

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

**Palladium-katalysierte Funktionalisierung und Säure-
vermittelte Zyklisomerisierung von Pyridin-Derivaten**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Sebastian Boldt, geboren am 01.06.1992 in Lüneburg

Albstadt, 06.07.2020

Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Albstadt, 06.07.2020

Sebastian Boldt

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Peter Langer, Universität Rostock

2. Gutachter: Prof. Dr. Jens Christoffers, Universität Oldenburg

Jahr der Einreichung: 2020

Jahr der Verteidigung: 2020

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank all denjenigen Personen gegenüber zum Ausdruck bringen, die mich im Rahmen meines Studiums und auch während meiner Promotion begleiteten und unterstützten.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Prof. h.c. Dr. Dr. h.c. mult. Peter Langer für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, sowie für die Bereitstellung der hier dargestellten interessanten und anspruchsvollen Projekte und der erforderlichen Arbeitsmittel, bedanken.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinem Zweitkorrektor für die Durchsicht, Kontrolle und Bewertung der vorliegenden Arbeit und die damit investierte Zeit.

Herrn Dr. Peter Ehlers möchte ich meinen Dank sowohl für die hervorragende Betreuung, als auch für die Unterstützung bei Problemstellungen sowie die intensive und produktive Zusammenarbeit aussprechen.

Meinen früheren und aktuellen Kollegen aus der Arbeitsgruppe danke ich ferner für das freundliche und respektvolle Miteinander, die konstruktiven Gespräche und Anregungen innerhalb und abseits des Studien- und Promotionsalltags, sowie für die Unterstützung in den diversesten Angelegenheiten.

Auch den Kollegen der analytischen Abteilung des Instituts, sowie des Leibniz Instituts für Katalyse möchte ich für die schnelle Bearbeitung und Vermessung meiner zahlreichen Proben herzlichst danken.

An letzter Stelle bedanke ich mich im Besonderen bei meiner Freundin Svenja Kloß, bei meiner Familie und meinen Freunden für den Zuspruch, den Rückhalt, die Unterstützung und die Motivation, mich den beruflichen und alltäglichen Aufgaben zu stellen.

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Entwicklung und Optimierung von Synthesestrategien für polykondensierte aromatischer *N*-heterozyklische Systeme. Dafür wurden halogenierte Pyridin-Derivate mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen funktionalisiert und anschließend intramolekular zyklisiert. Weiterhin wurden von ausgewählten Derivaten UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmessungen durchgeführt um Quantenausbeuten und Absorptionskoeffizienten zu bestimmen, sowie das elektrochemische Verhalten anhand eines Cyclovoltammograms untersucht. Das Produktspektrum, der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen, umfasst Aza-Ullazin-, Aza-Pyren-, Benzo[*k*]acridin- und Benzo[*i*]acridin-Derivate.

Summary

This dissertation deals with the development and optimization of synthetic strategies for polycondensed aromatic *N*-heterocyclic systems. Therefore, halogenated pyridine derivatives were functionalized by palladium-catalysed cross-coupling reactions and subsequently cyclized intramolecularly. Furthermore, UV/Vis absorption and emission measurements of selected derivatives were performed to determine quantum yields and absorption coefficients, and the electrochemical behaviour was investigated using cyclic voltammetry. The product spectrum of the compounds synthesized in this work includes aza-ullazine, aza-pyrene, benzo[*k*]acridine and benzo[*i*]acridine derivatives.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
1.1	Allgemeine Einleitung	2
1.2	Zykloisomerisierung	4
1.3	Alkin-Carbonyl-Metathese	9
1.4	Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen.....	10
1.4.1	Suzuki-Miyaura-Reaktion	11
1.4.2	Sonogashira-Reaktion	12
2	Ergebnisse und Diskussion	14
2.1	Synthese von 5-Aza-Ullazin und Derivaten	14
2.1.1	Synthese von 6-(Alkynyl)pyrrolyl[1,2- <i>a</i>][1,5]naphthyridinen	21
2.2	Synthese von 1-Aza-Pyren und Derivaten	26
2.3	Synthese von 2-Aza-Pyren und Derivaten	40
2.3.1	Synthese von Benzo[<i>f</i>]isochinolinen	50
2.3.2	Synthese von 2-Aza-Pyren und Derivaten über Alkin-Carbonyl-Metathese	51
2.4	Synthese von Benzo[<i>k</i>]phenanthridin- und Benzo[<i>i</i>]phenanthridin-Derivaten	66
3	Zusammenfassung und Ausblick	77
4	Anhang	79
4.1	Darstellung der Verbindungen	81
4.2	Kristallographische Daten	182
5	Referenzen	184

Abkürzungsverzeichnis

ACM	Alkin-Carbonyl-Metathese
ANE2	Referenzelektrode für CV (Ag/AgNO ₃ 0,01 M in MeCN)
Äq.	Äquivalente
Ar	Aromat
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BINAP	(<i>RS</i>)-(±)-2,2'-Bis(diphenyl-phosphino)-1,1'-binaphthyl
CataCXium A	Butyldi-1-adamantylphosphin
CV	Cyclovoltammetrie
DC	Dünnschichtchromatographie
Dcpe	Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DIPEA	<i>Di</i> isopropylethylamin
DMAD	Acetylendicarbonsäuredimethylester
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPEphos	Bis[(2-diphenylphosphino)-phenyl]ether
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppf	1,1'-Bis(diphenyl-phosphino)ferrocen
DSSC	dye-sensitized solar cell (Farbsensitive Solarzelle)
E ₍₀₋₀₎	optische Bandlücke
E _(S+/S)	Oxidationspotential
E _{HOMO(CV)}	Energie des HOMO-Orbitals bestimmt aus CV
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl
et al.	et alii/aliae (und andere)
EWG	electron withdrawing group (Elektronenziehender Substituent)
FT	Fourier-Transformation
GC	Gaschromatographie

HFIP	Hexafluor <i>is</i> opropanol
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
I(Py) ₂ HBF ₄	Bis(pyridin)iodoniumtetrafluorborat
IR	Infrarot
L	Ligand
LC	Flüssigchromatographie
<i>m</i>	<i>meta</i>
MeCN	Acetonitril
MS	Massenspektrometrie
MsOH	Methansulfonsäure
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMR	nuclear magnetic resonance (kernmagnetische Resonanz)
<i>o</i>	<i>ortho</i>
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
OTf	Trifluormethansulfonat (Triflat)
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -Toluensulfonsäure
Φ	Quantenausbeute
R	Rest
Rh-6G	Rhodamin 6G
RT	Raumtemperatur
Smp.	Schmelzpunkt
SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Time of flight
Ullazin	Indolizin[6,5,4,3- <i>ija</i>]chinolin
UV	Ultraviolett
XPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'- <i>triisopropyl</i> biphenyl)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: In dieser Arbeit hergestellte und diskutierte Stoffklassen.	1
Abbildung 2: Synthetisierte Derivate der Sonogashira Kupplung 1a-h (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ (0,06 Äq.), XPhos (0,12 Äq.), CuI (0,04 Äq.), HNiPr ₂ , 1,4-Dioxan, 90 °C, 24 h.	18
Abbildung 3: Synthetisierte Derivate der Zyklusomerisierung 2a-h (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: <i>p</i> -TsOH (30 Äq.), Xylol, 140 °C, 6 h.	20
Abbildung 4: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 2a (HCl-Addukt). Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 283-303 K. Lösungsmittel und Fehlordnungen wurden für eine einfachere Darstellung entfernt.	21
Abbildung 5: Synthetisierte Derivate der einfachen Zyklusomerisierung 3a-c (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: TFA (150 Äq.), 73 °C, 3 h. [a] Gemisch beider Isomere im Verhältnis 100:9; [b] Gemisch beider Isomere im Verhältnis 100:12; [c] Reaktion bei 25°C; Gemisch beider Isomere im Verhältnis 100:14.	22
Abbildung 6: Ausgewählte Derivate für die Absorptions- und Emissionsmessungen.	23
Abbildung 7: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von 2a-d , 2f und 2h	23
Abbildung 8: Cyclovoltammogramm von Verbindung 2a und 2h gemessen in CH ₂ Cl ₂ , 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, ANE2 als Referenzelektrode und Pt-Gegenelektrode mit Ferrocen als Standard.	25
Abbildung 9: Synthetisierte Derivate der Sonogashira Kupplung 4a-g (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: Pd(PPh ₃) ₄ (0,025 Äq.), Boronsäure (1,5 Äq.), MeCN, HNiPr ₂ , 25 °C, 24 h.	28
Abbildung 10: Synthetisierte Derivate der Suzuki-Miyaura-Kupplung 5a-j (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen Pd(OAc) ₂ (0,05 Äq.), DPEphos (0,1 Äq.), Boronsäure (1,5 Äq.), K ₃ PO ₄ (2 Äq.), Toluol, 100 °C, 24h.	30
Abbildung 11: Synthetisierte Derivate der Zyklusomerisierung 6a-h (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: <i>p</i> -TsOH (30 Äq.), Xylol, 140 °C, 24 h.	33
Abbildung 12: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 8a . Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Lösungsmittel wurde für die Darstellung entfernt.	35
Abbildung 13: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 6a . Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Lösungsmittel und Fehlordnung wurde für die Darstellung entfernt.	35
Abbildung 14: Ausgewählte Derivate für die Absorptions- und Emissionsmessungen.	36
Abbildung 15: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von 6a , 6b und 6e-h gemessen in Dichlormethan.	36

Abbildung 16: Cyclovoltammogramm von Verbindung 6a und 6h , gemessen in CH ₂ Cl ₂ , 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, ANE2 als Referenzelektrode und Pt-Gegenelektrode mit Ferrocen als Standard.....	39
Abbildung 17: Synthetisierte Derivate der Sonogashira-Reaktion 9a-j (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: Pd(PPh ₃) ₄ (0,05 Äq.), CuI (0,05 Äq.), Alkin (2,2 Äq.), HNiPr ₂ , 50 °C, 24 h. [a] Die Reaktion wurde mit 1,1 Äq. Alkin durchgeführt. [b] Die Reaktion wurde ausgehend von 9i mit 1,1 Äq. Alkin durchgeführt.....	43
Abbildung 18: Synthetisierte Derivate der Suzuki-Reaktion 10a-10r (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: Pd(PPh ₃) ₄ (0,05 Äq.), Boronsäure (2 Äq.), K ₃ PO ₄ (2 Äq.), 1,4-Dioxan, 90 °C, 24 h.....	46
Abbildung 19: Synthetisierte Derivate der Zyklusomerisierung 11a-11r (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: MsOH (60 Äq.), 120°C, 12 h.....	48
Abbildung 20: Synthese der Benzo[<i>f</i>]isochinolin-Derivate 12a-e (isolierte Ausbeute). *Reaktionszeit 5 min.....	50
Abbildung 21: Synthetisierte Derivate der Suzuki-Reaktion 13a-n (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: Pd(PPh ₃) ₄ (0,05 Äq.), Boronsäure (1,6 Äq.), K ₂ CO ₃ (2 Äq.), 1,4-Dioxan, 90 °C, 16 h.....	53
Abbildung 22: Synthetisierte Derivate 14a-n (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: <i>p</i> -TsOH (30 Äq.), 120 °C, 16 h. *Synthese in zwei Schritten 1. TFA (150 Äq.), 72 °C, 16 h, 58%; 2. <i>p</i> -TsOH (30 Äq.), 120 °C, 83% 16 h (isolierte Ausbeute nach zwei Schritten).....	57
Abbildung 23: Synthetisierte Derivate 15a-f ; Reaktionsbedingungen: [a] TFA (150 Äq.), 72 °C, 16 h [b] <i>p</i> -TsOH (30 Äq.), 120 °C, 16 h.....	58
Abbildung 24: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 15h . Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Lösungsmittel wurde für die Darstellung entfernt.....	59
Abbildung 25: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 14a (HCl-Addukt). Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Lösungsmittel wurde für die Darstellung entfernt.....	60
Abbildung 26: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 15a . Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Lösungsmittel wurde für die Darstellung entfernt.....	60
Abbildung 27: Ausgewählte Derivate für die Absorptions- und Emissionsmessungen.....	61
Abbildung 28: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionspektren (gestrichelte Linien) von Verbindung 14a, 14b, 14e und 15a	61
Abbildung 29: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionspektren (gestrichelte Linien) von Verbindung 14a, 14g, 14h und 14i	62
Abbildung 30: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionspektren (gestrichelte Linien) von Verbindung 6a, 11a und 14a	63

Abbildung 31: Cyclovoltammogramm von Verbindung 11a und 14a , gemessen in CH ₂ Cl ₂ , 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , Glassy Carbon-Arbeitselektrode, ANE2 als Referenzelektrode und Pt-Gegenelektrode mit Ferrocen als Standard.	64
Abbildung 32: Synthetisierte Derivate 16a-c (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: Pd(PPh ₃) ₄ (0,05 Äq.), Boronsäure (1 Äq.), Na ₂ CO ₃ (2 Äq.), DMF/H ₂ O, 100 °C, 24 h.	68
Abbildung 33: Synthetisierte Derivate 17a-c (isolierte Ausbeute).	68
Abbildung 34: Synthetisierte Derivate 18a-c (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: MsOH (60 Äq.), 120 °C, 24 h.	69
Abbildung 35: Synthetisierte Derivate 19a-c (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: Pd(PPh ₃) ₄ (0,05 Äq.), CuI (0,04 Äq.), Alkin (1,4 Äq.) NEt ₃ /MeCN, 25 °C, 24 h.	70
Abbildung 36: Synthetisierte Derivate 20a-e (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: Pd(PPh ₃) ₄ (0,05 Äq.), Boronsäure (1,2 Äq.), Na ₂ CO ₃ (2 Äq.), DMF/H ₂ O (10:1), 120 °C, 24 h.	71
Abbildung 37: Synthetisierte Derivate 21a-e (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: MsOH (60 Äq.), 120 °C, 24 h.	71
Abbildung 38: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 21c . Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123 K.	72
Abbildung 39: ORTEP-Darstellung der Elementarzelle von Molekülstruktur 21c . Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123 K.	73
Abbildung 40: Ausgewählte Derivate für die Absorptions- und Emissionsmessungen.	73
Abbildung 41: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von Verbindung 18a und 21a	74
Abbildung 42: Cyclovoltammogramm von Verbindung 18a , gemessen in CH ₂ Cl ₂ , 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ , Glassy-Carbon-Arbeitselektrode, ANE2 als Referenzelektrode und Pt-Gegenelektrode mit Ferrocen als Standard.	75
Abbildung 43: HMBC Spektrum von 3a	94
Abbildung 44: HMBC Spektrum von 7b	117

Schemaverzeichnis

Schema 1: Syntheserouten zu Ullazin. ^[1,16-26]	3
Schema 2: Iod-induzierte Carbozyklisierung (links), ^[35] intermolekulare Iod-vermittelte Reaktion zwischen Alkin und Aromaten (rechts). ^[36]	4
Schema 3: Iod-induzierte oder Säure-vermittelte Zyклоisomerisierung von Swager <i>et al.</i> ^[37]	5
Schema 4: Reaktionsmechanismus mit Mesomeriestabilisierung des Übergangszustands nach Swager <i>et al.</i> ^[38]	5
Schema 5: Reaktionsschema der Ruthenium-katalysierten Annelierung von Heteroaromaten-1-en-5-inen. ^[40]	6
Schema 6: Katalysezyklus nach Pauly und Merlic. ^[40]	6
Schema 7: Nebenreaktion bei der Reaktion von Phenolen mit Propiolsäure. ^[42]	7
Schema 8: Hydroarylierung am Beispiel von Arylalkinoaten und Arylalkiniliden nach Fujiwara <i>et al.</i> ^[42]	7
Schema 9: Reaktionsmechanismus der Hydroarylierung nach Fujiwara <i>et al.</i> ^[44]	8
Schema 10: Synthese substituierter Phenanthrene nach Fürstner <i>et al.</i> ^[45]	8
Schema 11: Carbonyl- und Alkin-Aktivierung durch unterschiedliche Elektrophile. ^[61]	10
Schema 12: Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen in der Eduktsynthese für die Zyклоisomerisierung (Y = H oder CHO).	10
Schema 13: Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura-Reaktion.	12
Schema 14: Katalysezyklus der Sonogashira-Reaktion.	13
Schema 15: Retrosynthetische Betrachtung von 5-Aza-Ullazinen.....	14
Schema 16: Eduktsynthese 5-Aza-Ullazin; Reaktionsbedingungen <i>i:</i> POCl ₃ , 6 h, Rückfluss; <i>ii:</i> SnCl ₂ , HCl, 4 h; 25 °C <i>iii:</i> 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran, Essigsäure, Rückfluss 3 h.	15
Schema 17: Eduktsynthese 5,7-Diaza-Ullazin; Reaktionsbedingungen <i>i:</i> 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran, Essigsäure, Rückfluss, 3 h.	15
Schema 18: Retrosynthetische Betrachtung von 1-Aza-Pyrenen.	26
Schema 19: Eduktsynthese E3 (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen <i>i:</i> H ₂ O ₂ (2 Äq.), HCl, 1,5 h; <i>ii:</i> Tf ₂ O (3 Äq.), Pyridin, DCM, 16 h	26
Schema 20: Alkin-Carbonyl-Metathese an 5k ; Reaktionsbedingungen: <i>i:</i> MsOH (60 Äq.), 25 °C, 24 h (isolierte Ausbeute).	34
Schema 21: Zyклоisomerisierung von 7a ; Reaktionsbedingungen: <i>i:</i> MsOH (60 Äq.), 120 °C, 24 h, (isolierte Ausbeute).	34
Schema 22: Retrosynthetische Betrachtung der Synthese von 2-Aza-Pyrenen.	40
Schema 23: Eduktsynthese E4 ; Reaktionsbedingungen <i>i:</i> Br ₂ (2 Äq.), KOH (2 Äq.), H ₂ O, 0 °C, 1 h <i>ii:</i> POCl ₃ , (1 Äq.), Rückfluss 12 h.	40

Schema 24: Synthese von 12a-e ; Reaktionsbedingungen <i>i</i> : 10a, b, d, q, r (1 Äq.), MsOH (30 Äq.), 3 ml Xylol, 5 min - 1 h, 25 °C.....	50
Schema 25: Schematische Darstellung der Nazarov Reaktion. ^[86,87]	58
Schema 26: Besonderheit bei der Umsetzung von 13d ; Reaktionsbedingungen: <i>p</i> -TsOH (30 Äq.), 120 °C, 16 h.....	58
Schema 27: Besonderheit bei der Umsetzung von 13l ; R = Pentyl; Reaktionsbedingungen: <i>p</i> -TsOH (30 Äq.) 120 °C, 16 h.....	59
Schema 28: Retrosynthetische Betrachtung von Benzo[<i>k</i>]phenanthridinen und Benzo[<i>i</i>]phenanthridinen.....	66
Schema 29: Eduktsynthese E5 . Reaktionsbedingungen: <i>i</i> : NIS, DMF, 25 °C, 3 h <i>ii</i> : POBr ₃ , DMF, 70 °C, 6 h.....	67
Schema 30: Reaktionsbedingungen für die Songoashira-Reaktion an 16a <i>i</i> : Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (0,05 Äq.), CuI (0,05 Äq.), Phenylacetylen (1,5 Äq.), NEt ₃ , 80 °C, 24 h.....	68

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Optimierung der Sonogashira-Reaktion an E1	16
Tabelle 2: Optimierung der Sonogashira-Reaktion an E2	17
Tabelle 3: Optimierung der elektrophilen Zyklusomerisierung an 1a	19
Tabelle 4: Spektroskopische und elektrochemische Daten der Derivate 2a-d, 2f und 2h	24
Tabelle 5: Optimierung der Sonogashira-Reaktion E3	27
Tabelle 6: Optimierung der Suzuki-Miyaura-Reaktion an 4a	29
Tabelle 7: Optimierung der Zyklusomerisierung an 5a	31
Tabelle 8: Spektroskopische und elektrochemische Daten von Verbindung 6a, 6b, 6e-h	38
Tabelle 9: Optimierung der Sonogashira-Reaktion an E4	41
Tabelle 10: Optimierung der Suzuki-Miyaura-Kupplung an 9a	44
Tabelle 11: Optimierung der Zyklusomerisierung an 10b	47
Tabelle 12: Optimierung der Suzuki-Miyaura-Kupplung mit 2-Formylphenylboronsäure an 7a	51
Tabelle 13: Optimierung der Alkin-Carbonyl-Metathese und Zyklusomerisierung an 13a	54
Tabelle 14: Spektroskopische und elektrochemische Daten von Verbindungen 11a, 14a, 14b, 14e, 14g-i und 15a	65
Tabelle 15: Optimierung der Suzuki-Miyaura-Kupplung an E5	67
Tabelle 16: Optimierung der Sonogashira-Reaktion an E5	69
Tabelle 17: Spektroskopische und elektrochemische Daten von 18a und 21a	76
Tabelle 18: Kristallographische Daten zu Verbindungen 2a, 6a, 8a, 14a	182
Tabelle 19: Kristallographische Daten zu Verbindungen 15a, 15h, 18c	183

Zielsetzung und Motivation

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Synthesestrategien für bis dato unbekannte, polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe entwickelt und optimiert werden. Die entwickelten Synthesestrategien werden hinsichtlich ihrer Toleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen untersucht. Ausgehend von polyhalogenierten Pyridin-Derivaten, werden chemoselektive Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen und anschließend Säurevermittelte Zyklusisomerisierungsreaktionen für die Synthese der Derivate verwendet und diese im Anschluss vollständig charakterisiert. Die dafür benötigten Edukte sollen in möglichst wenigen Schritten aus kommerziell erhältlichen Stoffen auf effizientem Wege hergestellt werden und ausgewählte Derivate anschließend auf ihre photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden.

Zielverbindungen sind sowohl Aza-Ullazin-, Aza-Pyren-, Benzo[*k*]acridin- und Benzo[*i*]acridin-Derivate (Abbildung 1), da vergleichbare Verbindungen interessante Eigenschaften zeigten.^[1-3]

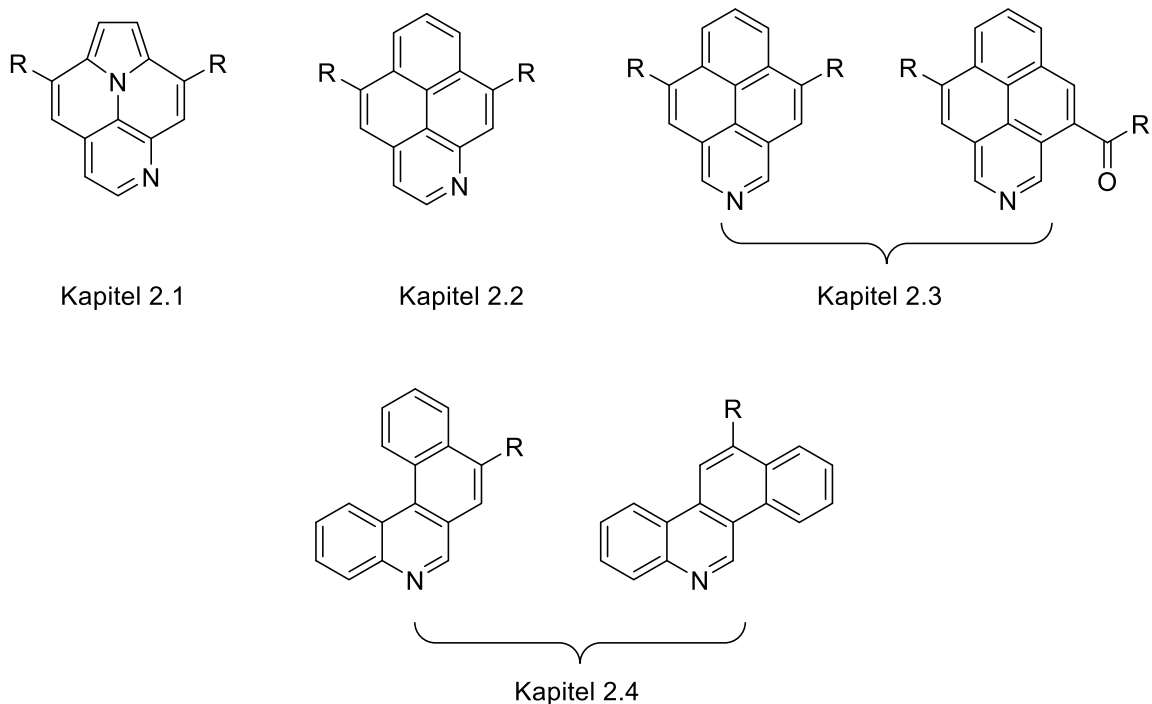


Abbildung 1: In dieser Arbeit hergestellte und diskutierte Stoffklassen.

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Einleitung

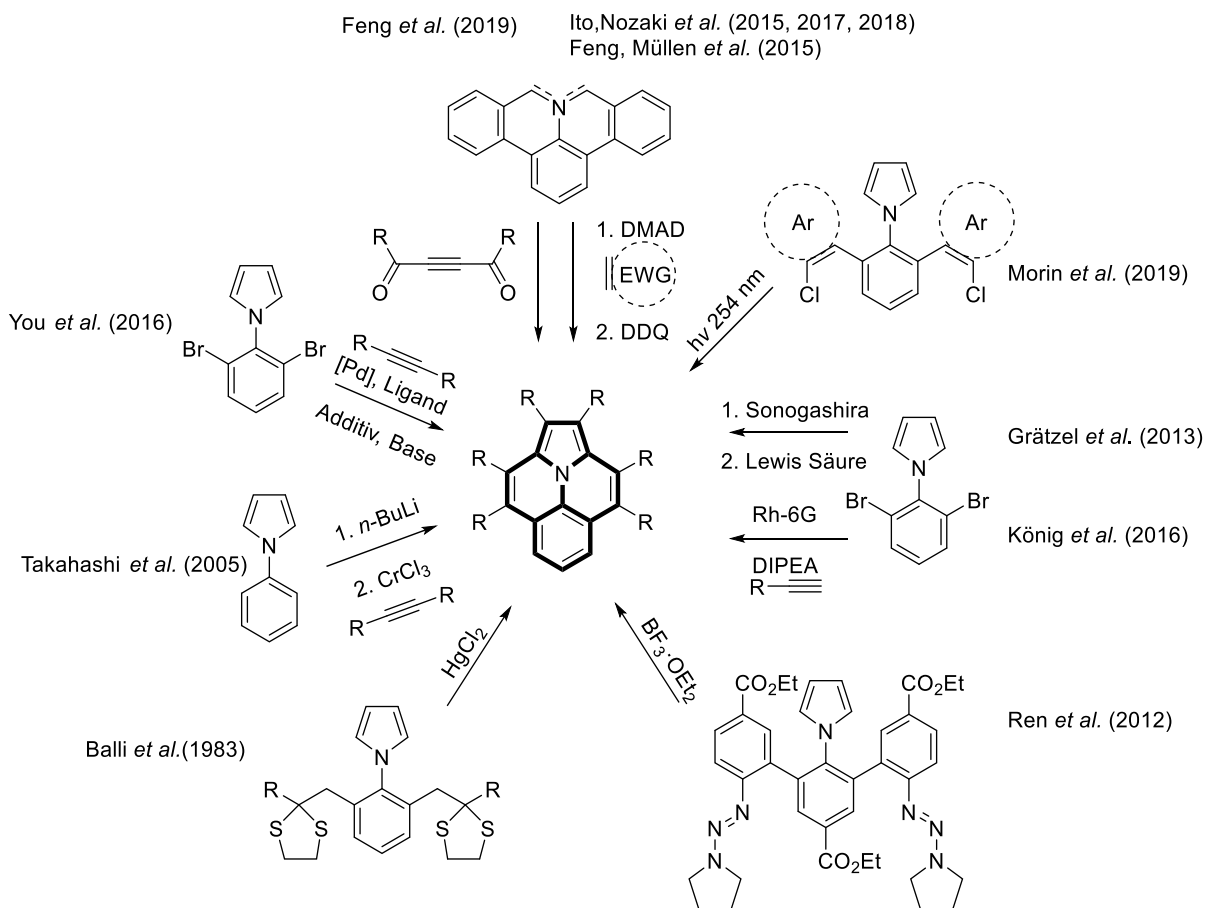
Seit Wöhlers Umwandlung von Ammoniumcyanat zu Harnstoff im Jahre 1828, die als Geburtsstunde der organischen Chemie gilt, wurden viele synthetische Reaktionen entdeckt, viele Methoden erfunden und viele Reaktionsmechanismen aufgeklärt.^[4] Die Entdeckungen und Erfindungen, kombiniert mit dem Verständnis der Reaktionsmechanismen, ermöglichten es den organischen Chemikern auch komplexe Moleküle zu synthetisieren. Die daraus abgeleiteten Technologien führten zu diversen Vorteilen für die Gesellschaft, darunter nützliche Produkte, die von Arzneimitteln, Farbstoffen, Kosmetika und Agrochemikalien bis hin zu hochtechnologischen Materialien reichen, die in Computern, Mobiltelefonen und Raumschiffen verwendet werden.^[5]

Ab den 1960er Jahren prägte und entwickelte Corey den Begriff und das Konzept der retrosynthetischen Analyse, für die er 1990 den Nobelpreis der Chemie erhielt. Durch seine Theorien der organischen Synthese hat Corey in hohem Maße dazu beigetragen, dass Forscher in den letzten Jahrzehnten in der Lage waren, bisher unmöglich erscheinende Totalsynthesen komplizierter, natürlich vorkommender, biologisch aktiver Verbindungen nach einfachen logischen Prinzipien zu planen und durchzuführen. Retrosynthese ist somit ein starkes Werkzeug in den Händen des organischen Chemikers.^[6] Heutzutage erfordert jedoch die Begrenztheit der Rohstoffe, kombiniert mit ökologischen und ökonomischen Aspekten ein Überdenken der Synthesestrategien hin zu effizienten atomökonomischen Reaktionen. Weshalb die Erforschung neuer, effizienter Syntheserouten zu bekannten Stoffklassen eine der Hauptaufgaben des modernen Synthesechemikers ist.^[7]

Im Jahre 1837 entdeckte Laurent bei der Destillation von Steinkohlenteer das Pyren, welches seitdem viel untersucht wurde.^[8] Erst 1913 gelang es Weitzenböck Pyren, ausgehend von 2,2'-Dimethylbiphenyl, zu synthetisieren.^[9] Weitere Syntheserouten folgten in den nächsten Jahren.^[10] Diese, und die Verbesserung der Destillation von Steinkohlenteer, machten die kommerzielle Nutzung von Pyren möglich.^[11] Förster *et al.* beobachteten 1954 bei den Untersuchungen zur Fluoreszenz von Pyren-Lösungen das Ausbilden intermolekularer Excimere.^[12] Unter anderem diese Eigenschaft, die hohe Quantenausbeute, sowie die langlebigen angeregten Zustände machten Pyren zu einem gut untersuchten Molekül in Bezug

auf die photophysikalischen Eigenschaften. Das Ausbilden von Excimeren von Pyren und Derivaten kann genutzt werden um die Struktur von makromolekularen Systemen aufzuklären.^[3,13] So wurden Pyren-Derivate als Fluoreszenzmarker eingehend in der Strukturuntersuchung von Enzymen, Proteinen, Peptiden, Nukleotiden, Lipiden und Polymeren verwendet.^[3,14] Abgesehen von dem Einsatz als Fluoreszenzmarker, konnten Pyren-Derivate, unter anderem Aza-Analoga, in den letzten Jahrzehnten Anwendung in der Entwicklung von organischen Halbleitermaterialien finden.^[11,15]

Ein isoelektronisches Molekül zu Pyren ist das Ullazin, welches zuerst von Balli *et al.* im Jahre 1983 hergestellt wurde.^[16] 20 Jahre später kamen weitere Syntheserouten hinzu.^[1,17–26] Eine schematische Übersicht der Synthesemöglichkeiten zeigt Schema 1. Ullazin wurde vor allem im Kontext der Forschung und Entwicklung von farbsensitiven Solarzellen (DSSC) untersucht.



