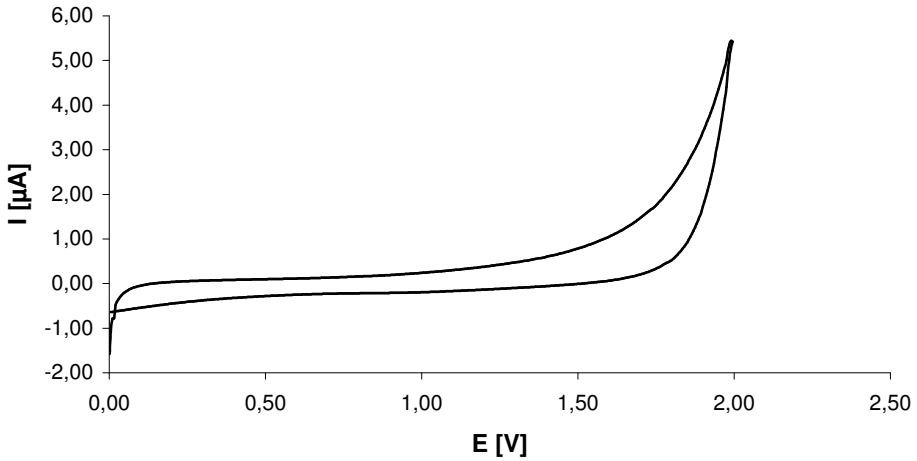


Abbildung 35: Cyclovoltammogramm von Diphenylmethan **17**

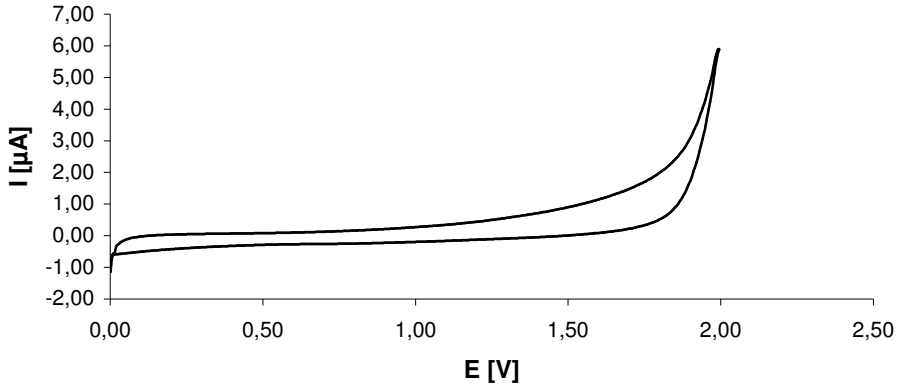


Abbildung 36: Cyclovoltammogramm von Triphenylmethan **18**

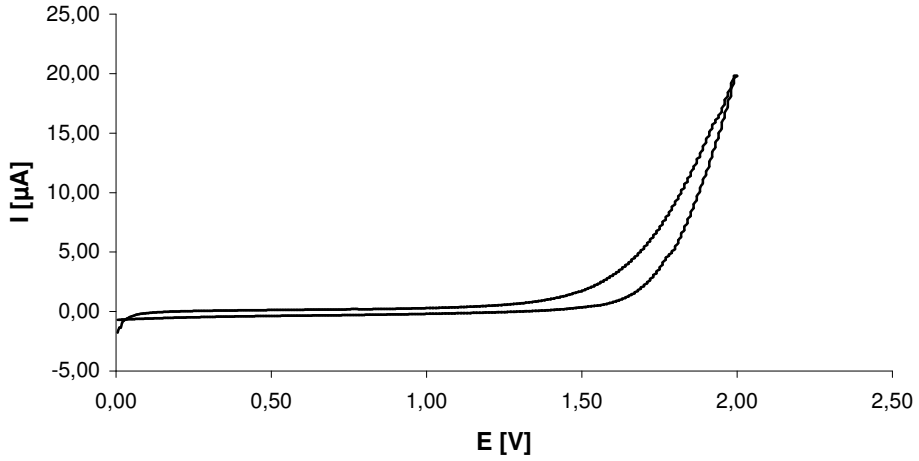


Abbildung 37: Cyclovoltammogramm von 3,4-Dihydro-2H-pyran **11**

Durch cyclovoltammetrische Messungen konnte nachgewiesen werden, dass Diphenylmethan **17**, Triphenylmethan **18** und 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** in dem hier „verwendeten“ Potentialfenster nicht elektroaktiv sind. Es wurden keine Redoxpeaks detektiert.

Die untersuchten Reagenzien zeigten kein Redoxverhalten im Potentialbereich zwischen 0 – 2,0 V (Tabelle 5)

Substanz	Potentialfenster [V] gegen AG/AgCl	Elektrode	E_{pc} in V
Diphenymethan **17**	0 - + 2,0	Glassy Carbon	k. Pp
Triphenylmethan **18**	0 - + 2,0	Glassy Carbon	k. Pp
3,4-Dihydro-2H-pyran **11**	0 - + 2,0	Glassy Carbon	k. Pp

(k. Pp = kein Peakpotential im Messbereich ermittelt)

Tabelle 5: Elektrochemisches Verhalten der verwendeten Carbeniumionenbildner im gewählten Potentialfenster.

In diesem gesamten elektrochemischen Bereich findet keine elektrochemische Reaktionen statt. Das Potential muss hinreichend hoch gewählt werden, um die Oxidation zu ermöglichen und darf nicht das Zersetzungspotential des Lösungsmittels erreichen. Ab ungefähr + 2,7 V beobachtet man die Zersetzung des Lösungsmittels [54].

Elektrochemische Untersuchungen von diesen Molekülen mit C-H- und N-H- aciden Verbindungen haben gezeigt, dass anodische Oxidationen im präparativen Ansatz im Potentialbereich zwischen 2,1 bis 2,2 V möglich sind.

4.2 Variationen nucleophiler Substanzklassen

Die untersuchten Nucleophile können in drei Gruppen unterteilt werden: C-H-, N-H- und S-H-acide Verbindungen.

4.2.1 Variationen der S-H-aciden Verbindungen

Bei den S-H-Nucleophilen handelt es sich um aliphatische, aliphatische bifunktionelle und aromatische S-H-acide Verbindungen, die mit den Carbeniumionenbildner Xanthen **6** und Thioxanthen **7** elektrochemisch umgesetzt wurden. Ausgehend von Thioessigsäure **37** als aliphatischer Verbindung wurden drei weitere strukturell verwandte Substanzklassen ausgewählt: 2-Sulfanylacetamide, 2-Sulfanylpropionsäureamide und 3-Sulfanylpropionsäureamide. Neben diesen Gruppen wurden bifunktionelle 2-Sulfanylacetamide und 2-Sulfanylpropionsäureamide mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** zu Dimeren elektrolysiert.
Außerdem wurde das Redoxverhalten aromatischer S-H-acider Verbindungen untersucht und diese zu C-S-verknüpften Produkten umgesetzt.

4.2.1.1 Aliphatische S-H-acide Verbindungen: 2-Sulfanylacetamide

Bei den 2-Sulfanylacetamiden erstrecken sich die Strukturvariationen, wie in der nachfolgenden Abbildung 38 dargestellt, über 2-Sulfanyl-*N*-propylacetamid **38**, *N*-Butyl-2-sulfanylacetamid **39**, 2-Sulfanyl-*N*-isobutylacetamid **40**, *N*-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-2-sulfanylacetamid **41**, *N*-(2-Sulfanylacetyl)-L-leucin **42** bis zu 2-Sulfanyl-*N*,*N*-pentamethylenacetamid **43**.

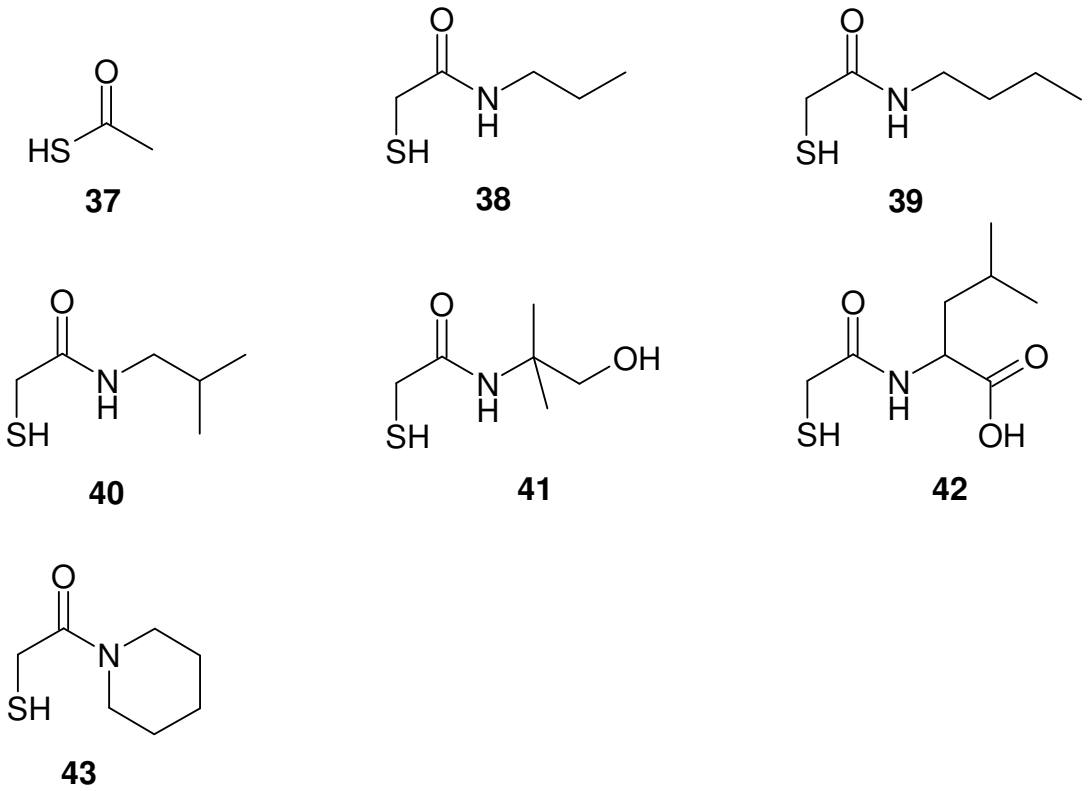


Abbildung 38: Strukturvariationen der 2-Sulfanylacetamide

4.2.1.2 Aliphatische S-H-acide Verbindungen: 2-Sulfanylpropionsäureamide

Nach der erfolgreichen C-S-Verknüpfung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 2-Sulfanylacetamiden wurden 2-Sulfanylpropionsäureamide, wie in der unteren Abbildung 39 dargestellt, mit den Carbeniumionen anodisch oxidiert:

N-(2-Hydroxyethyl)-2-sulfanylpropionsäureamid **44**, *N*-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-2-sulfanylpropionsäureamid **45**, *N*-Methyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-2-sulfanylpropionsäureamid **46**, *N*-(2-Hydroxypropyl)-2-sulfanylpropionsäureamid **47**, *N*-[(1-Hydroxymethyl-1-methyl)-2-hydroxyethyl]-2-sulfanylpropionsäureamid **48**, *N*-(3-Methoxypropyl)-2-sulfanylpropionsäureamid **49**, *N*-(3-Ethoxypropyl)-2-sulfanylpropionsäureamid **50**, 5-[*N*-(2-Sulfanylpropionyl)amino]-(3-oxapentyl)acetat **51**, 2-Sulfanyl-(*N*,*N*-butan-1,4-diyl)propionsäureamid **52**, *N*-Tetrahydrofurfuryl-2-sulfanyl)propionsäureamid **53**, 2-

Sulfanyl-(3-hydroxy-*N*,*N*-pentan-1,5-diyl)-propionsäureamid **54** und *N*,*N*-3-Oxa-pentan-1,5-diyl-2-sulfanylpropionsäureamid **55**.

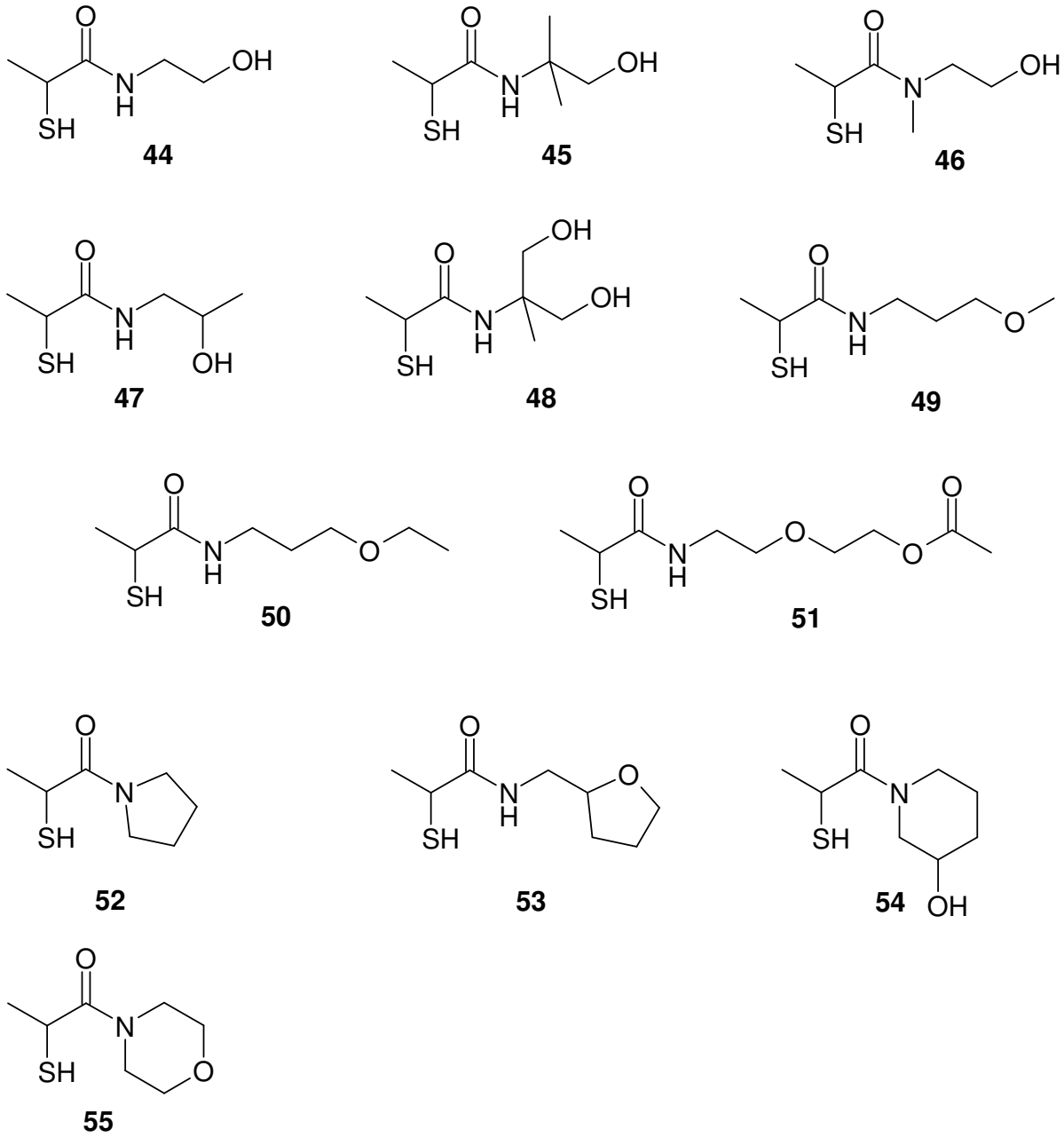


Abbildung 39: Strukturvariationen der 2-Sulfanylpropionsäureamide

4.2.1.3 Aliphatische S-H-acide Verbindungen: 3-Sulfanylpropionsäure-amide

3-Sulfanylpropionsäureamide, in der die S-H-acide Gruppe um einen weiteren Kohlenstoff von der Amid-Gruppe entfernt ist, wurden auf ihr Reaktionsverhalten untersucht.

N-Propyl-3-sulfanylpropionsäureamid **56**, *N*-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-3-sulfanyl-propionsäureamid **57** und 3-Sulfanyl-(N,N-butan-1,4-diyl)propionsäureamid **58** konnten erfolgreich umgesetzt werden.

In der folgenden Abbildung 40 werden die Variationen verdeutlicht:

.

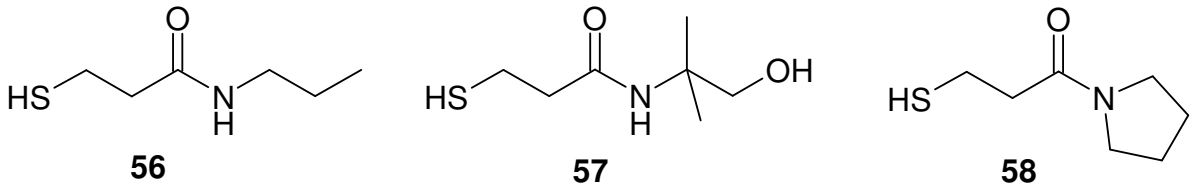
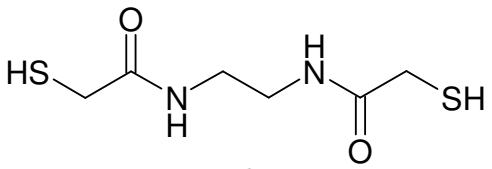


Abbildung 40: Strukturvariationen der 2-Sulfanylpropionsäureamide

4.2.1.4 Bifunktionelle aliphatische S-H-acide Verbindungen: 2 Sulfanyl-acetamide

N,*N'*-Ethan-1,2-diyl)di(2-sulfanylacetamid) **59** (Abbildung 41) konnte als bifunktionelles 2-Sulfanylacetamid als S-H-acide Komponente mit Xanthen **6** anodisch oxidativ umgesetzt werden.

Diese Verbindung war in der von Walther [73] und Ortmann [74] dargestellten Kollektion nicht enthalten. Sie wurde zunächst naßchemisch synthetisiert und hiernach elektrochemisch umgesetzt.

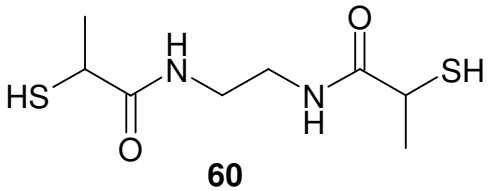


59

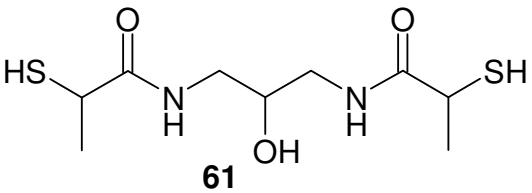
Abbildung 41: *N,N'*-Ethan-1,2-diyl)di(2-sulfanylacetamid) **59** als bifunktionelle aliphatische S-H-acide Verbindung

4.2.1.5 Bifunktionelle aliphatische S-H-acide Verbindungen: 2-Sulfanyl-propionsäureamide

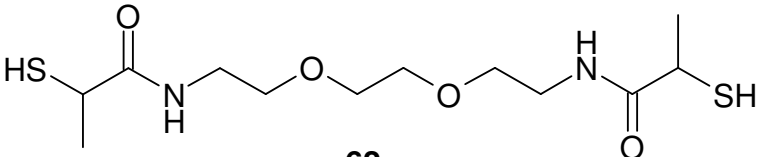
Weiterhin wurden drei bifunktionelle 2- Sulfanylpropionsäureamide eingesetzt. (*N,N'*-Ethan-1,2-diyl)di(2-sulfanylpropionsäureamid) **60**, *N,N'*-[(2-Hydroxy)propan-1,3-diyl]-di(2-sulfanylpropionsäureamid) **61** und *N,N*-(3,6-Dioxaoctan-1,8-diyl)di(2-sulfanyl-propionsäureamid) **62** (Abbildung 42) konnten mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** elektrolysiert werden.



60



61



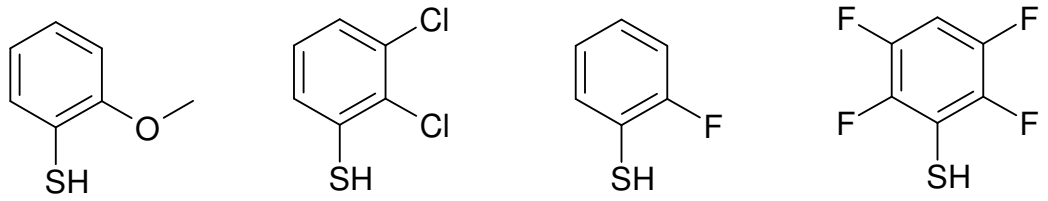
62

Abbildung 42: Strukturvariationen der bifunktionellen 2-Sulfanylpropionsäureamide

4.2.1.6 Aromatische S-H-acide Verbindungen: Substituierte Thiophenole

Neben den aliphatischen S-H-ciden Verbindungen wurden unterschiedlich substituierte Thiophenole wie Methoxythiophenol **63**, 2,3-Dichlorthiophenol **64**,

2-Fluorthiophenol **65** und 2,3,5,6-Tetrafluorthiophenol **66** (Abbildung 43) eingesetzt und zu C-S-Bindungen verknüpft.

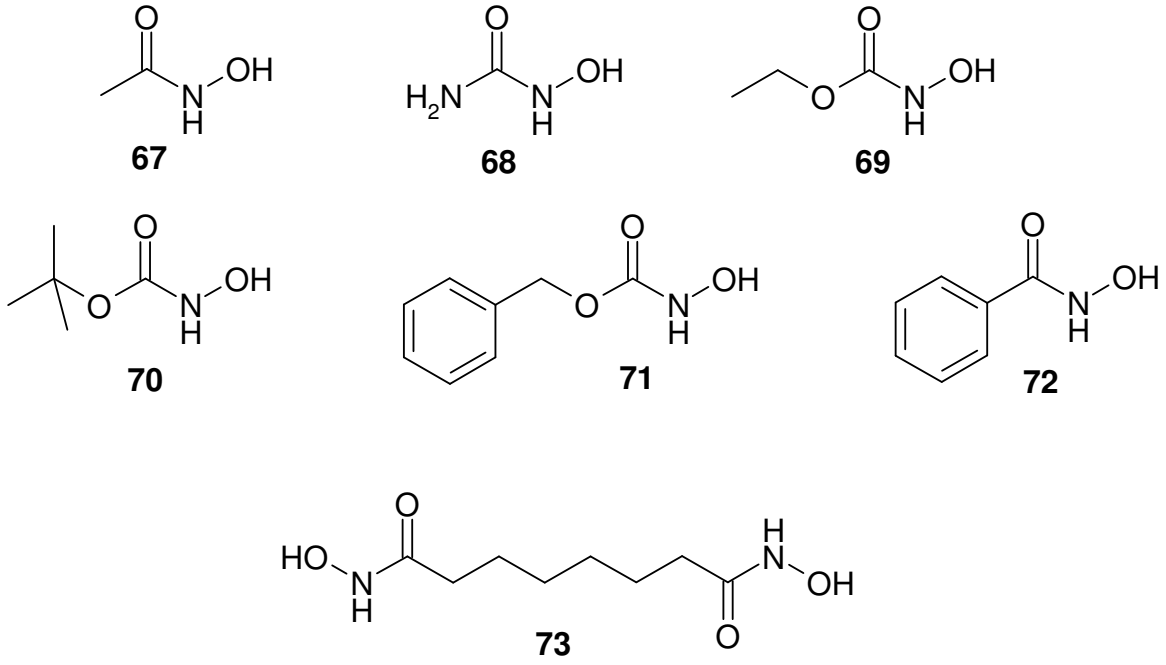


63 **64** **65** **66**

Abbildung 43: Strukturvariationen der Thiophenole

4.2.2 Variation der N-H-aciden Verbindungen

Die Strukturvariationen der N-H-aciden Verbindungen erstrecken sich über Acetohydroxamsäure **67**, Hydroxyharnstoff **68**, *N*-Hydroxycarbamidsäureethylester **69**, *N*-Hydroxycarbamidsäure-tert.-butylester **70**, *N*-Hydroxycarbamidsäurebenzylester **71**, Benzohydroxamsäure **72** und Octandihydroxamsäure **73** (Abbildung 44).



67 **68** **69** **70** **71** **72** **73**

Abbildung 44: Strukturvariationen der N-H-aciden Verbindungen

Weiterhin wurden Sulfonamide als N-Nucleophile eingesetzt (Abbildung 45). Dabei handelt es sich um Ausgangsverbindungen wie Methansulfonamid **74**, ortho-Toluensulfonamid **75**, 3,5-Difluorbenzensulfonamid **76** und 4-Chlor-3-nitrobenzensulfonamid **77**.

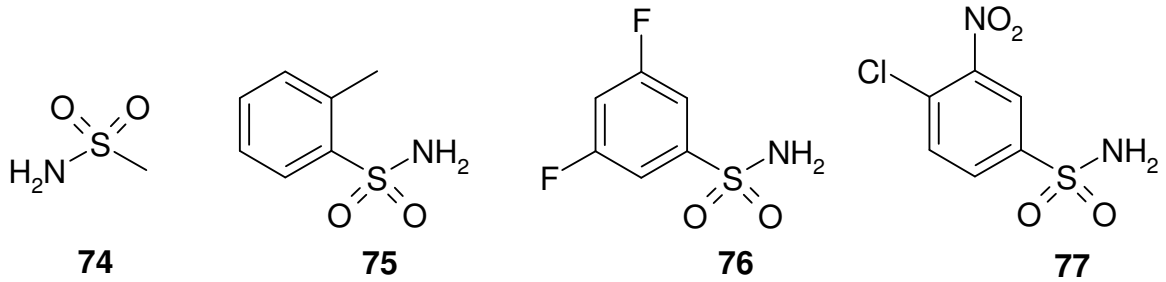


Abbildung 45: Strukturvariationen der Sulfonamide als N-H-acide Verbindungen

Um das Spektrum der N-H-aciden Substanzen zu erweitern, wurden [1,3]Thiazinan-2,4-dion **78**, Isatin **79** und 5-Amino-1H-indazol **80** ausgewählt (Abbildung 46), die elektrochemisch mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** umgesetzt werden konnten.

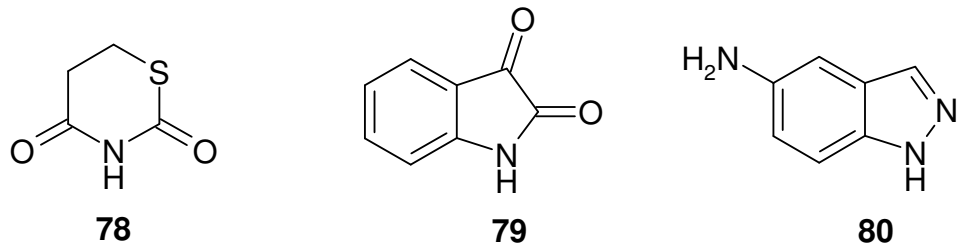


Abbildung 46: Strukturvariationen der N-H-aciden Verbindungen

Diphenylmethan **17** und Triphenylmethan **18** als Carbeniumionenbildner und 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** konnten mit folgenden N-H-aciden Verbindungen unter C-N-Bindungsknüpfung elektrolysiert werden:
4,5-Dicyanimidazol **81**, 6-Nitroindazol **82**, 1H-Benzotriazol **83**, Benzamid **84**, 4-Chlorbenzamid **85**, 4-Fluorbenzamid **86**, para-Toluensulfonamid **87**, 4-Nitrobenzensulfonamid **88** und 4-Chlor-3-nitrobenzensulfonamid **89** (Abbildung 47).

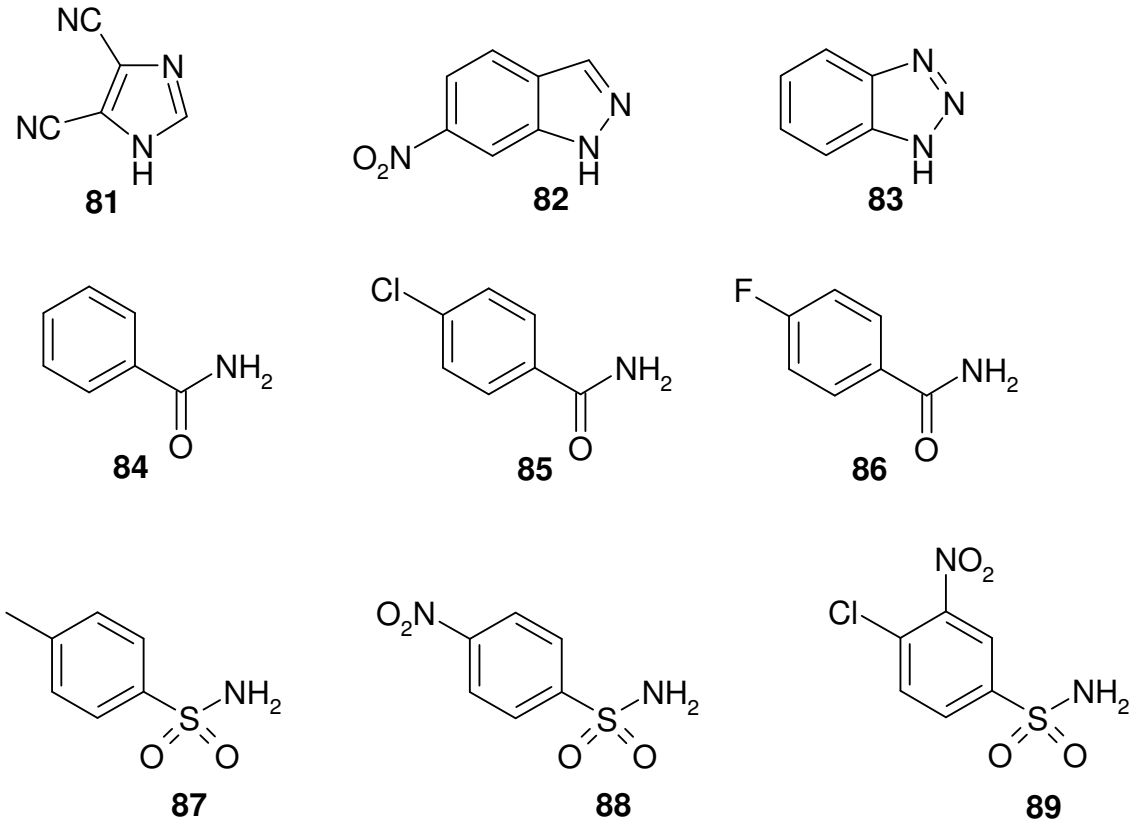
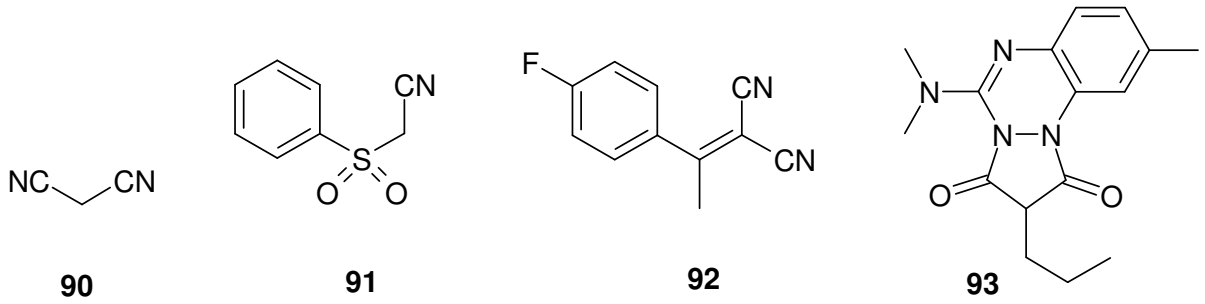


Abbildung 47: Die eingesetzten N-H-aciden Verbindungen mit Diphenylmethan **17** und Triphenylmethan **18** als Carbeniumionenbildner und 3,4-Dihydro-2H-pyran **11**

4.2.3 Variation der C-H-aciden Verbindungen

Die anodische Umsetzung von Triphenylmethan **18** mit Malonsäuredinitril **90** führte zu einer C-C-Bindungsknüpfung. Phenylsulfonylacetonitril **91** und 4,5-Dihydro-6H-9-methyl-2-dimethylamino-5-propyl-benzo[e]pyrazolo[1,2-a]-1,2,4-triazin-4,6-dion **93** lässt sich als C-H-acide Verbindung mit Xanthen **6** elektrochemisch umsetzen. Als vinyloges System wurde 2-Cyan-3-(4-fluorphenyl)-2-butennitril **92** mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** umgesetzt (Abbildung 48).



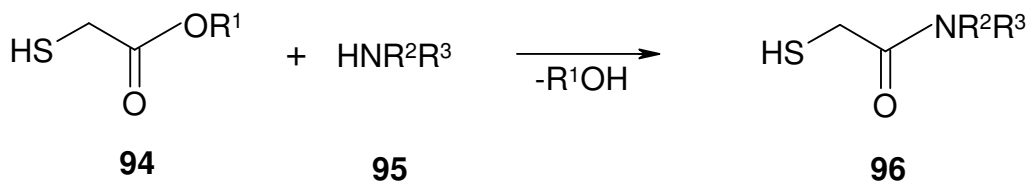
90 **91** **92** **93**

Abbildung 48: Die eingesetzten C-H-aciden Verbindungen

5 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit S-H-, N-H- und C-H-aciden Verbindungen

Als Grundlage für die anodische Oxidation von ausgewählten S-H-aciden Verbindungen (Alkyl und Aryl) als S-Nucleophil mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** in Gegenwart von Acetonitril als Lösungsmittel, wurde eine Bibliothek substituierter Verbindungen erstellt. Limitierend für die Derivatisierung einer solchen Bibliothek ist die sehr begrenzte Anzahl an substituierten Alkylverbindungen, die im Handel erhältlich ist.

Walther [73] und Ortmann [74] beschäftigten sich in unserem Arbeitskreis mit der Synthese von 2-Sulfanylacetamiden, 2- bzw. 3-Sulfanylpropionsäureamiden und bifunktionellen 2- Sulfanylpropionsäureamiden als potentiellen Dauerwellreduktions-mitteln. Einige dieser Verbindungen lagen in großen Ausbeuten vor, andere mussten nachsynthetisiert werden, um sie als S-H-acide Nucleophile elektrochemisch umzusetzen.
Walther [73] überprüfte verschiedene Synthesemöglichkeiten für die Darstellung von 2-Sulfanylacetamiden **96**.
Dabei kristallisierte sich vor allem die Umsetzung eines Sulfanylessigsäureesters **94** mit dem jeweiligen Amin **95** heraus (Abbildung 49).



R^1 = Methyl

R^2, R^3 = H, Alkyl, Heteroalkyl

Abbildung 49: Synthesemöglichkeit für die Darstellung von 2-Sulfanylacetamide **96**

Die durch diese Synthese nicht dargestellten 2-Sulfanylacetamide **96** konnte er durch Umsetzung des jeweiligen Amins **95** mit Chloracetylchlorid **97**, anschließender Reaktion des entstehenden Chloressigsäureamids **98** mit Kalium-O-ethylxanthogenat **99** und abschließender Spaltung mit Ammoniak herstellen (Abbildung 50).

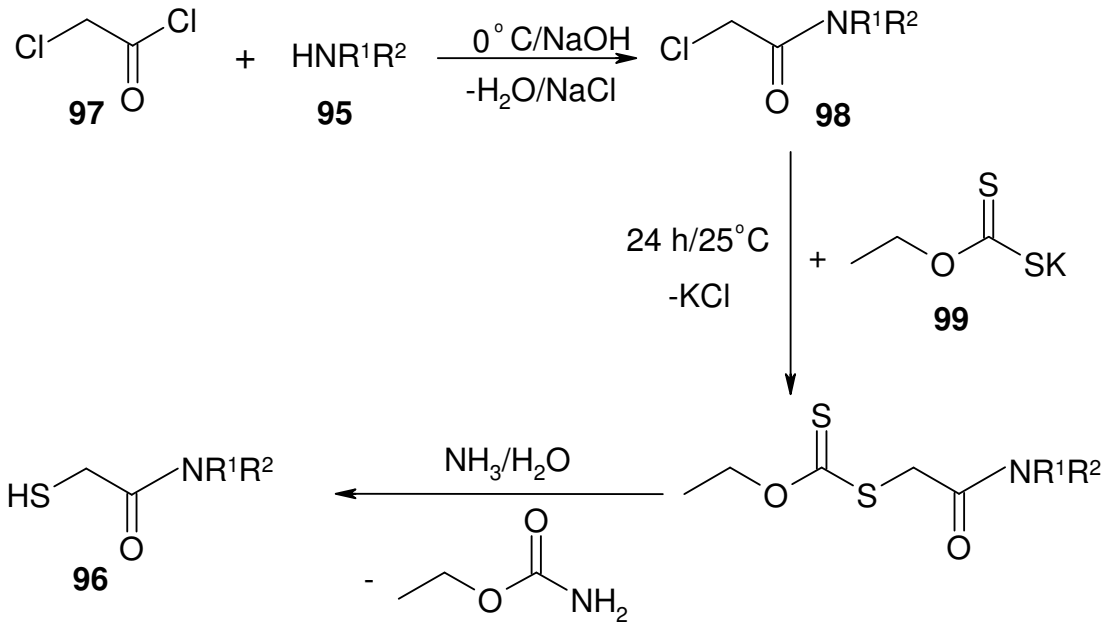


Abbildung 50: Eine weitere Synthesemöglichkeit für die Darstellung von 2-Sulfanylacetamiden **96**

Die von Walther [73] entwickelten Synthesemethoden für 2-Sulfanylacetamide **96** konnte Ortmann [74] auf 2- und 3- Sulfanylpropionsäureamide übertragen.
Bifunktionelle 2-Sulfanylpropionsäureamide synthetisierte Ortmann [74] durch Reaktionen von Diaminen mit 2- Sulfanylpropionsäuremethylester.

Bei der Lagerung dieser Reinsubstanzen ist das wichtigste Umwandlungsprodukt das Disulfid. Luftsauerstoff reicht bereits aus, um Thiole zum Disulfid zu oxidieren; katalysiert wird diese Reaktion durch Licht, Metallionen und Basen. Deswegen müssen die Behälter nach jedem Gebrauch mit Argon befüllt und im Kühlschrank gelagert werden.

5.1 Allgemeiner Reaktionsmechanismus von Xanthen und Thioxanthen

In der nachfolgenden Abbildung 51 ist der allgemeine Reaktionsmechanismus von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** dargestellt.

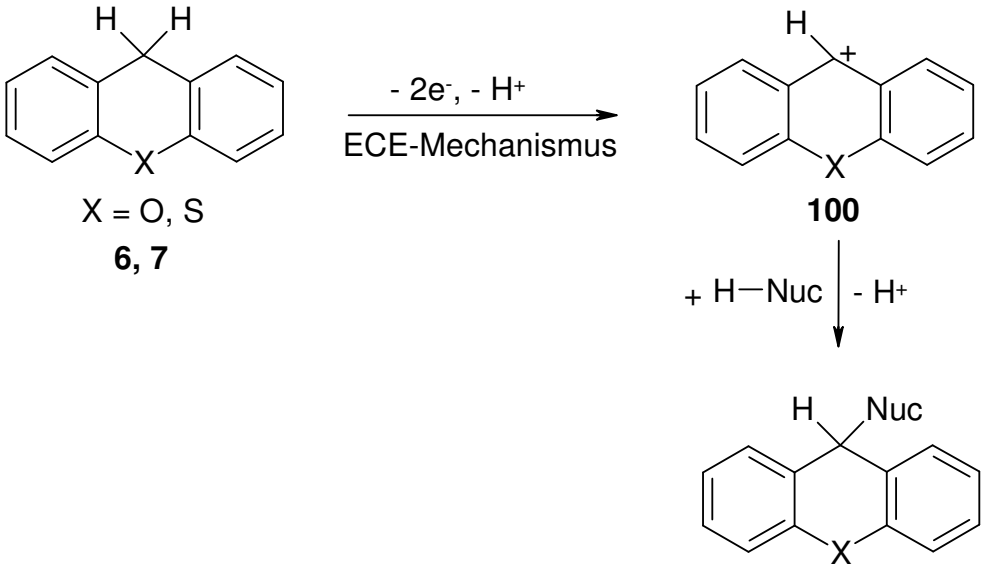


Abbildung 51: Allgemeiner Reaktionsmechanismus von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit Nucleophilen

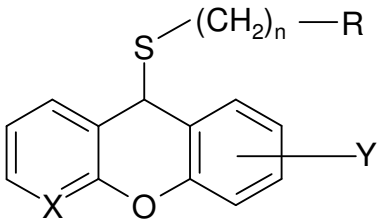
In der organischen Elektrosynthese werden reaktive Zwischenstufen genutzt, die durch Elektronenübertragung an der Elektrode erhalten werden. Die präparative Elektrolyse der Carbeniumionenbildner Xanthen **6** (X = O) und Thioxanthen **7** (X = S) wird mit Hilfe der CPE-Technik durchgeführt.
Die Substrate werden dabei durch Entfernung (Oxidation) von Elektronen aktiviert.
Durch Abgabe von zwei Elektronen und eines Protons entsteht ein Carbeniumion **100** als Zwischenstufe.

Das im primären Oxidationsschritt entstandene Carbeniumion **100** greift nucleophil an. Anschließend findet eine Deprotonierung des Nucleophils statt.
So können Carbeniumionenbildner mit nucleophilen Komponenten unter Ausbildung von C-C, C-N- und C-S-Bindungen verknüpft werden.

5.1.1 Literaturbekannte Substanzen ähnlicher Struktur und deren Wirkung

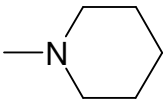
In der Literatur sind bisher einzelne Strukturen beschrieben, die den in dieser Arbeit elektrochemisch synthetisierten Verbindungen entsprechen.

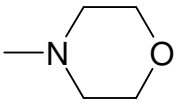
Durch eine Reihe verschiedener 9-[(Aminoalkyl)thio]-9H-xanthen- und 5-[(Amino-alkyl)thio]-5H-[1]benzopyran[2,3-b]pyridin-Derivate **101** wurden Wirkstoffe erzeugt, die eine nennenswerte Wirksamkeit als gastrisch antisekretorische Mittel aufweisen [75]. Hierbei handelt es sich um C-S-verknüpfte Verbindungen, wie sie in dieser Arbeit durch anodische Oxidation von Xanthen und Thioxanthen mit S-H-aciden Verbindungen entstehen (Abbildung 52).



101

X = CH, N

R = NH_2, $N(CH_3)_2$, 

, 

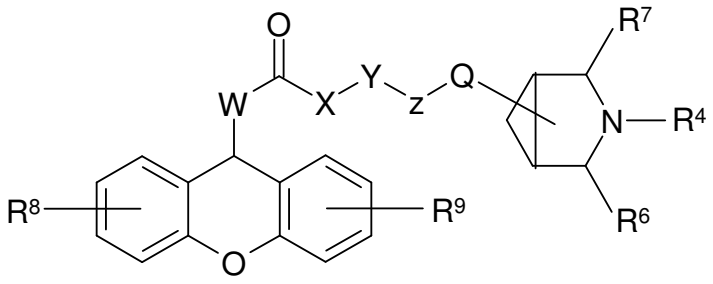
Y = H, CH_3, CH_3O, Cl

n = 2, 3

Abbildung 52: Die von Bristol [75] dargestellten Substanzen **101**

Das Xanthengerüst **102** mit den verschiedenen Substituenten wirkt als Muscarinrezeptorantagonist [76]. Diese Substanzklasse weist eine strukturelle

Verwandschaft mit der in dieser Arbeit elektrochemisch-präparativ synthetisierten Struktur von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit S-Nucleophilen auf (Abbildung 53).



102

W = $(CH_2)p$ (p = 0-1)

X = O, S, NR (R = H, Alkyl)

Y = CHR^1CO (R^1 = H, Me), $(CH_2)q$ (q = 0-4)

Z = O, S, NR^2 (R^2 = H, Alkyl)

Q = $(CH_2)n$ (n = 0-4), CHR^3 (R^3 = H, OH, Alkyl, Alkyloxy), CH_2CHR^5 (R^5 = H, OH, Alkyl, Aloxy)

R^4 = H, (un)substituierter (un)gesättigter aliph. Kohlenwasserstoff

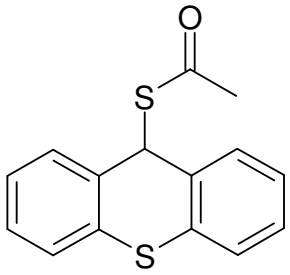
R^6, R^7 = H, CO_2H, Me, $CONH_2$, NH_2, CH_2NH_2

R^8, R^9 = H, Alkyl, CF_3, CN, Halogen, OH, NO_2, Alkyloxy, NH_2, Alkylamino

Abbildung 53: Die von Metha [76] dargestellten Substanzen **102**

5.1.2 Reaktion von Thioxanthen mit Thioessigsäure

Die anodische Oxidation von Thioessigsäure **37** mit Thioxanthen **7** gelang mit einer Ausbeute von 32 % zu einer C-S-verknüpfte Substanz (Abbildung 54).



103

Nr.	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
103	32	7,5

Abbildung 54: Produkt der elektrochemischen Oxidation von Thioxanthen **7** mit Thioessigsäure **37**

Für den vorliegenden Mechanismus wurden 2 Elektronen pro Molekül erwartet. Die Coulometrie ergab mit einem Verbrauch von 7,5 Elektronen pro Molekül einen zu hohen Wert. Dies deutet auf zusätzliche Reaktionen hin, z.B. die Entstehung von Nebenprodukten.

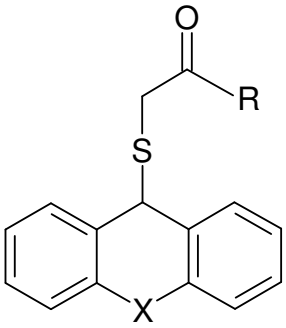
Es wurden eine Reihe weiterer strukturell verwandter Verbindungen mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** als Carbeniumionenbildner elektrochemisch umgesetzt und das Reaktionsverhalten verglichen.

5.1.3 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit 2-Sulfanylacet-amiden

Es sollten im präparativen Maßstab unterschiedlich substituierte Verbindungen dargestellt und durch Vergleich der Ausbeuten und des Elektronenverbrauchs pro Molekül der Einfluss der Substituenten untersucht werden. Als Substituenten sollten dabei Alkylreste, Alkohole, Carbonsäuren und cyclische Säureamidreste verwendet werden.
Mit den aus diesen Ergebnissen gewonnenen Erkenntnissen sollten mit der CPE-Technik Elektrosynthesen von Verbindungsbibliotheken durchgeführt werden.

2-Sulfanylacetamide **96** sollten mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** zu C-S-Bindungknüpfungsprodukten umgesetzt werden.
Die 2-Sulfanylacetamide **96** wurden von Walther [73] synthetisiert und für diese Arbeit bereitgestellt.

Die elektrochemische Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 2-Sulfanyacetamide **96** erfolgte mit einer Ausbeute zwischen 22 % bis 39 %. In den Tabellen 6-11 werden Ausbeuten und Elektronenverbrauch pro Molekül von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** gegenübergestellt.



X = O, S

104a, 104b, 105a, 105b, 106a, 106b, 107a, 107b, 108, 109a, 109b

Nr.	X	R	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
104a	O	NH	27	6,4
104b	S		22	10,6

Tabelle 6: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 2-Sulfanyl-*N*-propylacetamid **38**

Xanthen **6** und Thioxanthen **7** konnten mit 2-Sulfanyl-*N*-propylacetamid **38** erfolgreich elektrolysiert werden. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen führte die anodische Oxidation von Xanthen **6** mit der Ausgangsverbindung 2-Sulfanyl-*N*-propylacetamid **38** zu höheren Ausbeuten (**104a**: 27 %) als mit Thioxanthen **7** (**104b**: 22 %).

Für den anodischen Reaktionsmechanismus wird die Umsetzung von zwei Elektronen pro Molekül erwartet. Bei der Entstehung beider Produkte (**104a** und **104b**) werden die zwei Elektronen pro Molekül überschritten. Zur Darstellung des Produkts **104a** werden 6,4 Elektronen pro Molekül verbraucht. Bei der Herstellung des Produkts **104b**, das in geringerer Ausbeute gebildet worden ist, werden 10,6 Elektronen pro Molekül verbraucht.

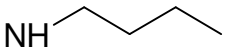
Nr.	X	R	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
105a	O		35	3,4
105b	S		26	9,4

Tabelle 7: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit *N*-Butyl-2-sulfanylacetamid **39**

Die anodische Oxidation der Carbeniumionenbildner Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit *N*-Butyl-2-sulfanylacetamid **39** führte zu den Produkten *N*-Butyl-2-(9-xanthenylsulfanyl)acetamid **105a** und *N*-Butyl-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)acetamid **105b**. Auch hier ist die Ausbeute von *N*-Butyl-2-(9-xanthenylsulfanyl)acetamid **105a** größer und der Elektronenverbrauch geringer als beim Produkt **105b**.
Wird eine Butylkette anstatt einer Propylkette im Rest verwendet, so wird eine erhöhte Ausbeute sowohl mit Xanthen **6** als auch mit Thioxanthen **7** beobachtet.

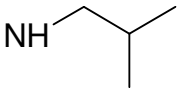
Nr.	X	R	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
106a	O		29	5,7
106b	S		25	11,6

Tabelle 8: Produkte der elektrochemische Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 2-Sulfanyl-*N*-isobutylacetamid **40**

Betrachtet man die Ausbeuten der Produkte **106a** und **106b**, so kann die erwähnte Aussage bestätigt werden, dass die Ausbeuten der Xanthenprodukte höher liegen als die der entsprechenden Thioxanthenprodukte.

Das Produkt **106a** wurde ausgewählt und cyclovoltammetrisch untersucht (Abbildung 55).

Die folgenden Abbildungen zeigen die Cyclovoltammogramme von Xanthen **6** (links) im Vergleich zum Produkt **106a** (rechts).

Das Cyclovoltammogramm von Xanthen **6** wurde schon im Kapitel 4.1.1 genau charakterisiert.

Deutlich zu erkennen ist der Unterschied zwischen dem Cyclovoltammogramm des Xanthens **6** und des Produkts **106a**.

Auffällig bei Xanthen **6** ist, dass in dem gewählten Redoxfenster trotz Anwesenheit zweier redoxaktiver Zentren (CH_2-Position) im Xanthen **6** nur ein Elektronentransfer stattfindet. Diese Beobachtung wird durch das Cyclovoltammogramm des Produkts **106a** bestätigt. Der anodische Peak bei 1,66 V verdeutlicht diesen Prozess.

Wie erwartet, zeigt das Cyclovoltammogramm vom Produkt **106a** keinen anodischen Peak im Vergleich zu dem Cyclovoltammogramm der reinen Xanthen-Komponente.

Die nähere Betrachtung des Cyclovoltammogramms von **106a** zeigt im reduktiven Bereich zwei schwache Produktpeaks (E_{pc} = 1,90 V und 1,74 V). Ihre geringe Intensität spricht nicht für eine an der Elektrode generierte Spezies. Vielmehr kann daraus geschlossen werden, dass das Produkt noch leichte Verunreinigungen z.B. Lösungsmittel enthält.

Bei der Bildung des Produkts **106a** aus Xanthen **6** und 2-Sulfanyl-*N*-isobutyl-acetamid **40** handelt es sich um einen irreversiblen Prozess, da im kathodischen Bereich keine Reduktion stattfindet.

Die rechte Kurve zeigt, dass die Übertragung des zweiten Elektrons im Produkt **106a** bei der anodischen Oxidation nicht mehr erfasst wird. Damit ist eine erneute elektrochemische Umsetzung des Produkts **106a** mit einem weiteren Nucleophil in dem verfügbaren Potentialfenster nicht möglich (Abbildung 55).

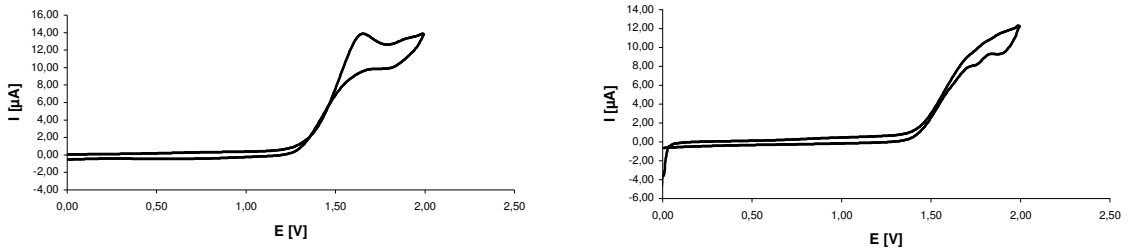


Abbildung 55. Cyclovoltammogramme der reinen Komponente Xanthen **6** (links) im Vergleich zum Produkt **106a** (rechts)

Die Einführung einer Hydroxyfunktion in der Seitenkette führt beim Xanthen **6** und Thioxanthen **7** zu höheren Ausbeuten.

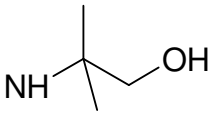
Nr.	X	R	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
107a	O		39	4,3
107b	S		32	3,7

Tabelle 9: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit *N*-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-2-sulfanylacetamid **41**

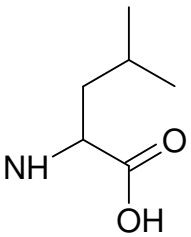
Nr.	X	R	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
108	O		39	8,1

Tabelle 10: Produkt der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** mit *N*-(2-Sulfanylacetyl)-L-leucin **42**

N-(2-Sulfanylacetyl)-L-leucin **42** konnte nur mit Xanthen **6** anodisch oxidativ zu 39 % Ausbeute verknüpft werden.

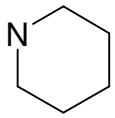
Nr.	X	R	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
109a	O		30	3,7
109b	S		24	8,0

Tabelle 11: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 2-Sulfanyl-*N*,*N*-pentamethylenacetamid **43**

Nach der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit verschiedenen 2-Sulfanylacetamiden **96** (Variationen der Länge der Alkylkette, Einführung einer Hydroxygruppe in der Seitenkette), wurde ein cyclischer Säureamidrest, 2-Sulfanyl-*N*,*N*-pentamethylenacetamid **43**, als Nucleophil eingesetzt. Die anodische Oxidation mit Xanthen **6** führte zu einer Ausbeute von 30 %, umgesetzt mit Thioxanthen **7** zu 24 %.er Ausbeute. Der hohe Elektronenverbrauch pro Molekül bei Thioxanthen **7** (8,0) ist ein Hinweis darauf, dass Nebenprodukte gebildet worden.

5.1.4 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit 2-Sulfanyl-propionsäureamiden

Da die Elektrolyse mit aliphatischen 2-Sulfanylacetamiden erfolgreich verlaufen ist, wurde eine Reihe von 2-Sulfanylpropionsäureamiden mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** umgesetzt und auf ihre Oxidierbarkeit untersucht.
2-Sulfanylpropionsäureamide wurden von Ortmann [74] synthetisiert und bei dieser verwendet.

Die strukturelle Variation lässt sich in vier Gruppen einteilen:
- Hydroxyfunktion in der Amid-Seitenkette
- Alkoxygruppe in der Amid-Seitenkette

- Acetatrest in der Amid-Seitenkette
- cyclische Säureamidreste wie Pyrrolidin-, Tetrahydrofuran-, Piperidin- und Morpholinring

Die isolierten Strukturen entsprechen dem im folgenden dargestellten allgemeinen Schema (Abbildung 56):

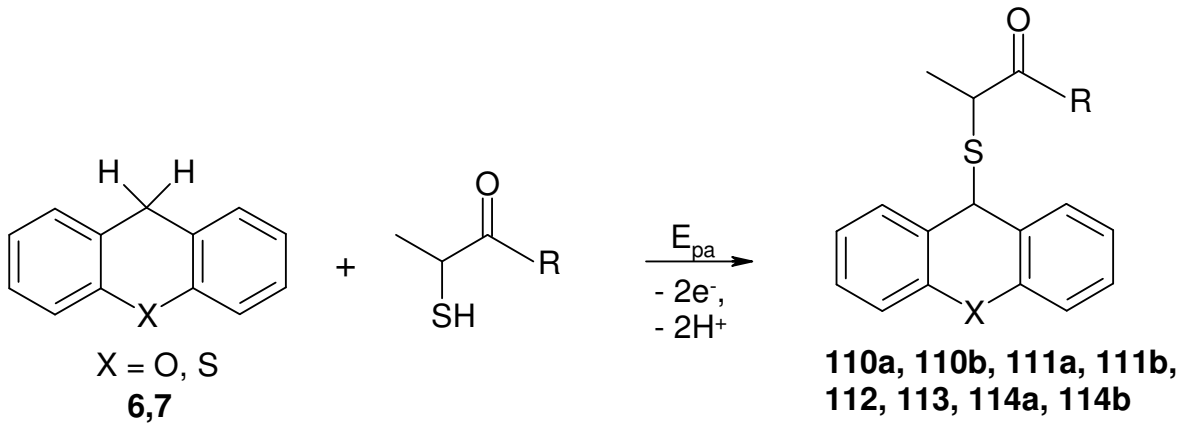


Abbildung 56: Elektrochemische Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 2-Sulfanylpropionsäureamiden

Zunächst werden Verbindungen, die eine Hydroxyfunktion in der Amid-Seitenkette aufweisen, in der Tabelle 12 aufgeführt und im Bezug auf Ausbeute, Elektronenverbrauch pro Molekül und Redoxverhalten miteinander verglichen.

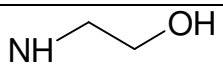
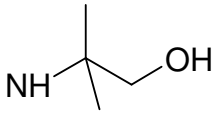
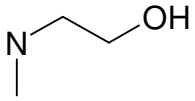
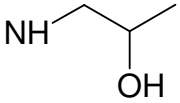
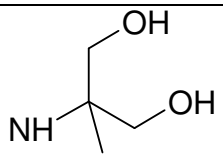
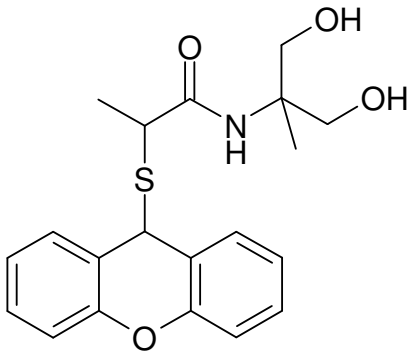
Nr.	X	R	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
110a	O		30	6,1
110b	S		27	3,6
111a	O		23	2,9
111b	S		20	8,0
112	S		23	4,3
113	S		24	8,0
114a	O		35	5,2
114b	S		27	2,9

Tabelle 12: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 2-Sulfanylpropionsäureamiden mit Hydroxyfunktion in der Amid-Seitenkette

Generell lässt sich feststellen, dass unter den zur Reaktion gebrachten Verbindungen die Edukte mit Xanthen **6** mit einer höheren Ausbeute reagieren als mit Thioxanthen **7**. Die Einführung einer zweiten Hydroxygruppe in der Amidseitenkette führt bei der Verbindung **114a** im Vergleich zu der Verbindung **111a** zu einer höheren Ausbeute.

Der erwartete Elektronenverbrauch pro Molekül (2,0) wurde bei keinem erzielten Produkt festgestellt. Der Verbrauch schwankte zwischen 2,9 und 8,0, was auf die Bildung von Nebenprodukten hinweist.

Die Verbindung **114a** (Abbildung 57), die durch anodische Oxidation von Xanthen **6** mit *N*-[(1-Hydroxymethyl-1-methyl)-2-hydroxyethyl]-2-sulfanylpropionsäureamid **48** mit der höchsten Ausbeute in dieser Reihe erzielt worden ist, wurde cyclovoltammetrisch bestimmt.



114a

Abbildung 57: Produkt N-[(1-Hydroxymethyl-1-methyl)-2-hydroxyethyl]-2-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäureamid **114a**

Das Cyclovoltammogramm des Produkts wurde mit dem Cyclovoltammogramm der reinen Substanz Xanthen **6** verglichen.
Die folgende Abbildung 58 zeigt die Cyclovoltammogramme von Xanthen **6** (links) und von N-[(1-Hydroxymethyl-1-methyl)-2-hydroxyethyl]-2-(9-xanthenylsulfanyl)-propionsäureamid **114a** (rechts).
Das Cyclovoltammogramm von Xanthen **6** zeigt ein anodisches Peakpotential. Dieser Peak verdeutlicht, dass am Molekül Xanthen **6** eine anodische Oxidation erfolgen kann. Nach der Elektrolyse ist das Oxidationssignal beim Produkt verschwunden. Diese Beobachtung bestätigt, dass eine zweite anodische Oxidation am Molekül **114a** in diesem Potentialbereich nicht möglich ist.

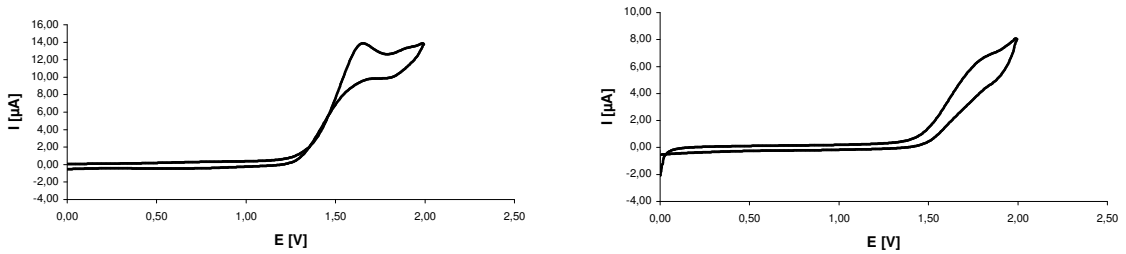
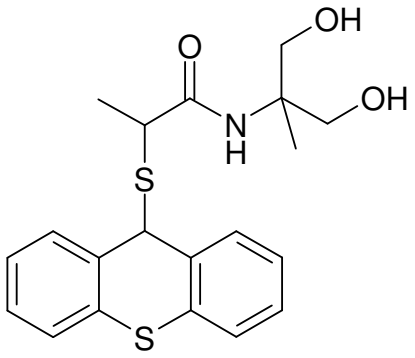


Abbildung 58: Cyclovoltammogramme von Xanthen **6** (links) und von N-[(1-Hydroxymethyl-1-methyl)-2-hydroxyethyl]-2-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäureamid **114a** (rechts).

Zum Vergleich dazu wurden Cyclovoltammogramme von Thioxanthen **7** und N-[(1-Hydroxymethyl-1-methyl)-2-hydroxyethyl]-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propionsäure-amid **114b** (Abbildung 59) aufgenommen und ausgewertet.



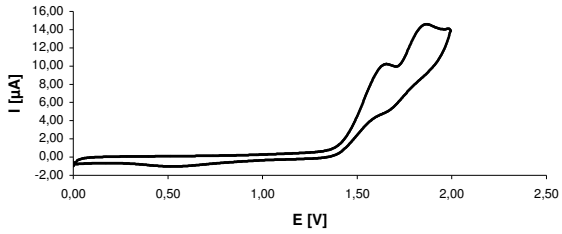
114b

Abbildung 59: Produkt N-[(1-Hydroxymethyl-1-methyl)-2-hydroxyethyl]-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propionsäureamid **114b**

Die genaue Auswertung des Cyclovoltammogramms des Thioxanthens **7** ist im Kapitel 4.1.1 zu finden.

Das Cyclovoltammogramm von Thioxanthen **7** weist zwei anodische Peakpotentiale auf und ist irreversibel, da die korrespondierenden kathodischen Peakpotentiale fehlen. Der erste Peak deutet auf eine anodische Oxidation des Thioxanthens **7** hin, wobei der zweite Peak auf die Oxidation des Schwefels in Thioxanthen **7** zum Sulfoxid und zum Sulfon hinweist.

Betrachtet man das Cyclovoltammogramm des Produkts **114b**, so ist trotz einer elektrochemischen C-S-Bindungsverknüpfung zwischen Thioxanthen **7** und *N*-[(1-Hydroxymethyl-1-methyl)-2-hydroxyethyl]-2-sulfanylpropionsäureamid **48** ein Peakpotential zu erkennen. Im Vergleich dazu fehlt dieser Peak bei dem Xanthenderivat **114a**. Dies bestätigt die Aussage, dass im Thioxanthen **7** ein weiteres redoxaktives Zentrum zu finden ist. Eine zweite anodische Oxidation des Produkts bei einem anodischen Peakpotential von 1,72 V sollte zu einem neuen Produkt führen (Abbildung 60).



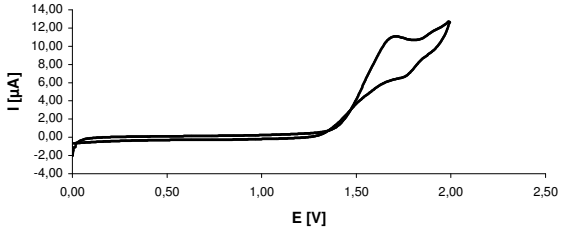
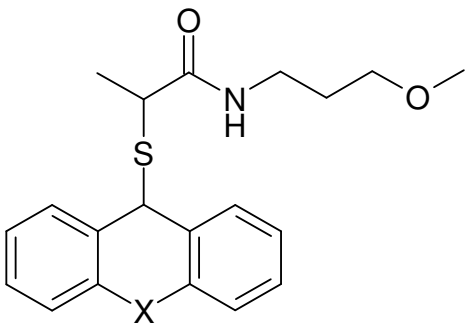
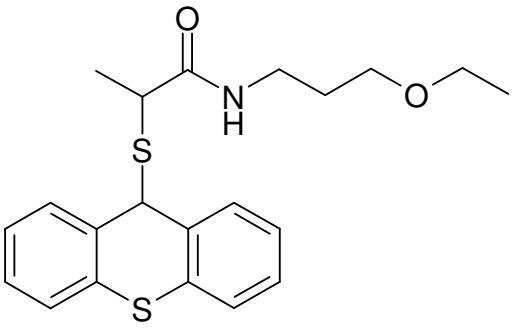


Abbildung 60: Cyclovoltammogramme von Thioxanthen **7** (links) und von N-[(1-Hydroxymethyl-1-methyl)-2-hydroxyethyl]-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propionsäure-amid **114b** (rechts).

N-(3-Methoxypropyl)-2-sulfanylpropionsäureamid **49** und *N*-(3-Ethoxypropyl)-2-sulfanylpropionsäureamid **50** wurden mit den Carbeniumionenbildner Xanthen **6** und Thioxanthen **7** elektrochemisch umgesetzt.
Die resultierenden Produkte **115a**, **115b**, **116** sind in der folgenden Abbildung 61 dargestellt.



X = O, S
115a, 115b



116

Abbildung 61: C-S-verknüpfte Verbindungen von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 2-Sulfanylpropionsäureamiden mit Alkoxygruppe in der Amid-Seitenkette

Die Einführung eines Sauerstoffs, also einer Etherfunktion, in der Alkylseitenkette führt zu ähnlichen Ausbeuten wie bei der elektrochemischen Umsetzung von 2-Sulfanylpropionsäureamiden mit Hydroxyfunktion in der Amid-Seitenkette mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7**.

Die unten aufgeführte Tabelle 13 veranschaulicht die Ausbeuten und den Elektronenverbrauch pro Molekül bei den Verbindungen **115a** und **115b**.

Nr.	X	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
115a	O	30	4,4
115b	S	22	9,1

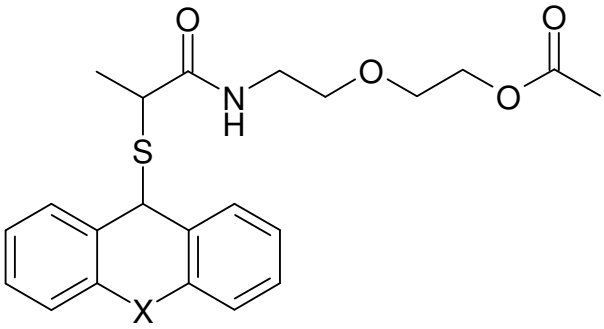
Tabelle 13: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 2-Sulfanylpropionsäureamiden mit Alkoxygruppe in der Amid-Seitenkette

N-(3-Ethoxypropyl)-2-sulfanylpropionsäureamid **50**, in dem die Seitenkette gegenüber *N*-(3-Methoxypropyl)-2-sulfanylpropionsäureamid **49** um einen Kohlenstoff verlängert ist, reagiert elektrochemisch mit Thioxanthen **7** mit einer höheren Ausbeute von 28 %. (Tabelle 14).

Nr.	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
116	28	5,6

Tabelle 14: Produkt der elektrochemischen Umsetzung von Thioxanthen **7** mit *N*-(3-Ethoxypropyl)-2-sulfanylpropionsäureamid **50**

Die Substanz 5-[*N*-(2-Sulfanylpropionyl)amino]-(3-oxapentyl)acetat **51** mit einem Acetatrest in der Amid-Seitenkette konnte mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** elektrolysiert werden (Abbildung 62).



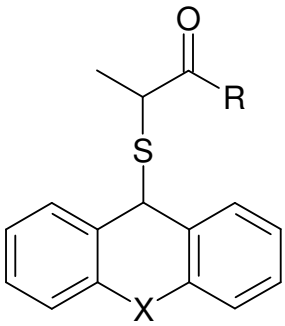
X = O, S

117a, 117b

Abbildung 62: Produkt der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 5-[*N*-(2-Sulfanylpropionyl)amino]-(3-oxapentyl)acetat **51**

Die elektrochemische Darstellung des Produkts 5-{N-[2-(9-Xanthenylsulfanyl)propionyl]amino}-(3-oxapentyl)acetat **117a** führte zu einem fast idealen Elektronenverbrauch von 2,7 pro Molekül und zu einer Ausbeute von 37 %.
Beim Produkt 5-{N-[2-(9-Thioxanthenylsulfanyl)propionyl]amino}-(3-oxapentyl)acetat **117b** kommt es zu einer Ausbeute von 33 % und zu einem praktischen Elektronenverbrauch pro Molekül von 6,4.

Zusätzlich wurden anodische Oxidationen von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit aliphatischen 2-Sulfanylpropionsäureamiden unter der Einführung eines cyclischen Säureamidrests wie Pyrrolidin, Tetrahydrofuran, Piperidin und Morpholin durchgeführt (Abbildung 63).



X = O, S

118a, 118b, 119, 120, 121

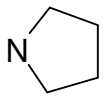
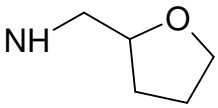
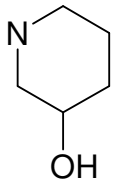
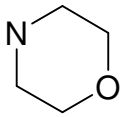
Nr.	X	R	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
118a	O		22	6,4
118b	S		21	6,7
119	O		23	4,8
120	O		29	4,8
121	S		17	15,9

Abbildung 63: Produkte der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 2-Sulfanylpropionsäureamiden mit cyclischen Säureamidresten

Bei der elektrochemischen Synthese der 2-Sulfanylpropionsäureamide mit dem Carbeniumionenbildnern reagierten die Verbindungen mit cyclischen Säureamidresten schlechter als diejenigen mit Hydroxy-, Alkoxy- und Acetatrest in der Amid-Seitenkette. Die Ausbeuten liegen zwischen 17 und 29 %.
Die Verbindung **120** mit dem Piperidinrest ließ sich in dieser Variationsreihe mit der höchsten Ausbeute von 29 % und einem Elektronenverbrauch von 4,8 isolieren.
2-Sulfanylpropionsäureamide mit Tetrahydrofuran- und Piperidinrest ließen sich nicht mit Thioxanthen **7** umsetzten.

5.1.5 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit 3-Sulfanyl-propionsäureamiden

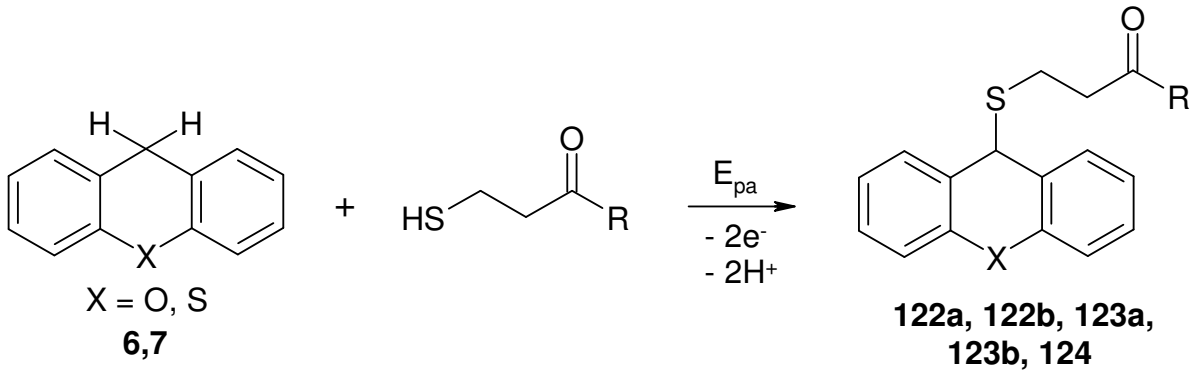
Da die Elektrolyse mit den aliphatischen 2-Sulfanylacetamiden und 2-Sulfanyl-propionsäureamiden zu den gewünschten Produkten führte, wurde untersucht, ob

auch eine schwächer aktivierte Thiolgruppe wie beim 3-Sulfanylpropionsäureamiden mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** elektrochemisch verknüpft werden kann.

Bei den 3-Sulfanylpropionsäureamiden wurden drei Variationen ausgewählt:

- Alkylgruppe in der Amid-Seitenkette
- Hydroxyfunktion in der Amid-Seitenkette
- cyclische Säureamidreste (Pyrrolidinring)

Sie wurden nach folgendem Schema (Abbildung 64) mit den Carbeniumionenbildnern Xanthen **6** und Thioxanthen **7** anodisch oxidativ umgesetzt.



Nr.	X	R	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
122a	O	NH	41	4,6
122b	S		34	6,3
123a	O	NH OH	23	5,8
123b	S		20	7,5
124	O	N	22	3,4

Abbildung 64: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 3-Sulfanylpropionsäureamiden

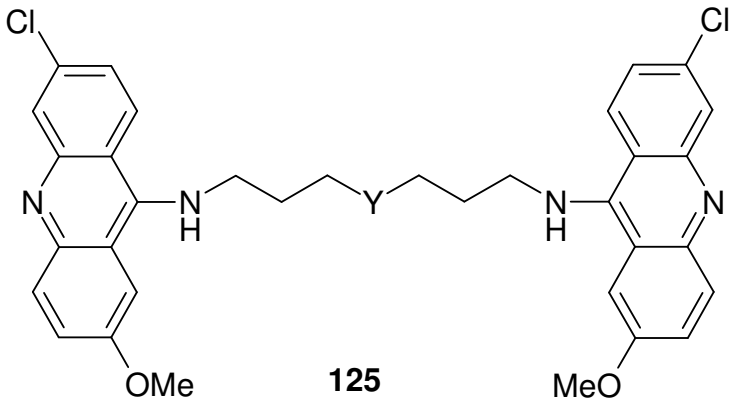
Die anodische Oxidation von Xanthen mit *N*-Propyl-3-sulfanylpropionsäureamid **56** führte mit einer Ausbeute von 41 % zum gewünschten Produkt *N*-Propyl-3-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäureamid **122a** und damit zu einer höheren Ausbeute als das Produkt *N*-Propyl-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)acetamid **122b**.

Die Einführung einer Hydroxygruppe in der Amid-Seitenkette bei 3-Sulfanylpropionsäureamiden verringerte sowohl bei der Verbindung **123a** als auch bei der Verbindung **123b** die Ausbeute.
Bei der anodischen Oxidation von Thioxanthen **7** mit Edukt **124** erfolgte keine Umsetzung.

5.1.6 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit bifunktionellen 2-Sulfanylacetamiden und bifunktionellen 2-Sulfanylpropionsäureamiden

5.1.6.1 Literaturbekannte Substanzen ähnlicher Struktur und deren Wirkung

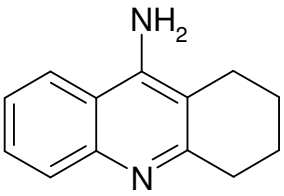
Von besonderem Interesse ist die anodische Oxidation aromatischer Heterocyclen wie Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit bifunktionellen 2-Sulfanylacetamiden und 2-Sulfanylpropionsäureamiden.
In der Literatur sind ähnliche Strukturen beschrieben, die Antimalariaaktivitäten aufweisen.
Die Malaria ist eine der am weitesten verbreiteten Protozoenerkrankungen und zugleich eine der bedeutsamsten Infektionskrankheiten überhaupt.
Die Bisacridine **125** wurden in vitro gegen *Plasmodium falciparum* getestet und als Antimalariamittel beschrieben [77] (Abbildung 65).



125

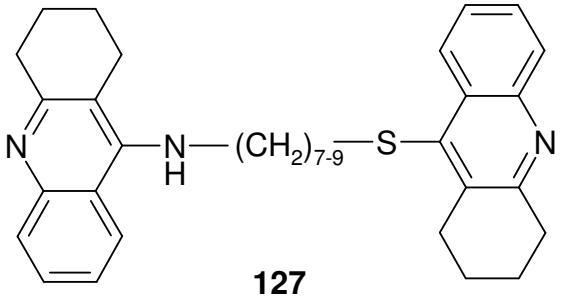
Abbildung 65: Die von Girault [77] dargestellten Substanzen **125**

Die 9-Amino-1,2,3,4-tetrahydroacridin-Struktur **126** ist unter den Namen Tacrin bekannt und wird als Alzheimertherapeutikum eingesetzt.



126

Campiani et. al. verwendeten eine 9-Sulfanyl-1,2,3,4-tetrahydroacridin-Struktur und stellten Dimere **127** her, die über Linker miteinander verknüpft sind [78] (Abbildung 66). Die dargestellten Substanzen fungieren als Inhibitoren der Acetylcholinesterase.



127

Abbildung 66: Die von Campiani [78] hergestellten Substanzen **127**

Die elektrochemische Umsetzung von S-H-aciden bifunktionellen 2-Sulfanylacetamiden und 2-Sulfanylpropionsäureamiden mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** als Carbeniumionenbildner führten in der vorliegenden Arbeit zu C-S-Verknüpfungen und damit zu Dimeren. Die synthetisierten Verbindungen sind strukturell verwandt mit den von Campiani et. al. dargestellten Substanzen.

Um den Einfluss einer zweiten Sulfanylgruppe im Molekül zu überprüfen, wurden bifunktionelle 2-Sulfanylacetamide und 3-Sulfanylpropionsäureamide mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** elektrolysiert.

Owen et al. synthetisierten bifunktionelle 2-Sulfanylacetamide **59** durch Reaktion von Thioglykolsäuremethylester **128** mit Diaminen **129** [79].

Die Verbindung *N,N'*-Ethan-1,2-diyl)di(2-sulfanylacetamid) **59** war unter den synthetisierten Substanzen von Walther [73] und Ortmann [74] nicht verfügbar.
Um sie darzustellen, wurde eine Reaktion von Thioglykolsäuremethylester **128** (2 mol) mit Ethylendiamin **129** durchgeführt (Abbildung 67).

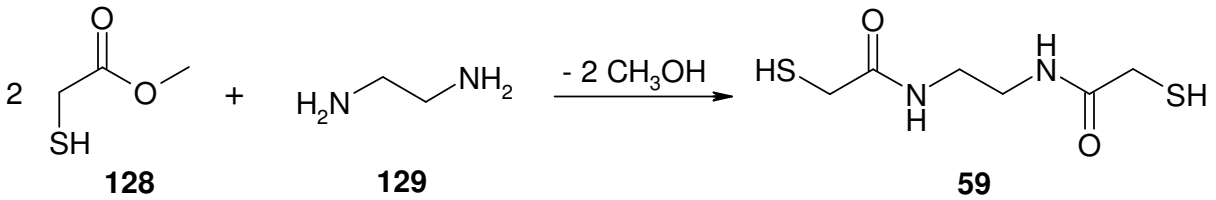


Abbildung 67: Darstellung von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl)di(2-sulfanylacetamid) **59** aus Thioglykolsäuremethylester **128** und Ethylendiamin **129**

Sie konnte als S-H-acide bifunktionelle Komponente mit Xanthen **6** elektrochemisch umgesetzt und mit den bifunktionellen 2-Sulfanylpropionsäureamiden verglichen werden.
Die anodische Oxidation von Xanthen **6** mit *N,N'*-Ethan-1,2-diyl)di(2-sulfanylacetamid) **59** führte zu einer Ausbeute von 30 %. Bei der Elektrolyse flossen 1070 C, was einem Elektronenverbrauch von 8,7 pro Molekül Produkt entspricht.

Obwohl die äquimolare Menge an Xanthen **6** eingesetzt wurde, wurden beide S-H-aciden Funktionen der *N,N'*-Ethan-1,2-diyl)di(2-sulfanylacetamid) **59** elektrochemisch zu C-S-verknüpften Bindungen umgesetzt (Abbildung 68).

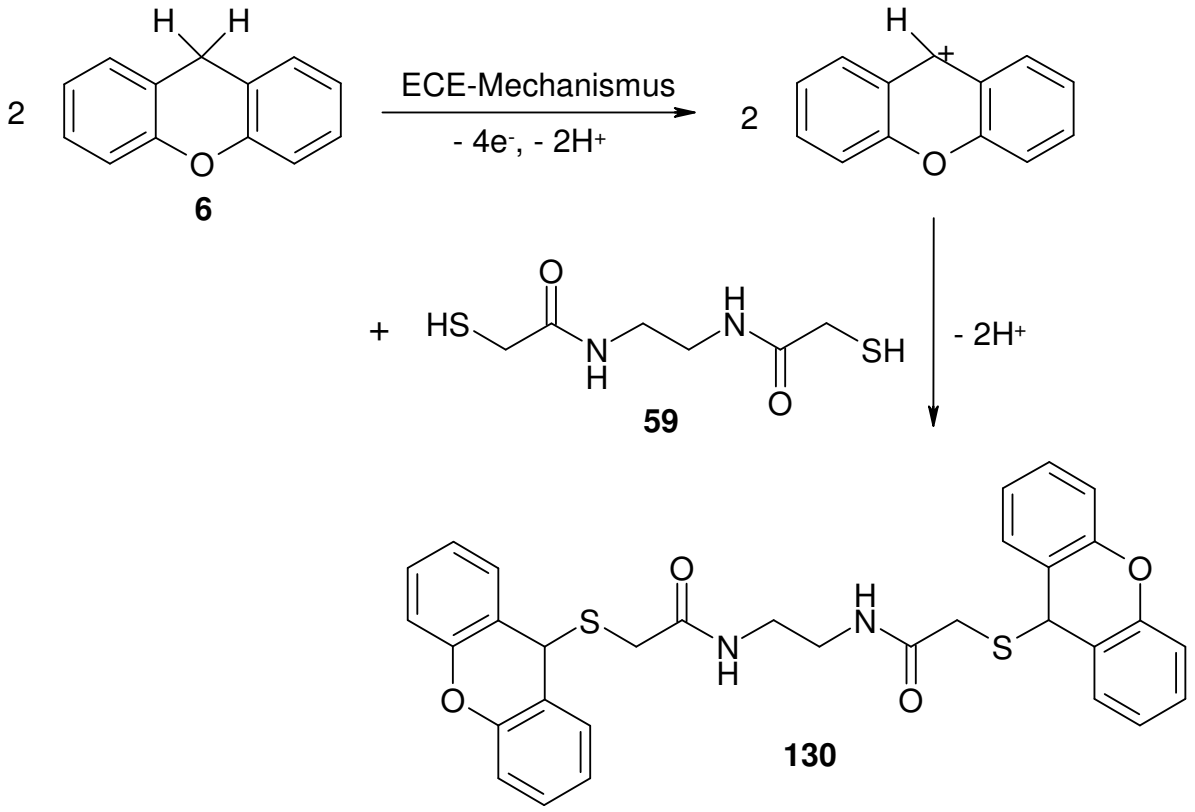
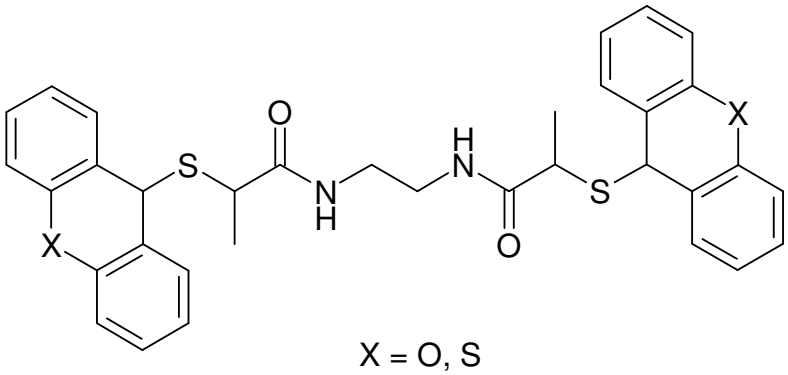


Abbildung 68: Elektrochemische Oxidation von Xanthen **6** mit *N,N'*-Ethan-1,2-diyl)di(2-sulfanylacetamid) **59** zum *N,N'*-Ethan-1,2-diyl)di[2-(9-xanthenylsulfanyl)-acetamid] **130**

Im Vergleich dazu wurden die aliphatischen bifunktionellen 2-Sulfanylpropionsäureamiden *N,N'*-Ethan-1,2-diyl)di(2-sulfanylpropionsäureamid) **60**, *N,N'*-[(2-Hydroxy)propan-1,3-diyl]di(2-sulfanylpropionsäureamid) **61** und *N,N*-(3,6-Dioxaoctan-1,8-diyl)di(2-sulfanylpropionsäureamid) **62** mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** anodisch oxidativ verknüpft.
N,N'-Ethan-1,2-diyl)di(2-sulfanylpropionsäureamid) **60** lässt sich mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** zu Dimeren **131a** und **131b** elektrolysieren (Abbildung 69).



X = O, S

131a, 131b

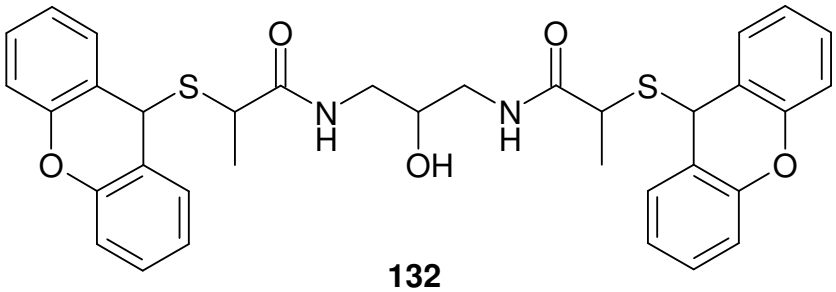
Abbildung 69: Produkt der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit *N,N'*-Ethan-1,2-diyl)di(2-sulfanylpropionsäureamid) **60**

Die Ausbeuten und der Elektronenverbrauch pro Molekül sind in der Tabelle 15 aufgeführt. Die Methylgruppe in 2-Sulfanylpropionsäureamid hat im Vergleich zu 2-Sulfanylacetamid keinen großen Einfluss auf die Ausbeute.

Nr.	**X**	**Ausbeute in %**	**Elektronenverbrauch pro Molekül Produkt**
131a	O	25	10,3
131b	S	13	14,3

Tabelle 15: Ausbeuten und Elektronenverbrauch pro Molekül der Verbindungen **131a** und **131b**

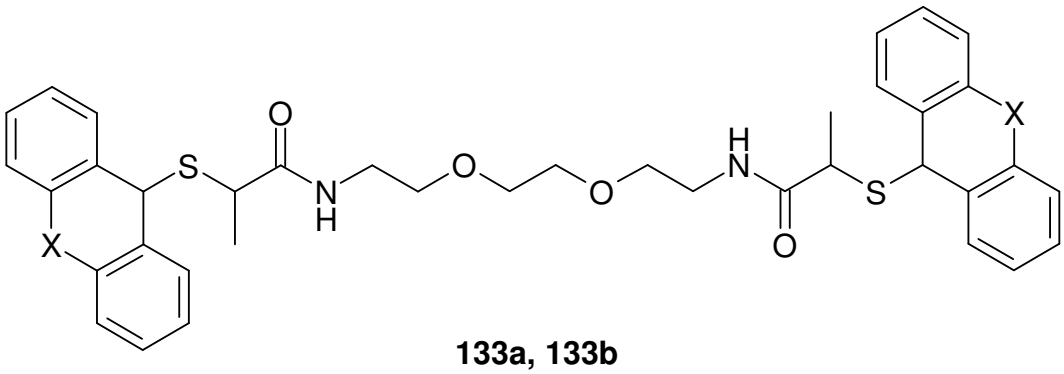
N,N'-[(2-Hydroxy)propan-1,3-diyl]di(2-sulfanylpropionsäureamid) **61** konnte nur mit Xanthen **6** mit einer Ausbeute von 17 % und einem Elektronenverbrauch von 10,5 pro Molekül Produkt zu einer C-S-verknüpften Verbindung **132** elektrolysiert werden (Abbildung 70). Die Verlängerung der Alkylkette und die Einführung der Hydroxyfunktion führen nicht zu höheren Ausbeuten. Mit Thioxanthen **7** erfolgte keine elektrochemische Umsetzung.



132

Abbildung 70: Produkt der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** mit *N*,*N'*-[(2-Hydroxy)propan-1,3-diyl]di(2-sulfanylpropionsäureamid) **61**

Als eine weitere Variation der aliphatischen bifunktionellen 2-Sulfanylpropionsäureamide wurde *N*,*N*-(3,6-Dioxaoctan-1,8-diyl)di(2-sulfanylpropion-säureamid) **62** eingesetzt. Diese Ausgangsverbindung wurde sowohl mit Xanthen **6** als auch mit Thioxanthen **7** anodisch oxidativ verknüpft.
Aus den Ergebnissen in der Abbildung 71 ist zu entnehmen, dass die Einführung von Sauerstoffatomen (Ether) und die zusätzliche Verlängerung der Alkylkette zu einer geringfügigen Erhöhung der Ausbeute führen.



133a, 133b

Nr.	X	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül Produkt
133a	O	25	7,2
133b	S	20	9,8

Abbildung 71: Ausbeuten und Elektronenverbrauch pro Molekül der Verbindungen **133a** und **133b**

Die in diesem Kapitel aufgeführte Auswahl an literaturbekannten Substanzen ähnlicher Struktur zeigt unterschiedliche biologische/pharmakologische Aktivitäten.
In Anlehnung an diese Moleküle wurden in dieser Arbeit verschiedene aliphatische S-Nucleophile ausgewählt und mit den Carbeniumionenbildnern Xanthen **6** und Thioxanthen **7** elektrochemisch umgesetzt. Dadurch wurde eine große Variation an Strukturen gewonnen, die bei verschiedenen Kooperationspartnern auf ihre biologische/pharmakologische Wirksamkeit getestet wurden (Kapitel 11).

5.1.7 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit unterschiedlich substituierten Thiophenolen

Neben den aliphatischen S-Nucleophilen wurden unterschiedlich substituierte aromatische S-H-acide Verbindungen mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** elektrolysiert und ihr Redoxverhalten charakterisiert. Bei den Thiophenolen handelt es sich um Methoxythiophenol **63**, 2,3-Dichlorthiophenol **64**, 2-Fluorthiophenol **65** und 2,3,5,6-Tetrafluorthiophenol **66**.
Die anodische Oxidation von Xanthen **6** mit Methoxythiophenol **63** führte nicht zum gewünschten Produkt sondern zum entsprechenden Disulfid Bis-(2-methoxyphenyl)disulfid **134** (Abbildung 72).

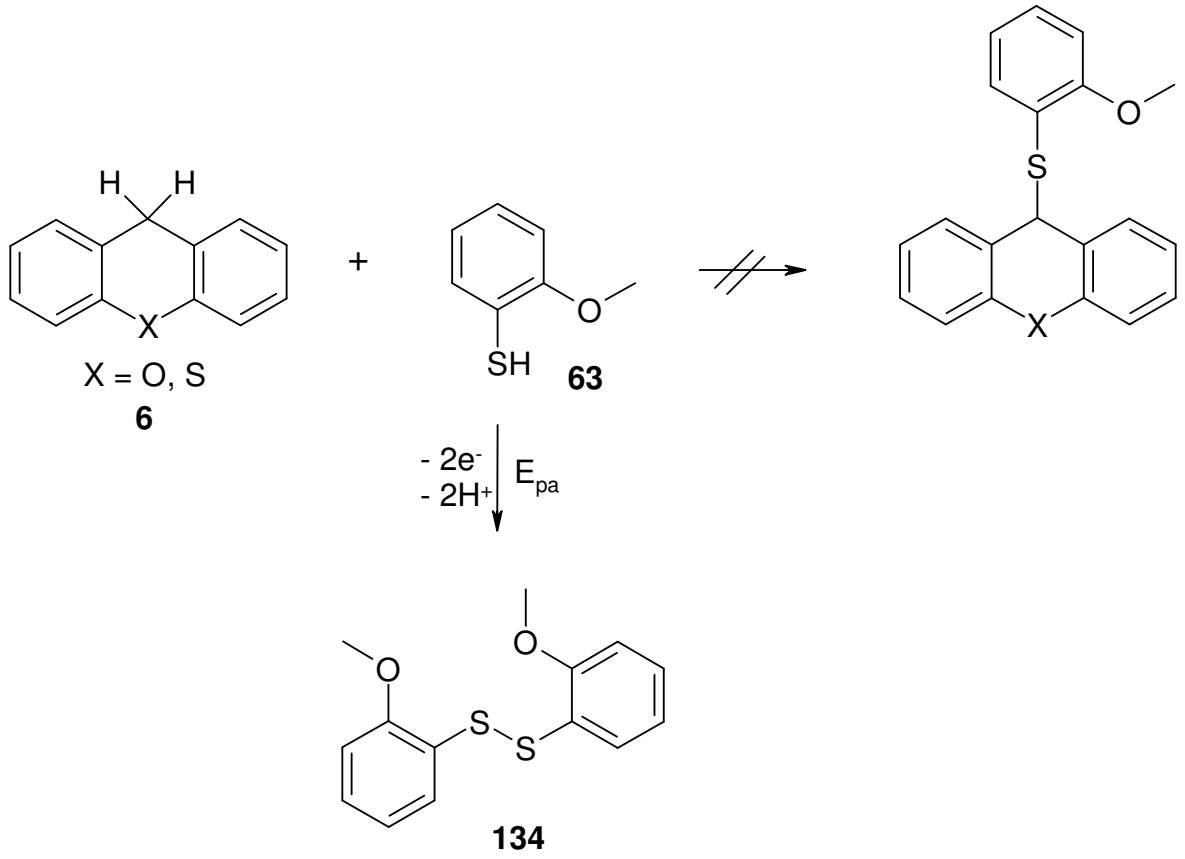
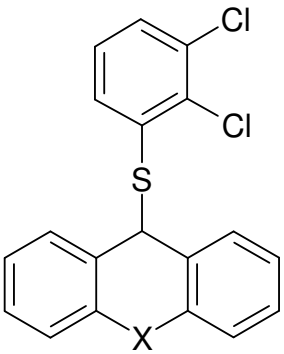


Abbildung 72: Elektrochemische Oxidation von Xanthen **6** mit Methoxythiophenol **63**

Der Versuch, Thioxanthen **7** als Carbeniumionenbildner mit der S-H-aciden Verbindung Methoxythiophenol **63** unter C-S-Bindung zu verknüpfen, scheiterte. Es wurde wieder das entsprechende Disulfid **134** isoliert.

Auf dieser Erfahrung basierend, wurden aromatische Thiophenole mit elektronegativen Substituenten ausgewählt, um eine Bindungsverknüpfung zwischen Xanthen **6** und Thioxanthen **7** zu erzielen.
Die anodisch oxidative Umsetzung von 2,3-Dichlorthiophenol **64** als S-Nucleophil mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** führte zu den erwarteten Produkten **135a** und **135b** (Abbildung 73).



X = O, S

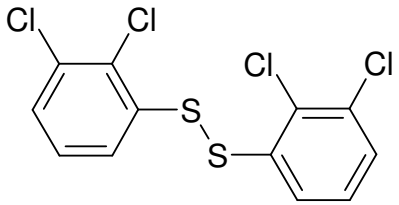
135a, 135b

Nr.	X	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
135a	O	30	6,6
135b	S	25	6,3

Abbildung 73: Produkte der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 2,3-Dichlorthiophenol **64**

Durch zwei Chlorsubstituenten am Aromaten, die einen starken -I-Effekt besitzen, ist die anodische C-S-Bindungsverknüpfung mit den Carbeniumionenbildnern **6** und **7** möglich.

Bei der Umsetzung von Thioxanthen **7** mit 2,3-Dichlorthiophenol **64** konnte ein weiteres Produkt isoliert werden. Als Nebenprodukt entstand das entsprechende Disulfid **136** in einer Ausbeute von 12 % (Abbildung 74).



136

Abbildung 74: Produkt der elektrochemischen Umsetzung von Thioxanthen **7** mit 2,3-Dichlorthiophenol **64**

Um Erkenntnisse über die Redoxeigenschaften der Disulfide zu gewinnen, wurde von der Verbindung **136** ein Cyclovoltammogramm aufgenommen (Abbildung 75).

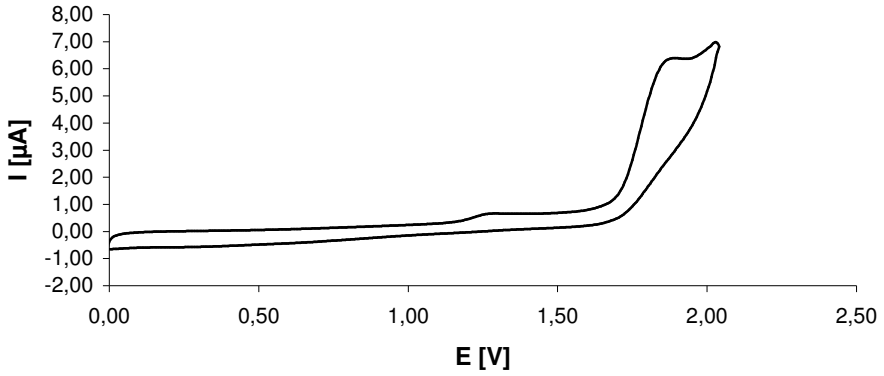


Abbildung 75: Cyclovoltammogramm von Bis-(2,3-dichlorphenyl)disulfid **136**

Bei der Verbindung Bis-(2,3-dichlorphenyl)disulfid **136** ist ein Oxidationspeak bei 1,89 V zu erkennen.

Die Tatsache, dass ein relativ starker Oxidationspeak zu erkennen ist, weist darauf hin, dass das Disulfid weiter oxidiert werden kann.

Aufgrund dieses Befundes wurde 3,4-Dichlorthiophenol **137** als Ausgangsverbindung mit 20,0 g Gereinigtem Wasser Ph. Eur. in Acetonitril elektrolysiert.

Da die einzigen redoxaktiven Zentren die Schwefelatome sind, war eine Oxidation beider Schwefelatome zum Sulfoxid oder Sulfon zu erwarten. Die folgende Abbildung 76 zeigt die Reaktion des 3,4-Dichlorthiophenols zum Produkt **138**.

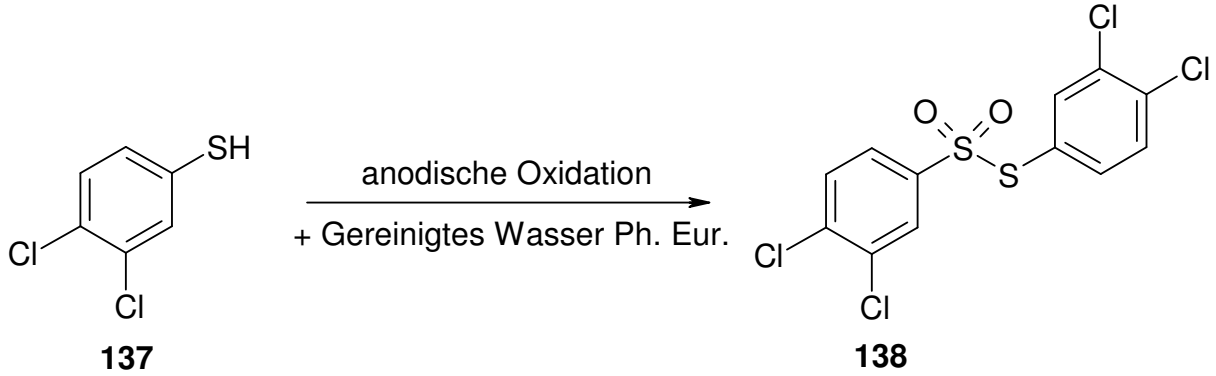
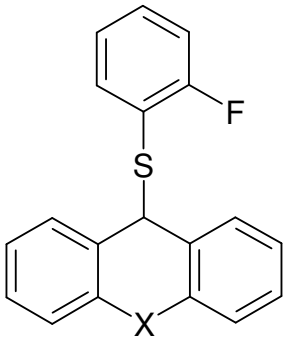


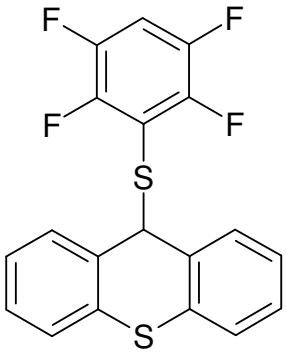
Abbildung 76: Elektrochemische Oxidation von 3,4-Dichlorthiophenol **137** mit 20,0 g Gereinigtem Wasser Ph. Eur. in Acetonitril

Das Produkt S-(3,4-Dichlorphenyl)-3,4-dichlorbenzolthiosulfonat **138** wurde in einer Ausbeute von 20 % isoliert. Durch das ^{13}C-NMR wurde bestätigt, dass beide Sauerstoffe an dem gleichen Schwefel gebunden sind.
Die Reaktion der beiden Schwefelatome zum Sulfoxid hätte zur Folge, dass im ^{13}C-NMR 6 Signale vorhanden sein müssten, die jeweils zu zwei Kohlenstoffen gehören.

Aufgrund der Notwendigkeit elektronegativer Substituenten am Benzolkern wurden anschießend 2-Fluorthiophenol **65** und 2,3,5,6 Tetrafluorthiophenol **66** mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** elektrolysiert. Die folgende Abbildung 77 zeigt Produkt- und Elektronenausbeute der erhaltenen Produkte.



139a, 139b



140

Nr.	X	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
139a	O	32	3,7
139b	S	23	7,7
140		37	7,7

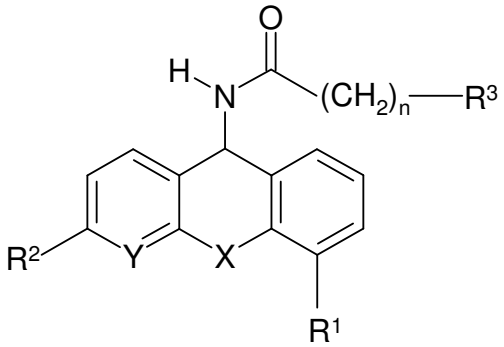
Abbildung 77: Produkte der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit fluorsubstituierten Thiophenolen

Anhand der Tabelle wird ersichtlich, dass Thiophenole, die mit Fluor substituiert vorliegen, höhere Produktausbeuten liefern. Das Tetrafluorthiophenol reagierte mit Thioxanthen **7** zum C-S-verknüpften Produkt in 37 %iger Ausbeute.

5.2 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit unterschiedlichen N-H-aciden Verbindungen

5.2.1 Literaturbekannte Substanzen ähnlicher Struktur und deren Wirkung

Filippatos et al. stellten 1994 eine Reihe von neuen N-(9H-Xanthen-9-yl)aminoalkanamiden **141a** und N-(9H-Thioxanthen-9-yl)aminoalkanamiden **141b** her, die Antitumoraktivitäten zeigten [80, 81] (Abbildung 78).

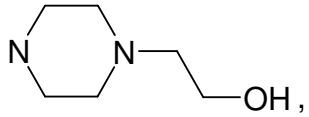


141a, 141b

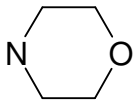
R^1 = H, CH_3

R^2 = H, Cl

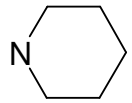
R^3 = H, N(CH3)2, N(C2H5)2, Cl,



,



,



X = O, S

Y = CH, N

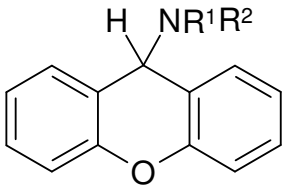
n = 1-2

Abbildung 78: Die von Filippatos [80, 81] dargestellten Substanzen **141a** und **141b**

Die DNA-Bindungsaffinität bzw. zytostatische Wirkungen dieser neuen Verbindungen wurden an einer L1210-Zelllinie geprüft. Aus den Ergebnissen konnten sie schließen, dass die zytostatische Wirkung nicht auf eine Interaktion mit der DNA zurückzuführen ist.

In Anlehnung an die Erkenntnisse von Filippatos et al., wurden Xanthen **6** und Thioxanthen **7** als Carbeniumionenbildner mit unterschiedlich substituierten aliphatischen N-H-aciden Verbindungen anodisch elektrochemisch umgesetzt. Dadurch wurde eine große Variation an C-N-verknüpfte Verbindungen isoliert und zur Testung auf pharmakologisch/biologische Wirkung verschickt (Kapitel 11).

Bender et al. synthetisierten 1983 9H-Xanthen-9-amine **142** als gastrisch antisekretorische Substanz [82] (Abbildung 79).



142

R^1 = H, CH_3, $CH_2CH{=}CH_2$, OH, CH_2CH_3

R^2 = SO_2CH_3, $SO_2C_6H_5$, SO_2NH_2, $CONH_2$

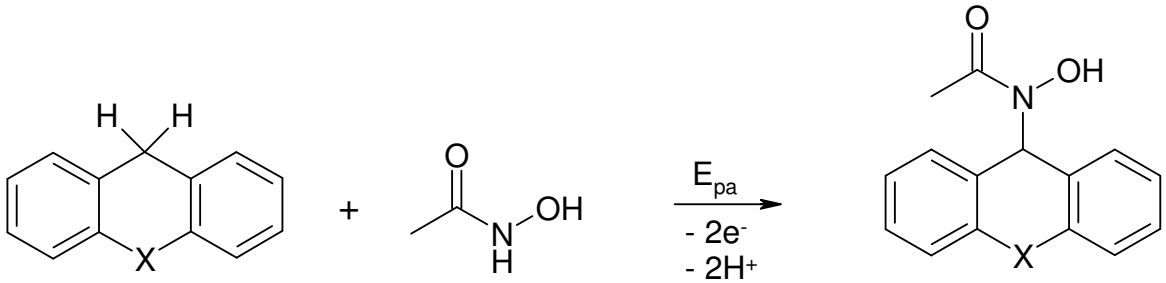
Abbildung 79: Die von Bender [82] synthetisierten Verbindungen **142**

Aufgrund dieses Ergebnisses wurden die Carbeniumionenbildner Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit unterschiedlich substituierten Sulfonamiden elektrochemisch umgesetzt.

Durch die resultierenden C-N-Bindungsknüpfungen wurde eine Variation an verschiedenen Strukturen gewonnen.

5.2.2 Elektrochemische Umsetzungen von Xanthen und Thioxanthen mit N-H-aciden Verbindungen

Als erste aliphatische N-H-acide Verbindung wurde Acetohydroxamsäure **67** mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** erfolgreich umgesetzt (Abbildung 80).



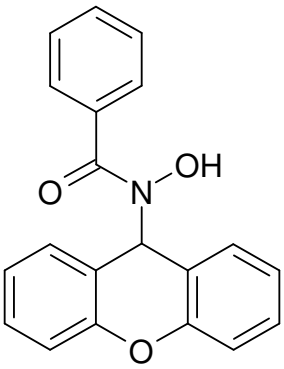
X = O, S

6, 7 **67** **143a, 143b**

Nr.	X	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
143a	O	52	3,0
143b	S	40	4,9

Abbildung 80: Produkte der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit Acetohydroxamsäure **67**

Um den Einfluss der Substituenten an der Hydroxamsäure in Bezug auf die Ausbeute zu ermitteln, wurde Benzohydroxamsäure **72**, in der ein aromatisches System eingeführt ist, mit Xanthen **6** anodisch oxidativ umgesetzt (Abbildung 81).

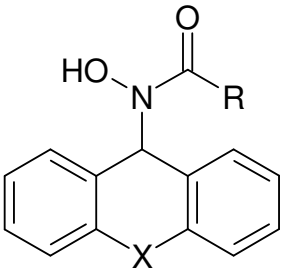


144

Abbildung 81: Produkt der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** mit Benzohydroxamsäure **72**

Das Produkt **144** entstand mit einer Ausbeute von 23 % und mit einem Elektronenverbrauch von 6,1. Die Reaktion von Acetohydroxamsäure **67** ist im Gegensatz zu Benzohydroxamsäure **72** erfolgreicher.
Die elektrochemische Umsetzung von Thioxanthen **7** als Carbeniumionenbildner mit Benzohydroxamsäure **72** blieb ohne Erfolg.

N-Hydroxycarbamidsäureethylester **69** und *N*-Hydroxycarbamidsäure-tert.-butylester **70** als weitere Vertreter dieser Reihe lieferten ebenfalls positive Befunde (Abbildung 82).



X = O; S

145a, 145b
146a, 146b

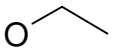
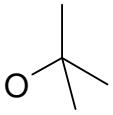
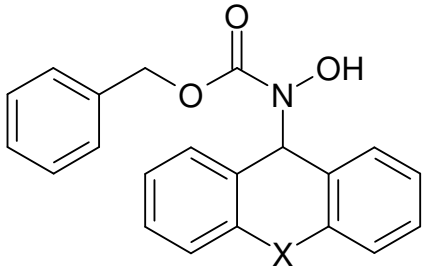
Nr.	X	R	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
145a	O		34	6,1
145b	S		24	9,3
146a	O		45	2,8
146b	S		38	7,4

Abbildung 82: Produkte der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit *N*-Hydroxycarbamidsäureethylester **69** und *N*-Hydroxycarbamidsäure-tert.-butylester **70**

Die Umsetzungen liefen mit mittleren Produkt- und Elektronenausbeuten ab, wie in der Abbildung 82 zu sehen ist.
Die Einführung eines Säureesters (-ethylester bzw.-tert.-butylester) in der Seitenkette verringert bei der anodischen Oxidation die Ausbeuten.

Auch hier wurde der Einfluss eines aromatischen Systems ermittelt. *N*-Hydroxycarbamidsäurebenzylester **71** wurde mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** elektrochemisch zu C-N-verknüpfte Verbindungen umgesetzt.
Aus der Abbildung 83 sind die Ausbeuten und der Elektronenverbrauch pro Molekül zu entnehmen.



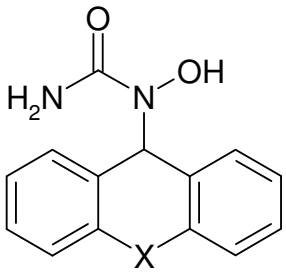
X = O, S

147a, 147b

Nr.	X	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
147a	O	48	3,4
147b	S	35	7,0

Abbildung 83: Produkte der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit *N*-Hydroxycarbamidsäurebenzylester **71**

Als weitere N-H-acide Verbindung wurde Hydroxyharnstoff **68** eingesetzt. Die anodische Oxidation von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** als Carbeniumionenbildner mit Hydroxyharnstoff **68** führte zu 36 % bzw. 26 % Ausbeute mit einem Elektronenverbrauch von 4,8 bzw. 9,1 (Abbildung 84). Die Einführung einer Amidgruppe in der Seitenkette verringert im Gegensatz zu der Methylengruppe in Acetohydroxamsäure **67** die Ausbeuten.



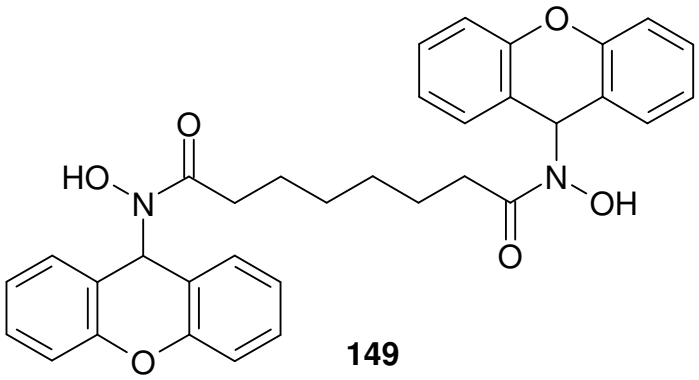
X = O, S

148a, 148b

Abbildung 84: Produkte der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit Hydroxyharnstoff **68**

Als Strukturvariante wurde eine bifunktionelle aliphatische Hydroxamsäure, Octandihydroxamsäure **73**, mit Xanthen **6** zu einem Dimer **149** elektrolysiert (Abbildung 85).

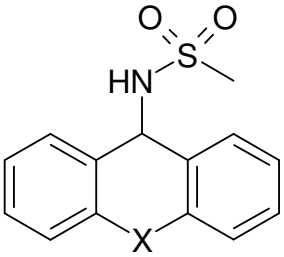
Die anodische Oxidation lieferte eine Ausbeute von 43 % bei einem Elektronenverbrauch von 5,7 pro Molekül Produkt.



149

Abbildung 85: Produkt der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** mit Octandihydroxamsäure **73**

Unter den Sulfonamiden wurde zunächst Methansulfonamid **74** als N-Nucleophil in der oxidativen Kupplung mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** eingesetzt. Die anodische Oxidation ergab in beiden Fällen die erwarteten Produkte **150a** und **150b** (Abbildung 86).