Schema 1: Syntheserouten zu Ullazin.^[1,16–26]

Der Forschungsbereich, der sich mit DSSCs befasst, ist in den letzten Jahren gewachsen und zieht Wissenschaftler aus verschiedenen Bereichen an. Unter anderem Chemiker, die für die Synthese passender Donor-Akzeptor-Farbstoffe und für die Untersuchung von Zusammenhängen bestimmter Strukturelemente mit den optischen Eigenschaften zuständig

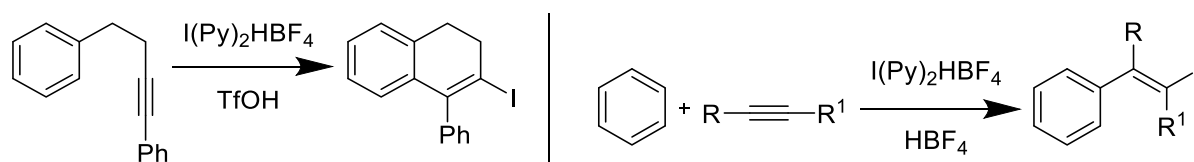
sind. Weiterhin werden auch Ingenieure und Physiker für die Optimierung der Effizienzen und das Verständnis der photophysikalischen Prozesse benötigt.^[27] Im letzten Jahrzehnt wurden einige Ullazin-Derivate mit Donor-Akzeptor-Motiv theoretisch konzipiert, synthetisiert und auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht.^[1,2,20,28,29,30]

In dieser Arbeit wurden, ausgehend von substituierten Pyridin-Derivaten, verschiedene polyaromatische Heterozyklen, wie substituierte Pyrene oder Ullazine, mittels Palladium-katalysierter und Säure-vermittelter Synthesen hergestellt, auf die im Folgenden eingegangen wird.

1.2 Zyklusomerisierung

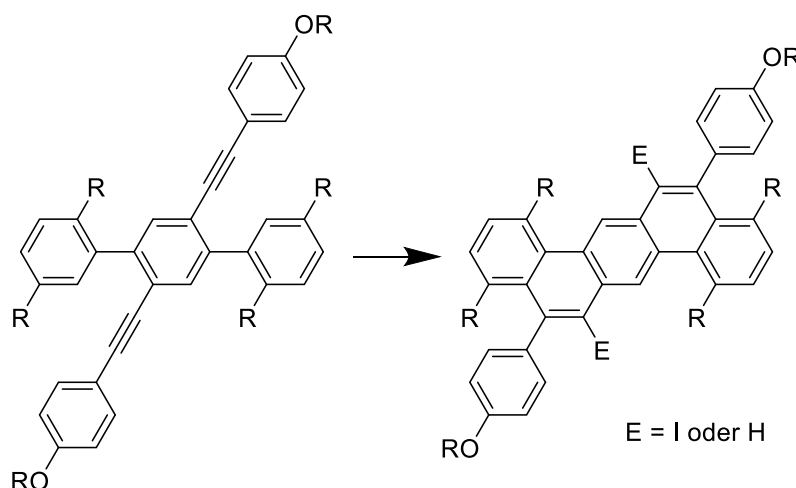
Eine Variante um die zuvor erwähnten Heterozyklen herzustellen, die auch in dieser Dissertation verwendet wurde, ist die Zyklusomerisierungsreaktion. Diese geht auf Hopf und Musso zurück, die im Jahre 1969 die Synthese von Benzen, ausgehend von 1,3-Hexadien-5-in, beschrieben.^[31] Einen ähnlichen Ansatz verfolgten 1972 Jones und Bergman, die von Hex-3-en-1,5-diinen ausgingen.^[32] Zwei Jahre später beobachteten Brown *et al.* die Umlagerung von 2-Ethynyl-biphenyl zu Phenanthren unter Flash-Pyrolyse Bedingungen.^[33] Diese Reaktionen tolerieren, aufgrund der drastischen Reaktionsbedingungen, nicht alle funktionellen Gruppen. Außerdem sind sie anfällig für Nebenreaktionen, weshalb an milderen Reaktionsbedingungen geforscht wurde.

1988 publizierten Barluenga *et al.* eine Iod-induzierte Carbozyklisierung eines 1-en-5-in-Systems mit dem 1985 entwickelten Barluenga Reagenz (Bis(pyridin)iodoniumtetrafluorborat, Schema 2 links).^[34,35] Die Anwendung des Reagenz konnte im Jahr 1990 auf die intermolekulare Reaktion eines Alkins mit einem Aromaten erweitert werden (Schema 2 rechts).^[36]



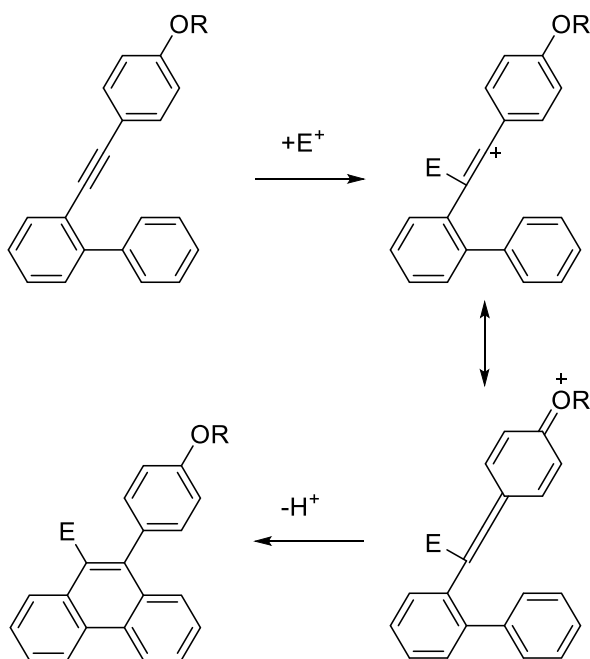
Schema 2: Iod-induzierte Carbozyklisierung (links);^[35] intermolekulare Iod-vermittelte Reaktion zwischen Alkin und Aromaten (rechts).^[36]

Dies wurde 1994 von Swager *et al.* aufgegriffen und für die Iod-induzierte Carbozyklisierung von substituierten *ortho*-Ethinyl-biphenylen angewendet. Dabei fiel auf, dass die kationische Iodspezies in der Reaktion mit dem Proton der Säure konkurriert und ein Produktgemisch entsteht, wenn kein großer Überschuss an Bis(pyridin)iodoniumtetrafluorborat verwendet wird. Wird die Reaktion ohne $I(Py)_2HBF_4$ durchgeführt, so läuft die Zyklusomerisierung unter milden Bedingungen und in sehr guten Ausbeuten ab (Schema 3).^[37]



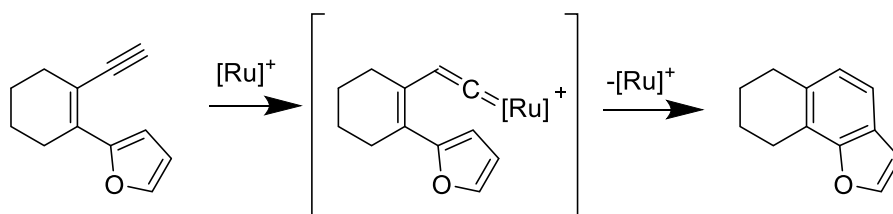
Schema 3: Iod-induzierte oder Säure-vermittelte Zyklusomerisierung von Swager *et al.*^[37]

Als Reaktionsmechanismus wird ein elektrophiler Angriff auf die Dreifachbindung mit einem anschließendem elektrophilen Angriff der generierten, mesomeriestabilisierten kationischen Spezies auf den Aromaten vermutet (Schema 4).^[37–39]



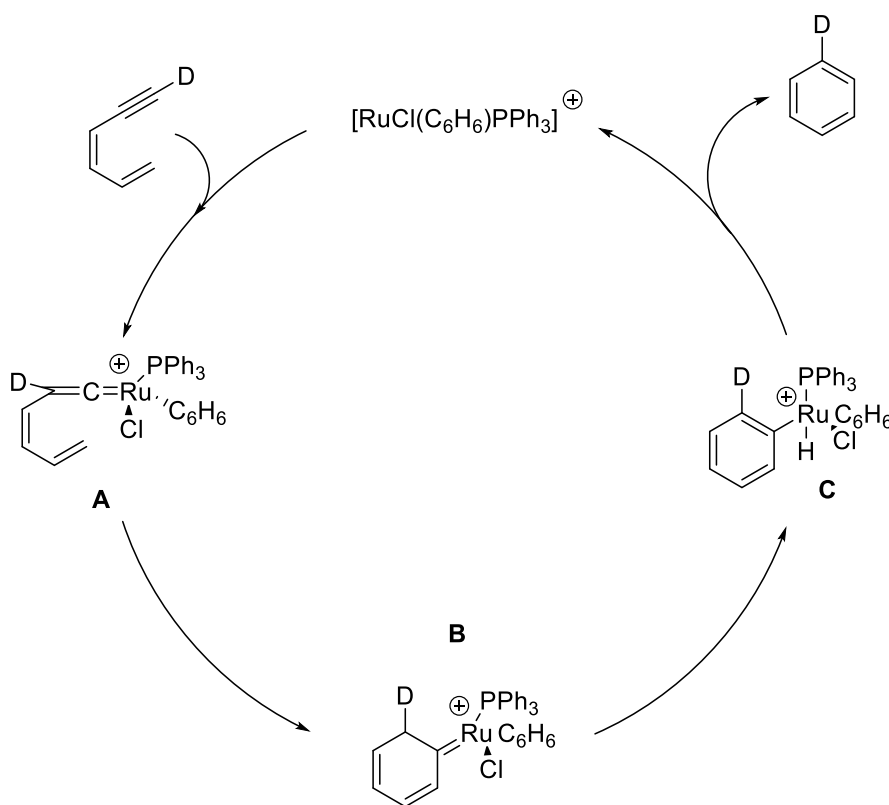
Schema 4: Reaktionsmechanismus mit Mesomeriestabilisierung des Übergangszustands nach Swager *et al.*^[38]

Die erste Übergangsmetallkatalysierte Zykloisomerisierung wurde 1996 von Pauly und Merlic an terminalen Dienylalkinen durchgeführt. Dafür verwendeten sie einen Ruthenium-Katalysator, der mit dem terminalen Alkin zu einem Vinyliden-Komplex reagiert (Schema 5).^[40]



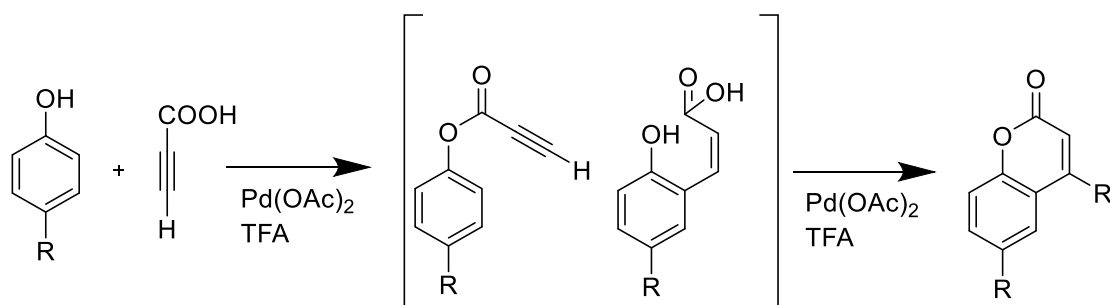
Schema 5: Reaktionsschema der Ruthenium-katalysierten Annelierung von Heteroaromaten-1-en-5-inen.^[40]

Der Katalysezyklus der Reaktion ist in Schema 6 dargestellt. Der erste Schritt ist die Bildung eines Vinyliden-Komplexes mit Ru(II) und dem terminalen Alkin zu dem Komplex A. Die Zyklisierung resultiert aus einem nukleophilen Angriff des Alkens an das α -Kohlenstoffatom des Komplexes.^[41] Dies resultiert in einem Carben-Komplex B, der durch eine β -Hydrid-Eliminierung das Ru(IV)-Intermediat C bildet. Nach einer reduktiven Eliminierung wird der substituierte Aromat erhalten. Durch Experimente mit deuterierten Alkinen wurde nachgewiesen, dass die Bildung des Ru(II)-Vinyliden-Komplexes durch die Wanderung des Acetylen-Wasserstoffatoms abläuft.^[40]



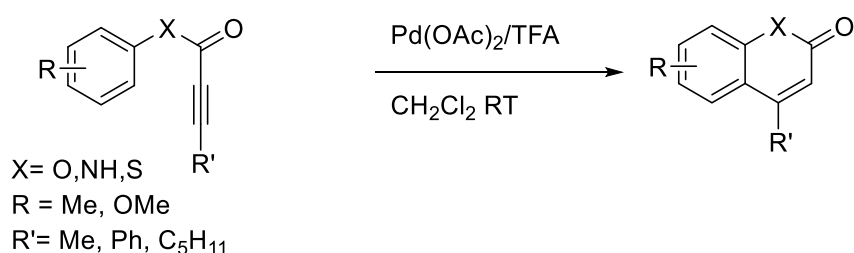
Schema 6: Katalysezyklus nach Pauly und Merlic.^[40]

Vier Jahre später beobachteten Fujiwara *et al.* bei der Palladium-katalysierten Hydroarylierung von Alkinen mit einfachen Aromaten eine Nebenreaktion die zu Cumarinen führt (Schema 7).^[42]



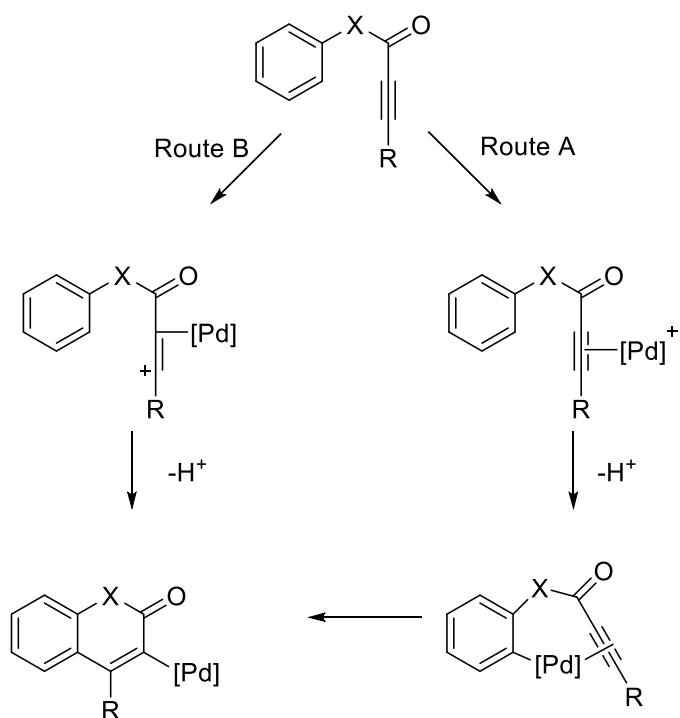
Schema 7: Nebenreaktion bei der Reaktion von Phenolen mit Propiolsäure.^[42]

Diese Nebenreaktion wurde in einer weiteren Studie genauer untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass Arylalkinoate und Arylalkinilide in der Gegenwart von katalytischen Mengen von Pd(OAc)₂ und TFA zu Cumarinen und Chinolin-2-onen zyklisieren (Schema 8). Ähnliche Reaktionen konnten auch mit Au(III)-Katalysatoren verwirklicht werden.^[43]



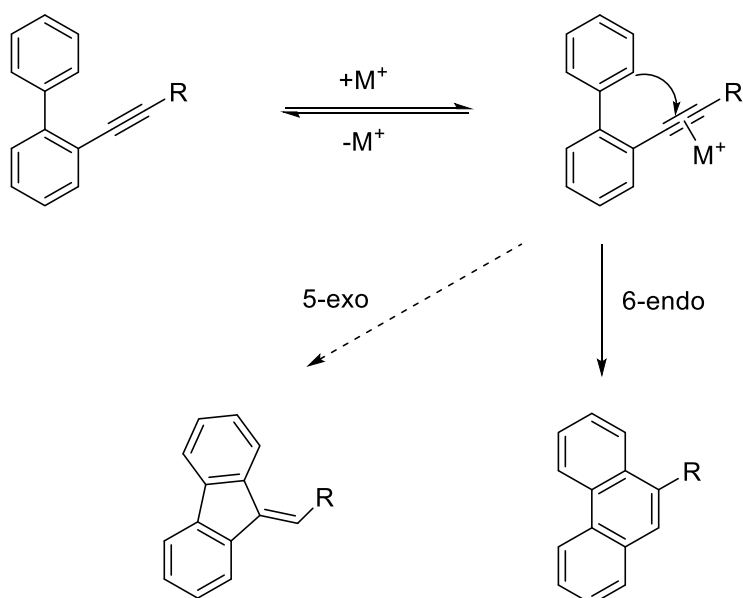
Schema 8: Hydroarylierung am Beispiel von Arylalkinoaten und Arylalkiniliden nach Fujiwara *et al.*^[42]

Für diese Reaktion werden zwei Reaktionsmechanismen (Schema 9) diskutiert. Zum einen wird vermutet, dass der kationische Komplex an das Alkin koordiniert und dann in die C-H-Bindung des Aromaten insertiert. In einer *trans*-Insertion wird das Reaktionsprodukt gebildet (Route A). Zum anderen wird vermutet, dass ein kationischer Alkenyl-Pd(II)-Komplex eine elektrophile Substitution mit dem Aromaten eingeht und so das Reaktionsprodukt gebildet wird (Route B).



Schema 9: Reaktionsmechanismus der Hydroarylierung nach Fujiwara *et al.*^[44]

Im Jahr 2002 untersuchten Fürstner *et al.* die Einflüsse von unterschiedlichen Katalysatoren und Substituenten an den Ethinylgruppen bei der Zyklisierung von *ortho*-Ethinyl-biphenylen und fanden heraus, dass die *6-endo*-Reaktion in den meisten Fällen bevorzugt ist. Die Ausnahme ist ein stark elektronenziehender Substituent, wie ein Carbonsäureester, bei dem die *5-exo*-Reaktion bevorzugt ist (Schema 10).^[45,46]

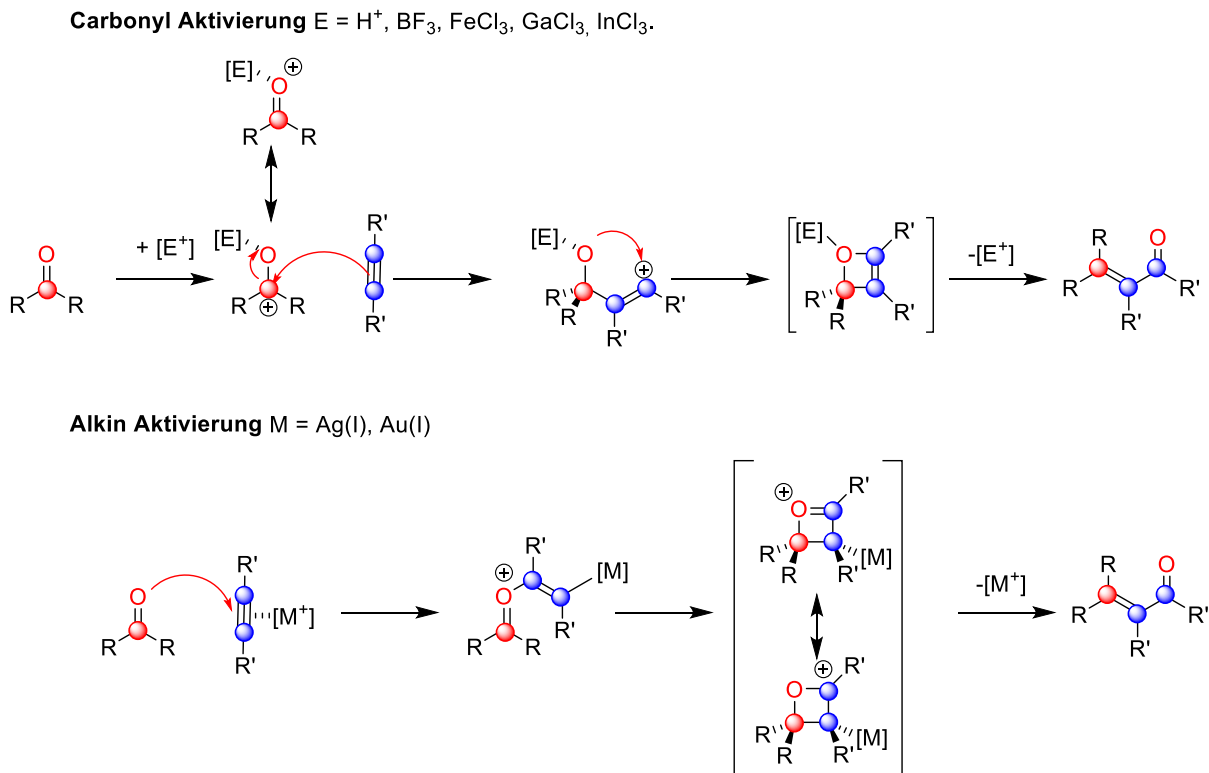


Schema 10: Synthese substituierter Phenanthrene nach Fürstner *et al.*^[45]

In den letzten fünfzig Jahren konnten die Reaktionsbedingungen von thermischer Aktivierung^[31–33] auf viele Übergangsmetalle^[1,40,44,45,47], Brønsted Säuren^[2,37,48–50], Basen^[51], Photokatalyse^[52] und andere Elektrophile^[35,38,53] erweitert werden.^[54] Weiterhin wurde ein Zweiphasen-System aus Hexafluorisoopropanol und Cyclohexan entwickelt mit dem die Säure recycelt werden kann.^[50] Diese verbesserten milderen Reaktionsbedingungen bieten eine Vielzahl von Möglichkeiten für den Synthesechemiker, da viele funktionelle Gruppen toleriert werden.

1.3 Alkin-Carbonyl-Metathese

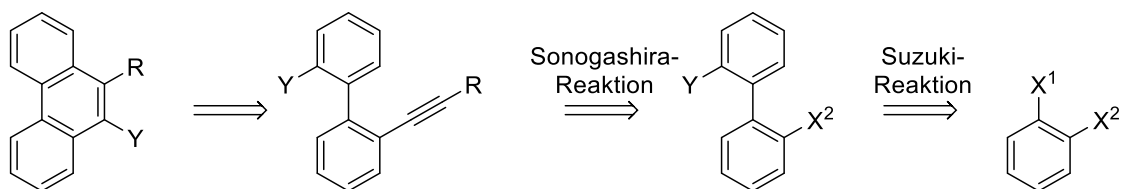
Eine andere Variante zum Aufbau von polyaromatischen Systemen, die ebenfalls in dieser Dissertation verwendet wurde, ist die Alkin-Carbonyl-Metathese (ACM). Die ACM stellt eine Möglichkeit dar, auf photokatalytischem, Brønsted oder Lewis-Säure katalysiertem Wege eine Carbonylgruppe auf eine Alkingruppe unter Knüpfung einer neuen C-C-Bindung und einer neuen C=O-Bindung zu übertragen.^[55,56,57,58] Diese hat ihren Ursprung im Jahr 1956, in welchem Büchi *et al.* Benzyliden-5-decanon photokatalytisch, ausgehend von Benzaldehyd und 5-Decin, herstellen konnten.^[55] Drei Jahre später konnten Vieregge *et al.* die Ausbeute der Alkin-Carbonyl-Metathese drastisch verbessern, indem Sie die erste Lewis-Säure-katalysierte ACM durchführten.^[56] Der Mechanismus der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion wird von Yamamoto als [2+2]-Zykloaddition zwischen der Carbonylgruppe und dem Alkin, mit anschließender elektrozyklischer Ringöffnung, postuliert. Interessanterweise unterscheidet sich der Mechanismus sehr stark in Abhängigkeit des verwendeten Elektrophils. Bei oxophilen Lewis-Säuren, wie BF₃, FeCl₃, oder GaCl₃, sowie bei Brønsted-Säuren findet die Aktivierung am Sauerstoffatom statt, was zu einem nukleophilen Angriff des Alkins an den Carbonyl-Kohlenstoff führt. Darauf folgt eine Zyklisierung zu einem Oxycyclobuten-Intermediat, was anschließend in einer Ringöffnungsreaktion zu der α - β -ungesättigten Carbonylverbindung führt (Schema 11 oben). π -elektrophile Lewis-Säuren, wie Silber(I)- oder Gold(I)-Salze hingegen, koordinieren an die Dreifachbindung. Das Sauerstoffatom greift nun die aktivierte Dreifachbindung an. Daraufhin kommt es zu einer [2+2]-Zykloaddition und einer Zykloreversion, was ebenfalls in der α - β -ungesättigten Verbindung resultiert (Schema 11 unten).^[58–60] Im letzten Jahrzehnt wurde die ACM für die Synthese einer Vielzahl an polyzyklischen (hetero-)aromatischen Verbindungen verwendet.^[61,62]



Schema 11: Carbonyl- und Alkin-Aktivierung durch unterschiedliche Elektrophile.^[61]

1.4 Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen

Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen sind eine Möglichkeit neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu knüpfen. Für die Pionierarbeit auf diesem Forschungsgebiet wurde 2010 der Nobelpreis für Chemie an Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi und Akira Suzuki verliehen.



Schema 12: Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen in der Eduktsynthese für die Zyklisomerisierung ($Y = H$ oder CHO).

Sie stellen außerdem eine Möglichkeit dar, die Edukte für die Zyklisomerisierung und die intramolekulare Alkin-Carbonyl-Metathese herzustellen. Ausgehend von halogenierten

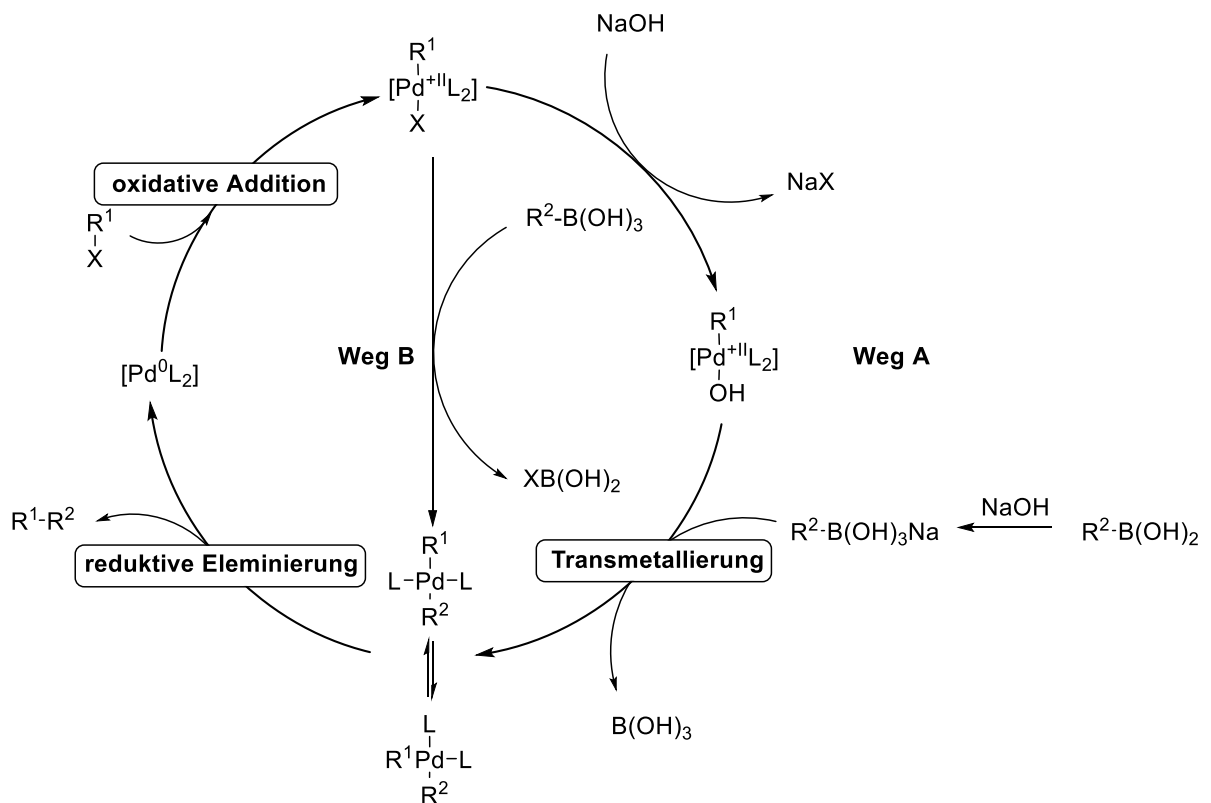
Aromaten sind 1-en-5-in-Systeme und Systeme, in denen sich eine Carbonyl-Funktion in einem 1,6-Abstand zu einem Alkin befindet, einfach zugänglich (Schema 12).

Auf die in dieser Arbeit verwendeten Kreuzkupplungsreaktionen wird im Folgenden eingegangen.