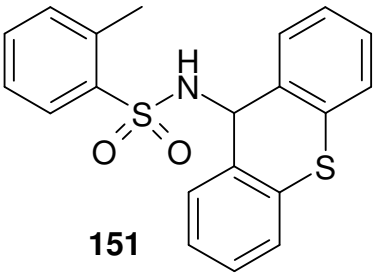
X = O, S

150a, 150b

Nr.	X	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
150a	O	60	2,9
150b	S	44	4,0

Abbildung 86: Produkte der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit Methansulfonamid **74**

Die Sulfonamidgruppe ermöglicht im Fall der Elektrolyse von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** eine höhere Ausbeute als die Umsetzungen von Hydroxamsäuren.
Neben der Verknüpfung mit Methansulfonamid **74** wurde auch ein Versuch der Elektrolyse mit ortho-Toluensulfonamid **75** unternommen (Abbildung 87).

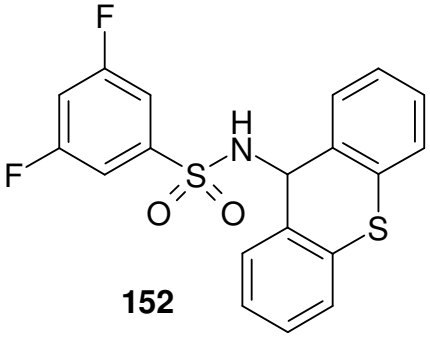


151

Abbildung 87: Produkt der elektrochemischen Oxidation von Thioxanthen **7** mit ortho-Toluensulfonamid **75**

Es konnte 2-Methyl-*N*-(9-thioxanthenyl)benzensulfonamid **151** mit einer Ausbeute von 54 % und einer Elektronenausbeute von 3,7 isoliert werden.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss von Fluorsubstituenten am aromatischen Ring untersucht. 3,5-Difluorbenzensulfonamid **76** wurde mit Thioxanthen **7** anodisch oxidativ unter Bildung einer C-N-Bindung zum erwünschten Produkt 3,5-Difluor--*N*-(9-thioxanthenyl)benzensulfonamid **152** verknüpft (Abbildung 88).



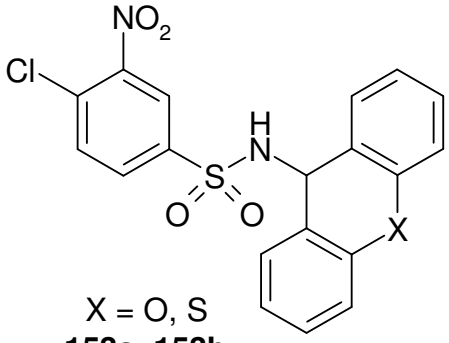
152

Nr.	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
152	63	2,9

Abbildung 88: Produkt der elektrochemischen Oxidation von Thioxanthen **7** mit 3,5-Difluorbenzensulfonamid **76**

Die C-N-Bindung erfolgte mit einer Erhöhung der Ausbeute und einer Verringerung des Elektronenverbrauchs pro Molekül.
Erwartungsgemäß wird der positive Einfluss durch elektronenziehende Fluoratome am aromatische System, die einen starken –I-Effekt besitzen, verursacht.

Die Elektrolyse von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 4-Chlor-3-nitrobenzensulfonamid **77** führte ebenfalls zu den gewünschten Verbindungen 4-Chlor-3-nitro-*N*-(9-xanthenyl)benzensulfonamid **153a** bzw. 4-Chlor-3-nitro-*N*-(9-thioxanthenyl)benzensulfonamid **153b** (Abbildung 89).



X = O, S
153a, 153b

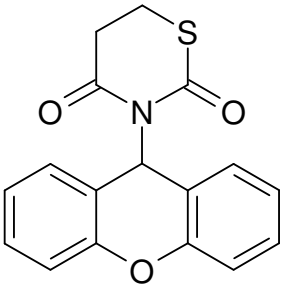
Nr.	X	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
153a	O	45	3,9
153b	S	41	4,9

Abbildung 89: Produkte der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 4-Chlor-3-nitrobenzensulfonamid **77**

Die Nitrogruppe in meta-Stellung weist nicht nur einen relativ starken –I-Effekt, sondern zusätzlich einen beträchtlichen –M-Effekt auf, was die Produktausbeute positiv beeinflussten. Zusätzlich wirkt das Chloratom in para-Stellung durch den starken –I-Effekt elektronenziehend und trägt somit auch zu höheren Produktausbeuten bei.

Um das Spektrum der N-H-aciden Substanzen zu erweitern, wurden weitere N-Nucleophile mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** anodisch oxidativ umgesetzt.

[1,3]Thiazinan-2,4-dion **78** konnte mit Xanthen **6** erfolgreich unter Bildung einer C-N-Bindung zum Produkt 3-(9-Xanthenyl)-[1,3]thiazinan-2,4-dion **154** verknüpft werden (Abbildung 90).

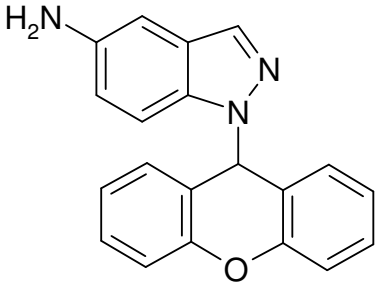


154

Nr.	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
154	51	2,7

Abbildung 90: Produkt der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** mit [1,3]Thiazinan-2,4-dion **78**

Als eine weitere Variation wurde 5-Amino-1H-indazol **80** mit Xanthen **6** elektrolysiert (Abbildung 91).

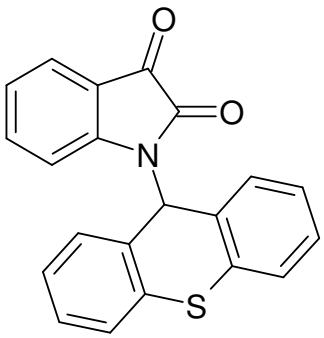


155

Abbildung 91: Produkt der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** mit 5-Amino-1H-indazol **80**

Die C-N-verknüpfte Substanz 5-Amino-1-(9-xanthenyl)indazol **155** wurde mit einer Ausbeute von 34 % bei einem Elektronenverbrauch von 5,3 isoliert.

Die Elektrolyse des Carbeniumionenbildners Thioxanthen **7** mit Isatin **79** zum Produkt 1-(9-Thioxanthenyl)indolin-2,3-dion **156** führte zu einer Ausbeute von 19 % bei einem Elektronenverbrauch von 7,9 (Abbildung 92).



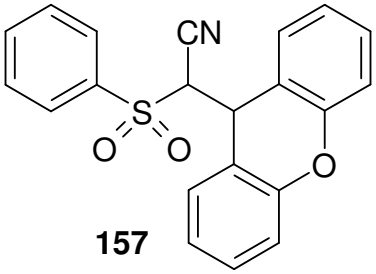
156

Abbildung 92: Produkt der elektrochemischen Umsetzung von Thioxanthen **7** mit Isatin **79**

5.3 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit C-H-aciden Verbindungen

Zu den C-S- und C-N-Bindungsverknüpfungen sollten zusätzlich C-H-acide Verbindungen mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** anodisch oxidativ umgesetzt werden, um C-C-Bindungsverknüpfungen zu isolieren.

Phenylsulfonylacetonitril **91** konnte mit Xanthen **6** als Carbeniumionenbildner elektrochemisch zum gewünschten Produkt Phenylsulfonyl-(9-xanthenyl)acetonitril **157** verknüpft werden (Abbildung 93). Die Ausbeute betrug 34 % bei einem Elektronenverbrauch pro Molekül 5,6



157

Abbildung 93: Produkt der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** mit Phenylsulfonylacetonitril **91**

Die Verbindung Azapropazon **93** wurde von der Firma „Siegfried/Kali Chemie“ zur Verfügung gestellt (Abbildung 94).

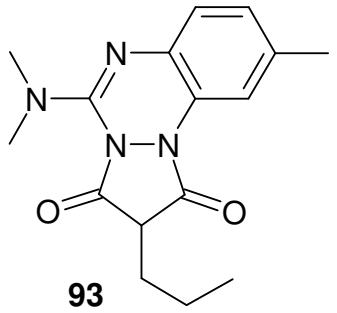


Abbildung 94: Azapropazon **93**

Sie wurde als C-H-acide Verbindung bei der Elektrolyse mit Xanthen **6** eingesetzt.

Das gewünschte Produkt 4,5-Dihydro-6H-9-methyl-2-dimethylamino-5-propyl-5-(9-xanthenyl)benzo[e]pyrazolo[1,2-a]-1,2,4-triazin-4,6-dion **158** konnte mit einer Ausbeute von 34 % und einer Elektronenverbrauch von 2,7 isoliert werden (Abbildung 95).

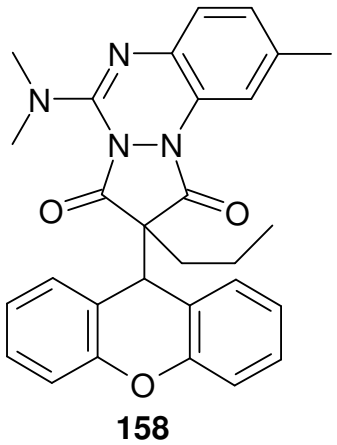


Abbildung 95: Produkt der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** mit Azapropazon **93**

Als vinyloges System wurde 2-Cyan-3-(4-fluorphenyl)-2-butennitril **92** mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** umgesetzt.

Das vinyloge C-H-acide Edukt **92** lässt sich durch eine Knoevenagelkondensation von 3-Fluoracetophenon **159** mit Malondinitril **160** in Benzol herstellen [83, 84, 85, 86] (Abbildung 96).

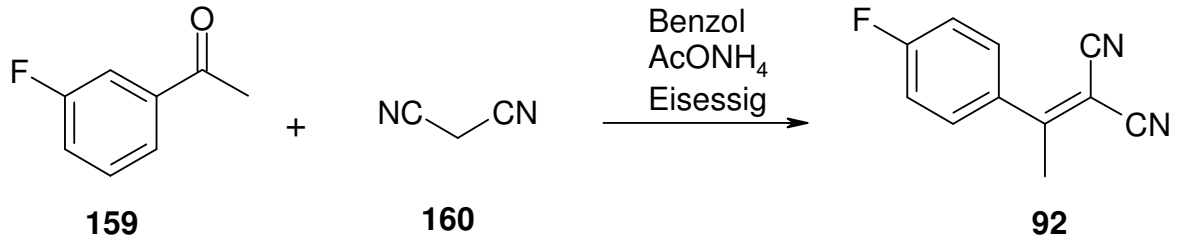
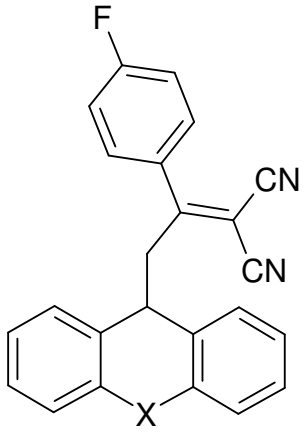


Abbildung 96: Knoevenagelkondensation zur Darstellung von vinylogen Systemen

Die anodisch oxidative Verknüpfung zwischen 2-Cyan-3-(4-fluorphenyl)-2-butennitril **92** und Xanthen **6** bzw. Thioxanthen **7** führt zu sehr geringen Ausbeuten (Abbildung 97).



X = O, S
161a, 161b

Nr.	X	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
161a	O	12	15,7
161b	S	9	20,6

Abbildung 97: Produkte der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit 2-Cyan-3-(4-fluorphenyl)-2-butennitril **92**

Der Ablauf der Reaktion ist außerdem von Nebenreaktionen begleitet, was sich im hohen Elektronenverbrauch pro Molekül zeigt.

5.4 Vergleich der Ausbeuten der Xanthen- und Thioxanthenverbindungen

In den meisten Fällen, in denen acide Verbindungen mit Thioxanthen **7** verknüpft wurden, sind die Ausbeuten geringer als bei vergleichbaren Produkten mit Xanthen **6**.

Bei der anodischen Oxidation beträgt der ideale Elektronenverbrauch sowohl beim Xanthen **6** als auch beim Thioxanthen **7** pro Molekül 2,0. Vergleicht man die Elektronenausbeuten von Xanthen- und Thioxanthenprodukten, so ist meistens der Elektronenverbrauch pro Molekül bei Thioxanthenverbindungen deutlich höher als bei den Xanthenverbindungen.

Diese Tatsache ist auf die Anwesenheit des Schwefels im Thioxanthen **7** zurückzuführen. Wie im Kapitel 6.2.1 ausführlich beschrieben, ist die Neigung des Thioxanthens, Nebenprodukte zu bilden, größer als beim Xanthen **6**.

Durch die Oxidation von **7** am C-9 kann nicht nur das Nebenprodukt Thioxanthon **170** sondern auch durch S-Oxidation S-Oxide bzw. S,S-Dioxide gebildet werden, die aufgrund ihrer geringen Ausbeute nicht isolierbar sind. Die Entstehung der erhöhten Nebenprodukte macht sich bei dem Elektronenverbrauch pro Molekül bemerkbar. Je höher die Elektronenausbeute, desto niedriger ist die isolierte Produktausbeute.

6 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit Wasser

6.1 Reaktionsmechanismus von Xanthen mit Wasser

In der nachfolgenden Abbildung 98 ist der Mechanismus der Reaktion von Xanthen **6** mit Wasser dargestellt.

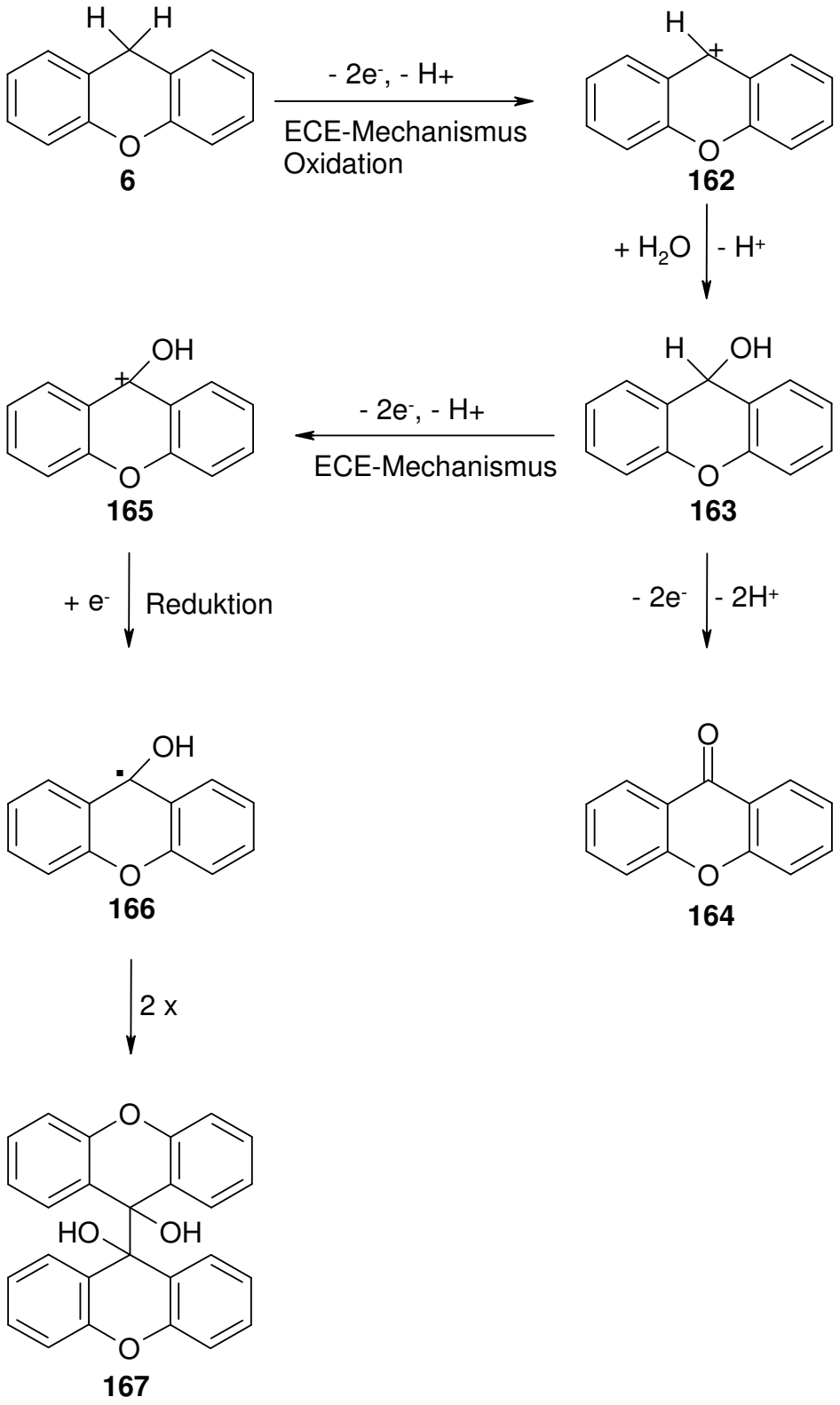


Abbildung 98: Reaktionsmechanismus des Carbenuimionenbildners Xanthen **6** zu unerwünschten Nebenprodukten in Gegenwart von Wasser

Ist das Lösungsmittel Acetonitril nicht trocken genug, so kommt es in Gegenwart von Wasser zu unerwünschten Nebenreaktionen.

Fast jede Elektrolyse führt zum bekannten Nebenprodukt Xanthon **164**.

Ziebuhr [37] konnte noch ein anderes Nebenprodukt, das Xanthydrol **163** mit einer Ausbeute von 1-3% isolieren.

In der vorliegenden Arbeit ist bei der anodischen Oxidation von Xanthen **6** und *N*-Propyl-3-sulfanylpropionsäureamid **56** ein weiteres Nepenprodukt, das 9,9'-Bixanthen-9,9'-diol **167**, entstanden (Abbildung 99).

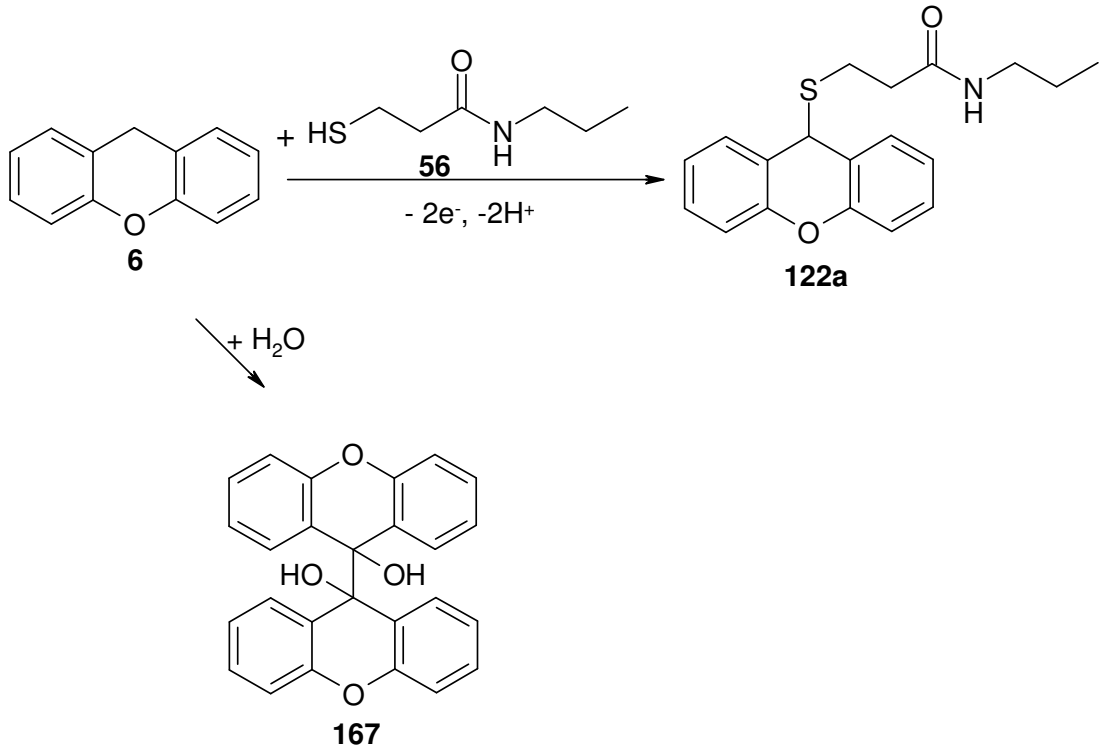


Abbildung 99: Elektrochemische Oxidation von Xanthen **6** mit *N*-Propyl-3-sulfanylpropionsäureamid **56** in Gegenwart von Wasser

Wie bereits im Kapitel 4.1.1 beschrieben, weisen die Cylovoltammogramme von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** schwache Reduktionspeaks auf. Diese schwachen Peaks konnten keinem Oxidationspeak zugeordnet werden. Aus der gebildeten Zwischenstufe (Carbeniumion) oder aus den oxidierten Molekülen müssen Produkte entstanden sein.

Das durch die anodische Oxidation entstandene Xanthen-Carbeniumion **162** reagiert mit Wasser zum 9-Hydroxyxanthen **163**. Eine weitere Oxidation des 9-Hydroxy-

xanthens **163** führt zum 9-Hydroxyxanthen-Carbeniumion **165**. Neben dem einfachen und schonenden Zugang zu einem Carbeniumion als reaktive Zwischenstufe ermöglicht die organische Elektrosynthese, dass das Carbeniumion durch eine kathodische Aufnahme eines Elektrons in ein Radikal **166** überführt werden kann. Zwei Radikale können unter Bindungverknüpfung zu dem Dimer 9,9'-Bixanthen-9,9'-diol **167** reagieren.

6.1.1 Cyclovoltammogramm im Verlauf einer Elektrolyse

In einem Versuch wurde Xanthen **6** als Carbeniumionenbildner durch Zugabe von Wasser in Acetonitril elektrolysiert, um festzustellen, welche Nebenprodukte hierbei entstehen.

Zur Verfolgung des elektrochemischen Umsatzes wurde für den Verlauf der Elektrolyse die Cyclovoltammetrie angewendet und die Cyclovoltammogramme ausgewertet. Dabei wurden in bestimmten Zeitabständen während der Elektrolyse Voltammogramme aufgenommen.

Zunächst wurde ein Cyclovoltammogramm vom Carbeniumionenbildner Xanthen **6** in Acetonitril, Wasser und Leitsalz aufgenommen.

In bestimmten Zeitabständen wurde Elektrolyselösung entnommen und Cyclovoltammogramme ermittelt.

Um Störungen durch Zersetzung und Adsorption vom Produkt zu vermeiden, wurde die Elektrode vor jeder Cyclovoltammetrieaufnahme poliert, um die Oberfläche zu reinigen.

In der einfachen Reaktion $A \rightleftharpoons B + e^-$ wird im Verlauf einer Elektrolyse A vollständig zu B umgesetzt. Die Konzentration von A ist zu Beginn 100% und nach vollständiger Umsetzung 0%. Für B gilt das Umgekehrte. Zunächst werden, wie in der Literatur oft üblich, die gleichen Diffusionskoeffizienten für A und B angenommen [87].

Das Cyclovoltammogramm der reinen Komponente A (Xanthen **6**) vor der Elektrolyse zeigt, dass das erste anodische Signal ein Peakpotential von 1,52 V aufweist (Abbildung 100).

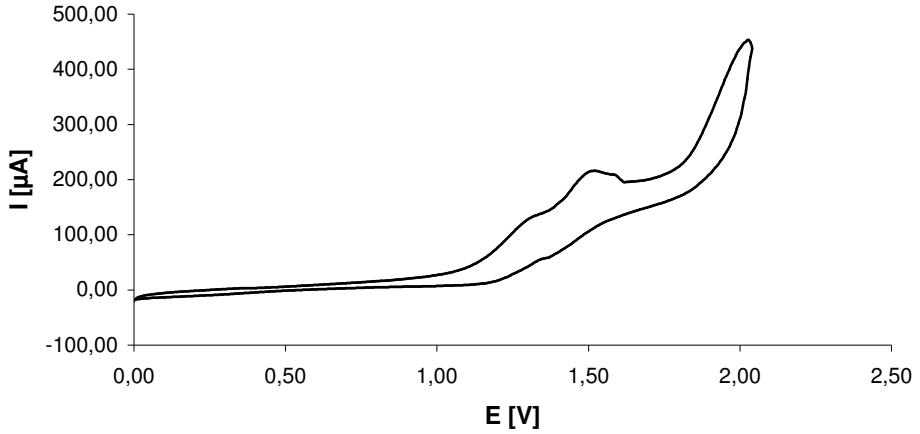


Abbildung 100: Cyclovoltammogramm von Xanthen mit Wasser

Im Verlauf der Elektrolyse verschieben sich die Cyclovoltammogramme entlang der Stromachse, d.h. dass der anodische Spitzenstrom i_{pa} absinkt.
Zu Beginn nimmt der Potentialpeak in vergleichbaren Zeitintervallen schneller ab als gegen Ende.
Dadurch, dass Xanthen **6** nach und nach anodisch oxidativ mit Wasser zum Produkt B umgesetzt wird, steht Xanthen **6** als redoxaktive Spezies der Reaktion nicht mehr zur Verfügung. Die Konzentration nimmt ab und dadurch auch der Potentialpeak und die Intensität der Stromstärke. Am Ende der Elektrolyse wird das Cyclovoltammogramm von B erhalten, in dem kein Peakpotential zu erkennen ist (Abbildung 107). Der Grenzstrom des Edukts kann also als Kriterium für den Endpunkt der Elektrolyse verwendet werden.
Die nachfolgenden Abbildungen (101-107) zeigen die Cyclovoltammogramme (CV) im Verlauf der Elektrolyse von Xanthen **6** mit Wasser.

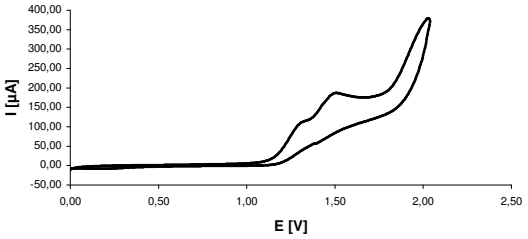


Abbildung 101: CV nach 5 min

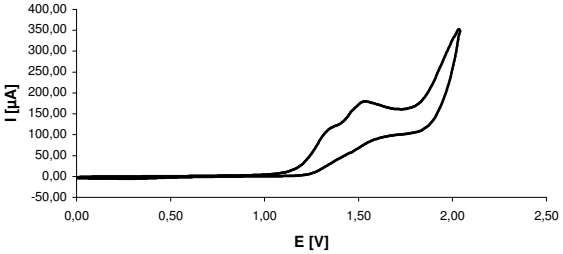


Abbildung 102: CV nach 10 min

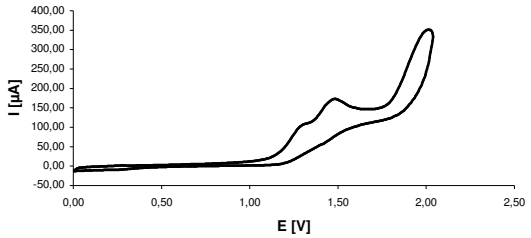


Abbildung 103: CV nach 15 min

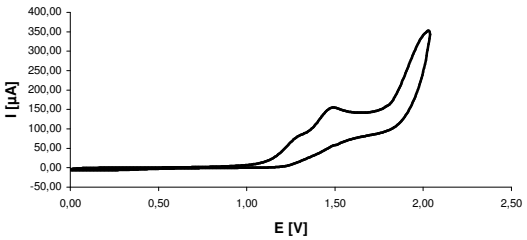


Abbildung 104: CV nach 25 min

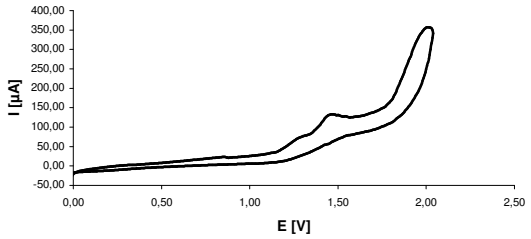


Abbildung 105: CV nach 50 min

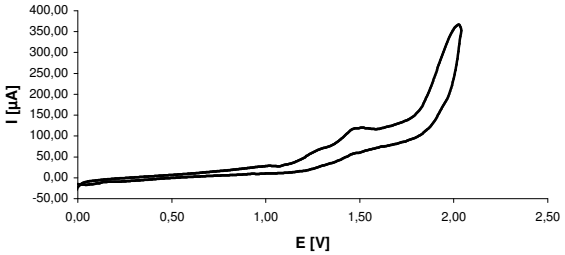


Abbildung 106: CV nach 80 min

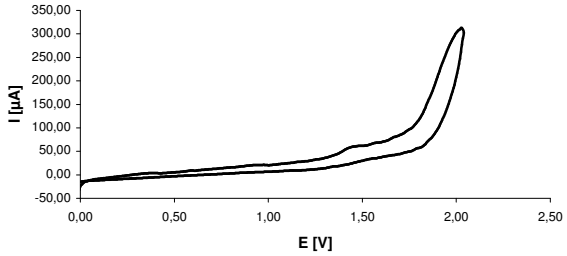


Abbildung 107: CV nach 170 min

Bei der Elektrolyse von Xanthen **6** mit Wasser konnte das Nebenprodukt Xanthon **164** isoliert werden.

Die Kurve des Produkts Xanthon **164** zeigt kein Peakpotential, das bedeutet, dass es kein redoxaktives Zentrum mehr aufweist, das anodisch oxidiert werden kann (Abbildung 107).

Mit zunehmendem Anteil am Produkt Xanthon **164** weichen die Ströme im Hin- und Rückscan etwas voneinander ab, was auf die Adsorption vom Produkt an der Elektrodenoberfläche zurückgeführt werden kann [88].

Die nachfolgende Tabelle 16 zeigt die einzelnen aufeinanderfolgenden Elektrolyseintervalle in bestimmten Zeitabständen, das anodische Spitzenpotential E_{pa} und den während der Elektrolyse abnehmenden anodischen Spitzenstrom i_{pa}.

Abbildung	**Elektrolysedauer (min)**	**anodisches Spitzenpotential E_{pa} [V]**	**anodischer Spitzenstrom i_{pa} [µA]**
1	0	1,52	216
2	5	1,52	187
3	10	1,54	180
4	15	1,50	173
5	25	1,50	154
6	50	1,48	133
7	80	1,50	119
8	170	kein Peakpotential	61

Tabelle 16: Verfolgung der Elektrolyse von Xanthen **6** mit Wasser

Nach der anodischen Oxidation ist der Endpunkt nach 170 min erreicht, wobei das Peakpotential des Xanthens **6** verschwunden ist.

6.2 Reaktionen von Thioxanthen mit Wasser

6.2.1 Reaktionsmechanismus von Thioxanthen mit Wasser

Um weiterführende Aufschlüsse über das Redoxverhalten des Carbeniumionenbildners Thioxanthen **7**, insbesondere über die Reaktion mit Wasser zu erhalten, wurde es weiteren Experimenten unterzogen.
Um näherere Informationen über die Primär- und Sekundäroxidation zu erhalten, wurden Cyclovoltammmetriemessungen durchgeführt.

Das Oxidationsverhalten des Thioxanthens **7** in Acetonitril mit Wasser wurde durch Kissinger, Holt und Reilley [89] beschrieben (Abbildung 108).

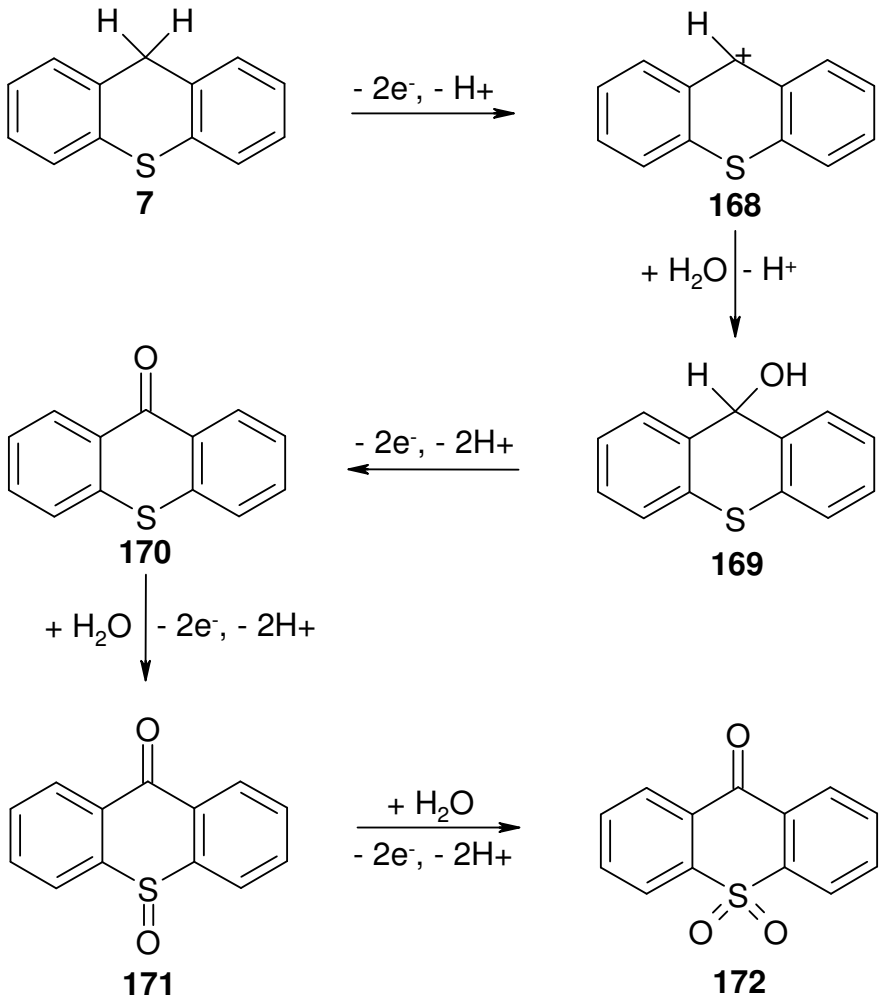


Abbildung 108: Elektrochemische Oxidation von Thioxanthen **7** mit Wasser in Acetonitril

Der erste Reaktionsschritt ist die Oxidation des Thioxanthens **7** zum Carbeniumion **168**. Diese Zwischenstufe reagiert in Anwesenheit von Wasser zum 9-Hydroxythioxanthen **169**, das durch eine erneute Oxidation Thioxanthon **170** liefert. Durch weitere Elektrolyse entstehen schrittweise Thioxanthon-S-oxid **171** und Thioxanthon-S,S-dioxid **172**.

Bei der anodischen Oxidation konnte das Thioxanthydrol **169** nicht isoliert werden. Bei fast jeder Elektrolyse ist das aufoxidierte Nebenprodukt Thioxanthon **170** entstanden.

Nold [38] war es möglich, ein weiteres Nebenprodukt, das Thioxanthon-S-oxid **171**, anodisch oxidativ zu erhalten.
Es wurde untersucht, ob die Erkenntnisse von Kissinger auf die vorliegende Arbeit übertragbar sind, um das Thioxanthon-S,S-dioxid **172** als Hauptprodukt zu isolieren.

Wie im Kapitel 4.1.1 beschrieben, zeigt das Cyclovoltammogramm von Thioxanthen **7** zwei anodische Oxidationspeaks. Der erste Oxidationspeak beschreibt den Angriff des Nucleophils am Kohlenstoff 9 des Thioxanthens **7**. Der zweite Oxidationspeak bei höheren Potentialen ist vermutlich auf die Oxidation des Schwefels zum Sulfoxid bzw. Sulfon im Thioxanthen **7** zurückzuführen.
Um darüber genauere Aussagen treffen zu können, wurden Cyclovoltammogramme von Thioxanthon **170** und Thioxanthon-S-oxid **171** aufgenommen und charakterisiert.

Das Cyclovoltammogramm von Thioxanthon **170** zeigt ein anodisches Peakpotential bei 1,71 V (Abbildung 109). Das bedeutet, dass eine erneute Elektrolyse des Moleküls Thioxanthon **170** die Oxidation des Schwefels im Thioxanthon **7** verursachen kann.

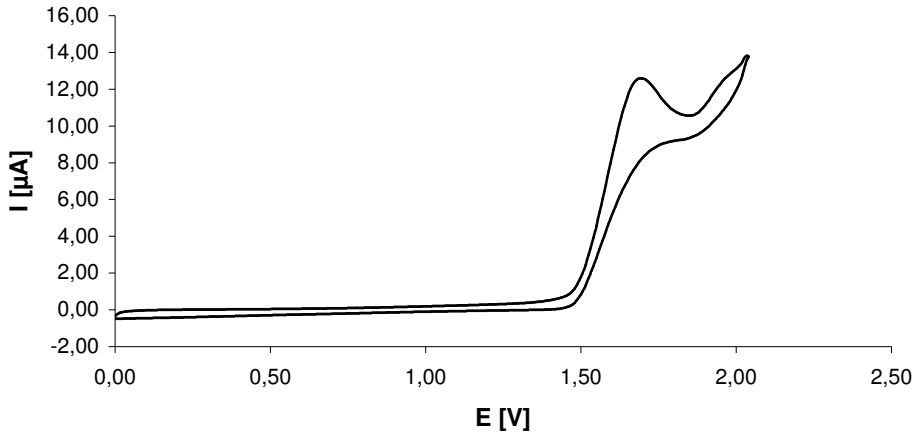


Abbildung 109: Cyclovoltammogramm von Thioxanthon **170**

Betrachtet man das Cyclovoltammogramm von Thioxanthon-S-oxid **171**, so ist kein anodisches Peakpotential mehr zu erkennen (Abbildung 110).

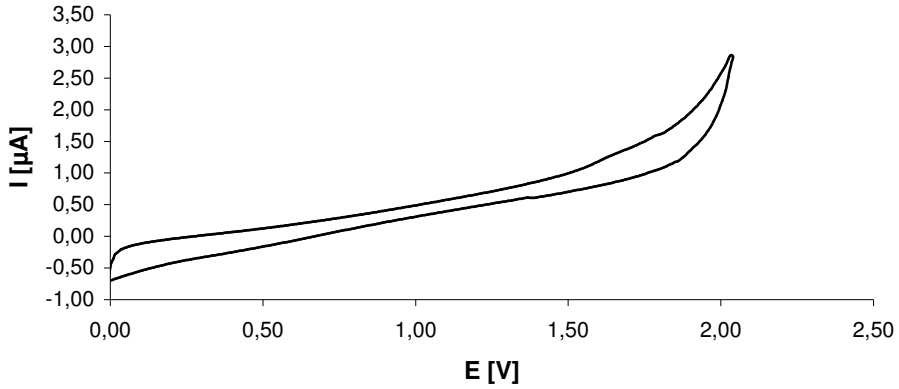
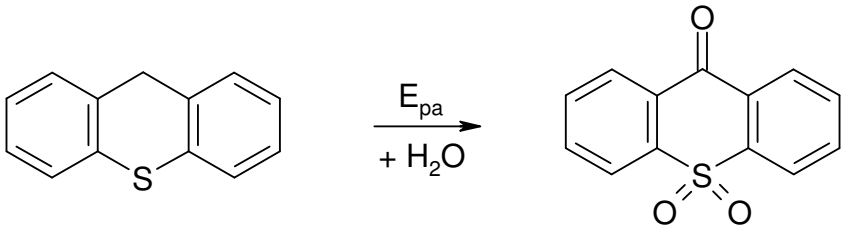


Abbildung 110: Cyclovoltammogramm von Thioxanthon-S-oxid **171**

Anhand dieses Cyclovoltammogramms ist eine weitere Oxidation des Schwefels im Thioxanthon-S-oxid **171** nicht mehr möglich. Die Elektrolyse ist theoretisch auf der Stufe des Sulfoxids abgeschlossen.

Nach mehreren Versuchen mit unterschiedlichen anodischen Potentialen konnte Thioxanthen **7** durch Zugabe von Wasser in Acetonitril bei einem Potential von 1,513 V praktisch als Thioxanthon-S,S-dioxid **172** in einer Ausbeute von 73 % isoliert werden (Abbildung 111).



7 **172**

Abbildung 111: Elektrochemische Oxidation von Thioxanthen **7** in Acetonitril in der Gegenwart von Wasser

6.3 Oxidation des Schwefels im Thioxanthen in monosubstituierten Thioxanthenen

Wie bereits ausführlich dargestellt, enthält das Cyclovoltammogramm von Thioxanthen **7** zwei anodische Peakpotentiale. Die anodischen Oxidationen des Schwefels führten zum Thioxanthon-S-oxid **171** bzw. zum Thioxanthon-S,S-dioxid **172**. Es wurden Versuche durchgeführt, das zweite anodische Peakpotential präparativ zu nutzen, um den Schwefel im monosubstituierten Thioxanthen zu oxidieren zu Verbindungen mit S-oxid- bzw. S,S-dioxid-Struktur.
Als erste Substanz wurde das *N*-Propyl-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)acetamid **104b** mit Wasser erneut elektrochemisch umgesetzt.
Das zugehörige Cyclovoltammogramm weist einen anodischen Oxidationspeak bei 1,88 V auf (Abbildung 112).

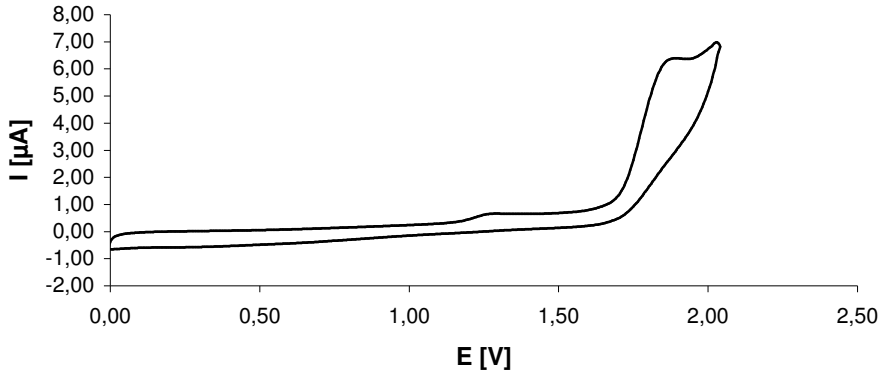


Abbildung 112: Cyclovoltammogramm von *N*-Propyl-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)acetamid **104b**

Im präparativen Ansatz konnte das Potential 1,88 V nicht mehr genutzt werden, es wurde weder das Oxidationsprodukt Sulfoxid noch Sulfon gebildet (Abbildung 113).

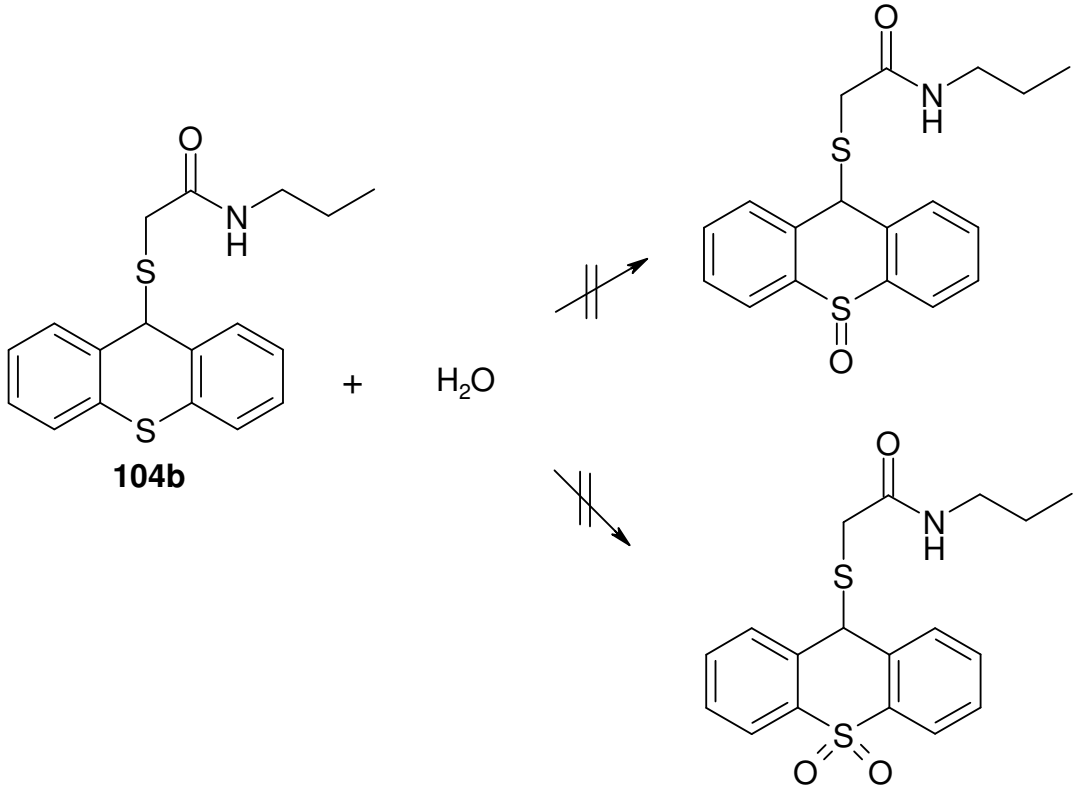


Abbildung 113: Elektrochemische Reaktion von *N*-Propyl-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)acetamid **104b** mit Wasser

Bei der Aufarbeitung wurden 2-Sulfanyl-*N*-propylacetamid **38** und Thioxanthon **170** isoliert (Abbildung 114).

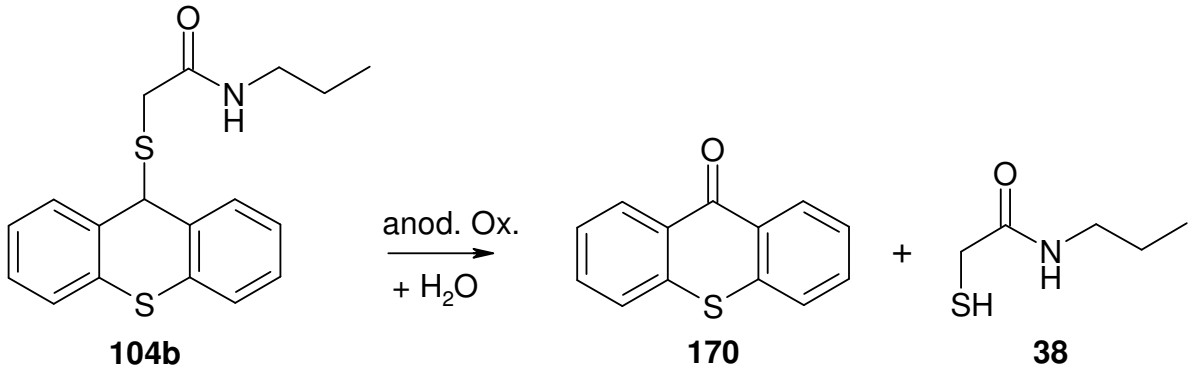


Abbildung 114: Elektrochemische Reaktion von *N*-Propyl-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)acetamid **104b** mit Wasser

In einem weiteren Versuch wurde die monosubstituierte Verbindung 3,5-Difluor-*N*-(9-thioxanthenyl)benzensulfonamid **152** mit Wasser elektrolysiert (Abbildung 115).

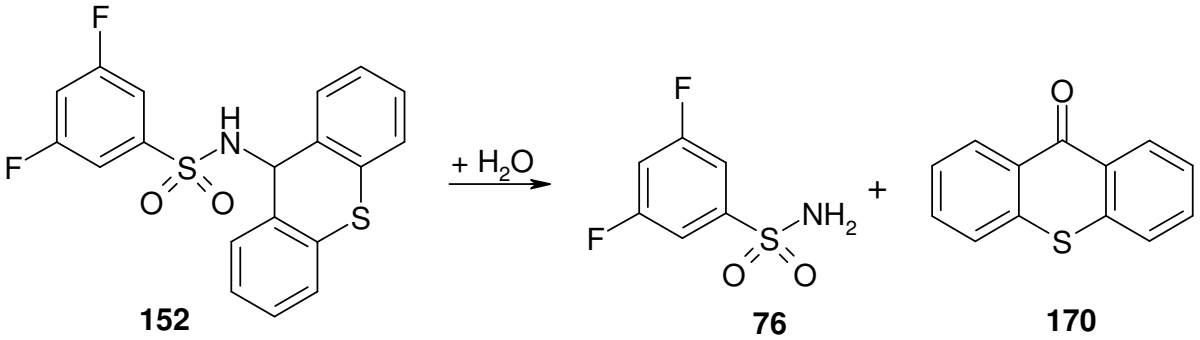


Abbildung 115: Elektrochemische Reaktion von 3,5-Difluor-*N*-(9-thioxanthenyl)benzensulfonamid **152** mit Wasser

Nach der elektrochemischen Umsetzung wurde wieder Thioxanthon **170** und die ursprünglich eingesetzte Ausgangsverbindung 3,5-Difluorbenzensulfonamid **76** erhalten.

Die Elektrolysen der eingesetzten Thioxanthene verlaufen wahrscheinlich über labile Halbmercaptale bzw. Halbaminale.
Die anodische Oxidation der monosubstituierten C-S- und C-N-Bindungsknüpfungen **173** liefern unter Elektronen- und Protonenabspaltung Carbeniumionen **174**. Der Sauerstoff des Wassers fungiert als Nucleophil und greift den positiv geladenen Kohlenstoff des Thioxanthens am Kohlenstoff 9 an. Unter Deprotonierung entstehen Halbmercaptale bzw. Halbaminale **175**. Aufgrund ihrer geringen Stabilität zerfallen sie in Thioxanthon **170** und in die jeweiligen S-H- bzw. N-H-aciden Verbindungen (Abbildung 116).

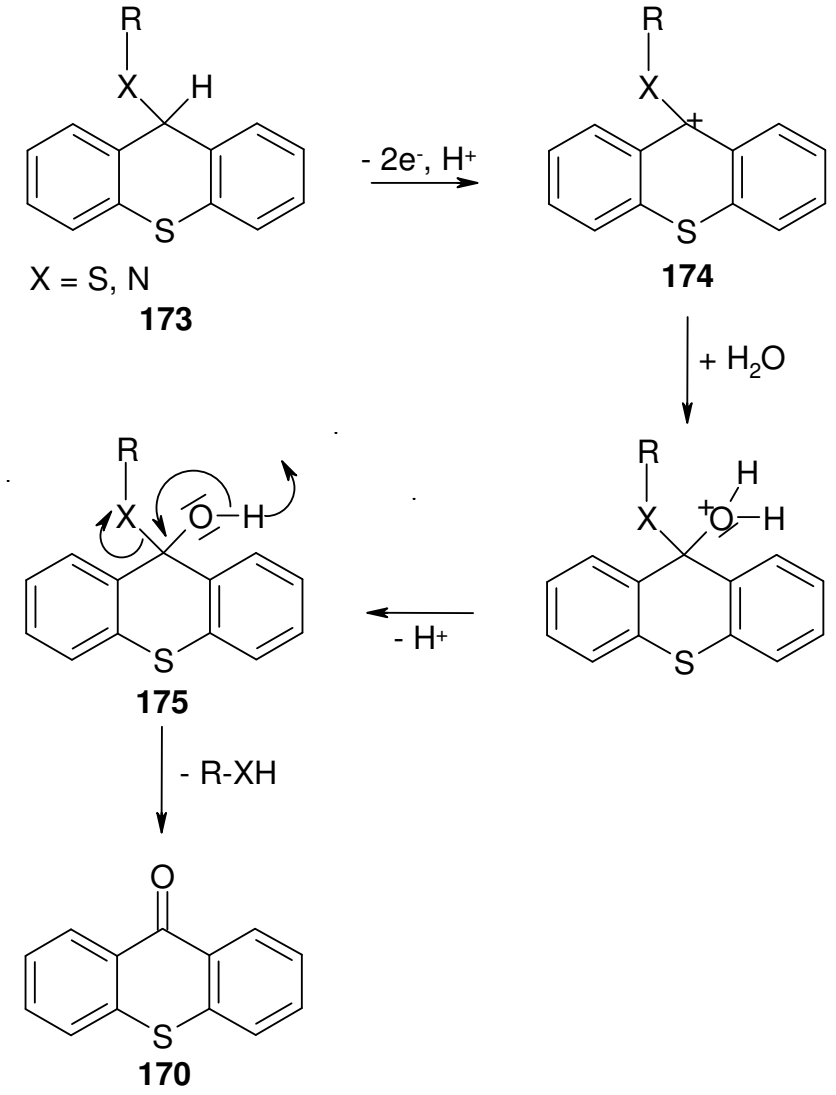


Abbildung 116: Elektrochemische Oxidation von monosubstituierten Thioxanthen-verbindungen mit Wasser

Da die eingesetzten C-S- und C-N-verknüpften Verbindungen zu instabilen Halbmercaptalen bzw. Halbaminalen reagierten, wurde die von Nold [38] synthetisierte C-C-verknüpfte 2-(9-Thioxanthenyl)malonsäuredinitril **176** erneut elektrochemisch umgesetzt. In diesem einzigen Fall war es möglich, den Schwefel im Thioxanthen **7** zum Sulfoxid zu oxidieren. Das Produkt 2-(9-Thioxanthenyl)malonsäuredinitril-S-oxid **177** konnte in einer Ausbeute von 31 % und mit einem Elektronenverbrauch von 6,3 isoliert werden (Abbildung 117).

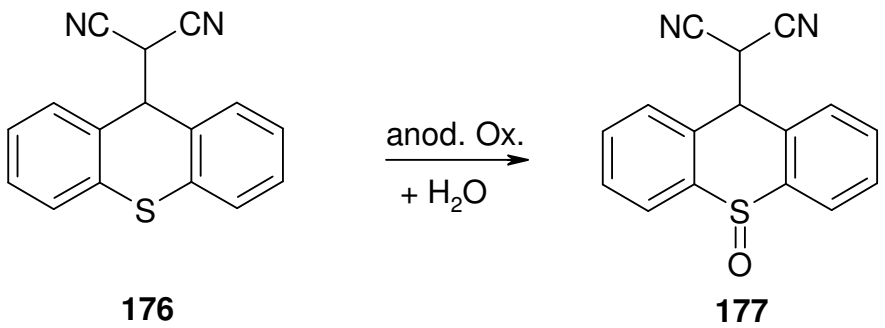


Abbildung 117: Elektrochemische Oxidation von 2-(9-Thioxanthenyl)malonsäure-dinitril **176** mit Wasser

7 Reaktionen von Xanthen und Thioxanthen mit dem Lösungsmittel Acetonitril

Bei elektrochemischen Experimenten traten zwei unerwünschte Nebenprodukte aus der Reaktion der anodisch eingesetzten Carbeniumionenbildner Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit dem als Solvens verwendeten Acetonitril in geringer Ausbeute auf. Nach Massenspektrometrie handelte es sich vermutlich um die Produkte 3-Amino-2-(9-xanthenyl)-2-butennitril **178** und 2-(9-Thioxanthenyl)-3-(9-thioxanthenylamino)-2-butennitril **179**.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zu untersuchen, ob eine solche Reaktion elektrochemisch gezielt ausgelöst werden kann und das 3-Amino-2-(9-xanthenyl)-2-butennitril **178** und 2-(9-Thioxanthenyl)-3-(9-thioxanthenylamino)-2-butennitril **179** zum Hauptprodukt gemacht werden kann. Bei Nold [38] trat bei der Oxidation von Xanthen **6** in Acetonitril das zu **179** analoge Nebenprodukt 2-(9-Xanthenyl)-3-(9-xanthenylamino)-2-butennitril auf.

Zur Durchführung der Elektrolyse wurde Acetonitril über frischem Phosphorpentoxid refluxiert und frisch abdestilliert, um den Wassergehalt des Lösungsmittels so gering wie möglich zu halten. Dadurch sollten Nebenprodukte durch Reaktionen mit Wasser verhindert werden. Im wasserfreiem Medium entstand bei der Elektrolyse von Xanthen **6** als Carbeniumionenbildner in Acetonitril als Lösungsmittel 3-Amino-2-(9-

xanthenyl)-2-butennitril **178** mit einer Ausbeute von 16 % bei einem Elektronenverbrauch von 11,1 (Abbildung 118).

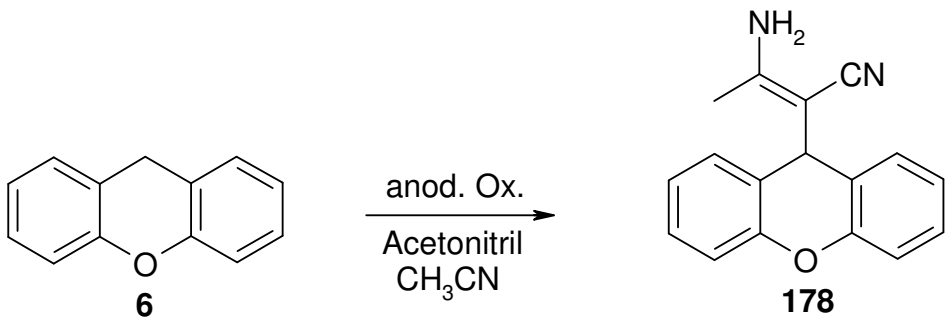


Abbildung 118: Elektrochemische Oxidation von Xanthen **6** mit Acetonitril

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen führte die elektrochemische Umsetzung von Thioxanthen **7** mit trockenem Acetonitril zum Produkt 2-(9-Thioxanthenyl)-3-(9-thioxanthenylamino)-2-butennitril **179**. Die Ausbeute dieses Produkts betrug 9 % und der Elektronenverbrauch pro Molekül 20,6 (Abbildung 119).

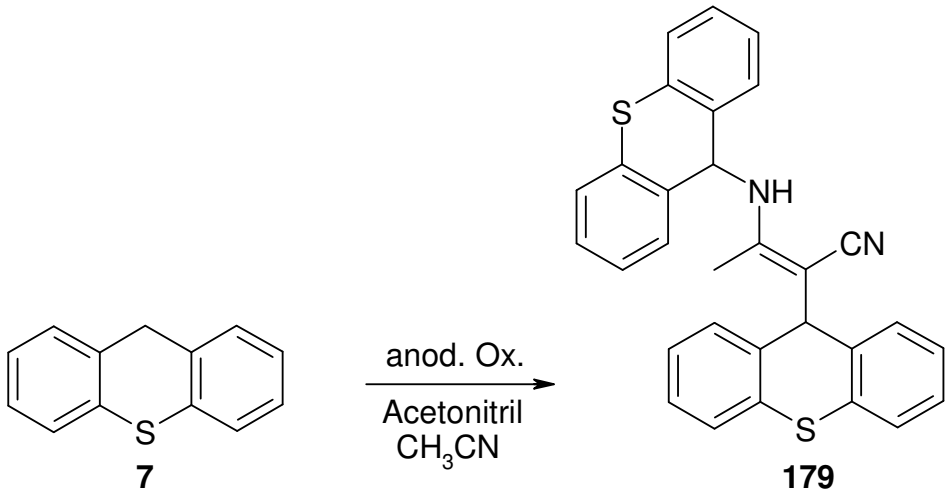


Abbildung 119: Elektrochemische Oxidation von Thioxanthen **7** mit Acetonitril

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse wurden die Strukturen der erhaltenen Verbindungen **178** (Abbildung 120) und **179** (Abbildung 121) aufgeklärt.

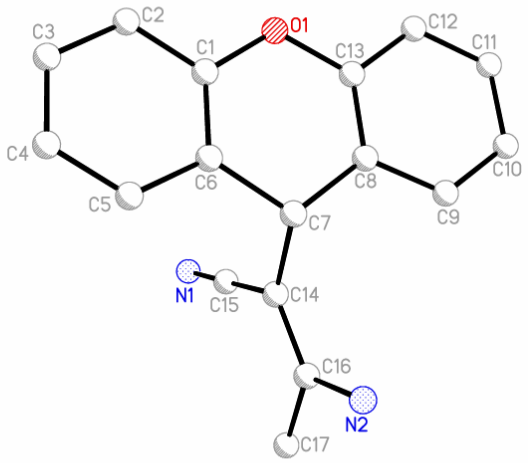


Abbildung 120: Röntgenkristallstruktur von 3-Amino-2-(9-xanthenyl)-2-butennitril **178**

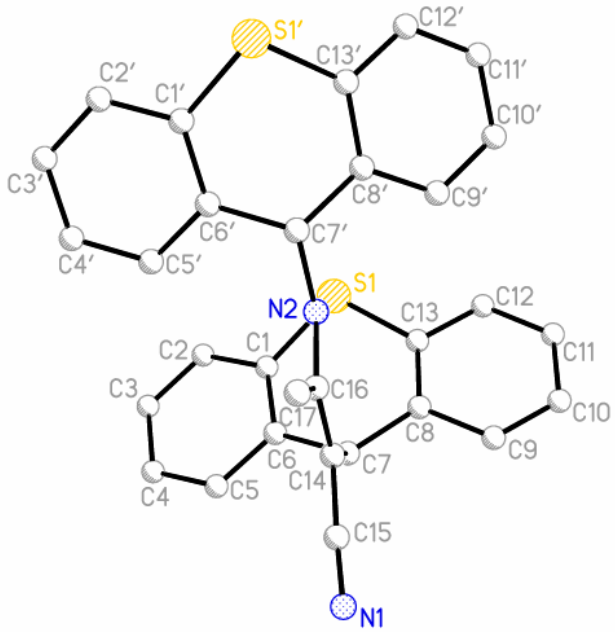


Abbildung 121: Röntgenkristallstruktur von 2-(9-Thioxanthenyl)-3-(9-thioxanthenylamino)-2-butennitril **179**

Ausgehend von den bisherigen Erkenntnissen über die anodische Oxidation ist der Reaktionsweg der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** mit Acetonitril, der von Nold [38] postuliert wurde, denkbar (Abbildung 122).

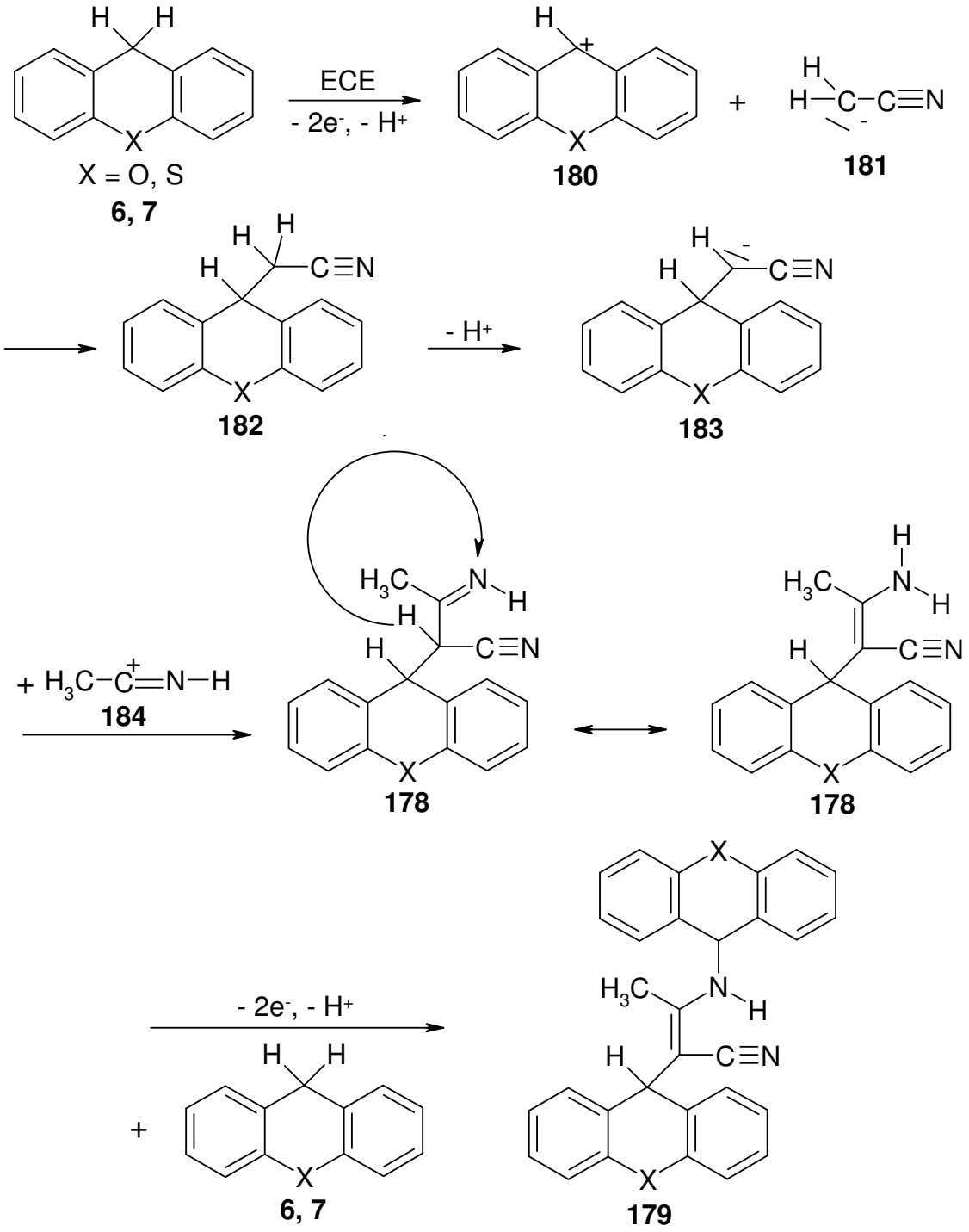


Abbildung 122: Möglicher Reaktionsweg für die elektrochemische Umsetzung von Xanthen **6** bzw. Thioxanthen **7** mit Acetonitril

Beim Primärschritt der anodischen Oxidation von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** entsteht ein Carbeniumion **180**. Durch Autoprotolyse des Acetonitrils entsteht ein deprotoniertes Acetonitril-Molekül **181**, welches das Carbeniumion nucleophil angreift. Dadurch bildet sich eine neutrale Zwischenstufe **182**, die im nächsten Schritt durch Deprotonierung ein Anion **183** liefert. Das abgespaltene Proton wird an ein zweites Acetonitril-Molekül abgegeben, das in ein Ethylidenamin-Kation **184** umgewandelt wird. Das im Verlauf dieses Prozesses auftretende Kation **184** wird vom Anion **183** nucleophil angegriffen. Dabei entsteht eine Zwischenstufe **178**, die durch Tautomerisierung das Produkt liefert, das bei der anodischen Oxidation von Xanthen **6** mit Acetonitril entstanden ist. Die Bildung des 3-Amino-2-(9-xanthenyl)-2-butennitrils **178** ist auf dieser Stufe stehen geblieben. Vermutlich stand durch die Bildung des Nebenprodukts Xanthon **164** kein Xanthen-Molekül mehr zur Weiterreaktion zur Verfügung.
Im Falle der elektrochemischen Umsetzung von Thioxanthen **7** mit Acetonitril reagierte die gebildete Zwischenstufe **178** mit einem weiteren anodisch oxidativ entstandenen Thioxanthen-Carbeniumion **180** zum Produkt 2-(9-Thioxanthenyl)-3-(9-thioxanthenylamino)-2-butennitril **179** weiter.

Acetonitril wird für elektrochemische Umsetzungen in der Literatur als ein geeignetes und inertes Lösungsmittel beschrieben [90, 91, 92]. Bei Nold [38] und in der vorliegenden Arbeit konnte Acetonitril in elektrochemische Reaktionen eingebunden werden.

8 Reaktionen von Diphenylmethan mit N-H-aciden Verbindungen

Wie im Kapitel 4.1.2 beschrieben, enthält das Cyclovoltammogramm von Diphenylmethan **17** in dem vorhandenen Potentialfenster keinen anodischen Potentialpeak. Trotzdem wurden Versuche unternommen, Diphenylmethan **17** aufgrund des ähnlichen Grundgerüstes zum Xanthen **6** und Thioxanthen **7** als Carbeniumionenbildner anodisch oxidativ umzusetzen.

Da Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit S-H-aciden Verbindungen erfolgreich elektrolysiert werden konnten, wurde Diphenylmethan **6** als erstes mit 2-Sulfanyl-*N*-propyl-3-sulfanylacetamid **38** elektrochemisch umgesetzt. Ziel der Elektrolyse war es, eine ähnliche Verbindung wie Modafinil **22** zu synthetisieren (Abbildung 123).

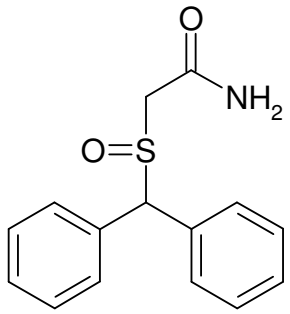


Abbildung 123: Modafinil **22**

Modafinil **22** ist zur Behandlung des mittelschweren bis schweren Schlafapnoesyndroms mit exzessiver Tagesschläfrigkeit zugelassen.

Da es bei Diphenylmethan **17** schwierig war, sich nach dem Oxidationspeak zu richten, wurden mehrere elektrochemische Ansätze mit verschiedenen Potentialen durchgeführt. Auffällig war, dass die Elektrolyse bei niedrigen Potentialen innerhalb von wenigen Minuten zum starken Stromabfall führte. Das ist ein Hinweis dafür, dass keine anodische Oxidation des Diphenylmethans **17** zum Carbeniumion erfolgt und die Elektrolyse daher abgeschlossen war. Die Spannung wurde auf ein höheres Potential (2,2 V) eingestellt und die Elektrolyse beobachtet. Bei mehreren Versuchen war es nicht möglich, das gewünschte Produkt zu isolieren.

Im nächsten Schritt wurde Diphenylmethan **17** mit einer N-H-aciden Verbindung, 1H-Benzotriazol **83**, anodisch oxidativ umgesetzt (Abbildung 124). Der Potentiostat wurde auf 1,499 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Da es im Verlauf der Elektrolyse zu einem raschen Stromabfall kam, wurde die Spannung bis auf 2,0 V erhöht. Nach 3 h und 10 min war die Elektrolyse abgeschlossen und die Zielverbindung 1-(Diphenylmethyl)benzotriazol **185** wurde mit einer Ausbeute von 17 % und einem Elektronenverbrauch von 11,9 gebildet.

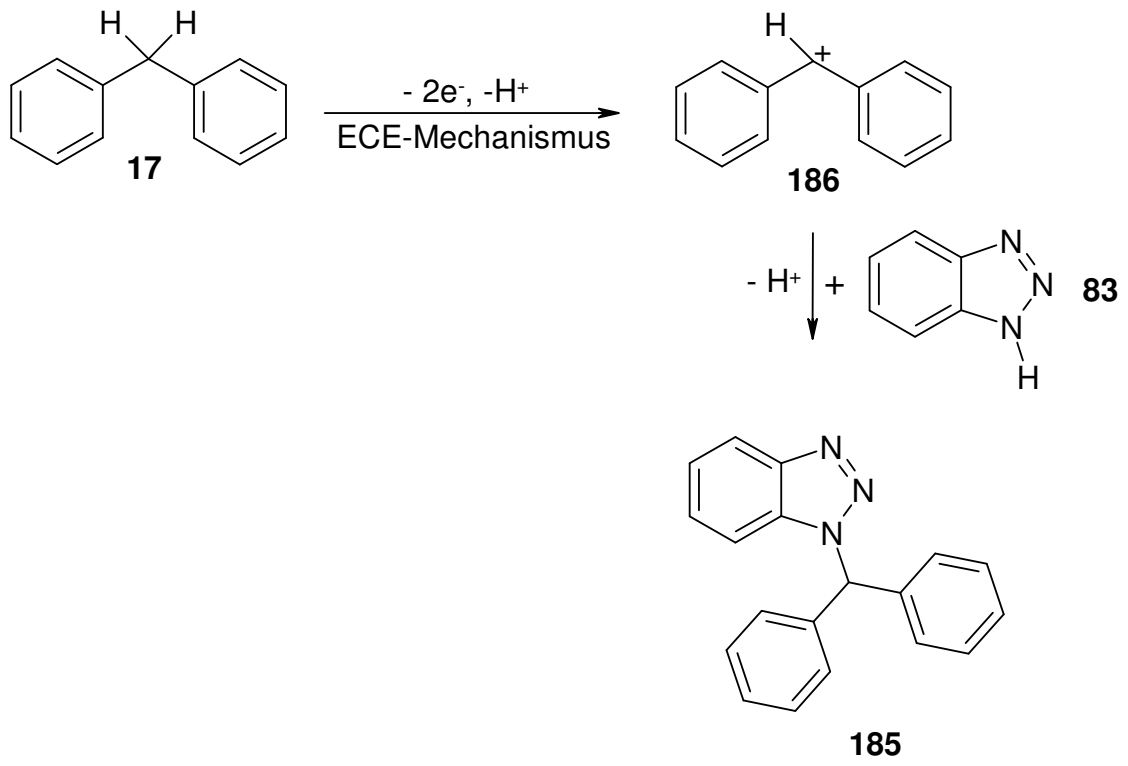
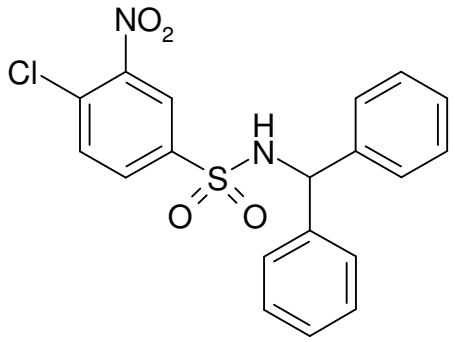


Abbildung 124: Elektrochemische Oxidation von Diphenylmethan **17** mit 1H-Benzotriazol **83**

Bei der anodischen Oxidation von Diphenylmethan **17** entsteht ein stabiles Carbeniumion **186**. Das Carbeniumion **186** reagiert mit der N-H-aciden Verbindung 1H-Benzotriazol **83** unter Abgabe eines Protons zum erwünschten Produkt **185**.

Bei einer weiteren Umsetzung des Carbeniumionenbildners Diphenylmethan **17** mit der N-H-aciden Verbindung 4-Chlor-3-nitrobenzensulfonamid **89** resultierte ein C-N-verknüpftes Produkt 4-Chlor-3-nitro-*N*-(9-diphenylmethyl)benzensulfonamid **186** (Abbildung 125). Die Ausbeute betrug 21 % und der Elektronenverbrauch pro Molekül 9,3.



186

Abbildung 125: Produkt der elektrochemischen Umsetzung von Diphenylmethan **17** mit 4-Chlor-3-nitrobenzensulfonamid **89**

Bei der Verwendung des Diphenylmethans **17** als Carbeniumionenbildner war es nicht möglich, weitere C-N-Bindungsverknüpfungen darzustellen. Der Versuch, C-H-acide Verbindungen mit Diphenylmethan **17** anodisch oxidativ umzusetzen, blieb ebenfalls ohne Erfolg.

Wie bei der Elektrolyse von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** wurde die Umsetzung des Diphenylmethans **17** mit Wasser untersucht, um zu ermitteln, welche Nebenprodukte hierbei möglich sind.
Die anodische Oxidation von Diphenylmethan **17** mit Wasser führte zum Produkt Benzophenon **187**. Diese Substanz konnte mit einer Ausbeute von 46 % und einer Elektronenausbeute von 4,3 isoliert werden.
Abbildung 126 zeigt den Reaktionsmechanismus des Carbeniumionenbildners Diphenylmethan **17** in Anwesenheit von Wasser.
Die Elektrolyse von Diphenylmethan **17** liefert unter Elektronenabgabe Carbeniumionen **186**. In Gegenwart von Wasser wird das Carbeniumion **186** nucleophil angegriffen. Unter Wasserstoffabspaltung entsteht Hydroxydiphenylmethan **188**. Bei einer erneuten anodischen Oxidation entsteht Benzophenon **187**.

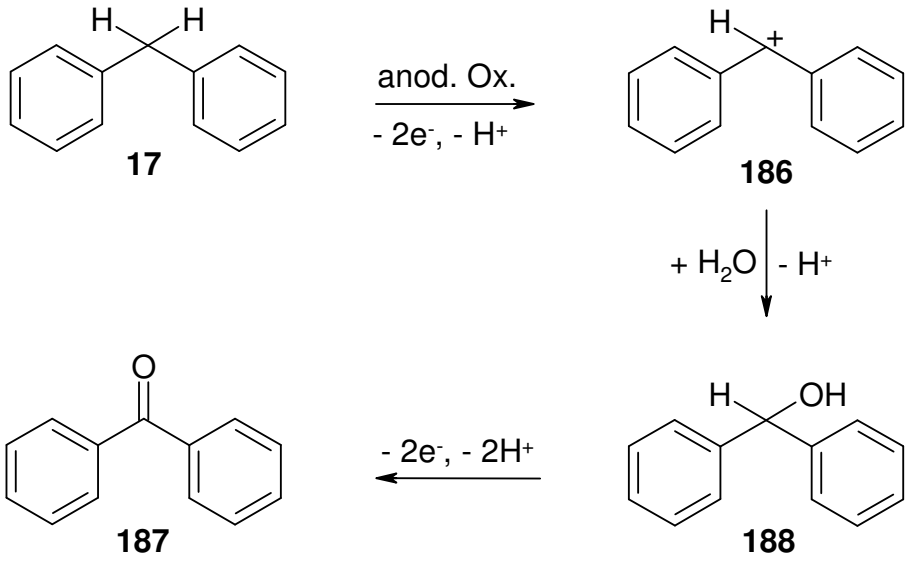


Abbildung 126: Elektrochemische Umsetzung von Diphenylmethan **17** mit Wasser

9 Reaktionen von Triphenylmethan mit C-H- und N-H-aciden Verbindungen

Triphenylmethan **18** wurde als Carbeniumionenbildner anodisch oxidativ mit C-H- und N-H-aciden Verbindungen umgesetzt.

Erste Hinweise auf die Existenz von Carbokationen **189** wurden im Jahre 1900 gefunden, als Norris und Kehrmann [93] die intensive Färbung eines Gemisches aus Triphenylmethanol **190** und Schwefelsäure beobachteten (Abbildung 127). Seither wurden in zahlreichen theoretischen und mechanistischen Studien Belege dafür erbracht, dass das Auftreten von Carbokationen **189** die Chemie der Kohlenstoffverbindungen in vielfältiger Weise beeinflusst.

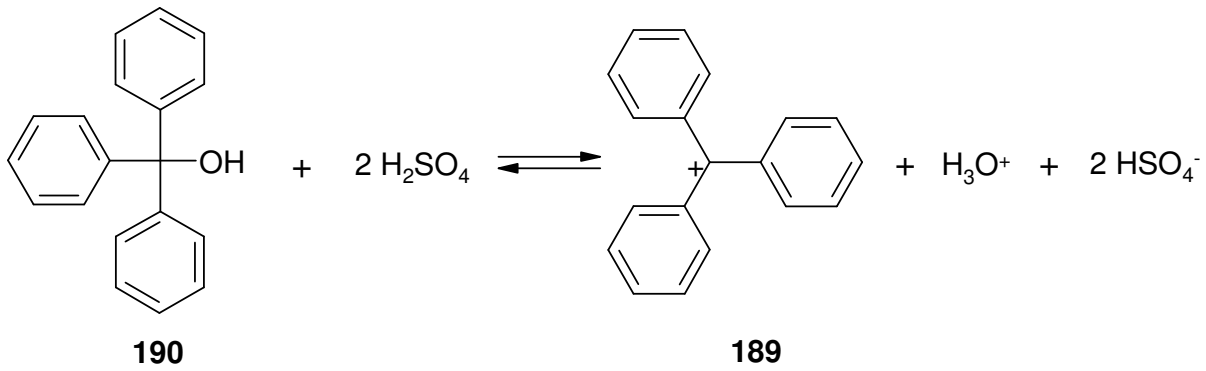


Abbildung 127: Erzeugung des stabilen Tritylions **189** durch Protolyse aus Triphenylmethanol **190** in Schwefelsäure [93]

Das Cyclovoltammogramm von Triphenylmethan **18** (Kapitel 4.1.2) zeigt wie Diphenylmethan **17** in dem vorhandenen Potentialfenster kein anodisches Peakpotential. Die Elektrolyse bei einem Anfangsstrom von 170 mA, der für die Elektrolyse von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** verwendet wurde, konnte auf anodische Oxidationen von Triphenylmethan **18** mit Nucleophilen nicht übertragen werden. Die elektrochemische Umsetzung von Triphenylmethan **18** führte bei diesem Potential zu einem starken Stromabfall und zu keiner Umsetzung. Während der Elektrolysen wurde die Spannung auf 2,0 V bis 2,2 V erhöht. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte Triphenylmethan **18** mit C- und N-Nucleophilen zu C-C- und C-N-Bindungen verknüpft werden.

Eine C-C-Bindungsknüpfung konnte durch anodische Oxidation von Triphenlymethan **18** als Carbeniumionenbildner mit Malonsäuredinitril **90** erreicht werden.

In der Abbildung 128 ist die elektrochemische Umsetzung dargestellt. Aus Triphenylmethan **18** entsteht bei der anodischen Oxidation ein Carbeniumion **189**. Das Carbeniumion **189** reagiert mit Malonsäuredinitril **90** als C-Nucleophil unter Wasserstoffabspaltung zu der Verbindung 2-(1-Triphenylmethyl)malonsäuredinitril **191** mit einer Ausbeute von 38 % und einem Elektronenverbrauch pro Molekül von 6,2.

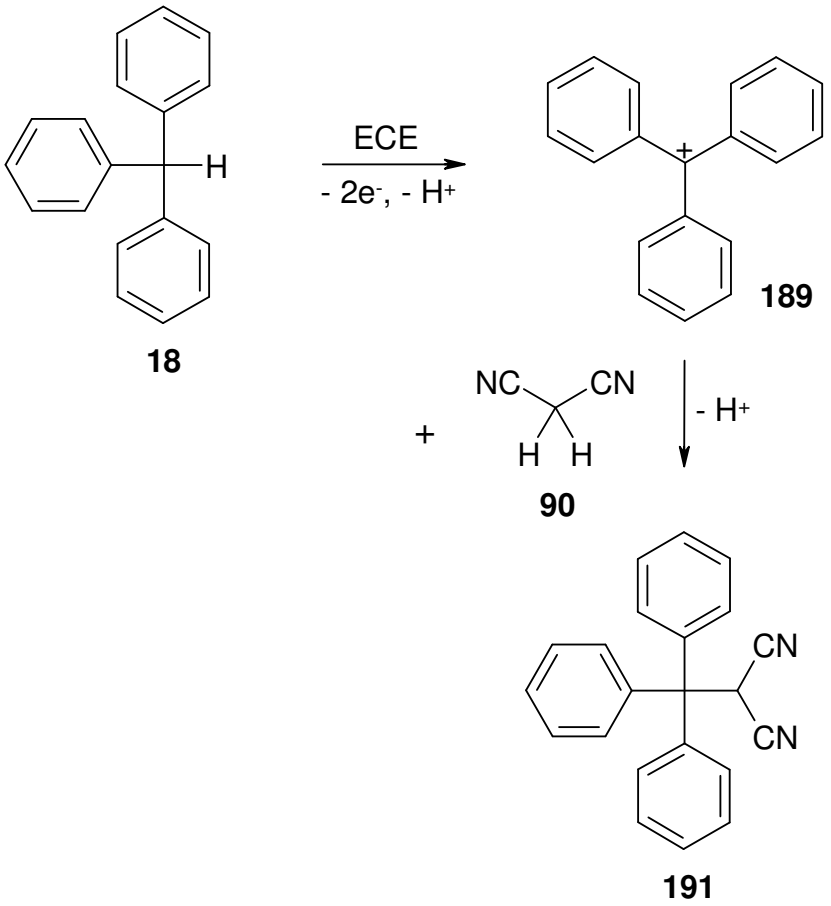
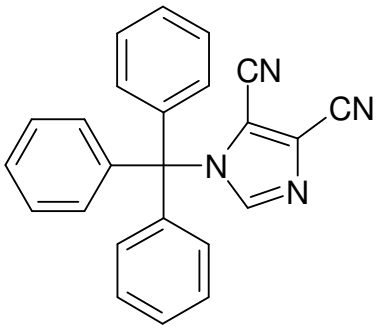


Abbildung 128: Elektrochemische Umsetzung von Triphenylmethan **18** mit Malonsäuredinitril **90**

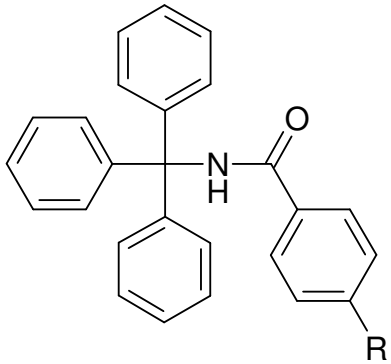
Weitere Umsetzungen wurden mit N-H-aciden Verbindungen durchgeführt. Triphenylmethan **18** reagiert mit 4,5-Dicyanimidazol **81** zu einer C-N-verknüpften Verbindung. Das Produkt 1-(Triphenylmethyl)imidazol-4,5-dicarbonitril **192** ist mit einer Ausbeute von 12 % und einer Elektronenausbeute von 18,2 entstanden (Abbildung 129).



192

Abbildung 129: Produkt der elektrochemischen Umsetzung von Triphenylmethan **18** mit 4,5-Dicyanimidazol **81**

Als weitere N-H-acide Verbindungen wurden Benzamide eingesetzt. Triphenylmethan **18** konnte mit Benzamid **84** erfolgreich umgesetzt werden. Um den Einfluss von Substituenten auf die Ausbeute zu untersuchen, wurde 4-Chlorbenzamid **85** und 4-Fluorbenzamid **86** mit Triphenylmethan **18** umgesetzt (Abbildung 130). Die nachfolgende Tabelle 17 zeigt die bei den Elektrolysen erzielten Ausbeuten und die benötigte Ladungsmenge



193a, 193b, 193c

Abbildung 130: Produkte der elektrochemischen Oxidation von Triphenylmethan **18** mit Benzamid **84**, 4-Chlorbenzamid **85**, 4-Fluorbenzamid **86**

Nr.	R	Ausbeute in %	Elektronenverbrauch pro Molekül
193a	H	25	7,1
193b	Cl	24	9,6
193c	F	41	5,0

Tabelle 17: Produktausbeuten und benötigte Ladungsmengen der Verbindungen **193a**, **193b**, **193c**

Wird ein Fluorsubstituent am aromatischen Ring des Benzamids eingeführt, so erhöht sich erwartungsgemäß die Ausbeute des isolierten Produkts **193c**. Auffällig ist die niedrige Ausbeute des Produkts 4-Chlor-*N*-(triphenylmethyl)benzamid **193b**, obwohl sich ein elektronenziehender Substituent am Aromaten befindet. Der Elektronenverbrauch pro Molekül ist bei dieser Verbindung im Vergleich zu den anderen zwei Verbindungen **193a** und **193c** am höchsten. Der hohe Elektronenverbrauch ist ein Hinweis darauf, dass Nebenprodukte gebildet worden sind. Ein mögliches Nebenprodukt könnte durch die Reaktion von Triphenylmethan **18** mit Wasser als Verunreinigung in Acetonitril entstanden sein.
Aufgrund dieser Vermutung wurde Triphenylmethan **18** in Acetonitril als Lösungsmittel mit Wasser elektrolysiert (Abbildung 131). Nach der Elektrolyse konnte Triphenylmethanol **190** in einer Ausbeute von 28 % isoliert werden.
Das anodisch oxidativ gebildete Carbeniumion **189** reagiert mit Wasser zum Produkt **190**.

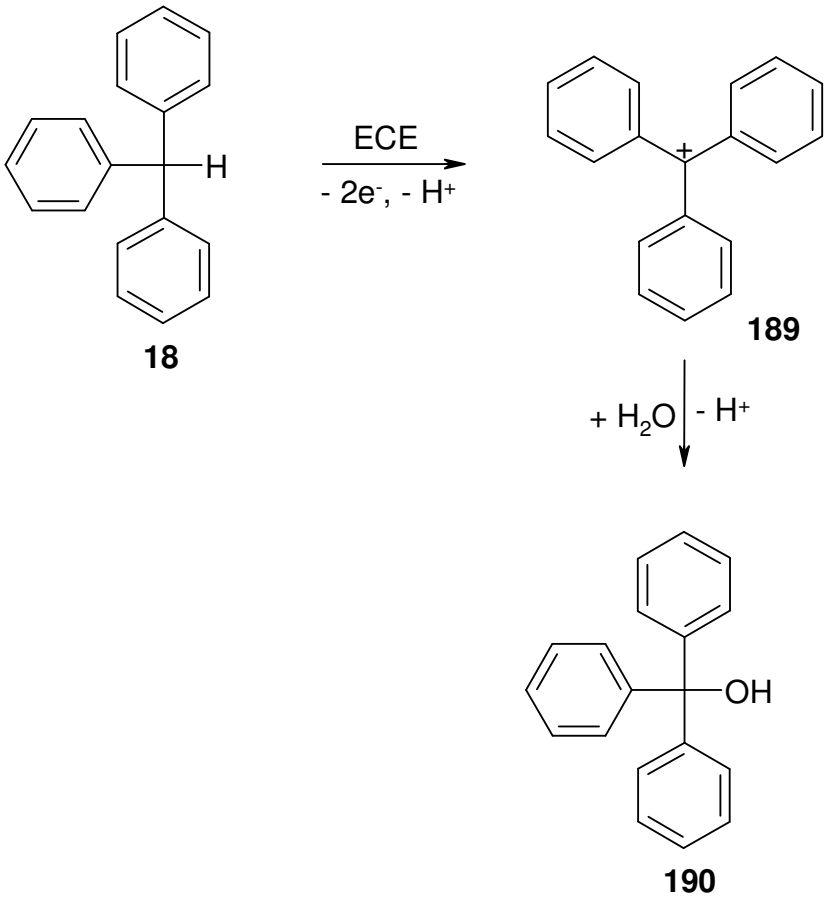


Abbildung 131: Elektrochemische Umsetzung von Triphenylmethan **18** mit Wasser

10 Reaktionen von 3,4-Dihydro-2H-pyran mit N-H-aciden Verbindungen

Als weiterer Schritt wurde das Oxidationsverhalten von 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** untersucht. Im Kapitel 4.1.2 ist im Cyclovoltammogramm des 3,4-Dihydro-2H-pyrans **11** kein anodisches Peakpotential in dem verwendeten Potentialfenster zu erkennen. Die elektrochemische Umsetzung erfordert wie bei Diphenylmethan **17** und Triphenylmethan **18** hohe Potentiale. Es wurde in einem Potentialbereich zwischen 2,0 - bis 2,2 V elektrolysiert.

Die anodische Oxidation in Gegenwart von Benzamid **84** ergab nicht, in Analogie zu den vorherigen C-N-Bindungsverknüpfungen, das unter Hydridabspaltung erwartete

Produkt **194**, sondern ein Additionsprodukt **195**, bei dem sich das Benzamid **84** an die Doppelbindung des 3,4-Dihydro-2H-pyrans **11** addiert (Abbildung 132).

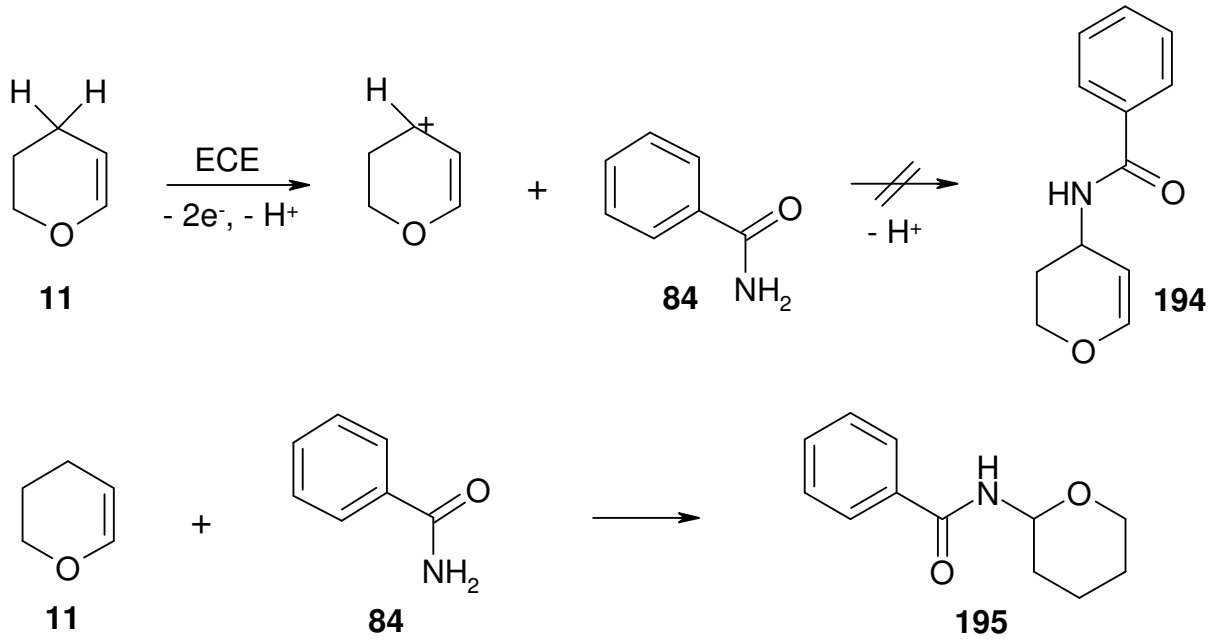
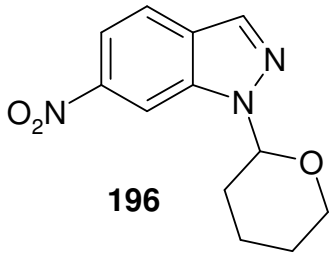


Abbildung 132: Elektrochemische Oxidation von 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** mit Benzamid **84**

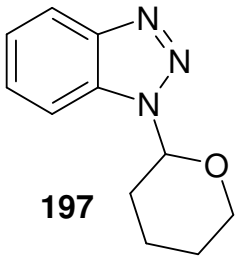
Die Verbindung **195** konnte mit einer Ausbeute von 41 % isoliert werden.
Da die elektrochemische Umsetzung von 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** mit Benzamid **84** erfolgreich verlief, wurden weitere N-H-acide Verbindungen eingesetzt, um mehrere Variationen der C-N-Bindungsverknüpfung darzustellen.
Die Umsetzung von 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** mit 6-Nitroindazol **82** ergab, wie bereits geschildert, ein Additionsprodukt. Die Substanz 6-Nitro-1-(tetrahydropyran-2-yl)indazol **196** konnte mit einer Ausbeute von 32 % isoliert werden (Abbildung 133).



196

Abbildung 133: Produkt der elektrochemischen Oxidation von 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** mit 6-Nitroindazol **82**

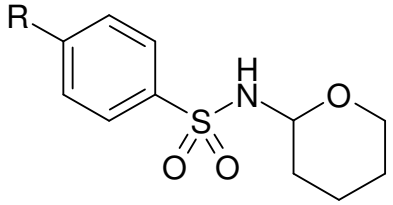
Als Strukturvariante des 6-Nitroindazol **82** wurde 1H-Benzotriazol **83** mit 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** umgesetzt. Die Ausbeute des Produkts 1-(Tetrahydropyran-2-yl)benzotriazol **197** betrug 31 % (Abbildung 134).



197

Abbildung 134: Produkt der elektrochemischen Oxidation von 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** mit 1H-Benzotriazol **83**

Weiterhin wurde versucht, Sulfonsäureamide mit 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** elektrochemisch umzusetzen. Die Reaktion von p-Toluensulfonamid **87** mit 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** zu der Verbindung **198a** war mit einer Ausbeute von 30 % abgelaufen. Um den Einfluss der Substitution zu untersuchen, wurde eine Nitrogruppe am aromatischen Ring eingeführt. 4-Nitrobenzensulfonamid **88** wurde mit 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** einer elektrochemischen Reaktion unterzogen. Das Produkt 4-Nitro-*N*-(tetrahydropyran-2-yl)benzensulfonamid **198b** konnte in einer Ausbeute von 33 % isoliert werden (Abbildung 135).



198a, 198b

Nr.	R	Ausbeute in %
198a	CH_3	30
198b	NO_2	33

Abbildung 135: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** mit Sulfonsäureamide **87** und **88**

11 Biologische Testungen

Einige ausgewählte Verbindungen wurden verschiedenen Kooperationspartnern zur Testung zur Verfügung gestellt. Die Testungen wurden von Herrn Prof. Dr. F. Bracher (Ludwig-Maximilians-Universität, München), Herrn Prof. M. Jung (Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg), Herrn M. Kaiser (Schweizerisches Tropeninstitut, Basel) und Herrn Dr. J. Wiesner (Justus-Liebig-Universität, Gießen) durchgeführt. Leider liegen zu diesem Zeitpunkt nur die Testergebnisse der Agar-Diffusionstest von Herrn Prof. Dr. F. Bracher vor.

11.1 Agar-Diffusionstest

Die folgenden synthetisierten Verbindungen (Tabelle 18) wurden an einer Reihe von Modellkeimen im Agar-Diffusionstest auf antimikrobielle Aktivität getestet.

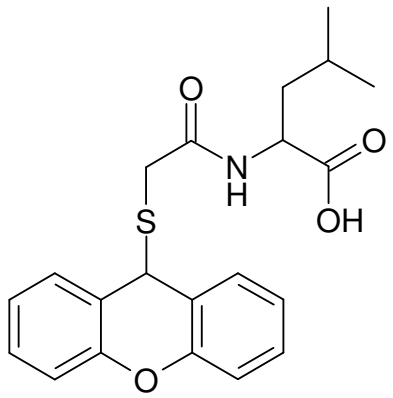
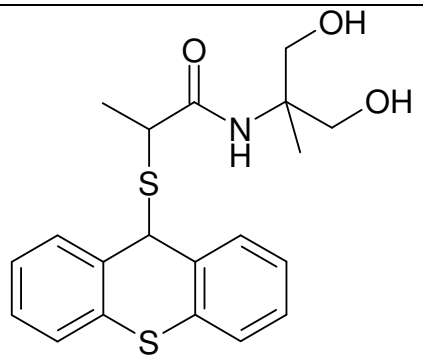
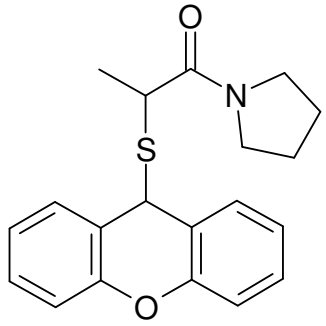
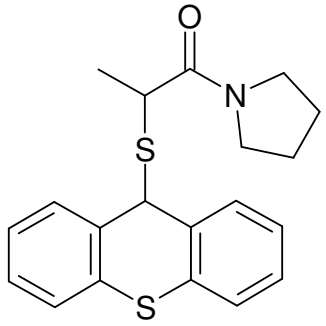
Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
108		**114b**	
118a		**118b**	

Tabelle 18: Biologische Testungen der Verbindungen **180**, **114b**, **118a** und **118b** auf antimikrobielle Aktivität

Folgende Mikroorganismen wurden beim Agar-Diffusionstest verwendet:

Escherichia coli	- gramnegatives Bakterium
Pseudomonas antimicrobia	- gramnegatives Bakterium
Staphylococcus equorum	- grampostives Bakterium
Streptococcus entericus	- grampostives Bakterium
Yarrowia lipolytica	- Hefe
Candida glabrata	- Hefe
Aspergillus niger	- Ascomycet
Hyphopichia burtonii	- Hefe

In der nachfolgenden Tabelle 19 sind die ermittelten Hemmhofdurchmesser (Totaler Hemmhof) aufgelistet. Die Angabe erfolgt in Millimetern.

Als Referenzsubstanzen wurden Tetracyclin (Tetr.) und Clotrimazol (Clotr.) eingesetzt.

Die praktische Durchführung des Agar-Diffusionstests wird im Experimentellen Teil beschrieben.

Nr.	**Esch. coli**	**Pseud. antimicr.**	**Staph. equor.**	**Strept. enter.**	**Yarrowia lip**	**Candida glabr**	**Asperg. niger**	**Hyphob. burtonii**
108	8	8	-	-	-	-	-	-
114b	-	7	-	-	-	-	-	-
118a	15	12	-	8	-	-	-	-
118b	22	18	-	-	-	-	-	-
Tetr.	24	30 WH	35	35				
Clotr.					12 TH 20 WH	30	20	11 TH 18 WH

Tabelle 19: Zusammenstellung der Ergebnisse der biologischen Testungen von Modellkeimen im Agar-Diffusionstest und die Referenzsubstanzen

Lösungsmittel: Dichlormethan
Verbindungen **108**, **114b**, **118a**, **118b**: 50µg/Plättchen
Tetracyclin/Clotrimazol: 25µg/Plättchen
WH = Wachstumshemmung
TH = Totale Wachstumshemmung

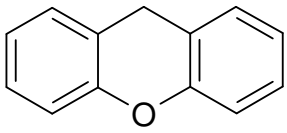
Die Verbindungen **108**, **114b**, **118a**, **118b** zeigten hierbei eine Aktivität gegen die getesteten Bakterien und nicht gegen Hefepilze.
Die Testungen weiterer ausgewählter Verbindungen erbrachten keine nennenswerten Ergebnisse.

12 Zusammenfassung

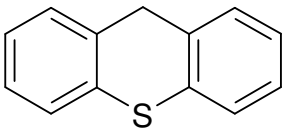
Die Elektrochemie hat in den letzten Jahren eine Reihe interessanter Synthesemethoden als Alternative zur konventionellen organischen Synthesechemie entwickelt.

Die Elektrosynthese ist ein vielseitiges Mittel zur selektiven Reduktion oder Oxidation von organischen Verbindungen. Die leichte Kontrollierbarkeit der physikalischen Größen Strom und Spannung und die Verwendbarkeit des Elektrons als kostengünstigem und umweltverträglichem Reaktand sprechen für die elektrochemischen Methoden. Als elektroanalytische Methode zur Charakterisierung redoxaktiver Verbindungen wurde die Cyclovoltammetrie eingesetzt.

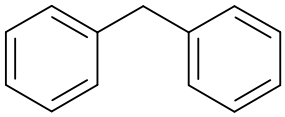
Die Hauptaufgabe dieser Arbeit war es, neben der Optimierung des Elektrolyseverfahrens, die Carbeniumionenbildner, wie Xanthen **6** und weitere strukturell verwandte Verbindungen, auf ihre Oxidierbarkeit zu untersuchen. Die Variationen sind in der folgenden Abbildung 136 dargestellt:



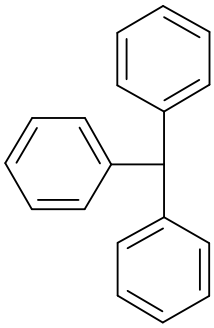
Xanthen
6



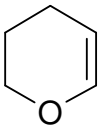
Thioxanthen
7



Diphenylmethan
17



Triphenylmethan
18



3,4-Dihydro-2H-pyran
11

Abbildung 136: Die eingesetzten Carbeniumionenbildner

Durch das elektrochemische Verfahren wurden Xanthen **6**, Thioxanthen **7**, Diphenylmethan **17** und Triphenylmethan **18** in Carbeniumionen überführt, also anodisch oxidiert, und anschließend mit C-H-, N-H- und S-H-aciden Verbindungen unter Ausbildung einer Bindung zu **31** verknüpft (Abbildung 137).

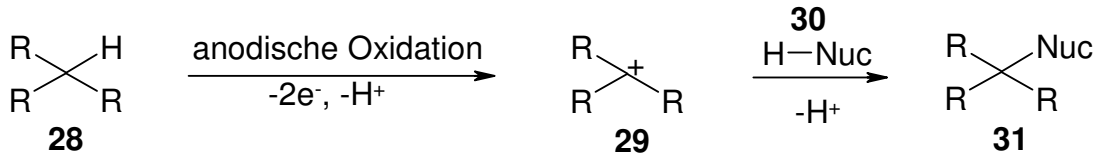


Abbildung 137: Allgemeine Reaktionsgleichung der Carbeniumionenbildner mit Nucleophilen

Zur anodischen Verknüpfung bedarf es zweier Komponenten, eines Carbeniumionenbildners **28** und eines Nucleophils **30**, welches mit dem intermediär gebildeten Carbeniumion **29** unter Ausbildung einer neuen Bindung **31** reagiert.
Als weiterer Schritt wurde das Oxidationsverhalten eines Pyrans untersucht. Die anodische Oxidation von 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** ergibt nicht das unter Hydridabspaltung erwartete Produkt, sondern ein Additionsprodukt **32**, bei dem sich das Nucleophil **29** an die Doppelbindung des 3,4-Dihydro-2H-pyrans **11** addiert (Abbildung 138).

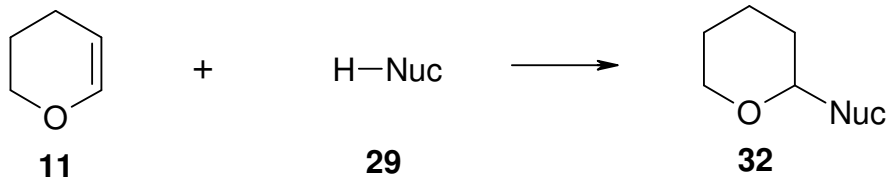


Abbildung 138: Additionsreaktion des Nucleophils **29** an die Doppelbindung des 3,4-Dihydro-2H-pyrans **11**

Wenn Elektrolysen im präparativen Maßstab durchgeführt werden, so sind dafür spezielle Reaktoren vonnöten, in denen die Bedingungen so optimiert sind, dass in kurzer Zeit ein möglichst vollständiger Umsatz des Edukts erzielt wird.

Unter folgenden Bedingungen wurden die besten Elektrolyseergebnisse erzielt:

Zelltyp:	ungeteilte Zelle
Elektroden:	Glassy-Carbon-Elektroden
Lösungsmittel:	Acetonitril (bei einer Ansatzgröße von 5 mmol in 200 ml Lösungsmittel)
Leitsalz:	Natriumperchlorat
Temperatur:	Raumtemperatur

Die Elektrolyse wurde in einer ungeteilten Zelle in der von Horn [36] beschriebenen CPE-Technik (controlled-potential-elektrolysis) durchgeführt. Bei dieser Methode wird der Arbeitselektrode über den Potentiostat ein vorgegebenes Potential aufgezwungen. Für die elektrochemischen Messungen in der aprotischen Elektrolytlösung wurde eine Referenzelektrode (Ag/AgCl/KCl $_{3\ molar}$) verwendet, die direkt an der Arbeitselektrode platziert ist.

Für die elektrochemischen Experimente wurde eine konventionelle Glaszelle mit der üblichen Dreielektrodenanordnung verwendet (Abbildung 139).

Zum Ausschluss von Luftfeuchtigkeit ist die Elektrolysezelle mit einer planen Teflonscheibe verschlossen, die mit Bohrungen für Elektroden sowie für Stickstoffein- und auslass versehen ist (Abbildung 139).

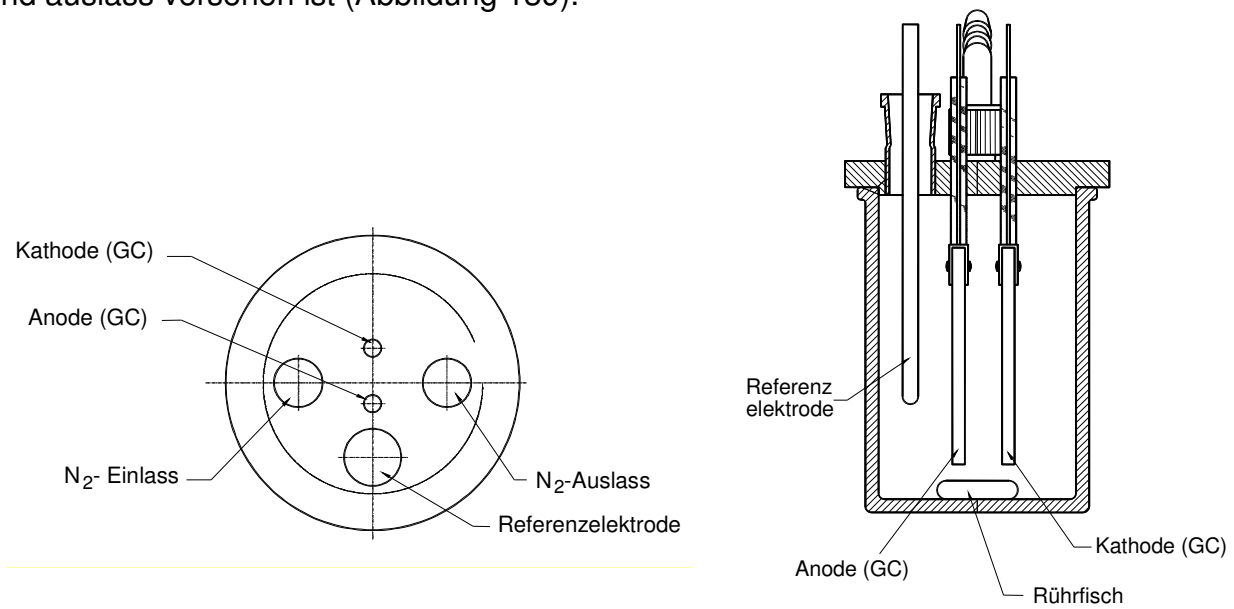


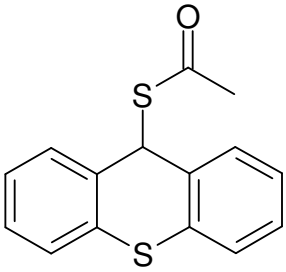
Abbildung 139: Teflonscheibe und Elektrolysezelle

Durch die Verwendung der elektrochemischen Methode zur oxidativen Verknüpfung konnte eine große Variation an verschiedenen Verbindungen dargestellt werden.

Die untersuchten Nucleophile werden in drei Gruppen unterteilt: C-H-, N-H- und S-H-acide Verbindungen.

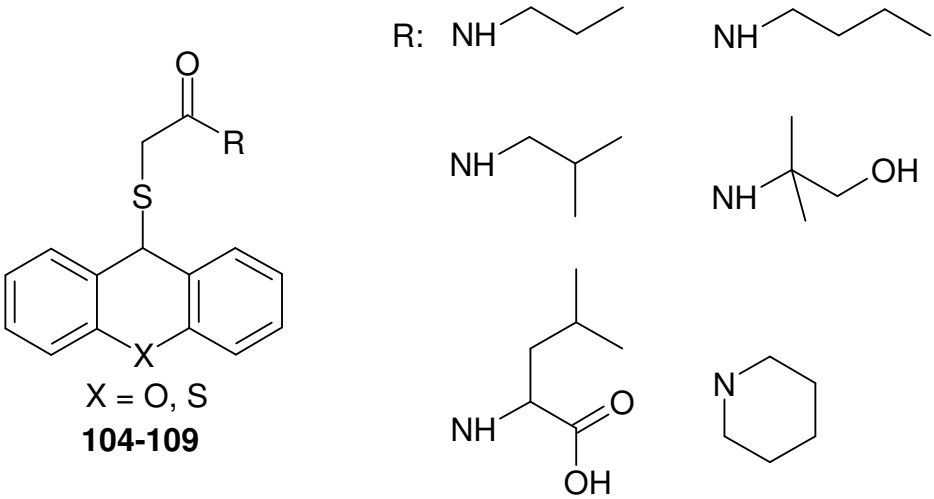
Bei den S-Nucleophilen handelt es sich um aliphatische, aliphatische bifunktionelle und aromatische S-H-acide Verbindung, die mit den Carbeniumionenbildnern Xanthen **6** und Thioxanthen **7** elektrochemisch umgesetzt wurden. Ausgehend von Thioessigsäure **37** als aliphatischer Verbindung wurden drei weitere strukturell verwandte Substanzklassen ausgewählt: 2-Sulfanylacetamide, 2-Sulfanylpropionsäureamide und 3-Sulfanylpropionsäureamide. Neben diesen Gruppen wurden bifunktionelle 2-Sulfanylacetamide und 2-Sulfanylpropionsäureamide mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** zu Dimeren elektrolysiert.

Außerdem wurde das Redoxverhalten aromatischer S-H-acider Verbindungen untersucht und zu einer C-S-Bindung verknüpft(Abbildungen 140-146).