1.4.1 Suzuki-Miyaura-Reaktion

Die Suzuki-Miyaura-Reaktion stellt eine Möglichkeit dar, Alkyl, Aryl-, Alkenyl- oder Alkynylhalogenide oder -triflate mit Boronsäuren oder Boronsäureestern unter Bildung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung zu kuppeln. Die einfache Zugänglichkeit der Reagenzien, durch diverse publizierte Syntheserouten und kommerzielle Verfügbarkeit, die milden Reaktionsbedingungen, die Unempfindlichkeit gegenüber Wasser, die Toleranz diverser funktioneller Gruppen und die Regio- und Stereoselektivität der Suzuki-Miyaura-Reaktion, machen diese vielseitig anwendbar. Zudem lässt sich das anorganische Nebenprodukt leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernen, was die Reaktion auch für industrielle Prozesse interessant macht. [63–65]

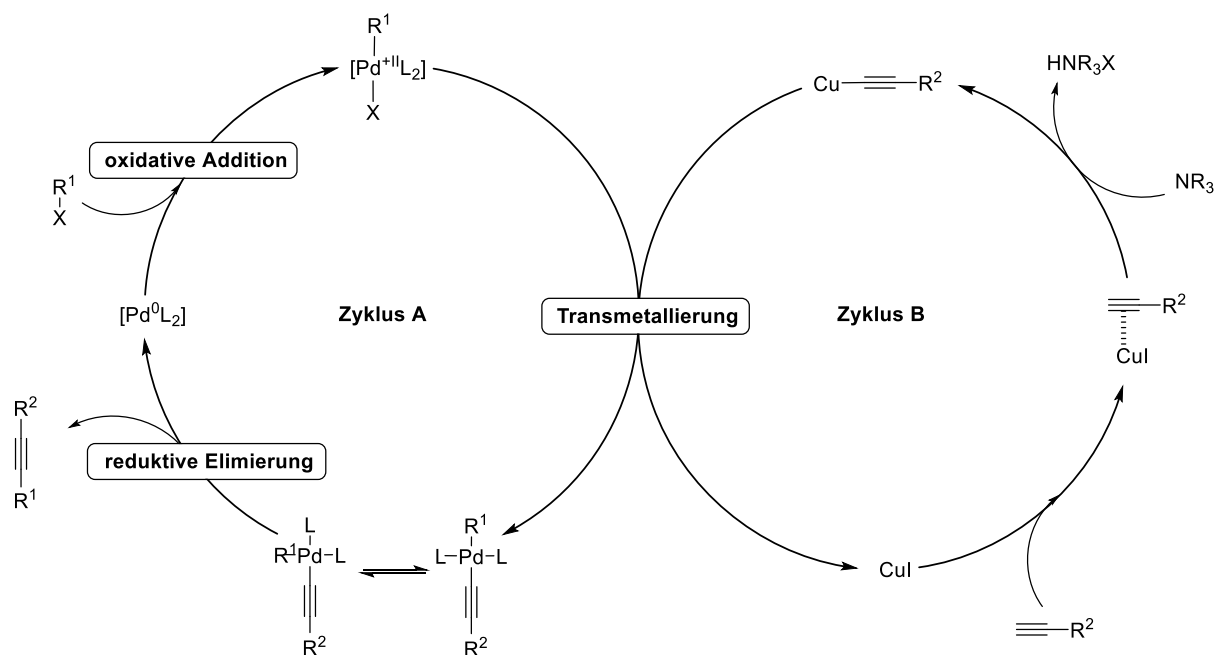
Der Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura Reaktion ist in Schema 13 abgebildet und beginnt mit der oxidativen Addition des Arylhalogenids beziehungsweise -triflats an den neutralen Palladium-Komplex $[Pd^0L_2]$. Anschließend erfolgt eine Transmetallierung, für die zwei Reaktionswege in der Literatur diskutiert werden. Zum einen der Weg A, bei dem der zuvor gebildete Palladium(II)-Komplex mit einer Base (beispielhaft Natriumhydroxid) umgesetzt wird. Hierbei kommt es zu einem Austausch des Halogens (X) mit dem Hydroxid-Ion. Der so gebildete elektrophilere Hydroxo-Palladium-Komplex reagiert nun in einem Transmetallierungsschritt mit der, durch die Base, aktivierten Boronsäure zu dem Diaryl-Palladium-Komplex. Weg B beschreibt die direkte Transmetallierung des Halogen-Palladium-Komplexes mit der aktivierten Boronsäure, was ebenfalls zu dem Diaryl-Palladium-Komplex führt. Nun folgt eine *cis-trans*-Isomerisierung, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung, was in der Regeneration des neutralen Palladium-Komplexes $[Pd^0L_2]$ und der Bildung des gekuppelten Diaryls resultiert. [64,65,66]



Schema 13: Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura-Reaktion.

1.4.2 Sonogashira-Reaktion

Bei der Sonogashira-Kupplung handelt es sich um eine Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion. Sie stellt eine Möglichkeit dar, ein Aryl-, Alkenyl- oder Alkynylhalogenid mit einem terminalen Alkin zu verknüpfen und wurde im Jahr 1975 von K. Sonogashira *et al.* publiziert.^[67] Der große Vorteil der Sonogashira-Kupplung ist, dass die Kupferacetylide *in situ* gebildet werden und nicht, wie bei der Stephens-Castro Reaktion, in stöchiometrischen Mengen hinzugefügt werden müssen.^[68]



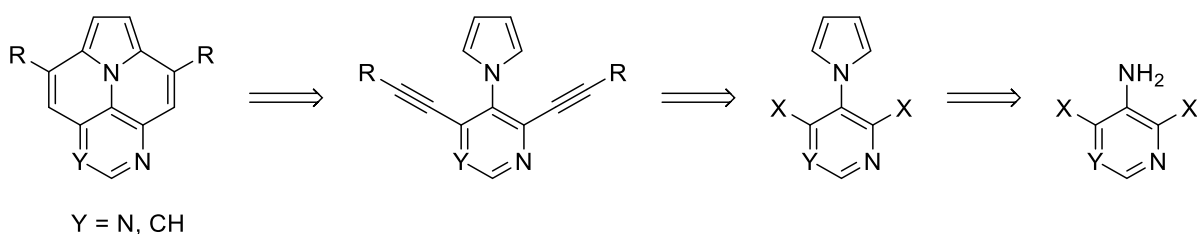
Schema 14: Katalysezyklus der Sonogashira-Reaktion.

Der Mechanismus der Sonogashira-Reaktion kann in zwei Zyklen unterteilt werden (Schema 14). Zum einen gibt es den Kupferzyklus (Zyklus B), bei welchem ausgehend von Kupfer(I)-iodid ein π -Komplex mit dem Alkin gebildet wird. Dieser kann mit Hilfe einer Base, wie Triethylamin (NEt_3), deprotoniert werden. Das *in situ* generierte Kupfer(I)-acetylid steht nun für die Transmetallierung zur Verfügung. Zum anderen gibt es einen Palladium-Zyklus (Zyklus A). Bei diesem findet ausgehend von der aktiven Palladium(0)-Spezies zuerst eine oxidative Addition des Arylhalogenids oder -triflats statt. Anschließend kommt es zu einer Transmetallierung mit dem im Kupferzyklus gebildeten Kupfer(I)-acetylid, welche oft der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Hierbei wird der Kupfer-Co-Katalysator regeneriert. Nach einer *cis-trans*-Isomerisierung des Palladium(II)-Komplexes, kann in einer *syn*-Eliminierung das Reaktionsprodukt reaktiv eliminiert werden. Somit ist der Palladium(0)-Komplex für das weitere Durchlaufen des Katalysezyklus regeneriert.^[67,69] Bei der Durchführung der Reaktion ist es wichtig auf den Ausschluss von Sauerstoff zu achten, da ansonsten die Glaser-Kupplung als Konkurrenzreaktion auftreten kann, bei der terminale Alkine oxidativ dimerisiert werden.^[70]

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese von 5-Aza-Ullazin und Derivaten

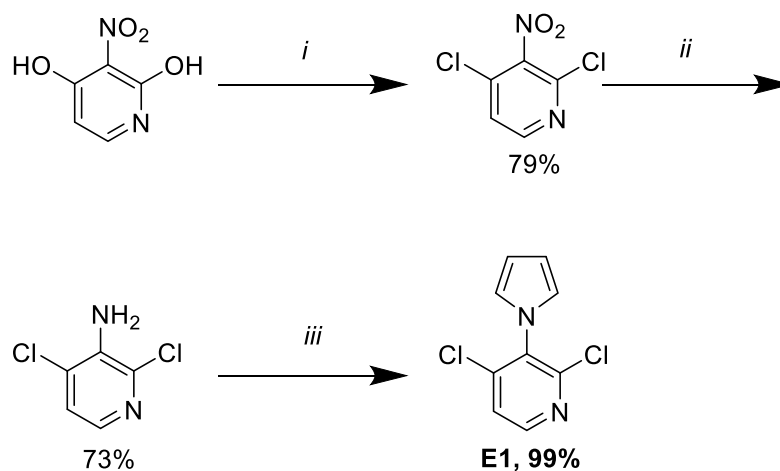
Vorherige Forschungen der Arbeitsgruppe von Prof. Langer zeigten interessante Eigenschaften von substituierten 6-Aza-Ullazinen^[2,30]. Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Auswirkungen der Position des Stickstoffatoms auf die Eigenschaften der Moleküle. Dafür wurde das Zielmolekül retrosynthetisch in ein literaturbekanntes oder kommerziell erhältliches Edukt zerlegt (Schema 15).



Schema 15: Retrosynthetische Betrachtung von 5-Aza-Ullazinen.

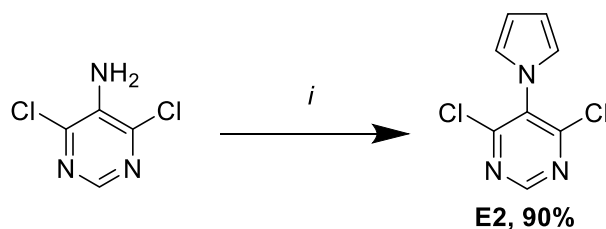
Teile dieses Kapitels entstanden während der Bachelorarbeit von Pascal Nakielski, der die Arbeit unter meiner Aufsicht anfertigte.

Nach den retrosynthetischen Überlegungen konnte nach einer Vorschrift von Palmer *et al.*^[71] das 2,4-Dichlor-3-Aminopyridin hergestellt werden. Dazu wurde von 2,4-Dihydroxy-3-nitropyridin ausgegangen, welches mit Phosphoroxychlorid zu 2,4-Dichlor-3-nitropyridin umgesetzt werden konnte. Eine anschließende Reduktion mit Zinn(II)-chlorid liefert das 2,4-Dichlor-3-aminopyridin, welches anschließend mit einer Clauson-Kaas-Reaktion zu 2,4-Dichlor-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin, dem benötigten Edukt **E1**, umgesetzt werden konnte (Schema 16).^[72]



Schema 16: Eduktsynthese 5-Aza-Ullazin; Reaktionsbedingungen *i*: POCl₃, 6 h, Rückfluss; *ii*: SnCl₂, HCl, 4 h; 25 °C *iii*: 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran, Essigsäure, Rückfluss 3 h.

Da auch Pyrimidin-Analoga untersucht werden sollten, konnte ausgehend vom kommerziell erhältlichen 4,6-Dichlor-5-Aminopyrimidin das Edukt **E2** durch eine Clauson-Kaas-Reaktion hergestellt werden (Schema 17).^[72]

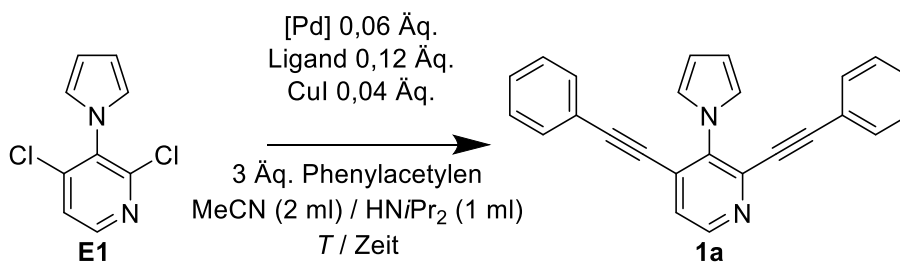


Schema 17: Eduktsynthese 5,7-Diaza-Ullazin; Reaktionsbedingungen *i*: 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran, Essigsäure, Rückfluss, 3 h.

Nach der Synthese des Edukts galt es den Folgeschritt, die doppelte Sonogashira-Reaktion, zu optimieren. Dafür wurden vier Katalysator/Ligand-Systeme getestet und die Temperatur variiert. Die Optimierung wurde, wegen der starken Ähnlichkeit der Systeme, mit den Reaktionsbedingungen gestartet, die auch für die Sonogashira-Reaktion im 6-Aza-Ullazin-Projekt verwendet wurden (Tabelle 1 Eintrag 1).^[2] Unter diesen Bedingungen bildete sich ein komplexes Produktspektrum bestehend aus der einfachen Sonogashira-Reaktion und der gewünschten doppelten Sonogashira-Reaktion. Dieses Produktgemisch konnte nicht chromatographisch aufgereinigt werden. Außerdem lag der Umsatz nur bei 54%, weshalb ein anderes Katalysatorsystem getestet wurde. Mit Pd(PPh₃)₄ konnte der Umsatz auf 71% gesteigert werden (Tabelle 1 Eintrag 2). Die Probleme der Aufreinigung blieben jedoch weiterhin bestehen. Deshalb wurden zwei weitere, reaktivere Katalysatorsysteme zunächst bei Raumtemperatur getestet (Tabelle 1 Eintrag 3 und 4). Der Umsatz war, im Vergleich zwischen XPhos und PtBu₃ · HBF₄, bei der Verwendung von XPhos mit 70% doppelt so hoch. Wird die

Reaktionstemperatur auf 70 °C erhöht (Tabelle 1 Eintrag 5), kann das gewünschte Produkt in einer sehr guten Ausbeute von 96% erhalten werden. Wird die zugegebene Menge an Phenylacetylen von 3 Äquivalenten auf 2,5 Äquivalente reduziert, läuft die Reaktion nicht mehr vollständig ab und es findet sich einfach gekuppeltes Produkt im Verhältnis von 1:0,14 in der isolierten Ausbeute wieder (Tabelle 1 Eintrag 6). Deshalb wurden für die weiteren Sonogashira-Reaktionen die Bedingungen aus Eintrag 5 verwendet.

Tabelle 1: Optimierung der Sonogashira-Reaktion an **E1**.

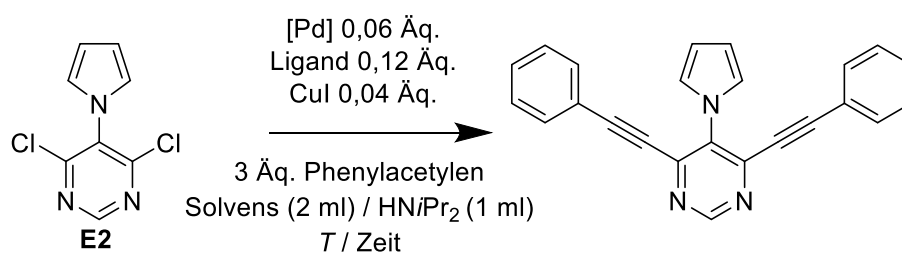


Nr.	[Pd]	Ligand	T [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%] ^[a]	Ausbeute [%] ^[b]
1	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	CataCXium A	70	24	54	0 ^[c]
2	Pd(PPh ₃) ₄	-	70	24	71	0 ^[c]
3	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	XPhos	25	24	70	0 ^[c]
4	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	PtBu ₃ · HBF ₄	25	24	35	0 ^[c]
5	PdCl₂(CH₃CN)₂	XPhos	70	24	100	96
6	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	XPhos	70	24	100	89 ^[d]

[a] bestimmt über die Rückgewinnung des Edukts [b] isolierte Ausbeute [c] nicht trennbares Gemisch doppelter und einfacher Kupplung [d] Bei Verwendung von 2,5 Äq. Acetylen wird ein Gemisch doppelter und einfacher Kupplung (Verhältnis 1:0,14 bestimmt aus ¹H-NMR) erhalten.

Die optimierten Reaktionsbedingungen konnten weiterhin mit einer sehr guten Ausbeute von 82% auf das Edukt **E2** angewandt werden (Tabelle 2 Eintrag 1). Durch einen Wechsel des Lösungsmittels von Acetonitril zu 1,4-Dioxan und einer damit verbundenen Temperaturerhöhung um 20 °C, kann die Ausbeute auf 96% gesteigert werden (Tabelle 2 Eintrag 2). Das Halbieren der Reaktionszeit auf zwölf Stunden, lässt die Ausbeute auf 79% sinken (Tabelle 2 Eintrag 3), weshalb mit den Bedingungen aus Eintrag 2 weitergearbeitet wurde.

Tabelle 2: Optimierung der Sonogashira-Reaktion an **E2**.



Nr.	[Pd]	Ligand	Solvens	T [°C]	Zeit [h]	Ausbeute [%] ^[a]
1	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	XPhos	MeCN	70	24	82
2	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	XPhos	1,4-Dioxan	90	24	96
3	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	XPhos	1,4-Dioxan	90	12	79

[a] isolierte Ausbeute

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen konnten acht Derivate hergestellt werden (Abbildung 2). Phenylacetylene, die einen Substituenten mit einem elektronenschiebenden Effekt besitzen (**1a**, **b**, **d**, **e**), liefern sehr gute Ausbeuten. Hierbei scheint es kaum einen Einfluss zu haben, ob der Substituent in *para*-Position (**1b**, 92%) oder in *ortho*-Position (**1e**, 99%) zum Alkin steht. Alkine, die mit einem elektronenreichen Aromaten substituiert sind (**1f**), können ebenfalls in sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden. Ein elektronenziehender Substituent am Phenylacetylen hingegen (**1c**) verringert die Ausbeute auf 76%. Auch alkylsubstituierte Alkine können in moderaten Ausbeuten mit 61% umgesetzt werden (**1g**).

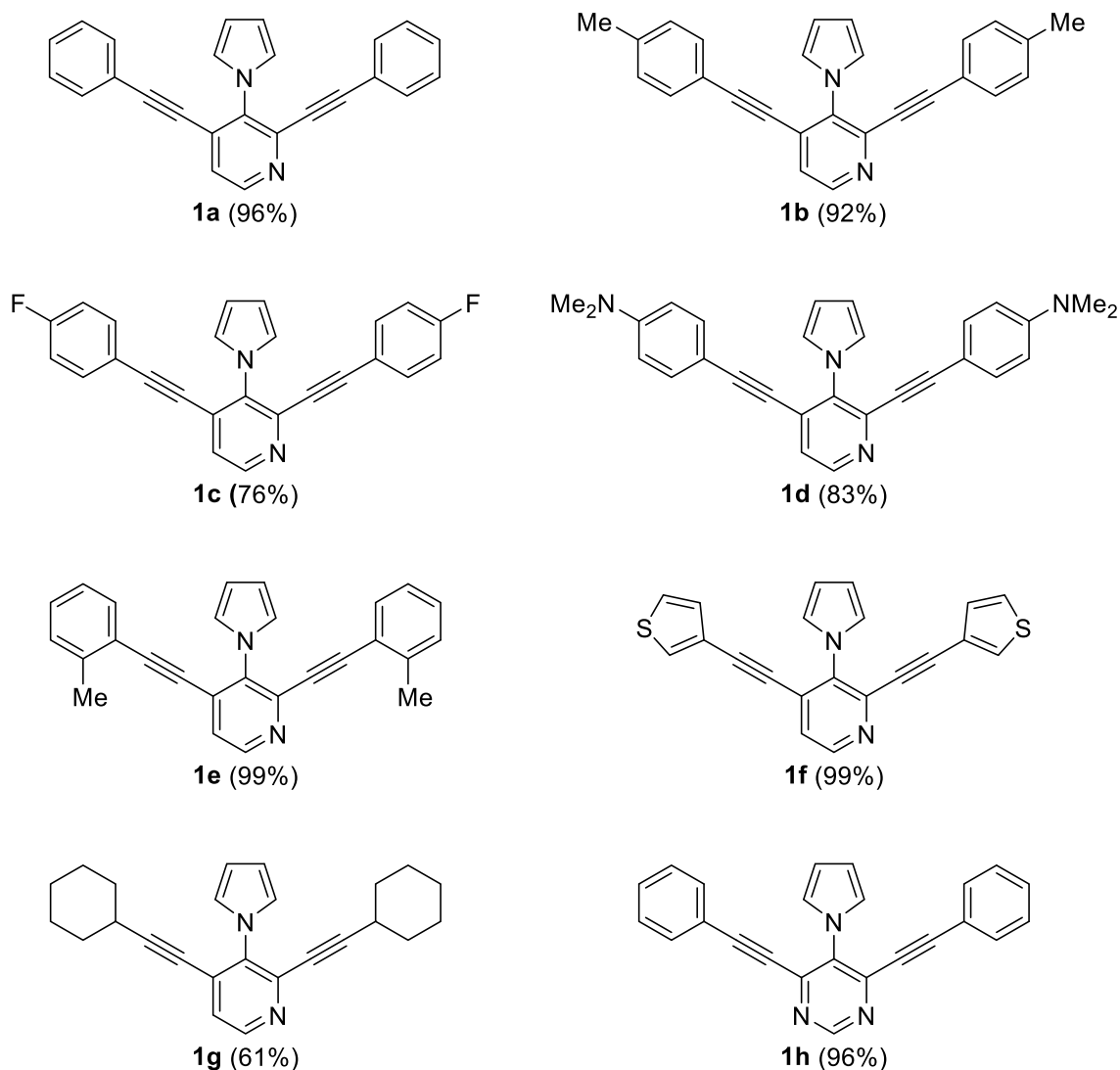


Abbildung 2: Synthetisierte Derivate der Sonogashira Kupplung **1a-h** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (0,06 Äq.), XPhos (0,12 Äq.), CuI (0,04 Äq.), HNiPr_2 , 1,4-Dioxan, 90 °C, 24 h.

Nachdem die Derivate **1a-h** hergestellt wurden, konnte der letzte Reaktionsschritt, die Zyklusisierungsreaktion, optimiert werden. Dies wurde am Beispiel **1a** durchgeführt und der Einfluss von unterschiedlichen Säuren, Lösungsmitteln und Temperaturen untersucht.

Wird die Reaktion mit Methansulfonsäure (MsOH) bei 25 °C durchgeführt, so ist nach drei Stunden Reaktionszeit, durch Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie, kaum Umsatz zu erkennen (Tabelle 3 Eintrag 1). Das Verlängern der Reaktionszeit auf 20 Stunden resultiert in einem komplexen Gemisch, bestehend aus Edukt, einfach zyklisiertem Produkt **3a** und dem doppelt zyklisiertem Produkt **2a**, (Eintrag 2 Tabelle 3). Da die Reaktion bei Raumtemperatur nicht selektiv war, wurde die Temperatur auf 120 °C erhöht, was in einer Ausbeute des Produkts **2a** von 60% resultiert (Eintrag 3). Wird die Reaktion in *Isopropanol* und mit Methansulfonsäure durchgeführt, kann keine Reaktion beobachtet werden (Eintrag 4). Mit

Xylol als Lösungsmittel, ist nach drei Stunden noch kein vollständiger Umsatz zu beobachten (Tabelle 3 Eintrag 5). Allerdings liegt die Ausbeute nach sechs Stunden bei 45% (Eintrag 6). Das Erhöhen der Temperatur von 120 °C auf 140 °C bewirkt einen Anstieg auf 53% (Eintrag 7). Das Verwenden von *para*-Toluensulfonsäure mit Xylol als Lösungsmittel bei 140 °C, erhöht die Ausbeute auf 70% (Eintrag 8). Wird die Reaktionszeit auf 20 Stunden verlängert, so verbessert sich die Ausbeute der Reaktion nur leicht auf 73% (Eintrag 9). Wird die Reaktion hingegen in reiner Trifluoressigsäure unter Rückfluss durchgeführt, entsteht nach drei Stunden das einfach zyklisierte Produkt **3a** als Isomergemisch in einer Ausbeute von 75%. Aus praktischen Gründen wurden die Bedingungen aus Eintrag 8 für die Synthese von den Derivaten genutzt.

Tabelle 3: Optimierung der elektrophilen Zyklusisomerisierung an **1a**.

Nr.	Säure	Solvens	<i>T</i> [°C]	Zeit [h]	Ausbeute 2a [%] ^[a]	Ausbeute 3a [%] ^[a]
1	MsOH (60 Äq.)	-	25	3	-	-
2	MsOH (60 Äq.)	-	25	20	-	-
3	MsOH (60 Äq.)	-	120	20	60	-
4	MsOH (30 Äq.)	<i>Isopropanol</i>	82	20	-	-
5	MsOH (30 Äq.)	Xylol	120	3	-	-
6	MsOH (30 Äq.)	Xylol	120	6	45	-
7	MsOH (30 Äq.)	Xylol	140	6	53	-
8	<i>p</i>-TsOH (30 Äq.)	Xylol	140	6	70	-
9	<i>p</i> -TsOH (30 Äq.)	Xylol	140	20	73	-
10	TFA (150 Äq.)	-	73	3	-	75^[b]

[a] isolierte Ausbeute [b] Die Ausbeute bezieht sich auf ein Gemisch der beiden Isomere von **3a** im Verhältnis von 100:9 wobei die gezeigte Verbindung die Hauptkomponente ist.

Mit den zuvor optimierten Bedingungen konnten acht Derivate **2a-2h** in Ausbeuten von 41%-97% synthetisiert werden. Befindet sich ein elektronenschiebender Substituent (**2b**) in *para*-

Position, kann eine sehr gute Ausbeute von 97% erhalten werden. Ist der Substituent in *ortho*-Position (**2e**), ist die Ausbeute mit 73% deutlich geringer. Dies kann am sterischen Einfluss der *ortho*-Position liegen, durch die das Alkin abgeschirmt wird. Ein stark elektronenschiebender Substituent (**2d**) liefert eine gute Ausbeute von 73%, wobei hierbei zu erwähnen ist, dass die Dimethylaminogruppe unter den Reaktionsbedingungen vermutlich protoniert vorliegt. Durch die positive Ladung wird der elektronenziehende induktive Effekt am Stickstoff verstärkt. Mit einem elektronenziehenden Substituenten (**2c**), wird eine gute Ausbeute von 85% erhalten. Die Reaktionsbedingungen tolerieren ebenfalls elektronenreiche Heteroaromaten in guten Ausbeuten (**2f**, 74%). Lediglich das Produkt mit einem Cyclohexyl-Rest (**2g**) und das Pyrimidin-Analogon (**2h**) lassen sich nur in moderaten Ausbeuten von 41%-42% synthetisieren.

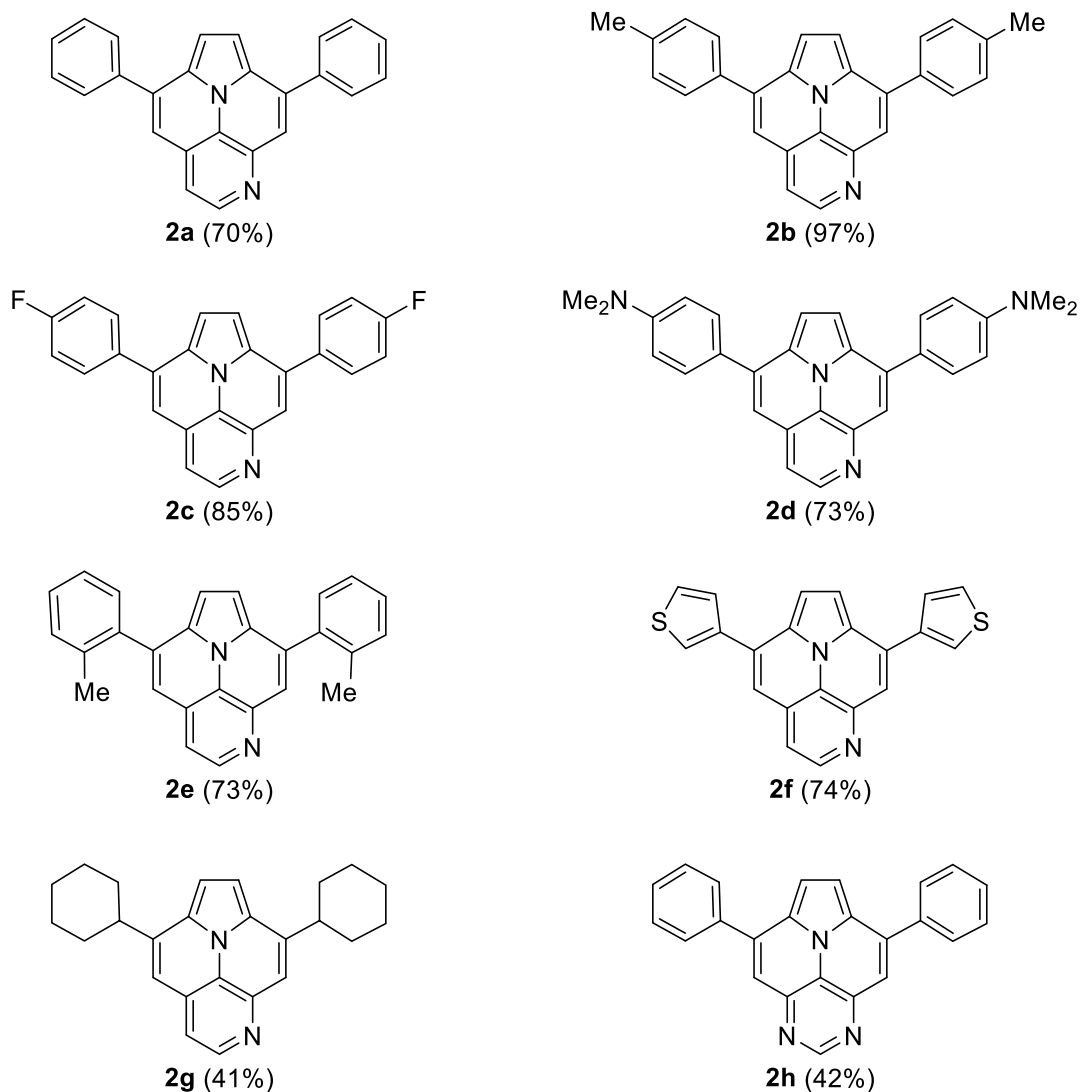


Abbildung 3: Synthetisierte Derivate der Zyklusisomerisierung **2a-h** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: *p*-TsOH (30 Äq.), Xylol, 140 °C, 6 h.

Die Struktur des Salzsäure-Adduktes von **2a** konnte aus Ethanol auskristallisiert werden und wurde durch Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 4 dargestellt, jedoch wird auf eine Diskussion aufgrund von Verzwillingung, Fehlordnung und kokristallisiertem Lösungsmittel verzichtet, die Struktur kann jedoch als bestätigt angesehen werden.