103

Abbildung 140: Produkt der elektrochemischen Umsetzung von Thioxanthen **7** mit Thioessigsäure **37**



104-109

Abbildung 141: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit unterschiedlich substituierten 2-Sulfanylacetamiden

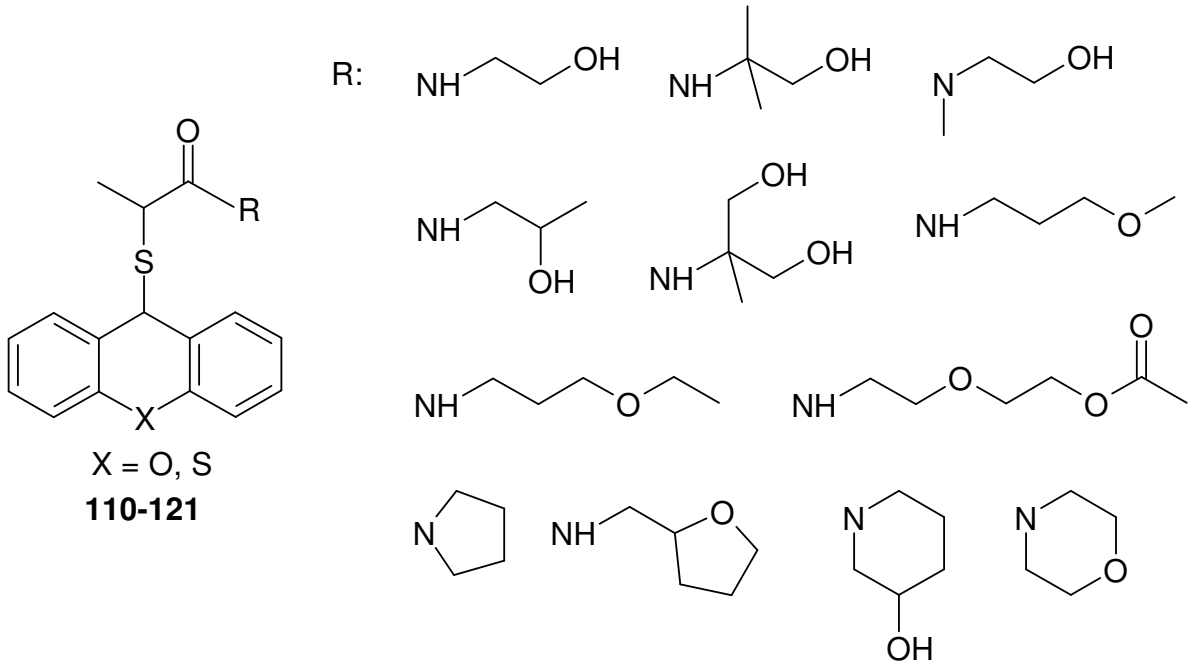


Abbildung 142: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit unterschiedlich substituierten 2-Sulfanylpropionsäureamiden

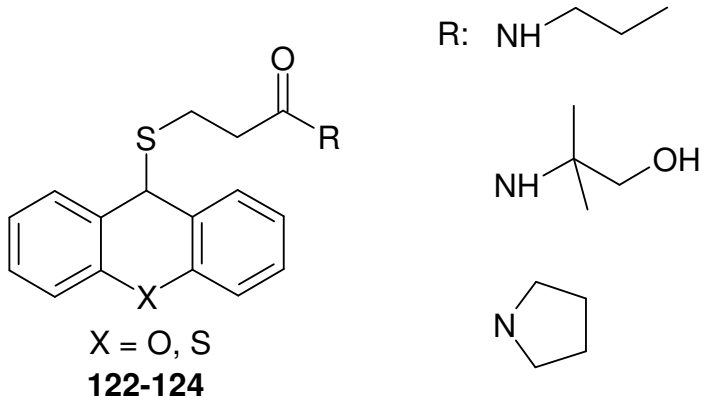
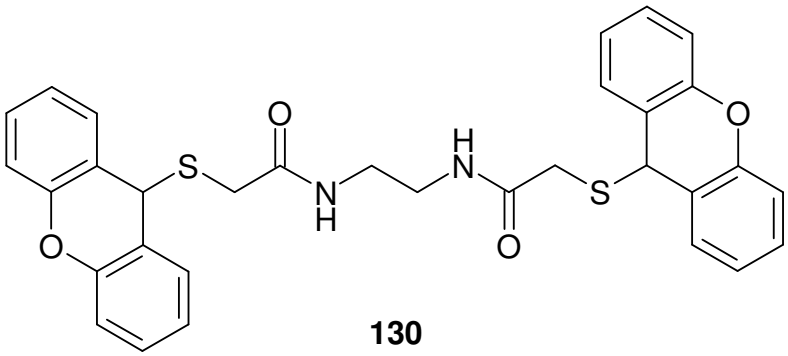
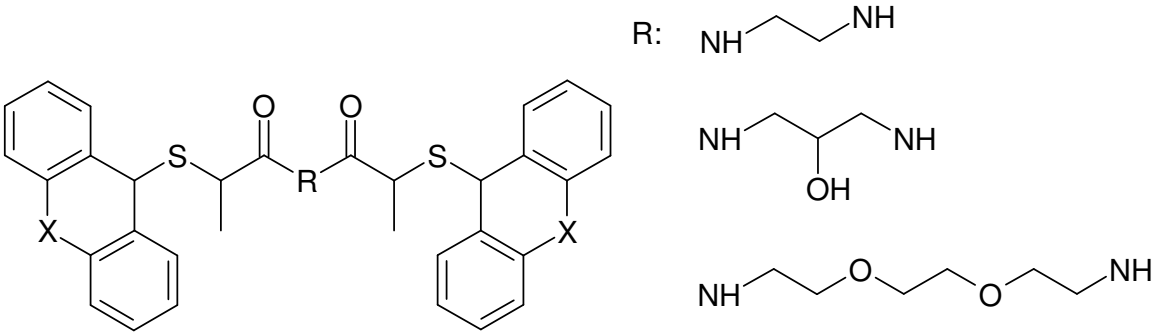


Abbildung 143: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit unterschiedlich substituierten 3-Sulfanylpropionsäureamiden



130

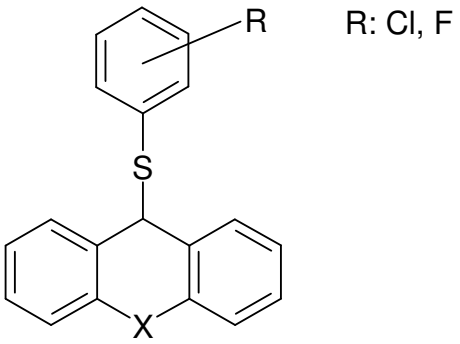
Abbildung 144: Produkt der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** mit bifunktionellem 2-Sulfanylacetamid



X = O, S

131-133

Abbildung 145: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit bifunktionellen 2-Sulfanylpropionsäureamiden



X = O, S

135, 139, 140

Abbildung 146: Elektrochemische Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit Thiophenolen

Xanthen **6** und Thioxanthen **7** wurden als Carbeniumionenbildner mit unterschiedlich substituierten aliphatischen N-H-aciden Verbindungen anodisch elektrochemisch umgesetzt. Dadurch konnte eine große Variation an C-N-verknüpften Produkten isoliert werden (Abbildung 147).

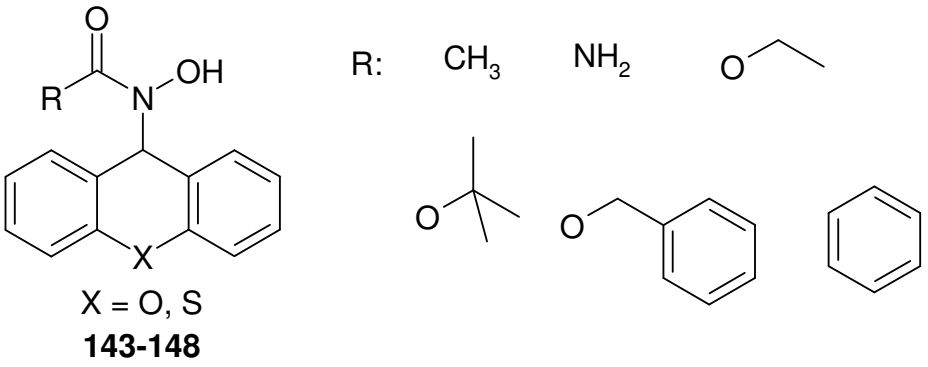


Abbildung 147: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit N-H-aciden Verbindungen

Weiterhin wurden Sulfonamide als N-Nucleophile eingesetzt (Abbildung 148).

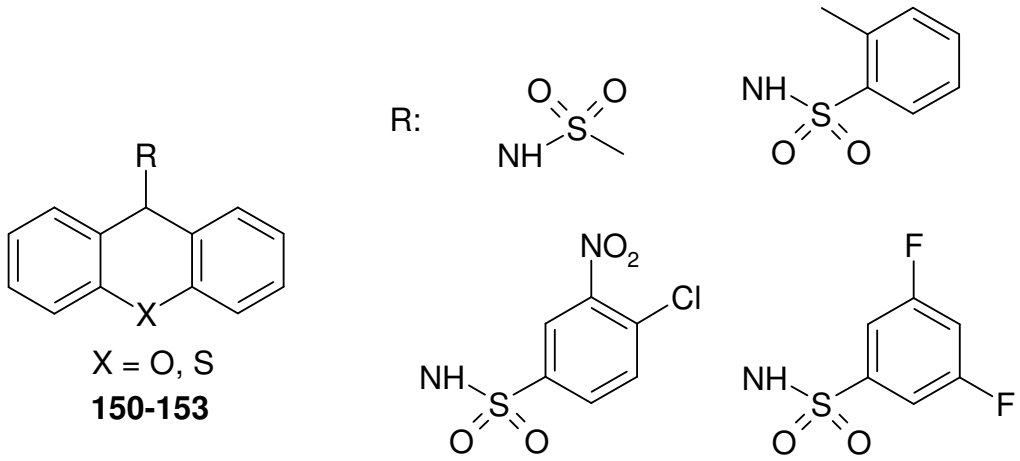
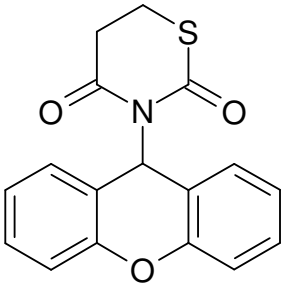
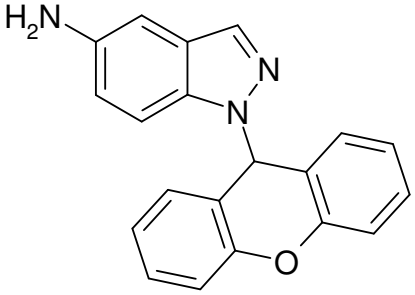


Abbildung 148: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit Sulfonamiden

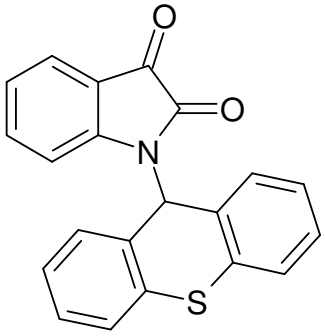
Um das Spektrum der N-H-aciden Substanzen zu erweitern, wurden [1,3]Thiazinan-2,4-dion **78**, Isatin **79** und 5-Amino-1H-indazol **80** ausgewählt, die elektrochemisch mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** umgesetzt werden konnten (Abbildung 149).



154



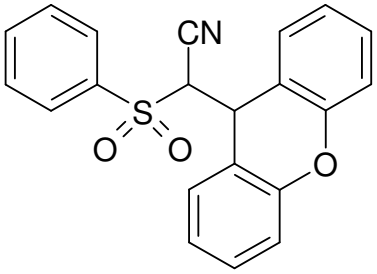
155



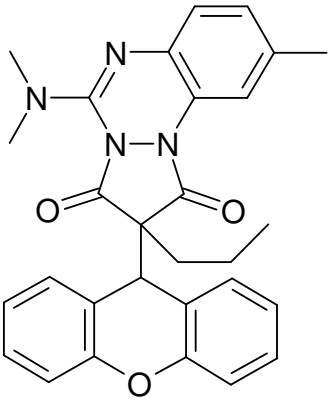
156

Abbildung 149: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit N-H-aciden Verbindungen

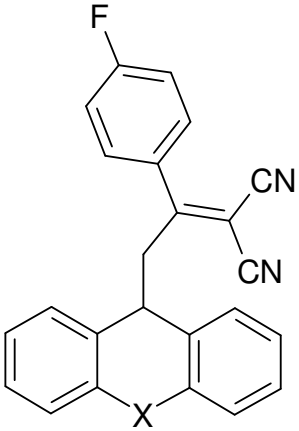
Zu den C-S- und C-N-verknüpfungen Verbindungen sollten zusätzlich C-H-acide Verbindungen mit Xanthen **6** und Thioxanthen **7** anodisch oxidativ umgesetzt werden, um C-C-verknüpfte Produkte zu isolieren (Abbildung 150).



157



158

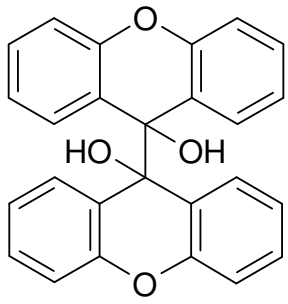


161

Abbildung 150: Produkte der elektrochemischen Umsetzung von Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit C-H-aciden Verbindungen

Ist das Lösungsmittel Acetonitril nicht trocken genug, so kommt es in Gegenwart von Wasser zu unerwünschten Nebenreaktionen.

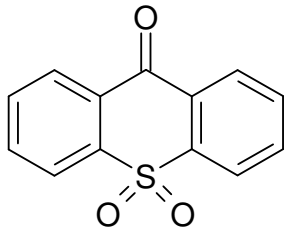
Die anodische Oxidation von Xanthen **6** liefert bei fast jeder Elektrolyse das bekannte Nebenprodukt Xanthon **164**. Es konnte ein weiteres Nebenprodukt, das 9,9'-Bixanthen-9,9'-diol **167**, isoliert werden (Abbildung 151).



167

Abbildung 151: Produkt der elektrochemischen Oxidation von Xanthen **6** in Anwesenheit von Wasser

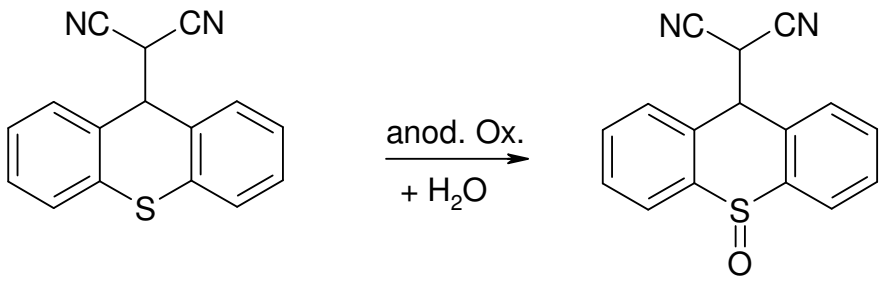
Die Elektrolyse von Thioxanthen **7** in Gegenwart von Wasser führt zum bekannten Thioxanthon **170** und Thioxanthon-S-oxid **171**. Daneben konnte ein Thioxanthon-S,S-dioxid **172** isoliert werden (Abbildung 152).



172

Abbildung 152: Produkt der elektrochemischen Oxidation von Thioxanthen **7** in Anwesenheit von Wasser

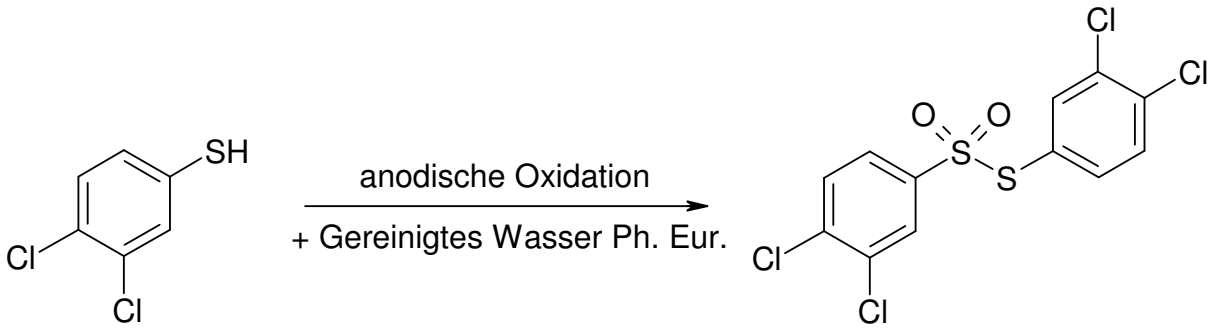
Das von Nold [38] synthetisierte C-C-verknüpfte 2-(9-Thioxanthenyl)-malonsäuredinitril **176** wurde erneut elektrochemisch umgesetzt. In diesem Fall war es möglich, den Schwefel im Thioxanthen zum Sulfoxid zu oxidieren (Abbildung 153).



176 **177**

Abbildung 153: Elektrochemische Oxidation von 2-(9-Thioxanthenyl)malonsäure-dinitril **176** mit Wasser

3,4-Dichlorthiophenol **137** als Ausgangsverbindung wurde mit 20,0 g Gereinigtem Wasser Ph. Eur. in Acetonitril elektrolysiert, wobei das Thiosulfonat **138** resultierte. Die folgende Abbildung 154 zeigt die Reaktion des 3,4-Dichlorthiophenols **137** zum Produkt **138**.



137 **138**

Abbildung 154: Elektrochemische Oxidation von 3,4-Dichlorthiophenol **137** mit 20,0 g Gereinigtem Wasser Ph. Eur. in Acetonitril

Bei elektrochemischen Experimenten traten zwei unerwünschte Nebenprodukte aus der Reaktion der anodisch eingesetzten Carbeniumionenbildner Xanthen **6** und Thioxanthen **7** mit dem als Solvens verwendeten Acetonitril auf (Abbildungen 155 und 156).

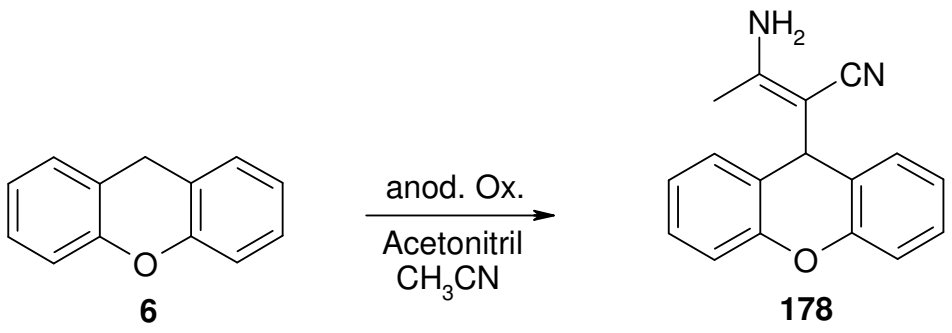


Abbildung 155: Elektrochemische Oxidation von Xanthen **6** mit Acetonitril

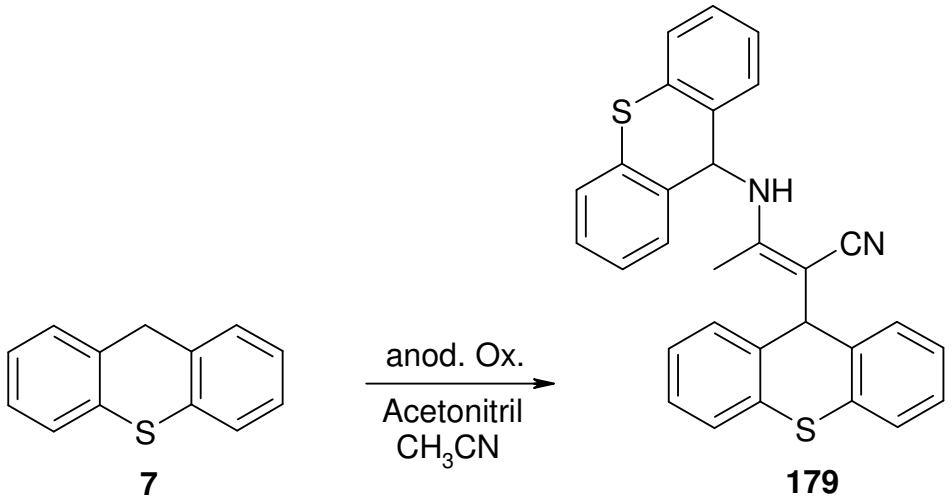
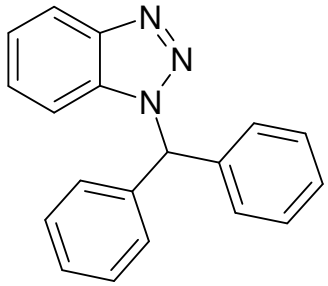


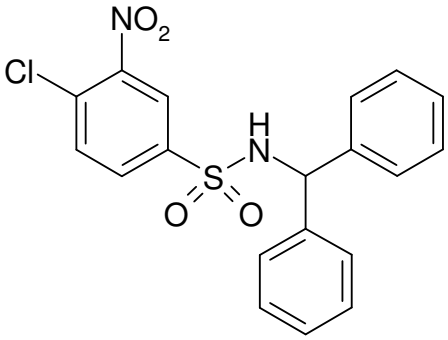
Abbildung 156: Elektrochemische Oxidation von Thioxanthen **7** mit Acetonitril

Diphenylmethan **17** und Triphenylmethan **18** wurden als Carbeniumionenbildner anodisch oxidativ umgesetzt.

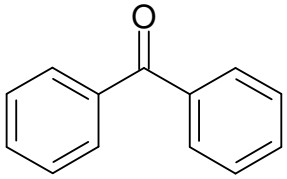
Die elektrochemische Oxidation von Diphenylmethan **17** mit N-H-aciden Verbindungen führt zu den nachfolgenden Produkten (**185**, **186**). Als Nebenprodukt in Anwesenheit von Wasser konnte Benzophenon **187** isoliert werden (Abbildung 157).



185



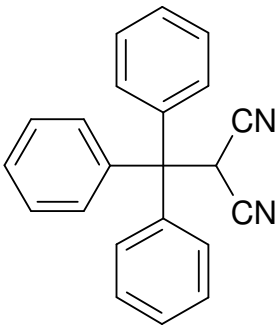
186



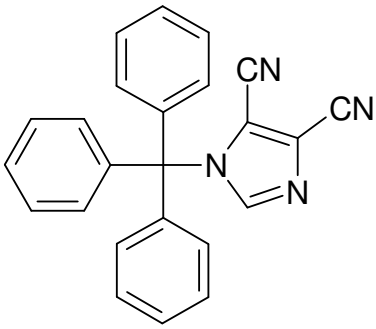
187

Abbildung 157: Produkte der elektrochemischen Oxidation von Diphenylmethan **17** mit N-H-aciden Verbindungen und Benzophenon **187** als Nebenprodukt

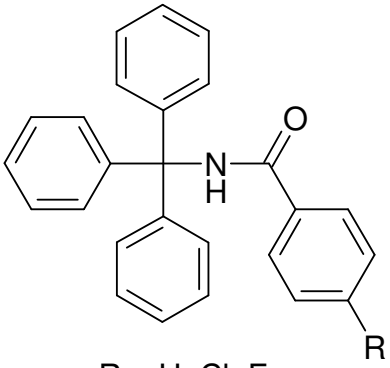
Triphenylmethan **18** wurde als Carbeniumionenbildner anodisch oxidativ mit C-H- und N-H-aciden Verbindungen umgesetzt (Abbildung 158).



191



192



R = H, Cl, F

193

Abbildung 158: Produkte der elektrochemischen Oxidation von Triphenylmethan **18** mit C-H- und N-H-aciden Verbindungen

Bei der Elektrolyse von Triphenylmethan **18** in Anwesenheit von Wasser wurde das Nebenprodukt Triphenylmethanol **190** gebildet (Abbildung 159).

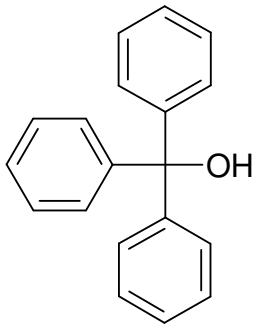


Abbildung 159: Produkt der elektrochemischen Oxidation von Triphenylmethan **18** mit Wasser

Als weiterer Schritt wurde das Oxidationsverhalten von 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** untersucht. Die anodische Oxidation mit N-H-aciden Substanzen führte zu den folgenden Verbindungen (Abbildung 160).

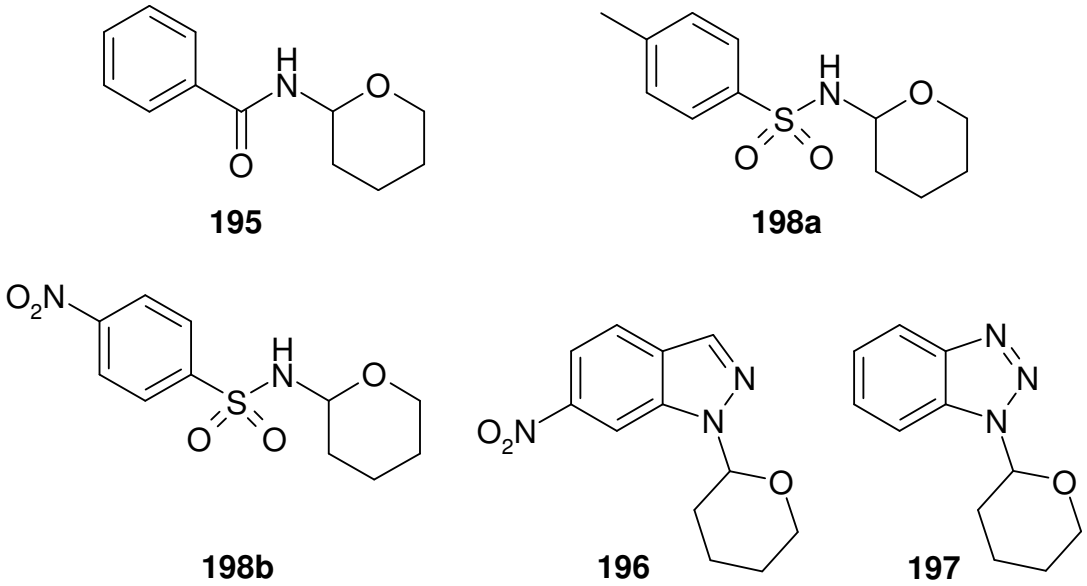


Abbildung 160: Produkte der elektrochemischen Oxidation von 3,4-Dihydro-2H-pyran **11** mit N-H-aciden Verbindungen

Die folgenden synthetisierten Verbindungen **108**, **114b**, **118a**, **118b** wurden an einer Reihe von Modellkeimen im Agar-Diffusionstest auf antimikrobielle Aktivität in der Ludwig-Maximilians-Universität in München getestet.

Sie zeigten hierbei eine Aktivität gegen die getesteten Bakterien *Escherichia coli*, *Pseudomonas antimicrobia* und *Streptococcus entericus*.

Die Testungen weiterer ausgewählter Verbindungen erbrachten in dem Agar-Diffusionstest keine nenneswerten Ergebnisse.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verzeichnis der Geräte und Analysenmethoden

Lösungsmittel

Es wurden handelsübliche Lösungsmittel verwendet. Die Reinigung und Trocknung erfolgte, falls erforderlich, nach allgemein üblichen Laboratoriumsverfahren.

Acetonirtil

Acetonitril wurde acht bis zwölf Stunden über Phosphorpentoxid refluxiert und für jede Synthese über eine Vigreux-Kolonne frisch abdestilliert.

Inertgas

Die Reaktionen wurden unter Inertgas in ausgeheizten und unter Inertgaszufuhr ausgekühlten Elektrolysezellen durchgeführt; als Inertgas diente Stickstoff in handelsüblicher Qualität.

Säulenchromatographie/Flashsäulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie bzw. Flashsäulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Korngrößen 0,05 – 0,1 mm (270-140 mesh) bzw. 0,05 – 0,2 mm (70-270 mesh) der Firma *Macherey-Nagel* als stationäre Phase verwendet.

Dünnschichtchromatographie

Zur Dünnschichtchromatographie wurden DC-Alufolien Kieselgel 60 F_{254} der Firma *Merck* sowie *Macherey-Nagel* verwendet.

Schmelzpunkt

Die Schmelzpunkte wurden mittels der Kapillarmethode mit einem *MEL-Temp*-Bestimmungsgerät der Firma *Laboratory Devices INC*, US, ermittelt und sind unkorrigiert wiedergegeben.

Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden mit einem *CH-Analyzer* nach Dr. Salzer der Firma Labormatic/Wösthoff und mit einem *CHN-Autoanalyzer 185* der Firma Hewlett-Packard ausgeführt. Die Schwefelbestimmung erfolgte nach Verbrennung in der Verbrennungsapparatur nach Schöniger, Oxidation mit H_2O_2 und anschließender Titration mit $Ba(ClO_4)_2$-Lösung (c = 0,005 mol/l) gegen Sulfonazo III. Die Werte sind in Prozentzahlen angegeben.

Massenspektrometrische Bestimmungen (MS)

Massenspektrometrische Bestimmungen (MS) und hochaufgelöste Massenspektrometrie (HRMS) wurden mit einem doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer vom Typ VG 7070 H der Firma *Vakuum Generators* oder einem doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer mit EBE-Geometrie vom Typ VG-Autospec der Firma *Micromass* vorgenommen. Die Datenakquisition erfolgte mit dem Datensystem „Vektor 1“ der Firma *Teknivent Corporation*.
Folgende Abkürzungen werden verwendet:

- $[M]^+$ Molekülion
- EI Elektron Impact (Elektronenstoß-Ionisation)
- ESI Elektrospray-Ionisation
- HRMS High Resolution Mass Spectroskopy

Infrarotspektren (IR)

Infrarorspektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer 510-P der Firma *Nicolet* aufgenommen. Die Verbindungen wurden als KBr-Pressling vermessen. Die Lage der Banden ist in cm^{-1} angegeben. Die Banden sind mit br (breit), w (schwach), m (mittel) und s (stark) gekennzeichnet.

NMR-Spektren

Die ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Jeol Lambda 500 delta (^{1}H: 500 MHz, ^{13}C: 125.7 MHz) und Jeol-GX-400 (^{1}H: 400 MHz, ^{13}C: 100.5 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf die δ-Skala. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) verwendet. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz (Hz) angegeben. Die Charakterisierung der Signale erfolgt duch folgende Abkürzungen:

- s Singulett
- d Dublett
- dd Dublett von Dubletts
- t Triplett
- q Quartett
- m Multiplett

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden in der Röntgen-Abteilung des Fachbereichs Pharmazie der Philipps-Universität Marburg von Ch. Sohn und Dr. A. Heine duchgeführt.
Die Einkristalle wurden auf einem Rigaku-AFC7F-Diffraktometer mit Cu-Kα-Strahlung (Graphitmonochromator, λ = 1,5418 Å) und mit einem Röntgenrührer vermessen. Die Röntgendaten werden bei den betreffenden Verbindungen angegeben.

Präparative Elektrolyse

Für die präparative Elektrolyse wurden folgende Geräte verwendet:
Potentiostat (mit integriertem Netzteil und Coulometer) entwickelt und gebaut von der Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Philipps-Universität Marburg.
Digitalvoltmeter Voltcraft® M-4650 B der Firma METEX Corp., USA.

Elektroden:	Anode	Glassy-Carbon-Platte (7,0 x 3,5 x 0,4 cm)
	Gegenelektrode	Glassy-Carbon-Platte (7,0 x 3,5 x 0,4 cm)
	Referenzelektrode	Ag/AgCl/KCl $_{3\ molar}$ (Metrohm)

Bei bekannten Produkten wird nicht der volle Datensatz angegeben. In diesen Fällen stimmen die Daten mit den Literaturwerten überein. Auf die entsprechende Literatur wird im Einzelfall verwiesen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse

Das Elektrolysegefäß wird im Trockenschrank bei ~100 °C, der dazugehörige Teflonaufsatz mit Elektroden in einem gesonderten Trockenschrank bei ~50 °C aufbewahrt. Die zusammengesetzte Apparatur wird unter N_2-Zufuhr auf Raumtemperatur abgekühlt. In das Gefäß wird die angegebene Menge des verwendeten, jeweils erneut abdestillierten Lösungsmittels (LM) gegeben und das

Leitzalz (LS) in einer Konzentration von 0,2 mol · L^{-1} unter Rühren gelöst. Die Referenzelektrode (Ag/AgCl/KCl $_{3\ molar}$) wird möglichst nahe der Anode angebracht.

Es werden jeweils 5 mmol der benötigten Edukte (ED) im N_2-Gegenstrom in die Elektrolysezelle gegeben und unter Rühren gelöst oder suspendiert. Die Geräte und Elektroden werden miteinander verbunden und die Spannung so eingestellt, dass sich ein Anfangsstrom von ca. 170 mA einstellt. Das Ende der Elektrolyse ist durch einen starken Abfall des Anodenstroms gekennzeichnet. Die Elektrolysedauer (ELD) wird nach Beendigung der Reaktion aufgezeichnet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze

Der Elektrolyseansatz wird in einen Rundkolben überführt, die Zelle zweimal mit 30 mL des entsprechenden Lösungsmittels gespült und die vereinigten Lösungen im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird in jeweils 100 mL Ethylacetat und Wasser aufgenommen; die wässrige Phase wird dreimal mit 80 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und auf Kieselgel 60 (0,05 – 0,1 mm, 270-140 mesh bzw. 0,05 – 0,2 mm, 70-270 mesh) aufgezogen. Die Trennung erfolgt durch Säulen- resp. Flashsäulenchromatographie an Kieselgel 60 (0,05 – 0,1 mm, 270-140 mesh bzw. 0,05 – 0,2 mm, 70-270 mesh) mit den als Eluens beschriebenen Gemischen.

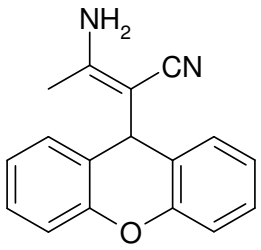
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Thioxanthen nach Mustafa und Hilmy [94] im Maßstab von 50 mmol

In einem 250 mL-Dreihalskolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler werden 100 mL Diethylether (über Natrium getrocknet) vorgelegt und 5 g $LiAlH_4$ unter Rühren suspendiert. Nach 15 min. werden 8 g Thioxanthon und 70 mL Toluen (über Natrium getrocknet) unter Eiskühlung zugegeben, 6,5 Stunden bei 120 °C unter Rückfluß erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der erkaltete Ansatz wird in Eiswasser gegossen und mit 200 mL gesättigter NH_4Cl-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, zur Trockene eingeengt und aus Ethanol umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Cyclovoltammetrie (CV)

In ein gut vorgetrocknetes Becherglas werden 40 ml getrocknetes Acetonitril und 490 mg Natriumperchlorat (0,1 mol/l) gegeben und gerührt. Nach dem die Lösung zur Ruhe gekommen ist, wird die Elektrode (Bezeichnug der Elektrode: AC1.W2.R1 = Arbeitselektrode (Pt.: 100 %), Referenzelektrode (Ag/AgCl: 60/40 %), Gegenelektrode (Pt.: 100 %) mit dem Palm Instrument (Potentiostat) aus Niederlande angeschlossen. Die Elektrode wird in die Lösung eingetaucht und eine Messung ohne Substrat vorgenommen, um eventuelle Verunreinigungen zu erkennen. Anschließend wird die Elektrode entfernt und gereinigt. Nach Zugabe von 10^{-3} mol/l Substrat wird erneut gerührt und die Elektrode in die Lösung eingetauchet. Es wird nun die eigentliche Messung gestartet und aufgezeichnet. Die Messung wird mit einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Die Ermittlung der Peakpotentiale erfolgt durch Bestimmung des Schnittpunktes der Wendetangenten.

3-Amino-2-(9-xanthenyl)-2-butennitril (178)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
ELD: 3 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,518 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 154 C	praktisch: 854 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 11,1

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 1)

Ausbeute:	209 mg (16 % d. Th.)	gelbe Nadeln
Fp.:	184 °C	Toluen
$C_{17}H_{14}N_2O$		262,31 g/mol

Elementaranalyse:	%C ber.:	77,84	%C gef.:	77,57
	%H ber.:	5,38	%H gef.:	5,40
	%N ber.:	10,68	%N gef.:	10,33

ESI-MS: 809 (11, $[3 \times M + Na]^+$), 547 (42, $[2 \times M + Na]^+$), 285 (100, $[M + Na]^+$), 181 (16, Xanthenyl)

HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 262,1106 $[M]^+$ gef.: 262,1074

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3465m, 3344m, 3228m, 2184s, 1646s, 1596s, 1481s, 1259s, 901m

^{1}H-NMR (500 MHz, $[D_6]$-DMSO):

δ (ppm) = 7.32 – 7.30 (d, 2H, Aromat, *J* = 7,1 Hz), 7.26 – 7.23 (m, 2H, Aromat), 7.09 – 7.03 (m, 4H, Aromat), 4.97 (s, 1H, 9'-H), 4.28 (s, 2H, N**H**$_2$), 2.19 – 2.02 (2 x s, 3H, C**H**$_3$)

^{13}C-NMR (126 MHz, $[D_6]$-DMSO):

δ (ppm) = 154.68 (**C**-NH_2), 151.24, 128.63, 128.55, 128.51, 123.62, 120.83 (Aromat), 116.67 (**C**N), 82.99 (**C**-CN), 36.56 (C-9'), 21.38 (C**H**$_3$)

Röntgenstrukturanalyse (RM67-I)

KRISTALLDATEN:

Empirische Formel	$C_{17}H_{14}N_2O$
Molekulargewicht	262,30
Kristallgruppe	monoklin
Raumgruppe	P2 (1) / c
Kristallgröße	0,2 x 0,2 x 0,2 mm
Gitterparameter	a = 5,282 Å, α = 90 °C
	b = 26,696 Å, ß = 92,01 °C
	c = 9,752 Å, g = 90 °C
Zellvolumen	1374,3 $Å^3$
Röntgendichte	4, 1,268 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	0,637 mm^{-1}
F (000)	552

MESSDATEN:

Temperatur	293 K
Wellenlänge	1,54178 Å
Theta–Bereich	3,31-65,06
Maximale Indices	$-4 \leq h \leq 6$, $-31 \leq k \leq 31$, $-11 \leq 1 \leq 11$
Gesammelte Reflexe	6521 / 2346 [$R_{(int)}$ = 0,2515]
Vollständigkeit bis Theta = 58,80	100%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2

Daten /restraints / Parameter	2346 / 0 / 183
Goodness-of-fit on F^2	1,054
R-Wert [I > 2 sigma (I)]	R1 = 0,0601, wR2 = 0,1438
R-Wert für alle Daten	R1 = 0,0715. wR2 = 0,1747
Größte Restelektronendichte	0,242 und -0,193 e^- / $Å^3$

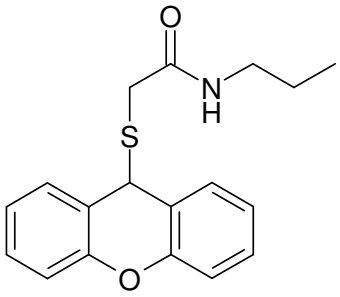
BINDUNGSLÄNGEN [Å]:

O1 – C1	1,377	C8 – C13	1,370
O1 – C13	1,380	C8 – C9	1,394
C1 – C6	1,368	C9 – C10	1,381
C1 – C2	1,390	C10 – C11	1,372
C2 – C3	1,366	C11 – C12	1,372
C3 – C4	1,363	C12 – C13	1,389
C4 – C5	1,385	C14 – C16	1,364
C5 – C6	1,389	C14 – C15	1,417
C6 – C7	1,516	C15 – N1	1,141
C7 – C14	1,514	C16 – N2	1,359
C7 – C8	1,526	C16 – C17	1,483

BINDUNGSWINKEL [°]:

C1 – O1 – C13	118,6	C9 – C8 – C7	120,5
C6 – C1 – O1	123,4	C10 –C9 – C8	121,4
C6 – C1 – C2	121,7	C11 – C10 – C9	119,9
O1 – C1 – C2	114,8	C12 – C11 – C10	120,0
C3 – C2 – C1	119,5	C11 – C12 – C13	119,5
C4 – C3 – C2	120,2	C8 – C13 – O1	123,1
C3 – C4 – C5	120,0	C8 – C13 – C12	121,9
C4 – C5 – C6	121,0	O1 – C13 – C12	114,9
C1 – C6 – C5	117,6	C16 – C14 – C15	118,4
C1 – C6 – C7	122,3	C16 – C14 – C7	124,5
C5 – C6 – C7	120,0	C15 – C14 – C7	117,1
C14 – C7 – C6	112,1	N1 – C15 – C14	178,6
C14 – C7 – C8	112,7	N2 – C16 – C14	122,7
C6 – C7 – C8	110,2	N2 – C16 – C17	114,7
C13 – C8 – C9	117,3	C14 – C16 – C17	122,5
C13 – C8 – C7	122,2		

N-Propyl-2-(9-xanthenylsulfanyl)acetamid (104a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
666 mg 2-Sulfanyl-*N*-propyl-acetamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 40 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,463 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 265 C	praktisch: 846 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 6,4

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 2)

Ausbeute:	430 mg (27 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
Fp.:	91 °C	Isopropanol
$C_{18}H_{19}NO_2S$		313,42 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	68,98	%C gef.:	68,91
	%H ber.:	6,11	%H gef.:	6,18
	%N ber.:	4,47	%N gef.:	4,85
	%S ber.:	10,23	%S gef.:	10,15

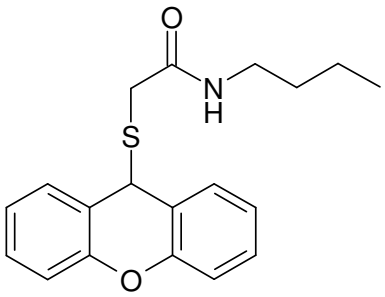
EI-MS: 313 (12, M^+), 213 (12), 181 (100, Xanthenyl), 152 (12), 90 (4), 71 (4), 59 (9), 43 (13)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3291br/m, 2964w, 1636s, 1560m, 1260s, 758m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.38 – 7.37 (d, 2H, Aromat, *J* = 7,6 Hz), 7.29 – 7.26 (t, 2H, Aromat, *J* = 7,8 Hz), 7.13 – 7.11 (m, 4H, Aromat), 6.25 (s, 1H, N**H**), 5.32 (s, 1H, 9'-H), 3.05 (s, 2H, 2-H), 2.93 – 2.89 (m, 2H, NHC$\mathbf{H_2}$), 1.37 -1.30 (m, 2H, $NHCH_2C\mathbf{H_2}$), 0.85 – 0.82 (t, 3H, C$\mathbf{H_3}$, *J* = 7,3 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 168.00 (C-1), 152.39, 129.15, 129.08, 123.75, 120.66, 116.91 (Aromat), 43.20 (C-9'), 41.40 (NH**C**H_2), 33.77 (C-2), 22.48 ($NHCH_2$**C**H_2), 11.35 (**C**H_3)

N-Butyl-2-(9-xanthenylsulfanyl)acetamid (105a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
736 mg *N*-Butyl-2-sulfanylacetamid (5,0 mmol)
ELD: 4 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,477 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 342 C praktisch: 583 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 3,4

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 2)

Ausbeute: 580 mg (35 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 89 °C Isopropanol

$C_{19}H_{21}NO_2S$ 327,45 g/mol

Elementaranalyse				
	%C ber.:	69,69	%C gef.:	69,55
	%H ber.:	6,46	%H gef.:	6,42
	%N ber.:	4,28	%N gef.:	4,45
	%S ber.:	9,79	%S gef.:	9,87

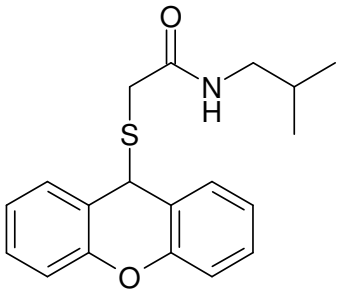
ESI-MS: 655 (42, $[2 \times M + H]^+$), 408 (32), 350 (8, $[M + Na]^+$), 181 (100, Xanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3291br/m, 2959w, 1636s, 1559m, 1477m, 1260s, 757m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.38 – 7.36 (dd, 2H, Aromat, *J* = 1,4/7,8 Hz), 7.29 – 7.25 (m, 2H, Aromat), 7.13 – 7.10 (m, 4H, Aromat), 6.22 (s, 1H, N**H**), 5.32 (s, 1H, 9'-H), 3.04 (s, 2H, 2-H), 3.0 – 2.9 (psq, 2H, NHC**H_2**, *J* = 6,6 Hz), 1.32 – 1.20 (m, 4H, $NHCH_2$C**H_2**, $NHCH_2$CH2C**H_2**), 0.88 (t, 3H, C**H_3**, *J* = 7,10 Hz))

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 167.86 (C-1), 152.37, 129.13, 129.06, 123.72, 120.65, 116.89 (Aromat), 43.18 (C-9'), 39.41 (NH**C**H_2), 33.73 ($NHCH_2$**C**H_2), 31.25 (C-2), 20.00 (**C**H_2CH_3), 13.68 (**C**H_3)

N-Isobutyl-2-(9-xanthenylsulfanyl)acetamid (106a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
736 mg 2-Sulfanyl-*N*-isobutyl-acetamid(5,0 mmol)
ELD: 3 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,622 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 277 C	praktisch: 790 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 5,7

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 2)

Ausbeute:	470 mg (29 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
Fp.:	105 °C	n-Hexan
$C_{19}H_{21}NO_2S$		327,45 g/mol

Elementaranalyse:	%C ber.:	69,69	%C gef.:	69,49
	%H ber.:	6,46	%H gef.:	6,40
	%N ber.:	4,28	%N gef.:	4,42
	%S ber.:	9,79	%S gef.:	9,95

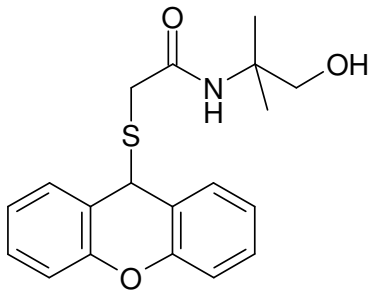
ESI-MS: 1004 (24, $[3 \times M + Na]^+$), 677 (100, $[2 \times M + Na]^+$), 350 (100, $[M + Na]^+$), 181 (56, Xanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3297br/m, 2955w, 1633s, 1554m, 1477s, 1260s, 758m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.38 – 7.36 (dd, 2H, Aromat, *J* = 1,4/8,4 Hz), 7.29 – 7.25 (m, 2H, Aromat), 7.13 – 7.10 (m, 4H, Aromat), 6.32 (s, 1H, N**H**), 5.32 (s, 1H, 9'-H), 3.05 (s, 2H, 2-H), 2.80 – 2.78 (t, 2H, NHC$\mathbf{H_2}$, *J* = 6,4 Hz), 1.62 – 1.54 (m, 1H, $NHCH_2$C**H**), 0.83 – 0.87 (d, 6H, $NHCH_2CH(C\mathbf{H_3})_2$, *J* = 6,6 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 167.94 (C-1), 152.37, 129.11, 129.05, 123.72, 120.63, 116.89 (Aromat), 46.98 (C-9'), 43.14 (NH**C**H_2), 33.82 (C-2), 28.21 (**C**H), 20.07 (2 x **C**H_3)

N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-2-(9-xanthenylsulfanyl)acetamid (107a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
816 mg *N*-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-2-sulfanyl-acetamid (5,0 mmol)
ELD: 5 h 10 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,706 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 376 C praktisch: 806 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 4,3

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 1)

Ausbeute: 670 mg (39 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 86 °C Isopropanol

$C_{19}H_{21}NO_3S$ 343,45 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	66,45	%C gef.:	66,50
%H ber.:	6,16	%H gef.:	6,10
%N ber.:	4,08	%N gef.:	4,52
%S ber.:	9,34	%S gef.:	9,41

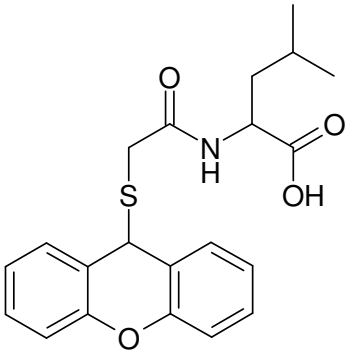
ESI-MS: 1052 (13, $[3 \times M + Na]^+$), 709 (85, $[2 \times M + Na]^+$), 366 (100, $[M + Na]^+$), 181 (43, Xanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3430br/m, 2974w, 1654s, 1535m, 1477m, 1254s, 1059m, 760m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.38 – 7.36 (dd, 2H, Aromat, *J* = 1,3/7,9 Hz), 7.31 – 7.25 (m, 2H, Aromat), 7.15 – 7.11 (m, 4H, Aromat), 6.45 (s, 1H, N**H**), 5.33 (s, 1H, 9'-H), 4.55 (s, 1H, O**H**), 3.36 (d, 2H, C**H**$_2$OH, *J* = 3,4 Hz), 3.01 (s, 2H; 2-H), 1.13 – 1.05 (s, 6H, NHC(C**H**$_3$)$_2$)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 169.09, (C-1), 152.44, 129.19, 129.16, 123.91, 120.60, 116.99 (Aromat), 70.34 (**C**H$_2$OH), 55.95 (NH**C**), 43.01 (C-9'), 31.53 (C-2), 24.23 (2 x **C**H$_3$)

N-[2-(9-Xanthenylsulfanyl)acetyl]leucin (108)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
1025 mg *N*-(2-Sulfanylacetyl)-L-leucin (5,0 mmol)
ELD: 3 h 30 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,570 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 335 C	praktisch: 826 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 8,1

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 2)

Ausbeute:	670 mg (35 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
Fp.:	149 °C	Toluen
$C_{21}H_{23}NO_4S$		385,49 g/mol

Elementaranalyse:	%C ber.: 65,43	%C gef.: 66,12
	%H ber.: 6,01	%H gef.: 5,82
	%N ber.: 3,63	%N gef.: 4,02
	%S ber.: 8,32	%S gef.: 8,31

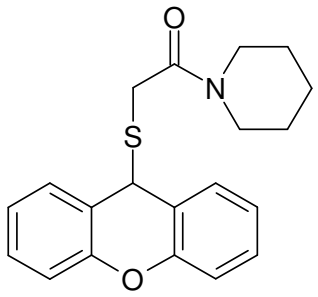
ESI-MS: 1178 (10, $[3 \times M + Na]^+$), 793 (54, $[2 \times M + Na]^+$), 408 (100, $[M + Na]^+$), 181 (95, Xanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3317br/w, 2959w, 1728m, 1610m, 1558m, 1479m, 1458m, 1261s, 755m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.37 – 7.35 (dd, 1H, Aromat, *J* = 1,5/7,7 Hz), 7.30 – 7.25 (m, 3H, Aromat), 7.12 – 7.07 (m, 3H, Aromat), 7.01 – 7.00 (m, 1H, Aromat), 6.93 – 6.91 (d, 1H, N**H**, *J* = 8,0 Hz), 5.31 (s, 1H, 9'-H), 4.49 – 4.44 (m, 1H, NHC**H**), 3.16 – 3.08 (m, 2H, 2-H), 1.70 – 1.58 (m, 3H, CHC$\mathbf{H_2}$, C**H**$(CH_3)_2$), 1.51 – 1.45 (m, 1H, O**H)**, 0.95 – 0.93 (dd, 6H, CH(C$\mathbf{H_3})_2$, *J* = 6,4/7,8 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 176.48 (**C**OOH), 169.39 (C-1), 152.47, 129.17, 129.11, 123.62, 120.60, 116.87 (Aromat), 51.11 (C-9'), 42.89 (NH**C**H), 40.88 (CH**C**H_2), 34.16 (C-2), 24.82 (**C**HCH_3), 22.69 (**C**H_3), 21.95 (**C**H_3)

***N,N*-Pentamethylen-2-(9-xanthenylsulfanyl)acetamid (109a)**



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
796 mg 2-Sulfanyl-*N*,*N*-pentamethylenacetamid (5,0 mmol)
ELD: 4 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,576 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse schwach gelbe Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 290 C praktisch: 535 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 3,7

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 2)

Ausbeute: 510 mg (30 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 84 °C Ligroin

$C_{20}H_{21}NO_2S$ 339,46 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	70,77	%C gef.:	71,12
%H ber.:	6,24	%H gef.:	6,14
%N ber.:	4,13	%N gef.:	4,37
%S ber.:	9,45	%S gef.:	9,44

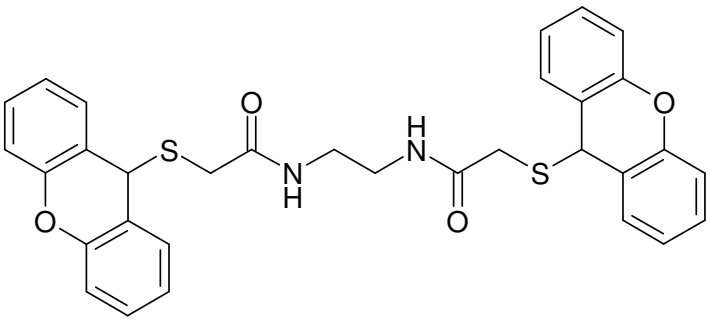
ESI-MS: 701 (45, $[2 \times M + Na]^+$), 362 (74, $[M + Na]^+$), 181 (100, Xanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 2939w, 2849w, 1629s, 1476m, 1461m, 1252s, 1189w, 765m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.50 – 7.48 (dd, 2H, Aromat *J* = 1,6/8,3 Hz), 7.27 – 7.23 (m, 2H, Aromat), 7.11 – 7.08 (m, 4H, Aromat), 5.39 (s, 1H, 9'-H), 3.50 – 3.47 (m, 2H, 2-H), 3.14 – 3.07 (m, 4H, *N*,*N*-Pentamethylen), 1.60 – 1.56 (m, 2H, *N*,*N*-Pentamethylen), 1.51 – 1.46 (m, 4H, *N*,*N*-Pentamethylen)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 167.13 (C-1), 152.35, 129.53, 128.74, 123.43, 121.08, 116.53 (Aromat), 47.32 (N**C**H_2), 42.96 (N**C**H_2), 41.97 (C-9'), 31.62 (NCH_2**C**H_2), 26.27 (C-2), 25.52 (NCH_2**C**H_2), 24.34 (NCH_2CH_2**C**H_2)

N,N'-Ethan-1,2-diyl)di[2-(9-xanthenylsulfanyl)acetamid] (130)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
1042 mg *N,N'*-Ethan-1,2-diyl)di(2-sulfanylacetamid) (5,0 mmol)
ELD: 3 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,723 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 495 C praktisch: 1070 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 4,0 praktisch: 8,7

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (2 : 1)

Ausbeute: 730 mg (26 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 180 °C Isopropanol

$C_{32}H_{28}N_2O_4S_2$ 568,72 g/mol

Elementaranalyse: %H ber.: 4,96 %H gef.: 5,38
%N ber.: 4,93 %N gef.: 4,97

ESI-MS: 1159 (10, $[2 \times M + Na]^+$), 808 (100), 591 (15, $[M + Na]^+$), 180 (10, Xanthenyl)

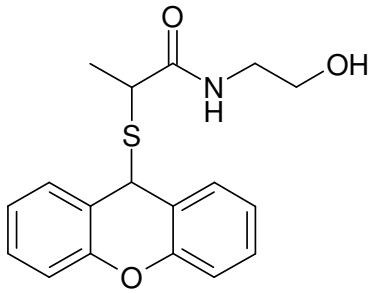
HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 591,1388 $[M + Na]^+$ gef.: 591,1364

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3290m, 3096w, 2938w, 1645s, 1560s, 1478s, 1459s, 1255s, 751s

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 7.98 (s, 2H, Aromat), 7.46 – 7.44 (d, 2H, Aromat, *J* = 6,9 Hz), 7.33 – 7.30 (t, 4H, Aromat, *J* = 7,1 Hz), 7.16 – 7.12 (m, 10H, Aromat und 2 x N**H**), 5.52 (s, 2H, 2 x 9'-H), 3.48 – 3.09 (m, 4H, 2 x 2-H), 3.00 (m, 4H, NHC**H$_2$**C**H$_2$**NH)

^{13}C-NMR (126 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 168.35 (2 x C-1), 151.67, 129.36, 128.77, 123.43, 121.41, 116.20 (Aromat), 41.37 (2 x C-9'), 39.21 (NH**C**H$_2$**C**H$_2$NH), 34.35 (2 x C-2)

N-(2-Hydroxyethyl)-2-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäureamid (110a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
746 mg *N*-(2-Hydroxyethyl)-2-sulfanylpropionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 30 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,457 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 287 C praktisch: 880 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 6,1

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 1)

Ausbeute: 490 mg (30 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 94 °C Isopropanol

$C_{18}H_{19}NO_3S$ 329,42 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	65,63	%C gef.:	65,44
%H ber.:	5,81	%H gef.:	5,80
%N ber.:	4,25	%N gef.:	4,55
%S ber.:	9,73	%S gef.:	10,36

EI-MS: 329 (5, M^+), 213 (12), 181 (100, Xanthenyl), 152 (11), 117 (6), 59 (4)

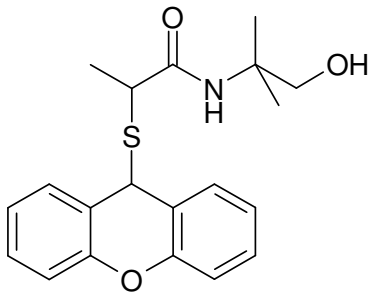
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 329,1086 $[M]^+$ gef.: 329,1076

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3295br/s, 3084m, 2927m, 1626s, 1558s, 1359s, 1070s, 755s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.40 – 7.38 (m, 2H, Aromat), 7.30 – 7.25 (m, 2H, Aromat), 7.14 – 7.10 (m, 4H, Aromat), 6.63 (s, 1H, N**H**,), 5.35 (s, 1H, 9'-H), 3.57 – 3.54 (t, 2H, $NHCH_2C\underline{\mathbf{H_2}}OH$, *J* = 5,1 Hz), 3.22 – 3.17 (m, 1H, 2-H), 3.15 – 3.09 (m, 2H, $NHC\underline{\mathbf{H_2}}$), 2.50 – 2.47 (t, 1H,O**H**, *J* = 5,3 Hz), 1.28 – 1.27 (d, 3H,$CHC\underline{\mathbf{H_3}}$, *J* = 7,3 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 173.64 (C-1), 152.42, 129.30, 128.99, 123.82, 121.41, 116.80 (Aromat), 62.24 ($\underline{\mathbf{C}}H_2OH$), 43.37 (C-9'), 42.92, ($NH\underline{\mathbf{C}}H_2$), 42.69 (C-2), 19.15 ($CH\underline{\mathbf{C}}H_3$)

N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-2-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäure-amid (111a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
886 mg *N*-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-2-sulfanylpropion-säureamid (5,0 mmol)
ELD: 4 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,704 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 221 C	praktisch: 320 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 2,9

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 1)

Ausbeute: 410 mg (23 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 110 °C Cyclohexan