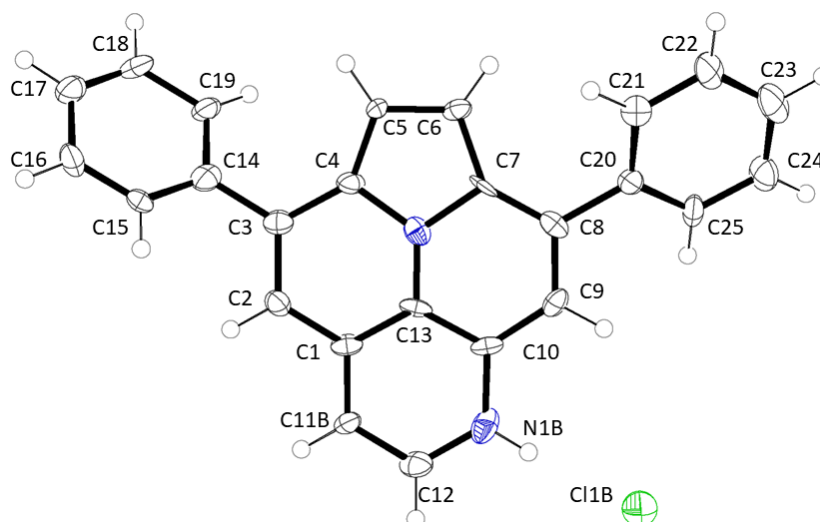


Abbildung 4: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **2a** (HCl-Addukt). Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 283-303 K. Lösungsmittel und Fehlordnungen wurden für eine einfachere Darstellung entfernt.

2.1.1 Synthese von 6-(Alkynyl)pyrrolyl[1,2-*a*][1,5]naphthyridinen

Mit den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Reaktionsbedingungen (Tabelle 3 Eintrag 10) konnten zwei weitere Derivate synthetisiert werden. Einerseits Derivat **3b** mit einem elektronenziehenden Substituenten in *para*-Position, welches in einer guten Ausbeute von 77% hergestellt werden konnte und andererseits Derivat **3c** mit einem elektronenschiebenden Substituenten in *para*-Position. Für die Synthese von Derivat **3c** mussten die Reaktionsbedingungen angepasst werden, da bei 72 °C die doppelte Zykoisomerisierung das Hauptprodukt der Reaktion war. Wird die Reaktion allerdings bei 25 °C durchgeführt, so kann Verbindung **3c** in einer moderaten Ausbeute von 58% synthetisiert werden. Weiterhin ist zu erwähnen, dass es sich bei den synthetisierten Derivaten nicht um die reinen Produkte, sondern um Gemische der zwei möglichen Isomere im Verhältnis von 100:9 (**3a**), 100:12 (**3b**), und 100:14 (**3c**) handelt. Das Verhältnis wurde aus den jeweiligen ¹H-NMR-Spektren bestimmt. Außerdem wurde die Konnektivität der Hauptkomponente mittels 2D-NMR bestimmt. Im HMBC-Spektrum ist eine sichtbare Korrelation von H2 zu C7 erkennbar. Eine

chromatographische Trennung war aufgrund der starken Ähnlichkeit der beiden Isomere nicht möglich.

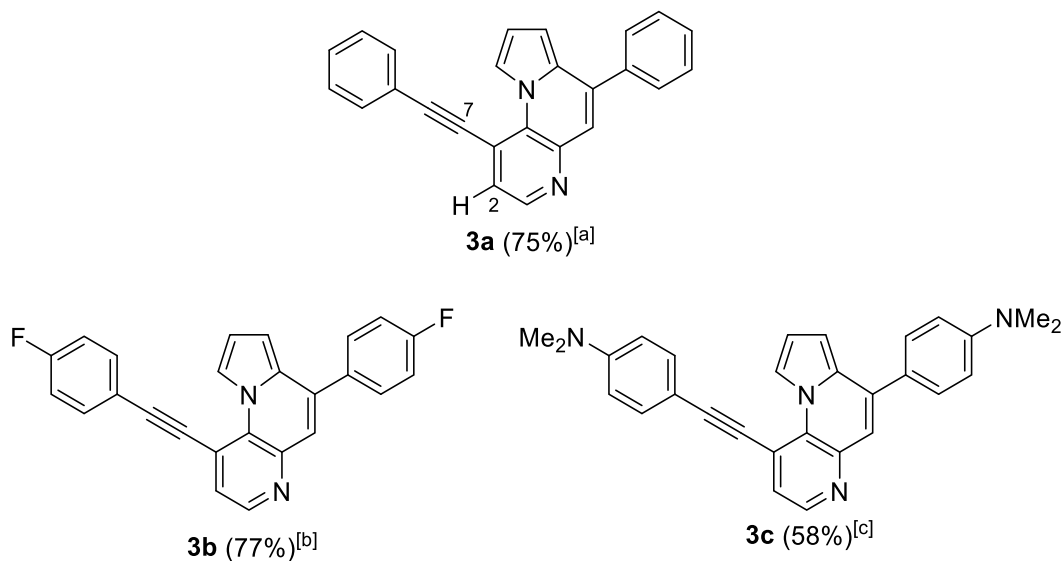


Abbildung 5: Synthetisierte Derivate der einfachen Zyklisierung **3a-c** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: TFA (150 Äq.), 73 °C, 3 h. [a] Gemisch beider Isomere im Verhältnis 100:9; [b] Gemisch beider Isomere im Verhältnis 100:12; [c] Reaktion bei 25°C; Gemisch beider Isomere im Verhältnis 100:14.

Weiterhin wurden UV-Vis- und Emissions-Spektren für die Verbindungen **2a-d**, **2f** und **2h** aufgenommen (Abbildung 6). Diese wurden in Dichlormethan gemessen und sind in Abbildung 7 dargestellt und in Tabelle 4 zusammengefasst. Als Grundlage für die Berechnung der Quantenausbeute wurde die folgende Formel verwendet:

$$\phi_i = \phi_{st} \frac{F_i}{F_{st}} \left(-\frac{1 - 10^{-E_{\lambda,st}}}{1 - 10^{-E_{\lambda,i}}} \right) \left(\frac{n_{LM,i}}{n_{LM,st}} \right)^2$$

Wobei ϕ_{st} für die Quantenausbeute des Standards, F für das Integral des Emissionsspektrums von der Probe (i) oder des Standards (st), E für die optische Dichte und n für den Brechungsindex des Lösungsmittels steht.^[73]

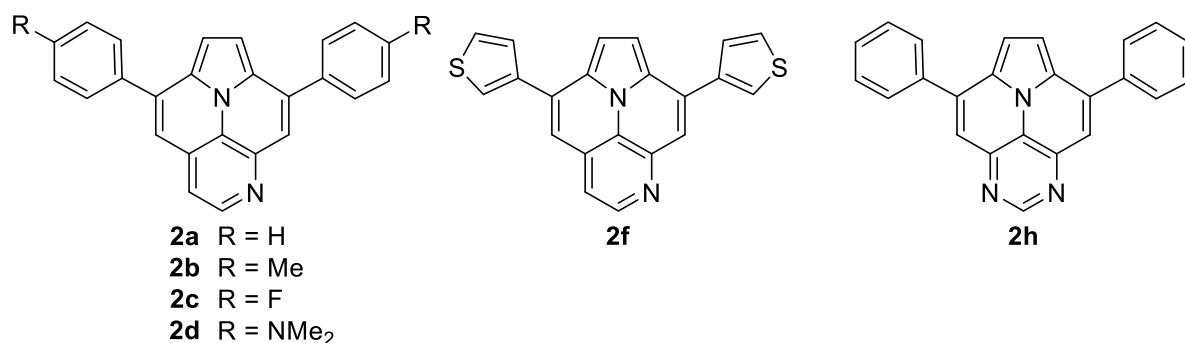


Abbildung 6: Ausgewählte Derivate für die Absorptions- und Emissionsmessungen.

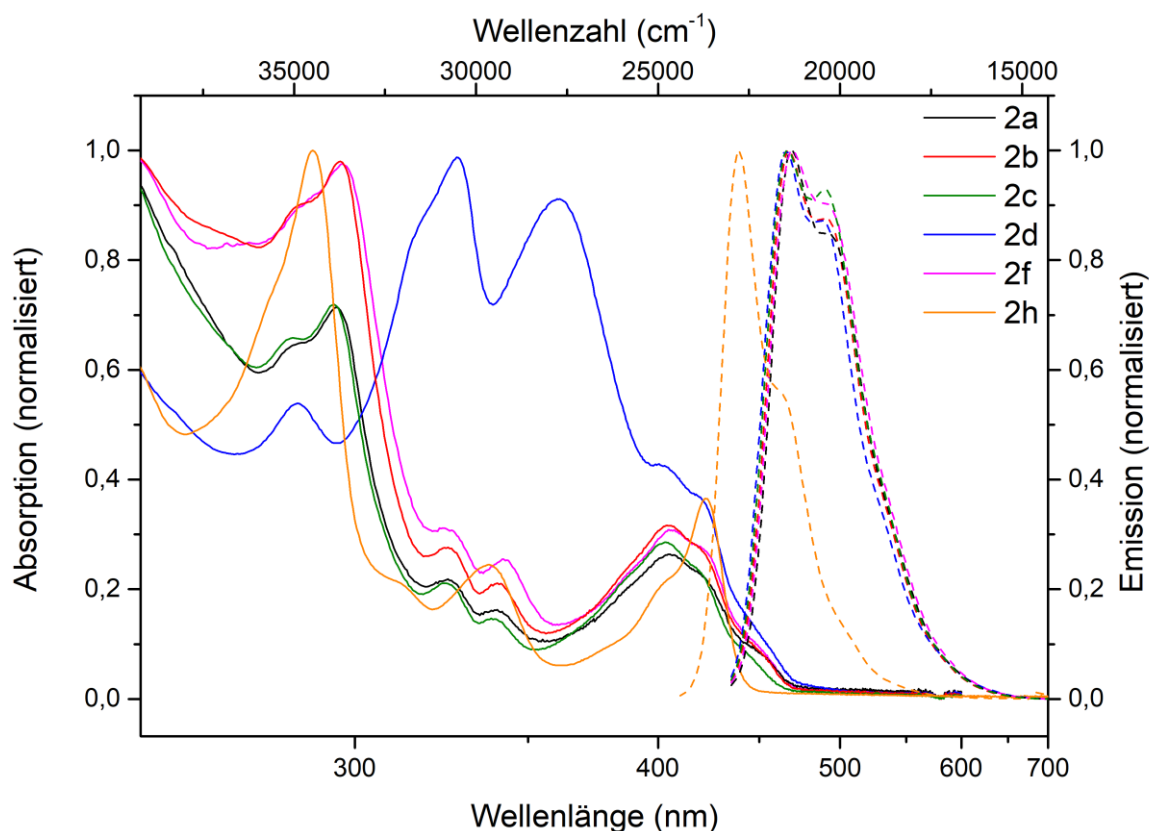


Abbildung 7: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von **2a-d**, **2f** und **2h**.

Die Verbindungen **2a-c** und **2f** zeigen Absorptionsmaxima bei 250 nm, 295 nm, 325 nm, 340 nm und bei 405 nm. Verbindung **2d**, die mit einem starken Elektronendonator (NMe₂) substituiert ist, zeigt eine bathochrome Verschiebung der ersten drei Absorptionsmaxima. Die Absorptionsmaxima sind also zu höheren Wellenlängen verschoben und liegen bei 286 nm, 327 nm, 361 nm und bei 405 nm. Das Pyrimidin-Analogon **2h** hingegen weist nur drei Absorptionsmaxima bei 250 nm, 337 nm und 422 nm auf. Das dritte Absorptionsmaximum ist hier bathochrom verschoben. Die Emissionsspektren von **2a-f** weisen ein Emissionsmaximum

bei 467 nm und bei 490 nm auf. Verbindung **2h** besitzt ein Emissionsmaximum bei 439 nm, ist also deutlich zu niedrigeren Wellenlängen verschoben. Aus den Schnittpunkten der Absorptions- und Emissionsspektren kann die optische Bandlücke ($E_{(0-0)}$) abgeschätzt werden. Diese liegt für die Pyridin-Analoga bei ungefähr 2,8 eV und für das Pyrimidin-Analoga bei 2,9 eV. Die bestimmten optischen Bandlücken sind vergleichbar mit denen des 6-Aza-Ullazins.^[2] Sie sind jedoch um 0,1 eV bis 0,2 eV größer, als von korrespondierenden Ullazin-Derivaten.^[29] Die bestimmten Werte liegen im Bereich bekannter organischer Halbleitermaterialien (< 3 eV).^[74,75]

Tabelle 4: Spektroskopische und elektrochemische Daten der Derivate **2a-d**, **2f** und **2h**.

	2a	2b	2c	2d	2f	2h
Φ [%] ^[a]	27	12	13	17	20	33
$\lambda_{\text{abs 1}}$ [nm]	250	253	250	286	253	250
$(\epsilon_1^{\text{[b]}})$	(0,9)	(1,3)	(1,6)	(0,6)	(1,1)	(2,3)
$\lambda_{\text{abs 2}}$ [nm]	296	297	295 ^[c]	327 ^[c]	297	337
$(\epsilon_2^{\text{[b]}})$	(0,6)	(1,3)	(1,1)	(1,0)	(1,0)	(0,9)
$\lambda_{\text{abs 3}}$ [nm]	325	325	323	361	326	422
$(\epsilon_3^{\text{[b]}})$	(0,2)	(0,4)	(0,3)	(1,0)	(0,3)	(1,3)
$\lambda_{\text{abs 4}}$ [nm]	341	340	339	405 ^[c]	343	
$(\epsilon_4^{\text{[b]}})$	(0,1)	(0,3)	(0,2)	(0,4)	(0,3)	
$\lambda_{\text{abs 5}}$ [nm]	405 ^[c]	404 ^[c]	403 ^[c]		404 ^[c]	
$(\epsilon_5^{\text{[b]}})$	(0,2)	(0,4)	(0,4)		(0,3)	
$\lambda_{\text{em 1}}$ [nm]	467	467	466	465	469	439
$\lambda_{\text{em 2}}$ [nm]	493	492	490	487	492	
$E_{(0-0)}$ [eV] ^[d]	2,80	2,85	2,81	2,81	2,79	2,91
$E_{(S+/S)}$ [V] ^[e]	1,24					1,64
$E_{\text{HOMO (CV)}}$ [eV] ^[f]	-5,41					-5,81

[a] Für Verbindung **2a-f** wurde Cumarin 153 in EtOH Anregung bei 420 nm als Standard verwendet, für Verbindung **2h** bei 400 nm. [b] 10^{-4} Lmol⁻¹cm⁻¹ [c] Das Maximum weist eine Schulter auf. [d] Gemessen in CH₂Cl₂ und bestimmt durch tangentielle Extrapolation des Schnittpunkts von Absorptions und Emissionsspektrum [e] Bestimmt aus dem Oxidationspotential. Gemessen in CH₂Cl₂, 0,1 M Bu₄NPF₆, Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, ANE2 als Referenzelektrode und Pt-Gegenelektrode mit Ferrocen als Standard.

[f] Bestimmt aus dem Oxidationspotential mit Ferrocen (4,8 eV) als Referenz.^[76]

Die untersuchten Verbindungen weisen Quantenausbeuten im Bereich von 12-27% auf. Vergleicht man diese Werte mit denen bereits bekannter 6-Aza-Ullazine,^[2] ergeben sich bis zu fünfmal höhere Quantenausbeuten für die 5-Aza-Ullazine. Es scheint eine große Auswirkung

auf die Quantenausbeute zu haben, an welcher Position sich das Stickstoffatom in dem Molekül befindet. Die besten Werte liefern die nicht substituierten Derivate **2a** und **2h** mit 27% und 33%.

Weiterhin wurde das Redoxverhalten von den Verbindungen **2a** und **2h** untersucht. Dafür wurde ein Cyclovoltammogramm aufgenommen, welches in Abbildung 8 dargestellt ist. Die Verbindung **2a**, das Pyridin-Analoga des Ullazins, hat ein nicht reversibles Oxidationspotential von 1,24 V. Weiterhin gibt es ein zweites quasireversibles Oxidationspotential bei 2,13 V. Verbindung **2h**, das Pyrimidin-Analoga des Ullazins, besitzt ein nicht reversibles Oxidationspotential von 1,64 V und ein zweites quasireversibles Oxidationspotential bei 2,20 V. Aus dem Oxidationspotential kann die Energie des Höchstbesetzen-Orbitals (HOMO) mit Ferrocen als Referenz abgeschätzt werden.^[76] Für Verbindung **2a** resultiert eine HOMO-Energie von -5,41 eV und für Verbindung **2h** eine Energie von -5,81 eV.

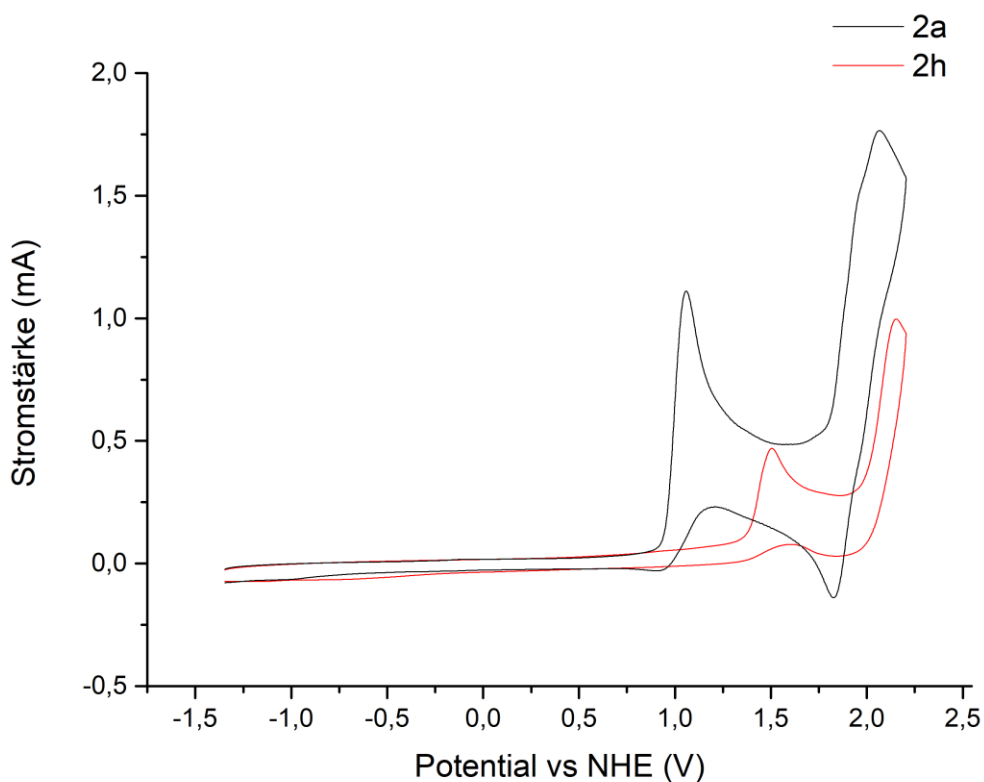
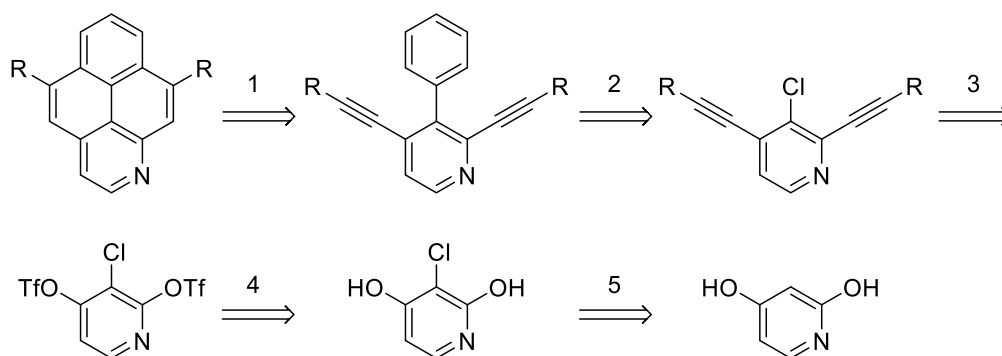


Abbildung 8: Cyclovoltammogramm von Verbindung **2a** und **2h** gemessen in CH_2Cl_2 , 0,1 M Bu_4NPF_6 , Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, ANE2 als Referenzelektrode und Pt-Gegenelektrode mit Ferrocen als Standard.

2.2 Synthese von 1-Aza-Pyren und Derivaten

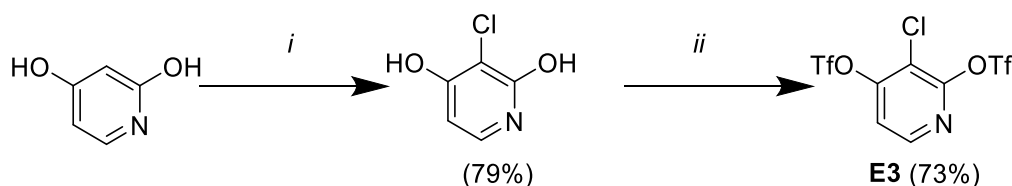
Teile dieses Kapitels entstanden während des Forschungsaufenthalts von Arpine Vardanyan, die unter meiner Aufsicht ihre Masterarbeit anfertigte.

Im vorherigen Kapitel wurde untersucht, wie sich die Eigenschaften des Moleküls in Abhängigkeit der Position des Stickstoffatoms im Pyridinring ändern. In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, wie sich die Eigenschaften verändern, wenn ein Phenylsubstituent anstelle des Pyrrolsubstituenten in das Molekül eingeführt wird. Dafür wurde das Zielmolekül retrosynthetisch bis zu einem literaturbekanntem Molekül zerlegt (Schema 18). Schritt eins besteht aus einer Säure-vermittelten Zyklisierungsreaktion, Schritt zwei aus einer Suzuki-Miyaura-Kupplung mit einer Phenylboronsäure und Schritt drei aus einer chemoselektiven Sonogashira-Kupplung in 2- und 4-Position. In Schritt vier werden die Hydroxygruppen verestert und in Schritt fünf wird selektiv die 3-Position des 2,4-Dihydroxypyridins chloriert.



Schema 18: Retrosynthetische Betrachtung von 1-Aza-Pyrenen.

Das 2,4-Dihydroxy-3-chloropyridin konnte nach einer Vorschrift von den Hertog *et al.* durch umsetzen von 2,4-Dihydroxypyridin mit Salzsäure und Wasserstoffperoxid hergestellt werden.^[77] Daraufhin folgt die Einhorn-Variante der Schotten-Baumann-Methode, um die Trifluormethansulfonsäureester einzuführen und in guten Ausbeuten das Edukt **E3** für die nachfolgende Sonogashira-Reaktion zu erhalten (Schema 19).^[78]



Schema 19: Eduktsynthese **E3** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen *i*: H₂O₂ (2 Äq.), HCl, 1,5 h; *ii*: Tf₂O (3 Äq.), Pyridin, DCM, 16 h

Die Startbedingungen der Optimierung wurden früheren Arbeiten aus der Arbeitsgruppe Langer leicht modifiziert entnommen (Tabelle 5 Eintrag 1) und lieferten eine gute Ausbeute von 77%.^[79,80] Nach dem Aufarbeiten der Reaktion, die mit Pd(PPh₃)₄ als Katalysator durchgeführt wurde (Eintrag 1), fiel auf, dass zum Teil auch das Produkt der dreifachen Sonogashira-Reaktion entstanden ist. Dasselbe Resultat findet sich auch wieder, wenn die Menge an Katalysator halbiert wird (Eintrag 2). Der Wechsel des Liganden von Triphenylphosphin zu Tricyclohexylphosphin (Eintrag 3) resultierte in einem Produktgemisch aus der einfachen, doppelten und dreifachen Sonogashira-Reaktion, wobei nur 45% des gewünschten Produkts **4a** entstanden sind. Wird die Reaktion bei 25 °C durchgeführt, entstehen kaum Nebenprodukte und Produkt **4a** wird in einer sehr guten Ausbeute von 90% gebildet (Eintrag 4). Das Reduzieren der Katalysatormenge auf 0,025 Äquivalente (Eintrag 5) hatte nur sehr geringe Auswirkungen auf die Ausbeute, weshalb mit diesen Bedingungen die anderen Derivate hergestellt wurden.

Tabelle 5: Optimierung der Sonogashira-Reaktion E3.

Nr.	[Pd] (Äq.)	Ligand (Äq.)	Solvens	T [°C]	Zeit [h]	Ausbeute [%] ^[a]
1	Pd(PPh ₃) ₄ (0,05)	-	MeCN	70	24	77
2	Pd(PPh ₃) ₄ (0,025)	-	MeCN	70	24	81
3	Pd(OAc) ₂ (0,05)	PCy ₃ (0,1)	MeCN	70	24	45
4	Pd(PPh ₃) ₄ (0,05)	-	MeCN	25	24	90
5	Pd(PPh₃)₄ (0,025)	-	MeCN	25	24	87

[a] isolierte Ausbeute

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen konnten sieben Derivate mit unterschiedlichen Substituenten in moderaten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt werden. Eine Abhängigkeit zwischen der Art des Substituenten und der Ausbeute lässt sich nicht erkennen. Sowohl mit elektronenschiebenden Substituenten (**4b-d**), als auch mit elektronenziehenden Substituenten

(**4e** und **4f**) läuft die Reaktion gut ab. Der einzige Substituent, der eine moderate Ausbeute liefert, ist die Dimethylaminogruppe (**4g**), wobei auch hier bei der Reaktionsverfolgung mittels Dünnschichtchromatographie ein vollständiger Umsatz festgestellt wurde. Die moderate Ausbeute ist wahrscheinlich durch die chromatographischen Aufreinigung zu erklären, die durch starke Wechselwirkungen des Moleküls mit dem Silicagel erschwert wurde.

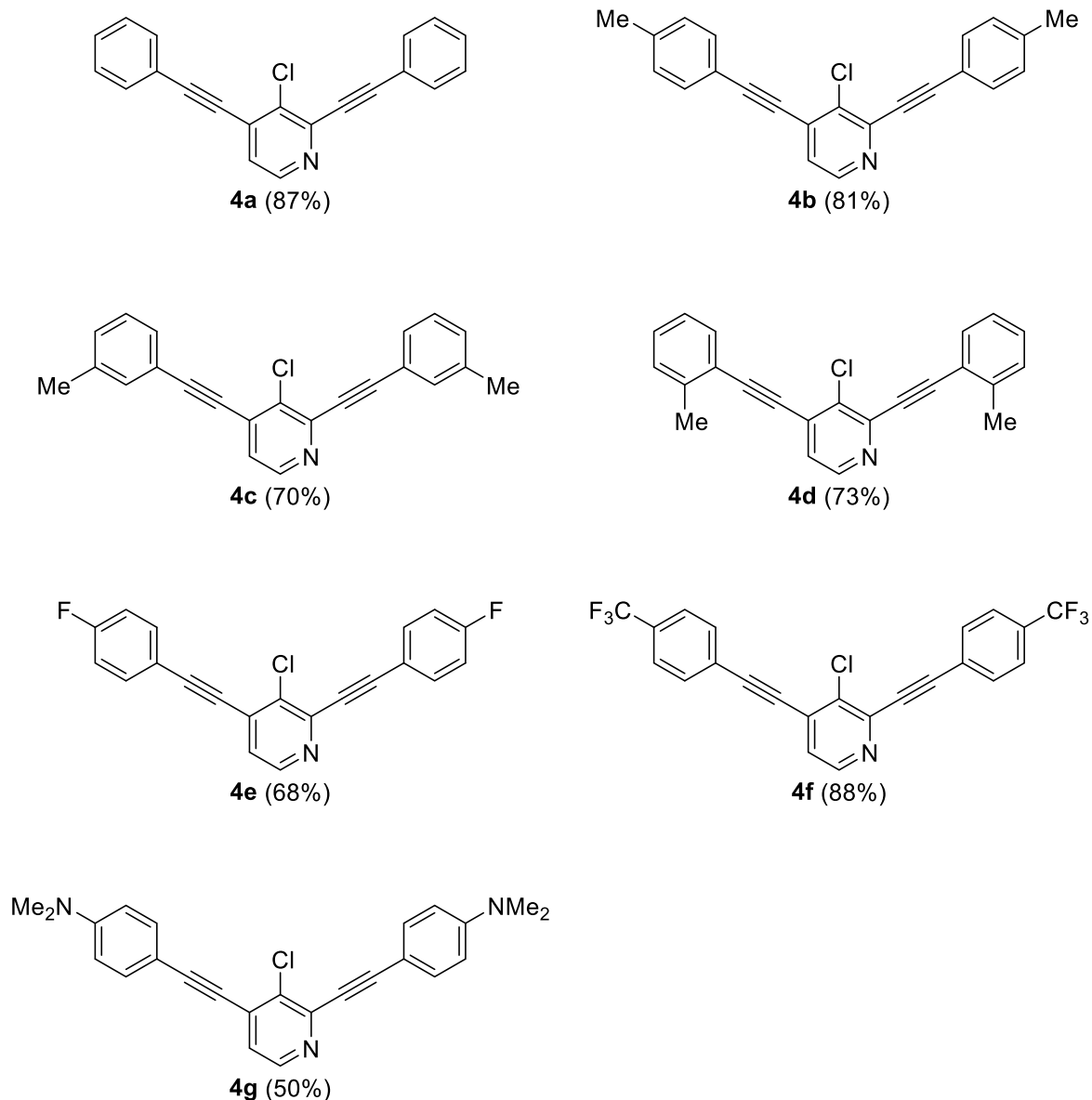
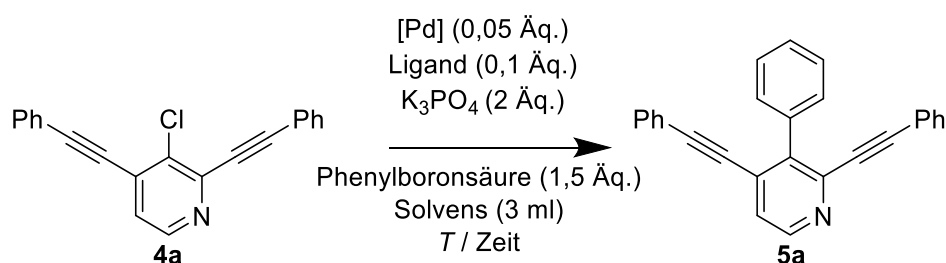


Abbildung 9: Synthetisierte Derivate der Sonogashira Kupplung **4a-g** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: Pd(PPh₃)₄ (0,025 Äq.), Boronsäure (1,5 Äq.), MeCN, HNiPr₂, 25 °C, 24 h.