$C_{20}H_{23}NO_3S$ 357,48 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	67,20	%C gef.:	67,25
	%H ber.:	6,49	%H gef.:	6,33
	%N ber.:	3,92	%N gef.:	3,98
	%S ber.:	8,97	%S gef.:	8,95

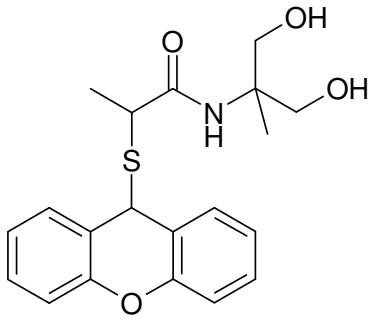
EI-MS: 357 (1, M^+), 356 (4), 212 (9) , 182 (37), 181 (100, Xanthenyl), 152 (13), 127 (3)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3361br/s, 2972m, 1641s, 1525s, 1479s, 1457s, 1254s, 1071s, 745s, 659s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.38 – 7.37 (d, 2H, Aromat, *J* = 7,6 Hz), 7.30 – 7.25 (m, 2H, Aromat), 7.15 – 7.11 (m, 4H, Aromat), 6.32 (s, 1H, N**H**,), 5.34 (s, 1H, 9'-H), 4.63 – 4.60 (t, 1H, O**H**, *J* = 6,1 Hz), 3.43 – 3.36 (m, 2H, C**H_2**OH), 3.12 – 3.08 (m, 1H, 2-H), 1.22 (d, 3H, CHC**H_3**, *J* = 7,3 Hz), 1.14 (s, 3H, CC**H_3**), 1.07 (s, 3H, CC**H_3**)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 173.29 (C-1), 152.46, 129.28, 129.09, 123.87, 121.41, 116.88 (Aromat), 70.30 (**C**H_2OH), 55.80 (N**C**), 43.44 (C-9'), 43.20 (C-2), 24.06 + 24.62 (2 x C**C**H_3), 19.25 (CH**C**H_3)

N-[(1-Hydroxymethyl-1-methyl)-2-hydroxyethyl]-2-(9-xanthenylsulfanyl)-propionsäureamid (114a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
966 mg *N*-[(1-Hydroxymethyl-1-methyl)-2-hydroxyethyl]-2-sulfanylpropionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 40 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,597 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 336 C	praktisch: 880 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 5,3

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (3 : 1)

Ausbeute:	650 mg (35 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
Fp.:	100 °C	Cyclohexan
$C_{20}H_{23}NO_4S$		373,47 g/mol

Elementaranalyse: %H ber.: 6,21 %H gef.: 6,17
%S ber.: 8,59 %S gef.: 8,41

ESI-MS: 1143 (5, $[3 \times M + Na + H]^+$), 769 (50, $[2 \times M + Na]^+$), 454 (25), 396 (100, $[M + Na]^+$), 181 (36, Xanthenyl)

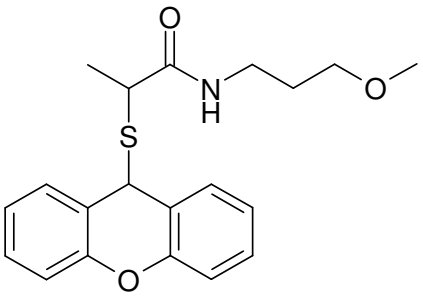
HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 396,1245 $[M + Na]^+$ gef.: 396,1233

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3346br/s, 2926w, 1636s, 1526s, 1478s, 1255s, 1053s, 758s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.40 – 7.35 (dd, 2H, Aromat, *J* = 7,3/19,5 Hz), 7.30 – 7.25 (m, 2H, Aromat), 7.14 – 7.05 (m, 4H, Aromat), 6.72 (s, 1H, N**H**,), 5.37 (s, 1H, 9'-H), 3,89 (s, 1H, O**H**), 3.75 (s, 1H, O**H**), 3.64 – 3.50 (m, 2H, CC**H$_2$**OH), 3.47 – 3.44 (m, 2H, CC**H$_2$**OH), 3.16 – 3.12 (m, 1H, 2-H), 1.28 – 1.20 (d, 3H, CHC**H$_3$**, *J* = 7,3 Hz), 1.06 (s, 3H, CC**H$_3$**)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 173.90 (C-1), 152.50, 129.35, 129.16, 123.86, 120.37, 116.84 (Aromat), 67.21 (**C**H$_2$OH), 66.94 (**C**H$_2$OH), 58.65 (NH**C**), 43.40 (C-9'), 43.35 (C-2), 20.16 (CH**C**H$_3$), 19.24 (C**C**H$_3$)

N-(3-Methoxypropyl)-2-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäureamid (115a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
886 mg *N*-(3-Methoxypropyl)-2-sulfanylpropionsäureamid (5,0 mmol)

ELD: 3 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,519 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 286 C	praktisch: 622 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 4,4

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 1)

Ausbeute:	530 mg (30 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
Fp.:	77 °C	Cyclohexan
$C_{20}H_{23}NO_3S$		357,48 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	67,20	%C gef.:	67,42
	%H ber.:	6,49	%H gef.:	6,39
	%N ber.:	3,92	%N gef.:	4,22
	%S ber.:	8,97	%S gef.:	8,93

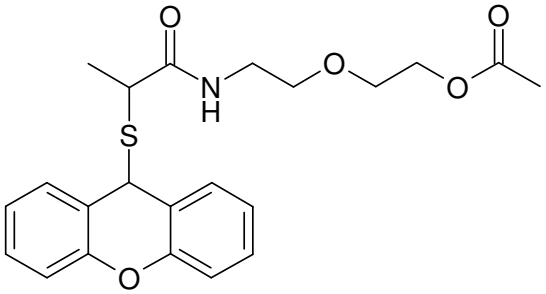
EI-MS: 358 (3), 357 (10, M^+), 213 (67), 183 (52), 181 (100, Xanthenyl), 177 (20), 152 (48), 146 (32), 116 (29), 84 (25), 71 (21)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3278br/s, 2967m, 1646s, 1477s, 1256s, 1115m, 757s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.38 – 7.35 (t, 2H, Aromat, *J* = 7,3 Hz), 7.28 – 7.25 (m, 2H, Aromat), 7.13 – 7.09 (m, 4H, Aromat), 6.79 (s, 1H, N**H**,), 5.30 (s, 1H, 9'-H), 3.43 – 3.39 (m; 2H, C**H**$_2$OCH$_3$), 3.34 (s, 3H, OC**H**$_3$), 3.22 – 3.16 (m, 2H, NHC**H**$_2$), 3.10 – 3.02 (m, 1H, 2-H), 1.67 – 1.63 (m, 2H, NHCH$_2$C**H**$_2$), 1.27 – 1.25 (d, 3H, CHC**H**$_3$, *J* = 7,33 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 172.12 (C-1), 152.45, 129.23, 128.97, 123.65, 121.44, 116.76 (Aromat), 71.44 (**C**H$_2$O), 58.76 (O**C**H$_3$), 43.25 (NH**C**H$_2$), 43.20 (C-9'), 38.10 (C-2), 28.96 (NHCH$_2$**C**H$_2$), 18.99 (CH**C**H$_3$)

5-{*N*-[2-(9-Xanthenylsulfanyl)propionyl]amino}-(3-oxapentyl)acetat (117a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
1177 mg 5-[*N*-(2-Sulfanylpropionyl)amino]-(3-oxapentyl)-acetat (5,0 mmol)
ELD: 5 h

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,247 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 360 C	praktisch: 494 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 2,7

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (2 : 1)

Ausbeute:	775 mg (37 % d. Th.)	gelb, mikrokristallin
Fp.:	51 °C	Ligroin
$C_{22}H_{25}NO_5S$		415,51 g/mol

Elementaranalyse:	%H ber.:	6,06	%H gef.:	6,00
	%N ber.:	3,37	%N gef.:	3,31
	%S ber.:	7,72	%S gef.:	7,95

EI-MS: 415 (3, M^+), 235 (27), 212 (44), 203 (52), 181 (100, Xanthenyl), 152 (52), 131 (34)

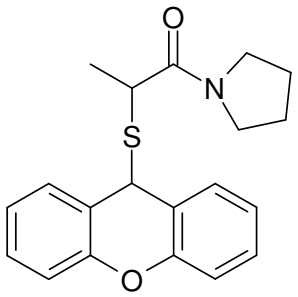
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 415,1453 $[M]^+$ gef.: 415,1412

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3256br/m, 2904w, 1738s, 1651s, 1479s, 1254s, 758m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.37 – 7.32 (dd, 2H, Aromat, *J* = 7,6 Hz), 7.28 – 7.24 (m, 2H, Aromat), 7.12 – 7.08 (m, 4H, Aromat), 6.71 (s, 1H, N**H**,), 5.29 (s, 1H, 9'-H), 4.24 – 4.20 (t, 2H, C**H$_2$**OCO, *J* = 4,7 Hz), 3.67 – 3.60 (m, 2H, OC**H$_2$**CH$_2$OCO), 3.48 – 3.42 (m, 2H, NHCH$_2$C**H$_2$**O), 3.30 – 3.17 (m,, 3H, NHC**H$_2$** + 2-H), 2.01 (s, 3H, COC**H$_3$**), 1.27 (d, 3H, CHC**H$_3$**, *J* = 7,6 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 172.24 (C-1), 170.90 (**C**O), 152.41, 129.21, 128.98, 123.66, 121.33, 116.76 (Aromat), 69.53 + 69.41 (NHCH$_2$**C**H$_2$O und O**C**H$_2$CH$_2$OCO), 63.34 (OCH$_2$**C**H$_2$OCO), 43.29 (NH**C**H$_2$), 43.17 (C-9'), 39.27 (C-2), 20.85 (CH**C**H$_3$), 18.86 (CO**C**H$_3$)

2-(9-Xanthenylsulfanyl)-[*N,N*-butan-1,4-diyl]propionsäureamid (118a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
796 mg 2-Sulfanyl-(*N*,*N*-butan-1,4-diyl)propionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 30 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,537 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 216 C praktisch: 698 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 6,4

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (2 : 1)

Ausbeute: 380 mg (22 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 95 °C Cyclohexan

$C_{20}H_{21}NO_2S$ 339,46 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	70,77	%C gef.:	70,81
%H ber.:	6,24	%H gef.:	6,12
%N ber.:	4,13	%N gef.:	4,51
%S ber.:	9,45	%S ber.:	9,39

EI-MS: 340 (10), 329 (40, M^+), 213 (67), 181 (100, Xanthenyl), 168 (12), 158 (46), 151 (16), 127 (67)

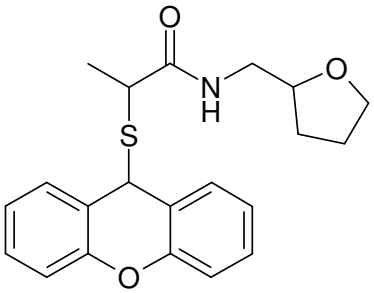
IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 2971m, 2362w, 1641s, 1477s, 1253s, 899s, 746s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.47 – 7.43 (t, 2H, Aromat, *J* = 8,6 Hz), 7.29 – 7.23 m, 2H, Aromat), 7.13 – 7.07 (m, 4H, Aromat), 5.35 (s, 1H, 9'-H), 3.33 – 3.23 (m, 2H,

NC**H$_2$**), 2.84 – 2.80 (m, 2H, NC**H$_2$**), 2.76 – 2.71 (m, 1H, 2-H), 1.72 – 1.66 (m, 4H, 2 x NCH_2C**H$_2$**), 1.20 – 1.81 (d, 3H, CHC**H$_3$**, *J* = 6.9 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 169.73, (C-1), 152.35, 129.97, 128.73, 123.58, 121.76, 116.39, (Aromat), 46.03 + 45.24, (2 x N**C**H_2), 42.24, (C-9'), 39.71, (C-2), 25.93 + 24.54, (2 x NCH_2**C**H_2), 18.54, (CH**C**H_3)

N-Tetrahydrofurfuryl-2-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäureamid (119)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
946 mg *N*-Tetrahydrofurfuryl-2-sulfanyl)propionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,790 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 219 C	praktisch: 528 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 4,8

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 1)

Ausbeute:	420 mg (23 % d. Th.)	weiße Kristalle
Fp.:	103 °C	Isopropanol
$C_{21}H_{23}NO_3S$		369,49 g/mol

Elementaranalyse				
	%C ber.:	68,27	%C gef.:	68,06
	%H ber.:	6,27	%H gef.:	6,21
	%N ber.:	3,79	%N gef.:	4,14
	%S ber.:	8,68	%S ber.:	8,90

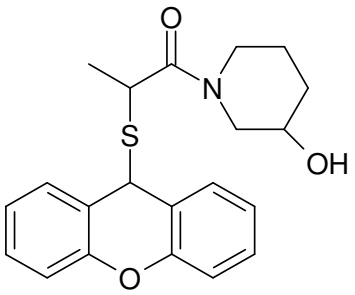
EI-MS: 369 (4, M^+), 213 (35), 181 (100, Xanthenyl), 157 (62), 152 (42), 84 (28)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3333br/m, 2966w, 1643s, 1481s, 1252s, 1079s, 760s, 683m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.46 – 7.31 (m, 2H, Aromat), 7.29 – 7.25 (m, 2H, Aromat), 7.14 – 7.10 (m, 4H, Aromat), 6.83 (s, 1H, N**H**), 5.30 (s, 1H, 9'-H), 3.92 – 3.84 (m, 2H, C**H**O), 3.79 – 3.74 (m, 1H,OC**H_2**), 3.41 – 3.37 (m, 1H, OC**H_2**), 3.27 – 3.21 (m, 1H, NHC**H_2**), 3.04 – 2.99 (m, 1H, 2-H), 1.96 – 1.86 (m, 2H, $CHCH_2C$**H_2**CH_2O), 1.51 – 1.46 (m, 2H, CHC**H_2**CH_2CH_2O), 1.28 – 1.26 (d, 3H, CHC**H_3**, *J* = 7,3 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 172.37 (C-1), 152.54, 129.42, 129.00, 123.71, 121.47, 116.78 (Aromat), 77.28 (**C**HO), 68.11 + 68.00 (O**C**H_2), 43.53 (NH**C**H_2), 43.32 (C-9'), 43.13 (C-2), 28.75 + 28.56 (CH**C**H_2CH_2), 25.93 + 25.74 ($CHCH_2$**C**H_2), 18.93 + 18.85 (CH**C**H_3)

2-(9-Xanthenylsulfanyl)-(3-hydroxy-*N*,*N*-pentan-1,5-diyl)propionsäure-amid (120)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
946 mg 2-Sulfanyl-(3-hydroxy-*N*,*N*-pentan-1,5-diyl)-propionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 2 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,487 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 277 C	praktisch: 670 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 4,8

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (3 : 1)

Ausbeute:	530 mg (29 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
Fp.:	147 °C	Isopropanol
$C_{21}H_{23}NO_3S$		369,49 g/mol

Elementaranalyse:	%C ber.: 68,27	%C gef.: 67,61
	%H ber.: 6,27	%H gef.: 6,38
	%N ber.: 3,79	%N gef.: 4,15
	%S ber.: 8,68	%S ber.: 8,48

EI-MS: 369 (11, M^+), 213 (51), 181 (100, Xanthenyl), 170 (11), 157 (69), 152 (40), 128 (28)

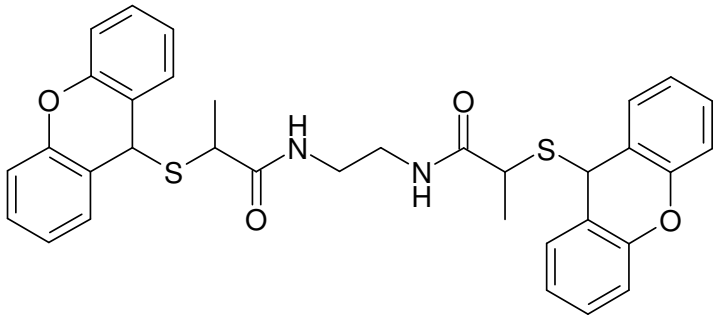
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 369,1399 $[M]^+$ gef.: 369,1383

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3423br/m, 2989m, 2934m, 1631s, 1477s, 1258s, 761s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.45 -7.40 (m, 2H, Aromat), 7.28 – 7.24 (m, 2H, Aromat). 7.14 – 7.10 (m, 4H, Aromat), 5.32 (s, 1H, 9'-H), 4.00 – 2.58 (m, 6H, 2 x N**C<u>H$_2$</u>** + 2-H + C**<u>H</u>**OH), 3.46 (s, 1H, O**<u>H</u>**), 1.45 – 1.15 (m, 7H, CHC**<u>H$_3$</u>** + NCH_2C**<u>H$_2$</u>** + NCH_2CH_2C**<u>H$_2$</u>**)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 170.57 + 169.95 (C-1), 152.62, 129.66, 128.83, 123.73, 121.65, 116.49 (Aromat), 65.84 + 65.77 + 64.33 (**<u>C</u>**HOH), 52.06 + 51.31 + 49.13 (N**<u>C</u>**H_2CH), 45.41 (C-9'), 42.77 + 42.50 + 42.31 (N**<u>C</u>**H_2CH_2), 38.01 + 37.80 (C-2), 32.09 + 31.95 + 31.83 (NCH_2CH_2**<u>C</u>**H_2), 25.30 + 23.04 + 22.93 + 21.19 (NCH_2**<u>C</u>**H_2), 18.98 + 18.76 (CH**<u>C</u>**H_3)

(*N,N'*-Ethan-1,2-diyl)di[2-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäureamid] (131a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
1182 mg (*N*,*N'*-Ethan-1,2-diyl)di(2-sulfanylpropionsäure-amid) (5,0 mmol)
ELD: 4 h 40 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,918 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen theoretisch: 485 C praktisch: 1254 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 4,0 praktisch: 10,3

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (3 : 1)

Ausbeute: 750 mg (25 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 200 °C Toluen

$C_{34}H_{32}N_2O_4S_2$ 596,77 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	68,43	%C gef.:	67,80
%H ber.:	5,40	%H gef.:	5,45
%N ber.:	4,69	%N gef.:	4,77
%S ber.:	10,75	%S ber.:	11,07

ESI-MS: 1215 (32, $[2 \times M + Na]^+$), 656 (13), 619 (100, $[M + Na]^+$), 181 (43, Xanthenyl)

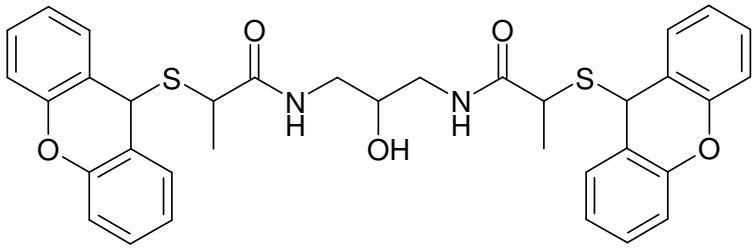
HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 619,1701 $[M + Na]^+$ gef.: 619,1723

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3274br/s, 3071w, 1651s, 1533s, 1479s, 1256s, 916m, 747s

^{1}H-NMR (500 MHz, [D$_6$]-DMSO):
δ (ppm) = 7.90 (s, 2H, 2 x N**H**), 7.46 – 7.42 (m, 4H, Aromat), 7.33 – 7.30 (m, 4H, Aromat), 7.16 – 7.13 (m, 8H, Aromat), 5.44 (s, 2H, 2 x 9'-H), 3.32 (m, 4H, 2 x 2-H), 3.10 (s, 4H, NHC**H$_2$**C**H$_2$**NH), 1.16 (m, 6H, 2 x CHC**H$_3$**)

^{13}C-NMR (126 MHz, [D$_6$]-DMSO):
δ (ppm) = 171.73 (2 x C-1), 151.68, 129.45, 128.79, 123.55, 122.22, 116.20 (Aromat), 39.84 (2 x C-9'), 39.67 (NH**C**H$_2$**C**H$_2$NH), 39.17 (2 x C-2), 18.45 (2 x **C**H$_3$)

N,N'-{ [2-Hydroxy]propan-1,3-diyl}di[2-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäureamid] (132)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
1332 mg *N,N'*-[(2-Hydroxy)propan-1,3-diyl]di(2-sulfanylpropionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 5 h 10 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,813 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 326 C	praktisch: 854 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 4,0	praktisch: 10,5

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (3 : 1)

Ausbeute: 530 mg (17 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 186 °C Ethylacetat

$C_{35}H_{34}N_2O_5S_2$ 626,80 g/mol

Elementaranalyse:				
	%H ber.:	5,47	%H gef.:	5,35
	%N ber.:	4,47	%N gef.:	4,50
	%S ber.:	10,23	%S gef.:	10,44

ESI-MS: 1275 (29, $[2 \times M + Na]^+$), 649 (100, $[M + Na]^+$), 181 (7, Xanthenyl)

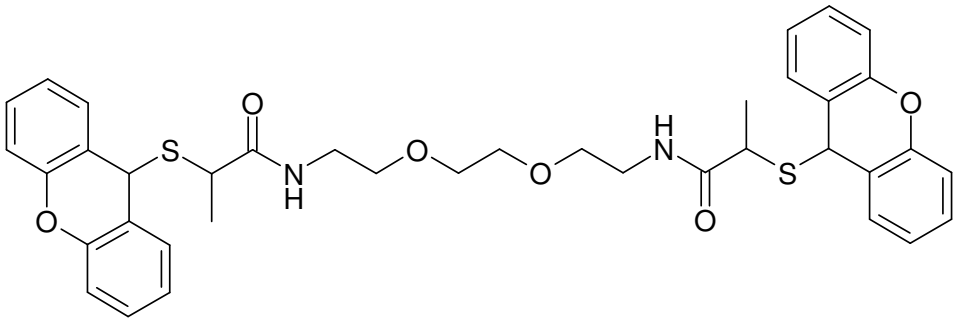
HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 649,1807 $[M + Na]^+$ gef.: 649,1819

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3300br/m, 2999w, 1643s, 1478s, 1254s, 1256s, 756m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.96 – 7.91 (d, 2H, 2 x N**H**), 7.49 – 7.42 (m, 4H, Aromat), 7.33 – 7.28 (m, 4H, Aromat), 7.17 – 7.10 (m, 8H, Aromat), 5.47 (s, 2H, 2 x 9'–H), 5.04 (d, 1H, O**H**, *J* = 5,0 Hz), 3.64 – 3.60 (m, 1H, C**H**OH), 3.45 – 3.37 (m, 2H, 2 x 2-H), 3.20 – 3.01 (m, 4H, 2 x NHC$\mathbf{H_2}$), 1.20 – 1.06 (m, 6H, 2 x C$\mathbf{H_3}$)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 171.79 (2 x C-1), 151.70, 128.95, 128.64, 123.55, 122.38, 116.16 (Aromat), 68.20 (2 x C-9'), 39.83 (NH**C**H_2CH**C**H_2NH), 39.66 (NHCH_2**C**HCH_2NH), 39.50 (2 x C-2), 18.45 + 18.36 (2 x **C**H_3)

N,N'-(3,6-Dioxaoctan-1,8-diyl)di[2-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäure-amid] (133a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
1622 mg *N,N*-(3,6-Dioxaoctan-1,8-diyl)di(2-sulfanyl-propionsäureamid) (5,0 mmol)
ELD: 4 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,593 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 473 C	praktisch: 848 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 4,0	praktisch: 7,2

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (3 : 1)

Ausbeute:	840 mg (25 % d. Th.)	gelb, mikrokristallin
Fp.:	67 °C	Ligroin
$C_{38}H_{40}N_2O_6S_2$		684,88 g/mol

Elementaranalyse:	%C ber.: 66,64	%C gef.: 66,12
	%H ber.: 5,89	%H gef.: 6,00
	%N ber.: 4,09	%N gef.: 4,30
	%S ber.: 9,36	%S gef.: 9,19

ESI-MS: 1391 (12, $[2 \times M + Na]^+$), 707 (100, $[M + Na]^+$), 181 (12, Xanthenyl)

HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 707,2226 $[M + Na]^+$ gef.: 707,2245

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3310br/s, 2927s, 1652s, 1522s, 1478s, 1255s, 1117s, 757s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.37 – 7.31 (m, 4H, Aromat), 7.28 – 7.24 (m, 4H, Aromat), 7.12 – 7.08 (m, 8H, Aromat), 6.70 (s, 2H, 2 x N**H**), 5.29 (s, 2H, 2 x 9'-H), 3.63 – 3.57 (s, 4H, 2 x C**H$_2$**O), 3.45 – 3.43 (t, 4H, 2 x C**H$_2$**O, *J* = 5,3 Hz), 3.39 – 3.17 (m, 6H, 2 x NHC**H$_2$** + 2 x 2-H), 1.31 – 1.25 (d, 6H, 2 x CHC**H$_3$**, *J* = 7,3 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 172.30 (2 x C-1), 152.48, 129.28, 128.93, 123.68, 121.40, 116.83 (Aromat), 70.25 (O**C**H$_2$**C**H$_2$O), 69.65 (2 x O**C**H$_2$CH$_2$NH), 43.38 (2 x C-9'), 43.20 (2 x NH**C**H$_2$), 39.34 (2 x C-2), 18.92 (2 x **C**H$_3$)

Anodische Oxidation von Xanthen und *N*-Propyl-3-sulfanylpropionsäureamid

Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
736 mg *N*-Propyl-3-sulfanylpropionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 2 h 30 min

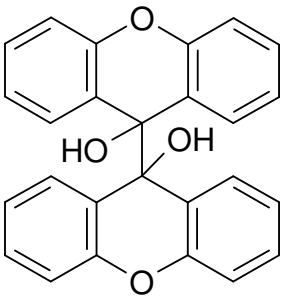
Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,532 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 398 C praktisch: 910 C

Elektronen/Xanthen-Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 4,6

Herstellung Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
1. Fraktion: 9,9'-Bixanthen-9,9'diol
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 9)
2. Fraktion: *N*-Propyl-3-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäureamid
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 1)

9,9'-Bixanthen-9,9'-diol (167)

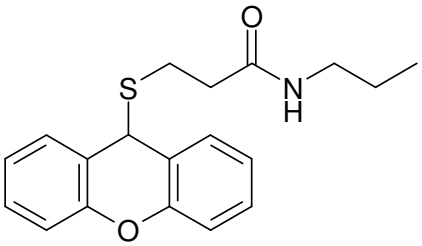


Ausbeute 200 mg (10 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

$C_{26}H_{18}O_4$ (394,43 g/mol)

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [95].

N-Propyl-3-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäureamid (122a)



Ausbeute: 676 mg (41 % d. Th.) weiße wollige Substanz

Fp.: 148 °C Toluen

$C_{19}H_{21}NO_2S$ 327,45 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	69,69	%C gef.:	69,67
	%H ber.:	6,46	%H gef.:	6,40
	%N ber.:	4,28	%N gef.:	4,43
	%S ber.:	9,79	%S gef.:	9,43

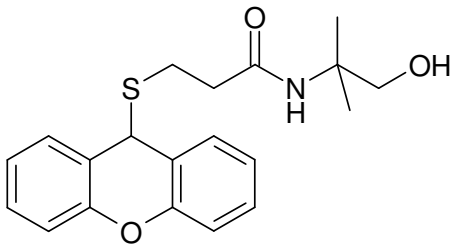
ESI-MS: 677 (36, $[2 \times M + Na]^+$), 350 (100, $[M + Na]^+$), 181 (14, Xanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3304br/m, 2930w, 1638s, 1558w, 1476m, 1458m, 1258s, 755m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.45 – 7.44 (d, 2H, Aromat, *J* = 7,8 Hz), 7.27 – 7.24 (m, 2H, Aromat), 7.13 – 7.08 (m, 4H, Aromat), 5.29 (s, 1H, 9'-H), 5.24 (s, 1H, N**H**), 3.12 – 3.08 (m, 2H, NHC**H$_2$**), 2.58 – 2.55 (t, 2H, 3-H, *J* = 7,1 Hz), 2.05 – 2.01 (t, 2H, 2-H, *J* = 7,2 Hz), 1.48 – 1.41 (m, 2H, CH_2C**H$_2$**CH_3, 0.88 (t, 3H, C**H$_3$**, *J* = 7,4 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 170.84 (C-1), 152.13, 129.62, 128.67, 123.59, 121.59, 116.47 (Aromat), 42.07 (NH**C**H_2), 41.16 (C-9'), 36.32 (C-2), 25.13 (NHCH_2**C**H_2), 22.75 (C-3), 11.32 (**C**H_3)

N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-3-(9-xanthenylsulfanyl)propionsäure-amid (123a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
886 mg *N*-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-3-sulfanylpropionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 4 h 15 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,827 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen	theoretisch: 221 C	praktisch: 638 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 5,8

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (2 : 1)

Ausbeute:	410 mg (23 % d. Th.)	weiße wollige Substanz
Fp.:	96 °C	Cyclohexan
$C_{20}H_{23}NO_3S$		357,48 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	67,20	%C gef.:	67,23
	%H ber.:	6,49	%H gef.:	6,35
	%N ber.:	3,92	%N gef.:	4,22
	%S ber.:	8,97	%S ber.:	9,10

EI-MS: 357 (3, M^+), 181 (100, Xanthenyl), 152 (10), 58 (15), 43 (12)

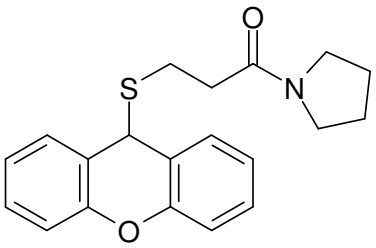
IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3270br/w, 2923w, 1631m, 1558w, 1476m, 1459m, 1257s, 757m, 743w

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.46 – 7.44 (d, 2H, Aromat, *J* = 7,6 Hz), 7.29 – 7.25 (m, 2H, Aromat), 7.14 – 7.08 (m, 4H, Aromat), 5.30 (s, 1H, N**H**), 5.22, (s, 1H, 9'-H), 4.44,

(s, 1H, O**H**), 3.52, (s, 2H, C**H**$_2$OH), 2.56 – 2.53 (t, 2H, 3-H, *J* = 6,9 Hz), 1.96 – 1.93 (t, 2H, 2-H, *J* = 6,9 Hz), 1.20 (s, 6H, 2 x C**H**$_3$)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 171.84 (C-1), 152.16, 129.67, 128.78, 123.73, 121.51, 116.50 (Aromat), 69.94 (**C**H$_2$OH), 56.19 (N**C**), 42.08 (C-9'), 36.78 (C-2), 25.26 (2 x **C**H$_3$), 24.62 (C-3)

3-(9-Xanthenylsulfanyl)-(*N*,*N*-butan-1,4-diyl)propionsäureamid (124)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
796 mg 3-Sulfanyl-(*N*,*N*-butan-1,4-diyl)propionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 2 h 30 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,323 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 213 C praktisch: 364 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 3,4

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 1)

Ausbeute: 375 mg (22 % d. Th.) gelbe Kristalle

Fp.: 99 °C Ligroin

$C_{20}H_{21}NO_2S$ 339,46 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	70,77	%C gef.:	70,88
	%H ber.:	6,24	%H gef.:	6,20
	%N ber.:	4,13	%N gef.:	4,33
	%S ber.:	9,45	%S ber.:	9,39

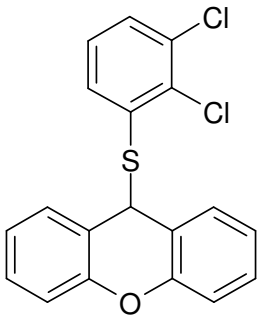
EI-MS: 362 (100, $[M + Na]^+$), 181 (46, Xanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3448br/w, 2976w, 1639s, 1623s, 1475m, 1461m, 1254s, 757m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.46 – 7.44 (d, 2H, Aromat, *J* = 7,6 Hz), 7.25 – 7.22 (m, 2H, Aromat), 7.11 – 7.06 (m, 4H, Aromat), 5.28 (s, 1H, 9'-H), 3.39 – 3.36 (t, 2H, NC**H$_2$**, *J* = 6,9 Hz), 3.11 – 3.08 (t, 2H, NC**H$_2$**, *J* = 6,8 Hz), 2.65 – 2.62 (t, 2H, 3-H, *J* = 7,4 Hz), 2.16 (t, 2H, 2-H, *J* = 7,4 Hz), 1.86 (m, 2H, NCH_2C**H$_2$**), 1.78 (m, 2H, NCH_2C**H$_2$**)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 169.45 (C-1), 152.14, 129.61, 128.49, 123.46, 121.81, 116.45 (Aromat), 46.23 + 45.52 (2 x N**C**H_2), 42.21 (C-9'); 34.75 (C-2), 25.93 + 24.45 (2 x NCH_2**C**H_2), 24.29 (C-3)

9-(2,3-Dichlorphenylsulfanyl)xanthen (135a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
895 mg 2,3-Dichlorthiophenol (5,0 mmol)
ELD: 3 h 40 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,296 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 285 C praktisch: 940 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 6,6

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: n-Hexan

Ausbeute: 530 mg (30 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 93 °C Isopropanol

$C_{19}H_{12}Cl_2OS$ 359,28 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	63,52	%C gef.:	63,52
	%H ber.:	3,37	%H gef.:	3,61
	%Cl ber.:	19,74	%Cl gef.:	19,88
	%S ber.:	8,92	%S ber.:	8,87

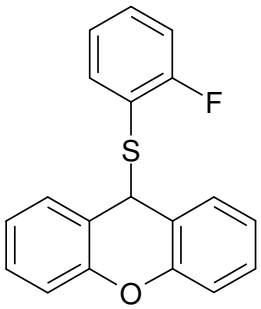
EI-MS: 359 (3, M^+), 358 (4), 181 (100, Xanthenyl), 152 (16), 143 (6), 72 (12), 59 (25), 43 (16)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 1602m, 1481s, 1455s, 1391s, 1331m, 1258s, 1153m, 900m, 776s, 749s, 703s, 645s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.42 – 7.40 (dd, 1H, Aromat, *J* = 2,5/7,1 Hz), 7.26 – 7.27 (m, 2H, Aromat), 7.10 – 7.06 (m, 4H, Aromat), 7.01 – 6.91 (m, 4H, Aromat), 6,69 (s, 1H, 9'-H)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 152.32, 138.17, 136.43, 134.08, 133.50, 131.18, 129.22, 128.99, 126.88, 123.18, 120.79, 116.56 (Aromat), 46.85 (C-9')

9-(2-Fluorphenylsulfanyl)xanthen (139a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
641 mg 2-Fluorthiophenol (5,0 mmol)
ELD: 3 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,358 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 306 C	praktisch: 565 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 3,7

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: n-Hexan

Ausbeute: 489 mg (32 % d. Th.) gelb, mikrokristallin

Fp.: 97 °C Isopropanol

$C_{19}H_{13}FOS$ 308,38 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	74,00	%C gef.:	73,75
%H ber.:	4,25	%H gef.:	4,46
%S ber.:	10,40	%S gef.:	10,23

ESI-MS: 639 (100, $[2 \times M + Na]^+$), 389 (14), 331 (9, $[M + Na]^+$), 181 (25, Xanthenyl)

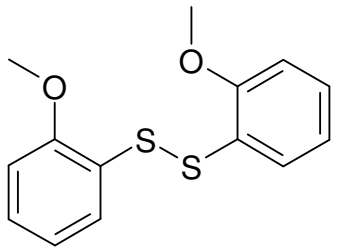
HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 331,0569 $[M + Na]^+$ gef.: 331,0595

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3026w, 1599w, 1470s, 1253s, 1222m, 757s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.23 – 7.28 (m, 1H, Aromat), 7.25 – 7.18 (m, 5H, Aromat), 7.03 – 6.99 (m, 4H, Aromat), 6.91 – 6.88 (m, 2H, Aromat), 5.58 (s, 1H, 9'-H)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 164.64, 162.67, 152.13, 138.33, 131.34, 129.18, 128.75, 124.12, 123.13, 121.13, 116.39, 115.43 (Aromat), 46.82 (C-9')

Bis-(2-methoxyphenyl)disulfid (134)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)

701 mg 2-Methoxythiophenol (5,0 mmol)
ELD: 3 h 40 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,537 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

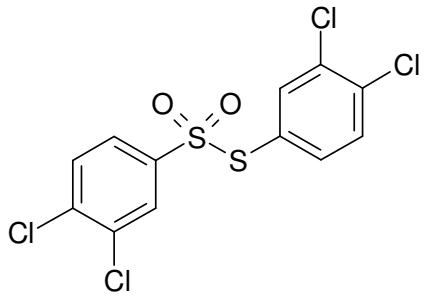
Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 298 C	praktisch: 780 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 5,2

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 13)

Ausbeute:	476 mg (34 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
$C_{14}H_{14}O_2S_2$		278,39 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [96].

S-(3,4-Dichlorphenyl)-3,4-dichlorbenzolthiosulfonat (138)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 895 mg 3,4-Dichlorthiophenol (5,0 mmol)
20,0 g gereinigtes Wasser Ph. Eur. (1,1 mol)
ELD: 2 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,397 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 567 C	praktisch: 1032 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 6,0	praktisch: 10,9

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: tert-Butylmethylester/n-Hexan (3 : 8)

Ausbeute:	380 mg (20 % d. Th.)	gelb, mikrokristallin
Fp.:	126 °C	Isopropanol
$C_{12}H_6Cl_4O_2S_2$		388,12 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	37,14	%C gef.:	37,51
	%H ber.:	1,56	%H gef.:	1,91
	%Cl ber.:	36,54	%Cl gef.:	36,77
	%S ber.:	16,52	%S gef.:	16,29

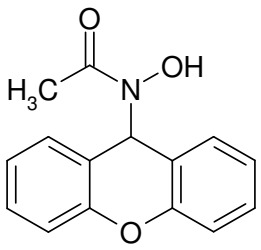
EI-MS: 392 (23), 390 (13), 389 (83), 388 (M^+, 25), 387 (100), 386 (20), 385 (93), 181 (20), 180 (30), 179 (58), 178 (41), 177 (61)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3425w, 3062w, 2363w, 1488s, 1468m, 1176m, 913m, 742m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.67 (d, 1H, Aromat, *J* = 2,1 Hz), 7.57 (d, 1H, Aromat, *J* = 8,5 Hz), 7.50 – 7.47 (m, 2H, Aromat), 7.42 – 7.39 (m, 1H, Aromat), 7.26 – 7.24 (m, 1H, Aromat)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 142.01, 139.23, 137.69, 137.18, 135.32, 133.98, 133.87, 131.48, 131.06, 129.32, 126.92, 126.36 (Aromat)

N-Hydroxy-*N*-(9-xanthenyl)-acetamid (143a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
375 mg Acetohydroxamsäure (5,0 mmol)
ELD: 4 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,231 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 499 C	praktisch: 738 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 3,0

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 2)

Ausbeute:	660 mg (52 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
Fp.:	210 °C	n-Hexan
$C_{15}H_{13}NO_3$		255,28 g/mol

Elementaranalyse:	%H ber.:	5,13	%H gef.:	5,10
	%N ber.:	5,49	%N gef.:	5,40

ESI-MS: 533 (13, $[2 \times M + Na]^+$), 382 (10), 336 (25, $[M + Na + Aceton]^+$), 278 (6, $[M + Na]^+$), 181 (100, Xanthenyl)

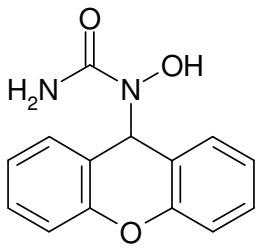
HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 278,0793 $[M + Na]^+$ gef.: 278,0759

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3073br/w, 2831br/m, 1577m, 1483s, 1456s, 1258s, 1120m, 750s

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 9.47 (s, 1H, OH), 7.37 – 7.33 (m, 4H, Aromat), 7.18 – 7.15 (m, 4H, Aromat), 6.91 (s, 1H, 9'-H), 2.03 (s, 3H, C**H$_3$**)

^{13}C-NMR (126 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 171.01 (**C**O), 152.01, 129.06, 129.09, 123.31, 119.07, 116.03 (Aromat), 49.53 (C-9'), 20.47 (**C**H$_3$)

N-Hydroxy-*N*-(9-xanthenyl)harnstoff (148a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
380 mg Hydroxyharnstoff (5,0 mmol)
ELD: 3 h 30 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,250 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 351 C praktisch: 850 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 4,8

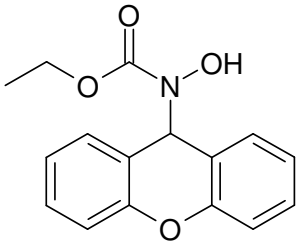
Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 4)

Ausbeute: 466 mg (36 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

$C_{14}H_{12}N_2O_3$ 256,26 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [82]

N-Hydroxy-*N*-(9-xanthenyl)-carbamidsäureethylester (145a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
525 mg *N*-Hydroxycarbamidsäureethylester (5,0 mmol)
ELD: 4 h 30 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,465 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 325 C praktisch: 990 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 6,1

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (2 : 1)

Ausbeute: 480 mg (34 % d. Th.) weiße Kristalle

Fp.: 184 °C Isopropanol

$C_{16}H_{15}NO_4$ 285,30 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	67,36	%C gef.:	66,98
	%H ber.:	5,30	%H gef.:	5,53
	%N ber.:	4,91	%N gef.:	4,82

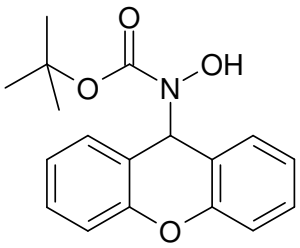
ESI-MS: 366 (23, $[M + Na + Aceton]^+$), 181 (100, Xanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3282br/s, 2917w, 1653s, 1579m, 1484s, 1459s, 1424s, 1382s, 1321s, 1255s, 1121s, 1099s, 754s

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 9.15 (s, 1H, O**H**), 7.41 – 7.45 (m, 4H, Aromat), 7.20 -3.13 (m, 4H, Aromat), 6.47 (s, 1H, 9'-H), 4.19 – 4.15 (q, 2H, C**H**$_2$, *J* = 7,0), 1.27 – 1.15 (t, 3H, C**H**$_3$, *J* = 7,1)

^{13}C-NMR (126 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 157.51(**C**O), 152.67, 130.33, 129.67, 123.95, 119.80, 116.51 (Aromat), 54.15 (C-9'), 62.02 (**C**H_2), 15.19 (**C**H_3)

N-Hydroxy-*N*-(9-xanthenyl)-carbamidsäure-tert.-butylester (146a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
666 mg *N*-Hydroxycarbamidsäure-tert.-butylester (5,0 mmol)
ELD: 3 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,254 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 437 C praktisch: 615 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 2,8

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 6)

Ausbeute: 710 mg (45 % d. Th.) weiße wollige Substanz

Fp.: 150 °C Ligroin

$C_{18}H_{19}NO_4$ 313,36 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	69,00	%C gef.:	68,87
%H ber.:	6,11	%H gef.:	6,26
%N ber.:	4,47	%N gef.:	4,21

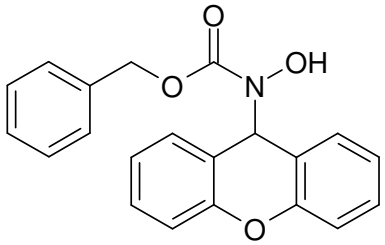
ESI-MS: 1277 (10, $[4 \times M + Na + 2H]^+$), 962 (23, $[3 \times M + Na]^+$), 649 (47, $[2 \times M + Na]^+$), 555 (47) 394 (50), 181 (100, Xanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3384br/m, 2986w, 1662s, 1482s, 1260s, 753s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.46 – 7.44 (d, 2H, Aromat, *J* = 7,8 Hz), 7.33 – 7.00 (m, 2H, Aromat), 7.14 – 7.08 (m, 4H, Aromat), 6.42 (s, 1H, 9'-H), 5.94 (s, 1H, O**H**), 1.49 (s, 9H, 3 x C$\mathbf{H_3}$)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 156.43 (**C**O), 152.40, 129.88, 128.78, 123.58, 118.63, 116.60 (Aromat), 55.35 (C-9'), 82.58 (**C**$(CH_3)_3$), 28.23 (3 x **C**H_3)

N-(Hydroxy)-*N*-(9-xanthenyl)-carbamidsäurebenzylester (147a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
836 mg *N*-Hydroxycarbamidsäurebenzylester (5,0 mmol)
ELD: 5 h

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,216 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse schwach gelbe Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 459 C	praktisch: 772 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 3,4

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 6)

Ausbeute:	826 mg (48 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
Fp.:	137 °C	Cyclohexan
$C_{21}H_{17}NO_4$		347,37 g/mol

Elementaranalyse: %H ber.: 4,93 %H gef.: 4,93
%N ber.: 4,03 %N gef.: 3,73

ESI-MS: 1064 (6, $[3 \times M + Na]^+$), 717 (15, $[2 \times M + Na]^+$), 428 (45, $[M + Na + Aceton]^+$), 370 (17, $[M + Na]^+$), 181 (100, Xanthenyl)

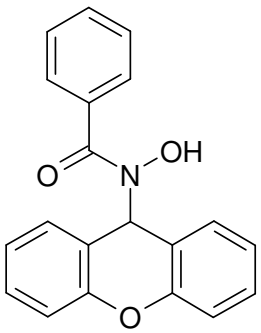
HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 370,1055 $[M + Na]^+$ gef.: 370,1030

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3145br/w, 2933w, 1696s, 1483s, 1458s, 1410m, 1258s, 1106s, 755m, 699m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.61 – 7.55 (m, 10H, Aromat), 7.14 – 6.98 (m, 3H, Aromat), 6.54 (s, 1H, 9'-H), 5.68 (s, 1H, O**H**), 5.26 (s, 2H, (C**H$_2$**)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 156.80 (**C**O), 152.61, 135.62, 129.55, 128.93, 128.60, 128.46, 128.33, 128.10, 128.01, 123.37, 117.95, 116.70 (Aromat), 54.64 (C-9'), 68.28 (**C**H_2)

N-Hydroxy-*N*-(9-xanthenyl)benzamid (144)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
686 mg Benzohydroxamsäure (5,0 mmol)
ELD: 3 h 40 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,288 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 225 C	praktisch: 682 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 6,1

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 4)

Ausbeute:	370 mg (23 % d. Th.)	weiße Kristalle
Fp.:	185 °C	Ethylacetat
$C_{20}H_{15}NO_3$		317,35 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	75,70	%C gef.:	75,16
	%H ber.:	4,76	%H gef.:	5,08
	%N ber.:	4,41	%N gef.:	4,81

ESI-MS: 1022 (5), 974 (15, $[3 \times M + Na]^+$), 657 (25, $[2 \times M + Na]^+$), 398 (31,[M. + Na + Aceton]$^+$), 181 (100, Xanthenyl)

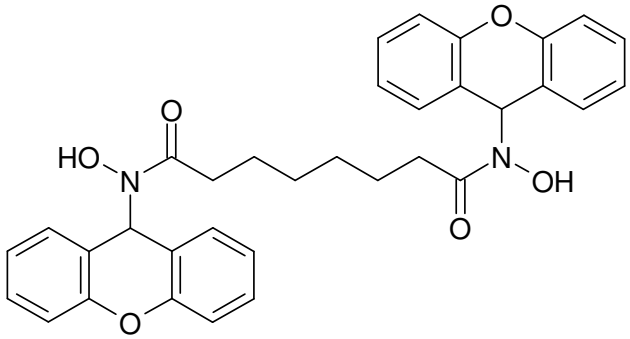
HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 340,0950 $[M + Na]^+$ gef.: 340,0921

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3444w, 3045br/w, 2855w, 1604m, 1591m, 1484s, 1458s, 1258s, 749s

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 9.65 (s, 1H, O**H**), 7.68 (d, 3H, Aromat, *J* = 7,1 Hz), 7.57 – 7.35 (m, 10H, Aromat), 7.19 (s, 1H, 9'-H)

^{13}C-NMR (126 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 169.24 (**C**O), 152.03, 134.45, 130.19, 129.30, 129.09, 128.28, 127.72, 123.45, 118.84, 116.14 (Aromat), 51.48 (C-9')

Octan-*N,N'*-dihydroxy-*N,N'*-(9-xanthenyl)disäurediamid (149)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
1021 mg Octandihydroxamsäure (5,0 mmol)
ELD: 4 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,314 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 820 C	praktisch: 1170 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 4,0	praktisch: 5,7

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 3)

Ausbeute:	1200 mg (43 % d. Th.)	weißes Pulver
Fp.:	196 °C	Isopropanol
$C_{34}H_{32}N_2O_6$		564,64 g/mol

Elementaranalyse: %C ber.: 72,33 %C gef.: 72,03
%H ber.: 5,71 %H gef.: 6,03
%N ber.: 4,96 %N gef.: 4,37

ESI-MS: 1153 (25, $[2 \times M + Na]^+$), 587 (100, $[M + Na]^+$), 381 (18), 181 (28, Xanthenyl)

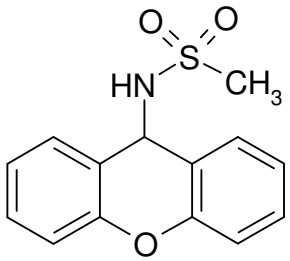
HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 587,2158 $[M + Na]^+$ gef.: 587,2133

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3258br/s, 2945s, 1663s, 1604s, 1482s, 1460s, 1428s, 1258s, 1121s, 758s

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 9.38 (s, 2H, 2 x O**H**), 7.37 – 7.31 (m, 8H, Aromat), 7.21 – 7.05 (m, 8H, Aromat), 6.91 (s, 2H, 2 x 9'-H), 2.36 (t, 4H, 2 x COC**H_2**, *J* = 7,1 Hz), 1.55 (s, 4H, $COCH_2C$**H_2**CH_2CH_2C**H_2**CH_2OC), 1.29 (s, 4H, $COCH_2CH_2C$**H_2**C**H_2**CH_2CH_2OC)

^{13}C-NMR (126 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 173.66 (2x **C**O), 152.00, 129.12, 129.06, 123.35, 119.14, 115.95 (Aromat), 49.66 (2 x C-9'), 31.76 (2 x CO**C**H_2), 28.50 ($COCH_2$**C**$H_2CH_2CH_2$**C**H_2CH_2OC), 23.91 ($COCH_2CH_2$**C**H_2**C**$H_2CH_2CH_2OC$)

Methan-*N*-(9-xanthenyl)sulfonamid (150a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)

476 mg Methansulfonamid (5,0 mmol)
ELD: 4 h

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,671 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse gelbe Lösung färbte sich schließlich grün. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

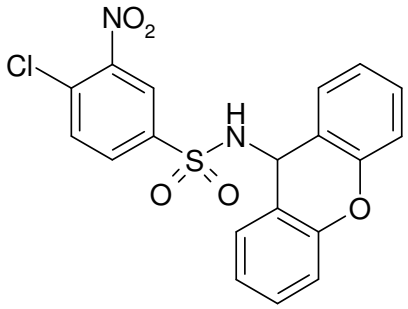
Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 582 C	praktisch: 844 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 2,9

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: tert-Butylmethylether/n-Hexan (3 : 8)

Ausbeute:	830 mg (60 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
$C_{34}H_{32}N_2O_6$		275,33 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [82].

4-Chlor-3-nitro-*N*-(9-xanthenyl)benzensulfonamid (153a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
1183 mg 4-Chlor-3-nitrobenzensulfonamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,413 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse gelbe Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 431 C	praktisch: 842 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 3,9

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 4)

Ausbeute:	930 mg (45 % d. Th.)	gelb, mikrokristallin
Fp.:	180 °C	Isopropanol
$C_{19}H_{13}ClN_2O_5S$		416,84 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	54,75	%C gef.:	54,21
	%H ber.:	3,14	%H gef.:	3,19
	%N ber.:	6,72	%N gef.:	6,55
	%Cl ber.:	8,51	%Cl gef.:	8,65
	%S ber.:	7,69	%S gef.:	7,71

EI-MS: 416 (6, M^+), 350 (13), 236 (71), 195 (74), 181 (100, Xanthenyl), 152 (51)

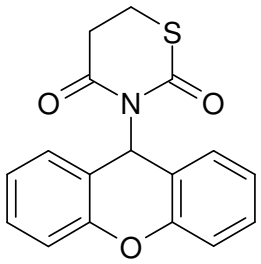
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 416,0234 $[M]^+$ gef.: 416,0235

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3309m, 1482s, 1456s, 1345s, 1261s, 1168m, 1014m, 754m

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 9.01 (d, 1H, Aromat, *J* = 6,0 Hz), 8.26 (d, 1H, Aromat, *J* = 1,8 Hz), 8.01 – 7.94 (m, 2H, Aromat), 7.35 – 7.30 (m, 2H, Aromat), 7.15 (d, 3H, Aromat, *J* = 8,0 Hz), 7.01 (m, 2H, Aromat), 5.84 (s, 1H, 9'-H), 4.29 (m, 1H, N**H**)

^{13}C-NMR (126 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 151,19, 147.04, 142.53, 132.82, 130.89, 129.36, 129.26, 129.01, 123.47, 123.14, 120.23, 116,25 (Aromat), 48,8 (C-9')

3-(9-Xanthenyl)-[1,3]thiazinan-2,4-dion (154)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
656 mg [1,3]Thiazinan-2,4-dion (5,0 mmol)
ELD: 4 h

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,242 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 493 C	praktisch: 676 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 2,7

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 3)

Ausbeute:	795 mg (51 % d. Th.)	weiße Kristallin
Fp.:	234 °C	Ethylacetat
$C_{17}H_{13}NO_3S$		311,36 g/mol

Elementaranalyse:	%H ber.:	4,21	%H gef.:	3,82
	%N ber.:	4,50	%N gef.:	4,40
	%S ber.:	10,30	%S gef.:	10,50

ESI-MS: 956 (10, $[3 \times M + Na]^+$), 645 (57, $[2 \times M + Na]^+$), 392 (26), 334 (17, $[M + Na]^+$), 181 (100, Xanthenyl)

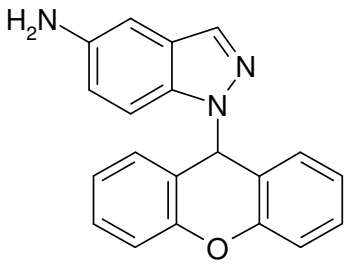
HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 334,0514 $[M + Na]^+$ gef.: 334,0537

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3746w, 1701s, 1642s, 1484s, 1458s, 1335s, 1292s, 1262s, 907m, 749s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.31 – 7.23 (m, 4H, Aromat), 7.13 – 7.09 (d, 2H, Aromat, J = 8,3 Hz), 7.05 – 7.04 (m, 2H, Aromat), 7.01 (s, 1H, 9'-H), 3.03 – 3.01 (m, 2H, $CH_2C\underline{\mathbf{H_2}}S$), 2.91 (m, 2H, $C\underline{\mathbf{H_2}}CH_2S$)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 152.51 (2 x **C**O), 129.32, 127.77, 122.98, 119.14, 116.25 (Aromat), 48.80 (C-9'), 34.76 ($CO\underline{\mathbf{C}}H_2$), 21.88 ($S\underline{\mathbf{C}}H_2$)

5-Amino-1-(9-xanthenyl)indazol (155)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
666 mg 5-Amino-1*H*-indazol (5,0 mmol)
ELD: 3 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,433 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 326 C praktisch: 860 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 5,3

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Dichlormethan

Ausbeute: 530 mg (34 % d. Th.) gelb, mikrokristallin

Fp.: 180 °C Isopropanol

$C_{20}H_{15}N_3O$ 313,36 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	76,66	%C gef.:	76,56
%H ber.:	4,82	%H gef.:	5,37
%N ber.:	13,41	%N gef.:	12,90

ESI-MS: 372 (100, $[M + H + Aceton]^+$), 354 (27), 314 (27), 181 (38, Xanthenyl)

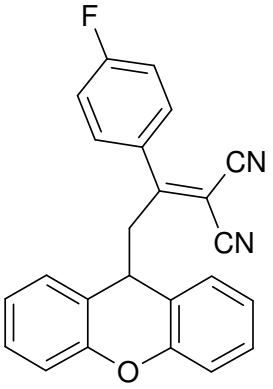
HR-ESI-MS: $[M + H]^+$ ber.: 314,1293 $[M + H]^+$ gef.: 314,1278

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3426br/m, 3341m, 1513s, 1482s, 1456s, 1331m, 1257s, 748s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.84 (s, 1H, Aromat), 7.31 – 7.28 (m, 2H, Aromat), 7.25 – 7.21 (m, 2H, Aromat), 7.12– 7.09 (t, 3H, Aromat, *J* = 8,5 Hz), 6.99 – 6.96 (t, 2H, Aromat, *J* = 7,4 Hz), 6.88 (s, 1H, 9'-H), 6.74 (d, 1H, Aromat, *J* = 8,7 Hz), 6.58 (d, 1H, Aromat, *J* = 8,9 Hz), 3.48 (s, 2H, N**H$_2$**)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 150.93, 140.50, 133.87, 131.97, 129.01, 129.01, 126.39, 123.66, 119.17, 118.48, 116.85, 110.68, 103.60 (Aromat), 55.74 (C-9')

2-Cyan-3-(4-fluorphenyl)-4-(9-xanthenyl)but-2-ennitril (161a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
931 mg 2-Cyan-3-(4-fluorphenyl)-2-butennitril (5,0 mmol)
ELD: 3 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,520 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 113 C	praktisch: 888 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 15,7

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 6)

Ausbeute:	215 mg (12 % d. Th.)	orange Nadeln
Fp.:	181 °C	Isopropanol
$C_{24}H_{15}FN_2O$		366,40 g/mol

Elementaranalyse: %H ber.: 4,13 %H gef.: 4,11
%N ber.: 7,65 %N gef.: 7,44

EI-MS: 366 (2, M^+), 364 (14), 338 (18), 186 (12), 182 (69), 181 (100, Xanthenyl)

ESI-MS: 1489 (14), 1122 (95, $[3 \times M + Na]^+$), 755 (67, $[2 \times M + Na]^+$), 447 (23), 381 (53), 181 (100, Xanthenyl)

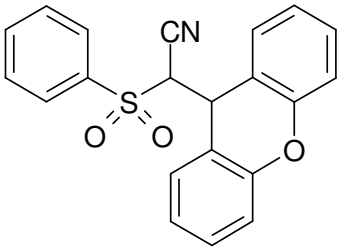
HR-ESI-MS: $[M]^+$ ber.: 366,1168 $[M]^+$ gef.: 366,1142

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3453br/m, 2232w, 1599m, 1559m, 1482s, 1458s, 1163m, 757s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.33 – 7.21 (m, 4H, Aromat), 7.13 – 6.93 (m, 8H, Aromat), 4.32 (t, 1H, 9'-H, *J* = 6,3 Hz), 3.42 – 3.34 (d, 2H, C**H**$_2$, *J* = 6,2 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 174.05 (**C**C(CN)$_2$), 165.70, 163.67, 152.03, 130.51, 128.79, 128.20, 123.60, 122.19, 116.85, 116.18, 116.00, (Aromat), 112.67 (**C**N), 112.13 (**C**N), 86.27 (**C**(CN)$_2$), 47.40 (C-9'), 38.87 (**C**H$_2$)

Phenylsulfonyl-(9-xanthenyl)acetonitril (157)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
906 mg Phenylsulfonylacetonitril (5,0 mmol)
ELD: 3 h 10 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,871 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse hellgelbe Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 326 C	praktisch: 912 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 5,6

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 4)

Ausbeute:	610 mg (34 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
Fp.:	170 °C	Isopropanol
$C_{21}H_{15}NO_3S$		361,42 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	69,79	%C gef.:	69,55
	%H ber.:	4,18	%H gef.:	4,15
	%N ber.:	3,88	%N gef.:	4,49
	%S ber.:	8,87	%S gef.:	8,86

EI-MS: 361 (2, M^+), 326 (13), 219 (17), 197 (17), 182 (33), 181 (100, Xanthenyl), 165 (3)

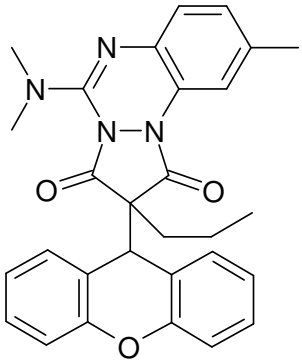
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 361,0773 $[M]^+$ gef.: 361,0792

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3445br/w, 2909w, 1256s, 1151s, 765s, 580s, 541m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.98 – 7.96 (d, 2H, Aromat, *J* = 7,3 Hz), 7.81 – 7.69 (t, 1H, Aromat, *J* = 7,6 Hz), 7.62 – 7.57 (q, 3H, Aromat, *J* = 8,3 Hz), 7.49 – 7.36 (m, 2H, Aromat), 7.33 – 7.30 (m, 1H, Aromat), 7.22 – 7.13 (m, 4H, Aromat), 5.29 (d, 1H, 9'-H, *J* = 3,2 Hz), 4.05 (d, 1H, C**H**CN, *J* = 3,4 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 153.06, 136.92, 135.21, 130.61, 129.97, 129.67, 129.61, 128.52, 124.23, 123.72, 117.39, 117.11 (Aromat), 112.09 (**C**N), 65.71 (**C**HCN), 37.84 (C-9')

4,5-Dihydro-6H-9-methyl-2-dimethylamino-5-propyl-5-(9-xanthenyl)-benzo[e]pyrazolo[1,2-a]-1,2,4-triazin-4,6-dion (158)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Xanthen (5,0 mmol)
1501 mg 4,5-Dihydro-6H-9-methyl-2-dimethylamino-5-propyl-benzo[e]pyrazolo[1,2-a]-1,2,4-triazin-4,6-dion (5,0 mmol)
ELD: 3 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,545 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 329 C	praktisch: 438 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 2,7

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 6)

Ausbeute:	820 mg (34 % d. Th.)	gelb, mikrokristallin
Fp.:	164 °C	n-Hexan

$C_{29}H_{28}N_4O_3$ 480,57 g/mol

Elementaranalyse: %C ber.: 72,48 %C gef.: 72,71
%H ber.: 5,87 %H gef.: 5,64

EI-MS: 480 (3, M^+), 300 (9), 271 (8), 181 (100, Xanthenyl), 160 (11), 111 (14), 43(17)

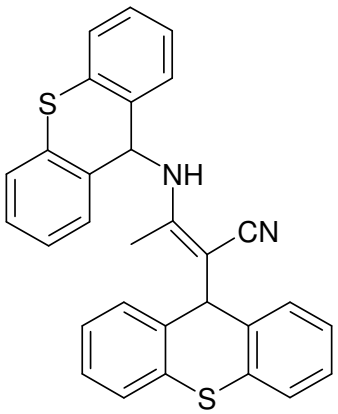
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 480,2202 $[M]^+$ gef.: 480,2178

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3447br/w, 2965w, 1715s, 1629s, 1600m, 1479m, 1458m, 1263s, 760m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.33 – 6.92 (m, 11H, Aromat. H), 4.46 (s, 1H, 9'-H), 2.74 (s, 6H, $N(C\underline{\mathbf{H}_3})_2$), 2.28 (s, 3H, $C\underline{\mathbf{H}_3}$), 1.93 – 1.76 (m, 2H, $CC\underline{\mathbf{H}_2}CH_2CH_3$), 1.13 – 1.08 (m, 2H, $CCH_2C\underline{\mathbf{H}_2}CH_3$), 0.85 (m, 3H, $CCH_2CH_2C\underline{\mathbf{H}_3}$)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 169.70 (**C**O), 164.66 (**C**O), 153.49, 144.14, 134.04, 129.71, 129.15, 129.02, 126.37, 123.64, 123.24, 122.88, 119.11, 116.86, 114.80 (Aromat), 59.12 (C-9'), 45.60 ($\underline{\mathbf{C}}H_3$), 39.74 ($N\underline{\mathbf{C}}H_3$), 36.97 ($N\underline{\mathbf{C}}H_3$), 21.30 ($C\underline{\mathbf{C}}H_2CH_2CH_3$), 18.22 ($CCH_2\underline{\mathbf{C}}H_2CH_3$), 14.09 ($CCH_2CH_2\underline{\mathbf{C}}H_3$)

2-(9-Thioxanthenyl)-3-(9-thioxanthenylamino)-2-butennitril (179)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
ELD: 3 h

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,571 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse gelbe Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 175 C praktisch: 894 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 4,0 praktisch: 20,4

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: tert-Butylmethylether/n-Hexan (3 : 8)

Ausbeute: 215 mg (9 % d. Th.) schwachgelb, mikrokristallin

Fp.: 208 °C Isopropanol

$C_{30}H_{22}N_2S_2$ 474,65 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	75,92	%C gef.:	75,52
%H ber.:	4,67	%H gef.:	4,66
%N ber.:	5,90	%N gef.:	5,86
%S ber.:	13,51	%S gef.:	13,24

EI-MS: 475 (3), 474 (7, M^+), 473 (8), 472 (18), 278 (48), 277 (12), 275 (19), 261 (16), 246 (20), 237 (12), 236 (16), 212 (19), 199 (45), 198 (77), 197 (100, Thioxanthenyl), 196 (10), 165 (30)

HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 474,1224 $[M]^+$ gef.: 474,1219

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3344br/m, 2181m, 1604s, 1368s, 1033m, 746s, 728s, 647m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.59 – 7.52 (m, 2H, Aromat), 7.41 – 7.39 (d, 2H, Aromat, *J* = 7,6 Hz), 7.35 – 7.17 (m, 10H, Aromat), 7.05 – 7.02 (t, 2H, Aromat, *J* = 7,6 Hz),

6.61 (d, 1H, 9'-H, *J* = 7,6 Hz), 5.50 – 5.48 (d, 1H, NHC**H**, *J* = 10,1 Hz) 5.11 (s, 1H, N**H**), 2.27 (s, 3H, C**H$_3$**)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 156.03 (CH_3**C**NH), 136.09, 133.22, 132.33, 131.54, 129.39, 127.65, 127.49, 127.39, 127.07, 126.97, 126.52, 124.93 (Aromat), 124.23 (**C**N), 82.18 (**C**CN), 57.24 (**C**HNH), 45.02 (**C**HCCN), 18.10 (**C**H_3)

Röntgenstrukturanalyse

KRISTALLDATEN:

Empirische Formel	$C_{30}H_{22}N_2S_2$
Molekulargewicht	474,62
Kristallgruppe	monoklin
Raumgruppe	P2 (1) / c
Kristallgröße	0,2 x 0,2 x 0,2 mm
Gitterparameter	a = 17,723 Å, α = 90 °C
	b = 7,850 Å, ß = 116,44 °C
	c = 18,935 Å, g = 90 °C
Zellvolumen	2358,7 Å^3
Röntgendichte	4, 1,337 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	2,204 mm^{-1}
F (000)	992

MESSDATEN:

Temperatur	293 K
Wellenlänge	1,54178 Å
Theta–Bereich	2,78-51,14
Maximale Indices	$-16 \leq h \leq 17$, $-6 \leq k \leq 7$, $-19 \leq 1 \leq 15$
Gesammelte Reflexe	5331 / 2536 [$R_{(int)}$ = 0,0941]
Vollständigkeit bis Theta = 58,80	100%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten /restraints / Parameter	2536 / 0 / 309
Goodness-of-fit on F^2	1,062
R-Wert [I > 2 sigma (I)]	R1 = 0,0473, wR2 = 0,1346
R-Wert für alle Daten	R1 = 0,0633. wR2 = 0,1490
Größte Restelektronendichte	0,298 und -0,493 e$^-$ / Å^3

BINDUNGSLÄNGEN [Å]:

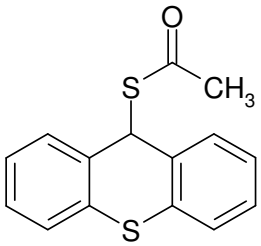
S1' – C1'	1,756	C8 – C13	1,378
S1' – C13'	1,757	C8 – C9	1,405
S1 – C1	1,760	C13' – C12'	1,389
S1 – C13	1,766	C13' – C8'	1,393
N2 – C16	1,354	C1 – C2	1,393
N2 – C7'	1,446	C16 – C17	1,498
C1' – C2'	1,394	C9 – C10	1,362
C1' – C6'	1,395	C13 – C12	1,391
C3' – C2'	1,368	C4' – C5'	1,384
C3' – C4'	1,373	C9' – C8'	1,383
C7 – C8	1,522	C9' – C10’	1,387
C7 – C6	1,529	C12 – C11	1,375
C7 – C14	1,527	C4 – C3	1,369
C6 – C5	1,382	C4 – C5	1,379
C6 – C1	1,395	C11 – C10	1,374
C6' – C5'	1,389	C11' – C12'	1,367
C6' – C7'	1,533	C11' – C10'	1,367
C14 – C16	1,363	C2 – C3	1,369
C14 – C15	1,425	C15 – N1	1,138
C7' – C8'	1,531		

BINDUNGSWINKEL [°]:

C1' – S1' – C13'	101,2	C2 – C1 – C6	120,6
C1 – S1 – C13	102,7	C2 –C1 – S1	115,9
C16 – N2 – C7'	128,1	C6 – C1 – S1	123,5
O2' – C1' – C6'	120,4	N2 – C16 – C14	120,0
C2' – C1' – S1'	117,9	N2 – C16 – C17	117,2
C6' – C1' – S1'	121,7	C14 – C16 – C17	122,8
C2' – C3' – C4'	119,6	C10 – C9 – C8	121,5
C8 – C7 – C6	115,4	C8 – C13 – C12	121,3
C8 – C7 – C14	113,3	C8 – C13 – S1	123,0
C6 – C7 – C14	111,6	C12 – C13 – S1	115,6
C5 – C6 – C1	117,7	C3' – C2' – C1'	120,4
C5 – C6 – C7	118,2	C3' – C4' – C5'	120,8
C1 – C6 – C7	124,1	C8' – C9' – C10'	120,7
C5' – C6' – C1'	118,2	C9' – C8' – C13'	118,4
C5' – C6' – C7'	121,4	C9' – C8' – C7'	121,8
C1' – C6' – C7'	120,3	C13'–C8'–C7'	119,6
C16 – S14 – C15	118,5	C11 – C12 – C13	119,9
C16 – C14 – C7	126,3	C3 –C4 – C5	119,8
C15 – C14 – C7'	115,1	C12 – C11 – C10	119,7
N2 – C7' – C8'	110,2	C12' – C11' – C10'	120,1

N2 – C7' – C6'	111,7	C4' – C5' – C6'	120,6
C8' – C7' – C6'	113,0	C4 – C5 – C6	121,6
C13 – C8 – C9	117,2	C11' – C10' – C9'	120,2
C13 – C8 – C7	125,3	C9 – C10 – C11	120,4
C9 – C8 – C7	117,5	C11' – C12' – C13'	120,4
C12' – C13' – C8'	120,2	C3 – C2 – C1	119,8
C12' – C13' – S1'	117,7	C2 – C3 – C4	120,5
C8' – C13' – S1'	122,5	N1 – C15 – C14	175,2

9-Thioxanthenylthiolacetat (103)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
381 mg Thioessigsäure (5,0 mmol)
ELD: 3 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,085 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 312 C praktisch: 1167 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 7,5

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Dichlormethan/n-Hexan (1 : 1)

Ausbeute: 440 mg (32 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 124 °C Isopropanol

$C_{15}H_{12}OS_2$ 272,39 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	66,14	%C gef.:	66,10
	%H ber.:	4,44	%H gef.:	4,46
	%S ber.:	23,54	%S gef.:	23,28

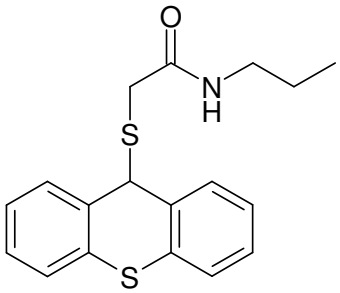
ESI-MS: 740 (9), 712 (8), 654 (8), 567 (10, $[2 \times M + Na]^+$), 381 (100), 353 (41), 197 (61, Thioxanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3454br/w, 1684s, 1465m, 1134w, 745m, 644w, 627w

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.59 – 7.52 (m, 2H, Aromat), 7.47 – 7.41 (m, 2H, Aromat), 7.28 – 7.21 (m, 4H, Aromat), 6.20 (s, 1H, 9'-H), 2.26 (s, 1H, C**H$_3$**)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 195.00 (C-1), 135.00, 134.17, 128.56, 127.52, 127.05, 127.01 (Aromat), 49.08 (C-9'), 30.45(**C**H_3)

N-Propyl-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)acetamid (104b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
666 mg 2-Sulfanyl-*N*-propyl-acetamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,140 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 217 C	praktisch: 1147 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 10,6

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 2)

Ausbeute:	370 mg (22 % d. Th.)	gelbe Nadeln
Fp.:	134 °C	Cyclohexan
$C_{18}H_{19}NOS_2$		329,49 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	65,62	%C gef.:	65,68
	%H ber.:	5,81	%H gef.:	5,75
	%N ber.:	4,25	%N gef.:	4,48
	%S ber.:	19,46	%S gef.:	19,32

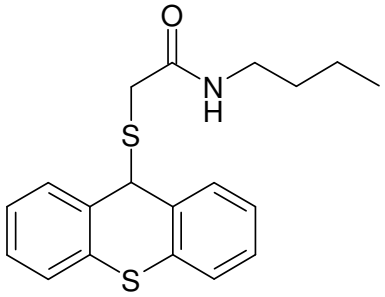
ESI-MS: 352 (47, $[M + Na]^+$), 197 (100, Thioxanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3454br/w, 1684s, 1465m, 1134w, 745m, 644w, 627w

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.46 – 7.42 (m, 2H, Aromat), 7.36 – 7.32 (m, 2H, Aromat), 7.28 – 7.24 (m, 4H, Aromat), 6.66 (s, 1H, N**H**), 5.33 (s, 1H, 9'-H), 3.08 (s, 2H, 2-H, 3.04 – 2.99 (m, 2H, NHC**H$_2$**), 1.50 – 1.41 (m, 2H, NHCH$_2$C**H$_2$**), 0.94 – 0.89 (t, 3H, C**H$_3$**, *J* = 7,4 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 167.95 (C-1), 133.17, 132.52, 129.16, 127.88, 127.08, 126.80 (Aromat), 51.97 (C-9'), 41.45 (NH**C**H$_2$), 35.55 (C-2), 22.60 NHCH$_2$**C**H$_2$), 11.42 (**C**H$_3$)

N-Butyl-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)acetamid (105b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
736 mg *N*-Butyl-2-sulfanylacetamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,788 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 252 C	praktisch: 1178 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 9,4

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 2)

Ausbeute:	450 mg (26 % d. Th.)	gelb, mikrokristallin
Fp.:	101 °C	n-Hexan
$C_{19}H_{21}NOS_2$		343,51 g/mol

Elementaranalyse:	%C ber.: 66,43	%C gef.: 66,32
	%H ber.: 6,16	%H gef.: 6,06
	%N ber.: 4,08	%N gef.: 4,60
	%S ber.: 18,67	%S gef.: 18,75

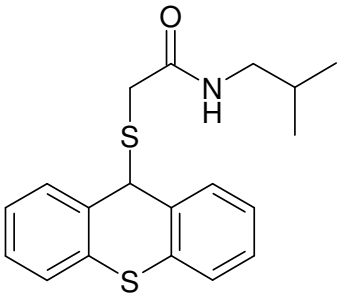
ESI-MS: 1052 (10, $[3 \times M + Na]^+$), 709 (100, $[2 \times M + Na]^+$), 424 (57), 366 (65, $[M + Na]^+$), 197 (34, Thioxanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3285br/m, 2931w, 1632s, 1557m, 735s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.45 – 7.42 (dd, 2H, Aromat, *J* = 3,4/5,5 Hz), 7.36 – 7.32 m, 2H, Aromat), 7.27 – 7.24 (m, 4H, Aromat), 6.62 (s, 1H, N**H**), 5.32 (s, 1H, 9'-H), 3.08 (s, 2H, 2-H), 3.06 – 3.03 (m, 2H, NHC**H$_2$**), 1.45 – 1.39 (m, 2H, NHCH$_2$C**H$_2$**), 1.36 – 1.29 (m, 2H, NHCH$_2$CH$_2$C**H$_2$**), 0.59 – 0.92 (t, 3H, C**H$_3$**, *J* = 7,2 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 167.91 (C-1), 133.18, 132.54, 129.16, 127.87, 127.08, 126.81 (Aromat), 51.99 (C-9'), 39.47 (NH**C**H$_2$), 35.56 (NHCH$_2$**C**H$_2$), 31.38 (C-2), 20.09 (**C**H$_2$CH$_3$), 13.72 (**C**H$_3$)

N-Isobutyl-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)acetamid (106b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
736 mg 2-Sulfanyl-*N*-isobutyl-acetamid (5,0 mmol)

ELD: 3 h 40 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,603 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 242 C	praktisch: 1402 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 11,6

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 2)

Ausbeute:	430 mg (25 % d. Th.)	gelb, mikrokristallin
Fp.:	93 °C	n-Hexan
$C_{19}H_{21}NOS_2$		343,51 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	66,43	%C gef.:	66,58
	%H ber.:	6,16	%H gef.:	6,09
	%N ber.:	4,08	%N gef.:	4,28
	%S ber.:	18,67	%S gef.:	18,79

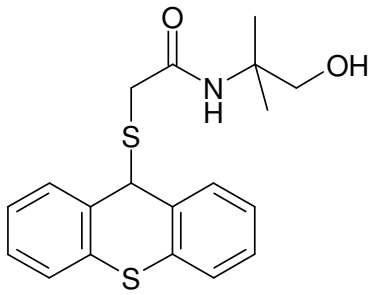
ESI-MS: 1052 (10, $[3 \times M + Na]^+$), 709 (100, $[2 \times M + Na]^+$), 424 (66), 366 (81, $[M + Na]^+$), 197 (74, Thioxanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3321br/m, 2958w, 1640s, 1554w, 1466m, 1440w, 743m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.46 – 7.42 (m, 2H, Aromat), 7.36 – 7.32 (m, 2H, Aromat), 7.28 – 7.24 (m, 4H, Aromat), 6.69 (s, 1H, N**H**), 5.33 (s, 1H, 9'-H), 3.09 (s, 2H, 2-H), 2.90 (m, 2H, NHC$\mathbf{H_2}$, *J* = 6,4 Hz), 1.75 – 1.66 (m, 1H, $NHCH_2C$**H**), 0.91 (d, 6H, $NHCH_2CH(C\mathbf{H_3})_2$, *J* = 6,6 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 168.02 (C-1), 133.19, 132.50, 129.17, 127.89, 127.11, 126.81 (Aromat), 51.96 (C-9'), 47.07 (NH**C**H_2), 35.61 (C-2), 28.38 (**C**H), 20.16 ((**C**$H_3)_2$)

N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)acetamid (107b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
816 mg *N*-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-2-sulfanyl-acetamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 10 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,324 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 326 C	praktisch: 574 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 3,5

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 1)

Ausbeute:	580 mg (34 % d. Th.)	schwachgelbe Nadeln
Fp.:	154 °C	Isopropanol
$C_{19}H_{21}NO_2S_2$		343,51 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	63,48	%C gef.:	63,63
	%H ber.:	5,89	%H gef.:	5,86
	%N ber.:	3,90	%N gef.:	4,33
	%S ber.:	17,84	%S gef.:	17,66

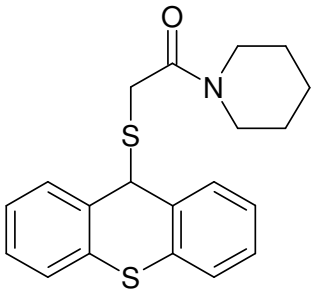
ESI-MS: 741 (100, $[2 \times M + Na]^+$), 382 (86, $[M + Na]^+$), 197 (42, Thioxanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3321br/m, 2958w, 1640s, 1554w, 1466m, 1440w, 743m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.47 – 7.43 (m, 2H, Aromat); 7.35 -7.32 (m, 2H, Aromat); 7.30 – 7.25 (m, 4H, Aromat); 6.77 (s, 1H, N**H**); 5.43 (s, 1H, 9'-H); 4.60 (s, 1H, O**H**); 3.43 (s, 2H, C**H$_2$**OH); 3.08 (s, 2H; 2-H); 1.19 (s, 6H, NHC(C**H$_3$**)$_2$)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 169.10 (C-1), 133.21, 132.40, 129.20, 128.00, 127.24, 126.88 (Aromat), 70.38 (**C**H_2OH), 56.05 (NH**C**); 52.06 (C-9'), 35.88 (C-2), 24.37 ((**C**H_3)$_2$)

N,N-Pentan-1,5-diyl-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)acetamid (109b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
796 mg 2-Sulfanyl-*N,N*-pentan-1,5-diylacetamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 30 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,496 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 233 C praktisch: 926 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 8,0

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 2)

Ausbeute: 430 mg (24 % d. Th.) gelb, mikrokristallin

Fp.: 82 °C n-Hexan

$C_{20}H_{21}NOS_2$ 355,52 g/mol

Elementaranalyse:

%H ber.:	5,95	%H gef.:	5,83
%N ber.:	3,94	%N gef.:	3,71
%S ber.:	18,04	%S gef.:	18,02

EI-MS: 357 (30), 356 (58), 355 (91, M^+), 229 (69), 197 (100, Thioxanthenyl), 165 (51), 152 (28), 126 (46)

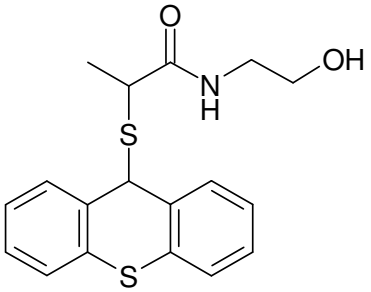
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 355,1065 $[M]^+$ gef.: 355,1023

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3455br/w, 2942w, 1637s, 1465m, 1441m, 1275w, 745m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.51 – 7.50 (m, 2H, Aromat), 7.44- 7.42 (m, 2H, Aromat), 7.27 – 7.22 (m, 4H, Aromat), 5.57 (s, 1H, 9'-H), 3.59 (m, 2H, 2-H, *J* = 5,3 Hz), 3.25 (m, 2H, *N*,*N*-Pentan-1,5-diyl), 3.06 (s, 2H, *N*,*N*-Pentan-1,5-diyl), 1.62 – 1.49 (m, 6H, *N*,*N*-Pentan-1,5-diyl)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 167.63 (C-1), 133.37, 133.11, 129.54, 127.45, 127.03, 126.43 (Aromat), 49.99 (N**C**H_2), 47.46 (N**C**H_2), 43.04 (C-9'), 32.32 (C-2), 26.20 (NCH_2**C**H_2), 25.62 (NCH_2**C**H_2), 24.36 (NCH_2CH_2**C**H_2)

N-(2-Hydroxyethyl)-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propionsäureamid (110b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
746 mg *N*-(2-Hydroxyethyl)-2-sulfanylpropionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 2 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,251 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 228 C	praktisch. 428 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 3,8

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat

Ausbeute:	420 mg (24 % d. Th.)	gelb, mikrokristallin
Fp.:	108 °C	Isopropanol
$C_{18}H_{19}NO_2S_2$		355,52 g/mol

Elementaranalyse:	%H ber.: 5,54	%H gef.: 5,59
	%N ber.: 4,05	%N gef.: 3,92
	%S ber.: 18,56	%S gef.: 18,30

ESI-MS: 713 (55, [2 x M + Na]$^+$), 368 (100, [M + Na]$^+$), 197 (23, Thioxanthenyl)

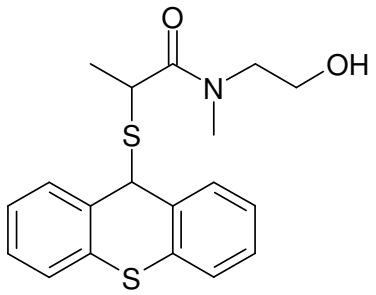
HR-ESI-MS: [M + Na]$^+$ ber.: 368,0755 [M + Na]$^+$ gef.: 368,0717

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3355br/m, 2927w, 1635s, 1540m, 1465m, 1077m, 742s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.47 – 7.41 (m, 2H, Aromat), 7.38 – 7.32 (m, 2H, Aromat), 7.28 – 7.23 (m, 4H, Aromat), 7.01 (s, 1H, N**H**,), 5.37 (s, 1H, 9'-H), 3.71 – 3.65 (m, 2H, $NHCH_2C\underline{\mathbf{H_2}}OH$), 3.32 – 3.20 (m, 1H, 2-H), 2.51 (t, 1H,O**H**, *J* = 5,0 Hz), 1.62 (m, 2H, $NHC\underline{\mathbf{H_2}}$), 1.37 (d, 3H,$CHC\underline{\mathbf{H_3}}$, *J* = 7,6 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 173.66 (C-1), 129.03, 127.85, 127.78, 127.32, 127.00, 126.95 (Aromat), 62.40 ($\underline{\mathbf{C}}H_2OH$), 51.93 (C-9'), 44.81 ($NH\underline{\mathbf{C}}H_2$), 42.73 (C-2), 18.80 ($CH\underline{\mathbf{C}}H_3$)

N-Methyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propionsäure-amid (112)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)

816 mg *N*-Methyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-2-sulfanylpropion-
säureamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,306 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 220 C praktisch. 474 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 4,3

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (3 : 1)

Ausbeute: 410 mg (23 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 81 °C Isopropanol

$C_{19}H_{21}NO_2S_2$ 359,51 g/mol

Elementaranalyse:				
	%H ber.:	5,89	%H gef.:	5,89
	%N ber.:	3,90	%N gef.:	3,65
	%S ber.:	17,84	%S gef.:	17,95

EI-MS: 360 (1), 359 (7, M^+), 228 (30), 197 (100, Thioxanthenyl), 165 (63), 152 (34), 131 (38)

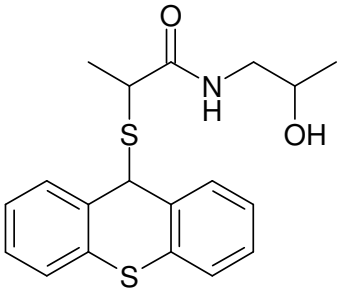
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 359,1014 $[M]^+$ gef.: 359,0990

IR (KBr) :
ν (cm^{-1}) = 3407br/m, 2931w, 1628s, 1466m, 1442m, 1062m, 742s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.48 – 7.39 (m, 2H, Aromat), 7.38 – 7.23 (m, 2H, Aromat), 7.30 – 7.21 (m, 4H, Aromat), 5.42 (s, 1H, 9'-H), 3.74 – 3.53 (m, 2H, C**H**$_2$OH), 3.46 – 3.99 (m, 3H, 2-H und NC**H**$_2$), 2.83 (s, 1H, O**H**), 2.64 + 2.50 (2 x s, 3H, NC**H**$_3$), 1.57 – 1.46 (m, 3H, CHC**H**$_3$)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 172.73 + 171.07 (C-1), 128.94, 128.85, 127.60, 127.56, 127.14, 126.27 (Aromat), 61.37 + 59.86 (**C**H_2OH), 52.06 + 50.95 (N**C**H_2), 50.03 + 49.84 (C-9'), 39.66 + 38.83 (C-2), 36.07 +33.97 (N**C**H_3), 18.48 + 17.89 (CH**C**H_3)

N-(2-Hydroxypropyl)-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propionsäureamid (113)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
816 mg *N*-(2-Hydroxypropyl)-2-sulfanylpropionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 4 h 10 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,274 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 231 C	praktisch. 918 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 8,0

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (3 : 1)

Ausbeute: 430 mg (24 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 123 °C n-Hexan

$C_{19}H_{21}NO_2S_2$ 359,51 g/mol

Elementaranalyse:				
	%H ber.:	5,89	%H gef.:	5,87
	%N ber.:	3,90	%N gef.:	3,76
	%S ber.:	17,84	%S gef.:	17,84

EI-MS: 360 (2), 359 (6, M^+), 228 (31), 197 (100, Thioxanthenyl), 165 (46), 152 (11), 119 (13)

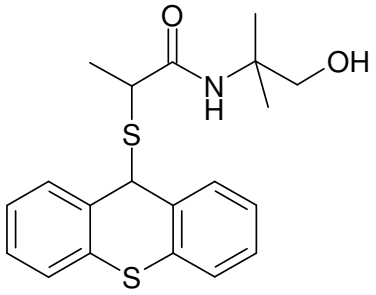
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 359,1014 $[M]^+$ gef.: 359,0974

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3333br/m, 2970w, 1634s, 1540m, 1466m, 744s, 683w, 641w

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.46 – 7.41 (m, 2H, Aromat), 7.39 – 7.30 (m, 2H, Aromat), 7.26 – 7.23 (m, 4H, Aromat), 7.15 – 7.08 (m, 1H, N**H**), 5.38 (d, 1H, 9'-H, *J* = 6,2), 3,92 – 3,84 (m, 1H, C**H**OH), 3.30 – 3.19 (m, 2H, NHC**H_2**), 3.02 – 2.97 (m, 1H, 2-H), 2.54 (s, 1H, O**H**), 1.36 (d, 3H, CHC**H_3**, *J* = 7,3 Hz), 1.92 (m, 3H, C**H_3**CHOH)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 173.57 + 173.43 (C-1), 129.00, 127.80, 127.71, 127.30, 126.91, 126.70 (Aromat), 67.45 + 67.39 (**C**HOH), 51.80 + 51.73 (N**C**H_2), 47.31 + 47.20 (C-9'), 44.75 + 44.70 (C-2), 21.05 (**C**H_3CHOH), 18.73 (CH**C**H_3)

N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propionsäureamid (111b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
886 mg *N*-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-2-sulfanylpropionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 2 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,318 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 196 C praktisch: 784 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 8,0

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (2 : 1)

Ausbeute: 380 mg (20 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 200 °C n-Hexan

$C_{20}H_{23}NO_2S_2$ 373,54 g/mol

Elementaranalyse:

%H ber.:	6,21	%H gef.:	6,20
%N ber.:	3,75	%N gef.:	3,61
%S ber.:	17,17	%S gef.:	16,93

ESI-MS: 769 (53, $[2 \times M + Na]^+$), 454 (30), 396 (100, $[M + Na]^+$), 197 (32, Thioxanthenyl)

HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 396,1068 $[M + Na]^+$ gef.: 396,1075

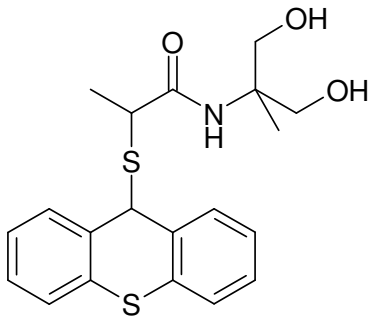
IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3326br/m, 2924w, 1643s, 1547m, 1467m, 1442w, 1041m, 741m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.46 – 7.42 (m, 2H, Aromat), 7.34 – 7.31 (m, 2H, Aromat), 7.29 – 7.23 (m, 4H, Aromat), 6.83 (s, 1H, N**H**), 5.34 (s, 1H, 9'-H), 4.68 (1H,O**H**),

3.53 – 3.43 (m, 2H, C**H$_2$**OH), 3.16 (q, 1H, 2-H, *J* = 7,6 Hz), 1.35 (d, 3H,CHC**H$_3$**, *J* = 7,3 Hz), 1.23 (2 x s, 6H, 2 x CC**H$_3$**)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 173.26 (C-1), 129.00, 128.93, 127.32, 127.22, 126.95, 126.77 (Aromat), 70.26 (**C**H$_2$OH), 55.83 (N**C**), 52.03 (C-9'), 45.13 (C-2), 24.83 + 24.12 (2 x C**C**H$_3$), 18.95 (CH**C**H$_3$)

N-[(1-Hydroxymethyl-1-methyl)-2-hydroxyethyl]-2-(9-thioxanthenyl-sulfanyl)propionsäureamid (114b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
966 mg *N*-[(1-Hydroxymethyl-1-methyl)-2-hydroxyethyl]-2-sulfanylpropionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,193 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 258 C	praktisch: 368 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 2,9

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (3 : 1)

Ausbeute: 520 mg (27 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 105 °C n-Hexan

$C_{20}H_{23}NO_3S_2$ 389,54 g/mol

Elementaranalyse:				
	%H ber.:	5,95	%H gef.:	6,29
	%N ber.:	3,60	%N gef.:	3,93
	%S ber.:	16,46	%S gef.:	16,15

ESI-MS: 801 (52, $[2 \times M + Na]^+$), 470 (16), 412 (100, $[M + Na]^+$), 197 (30, Thioxanthenyl)

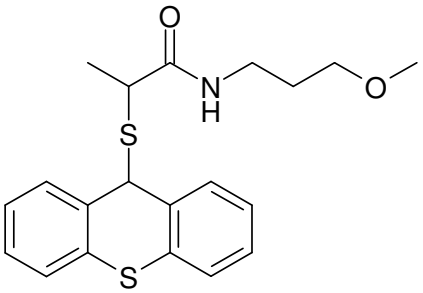
HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 412,1017 $[M + Na]^+$ gef.: 412,1014

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3377br/m, 2971w, 1631s, 1544m, 1467m, 1050m, 742s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.46 – 7.25 (m, 8H, Aromat), 7.15 (s, 1H, N**H**), 5.40 (s, 1H, 9'-H), 3.95 (s, 2H, 2 x O**H**), 3.75 – 3.54 (m, 4H, 2 x CC**H$_2$**OH), 3.18 – 3.14 (q, 1H, 2-H, *J* = 7,4 Hz), 1.36 (d, 3H, CHC**H$_3$**, *J* = 7,6 Hz), 1.19 (s, 3H, CC**H$_3$)**

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 173.95 (C-1), 129.07, 129.04, 127.37, 127.17, 126.95, 126.71 (Aromat), 67.45 (**C**H$_2$OH), 67.15 (**C**H$_2$OH), 58.77 (NH**C)**, 51.84 (C-9'), 45.21 (C-2), 20.30 (CH**C**H$_3$), 18.93 (C**C**H$_3$)

N-(3-Methoxypropyl)-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propionsäureamid (115b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
886 mg *N*-(3-Methoxypropyl)-2-sulfanylpropionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 4 h 10 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,358 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 217 C praktisch: 984 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 9,1

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (2 : 1)

Ausbeute: 420 mg (22 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 97 °C n-Hexan

$C_{20}H_{23}NO_2S_2$ 373,54 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	64,31	%C gef.:	63,87
%H ber.:	6,21	%H gef.:	6,77
%N ber.:	3,75	%N gef.:	3,84
%S ber.:	17,17	%S gef.:	16,99

ESI-MS: 769 (47, $[2 \times M + Na]^+$), 454 (51), 396 (100, $[M + Na]^+$), 197 (40, Thioxanthenyl)

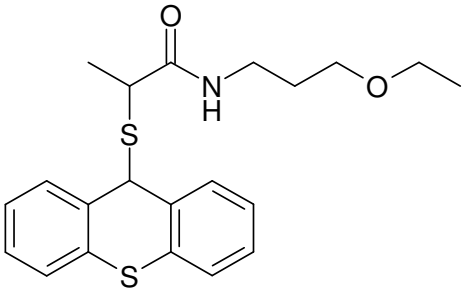
HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 396,1068 $[M + Na]^+$ gef.: 396,1064

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3325br/m, 2870w, 1650s, 1547m, 1466m, 1122m, 744m, 641w

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.45 – 7.41 (m, 2H, Aromat), 7.35 – 7.31 (m, 2H, Aromat), 7.27 – 7.22 (m, 4H, Aromat), 7.15 (s, 1H, N**H**,), 5.31 (s, 1H, 9'-H), 3.50 -3.42 (m, 2H, C**H$_2$**OCH$_3$), 3.33 (s, 3H, OC**H$_3$**), 3.31 – 3.25 (m, 1H, 2-H), 3,23 – 3.16 (m, 2H, NHC**H$_2$**), 1.78 – 1.73 (m, 2H, NHCH$_2$C**H$_2$**), 1.33 (d, 3H, CHC**H$_3$**, *J* = 7,6 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 172.12 (C-1), 128.98, 127.70, 127.61, 127.26, 126.95, 126.62 (Aromat), 71.43 (**C**H$_2$O), 58.80 (O**C**H$_3$), 51.69 (NH**C**H$_2$), 44.70 (C-9'), 38.11 (C-2), 29.16 (NHCH$_2$**C**H$_2$), 18.63 (CH**C**H$_3$)

N-(3-Ethoxypropyl)-2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propionsäureamid (116)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
956 mg *N*-(3-Ethoxypropyl)-2-sulfanylpropionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 40 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,215 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 271 C	praktisch: 766 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 5,6

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 1)

Ausbeute: 545 mg (28 % d. Th.) hellgelb, mikrokristallin

Fp.: 82 °C n-Hexan

$C_{21}H_{25}NO_2S_2$ 387,57 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	65,08	%C gef.:	64,47
	%H ber.:	6,50	%H gef.:	6,38
	%N ber.:	3,61	%N gef.:	4,30
	%S ber.:	16,55	%S gef.:	16,00

ESI-MS: 797 (100, $[2 \times M + Na]^+$), 410 (78, $[M + Na]^+$), 197 (23, Thioxanthenyl)

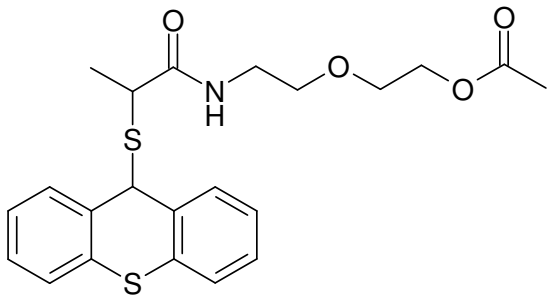
HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 410,1224 $[M + Na]^+$ gef.: 410,1260

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3318br/m, 2854w, 1647s, 1547m, 1466w, 1130w, 741m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.45 – 7.40 (m, 2H, Aromat), 7.34 – 7.32 (m, 2H, Aromat), 7.27 – 7.21 (m, 4H, Aromat), 7.18 (s, 1H, N**H**), 5.31 (s, 1H, 9'-H), 5.53 – 5.44 (m, 4H, CH_2C**H_2**O und OC**H_2**CH_3), 3.35 – 3.28 (m, 1H, 2-H), 3.25 – 3.17 (m, 2H, NHC**H_2**), 1.78 – 1.73 (m, 2H, CH_2C**H_2**CH_2), 1.32 (d, 3H, CHC**H_3**, *J* = 7,3 Hz), 1.55 (t, 3H, CH_2C**H_3**, *J* = 6,9 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 172.19 (C-1), 129.00, 127.58, 127.25, 126.95, 126.76, 126.60 (Aromat), 69.34 (CH_2**C**H_2O), 66.52 (O**C**H_2CH_3), 51.70 (C-9'), 44.71 (C-2), 38.34 (NH**C**H_2), 29.23 (CH_2**C**H_2CH_2), 18.59 (CH**C**H_3), 15.20 (CH_2**C**H_3)

5-{*N*-[2-(9-Thioxanthenylsulfanyl)propionyl]amino}-(3-oxapentyl)acetat (117b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
1177 mg 5-[*N*-(2-Sulfanylpropionyl)amino]-(3-oxapentyl)-acetat (5,0 mmol)
ELD: 4 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,317 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 317 C	praktisch: 1013 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 6,4

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (3 : 1)

Ausbeute:	710 mg (33 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
Fp.:	100 °C	n-Hexan
$C_{22}H_{25}NO_4S_2$		431,58 g/mol

Elementaranalyse:	%C ber.: 61,23	%C gef.: 60,59
	%H ber.: 5,84	%H gef.: 6,00
	%N ber.: 3,25	%N gef.: 3,30
	%S ber.: 14,86	%S gef.: 14,86

EI-MS: 432 (1), 431 (5, M^+), 235 (11), 229 (13), 203 (38), 197 (100, Thioxanthenyl), 181 (11), 165 (43), 131 (21)

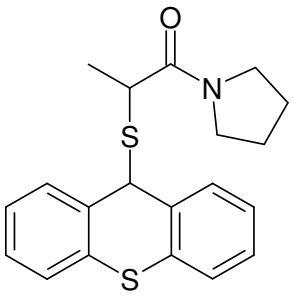
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 431,1225 $[M]^+$ gef.: 431,1174

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3312br/m, 2927w, 1735s, 1655m, 1554m, 1268m, 1137m, 744m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.46 – 7.22 (m, 8H, Aromat), 7.10 (s, 1H, N**H**), 5.33 (s, 1H, 9'-H), 4.23 (t, 2H, C**H$_2$**OCO, *J* = 4,5 Hz), 3.73 – 3.65 (m, 2H, OC**H$_2$**CH$_2$OCO), 3.62 – 3.51 (m, 2H, NHCH$_2$C**H$_2$**O), 3.36 (s, 2H, NHC**H$_2$**), 3.23 – 3.18 (q, 1H, 2-H, *J* = 1,4 Hz), 1.95 (s, 3H, COC**H$_3$**), 1.34 (d, 3H, CHC**H$_3$** *J* = 7,6 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 172.27 (C-1), 170.93 (**C**O), 128.94, 127.74, 127.66, 127.29, 126.98, 126.61 (Aromat), 69.50 (NHCH$_2$**C**H$_2$O), 68.96 (O**C**H$_2$CH$_2$OCO), 63.33 (OCH$_2$**C**H$_2$OCO), 51.67 (NH**C**H$_2$), 44.75 (C-9'), 39.44 (C-2), 20.82 (CH**C**H$_3$), 18.55 (CO**C**H$_3$)

2-(9-Thioxanthenylsulfanyl)-[*N,N*-butan-1,4-diyl]propionsäureamid (118b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat

ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
796 mg 2-Sulfanyl-(*N*,*N*-butan-1,4-diyl)propionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 40 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,331 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 201 C praktisch: 672 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 6,7

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 1)

Ausbeute: 370 mg (21 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 98 °C n-Hexan

$C_{22}H_{25}NO_4S_2$ 355,52 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	67,57	%C gef.:	66,90
%H ber.:	5,95	%H gef.:	5,93
%N ber.:	3,94	%N gef.:	3,78
%S ber.:	18,04	%S gef.:	18,22

EI-MS: 357 (10), 356 (24), 355 (80, M^+), 229 (60), 197 (100, Thioxanthenyl), 165 (49), 158 (23), 152 (19), 127 (56)

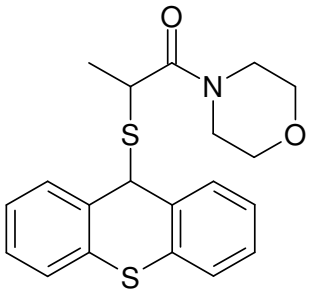
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 355,1065 $[M]^+$ gef.: 355,1070

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3312br/m, 2927w, 1735s, 1655m, 1554m, 1268m, 1137m, 744m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.45 – 7.41 (m, 2H, Aromat), 7.38 – 7.32 (m, 2H, Aromat), 7.26 – 7.19 (m, 4H, Aromat), 5.45 (s, 1H, 9'-H), 3.41 (m, 2H, NC**H$_2$**), 3.21 – 3.09 (m, 2H, NC**H$_2$**), 2.85 (m, 1H, 2-H), 1.75 (m, 4H, 2 x NCH_2C**H$_2$**), 1.49 (d, 3H, CHC**H$_3$**, *J* = 6,6 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 169.08 (C-1), 133.85, 128.83, 127.38, 127.06, 126.52, 126.31 (Aromat), 49.68 (2 x N**C**H_2), 46.18 + 45.47 (C-9'), 41.19 (C-2), 25.95 + 24.07 (2 x NCH_2**C**H_2), 17.77 (CH**C**H_3)

2-(9-Thioxanthenylsulfanyl)propionsäure-*N,N*-3-oxapentan-1,5-diylamid (121)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
876 mg *N,N*-3-Oxapentan-1,5-diyl-2-sulfanylpropion-säureamid (5,0 mmol)
ELD: 5 h 10 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,219 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 164 C praktisch: 1304 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 15,9

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 1)

Ausbeute: 315 mg (17 % d. Th.) gelbe Kristallin

Fp.: 126 °C n-Hexan

$C_{20}H_{21}NO_2S_2$ 371,52 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	64,66	%C gef.:	64,27
	%H ber.:	5,70	%H gef.:	6,09
	%N ber.:	3,77	%N gef.:	3,91
	%S ber.:	17,26	%S gef.:	17,21

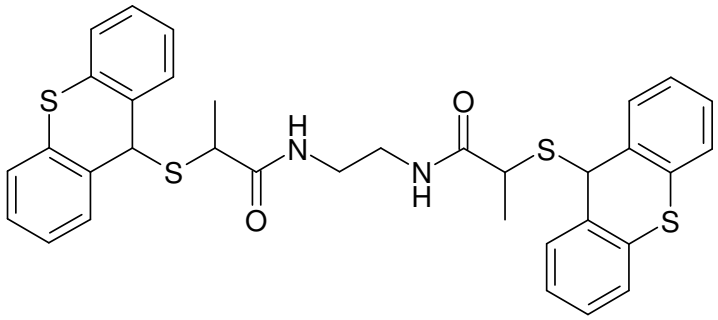
EI-MS: 372 (1), 371 (8, M^+), 231 (13), 230 (30), 229 (100), 199 (10), 198 (32), 197 (77, Thioxanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3455br/w , 2967w, 1657s, 1464m, 1248m, 1109m, 1062m, 743s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.45 – 7.21 (m, 8H, Aromat), 5.39 (s, 1H, 9'-H), 3.75 – 3.60 (m, 2H, O(C**H**$_2$)$_2$), 3.48 (s, 1H, 2-H), 3.40 (s, 2H, O(C**H**$_2$)$_2$), 3.27 – 3.21 (m, 2H, N(C**H**$_2$)$_2$), 2.79 (m, 2H, N(C**H**$_2$)$_2$), 1.57 (d, 3H, CHC**H**$_3$, *J* = 6,6 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 169.15(C-1), 129.02, 127.68, 127.06, 127.03, 126.82, 126.26 (Aromat), 66.65 (**C**H$_2$O), 66.57 (**C**H$_2$O), 49.97 (N**C**H$_2$), 45.47 (C-9'), 42.39 (N**C**H$_2$), 38.90 (C-2), 18.12 (CH**C**H$_3$)

(*N,N'*-Ethan-1,2-diyl)di[2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propionsäureamid] (131b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat

ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
1182 mg (*N*,*N'*-Ethan-1,2-diyl)di(2-sulfanylpropionsäure-amid) (5,0 mmol)
ELD: 4 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,782 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 258 C praktisch: 923 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 4,0 praktisch: 14,3

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (3 : 1)

Ausbeute: 420 mg (13 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 220 °C Toluen

$C_{34}H_{32}N_2O_2S_4$ 628,90 g/mol

ESI-MS: 1279 (36, $[2 \times M + Na]^+$), 651 (100, $[M + Na]^+$)

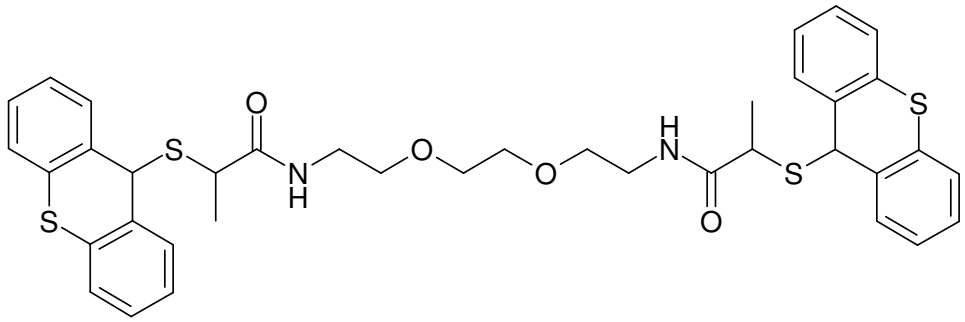
HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 651,1244 $[M + Na]^+$ gef.: 651,1233

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3317br/s, 2967m, 1650s, 1548s, 1138s, 740s, 641s

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 8.11 (s, 2H, 2 x N**H**), 7.51 – 7.44 (m, 8H, Aromat), 7.30 – 7.25 (m, 8H, Aromat), 5.60 (2 x s, 2H, 2 x 9'-H), 3.22 – 3.18 (m, 8H, 2 x 2-H und NHC**H$_2$**C**H$_2$**NH), 1.12 – 1.10 (2 x d, 6H, 2 x CHC**H$_3$**, 2 x *J* = 2,1 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 171.73 (2 x C-1), 128.76, 127.48, 127.36, 126.76, 126.70, 126.45 (Aromat), 40.00 (2 x C-9'), 39.49 (NH**C**H$_2$**C**H$_2$NH), 39.00 (2 x C-2), 18.29 (2 x **C**H$_3$)

_N,N_-(3,6-Dioxaoctan-1,8-diyl)di[2-(9-thioxanthenylsulfanyl)propionsäure-amid] (133b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
1622 mg *N,N*-(3,6-Dioxaoctan-1,8-diyl)di(2-sulfanyl-propionsäureamid) (5,0 mmol)
ELD: 4 h 30 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,431 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 388 C	praktisch: 950 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 4,0	praktisch: 9,8

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat

Ausbeute:	720 mg (20 % d. Th.)	gelb, mikrokristallin
Fp.:	71 °C	Ligroin
$C_{38}H_{40}N_2O_4S_4$		717,01 g/mol

Elementaranalyse: %H ber.: 5,62 %H gef.: 5,61
%N ber.: 3,91 %N gef.: 4,23
%S ber.: 17,89 %S gef.: 17,23

ESI-MS: 1455 (12, $[2 \times M + Na]^+$), 739 (100, $[M + Na]^+$), 197 (13, Thioxanthenyl)

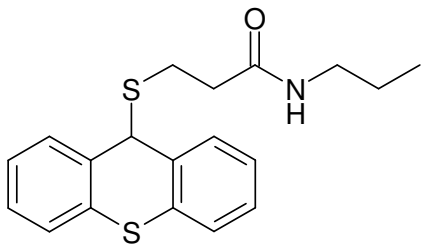
HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 739,1769 $[M + Na]^+$ gef.: 739,1762

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3309br/m, 2866m, 1651s, 1522s, 1466s, 1097s, 742s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.43 – 7.18 (m, 16H, Aromat), 7.05 (s, 2H, 2 x N**H**), 5.31 (s, 2H, 2 x 9'-H), 3.64 (s, 4H, 2 x C**H$_2$**O), 3.54 – 3.48 (m, 4H, 2 x C**H$_2$**O), 3.29 – 3.26 (m, 4H, 2 x NHC**H$_2$**), 3.17 (q, 2H, 2 x 2-H, *J* = 7,6 Hz), 1.30 (2 x d, 6H, 2 x CHC**H$_3$**, 2 x *J* = 2,8 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 172.40 (2 x C-1), 128.97, 128.94, 127.71, 127.64, 127.26, 126.78 (Aromat), 70.26 (O**C**H$_2$**C**H$_2$O), 69.67 (2 x O**C**H$_2$CH$_2$NH), 51.62 (2 x C-9'), 44.71 (2 x NH**C**H$_2$), 39.42 (2 x C-2), 18.52 (2 x **C**H$_3$)

N-Propyl-3-(9-thioxanthenylsulfanyl)propionsäureamid (122b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
876 mg *N*-Propyl-3-sulfanylpropionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 4 h 30 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,263 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 326 C	praktisch: 1022 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 6,3

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 1)

Ausbeute:	580 mg (34 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
Fp.:	163 °C	Toluen
$C_{19}H_{21}NOS_2$		343,51 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	66,43	%C gef.:	69,09
	%H ber.:	6,16	%H gef.:	5,92
	%N ber.:	4,08	%N gef.:	4,48
	%S ber.:	18,67	%S gef.:	18,27

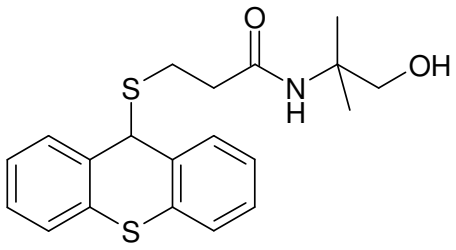
ESI-MS: 709 (26, $[2 \times M + Na]^+$), 366 (100, $[M + Na]^+$), 197 (36, Thioxanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3454br/w, 2942w, 1637s, 1465m, 1441m, 1275w, 745m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.44 – 7.41 (m, 2H, Aromat), 7.37 – 7.35 (m, 2H, Aromat), 7.25 – 7.23 (m, 4H, Aromat), 5.59 (s, 1H, N**H**), 5.34 (s, 1H, 9'-H), 3.19 – 3.12 (m, 2H, NHC**H$_2$**), 2.68 – 2.65 (t, 2H, SC**H$_2$**, *J* = 7,1 Hz), 2.20 – 2.16 (t, 2H, SCH_2C**H$_2$**, *J* = 7,2 Hz), 1.52 – 1.45 (m, 2H, CH_2C**H$_2$**CH_3), 0.91 – 0.83 (t, 3H, C**H$_3$**, *J* = 7,4 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 170.95 (C-1), 133.48, 133.17, 128.99, 127.48, 127.06, 126.51 (Aromat), 51.27 (NH**C**H_2), 41.44 (C-9'), 36.56 (C-2), 27.59 ($NHCH_2$**C**H_2), 22.78 (S**C**H_2), 11.34 (**C**H_3)

N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-3-(9-thioxanthenylsulfanyl)propionsäureamid (123b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
886 mg *N*-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-3-sulfanylpropionsäureamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,610 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 196 C	praktisch: 734 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 7,5

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (2 : 1)

Ausbeute:	380 mg (20 % d. Th.)	gelb, mikrokristallin
Fp.:	114 °C	Cyclohexan
$C_{20}H_{23}NO_2S_2$		373,54 g/mol

Elementaranalyse:	%H ber.: 6,21	%H gef.: 6,27
	%N ber.: 3,75	%N gef.: 3,62
	%S ber.: 17,17	%S gef.: 16,93

ESI-MS: 769 (12, $[2 \times M + Na]^+$), 396 (100, $[M + Na]^+$), 197 (62, Thioxanthenyl), 139 (7)

HR-ESI-MS: $[M + Na]^+$ ber.: 396,1068 $[M + Na]^+$ gef.: 396,1091

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3318br/w, 2920w, 1643s, 1555s, 1466m, 1068m, 743s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.44 – 7.42 (m, 2H, Aromat), 7.37 – 7.35 (m, 2H, Aromat), 7.25 – 7.24 (m, 4H, Aromat), 5.62 (s, 1H, N**H**), 5.35 (s, 1H, 9'-H), 3.55 (s, 2H, C**H**$_2$OH), 2.66 – 2.64 (t, 2H, SC**H**$_2$, *J* = 6,9 Hz), 2.11 – 2.09 (t, 2H, SCH$_2$C**H**$_2$, *J* = 6,9 Hz), 1.24 (s, 6H, 2 x C**H**$_3$)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 171.94 (C-1), 133.36, 133.14, 128.98, 127.57, 127.05, 126.58 (Aromat), 70.19 (**C**H$_2$OH), 56.26 (N**C**), 51.40 (C-9'), 36.90 (C-2), 27.74 (2 x **C**H$_3$), 24.59 (C-3)

Anodische Oxidation von Thioxanthen und 2,3-Dichlorthiophenol

Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 911 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
895 mg 2,3-Dichlorthiophenol (5,0 mmol)
ELD: 3 h 40 min

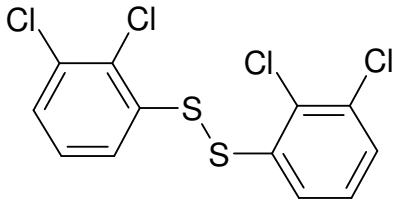
Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,320 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 288 C praktisch: 902 C

Elektronen/Thioxanthen-Molekül	theoretisch: 2,0	praktisch: 6,3

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
1. Fraktion: Bis-(2,3-dichlorphenyl)disulfid
2. Fraktion: 9-(2,3-Dichlorphenylsulfanyl)thioxanthen
Elutionsmittel: n-Hexan

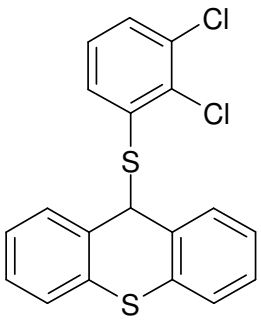
Bis-(2,3-dichlorphenyl)disulfid (136)



Ausbeute:	220 mg (12 % d. Th.)	grau, mikrokristallin
$C_{12}H_6CL_4S_2$		(356,12 g/mol)

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [97].