Nachdem die sieben Derivate hergestellt wurden, erfolgte die Optimierung des nächsten Reaktionsschrittes, der Suzuki-Miyaura-Kupplung. Diese wurde am Beispiel **4a** mit Phenylboronsäure optimiert. Als Startbedingungen der Optimierungen wurden leicht abgewandelte Reaktionsbedingungen der Arbeitsgruppe um Beller *et al.* für die Kupplung von

3-Chlorpyridin mit Phenylboronsäure gewählt (Tabelle 6 Eintrag 1).^[81] Diese lieferten, angewandt auf das Substrat **4a**, nur eine niedrige Ausbeute von 18%. Der Wechsel des Liganden von CataCXium A auf SPhos brachte eine Verbesserung auf 25% mit sich (Eintrag 2). Daraufhin wurden diverse bidentate Liganden getestet. Bei der Verwendung von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf, Eintrag 3) und 1,2-Bis(diphenylphosphin)ethan (dppe, Eintrag 4) bildet sich das Produkt in Spuren. Mit Bis((2-diphenylphosphin)phenyl)ether (DPEphos) lässt sich eine Ausbeute von 78% erzielen. Wohingegen mit Bis(dicyclohexylphosphin)ethan (dcpe, Eintrag 6) und mit 2,2'-Bis(diphenylphosphin)-1,1'-binaphthyl (BINAP, Eintrag 7) kein Umsatz stattfindet und nur das Edukt zurückgewonnen werden konnte.

Tabelle 6: Optimierung der Suzuki-Miyaura-Reaktion an **4a**.



Nr.	[Pd]	Ligand	Base	Solvens	T [°C]	Zeit [h]	Ausbeute [%] ^[a]
1	Pd(OAc) ₂	CataCXium A	K ₃ PO ₄	Toluen	100	24	18
2	Pd(OAc) ₂	SPhos	K ₃ PO ₄	Toluen	100	24	25
3	Pd(OAc) ₂	dppf	K ₃ PO ₄	Toluen	100	24	Spuren ^[b]
4	Pd(OAc) ₂	dppe	K ₃ PO ₄	Toluen	100	24	Spuren ^[b]
5	Pd(OAc)₂	DPEphos	K₃PO₄	Toluen	100	24	78
6	Pd(OAc) ₂	dcpe	K ₃ PO ₄	Toluen	100	24	0
7	Pd(OAc) ₂	BINAP	K ₃ PO ₄	Toluen	100	24	0

[a] isolierte Ausbeute [b] sichtbare sehr schwache Fluoreszenz bei der Reaktionskontrolle mit DC auf Höhe des Produktes.

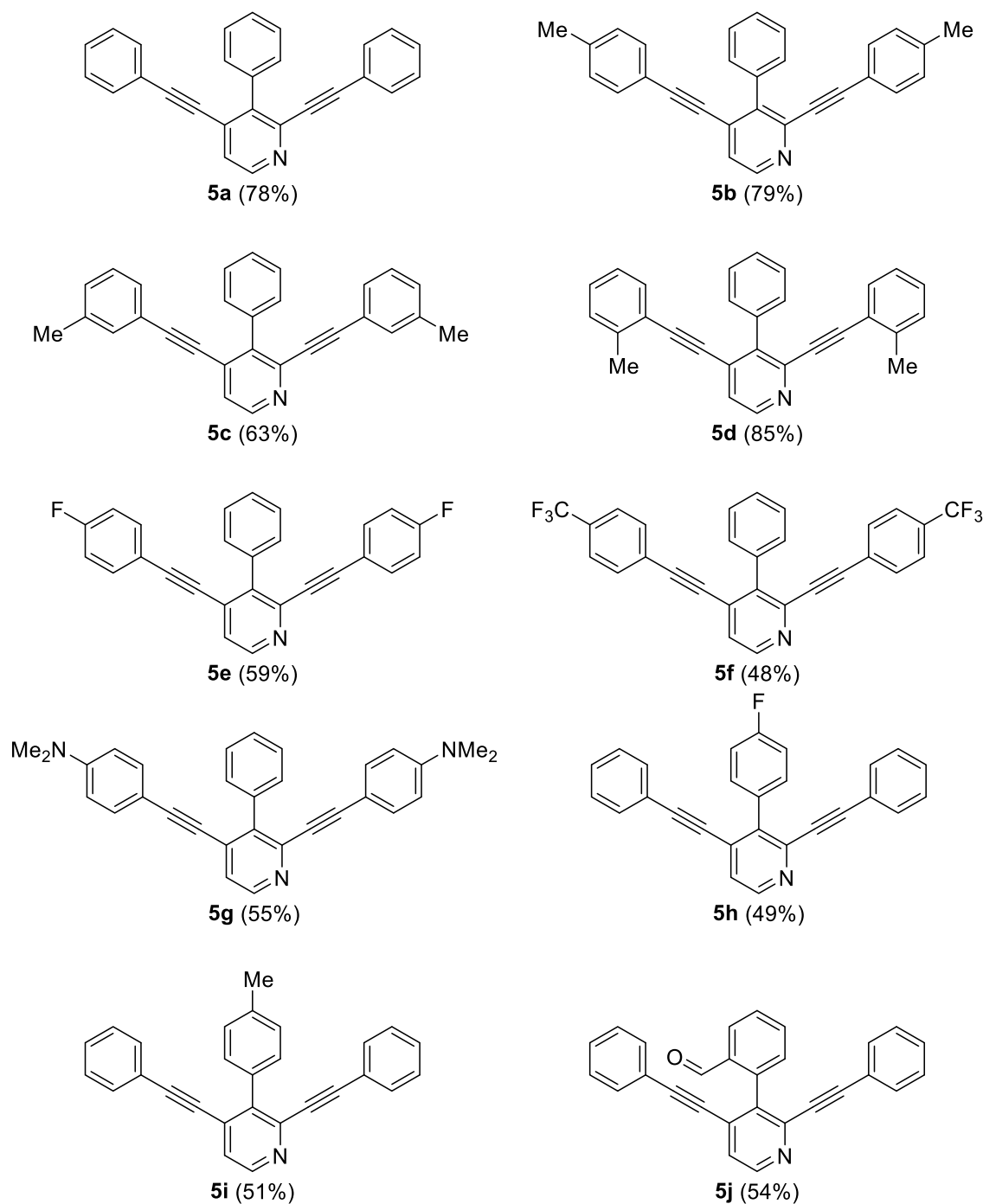


Abbildung 10: Synthetisierte Derivate der Suzuki-Miyaura-Kupplung **5a-j** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen Pd(OAc)₂ (0,05 Äq.), DPEphos (0,1 Äq.), Boronsäure (1,5 Äq.), K₃PO₄ (2 Äq.), Toluol, 100 °C, 24h.

Mit den Reaktionsbedingungen aus Eintrag 5 konnten im Folgenden zehn Derivate mit unterschiedlichen Substituenten in moderaten, bis guten Ausbeuten synthetisiert werden (Abbildung 10). Mit schwach elektronenschiebenden Substituenten in *para*- oder *ortho*-Position (**5b**, **5d**) lassen sich gute Resultate erzielen. Befindet sich der Substituent jedoch in der *meta*-Position (**5c**) sinkt die Ausbeute auf moderate 63%. Ist ein elektronenziehender Substituent, wie ein Fluor-Atom oder eine Trifluormethylgruppe, in *para*-Position vorhanden, so bleibt die

Ausbeute in einem moderaten Bereich (**5e**, **5f**). Dies ist auch für stark elektronenschiebende Substituenten, wie die Dimethylaminogruppe (**5g**), zu beobachten. Mit einer substituierten Phenylboronsäure, kann ebenfalls eine moderate Ausbeute erhalten werden (**5h**, **5i**, **5j**).

Nach der Synthese der unterschiedlichen Derivate galt es die Zyklusomerisierung zu optimieren. Die Optimierung der Zyklusomerisierung wurde mit den Reaktionsbedingungen gestartet, die auch in der Synthese der 5-Aza-Ullazin-Derivate genutzt wurden. Diese sind in einer guten Ausbeute von 75% auf die Zyklusomerisierung von **5a** anwendbar (Tabelle 7 Eintrag 1). Das Halbieren der Menge an *p*-Toluensulfonsäure führt dazu, dass die Ausbeute auf 43% sinkt (Tabelle 7 Eintrag 2). Unter diesen Bedingungen ist der Umsatz jedoch nicht komplett, außerdem entsteht das einfach zyklisierte Produkt **6h** in Spuren. Wird anstelle von *p*-TsOH, MsOH unter sonst gleichbleibenden Parametern verwendet, kann eine Ausbeute von 52% erhalten werden (Tabelle 7 Eintrag 3). Wenn MsOH als Reaktant und Lösungsmittel eingesetzt wird, hat dies nur geringe Auswirkungen auf den Ablauf der Reaktion und die Ausbeute ist vergleichbar mit dem Eintrag zuvor (Tabelle 7 Eintrag 4). Mit Trifluoressigsäure lässt sich, wie auch schon bei den 5-Aza-Ullazinen, die einfache Zyklusomerisierung realisieren, mit dem Unterschied, dass die beiden Isomere chromatographisch trennbar sind (Tabelle 7 Eintrag 5). Das Verhältnis der beiden Isomere liegt bei etwa 10:1. Die Reaktionsbedingungen aus Eintrag 1 wurden verwendet um weitere Derivate zu synthetisieren (Abbildung 11).

Tabelle 7: Optimierung der Zyklusomerisierung an **5a**.

Nr.	Säure	Solvens	<i>T</i> [°C]	Ausbeute 6a [%] ^[a]	Ausbeute 6h [%] ^[a]
1	<i>p</i> -TsOH (30 Äq.)	Xylol	140	75	-
2	<i>p</i> -TsOH (15 Äq.)	Xylol	140	43	Spuren
3	MsOH (30 Äq.)	Xylol	140	52	-
4	MsOH (120 Äq.)	-	140	55	-
5	TFA (120 Äq.)	-	73	-	51

[a] isolierte Ausbeute

Es konnten insgesamt acht Derivate mit unterschiedlichen Substituenten in niedrigen, bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Die besten Ausbeuten liefert ein schwach elektronenschiebender Substituent, wie die Methylgruppe in *para*-Position bei Derivat **6b**. Grund dafür könnte eine bessere Resonanzstabilisierung des von Swager *et al.* postulierten Übergangszustands sein (Kapitel 1.2 Schema 4).^[38] Befindet sich diese in der *meta*-Position (**6c**, 53%) oder in *ortho*-Position (**6d**, 61%) wird eine moderate Ausbeute erhalten. Ein schwach elektronenziehender Substituent, wie ein Fluoratom in *para*-Position (**6e**), resultiert in einer guten Ausbeute von 76%, die ähnlich gut ist, wie mit dem unsubstituierten Phenyl-Derivat (**6a**). Mit einem stark elektronenschiebenden Substituenten, wie die Dimethylaminogruppe (**6f**), kann nur eine niedrige Ausbeute erzielt werden. Wie schon zuvor erwähnt, wird die Aminogruppe unter den stark sauren Reaktionsbedingungen mit großer Wahrscheinlichkeit protoniert vorliegen und hat somit einen elektronenziehenden Effekt, was in einer schlechteren Stabilisierung des Übergangszustands resultieren könnte. Da dieser Effekt bei Derivat **6e** allerdings nicht zu erkennen ist, ist der Grund für die niedrige Ausbeute vermutlich auf die schlechte Löslichkeit des Produkts und auf starke Wechselwirkungen mit dem Silicagel bei der Aufreinigung zurückzuführen. Eine Methylgruppe, die durch die Suzuki-Kupplung in die Grundstruktur eingeführt wurde, wird ebenfalls in guten Ausbeuten toleriert (**6g**). Bei dem Versuch die Reaktionsbedingungen auf **5f** und **5h** anzuwenden konnte lediglich festgestellt werden, dass sich das Edukt in nicht definierbare Produkte zersetzt hat. Im Fall von **5f** könnte eine protolytische Defluorierung der Trifluormethylgruppen abgelaufen sein.^[82] Bei **5h** hingegen kann im Massenspektrum kein Molekülfragment zugeordnet werden. Ebenso ist im ¹⁹F-NMR-Spektrum kein Signal zu erkennen, was eine Zersetzung nahelegt.

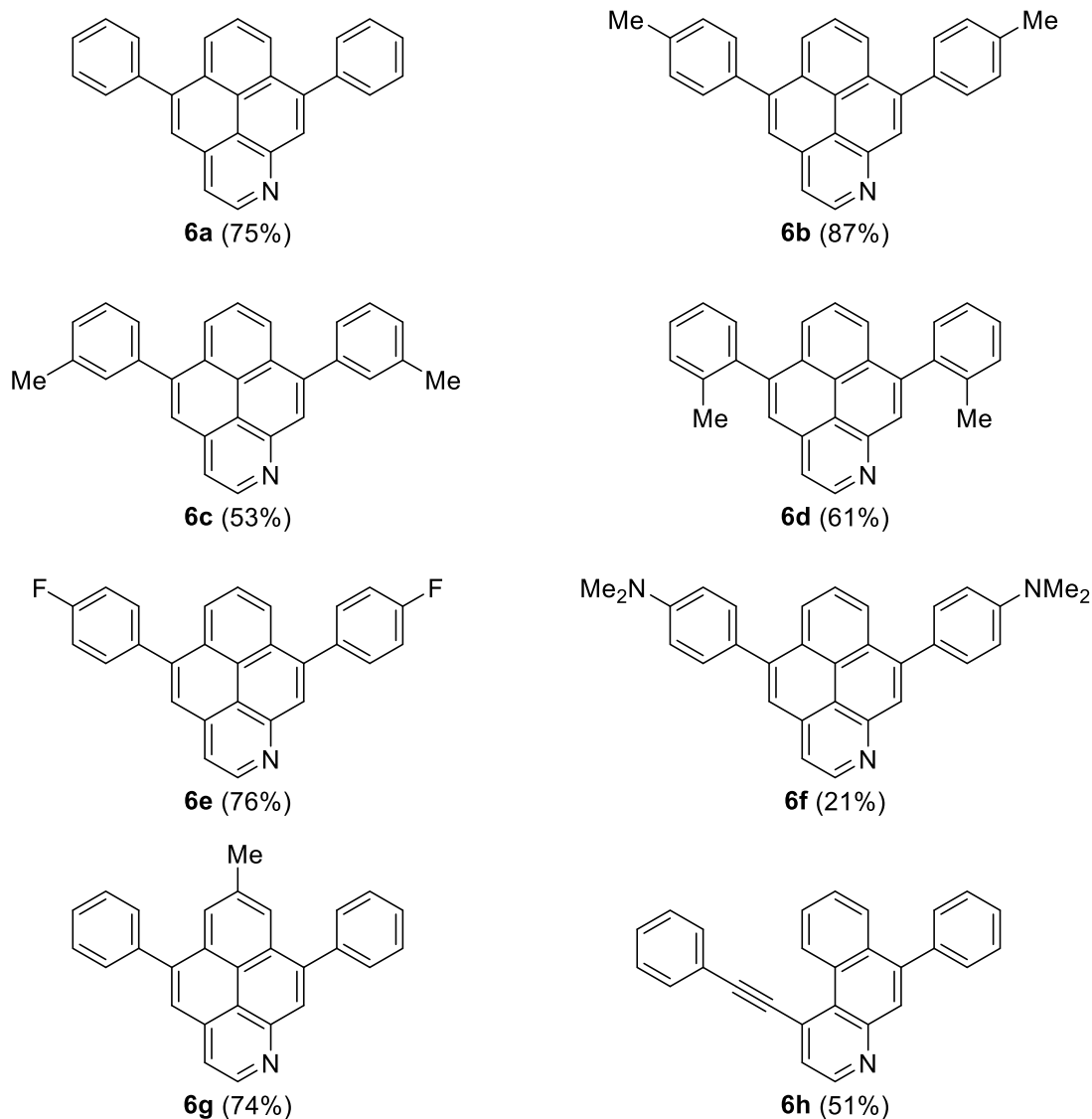
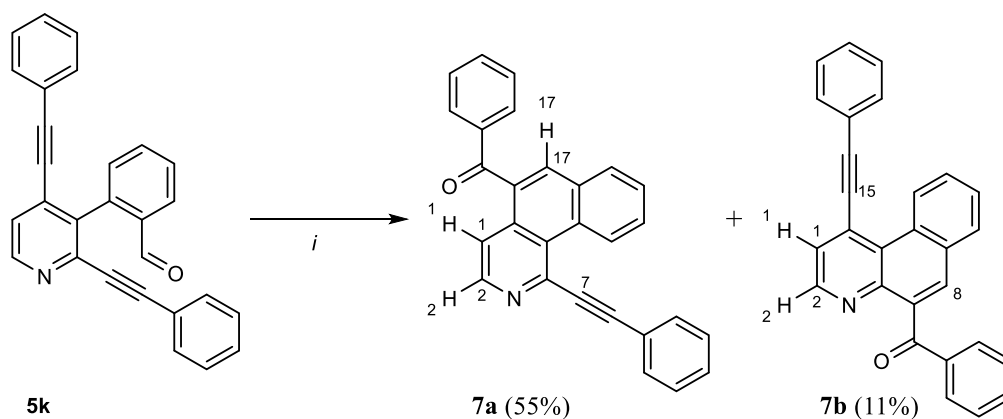
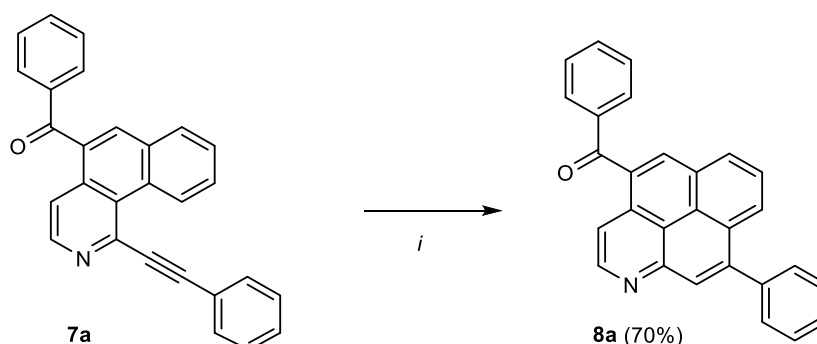


Abbildung 11: Synthetisierte Derivate der Zyklisomerisierung **6a-h** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: *p*-TsOH (30 Äq.), Xylol, 140 °C, 24 h.

An Verbindung **5k** konnte mit Methansulfonsäure bei 25 °C eine Alkin-Carbonyl-Metathese durchgeführt werden, wobei zwei Konstitutionsisomere zu beobachten sind. Diese entstehen in einem Verhältnis von 5:1 und sind chromatographisch trennbar (Schema 20). Verbindung **7a** und **7b** wurden jeweils mit 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert. **7a** zeigt eine schwache Korrelation im HMBC-Spektrum von H2 zu C7 und eine schwache Korrelation von C17 zu H1. **7b** hingegen zeigt eine starke Korrelation von H1 zu C15 und eine schwache Korrelation von H2 zu C15.



Schema 20: Alkin-Carbonyl-Metathese an **5k**; Reaktionsbedingungen: *i*: MsOH (60 Äq.), 25 °C, 24 h (isolierte Ausbeute).



Schema 21: Zyklisomerisierung von **7a**; Reaktionsbedingungen: *i*: MsOH (60 Äq.), 120 °C, 24 h, (isolierte Ausbeute).

Die Verbindung **8a** konnte durch Säure-vermittelte Zyklisomerisierung in MsOH bei 120 °C, mit einer guten Ausbeute von 70%, synthetisiert werden (Schema 21). Die Isolierung von **7a** und somit auch die Synthese in zwei Schritten, ist nötig, da andernfalls ein chromatographisch nicht trennbares Produktgemisch erhalten wird. Die Konstitution von **7a** konnte zudem indirekt durch die weitere Zyklisierung zu **8a** und deren Röntgenkristallstruktur (Abbildung 12) nachgewiesen werden. Diese weist eine planare Anordnung der Aza-Pyren-Grundstruktur auf. Die Phenyl- und Benzoylsubstituenten sind aus dieser Ebene herausgedreht.

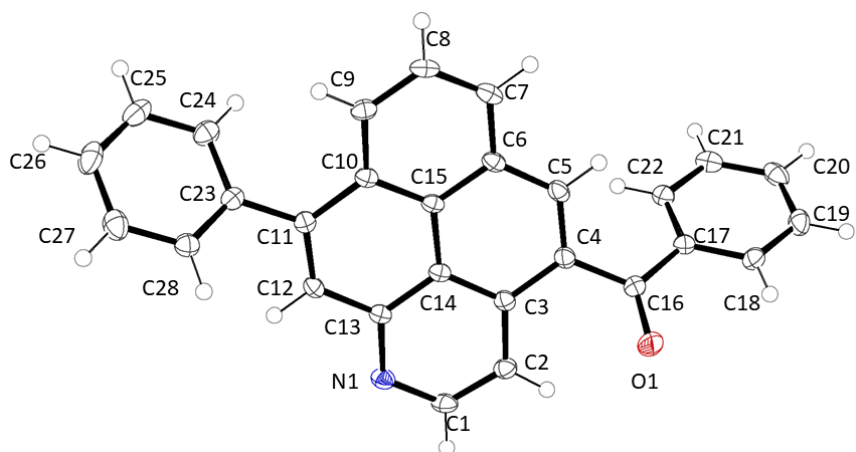


Abbildung 12: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **8a**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Lösungsmittel wurde für die Darstellung entfernt.

Verbindung **6a** konnte ebenfalls durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 13) und weist eine planare Anordnung der Aza-Pyren-Grundstruktur auf, wohingegen die Phenylsubstituenten aus der Ebene herausgedreht sind.

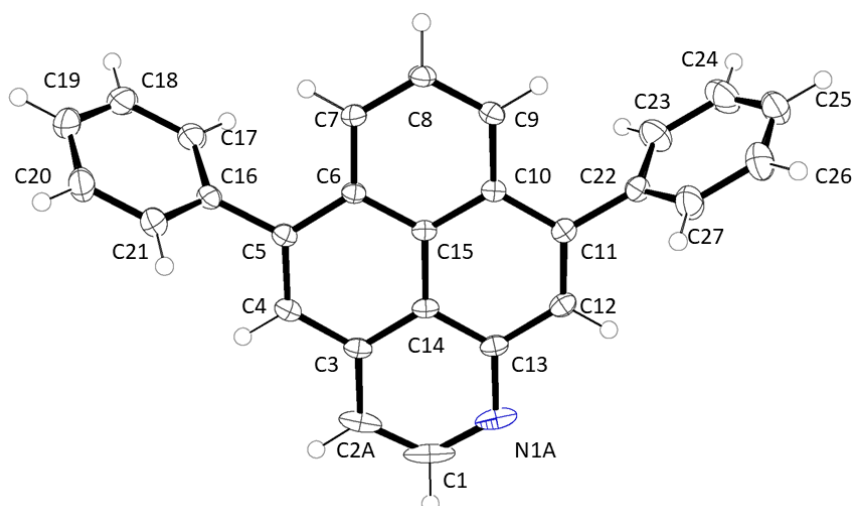


Abbildung 13: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **6a**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Lösungsmittel und Fehlordnung wurde für die Darstellung entfernt.

Einige der synthetisierten Derivate wurden auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurden UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen. Diese wurden in Dichlormethan gemessen, sind in Abbildung 15 dargestellt und in Tabelle 8 zusammengefasst.

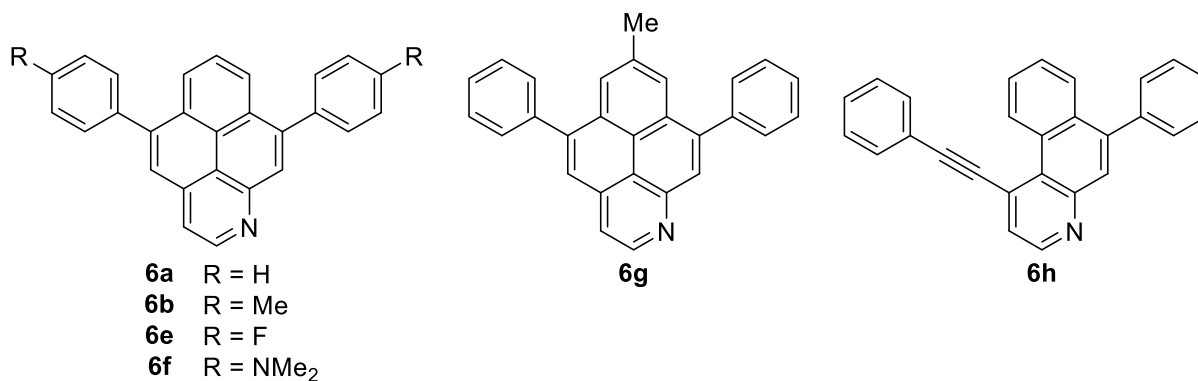


Abbildung 14: Ausgewählte Derivate für die Absorptions- und Emissionsmessungen.

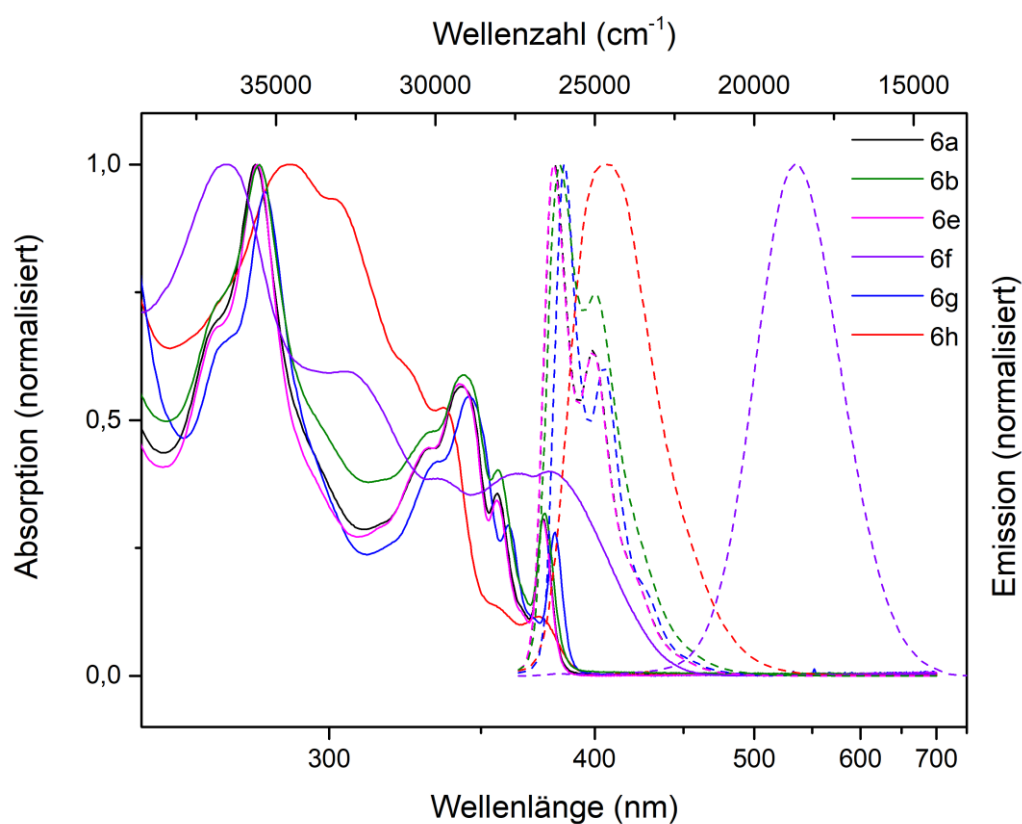


Abbildung 15: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von **6a**, **6b** und **6e-h** gemessen in Dichlormethan.

Bei der Betrachtung der Absorptionsspektren von **6a**, **b**, **e-h** fällt auf, dass sich Verbindung **6a**, **6b** und **6e** sehr stark ähneln. Sie weisen ein Absorptionsmaximum bei 281 nm auf, das zweite Maximum liegt bei 342-343 nm, welches eine Schulter aufweist. Maximum 3 liegt bei 356 nm und Maximum 4 liegt bei 375-376 nm. Dieses ist jedoch keine Anregung, die eine Emission induziert. Auch die Maxima der Emissionsspektren unterscheiden sich nur geringfügig, so ist ein Maximum bei 380-383 nm und ein weiteres bei 399-400 nm zu beobachten. Die

Quantenausbeuten liegen mit 28-32% ebenfalls in einem sehr ähnlichen Bereich. Es ist also zu sagen, dass die Substituenten an den äußeren Phenylringen, die mit der Sonogashira-Reaktion eingeführt wurden, nur einen sehr schwachen Einfluss auf die optischen Eigenschaften haben, sofern es sich um schwach elektronenschiebende (**6b**) und schwach elektronenziehende (**6e**) Substituenten handelt. Ein stark elektronenschiebender Substituent, wie die Dimethylaminogruppe (**6f**), verändert das Absorptionsspektrum hingegen stark. Das erste Absorptionsmaximum bei 274 nm ist, im Vergleich zu den anderen Derivaten, zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Weiterhin gibt es ein neues Absorptionsmaximum bei 305 nm. Das Maximum bei 336 nm ist weniger intensiv, als bei den anderen Derivaten. Die Absorptionsbanden bei 365 nm und 379 nm sind mit den anderen Derivaten vergleichbar, wobei diese bei **6f** deutlich verbreitert sind und eine bathochrome Verschiebung aufweisen. Das Emissionsspektrum von (**6f**) ist ebenfalls stark zu höheren Wellenlängen verschoben und weist nur ein Maximum bei 535 nm auf. Eine leichte bathochrome Verschiebung ist auch bei dem Derivat **6g** zu beobachten, bei dem die Grundstruktur mit einer Methylgruppe substituiert ist. Das einfach zyklisierte Derivat **6h** unterscheidet sich in der Feinstruktur des Absorptionsspektrums von den anderen Derivaten. Das erste Absorptionsmaximum bei 289 nm ist zu höheren Wellenlängen verschoben. Zudem gibt es eine neue Absorptionsbande bei 300 nm. Weitere Absorptionsbanden liegen bei 336 und 373 nm, wobei diese weniger stark ausgeprägt sind. Das Emissionsspektrum von **6h** weist nur ein Maximum bei 406 nm auf.

Tabelle 8: Spektroskopische und elektrochemische Daten von Verbindung **6a**, **6b**, **6e-h**.

	6a	6b	6e	6f	6g	6h
Φ [%] ^[a]	28	32	28	29	29	17
$\lambda_{\text{abs 1}}$ [nm]	281	281 ^[b]	281 ^[b]	274	283 ^[b]	289
$(\epsilon_1^{\text{[c]}})$	(3,3)	(3,0)	(3,1)	(3,0)	(2,8)	(2,9)
$\lambda_{\text{abs 2}}$ [nm]	342 ^[b]	343 ^[b]	343	305	345 ^[b]	300
$(\epsilon_2^{\text{[c]}})$	(1,9)	(1,8)	(1,7)	(1,8)	(1,6)	(2,7)
$\lambda_{\text{abs 3}}$ [nm]	356	356	356	336	361	336
$(\epsilon_3^{\text{[c]}})$	(1,2)	(1,2)	(1,0)	(1,1)	(0,8)	(1,5)
$\lambda_{\text{abs 4}}$ [nm]	375	376	376	365	381	373
$(\epsilon_4^{\text{[c]}})$	(1,0)	(1,0)	(0,9)	(1,2)	(0,8)	(0,3)
$\lambda_{\text{abs 5}}$ [nm]	-	-	-	379	-	-
$(\epsilon_5^{\text{[c]}})$	-	-	-	(1,2)	-	-
$\lambda_{\text{em 1}}$	380	380	383	535	385	406
$\lambda_{\text{em 2}}$	399	400	400	-	405	-
$E_{(0-0)}$ [eV] ^[d]	3,33	3,31	3,34	2,78	3,29	3,29
$E_{(\text{S+}/\text{S})}$ [V] ^[e]	1,85	-	-	-	-	2,06
$E_{\text{HOMO (CV)}}$ [eV] ^[f]	-6,02	-	-	-	-	-6,22

[a] Berechnet unter Verwendung von Chinin-Hemisulfat-Monohydrat (Anregung bei 355 nm) in $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 als externer Standard ($\Phi_{\text{fluo}} 0,52$).^[73] [b] Das Maximum weist eine Schulter auf. [c] [$10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], [d] Gemessen in CH_2Cl_2 und bestimmt durch tangentielle Extrapolation des Schnittpunkts von Absorptions- und Emissionsspektrum, [e] Bestimmt aus dem Oxidationspotential. Gemessen in CH_2Cl_2 , 0,1 M Bu_4NPF_6 , Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, ANE2 als Referenzelektrode und Pt-Gegenelektrode mit Ferrocen als Standard.

[f] Bestimmt aus dem Oxidationspotential mit Ferrocen (4,8 eV) als Referenz.^[76]

Weiterhin wurde das Redoxverhalten von den Verbindungen **6a** und **6h** untersucht. Dafür wurde ein Cyclovoltammogramm aufgenommen, welches in Abbildung 16 dargestellt ist. Die Verbindung **6a**, das phenylsubstituierte Aza-Pyren, besitzt ein nicht reversibles Oxidationspotential von 1,85 V. Weiterhin gibt es ein zweites quasireversibles Oxidationspotential bei 2,22 V. Verbindung **6h**, das einfach zyklisierte Derivat, besitzt ein nicht reversibles Oxidationspotential von 2,06 V und ein zweites quasireversibles Oxidationspotential bei 2,22 V. Außerdem weist **6h** ein Reduktionspotential von 0,41 V auf. Für Verbindung **6a** resultiert eine HOMO-Energie von -6,02 eV und für Verbindung **6h** eine Energie von -6,22 eV. Die optischen Bandlücken ($E_{(0-0)}$) liegen für die Aza-Pyren-Derivate bei ungefähr 3,3 eV. Nur für die Verbindung **6h** liegt der Wert mit 2,78 eV im Bereich organischer Halbleitermaterialien ($<3 \text{ eV}$).^[74,75]

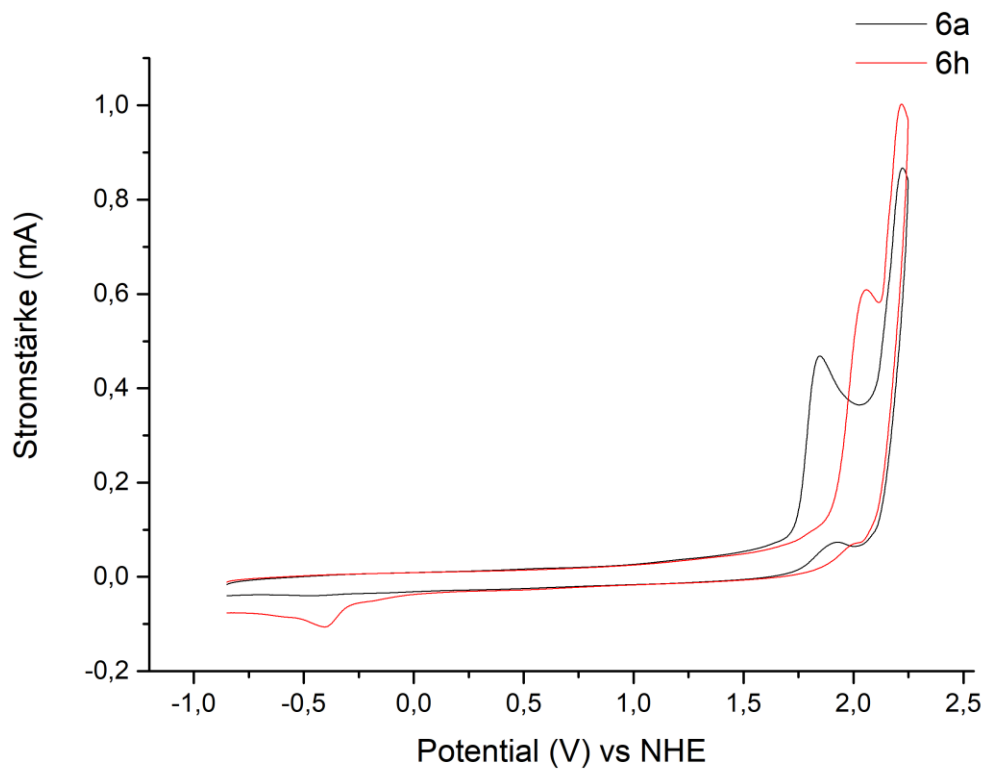
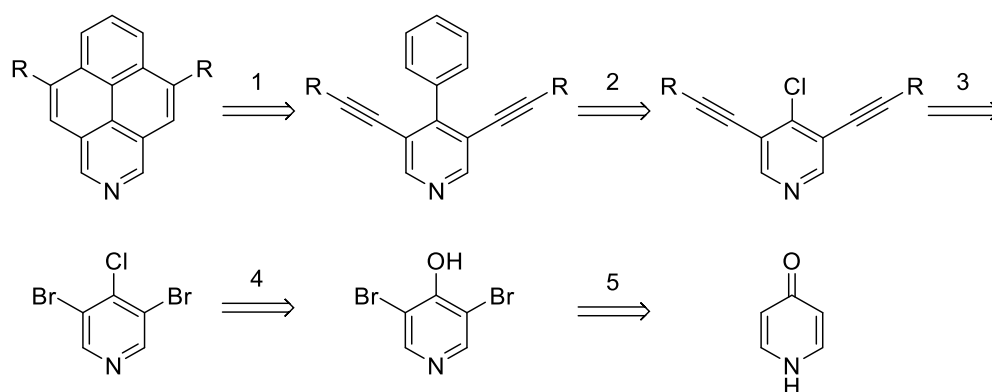


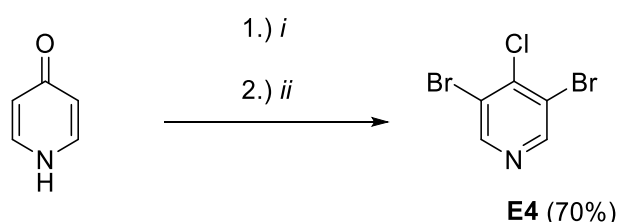
Abbildung 16: Cyclovoltammogramm von Verbindung **6a** und **6h**, gemessen in CH_2Cl_2 , 0,1 M Bu_4NPF_6 , Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, ANE2 als Referenzelektrode und Pt-Gegenelektrode mit Ferrocen als Standard.

2.3 Synthese von 2-Aza-Pyren und Derivaten



Schema 22: Retrosynthetische Betrachtung der Synthese von 2-Aza-Pyrenen.

In diesem Kapitel wurde der Einfluss des Stickstoffatoms im Aza-Pyren-System untersucht. Teile dieses Kapitels entstanden während der Masterarbeit von Ricardo Molenda, die er unter meiner Aufsicht anfertigte. Das Zielmolekül, ein 2-Aza-Pyren, welches in 5- und 9-Position substituiert ist, lässt sich in fünf Schritten retrosynthetisch (Schema 22) in ein kommerziell erhältliches Edukt zerlegen. Schritt eins besteht aus einer Säure-vermittelten Zyklisomerisierung, Schritt zwei aus einer Suzuki-Miyaura-Kupplung mit einer Phenylboronsäure und Schritt drei aus einer chemoselektiven Sonogashira-Kupplung in 3- und 5-Position. Schritte vier und fünf bestehen aus der selektiven Halogenierung des 4-Pyridons.

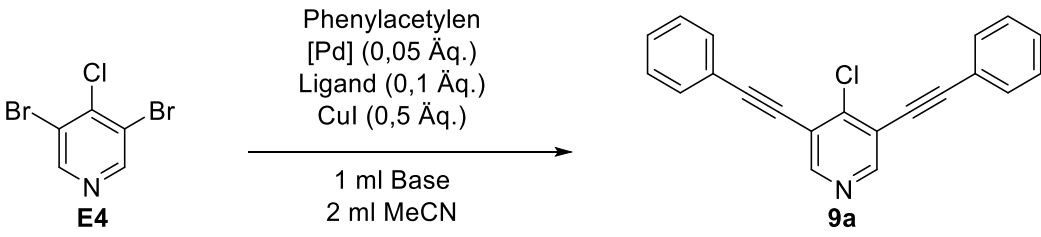


Schema 23: Eduktsynthese **E4**; Reaktionsbedingungen *i*: Br₂ (2 Äq.), KOH (2 Äq.), H₂O, 0 °C, 1 h *ii*: POCl₃, (1 Äq.), Rückfluss 12 h.

Nach der retrosynthetischen Betrachtung ist **E4** ausgehend von 4-Pyridon in einer zweistufigen Synthese nach Spivey *et al.* in guten Ausbeuten von 70% zugänglich.^[83] Der erste Schritt ist hierbei die doppelte Bromierung in 3,5 Position. Dafür wird Brom zu einer Lösung von 4-Pyridon und Kalilauge getropft. Hierbei dirigiert das Sauerstoffatom in der 4-Position die Reaktion zu dem gewünschten Produkt. Das abfiltrierte und getrocknete Zwischenprodukt kann daraufhin mit Phosphoroxychlorid zu 3,5-Dibrom-4-chlorpyridin (**E4**) umgesetzt und nachfolgend weiter funktionalisiert werden. Dafür wurde zuerst die Sonogashira-Reaktion optimiert (Tabelle 9). Die Optimierung wurde mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

begonnen, da sich dieser Katalysator bereits für die Sonogashira-Reaktion an halogenierten Pyridin-Spezies bewährt hat.^[79,84] Wird die Reaktion bei 70 °C und dem Zusatz von Triethylamin als Base durchgeführt (Tabelle 9 Eintrag 1), wird eine moderate Ausbeute von 55% erhalten. Als Nebenprodukt der Reaktion treten die einfache Sonogashira- und die dreifache Sonogashira-Reaktion, sowie die Glaser-Kupplung auf.^[70] Da sich die drei möglichen Produkte der Sonogashira-Reaktion chromatographisch sehr schwer auftrennen lassen, ist es notwendig, den Anteil an einfacher und dreifacher Kupplung möglichst gering zu halten. Mit *Diisopropylamin* anstelle von Triethylamin, steigt die Ausbeute der Reaktion auf 65% (Tabelle 9 Eintrag 2).

Tabelle 9: Optimierung der Sonogashira-Reaktion an **E4**.

							
Nr.	[Pd]	Ligand	Alkin [Äq.]	Base	Zeit [h]	<i>T</i> [°C]	Ausbeute ^[a] [%]
1	Pd(PPh ₃) ₄	-	2,0	NEt ₃	24	70	55
2	Pd(PPh ₃) ₄	-	2,0	HN <i>i</i> Pr ₂	24	70	65
3	Pd(PPh ₃) ₄	-	2,2	NEt ₃	24	70	66
4	Pd(PPh ₃) ₄	-	2,2	HN <i>i</i> Pr ₂	24	70	69
5	Pd(PPh ₃) ₄	-	2,2	HN <i>i</i> Pr ₂	24	80	71
6	Pd(PPh ₃) ₄	-	2,2	HN <i>i</i> Pr ₂	24	60	64
7	Pd(PPh₃)₄	-	2,2	HN<i>i</i>Pr₂	24	50	81
8	Pd(PPh ₃) ₄	-	2,2	HN <i>i</i> Pr ₂	24	40	71
9	Pd(PPh ₃) ₄	-	2,2	HN <i>i</i> Pr ₂	24	25	42
10	Pd(OAc) ₂	XPhos	2,2	HN <i>i</i> Pr ₂	6	25	49
11	Pd(OAc) ₂	P <i>t</i> Bu ₃ ·HBF ₄	2,2	HN <i>i</i> Pr ₂	3	25	73

[a] isolierte Ausbeute

Da bei jeder Reaktion das Produkt der Glaser-Kupplung beobachtet wurde und damit weniger Phenylacetylen für die gewünschte Kupplung zur Verfügung stand, wurden die Äquivalente an Phenylacetylen auf 2,2 erhöht, was in einer Verbesserung der Ausbeute auf 69% resultiert (Tabelle 9 Eintrag 4). Daraufhin wurde untersucht, welchen Einfluss die Temperatur auf die einfache, zweifache oder dreifache Kupplung hat (Tabelle 9 Eintrag 5-9). Dabei ist festzustellen, dass der Anteil an zweifacher Kupplung ein Maximum von 81% bei 50 °C aufweist (Eintrag 7). Außerdem wurden zwei weitere Katalysatorsysteme getestet. Zum einen Palladium(II)-acetat in Kombination mit XPhos, welches sich schon bei 25 °C als zu reaktiv erwies. Dies hat zur Folge, dass die dreifach alkinylierte Spezies vermehrt gebildet wird, was in einer mäßigen Ausbeute, des gewünschten Produktes, von 42% resultiert (Tabelle 9 Eintrag 10). Zum anderen wurde der Ligand Tri-*tert*-Butylphosphonium-Tetrafluorborat getestet, der für eine gute Ausbeute von 73%, bei einer Reaktionszeit von lediglich drei Stunden, sorgt (Tabelle 9 Eintrag 11). Die Synthese von weiteren Derivaten erfolgte mit den Reaktionsbedingungen aus Eintrag 7.

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen konnten insgesamt zehn Derivate in moderaten, bis sehr guten Ausbeuten hergestellt werden (Abbildung 17). Am besten läuft die Reaktion mit Heptin ab (**9h**, 95%). Dies ist gefolgt von der Umsetzung mit elektronenschiebend substituierten Arylacetylenen (**9b-9d**). Befindet sich der Substituent in *para*-Position, so kann eine Ausbeute von 87% erhalten werden (**9b**). Diese sinkt, je näher sich der Substituent am Acetylen befindet, von 80% in der *meta*-Position (**9c**) auf 77% in der *ortho*-Position (**9d**). Mit elektronenziehenden Substituenten, wie einem Fluoratom in *para*-Stellung, verringert sich die Ausbeute auf 74% (**9e**) oder 75% im Falle einer Trifluormethylgruppe in *para*-Stellung (**9f**). Ist das Acetylen mit einem elektronenreichen Heteroaromaten substituiert, wie bei der Reaktion mit 3-Thienylacetylen, wird ebenfalls eine gute Ausbeute von 78% erhalten (**9g**). Die einfache Sonogashira-Reaktion kann mit 1,1 Äquivalenten *p*-Tolylacetylen in einer moderaten Ausbeute durchgeführt werden (**9i**, 59%). Derivat **9i** wurde daraufhin mit *p*-Fluorphenylacetylen umgesetzt, um ein gemischt substituiertes Derivat in guten Ausbeuten zu erhalten (**9j**, 77%).

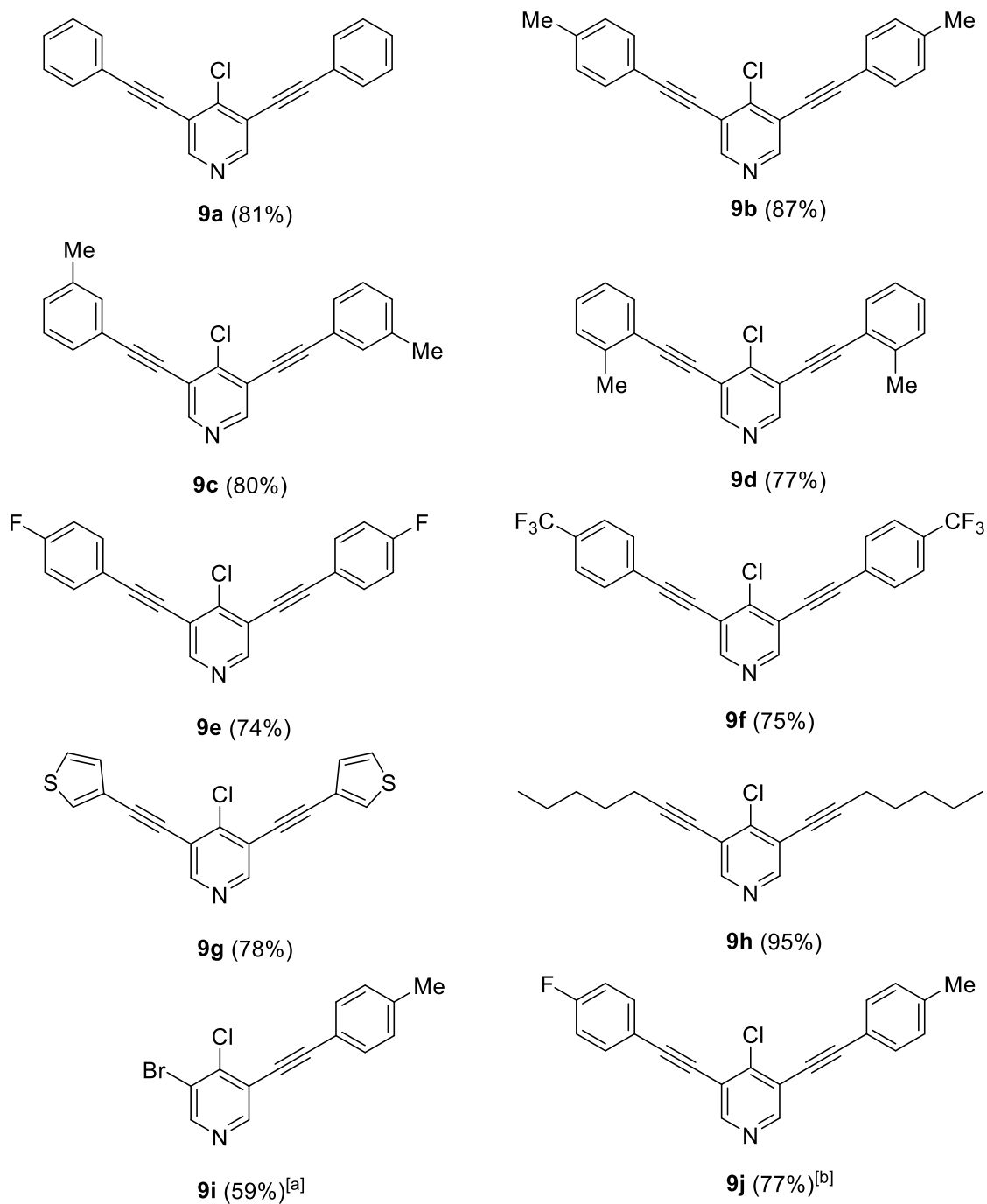
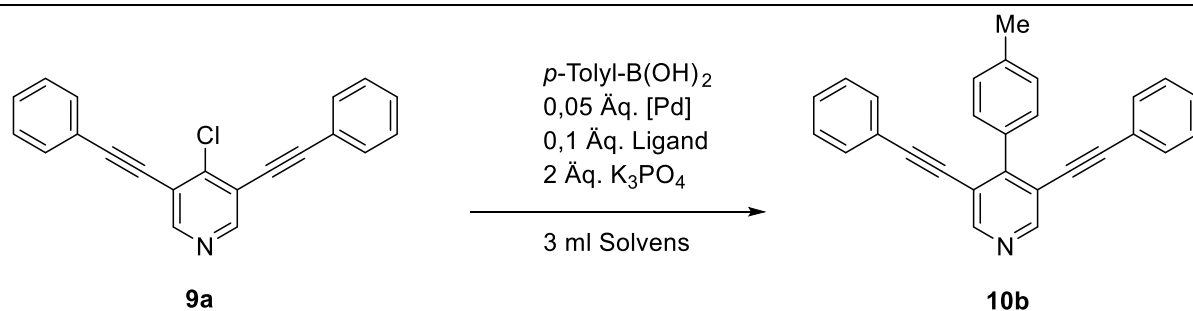


Abbildung 17: Synthetisierte Derivate der Sonogashira-Reaktion **9a-j** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: Pd(PPh₃)₄ (0,05 Äq.), CuI (0,05 Äq.), Alkin (2,2 Äq.), HN*i*Pr₂, 50 °C, 24 h. [a] Die Reaktion wurde mit 1,1 Äq. Alkin durchgeführt. [b] Die Reaktion wurde ausgehend von **9i** mit 1,1 Äq. Alkin durchgeführt.

Nach der Synthese einiger Derivate der Sonogashira-Reaktion folgt als nächster Schritt eine kurze Optimierung der Suzuki-Miyaura-Kupplung (Tabelle 10). Dafür wurden zwei Katalysatorsysteme, der Einfluss an hinzugegebener Menge Boronsäure und des Lösungsmittels getestet. Die Reaktion mit Pd(PPh₃)₄ in einem 10:1-Gemisch von DMF und Wasser mit 1,5 Äquivalenten *p*-Tolylboronsäure, die bei 120 °C durchgeführt, ergibt eine gute Ausbeute von 70% (Eintrag 1). Der Wechsel auf das Katalysatorsystem Pd(OAc)₂ in Kombination mit SPhos als Ligand, bringt eine drastische Verringerung der Ausbeute auf 30% mit sich (Eintrag 2). Wird die hinzugegebene Menge an *p*-Tolylboronsäure auf zwei Äquivalente erhöht, lässt sich die Ausbeute auf 76% verbessern (Eintrag 3). Der Wechsel des Lösungsmittels von DMF/H₂O zu 1,4-Dioxan und die damit verbundene niedrigere Temperatur von 90 °C spiegelt sich in einer sehr guten Ausbeute von 85% wider (Eintrag 4).

Tabelle 10: Optimierung der Suzuki-Miyaura-Kupplung an **9a**.



Nr.	[Pd]	Ligand	Boronsäure [Äq.]	Solvens	Zeit [h]	<i>T</i> [°C]	Ausbeute ^[a] [%]
1	Pd(PPh ₃) ₄	-	1,5	DMF/H ₂ O	24	120	70
2	Pd(OAc) ₂	SPhos	1,5	DMF/H ₂ O	24	120	30
3	Pd(PPh ₃) ₄	-	2,0	DMF/H ₂ O	24	120	76
4	Pd(PPh₃)₄	-	2,0	1,4-Dioxan	24	90	85

[a] isolierte Ausbeute

Mit diesen Reaktionsbedingungen wurden im Folgenden 18 Derivate synthetisiert (Abbildung 18). Die Verbindungen **10a-10r** konnten in moderaten, bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Es konnten sowohl Phenylboronsäuren mit elektronenschiebenden Substituenten, wie auch mit elektronenziehenden Substituenten erfolgreich umgesetzt werden, wobei folgende Trends zu beobachten sind. Bei der Betrachtung der Derivate **10a**, **10d**, **10g**, **10j**, **10m** und **10p**, die mit Phenylboronsäure umgesetzt wurden, ist zu beobachten, dass die Substitutionsmuster der Phenylalkinylgruppen einen Einfluss auf die Ausbeute der Reaktion

haben. So konnte festgestellt werden, dass ein schwach elektronenschiebender Substituent, wie die Methylgruppe, in *para*-Position (**10d**, 80%) das beste Resultat der sechs Derivate liefert. Ist kein Substituent vorhanden wird das zweitbeste Resultat erzielt (**10a**, 75%). Mit elektronenziehenden Substituenten wird eine vergleichbare Ausbeute von 74% (**10j**), beziehungsweise 72% (**10m**) erhalten. Befindet sich ein elektronenreicher Heteroaromat an der Alkinylgruppe (**10p**), so wird ebenfalls eine gute Ausbeute von 71% erhalten, die mit dem unsubstituierten Derivat (**10a**) vergleichbar ist. Mit einer Methylgruppe in *meta*-Position hingegen wird nur eine moderate Ausbeute von 63% erhalten. Wahrscheinlich ist dies dem größeren sterischen Anspruch der *meta*-Position geschuldet.

Dieser Trend spiegelt sich ähnlich bei den Derivaten wider, die mit der *p*-Tolylboronsäure umgesetzt wurden (**10b**, **10e**, **10h**, **10k**, **10n**). Ausnahme hierbei ist, dass die unsubstituierte Phenylalkinylgruppe das beste und die Methylgruppe in *para*-Stellung das zweitbeste Ergebnis liefert.

Wird eine Phenylboronsäure mit Methoxygruppe in *para*-Stellung verwendet, so können nur moderate Ausbeuten von 46%-64% erreicht werden (**10c**, **10f**, **10i**, **10l**, **10o**). Der vorher diskutierte Trend, der bei den Derivaten, die mit Phenylboronsäure umgesetzt wurden, auftritt, spiegelt sich hier ebenfalls wider.

Die Durchführung der Reaktion mit einer Phenylboronsäure, die in *para*-Stellung mit einer Trifluormethylgruppe substituiert ist, ergibt eine moderate Ausbeute von 55%, unabhängig vom Substitutionsmuster der Phenylalkinylgruppen (**10q**, **10r**).

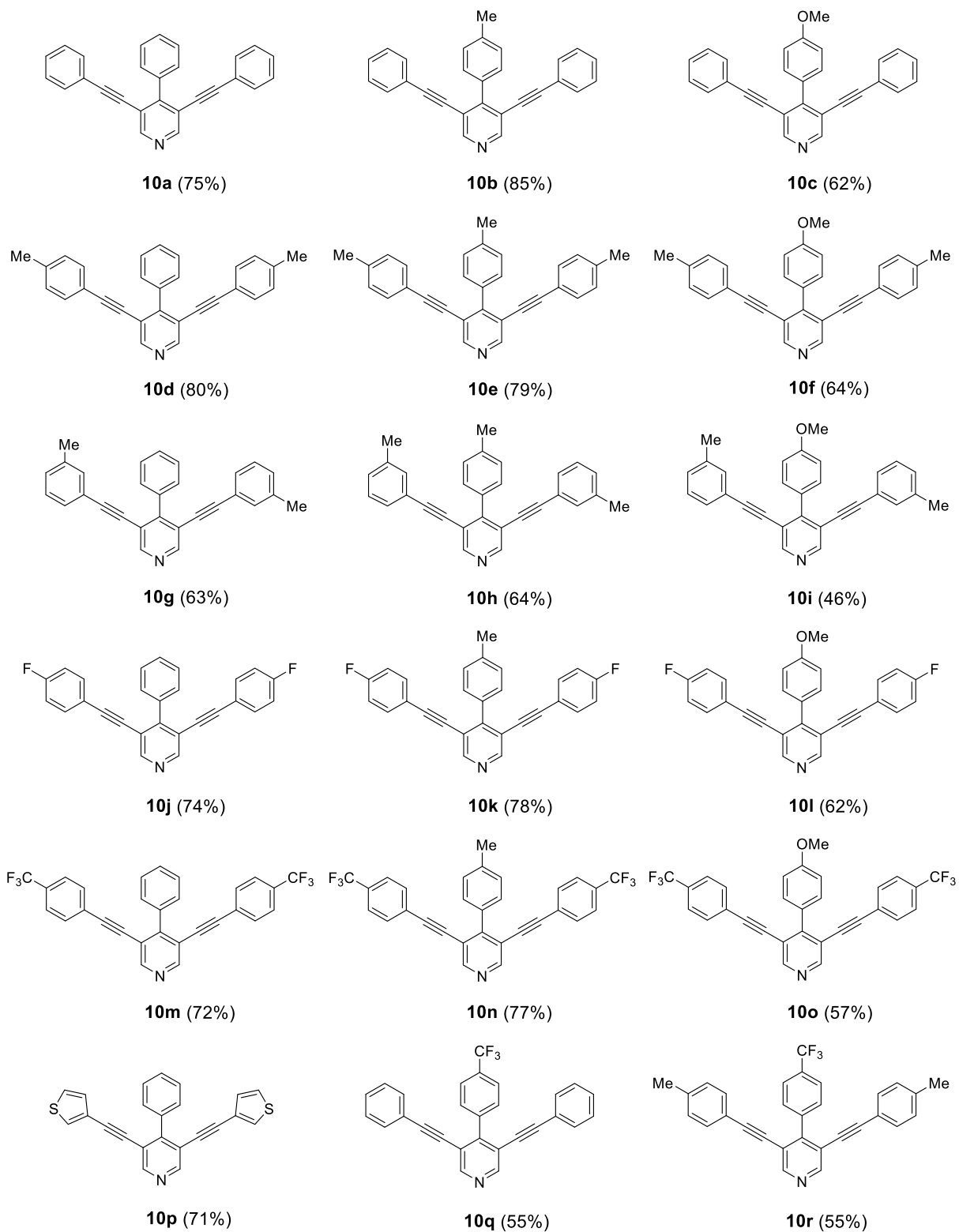
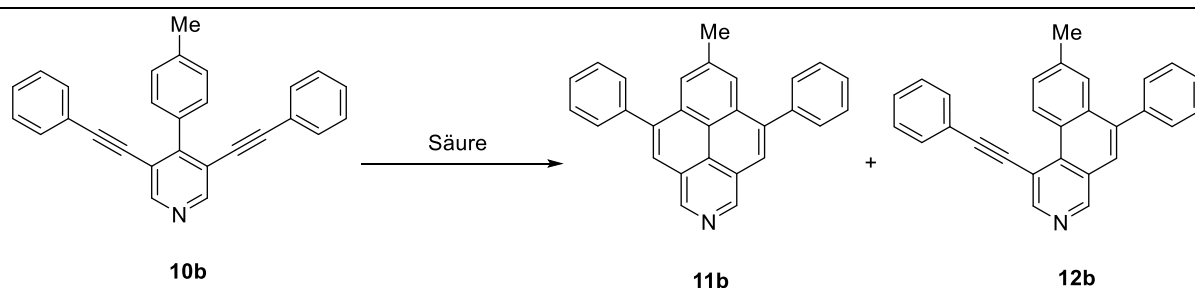


Abbildung 18: Synthetisierte Derivate der Suzuki-Reaktion **10a-10r** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: Pd(PPh₃)₄ (0,05 Äq.), Boronsäure (2 Äq.), K₃PO₄ (2 Äq.), 1,4-Dioxan, 90 °C, 24 h.