9-(2,3-Dichlorphenylsulfanyl)thioxanthen (135b)



Ausbeute:	560 mg (30 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
Fp.:	115 °C	Isopropanol

$C_{19}H_{12}Cl_2S_2$ 375,34 g/mol

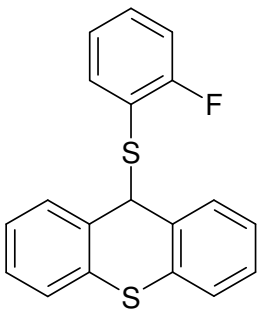
Elementaranalyse:				
	%C ber.:	60,80	%C gef.:	60,63
	%H ber.:	3,22	%H gef.:	3,24
	%Cl ber.:	18,89	%Cl gef.:	18,97
	%S ber.:	17,09	%S gef.:	16,94

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 1467m, 1441m, 1390m, 1274w, 770m, 739s, 674m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.43 – 7.41 (d, 2H, Aromat, *J* = 7,8 Hz), 7.38 – 7.36 (dd, 1H, Aromat, *J* = 1,4/7,9 Hz), 7.21 – 7.18 (m, 2H, Aromat), 7.09 – 7.04 (m, 4H, Aromat), 6.97 – 6.95 (m, 1H, Aromat), 6.89 – 6.86 (t, 1H, Aromat, *J* = 7,9 Hz), 5.75 (s, 1H, 9'-H)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 138.68, 136.78, 134.51, 133.38, 133.36, 132.25, 131.12, 128.95, 127.63, 126.88, 126.71, 126.13 (Aromat), 54.50 (C-9')

9-(2-Fluorphenylsulfanyl)thioxanthen (139b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
641 mg 2-Fluorthiophenol (5,0 mmol)
ELD: 3 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,072 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 220 C praktisch: 842 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 7,7

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: n-Hexan

Ausbeute: 370 mg (23 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 175 °C Isopropanol

$C_{19}H_{13}FS_2$ 324,44 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	70,34	%C gef.:	69,54
%H ber.:	4,04	%H gef.:	4,03
%S ber.:	19,77	%S gef.:	18,96

ESI-MS: 705 (29), 671 (100, $[2 \times M + Na]^+$), 439 (10), 405 (12, $[M + Na + Aceton]^+$), 381 (20), 353 (10), 197 (81, Thioxanthenyl)

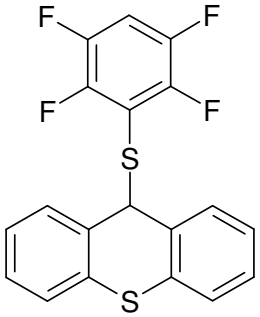
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 324,0443 $[M]^+$ gef.: 324,0433

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 1470s, 1260m, 1221m, 1028w, 756s, 742s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.45 – 7.40 (d, 2H, Aromat, J = 7,6 Hz), 7.27 – 6.79 (m, 10H, Aromat), 5.67 (s, 1H, 9'-H)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 164.73, 138.15, 133.20, 132.58, 131.10, 129.00, 127.50, 126.66, 126.08, 124.16, 115.58, 115.40 (Aromat), 54.72 (C-9')

9-(2,3,5,6-Tetrafluorphenylsulfanyl)thioxanthen (140)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
910 mg 2,3,5,6-Tetrafluorthiophenol (5,0 mmol)
ELD: 3 h 40 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,419 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 357 C	praktisch: 1378 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 7,7

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: n-Hexan

Ausbeute:	700 mg (37 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
Fp.:	168 °C	Isopropanol
$C_{19}H_{10}F_4S_2$		378,41 g/mol

Elementaranalyse:	%C ber.: 60,31	%C gef.: 60,15
	%H ber.: 2,66	%H gef.: 3,14
	%S ber.: 16,95	%S gef.: 17,70

EI-MS: 378 (0,2, M^+), 197 (100, Thioxanthenyl), 182 (32), 165 (16)

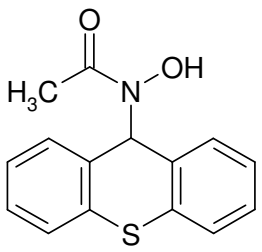
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 378,0160 $[M]^+$ gef.: 378,0167

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 1489s, 1230m, 1176m, 914m, 741m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.45 – 7.43 (d, 2H, Aromat, *J* = 7,8 Hz), 7.25 – 6.99 (m, 7H, Aromat), 5.78 (s, 1H, 9'-H)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 148.87, 146.89, 144.64, 133.73, 131.26, 128.78, 128.10, 126.95, 126.20, 107.12 (Aromat), 54.96 (C-9')

N-Hydroxy-*N*-(9-thioxanthenyl)acetamid (143b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
375 mg Acetohydroxamsäure (5,0 mmol)
ELD: 3 h 40 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,033 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse

farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 384 C	praktisch: 949 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 4,9

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 2)

Ausbeute:	540 mg (40 % d. Th.)	gelbe Kristalle
Fp.:	197 °C	Isopropanol
$C_{15}H_{13}NO_2S_2$		271,34 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	66,40	%C gef.:	65,91
	%H ber.:	4,83	%H gef.:	4,86
	%N ber.:	5,16	%N gef.:	4,96
	%S ber.:	11,82	%S gef.:	11,84

ESI-MS: 836 (12, $[3 \times M + Na]^+$), 565 (10, $[2 \times M + Na]^+$), 352 (5, [M + Na +Aceton]$^+$), 294 (5, $[M + Na]^+$), 197 (100, Thioxanthenyl)

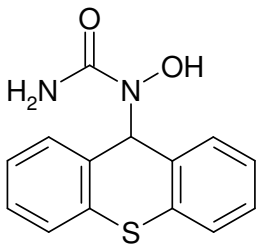
HR-ESI-MS: [M + Na + Aceton]$^+$ ber.: 352,0983; [M + Na + Aceton]$^+$ gef.: 352,0972

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 2837br/m, 1591m, 1479m, 1131m, 737s, 570m

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 9.67 (s, 1H, O**H**), 7.47 – 7.41 (m, 4H, Aromat), 7.34 – 7.27 (m, 4H, Aromat), 6.82 (s, 1H, 9'-H), 2.07 (s, 3H, C**H_3**)

^{13}C-NMR (126 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 170.76 (**C**O), 132.53, 130.95, 129.27, 127.74, 126.41, 125.70 (Aromat), 56.20 (C-9'), 20.32 (C**H_3**)

Hydroxy-*N*-(9-thioxanthenyl)harnstoff (148b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
380 mg Hydroxyharnstoff (5,0 mmol)
ELD: 3 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,336 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 255 C praktisch: 1157 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 9,1

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 13)

Ausbeute: 360 mg (26 % d. Th.) schwachgelb, mikrokristallin

Fp.: 278 °C n-Hexan

$C_{14}H_{12}N_2O_2S$ 272,33 g/mol

Elementaranalyse: %S ber.: 11,77 %S gef.: 11,64

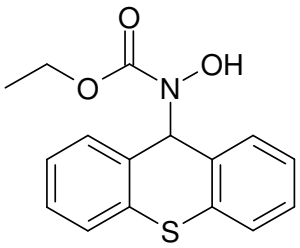
EI-MS: 272 (4, M^+), 271 (21), 212 (10), 197 (100, Thioxanthenyl), 165 (22), 152 (12)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3311br/m, 1629s, 1575m, 1456m, 751m, 735m

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 8.45 (m, 1H, O**H**), 7.57 – 7.50 (m, 4H, Aromat), 7.37 -7.28 (m, 4H, Aromat), 5.45 (m, 1H, 9'-H), 3.67 (s, 2H, N$\mathbf{H_2}$)

^{13}C-NMR (126 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 156.78 (**C**O), 136.12, 131.75, 127.12, 126.71, 126.65, 125.51 (Aromat), 53.83 (C-9')

N-Hydroxy-*N*-(9-thioxanthenyl)carbamidsäureethylester (145b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
525 mg *N*-Hydroxycarbamidsäureethylester (5,0 mmol)
ELD: 4 h 30 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,426 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 231 C	praktisch: 1070 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 9,3

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 4)

Ausbeute: 360 mg (24 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 160 °C Toluen

$C_{16}H_{15}NO_3S$ 301,37 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	63,77	%C gef.:	63,83
	%H ber.:	5,02	%H gef.:	5,18
	%N ber.:	4,65	%N gef.:	4,45
	%S ber.:	10,64	%S gef.:	10,75

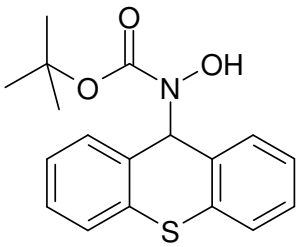
EI-MS: 301 (5, M^+), 238 (6), 211 (6), 197 (100, Thioxanthenyl), 165 (29), 152 (11), 59 (23)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3231br/m, 2927m, 1641s, 1474s, 1313s, 1117s, 742s, 635s

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 9.49 (s, 1H, O**H**), 7.54 – 7.52 (m, 2H, Aromat), 7.45 -7.42 (m, 2H, Aromat), 7.34 -7.27 (m, 4H, Aromat), 6.26 (s, 1H, 9'-H), 4.21 – 4.17 (q, 2H, C**H**$_2$, *J* = 7,1 Hz), 1.28 – 1.22 (t, 3H, C**H**$_3$, *J* = 7,1 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 156.97 (**C**O), 132.28, 131.62, 128.47, 127.57, 126.38, 125.85 (Aromat), 61.61 (C-9'), 60.10 (**C**H$_2$), 14.46 (**C**H$_3$)

N-Hydroxy-*N*-(9-thioxanthenyl)-carbamidsäure-tert.-butylester (146b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)

666 mg *N*-Hydroxycarbamidsäure-tert.-butylester
(5,0 mmol)
ELD: 4 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,246 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 369 C praktisch: 1360 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 7,4

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 6)

Ausbeute: 630 mg (38 % d. Th.) schwachgelb, mikrokristallin

Fp.: 159 °C Isopropanol

$C_{18}H_{19}NO_3S$ 329,42 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	65,63	%C gef.:	65,12
%H ber.:	5,81	%H gef.:	5,69
%N ber.:	4,25	%N gef.:	4,08
%S ber.:	9,73	%S gef.:	9,77

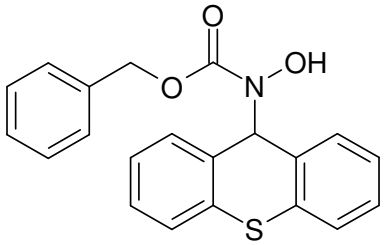
ESI-MS: 1010 (36, $[3 \times M + Na]^+$), 855 (15), 681 (44, $[2 \times M + Na]^+$), 410 (14), 197 (100, Thioxanthenyl)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3426br/m, 1655s, 1477m, 1397s, 1174m, 1105s, 748s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.61 – 7.54 (m, 2H, Aromat), 7.40 – 7.34 (m, 2H, Aromat), 7.28 – 7.25 (m, 4H, Aromat), 6.72 (s, 1H, O**H**), 6.29 (s, 1H, 9'-H), 1.52 (s, 9H, 3 x C$\mathbf{H_3}$)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 156.47 (**C**O), 133.06, 131.42, 128.50, 127.66, 126.42, 126.18 (Aromat), 82.80 (C-9'), 60.91 (**C**$(CH_3)_3$), 28.16 (3 x **C**H_3)

N-(Hydroxy)-*N*-(9-thioxanthenyl)-carbamidsäurebenzylester (147b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
836 mg *N*-Hydroxycarbamidsäurebenzylester (5,0 mmol)
ELD: 3 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,120 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 335 C	praktisch: 1178 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 7,0

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 4)

Ausbeute:	630 mg (35 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
Fp.:	120 °C	Ligroin
$C_{21}H_{17}NO_3S$		363,44 g/mol

Elementaranalyse:	%C ber.:	69,40	%C gef.:	69,28
	%H ber.:	4,71	%H gef.:	4,63
	%N ber.:	3,85	%N gef.:	3,71
	%S ber.:	8,82	%S gef.:	8,87

ESI-MS: 1112 (62, [3 x M + Na]$^+$), 749 (57, [2 x M + Na]$^+$), 444 (66, [M + Na + Aceton]$^+$), 386 (10, [M + Na]$^+$), 197 (100, Thioxanthenyl)

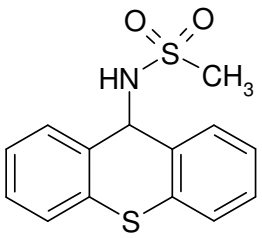
HR-ESI-MS: [M + Na + Aceton]$^+$ ber.: 444,1246; [M + Na + Aceton]$^+$ gef.: 444,1199

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3168br/m, 1694s, 1592m, 1302s, 1103s, 740s, 700s, 606m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.48 – 7.47 (d, 2H, Aromat, *J* = 6,9 Hz), 7.36 – 7.34 (m, 8H, Aromat), 7.28 – 7.22 (m, 3H, Aromat), 6.47 (s, 1H, 9'-H), 6.22 (s, 1H, O**H**), 5.23 (s, 2H, (C**H**$_2$)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 156.55 (**C**O), 135.71, 133.67, 132.21, 132.00, 130.36, 129.49, 128.70, 128.55, 128.40, 128.10, 126.61, 126.24 (Aromat), 68.36 (C-9'), 60.97 (**C**H$_2$)

Methan-*N*-(9-thioxanthenyl)sulfonamid (150b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
476 mg Methansulfonamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 10 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,378 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse orange Lösung färbte sich schließlich grün. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 424 C praktisch: 852 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 4,0

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: tert-Butylmethylether/n-Hexan (3 : 8)

Ausbeute: 640 mg (44 % d. Th.) gelb, mikrokristallin

Fp.: 126 °C Isopropanol

$C_{14}H_{13}NO_2S_2$ 291,39 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	57,71	%C gef.:	57,81
%H ber.:	4,50	%H gef.:	4,50
%N ber.:	4,81	%N gef.:	4,77
%S ber.:	22,01	%S gef.:	21,84

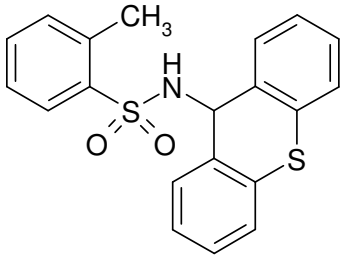
ESI-MS: 293 (8), 292 (14), 291 (69, M^+), 211 (96), 197 (100, Thioxanthenyl), 184 (19), 165 (39)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3246m, 1320s, 1267w, 1154s, 1047w, 502w, 443

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.67 – 7.50 (m, 4H, Aromat), 7.35 – 7.25 (m, 4H, Aromat), 5.76 (d, 1H, 9'-H, *J* = 6,9 Hz), 4.86 (d, 1H, N**H**, *J* = 6,6 Hz), 3.39 (s, 3H, **C**H_3)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 133.31, 129.45, 128.60, 128.33, 127.49, 127.12 (Aromat), 58.42 (C-9'), 41.85 (**C**H_3)

2-Methyl-*N*-(9-thioxanthenyl)benzensulfonamid (151)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
856 mg ortho-Toluensulfonamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,576 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse gelbe Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 520 C	praktisch: 974 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 3,7

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: tert-Butylmethylether/n-Hexan (3 : 8)

Ausbeute:	990 mg (54 % d. Th.)	gelb, mikrokristallin
Fp.:	139 °C	Isopropanol
$C_{20}H_{17}NO_2S_2$		367,49 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	65,37	%C gef.:	65,39
	%H ber.:	4,66	%H gef.:	4,67
	%N ber.:	3,81	%N gef.:	3,99
	%S ber.:	17,45	%S gef.:	17,26

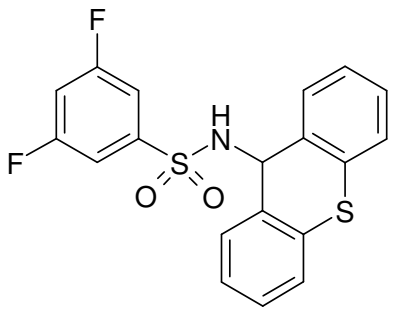
EI-MS: 367 (15, M^+), 211 (90), 197 (100, Thioxanthenyl), 171 (15), 165 (31), 106 (17), 90 (25)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3292br/m, 3059w, 1462m, 1319s, 1158s, 760m, 742m, 598s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.82 (d, 1H, Aromat, *J* = 7,9 Hz), 7.43 – 7.02 (m, 11H, Aromat), 5.62 (d, 1H, 9'-H, *J* = 7,6 Hz), 5.24 (d, 1H, N**H**, *J* = 7,6 Hz), 2.30 (s, 3H, C**H$_3$**)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 138.70, 136.85, 133.11, 132.96, 132.28, 132.05, 129.30, 129.21, 127.93, 127.08, 126.78, 125.77 (Aromat), 58.27 (C-9'), 19.69 (**C**H$_3$)

3,5-Difluor-*N*-(9-thioxanthenyl)benzensulfonamid (152)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
856 mg 3,5-Difluorbenzensulfonamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 40 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,457 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse gelbe Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 609 C	praktisch: 890 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 2,9

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 4)

Ausbeute: 1230 mg (63 % d. Th.) gelb, mikrokristallin

Fp.: 165 °C Isopropanol

$C_{19}H_{13}F_2NO_2S_2$ 389,45 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	58,60	%C gef.:	58,13
	%H ber.:	3,36	%H gef.:	3,69
	%N ber.:	3,60	%N gef.:	3,95
	%S ber.:	16,47	%S gef.:	16,45

EI-MS: 389 (10, M^+), 211 (35), 197 (100, Thioxanthenyl)

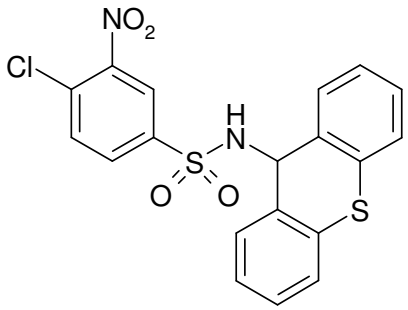
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 389,0356 $[M]^+$ gef.: 389,0346

IR (KBr) :
ν (cm^{-1}) = 3263br/m, 3090w, 1607m, 1446m, 1329s, 1297s, 1154s, 762s, 610s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.42 – 7.36 (m, 4H, Aromat), 7.25 – 7.19 (m, 5H, Aromat), 6.96 (m, 2H, Aromat), 5.72 (d, 1H, 9'-H, *J* = 6,6 Hz), 5.16 (d, 1H N**H**, *J* = 6,4 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 163.25, 161.24, 133.27, 132.49, 129.56, 128.39, 127.26, 126.88, 110.22, 107.46 (Aromat), 58.83 (C-9')

4-Chlor-3-nitro-*N*-(9-thioxanthenyl)benzensulfonamid (153b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
1183 mg 4-Chlor-3-nitrobenzensulfonamid (5,0 mmol)
ELD: 4 h 10 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,444 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse gelbe Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 397 C praktisch: 969 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 4,9

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 4)

Ausbeute: 890 mg (41 % d. Th.) gelbe Kristalle

Fp.: 151 °C Isopropanol

$C_{19}H_{13}ClN_2O_4S_2$ 432,91 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	52,72	%C gef.:	52,71
	%H ber.:	3,03	%H gef.:	3,16
	%N ber.:	6,47	%N gef.:	6,32
	%Cl ber.:	8,19	%Cl gef.:	8,52
	%S ber.:	14,81	%S gef.:	14,57

EI-MS: 432 (5, M^+), 211 (33), 197 (100, Thioxanthenyl), 165 (15)

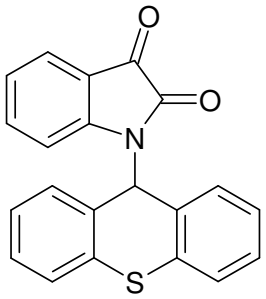
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 389,0356 $[M]^+$ gef.: 389,0346

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3260br/m, 3069w, 1546m, 1333m, 1158s, 1021m, 739m, 501m

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 8.13 (d, 1H, Aromat, *J* = 1,8 Hz), 7.86 – 7.82 (m, 2H, Aromat), 7.43 – 7.40 (m, 4H, Aromat), 7.26 – 7.19 (m, 4H, Aromat), 5.65 (d, 1H, 9'-H, *J* = 5,7 Hz), 4.29 (m, 1H, N**H**)

^{13}C-NMR (126 MHz, [D_6]- DMSO):
δ (ppm) = 146.66, 141.49, 132.76, 132.71, 132.42, 130.80, 128.80, 128.48, 127.75, 126.59, 126.38, 123.13 (Aromat), 56.91 (C-9')

1-(9-Thioxanthenyl)indolin-2,3-dion (156)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
737 mg Isatin (5,0 mmol)
ELD: 3 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,341 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse gelbe Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 180 C	praktisch: 712 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 7,9

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: tert-Butylmethylether/n-Hexan (3 : 8)

Ausbeute: 320 mg (19 % d. Th.) orange Nadeln

Fp.: 218 °C Isopropanol

$C_{21}H_{13}NO_2S$ 343,41 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	73,45	%C gef.:	72,86
%H ber.:	3,82	%H gef.:	3,96
%N ber.:	4,08	%N gef.:	4,61
%S ber.:	9,34	%S gef.:	9,39

EI-MS: 343 (11, M^+), 286 (4), 197 (100, Thioxanthenyl), 165 (5), 147 (2), 119 (6)

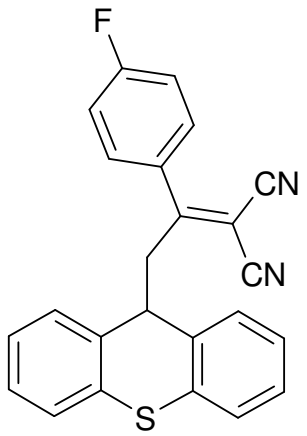
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 343,0667 $[M]^+$ gef.: 343,0661

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 2361w, 1736s, 1612s, 1540s, 1354m, 776m, 750s

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7.65 – 7.64 (d, 1H, Aromat, *J* = 7,3 Hz), 7.39 – 7.02 (m, 11H, Aromat), 6.57 (s, 1H, 9'-H)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 183.13 (**C**O), 158.30 (N**C**O), 148.62, 138.18, 131.64, 128.49, 128.42, 128.37, 126.83, 126.26, 125.46, 123.98, 117.96, 113.96 (Aromat), 52.32 (C-9')

2-Cyan-3-(4-fluorphenyl)-4-(9-thioxanthenyl)but-2-ennitril (161b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
931 mg 2-Cyan-3-(4-fluorphenyl)-2-butennitril (5,0 mmol)
ELD: 2 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,513 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse gelbe Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 91 C	praktisch: 936 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 20,6

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 9)

Ausbeute:	180 mg (9 % d. Th.)	gelb, mikrokristallin
Fp.:	189 °C	Isopropanol
$C_{24}H_{15}FN_2S$		382,46 g/mol

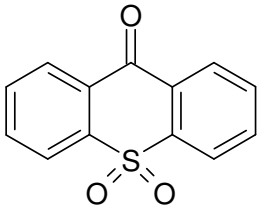
EI-MS: 382 (5, M^+), 197 (100, Thioxanthenyl), 186 (7), 165 (26), 152 (10)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 1605m, 1512s, 1468m, 1251m, 1161m, 837m, 747s, 538m

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 7,85 – 6,96 (m, 12H, Aromat), 4,79 (s, 1H, 9'-H), 2,20 (m, 2H, C**H$_2$**)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):
δ (ppm) = 164.95 (**C**C(CN)$_2$), 130.34, 129.03, 128.74, 128.64, 128.24, 128.13, 127.32, 126.76, 118.34, 116.85, 116.68 (Aromat), 112.31 (**C**N), 112.13 (**C**N), 52.62 (**C**(CN)$_2$), 50.25 (C-9'), 25.18 (**C**H$_2$)

9-Thioxanthon-S,S-dioxid (172)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 991 mg Thioxanthen (5,0 mmol)
20,0 g gereinigtes Wasser Ph. Eur. (1,1 mol)
ELD: 5 h 40 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,513 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

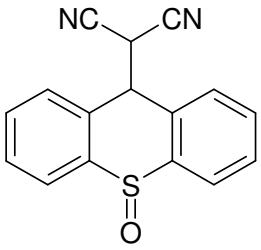
Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 703 C	praktisch: 1798 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 5,1

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: tert-Butylmethylether/n-Hexan (1 : 9)

Ausbeute:	890 mg (73 % d. Th.)	gelbe Nadeln
$C_{13}H_8O_3S$		244,27 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [98].

2-(9-Thioxanthenyl)malonsäuredinitril-S-oxid (177)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 1312 mg 2-(9-Thioxanthenyl)malonsäuredinitril (5,0 mmol)
20,0 g gereinigtes Wasser Ph. Eur. (1,1 mol)
ELD: 4 h 10 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,723 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse gelbe Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 298 C praktisch: 938 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 6,3

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: tert-Butylmethylether/n-Hexan (1 : 1)

Ausbeute: 430 mg (31 % d. Th.) gelbe Kristalle

Fp.: 198 °C Isopropanol

$C_{16}H_{10}N_2OS$ 278,33 g/mol

Elementaranalyse:				
	%C ber.:	69,05	%C gef.:	68,85
	%H ber.:	3,62	%H gef.:	3,68
	%N ber.:	10,06	%N gef.:	9,94
	%S ber.:	11,52	%S gef.:	11,43

EI-MS: 278 (26, M^+), 260 (71), 233 (17), 228 (17), 213 (29), 197 (100, Thioxanthenyl), 184 (15)

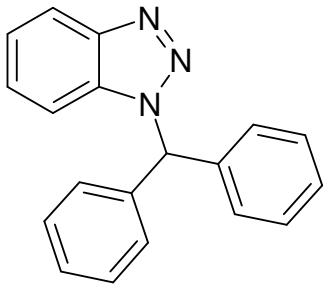
HR-EI-MS: $[M]^+$ ber.: 278,0514 $[M]^+$ gef.: 278,0524

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3424br/w, 2829w, 2361w, 1442m, 1008s, 767s, 524m, 458m

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 8.18 – 8.09 (d, 2H, Aromat, *J* = 7,3 Hz), 7.85 (d, 2H, Aromat, *J* = 7,3 Hz), 7.76 – 7.73 (m, 2H, Aromat), 7.67 – 7.64 (m, 2H, Aromat), 5.88 (d, 1H, 9'-H, *J* = 10,8 Hz), 5.33 (d, 1H, 2-H, *J* = 10,8 Hz)

^{13}C-NMR (126 MHz, [D_6]- DMSO):
δ (ppm) = 140.24, 136.21, 132.49, 131.72, 130.45, 129.77 (Aromat), 112.55 (2 x **C**N), 39.99 (C-9'), 32.38 (C-2)

1-(Diphenylmethyl)benzotriazol (185)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 841 mg Diphenylmethan (5,0 mmol)
596 mg 1H-Benzotriazol (5,0 mmol)
ELD: 3 h 10 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,499 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Da es im Verlauf der Elekrolyse zu einem raschen Stromabfall kam, wurde die Spannung bis auf 2,0 V erhöht. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 162 C praktisch: 966 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 11,9

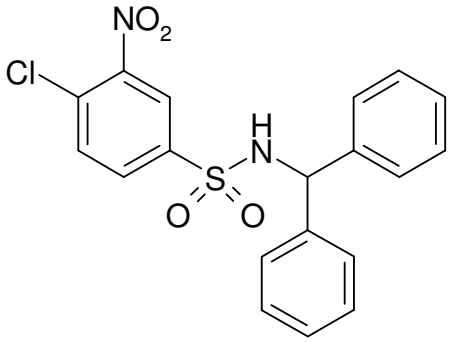
Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 9)

Ausbeute: 240 mg (17 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

$C_{19}H_{15}N_3$ 285,35 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [99].

4-Chlor-3-nitro-*N*-(9-diphenylmethyl)benzensulfonamid (186)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 841 mg Diphenylmethan (5,0 mmol)
1183 mg 4-Chlor-3-nitrobenzensulfonamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,522 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Da es im Verlauf der Elekrolyse zu einem raschen Stromabfall kam, wurde die Spannung bis auf 2,2 V erhöht. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 206 C praktisch: 960 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 9,3

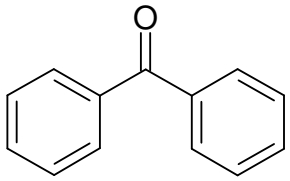
Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 4)

Ausbeute: 430 mg (21 % d. Th.) gelb, mikrokristallin

$C_{19}H_{15}ClN_2O_4S$ 402,86 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [100].

Benzophenon (187)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 841 mg Diphenylmethan (5,0 mmol)
20,0 g gereinigtes Wasser Ph. Eur. (1,1 mol)
ELD: 2 h 30 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,623 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 445 C praktisch: 966 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 4,3

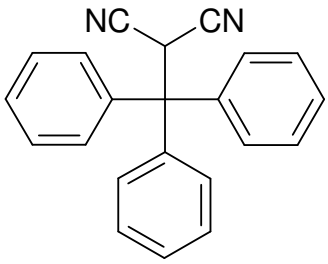
Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 2)

Ausbeute: 420 mg (46 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

$C_{13}H_{10}O$ 182,22 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [99].

2-(Triphenylmethyl)malonsäuredinitril (191)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 1221 mg Triphenylmethan (5,0 mmol)
330 mg Malonsäuredinitril (5,0 mmol)
ELD: 2 h 50 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,536 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Da es im Verlauf der Elekrolyse zu einem raschen Stromabfall kam, wurde die Spannung bis auf 2,1 V erhöht. Die zu Beginn der Elektrolyse gelbe Lösung färbte sich schließlich violett. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 363 C praktisch: 1124 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 6,2

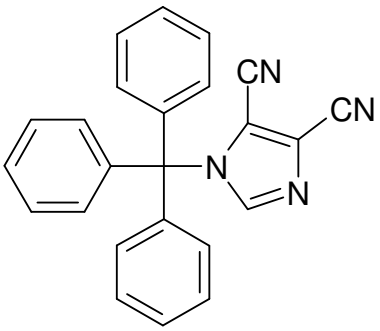
Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 6)

Ausbeute: 580 mg (38 % d. Th.) violette Kristalle

$C_{22}H_{16}N_2$ 308,39 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [101].

1-(Triphenylmethyl)imidazol-4,5-dicarbonitril (192)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 1221 mg Triphenylmethan (5,0 mmol)
591 mg 4,5-Dicyanimidazol (5,0 mmol)
ELD: 3 h 10 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,311 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Da es im Verlauf der Elekrolyse zu einem raschen Stromabfall kam, wurde die Spannung bis auf 2,0 V erhöht. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 112 C	praktisch: 1021 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 18,2

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 4)

Ausbeute:	210 mg (12 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
Fp.:	176 °C	Ethanol
$C_{24}H_{16}N_4$		360,42 g/mol

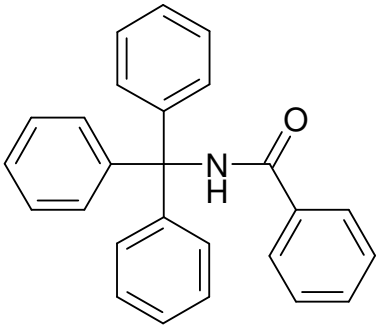
Elementaranalyse: %H ber.: 4,47 %H gef.: 4,18
%N ber.: 15,54 %N gef.: 14,93

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3164w, 2245m, 1734m, 1445m, 1230m, 749s, 703s

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 8.30 – 7.20 (m, 16H, Aromat)

^{13}C-NMR (126 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 147.70, 141.80, 139.54, 129.29, 128.78, 128.63, 127.71, 127.43, 126.55 (Aromat), 113.70 (**C**N), 111.09 (**C**N), 80.49 (**C**H(C_6H_5)$_3$)

N-(Triphenylmethyl)benzamid (193a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 1221 mg Triphenylmethan (5,0 mmol)
606 mg Benzamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,502 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Da es im Verlauf der Elekrolyse zu einem raschen Stromabfall kam, wurde die Spannung bis auf 2,2 V erhöht. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 244 C praktisch: 870 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 7,1

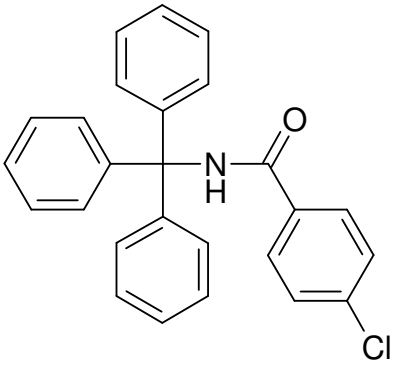
Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 6)

Ausbeute: 460 mg (25 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

$C_{26}H_{21}NO$ 363,46 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [102].

4-Chlor-*N*-(triphenylmethyl)benzamid (193b)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 1221 mg Triphenylmethan (5,0 mmol)
773 mg 4-Chlorbenzamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,437 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Da es im Verlauf der Elekrolyse zu einem raschen Stromabfall kam, wurde die Spannung bis auf 2,1 V erhöht. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 233 C praktisch: 1120 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 9,6

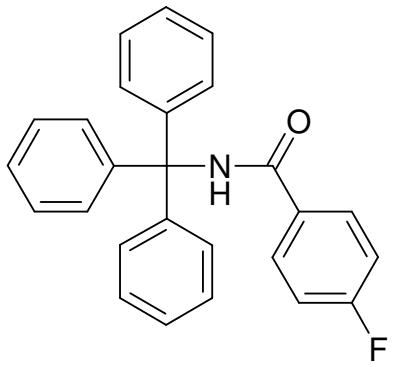
Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 6)

Ausbeute: 480 mg (24 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

$C_{26}H_{20}ClNO$ 397,91 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [103].

4-Fluor-*N*-(triphenylmethyl)benzamid (193c)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 1221 mg Triphenylmethan (5,0 mmol)
691 mg 4-Fluorbenzamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 30 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,508 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Da es im Verlauf der Elekrolyse zu einem raschen Stromabfall kam, wurde die Spannung bis auf 2,2 V erhöht. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Benötigte Ladungsmengen: theoretisch: 400 C praktisch: 990 C

Elektronen/Molekül: theoretisch: 2,0 praktisch: 5,0

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 6)

Ausbeute: 790 mg (41 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

Fp.: 160 °C Ligroin

$C_{26}H_{20}FNO$ 381,45 g/mol

Elementaranalyse:

%C ber.:	81,87	%C gef.:	81,45
%H ber.:	5,28	%H gef.:	5,13
%N ber.:	3,67	%N gef.:	3,54

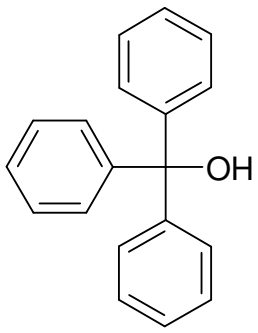
ESI-MS: 1167 (26, $[3 \times M + Na]^+$), 785 (87, $[2 \times M + Na]^+$), 441 (36), 197 (100)

IR (KBr):
ν (cm^{-1}) = 3358br/w, 3060w, 1652s, 1599m, 1489s, 1227m, 1160m, 853m, 696s, 586s

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 8.99 – 7.30 (m, 19H, Aromat), 7.29 (s, 1H, N**H**)

^{13}C-NMR (126 MHz, [D_6]-DMSO):
δ (ppm) = 165.38 (**C**O), 164.83, 162.85, 144.77, 130.42, 130.36, 128.45, 127.42, 126.23, 114.93, 114.75 (Aromat), 69.51 (**C**H(C_6H_5)$_3$)

Triphenylmethanol (190)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 1221 mg Triphenylmethan (5,0 mmol)
20,0 g gereinigtes Wasser Ph. Eur. (1,1 mol)
ELD: 2 h 20 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,522 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

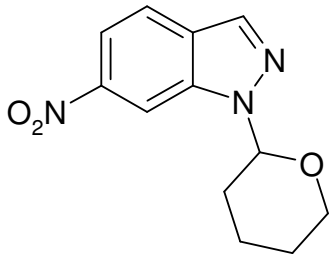
Benötigte Ladungsmengen:	theoretisch: 274 C	praktisch: 1085 C
Elektronen/Molekül:	theoretisch: 2,0	praktisch: 7,9

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 6)

Ausbeute:	370 mg (28 % d. Th.)	weiß, mikrokristallin
$C_{19}H_{16}O$		260,34 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [104].

6-Nitro-1-(tetrahydropyran-2-yl)indazol (196)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat

ED: 421 mg 3,4-Dihydro-2H-pyran (5,0 mmol)
816 mg 6-Nitroindazol (5,0 mmol)
ELD: 4 h 10 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,603 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Da es im Verlauf der Elekrolyse zu einem raschen Stromabfall kam, wurde die Spannung bis auf 2,1 V erhöht. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

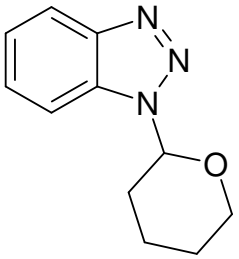
Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 4)

Ausbeute: 390 mg (32 % d. Th.) gelbe Kristalle

$C_{12}H_{13}N_3O_3$ 247,26 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [105].

1-(Tetrahydropyran-2-yl)benzotriazol (197)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 421 mg 3,4-Dihydro-2H-pyran (5,0 mmol)
596 mg 1H-Benzotriazol (5,0 mmol)
ELD: 3 h 30 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,499 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Da es im Verlauf der Elekrolyse zu einem raschen Stromabfall kam, wurde die Spannung bis auf 2,0 V erhöht. Die zu

Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

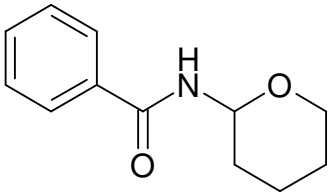
Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 4)

Ausbeute: 320 mg (31 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

$C_{11}H_{13}N_3O$ 203,25 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [106].

N-(Tetrahydropyran-2-yl)benzamid (195)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 421 mg 3,4-Dihydro-2H-pyran (5,0 mmol)
606 mg Benzamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 40 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,397 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Da es im Verlauf der Elekrolyse zu einem raschen Stromabfall kam, wurde die Spannung bis auf 2,2 V erhöht. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich orange. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

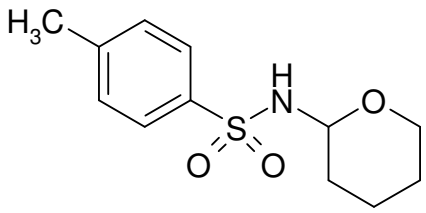
Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 1)

Ausbeute: 420 mg (41 % d. Th.) gelb, mikrokristallin

$C_{12}H_{15}NO_2$ 205,26 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [107].

4-Methyl-*N*-(tetrahydropyran-2-yl)benzensulfonamid (198a)



Elektrolyseansatz:

LM: 200 ml Acetonitril
LS: 4,89 g Natriumperchlorat
ED: 421 mg 3,4-Dihydro-2H-pyran (5,0 mmol)
851 mg para-Toluensulfonamid (5,0 mmol)
ELD: 3 h 40 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,470 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Da es im Verlauf der Elekrolyse zu einem raschen Stromabfall kam, wurde die Spannung bis auf 2,0 V erhöht. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

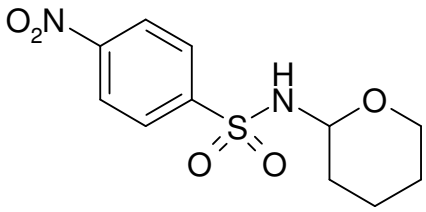
Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 2)

Ausbeute: 380 mg (30 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

$C_{12}H_{17}NO_3S$ 255,34 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [108].

4-Nitro-*N*-(tetrahydropyran-2-yl)benzensulfonamid (198b)



Elektrolyseansatz:

LM:	200 ml Acetonitril
LS:	4,89 g Natriumperchlorat
ED:	421 mg 3,4-Dihydro-2H-pyran (5,0 mmol)
	1011 mg 4-Nitrobenzensulfonamid (5,0 mmol)
ELD:	3 h 10 min

Die Edukte wurden unter Rühren gelöst und der Potentiostat auf 1,472 V geregelt, dies entsprach einem Anfangsstrom von 170 mA. Da es im Verlauf der Elekrolyse zu einem raschen Stromabfall kam, wurde die Spannung bis auf 2,2 V erhöht. Die zu Beginn der Elektrolyse farblose Lösung färbte sich schließlich gelb. Der Abbruch der Elektrolyse erfolgte bei einer Stromstärke von 0 mA.

Herstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die präparative Elektrolyse
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Elektrolyseansätze
Elutionsmittel: Ethylacetat/n-Hexan (1 : 2)

Ausbeute: 480 mg (33 % d. Th.) weiß, mikrokristallin

$C_{11}H_{14}N_2O_5S$ 286,31 g/mol

Die Daten entsprechen den Literaturwerten [109].

Testsytem: Agar-Diffusionstest

Als Nährmedien dienen ein All-Culture-Agar (AC-Agar) sowie für *Aspergillus niger* ein Potato-Dextrose-Agar (PD-Agar) der Firma Sigma. Es werden jeweils 5 µl einer 1 %igen (m/v) Lösung der entsprechenden Substanz in Methanol oder DCM auf einen Rundfilter mit dem Durchmesser 6 mm aufgetragen (50 µg/disc). Anschließend wird das Lösungsmittel unter leichtem Erwärmen verdampft.
Bei der Durchführung werden 35,2 g des AC- bzw. PD-Agars mit 20 g Agar, der zur Verfestigung dient, in einem Liter Wasser gelöst und anschließend autoklaviert. Unter strilen Bedingungen werden je 20 mL dieser noch heißen Nährlösung in eine Petrischale gefüllt und zur Verfestigung eine Stunde stehen gelassen. Auf das Nährmedium wird der entsprechende Keim mit einem Wattestäbchen gleichmäßig ausgestrichen und anschließend mit je 5 Substanzplättchen belegt. Als Kontrolle dienen die genannten Referenzsubstanzen. Danach wird 48 Stunden in einem Trockenschrank inkubiert. Die Bruttemperatur beträgt für die Bakterien 32,1 °C und für die Pilze 28,0 °C.

Literaturverzeichnis

[1] Steckhan, E. in Kissinger, P. T.; Heinemann, W. R. (Hrsg.), „*Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*“, Band 2, S. 641ff., **1996**

[2] P. L. Boulas, M. Gomez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 226-258

[3] J. Utley, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, *26*, 157-167

[4] B. Weedon, *Advances Org. Chem. Methods Results* 1960, 1-34B. Weedon, *Advances Org. Chem. Methods Results*, **1960**, 1-34

[5] G. Nuding, F. Voegtle, K. Danielmeier, E. Steckhan, *Synthesis*, **1996**, 71-76

[6] M. Harenbrock, A. Matzeit, H.-J. Schäfer, *Liebigs Ann.*, **1996**, 55-62

[7] A. Matzeit, H.-J. Schäfer, C. Amatore, *Synthesis*, **1995**, 1432-1434

[8] E. Casanova, M. Dutton, D. Kalota, J. Wagenknecht, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, *140*, 2565-2567

[9] R. Gorny, H.-J. Schäfer, R. Fröhlich, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 2188-2191

[10] H.-J. Schäfer: *Topics in Current Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, **1990**, 91-151

[11] P. Renaud, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, 1704-1710

[12] a) M. Yoshikawa, T. Kamigauchi, Y. Ilkeda, I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **1981**, *29*, 2582-2586

[13] A. Baggaley, R. Brettle, *J. Chem. Soc. C*, **1968**, 2055-2059

[14] K. Möller, H.-J. Schäfer, *Elektrochim. Acta*, **1997**, *42*, 1971-1978

[15] H. Baltes, E. Steckhan, H.-J. Schäfer, *Chem. Ber.*, **1978**, *111*, 1294-1314

[16] E. Steckhan, *Top. Curr. Chem.*, **1994**, *170*, 83-111

[17] S. Itoh, H. Fukushima, M. Komatsu, Y. Oshiro, *Chem. Lett.*, **1992**, 1583-1586

[18] A. De Nooy, V. Rori, G. Masci, M. Dentini, V. Crescenzi, *Carbohydrate Res.*, **2000**, *324*, 116-126

[19] Gunic, E.; Tabakovic, I. *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 5081-5087

[20] Gilchrist, T. L. in Neunhoeffer, H. (Hrsg.), „*Heterocyclenchemie*“, **1995**, S. 306

[21] Braese, S. *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 893-906

[22] Duden *Das große Framdwörterbuch*, **1994**

[23] Tiebes, D. in Jung, G. (Hrsg.), „*Combinatorial Chemistry*“, S. 1-33, WILEY-VCH Verlag, Weinheim:, **1999**

[24] Siu, T.; Li, W.; Yudin, A. K. *J. Comb. Chem.*, **2000**, *2*, 545-549

[25] Siu, T.; Li, W.; Yudin, A. K. *J. Comb. Chem.*, **2001**, *3*, 554-558

[26] Siu, T.; Li, W.; Yudin, A. K. *J. Am. Chem. Soc.,* **2002**, *124*, 530-531

[27] Kruepper, M.; Hessel, V.; Loewe, H.; Stark, W.; Kinkel, J.; Michel, M.; Schmidt-Traub, H. *Elektrochim. Acta*, **2003**, *48*, 2889-2896

[28] Suga, S.; Okajima, M.; Fujiwara, K.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 7941-7942

[29] Bard, A. J.; Fan, F.-R. F.; Kwak, J.; Lev, O. *Anal. Chem.*, **1998**, *61*, 132-136

[30] Mirkin, M. V. *Analytical Chemistry News & Features*, **1996**, 177A-182A

[31] Speiser, B. *Curr. Org. Chem.*, **1999**, *3*, 171-191

[32] Mirkin, M. V.; Horrocks, B. R. *Anal.Chim. Acta*, **2000**, *406*, 119-146

[33] K. Schaible, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **1993**

[34] M. Hartmann, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **1988**

[35] I. Hunz, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **1992**

[36] M. Horn, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **1996**

[37] K. Ziebuhr, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2000**

[38] P. Nold, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2004**

[39] Y. Hou, S. Higashiya, T. Fuchigami, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 8773

[40] E. Mutschler, *Arzneimittelwirkungen*, 8. Auflage, WVG, Stuttgart, **2001**

[41] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 2. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, **1998**

[42] C. M. A. Brett, M. O. Brett, *Elektrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, **1993**

[43] M. Tilset, J. R. Hamon, P. Hamon, *Chem. Commun.* **1998**, 765-766

[44] J. Heinze, C. Willmann, P. Bäuerle, *Angew. Chem.*, *2001*, *113*, 2936-2940

[45] J. Heinz, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 823-840

[46] C. M. A. Brett, M. O. Brett, *Elektrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, 310-324, **1993**

[47] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, *44*, 327, **1948**

[48] A. Sevcic, *Collect. Czech. Chem. Comm. 13*, 349, **1948**

[49] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons New York, **1980**, 229

[50] U. Behrend, R. M. Pfeiffer, R. Wartchow, H. Butenschön, *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 891-895

[51] Z. Galus, *Advances in Electrochemical Engineering and Science*, Wiley VCH, Weinheim, Bd. 3, **1995**, 217

[52] M. M. Baizer, H. Lund, *Organic Electrochemistrey*, 2. Auflage, Marcel Dekker Inc., New York, **1983**, 196

[53] Organikum, 16. Auflage (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, 638

[54] F. Beck, *Elektroorganische Chemie*, (Verl. Chemie), **1974**, 106

[55] Y. Mugnier, E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, *110*, 375

[56] F. Beck, *Elektroorganische Chemie*, (Verl. Chemie), **1974**, 109

[57] S. M. Kulikov, V. P. Blekhanof, A. I. Tsyganok, C. Schlimm, E. Heitz, *Electrochim. Acta*, **1996**, *41*, 527-531

[58] T. Osa, Y. Kashiwagi, K. Mukai, A. Ohsawa, J. M. Bobbitt, *Chem.Lett.*, **1990**, 75

[59] G. M. Jenkins Cambridge (1976), (J. Wang, *Electrochim. Acta*, **1981**, *26*, 1721), (K. Kinoshita, New York, 1988)

[60] F. C. Cowlard, J. C. Lewis, *J. Mat. Sci.*, **1967**, *2*, 507

[61] F. Beck, *Elektroorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1974**, S. 101

[62] A. E. Kaifer, M. Gomez-Kaifer, *Supramolekular Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 55

[63] H. E. Zittel, F. J. Miller, *Anal. Chem.*, **1965**, *37*, 200

[64] W. E. Van der Linden, J. W. Diecker, *Anal. Chim. Acta*, **1980**, *119*,1

[65] M. M. Baizer, H. Lund, *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, **1983**, 196

[66] E. Heitz, G. Kreysa, *Grundlagen der technischen Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1977**

[67] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, **1980**

[68] Southhampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Series in Physical Chemistry, London, **1990**

[69] A. Fry, *Synthetic Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1989**

[70] Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, IN, USA, 1995. *BAS 100 B/W Version 2 Instruction Manual*, **1995**

[71] Speiser, B. in Geckeler, K. E.; Eckstein, H. (Hrsg.), „*Bioanalytische und biochemische Labormethoden*“, S. 304, Vieweg Verlag Braunschweig:, **1998**

[72] M. Schmittel, A. Burghart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2658

[73] H. Walther, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **1997**

[74] R. Ortmann, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2001**

[75] J. A. Bristol, E. H. Gold, I. Gross, R. G. Lovey, *J. Med. Chem.*, **1981**, *24*, 1010-1013

[76] A. Metha, S. K. Srivastava, J. B. Gupta, *PCT Int. Appl.*, WO 2004056810 A1, **08.07.2004**

[77] S. Girault, G. Grellier, A. Berecibar, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 2646-2654

[78] G. Campiani, C. Fattorusso, S. Butini, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 1919-1929

[79] T. C. Owen, J. M. Fayadh, J. S. Chen, *J. Org. Chem.*, **1973**, *38*, 937-939

[80] E. Filippatos, A. Papadaki-Valiraki, O. Todoulou, A. Jacquemin-Sablon, *Arch. Pharm.*, (Weinheim) **1994**, *327*, 61

[81] E. Filippatos, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **1996**, *34*, 834-836

[82] P. E. Bender, C. D. Perchonock, W. G. Groves, R. C. Smith, *J. Med. Chem.* **1983**, *26*, 1218-1223

[83] D. T. Mowry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, *67*, 1050-1051

[84] E. Campaigne, G. F. Bulbenko, W. E. Kreighbaum, D. R. Maulding, *J. Org. Chem.*, **1962**, *27*, 4428-4432

[85] H. D. Edward, F. P. Doyle, S. J. Palling (Eastmann Kodak Co.) U. S. 2,839,402, 1958, *Chem. Abstr.*, **1959**, *53*, 943

[86] D. M. W. Anderson, F. Bell, J. L. Duncan, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4705-4711

[87] R. D. Martin, P. R. Unwin, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 276-284

[88] C. Beriet, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, *361*, 93-101

[89] P. T. Kissinger, P. T. Holt, C. N. Reilley, *J. Electroanalyt. Chem.*, **1971**, *33*, 1-12

[90] M. M. Baizer, H. Lund, *Organic Electrochemistry*, 2. Auflage, Marcel Dekker Inc., New York, **1983**, 203

[91] M. Fleischmann, D. Pletcher, *Tetrahedron Letters*, **1968**, *24*, 6255

[92] A. J. Bellamy, J. B. Kerr, J. Christopher, I. S. MacKirdy, *J. of the Chem. Soc., Perkin Transactions 2: Physical Org. Chem.* (1972-1999), **1982**, *2*, 161-167

[93] J. F. Norris, *J. Am. Chem. Soc.* **1901**, *25*, 117 / F. Kehrmann, F. Wentzel, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 3815 / F. Kehrmann, F. Wentzel, *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 662

[94] A. Mustafa, K. H. Hilmy, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1343

[95] R. Hekmatshoar, I. Yavari, Y. S. Beheshtiha, M. M. Heravi, *Monatshefte für Chemie*, **2001**, *132*, 689-691

[96] K. Yamamoto, M. Jikei, J. Katoh, H. Nishide, E. Tsuchida, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 2698-2704

[97] W. A. Metz, F. Halley, G. Dutruc-Rosset, *U.S. Pat. Appl. Publ.* (**2005**), US 2005131012 A1, **16.06.2005**

[98] A. Hjelmencrantz, U. Berg, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 3585-3594

[99] A. R. Katritzky, B. Yang, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 1467-1472

[100] Y. Q. Wu, S. Belyakov, G. Hamilton, D. Limburg, *PCT Int. Appl.* (**2002**), WO 2002059080 A2, **01.08.2002**

[101] S. Patai, S. Dayagi, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 726-731

[102] D. R. Reddy, M. A. Iqbal, R. L. Hudkins, P. A. Messina-McLaughlin, J. P. Mallamo, *Tetrahedron Letters*, **2002**, *43*, 8063-8066

[103] R. J. G. Searle, P. J. Williams, *Brit.* (**1971**)

[104] E. V. Ganin, V. Vang, *Russian J. of General Chem.* **2003**, *73*, 1320-1321

[105] J. J. V. Eynde, F. Delfosse, P. Lor, Y. V. Haverbeke, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 5813-5818

[106] A. R. Katritzky, M. V. Voronkov, A. Pastor, D. Tatham, *Heterocycles*, **1999**, *51*, 1877-1882

[107] M. Sugiura, H. Hagio, R. Hirabayashi, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 12510-12517

[108] D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, D. Ferreira, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Transactions 1: Org. And Bio-Org. Chem.* (1972-1999), **1978**, *12*, 1682-1692

[109] A. J. Speziale, G. J. Marco, United States Patent Office, **1966**, US 000003256148 A, 3,256,148, **14.06.1966**

LEBENSLAUF

Persönliche Daten

Name	Rospita Machmur
Geburtsdatum	21.10.1977
Geburtsort	Kabul (Afghanistan)
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulausbildung

1983 – 1986	Grundschule, Habibula-Schule, Kabul (Afghanistan)
1986 – 1987	Grundschule, Brückenhof-Schule, Kassel
1987 – 1993	Gymnasium, Georg-August-Zinn-Schule, Kassel
1993 – 1996	Gymnasium, Georg-Christoph-Lichtenberg-Schule, Kassel

Tätigkeiten

09/1996 – 08/1997	Freiwilliges Soziales Jahr (FSJ), Klinikum Kassel
09/1997-03/1998	Servicetätigkeit im Mövenpick-Hotel, Kassel

Hochschulstudium

04/1998- 10/2002	Studium der Pharmazie an der Philipps-Universität Marburg
04/2001	Erster Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung
10/2002	Zweiter Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung

Praktisches Jahr

11/2002 – 04/2003	Pharmaziepraktikum in der Krankenhausapotheke des Klinikums Kassel
05/2003 – 10/2003	Pharmaziepraktikum in der Post-Apotheke in Kassel
03/2004	Dritter Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung Approbation zur Apothekerin

Aktuelle Tätigkeit

04/2004	Beginn der Promotion bei Prof. Dr. Wolfgang Hanefeld an der Philipps-Universität Marburg Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Pharmazeutische Chemie der Philipps-Universität Marburg