Tabelle 11: Optimierung der Zyklusisomerisierung an **10b**.



Nr.	Säure	Säure [Äq.]	Solvent	Zeit [h]	<i>T</i> [°C]	Ausbeute 11b [%] ^[a]	Ausbeute 12b [%] ^[a]
1	<i>p</i> -TsOH	30	Xylol	24	120	-	88
2	MsOH	30	Xylol	1	25	-	89
3	MsOH	60	-	24	120	86	-
4	MsOH	60	-	12	120	86	-

[a] isolierte Ausbeute

Nach der Synthese der Derivate **10a-r** wurde die Zyklusisomerisierung am Beispiel von Derivat **10b** einer kurzen Optimierung unterzogen (Tabelle 11). Auffällig hierbei ist, dass bei der Reaktion mit *para*-Toluensulfonsäure (Eintrag 1) die einfache Zyklusisomerisierung das Hauptprodukt der Reaktion ist und nicht die Doppelte, wie in Kapitel 2.1 und 2.2 beschrieben. Mit Methansulfonsäure bei Raumtemperatur ist ebenfalls nur die einfache Zyklusisomerisierung zu beobachten, allerdings ist hier der Umsatz nach einer Stunde bereits komplett (Eintrag 2). Durch die Erhöhung der Temperatur auf 120 °C kann mit Hilfe von MsOH die doppelte Zyklusisomerisierung in einer guten Ausbeute von 86% durchgeführt werden (Eintrag 3). Wird die Reaktionszeit auf zwölf Stunden halbiert, so bleibt die Ausbeute bei 86%. Im Folgenden wurden die zuvor synthetisierten Derivate mit den optimierten Reaktionsbedingungen umgesetzt.

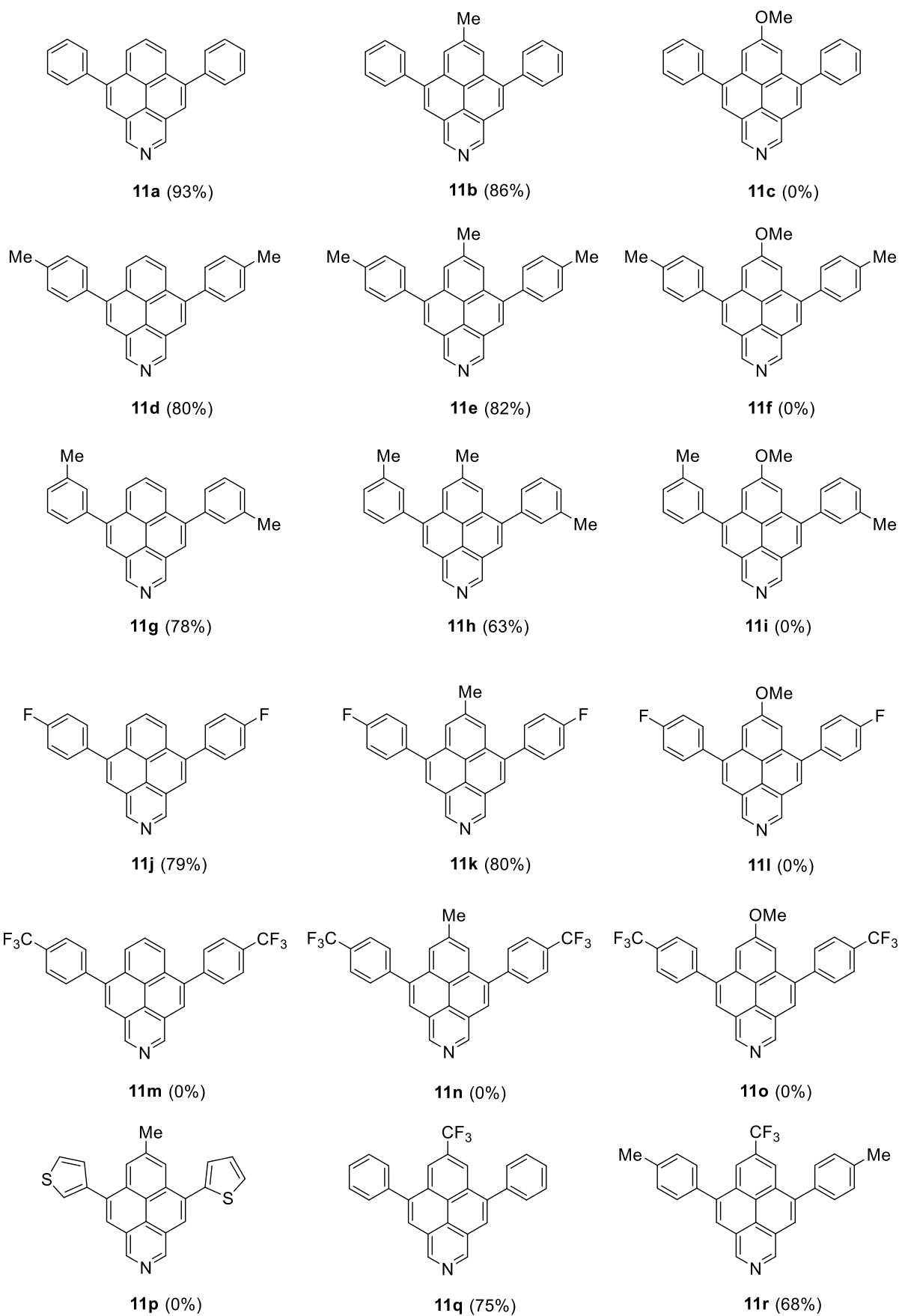
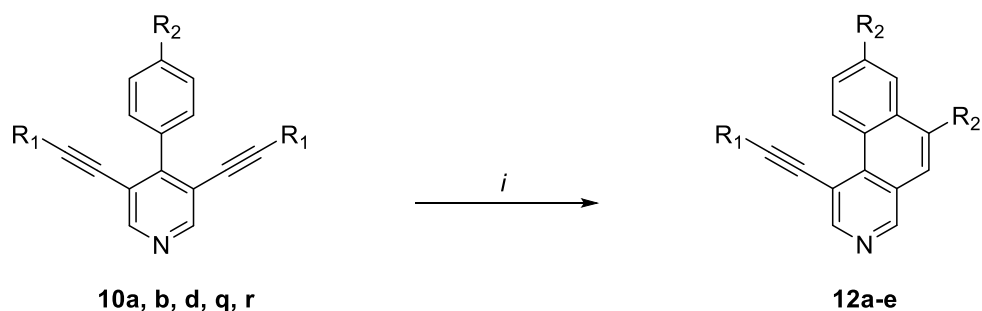


Abbildung 19: Synthetisierte Derivate der Zyklisomerisierung **11a-11r** (isolierte Ausbeute);
Reaktionsbedingungen: MsOH (60 Äq.), 120°C, 12 h.

Mit den optimierten Bedingungen konnten zehn Derivate in guten bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Das beste Ergebnis liefert das unsubstituierte Derivat **11a** mit 93%. Die Reaktion läuft ebenfalls sehr gut mit schwach elektronenschiebenden (**11d**, 80%) und schwach elektronenziehenden (**11j**, 79%) Substituenten in *para*-Stellung ab. Befindet sich eine Methylgruppe in *meta*-Position wird lediglich eine gute Ausbeute von 78% (**11g**) erhalten. Ein schwach elektronenschiebender Substituent in der 7-Position der Aza-Pyren-Grundstruktur, wie eine Methylgruppe, beeinflusst den Ablauf der Reaktion kaum (**11b**, 86%). Es kann, wie auch bei den zuvor diskutierten Derivaten, beobachtet werden, dass die Reaktion mit schwach elektronenschiebenden (**11e**, 82%) und schwach elektronenziehenden Substituenten (**11k**, 80%) sehr gut abläuft. Mit einer Methylgruppe in *meta*-Position kann lediglich eine moderate Ausbeute (**11h**, 63%) erhalten werden. Ein elektronenziehender Substituent, wie eine Trifluormethylgruppe, in der 7-Position der Aza-Pyren-Grundstruktur, liefert eine gute Ausbeute (**11q**, 75% und **11r**, 68%).

Wenn sich eine *para*-Trifluortolylgruppe (**11m**, **11n**, **11o**) oder eine Thienylgruppe (**11p**) an der Ethinyl-Einheit befindet oder generell eine Methoxygruppe (**11c**, **11f**, **11i**, **11l**, **11o**) im Molekül vorhanden ist, kann lediglich eine undefinierbare Zersetzung des Eduktes beobachtet werden. Als mögliche Nebenreaktionen, die abgelaufen sein könnten, ist die protolytische Defluorierung von Trifluormethylgruppen^[82], die sauer katalysierte Polymerisation von Thiophenen^[85] und die sauer katalysierte Etherspaltung der Methoxygruppe^[48,49] zu nennen.

2.3.1 Synthese von Benzo[*f*]isochinolinen



Schema 24: Synthese von **12a-e**; Reaktionsbedingungen *i*: **10a, b, d, q, r** (1 Äq.), MsOH (30 Äq.), 3 ml Xylol, 5 min - 1 h, 25 °C.

Mit den in (Tabelle 11) optimierten Bedingungen für die einfache Zyklusomerisierung konnten insgesamt fünf einfach zyklisierte Benzo[*f*]isochinoline synthetisiert werden (Abbildung 20).

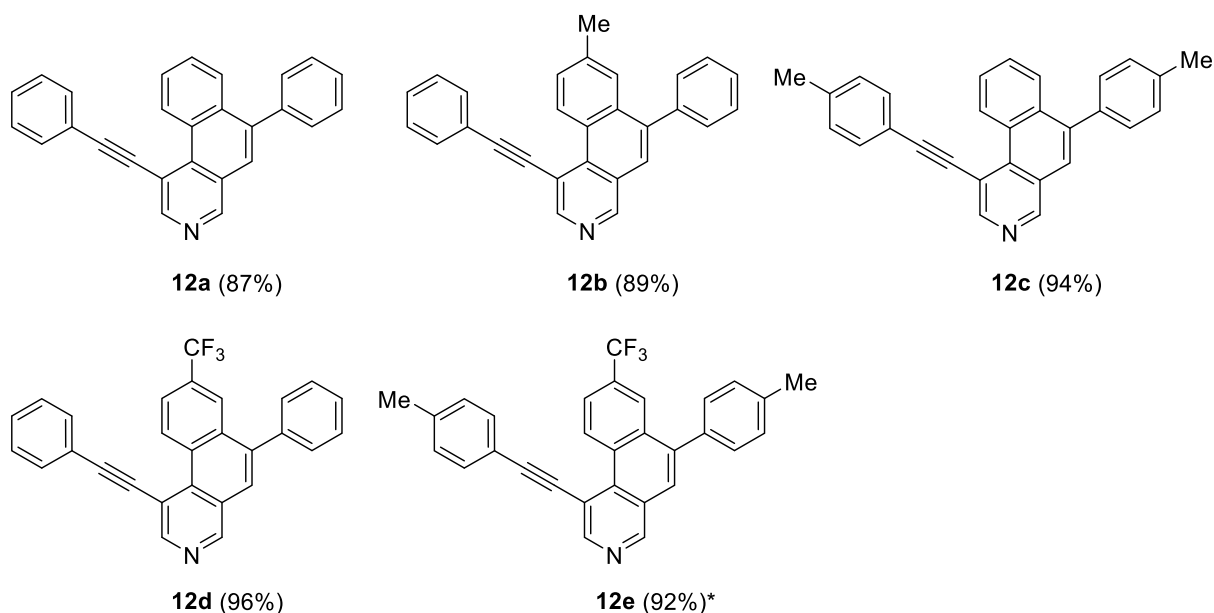


Abbildung 20: Synthese der Benzo[*f*]isochinolin-Derivate **12a-e** (isolierte Ausbeute). *Reaktionszeit 5 min.

Die einfache Zyklusomerisierung konnte in den fünf untersuchten Fällen selektiv und in sehr guten Ausbeuten (87-96%) durchgeführt werden. Ein Trend der Ausbeute in Abhängigkeit des Substitutionsmusters lässt sich nicht erkennen. Erwähnenswert ist die geringe Reaktionszeit, die für die Synthese von **12e** benötigt wurde. So konnte bereits nach fünf Minuten ein vollständiger Umsatz, mit Hilfe von Reaktionsverfolgung durch Dünnschichtchromatographie, festgestellt werden.

2.3.2 Synthese von 2-Aza-Pyren und Derivaten über Alkin-Carbonyl-Metathese

Einige der in Abschnitt 2.3 synthetisierten Derivate der Sonogashira-Reaktion konnten weiterhin verwendet werden, um die für die Alkin-Carbonyl-Metathese benötigten Edukte zu synthetisieren.

Tabelle 12: Optimierung der Suzuki-Miyaura-Kupplung mit 2-Formylphenylboronsäure an **7a**.

Nr.	Boron-säure [Äq.]	[Pd]	Base	Solvent	Zeit [h]	T [°C]	Ausbeute 13a [%] ^[a]	Ausbeute 13NP [%] ^[a]
1	2	Pd(PPh ₃) ₄	K ₃ PO ₄	1,4-Dioxan	24	90	79	-
2	2	Pd(PPh ₃) ₄	K ₃ PO ₄	DMF	24	120	29	60
3	1,6	Pd(PPh ₃) ₄	K ₃ PO ₄	1,4-Dioxan	24	90	78	-
4	1,2	Pd(PPh ₃) ₄	K ₃ PO ₄	1,4-Dioxan	24	90	70	-
5	1,6	Pd(PPh ₃) ₄	K ₃ PO ₄	1,4-Dioxan	16	90	76	-
6	1,6	Pd(PPh₃)₄	K₂CO₃	1,4-Dioxan	16	90	86	-

[a] isolierte Ausbeute

Die Optimierung der Suzuki-Kupplung mit 2-Formylphenylboronsäure wurde mit den Bedingungen, die auch bei der Synthese von den 2-Aza-Pyrenen Anwendung fanden, gestartet und sind in einer guten Ausbeute von 79% übertragbar (Tabelle 12 Eintrag 1). Wird anstelle des 1,4-Dioxan-Wasser-Gemischs ein DMF-Wasser-Gemisch verwendet und die Reaktionstemperatur auf 120 °C erhöht, bildet sich als Hauptprodukt der Reaktion die reduzierte Form, **13NP** (Eintrag 2). Weiterhin wurde versucht, die hinzugegebene Menge an Boronsäure zu optimieren (Eintrag 3 und 4). Mit 1,6 Äquivalenten Boronsäure lassen sich ähnlich gute Ergebnisse erzielen wie mit 2 Äquivalenten. Werden hingegen nur 1,2 Äquivalente Boronsäure verwendet, sinkt die Ausbeute der Reaktion auf 70%. Ebenfalls die Reaktionszeit konnte von 24 Stunden auf 16 Stunden reduziert werden (Eintrag 5). Als letzter Punkt wurde

die Base von K_3PO_4 auf K_2CO_3 gewechselt, was zu einer sehr guten Ausbeute von 86% führte (Eintrag 6).

Mit diesen Bedingungen wurde im Folgenden 14 Derivate (**13a-n**) hergestellt, die in Abbildung 21 dargestellt sind. Dazu wurden substituierte 2-Formylphenylboronsäuren und 2-Acetylphenylboronsäuren verwendet. Die Reaktionsbedingungen können in sehr guten Ausbeuten auf die in *para*-Stellung substituierten Arylethynyl-Einheiten angewandt werden (**13a**, **13b** und **13e**). Ausnahmen hierbei ist das Derivat **13f**, welches mit einer elektronenziehenden Trifluormethylgruppe (**13f**) substituiert ist. Mit dieser läuft die Reaktion nur in einer Ausbeute von 69% ab.

Der sterische Anspruch der Edukte scheint einen Einfluss auf den Ablauf der Reaktion zu haben, da die Reaktion mit der *para*-substituierten Arylethynyl-Einheit (**13b**, 81%) in einer sehr guten Ausbeute, mit der *meta*-substituierten Arylethynyl-Einheit in einer guten Ausbeute (**13c**, 72%) und mit der *ortho*-substituierten Arylethynyl-Einheit hingegen in moderaten Ausbeuten abläuft (**13d**, 60%). Ist die Ethynyl-Einheit mit einer Alkylgruppe substituiert, wird lediglich eine moderate Ausbeute erhalten (**13l**, 47%). Weiterhin wurden in 5-Position substituierte 2-Formylphenylboronsäuren verwendet. Mit diesen konnten an den nicht substituierten Arylethynyl-Einheiten moderate bis gute Ausbeuten erhalten werden (**13g**, **13h** und **13i**). Mit einem elektronenziehenden Substituenten (**13i**) läuft die Reaktion mit 72% etwas schlechter ab, als mit einem schwach elektronenschiebenden (**13g**, 85%) oder stark elektronenschiebenden Substituenten (**13h**, 88%).

Die Auswirkung der Substitutionsmuster wurde weiter untersucht, indem Derivat **9b** mit einer elektronenarmen 2-Formylphenylboronsäure und Derivat **9e** mit einer elektronenreichen 2-Formylphenylboronsäure umgesetzt wurde. Die Reaktion läuft für die Kombination aus elektronenschiebenden Substituenten an der 2-Formylphenylboronsäure und elektronenziehenden Substituenten an den Phenylethynyl-Einheiten (**13j**, 81%) deutlich besser, als bei dem umgekehrten Substitutionsmuster (**13k**, 54%). Wird anstelle der 2-Formylphenylboronsäure die 2-Acetylphenylboronsäure verwendet, so wird eine gute Ausbeute von 72% erhalten (**13m**). Gemischt substituierte Phenylethynyl-Einheiten konnten mit dieser ebenfalls in guten Ausbeuten umgesetzt werden (**13n**, 78%).

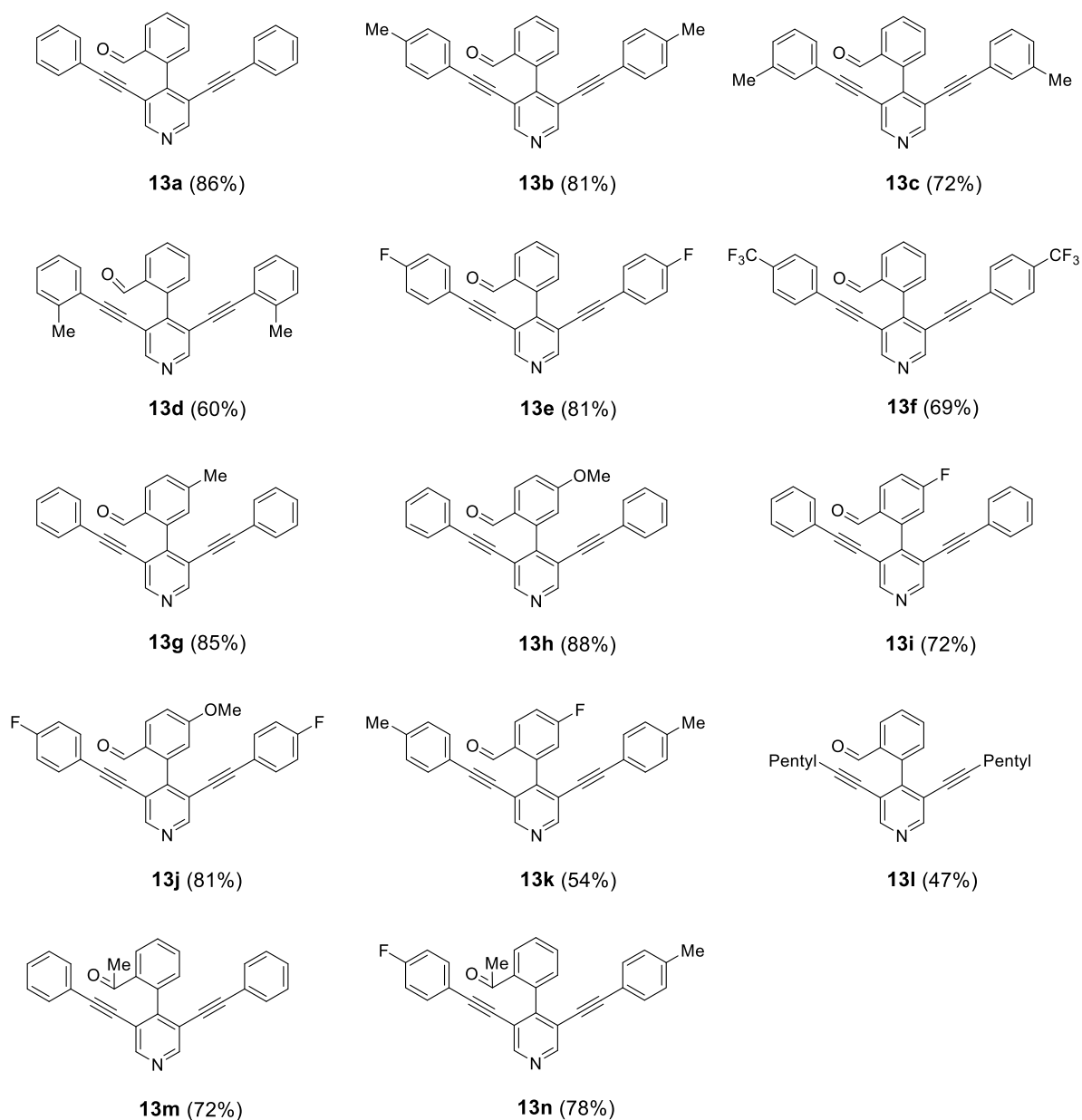
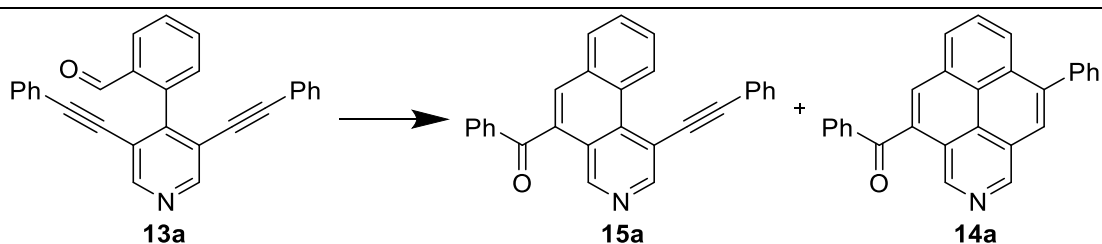


Abbildung 21: Synthetisierte Derivate der Suzuki-Reaktion **13a-n** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: Pd(PPh₃)₄ (0,05 Äq.), Boronsäure (1,6 Äq.), K₂CO₃ (2 Äq.), 1,4-Dioxan, 90 °C, 16 h.

Nachdem die Derivate **13a-n** hergestellt wurden, folgt als nächster Schritt die Optimierung der Alkin-Carbonyl-Metathese, verbunden mit einer einfachen Zyklisomerisierung, welche in Tabelle 13 abgebildet ist. Diese wurde mit abgewandelten Reaktionsbedingungen von Jin *et al.*^[60] gestartet. Leider konnten diese nicht auf das hier vorliegende System übertragen werden. Mit den getesteten Säuren Trifluormethansulfonsäure (TfOH) und Methansulfonsäure konnte keine Reaktion in Methanol beobachtet werden (Tabelle 13 Eintrag 1-6). Der Wechsel auf ein unpolares Lösungsmittel, wie Hexan, ging mit dem selektiven Ablauf der Alkin-Carbonyl-Metathese einher (Eintrag 7). Mit Xylol anstelle von Heptan, lässt sich bei einer Temperatur von 120 °C, das gewünschte Produkt (**14a**) in einer Ausbeute von 55% herstellen (Eintrag 7).

Tabelle 13: Optimierung der Alkin-Carbonyl-Metathese und Zyklisomerisierung an **13a**.



Nr.	Säure	Solvens	Zeit [h]	T [°C]	15a [%] ^[a]	14a [%] ^[a]
1	TfOH (1 Äq.)	MeOH	16	25	0 ^[b]	0 ^[b]
2	TfOH (1 Äq.)	MeOH	16	65	0 ^[b]	0 ^[b]
3	TfOH (5 Äq.)	MeOH	16	65	0 ^[b]	0 ^[b]
4	MsOH (1 Äq.)	MeOH	16	25	0 ^[b]	0 ^[b]
5	MsOH (1 Äq.)	MeOH	16	65	0 ^[b]	0 ^[b]
6	MsOH (5 Äq.)	MeOH	16	65	0 ^[b]	0 ^[b]
7	MsOH (1 Äq.)	Hexan	16	68	77	0
8	MsOH (10 Äq.)	Xylol	16	120	Spuren	55
9	MsOH (30 Äq.)	-	16	25	Spuren	Spuren
10	MsOH (30 Äq.)	-	16	120	0	80
11	<i>p</i> -TsOH (30 Äq.)	Xylol	16	120	0	70
12	<i>p</i>-TsOH (30 Äq.)	-	16	120	0	96
13	<i>p</i> -TsOH (30 Äq.)	-	8	120	0	81
14	<i>p</i> -TsOH (5 Äq.)	Xylol	16	120	Spuren	15
15	<i>p</i> -TsOH (5 Äq.)	Benzotrifluorid	16	102	0 ^[b]	0 ^[b]
16	<i>p</i> -TsOH (5 Äq.)	HFIP	16	58	87	0
17	<i>p</i> -TsOH (0,5 Äq.)	HFIP	16	58	47	0
18	MsOH (0,5 Äq.)	HFIP	16	58	50	0
19	TFA (150 Äq.)	-	16	72	93	0
20	TFA (150 Äq.)	-	8	72	75	0

[a] isolierte Ausbeute [b] kein Umsatz

Weiterhin wurde versucht Methansulfonsäure als Lösungsmittel zu verwenden. Bei Raumtemperatur ist bei der Reaktionsverfolgung über Dünnschichtchromatographie nur ein sehr geringer Umsatz zu erkennen (Eintrag 9). Wird die Reaktion allerdings bei 120 °C durchgeführt, so bildet sich Verbindung **14a** zu 80% (Eintrag 10). Mit *para*-Toluensulfonsäure in Kombination mit Xylol als Lösungsmittel kann das Zielprodukt mit 70% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 11). Die Verwendung einer Schmelze von *para*-Toluensulfonsäure als Lösungsmittel treibt die Ausbeute auf sehr gute 96% (Eintrag 12). Das Halbieren der Reaktionszeit auf acht Stunden hingegen reduziert den Ertrag der Reaktion auf 81% (Eintrag 13). Ebenfalls das Reduzieren des Überschusses an Säure auf fünf Äquivalente, lässt die Ausbeute der Reaktion auf 15% sinken (Eintrag 14). Weiterhin wurden Benzotrifluorid und Hexafluorisopropanol (HFIP) als Lösungsmittel für die Reaktion getestet. Bei ersterem war keine Reaktion zu beobachten (Eintrag 15), bei letzterem lief selektiv nur die ACM-Reaktion in einer sehr guten Ausbeute von 87% ab (Eintrag 16). Reaktionen die mit einem Unterschuss an Säure von 0,5 Äquivalenten durchgeführt wurden, liefen nur in moderaten Ausbeuten ab (Eintrag 17 und 18). Wird die Reaktion hingegen in Trifluoressigsäure durchgeführt, so ist eine sehr gut ablaufende ACM-Reaktion zu beobachten (Eintrag 19, 93%). Das Halbieren der Reaktionszeit führt zu einer Verringerung auf 73%, weshalb im Folgenden mit den Reaktionsbedingungen aus Eintrag 12 und Eintrag 19 weitere Derivate synthetisiert wurden. Es konnten insgesamt zwölf Derivate der ACM kombiniert mit der Zyklusomerisierung (Abbildung 22) und sechs Derivate der selektiven ACM erfolgreich synthetisiert werden (Abbildung 23).

Mit einem elektronenschiebenden Substituenten in *para*-Stellung läuft die Reaktion sehr gut ab (**14b**, 97%). Der Vergleich von diesem Ergebnis mit dem der *ortho*- und *meta*-substituierten Derivate zeigt auf, dass die Ausbeute von *para* über *ortho* (**14d**, 80%) nach *meta* (**14c**, 76%) abnimmt. Hierbei sind die *para*- und *ortho*-Position, die Positionen, bei denen der postulierte Übergangszustand stabilisiert werden kann.

Befindet sich ein Fluor-Atom in *para*-Stellung, so kann eine gute Ausbeute von 79% erzielt werden (**14e**). Mit einer Trifluormethylgruppe in *para*-Stellung läuft unter den optimierten Reaktionsbedingungen nur die Alkin-Carbonyl-Metathese ab (Abbildung 23, **15d**). Weiterhin wurde getestet, welchen Einfluss das Substitutionsmuster des Benzoylrings hat. Dabei ist zu beobachten, dass die Ausbeute in Korrelation zu den elektronischen Eigenschaften der Substituenten und somit auch zur Reaktivität der Carbonylgruppe steht. Je stärker elektronenschiebend der Substituent ist, desto geringer ist die Ausbeute der Reaktion. So lassen

sich mit einem Methoxy-Substituent Ausbeuten von 48% (**14h**), mit einer Methylgruppe 64% (**14g**) und mit einem Fluor-Substituent 74% (**14i**) realisieren. Ist die Position gegenüber der Formylgruppe mit einer Methylgruppe und die Phenylethinyl-Einheit mit einem Fluor-Atom substituiert, wird eine Ausbeute von 62% erhalten (**14j**). Wird das Substitutionsmuster umgekehrt, so liegt die Ausbeute bei sehr guten 94% (**14k**). Mit einer Acetylgruppe anstelle einer Formylgruppe läuft die Reaktion nur in moderaten 66% ab (**14m**).

Ein Derivat mit unterschiedlich substituierten Phenylethinyl-Einheiten erfordert eine Zweistufen-Reaktion, da ansonsten schwer trennbare Produktgemische entstehen. Hierbei wurden die Reaktionsbedingungen für die selektive Alkin Carbonyl-Metathese verwendet, mit denen **15f** (Abbildung 23) in einer Ausbeute von 58% isoliert werden konnte. Auffällig ist, dass die Reaktion bevorzugt auf der Seite mit einem elektronenschiebenden Substituenten abgelaufen ist. Darauf folgend wurde Verbindung **14n** mit den optimierten Reaktionsbedingungen in einer sehr guten Ausbeute von 83% synthetisiert. Dies entspricht einer Gesamtausbeute, nach zwei Reaktionsschritten, von 48% (**14n**). Das Derivat **13l**, welches mit Pentylgruppen substituiert ist, konnte nicht zu der gewünschten Zielverbindung umgesetzt werden, da eine Nebenreaktion auftrat. Diese wird in Schema 27 dargestellt und wird in dem darauffolgenden Abschnitt erläutert.

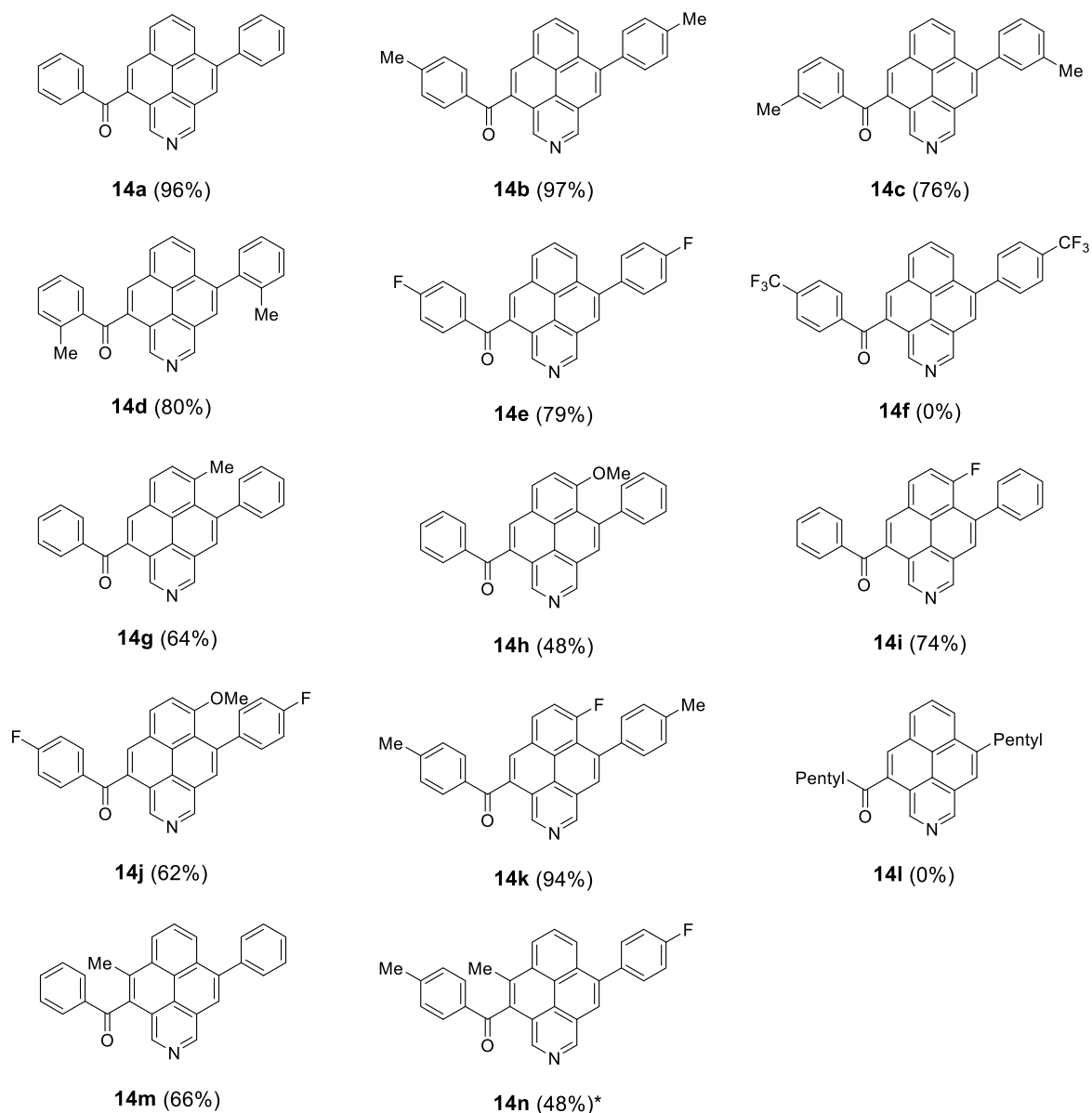


Abbildung 22: Synthetisierte Derivate **14a-n** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: *p*-TsOH (30 Äq.), 120 °C, 16 h. *Synthese in zwei Schritten 1. TFA (150 Äq.), 72 °C, 16 h, 58%; 2. *p*-TsOH (30 Äq.), 120 °C, 83% 16 h (isolierte Ausbeute nach zwei Schritten).

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen für die selektive Alkin-Carbonyl-Metathese konnten sechs Derivate synthetisiert werden. Die Bedingungen lassen sich sehr gut auf unsubstituierte, beziehungsweise *para*-substituierte Phenylethynyl-Einheiten anwenden (**15a-c**). Sind diese unterschiedlich substituiert, lässt sich die ACM selektiv auf der Seite, die elektronenschiebend substituiert ist, in moderaten Ausbeuten durchführen (**15f**). Ebenfalls in moderaten Ausbeuten lassen sich die Derivate **15d** und **15e** synthetisieren, die mit den Reaktionsbedingungen für die Kombination aus ACM und Zykloisomerisierung hergestellt wurden.

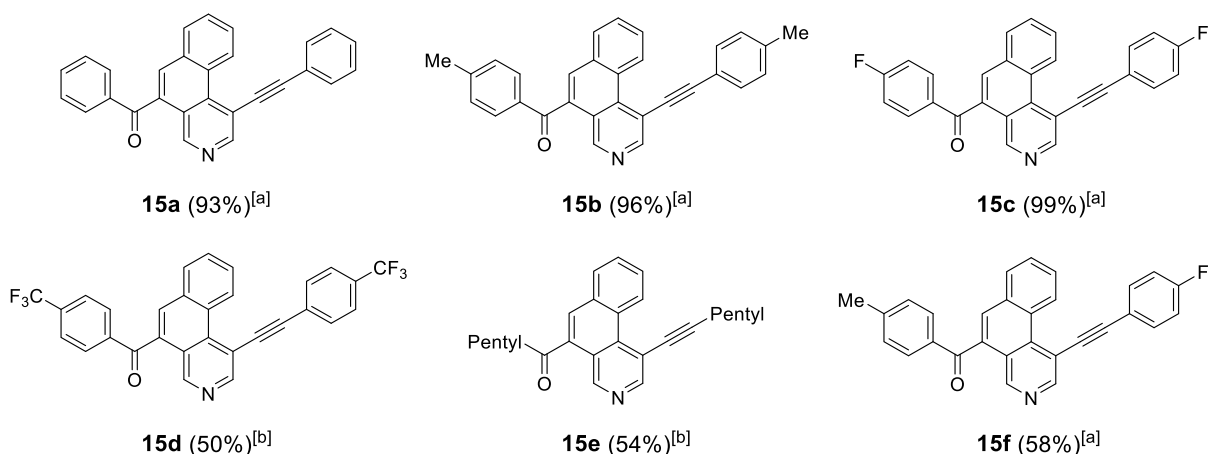
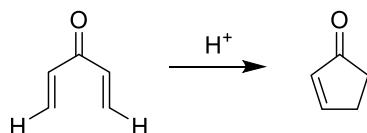
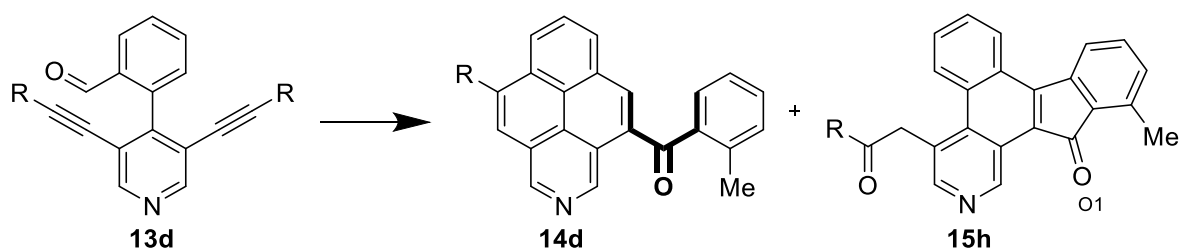


Abbildung 23: Synthetisierte Derivate **15a-f**; Reaktionsbedingungen: [a] TFA (150 Äq.), 72 °C, 16 h [b] *p*-TsOH (30 Äq.), 120 °C, 16 h.

Bei der Reaktion von **13d** mit *p*-TsOH konnte ein Nebenprodukt (3% Ausbeute) isoliert werden (**15h**, Schema 26), welches mit Hilfe von Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht werden konnte (Abbildung 24). In der Röntgenkristallstruktur ist zu erkennen, dass sich zum einen Wasser an die Dreifachbindung angelagert hat. Zum anderen ist vermutlich eine Säurekatalysierte Nazarov-Reaktion (Schema 25) mit anschließender Oxidation, möglicherweise durch Luftsauerstoff, abgelaufen.^[86,87]



Schema 25: Schematische Darstellung der Nazarov Reaktion.^[86,87]



Schema 26: Besonderheit bei der Umsetzung von **13d**; Reaktionsbedingungen: *p*-TsOH (30 Äq.), 120 °C, 16 h.

Die Bindungslängen, die aus der Kristallstruktur von **15h** bestimmt werden können, legen nahe, dass eine Oxidation abgelaufen sein muss, da die Bindungslänge zwischen C17 und O1 mit 1,2 Å im Bereich einer C-O-Doppelbindung liegt und die Bindungslängen zwischen C11 und C16 (1,41 Å) und C10 und C18 (1,37 Å) im Bereich aromatischer Doppelbindungen liegen.

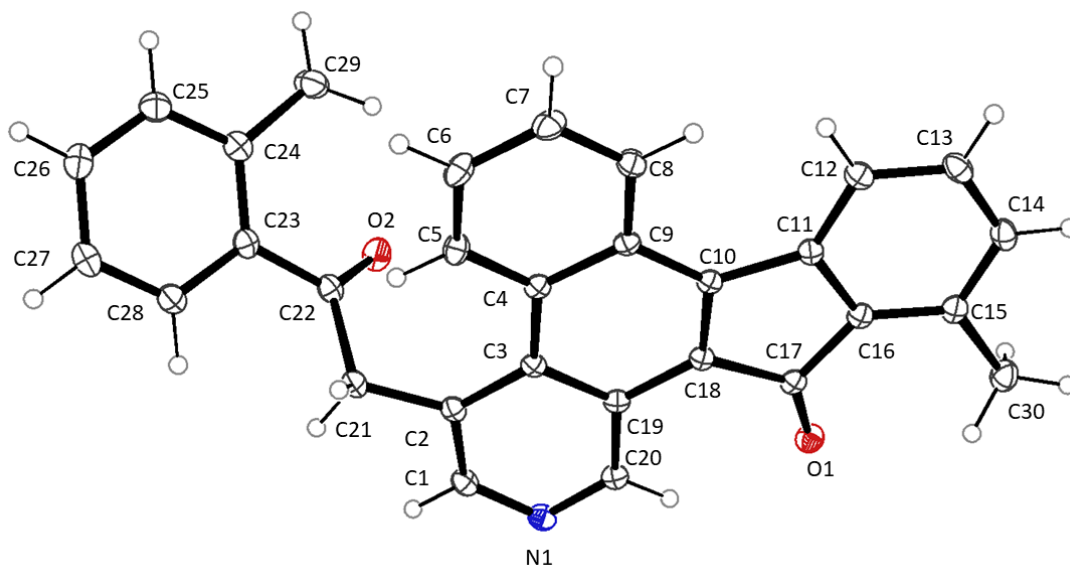
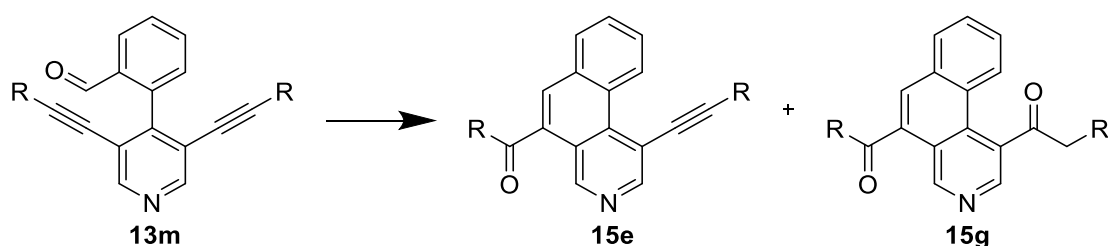


Abbildung 24: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **15h**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Lösungsmittel wurde für die Darstellung entfernt.

Bei der Umsetzung von Derivat **13l**, das mit zwei Pentylgruppen substituiert ist, konnte ebenfalls ein Nebenprodukt (**15g**, 16%) isoliert werden, welches durch die Addition von Wasser entstanden sein muss (Schema 27). Dass die Addition von Wasser bei Verbindung **15g** wie abgebildet und nicht wie bei Verbindung **15h** abgelaufen ist, ist aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu entnehmen. Beide $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen weisen eine 3J -Kopplung im Bereich von 7-8 Hz und eine Aufspaltung zum Triplet auf. Bei dem anderen Regioisomer gäbe es drei $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen, von denen eine als Singulett oder als Triplet mit einer niedrigen Kopplungskonstante (4J) vorliegen müsste.



Schema 27: Besonderheit bei der Umsetzung von **13l**; R = Pentyl; Reaktionsbedingungen: *p*-TsOH (30 Äq.) 120 °C, 16 h.

Die Verbindungen **14a** (HCl-Addukt) und **15a** konnten ebenfalls durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 25 und Abbildung 26). Verbindung **14a** wurde durch langsames Verdampfen aus Ethanol kristallisiert und weist eine planare Aza-Pyren-Grundstruktur auf, bei der die Phenyl- und Benzoylsubstituenten aus der Ebene herausgedreht sind. Die Einkristalle von Verbindung **15a** wurden erhalten, indem **15a** in Dichlormethan gelöst und mit Heptan (1:10) überschichtet wurde. Diese weisen eine planare Benzo[*f*]isochinolin-

Grundstruktur auf. In dieser Ebene liegt auch der Phenylethynyl-Substituent. Der Benzoylsubstituent ist, wie auch zuvor, aus der Ebene herausgedreht.

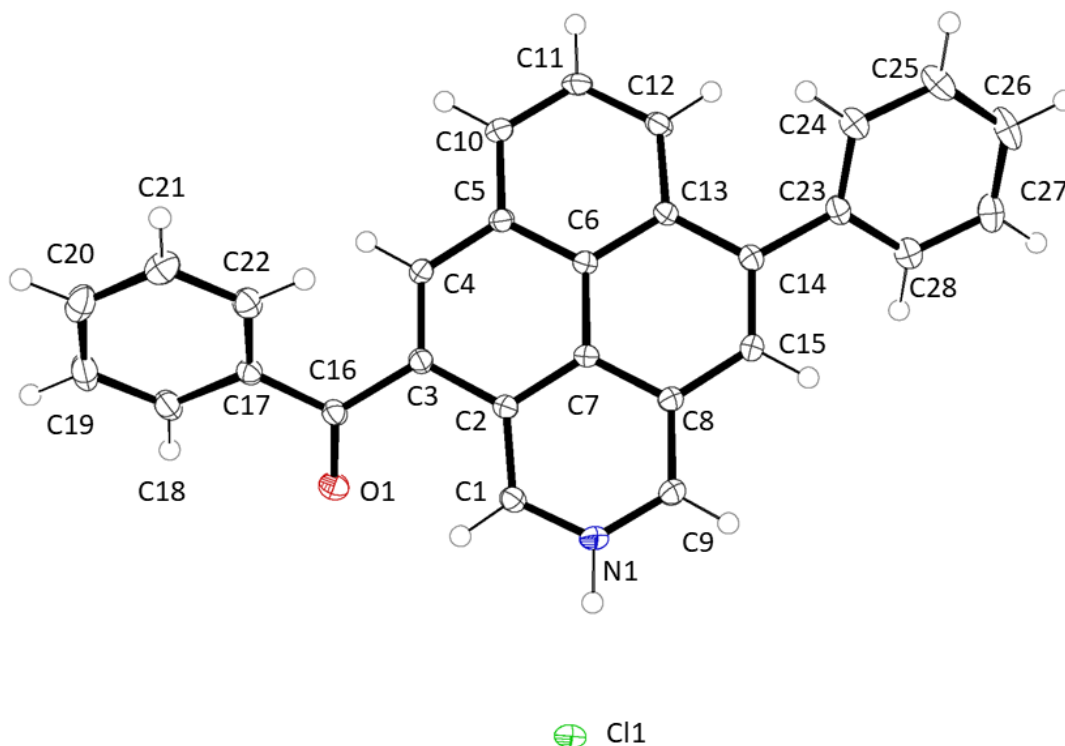


Abbildung 25: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **14a** (HCl-Addukt). Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Lösungsmittel wurde für die Darstellung entfernt.

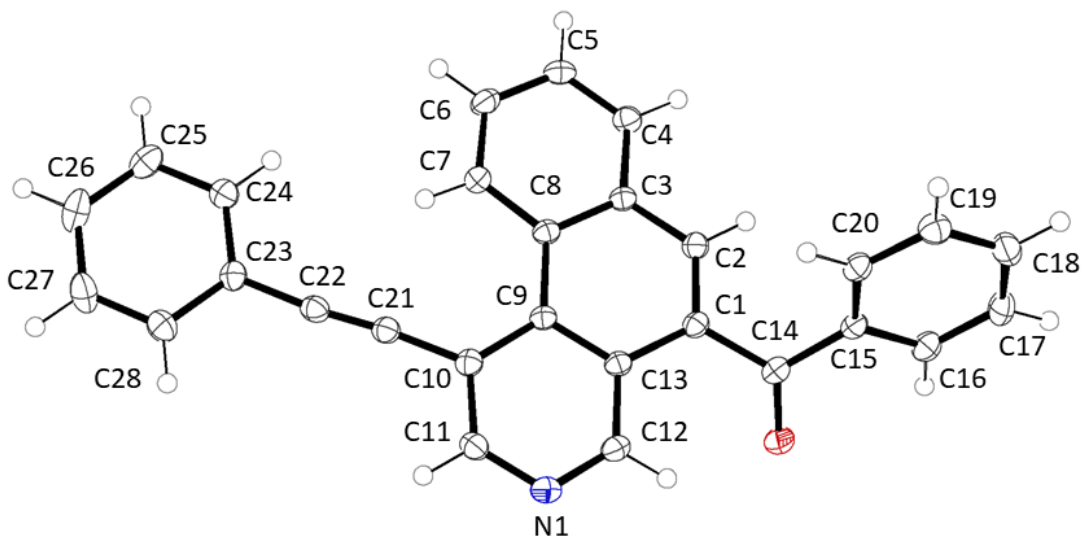


Abbildung 26: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **15a**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Lösungsmittel wurde für die Darstellung entfernt.

Einige der synthetisierten Derivate (Abbildung 27) wurden auf Ihre optischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurden UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen. Diese wurden in Dichlormethan gemessen und sind in Abbildung 28, Abbildung 29 und Abbildung 30 dargestellt und in Tabelle 14 zusammengefasst.

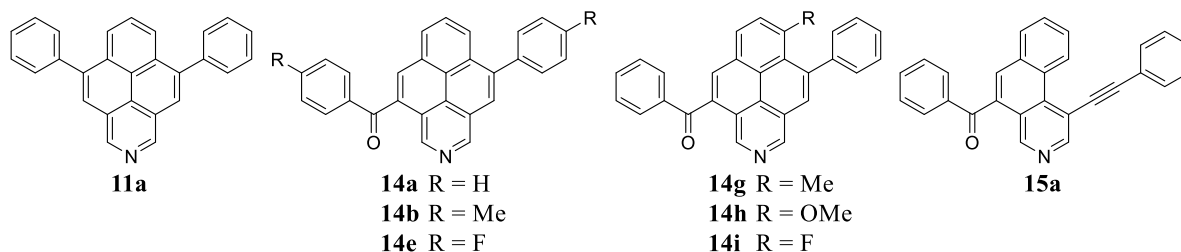


Abbildung 27: Ausgewählte Derivate für die Absorptions- und Emissionsmessungen.

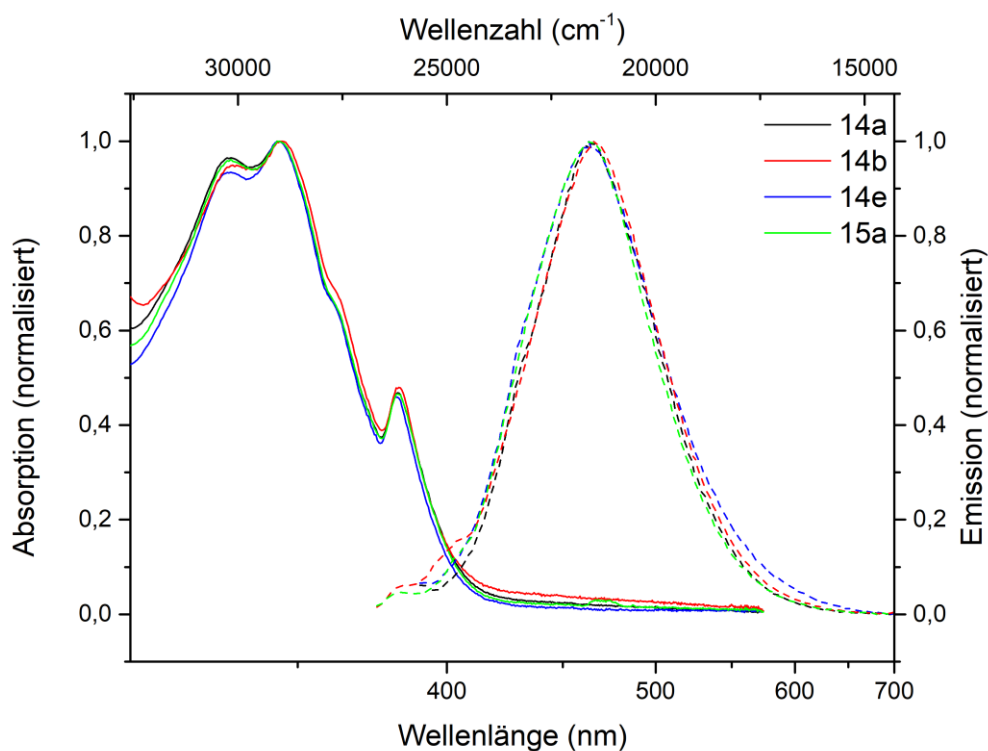


Abbildung 28: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von Verbindung **14a**, **14b**, **14e** und **15a**.

Die Absorptionsspektren von Verbindung **14a**, **14b** und **14e** ähneln sich sehr stark und besitzen Absorptionsmaxima bei 330 nm, 345 nm und 380 nm. Der Einfluss der Substituenten an den Phenylringen, die frei rotierbar sind, ist sehr gering. Auch im Emissionsspektrum sind nur geringe Unterschiede auszumachen. Die Methylgruppe von Derivat **14b** hat kaum einen Einfluss auf das Emissionsspektrum, lediglich das Derivat **14e**, welches am Phenylring mit

Fluor substituiert ist, ist leicht hypsochrom verschoben. Der Vergleich von **15a**, bei dem nur die selektive Alkin-Carbonyl-Metathese durchgeführt wurde, mit dem zyklisierten **14a**, lässt erkennen, dass sich die Verbindungen lediglich in ihren Extinktionskoeffizienten unterscheiden.

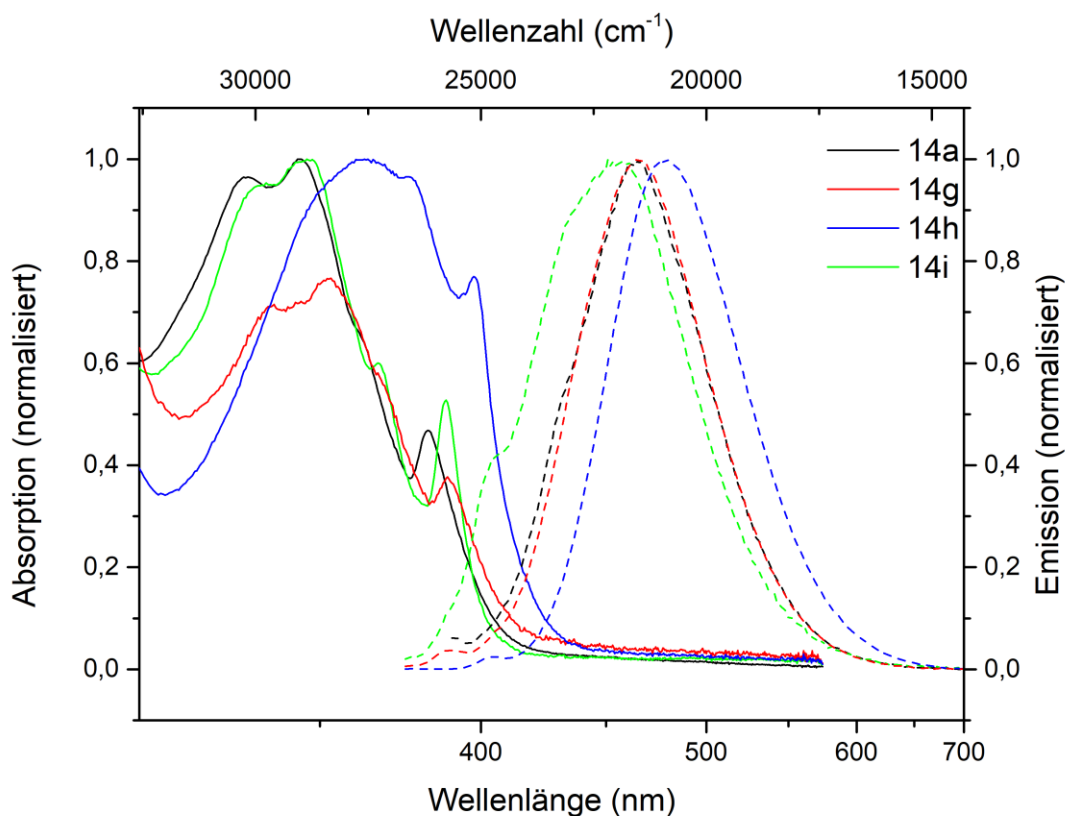


Abbildung 29: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von Verbindung **14a**, **14g**, **14h** und **14i**.

Wenn sich die Substituenten direkt an der Grundstruktur des Aza-Pyrens befinden, kommt es zu Unterschieden im Absorptionsspektrum. Bei den Spektren von **14g** und **14h** ist das erste Absorptionsmaximum im Vergleich zu **14a** deutlich verschoben. Dies steht in Korrelation zu dem Substitutionsmuster. Verbindung **14h** weist, durch die elektronenschiebende Wirkung des Methoxy-Substituenten, die stärkste bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums auf. Darauf folgt **14g** mit einer weniger starken bathochromen Verschiebung, bedingt durch die Methylgruppe. Das Absorptionsspektrum von **14i**, bei dem die Grundstruktur mit Fluor substituiert ist, ist im Vergleich zu dem unsubstituierten Derivat **14a** leicht bathochrom verschoben, allerdings weniger stark als Derivat **14g**.

Bei der Betrachtung der Emissionsspektren ist, wie auch schon bei den Absorptionsspektren, auffällig, dass die Substituenten, die sich an der Grundstruktur befinden, einen größeren

Einfluss haben. So ist das Emissionsmaximum von **14h**, deutlich zu höheren Wellenlängen verschoben, als das unsubstituierte Derivat **14a**. Im Vergleich dazu emittiert **14i** bei deutlich kleineren Wellenlängen als **14a**.

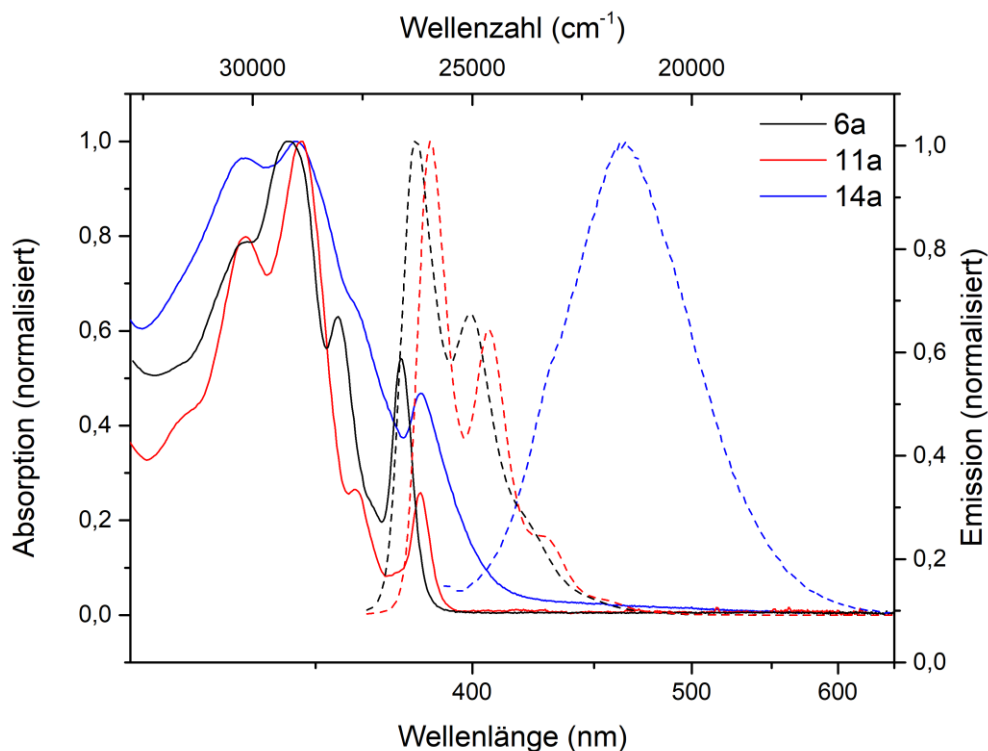


Abbildung 30: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von Verbindung **6a**, **11a** und **14a**.

Das Absorptionsspektrum von Verbindung **11a** weist vier Maxima bei 332 nm, 346 nm, 362 nm und 382 nm auf, wobei die ersten zwei Maxima deutlich intensiver als die letzten zwei sind. Der Vergleich von **11a** mit **14a** zeigt, dass die Verbindungen in den ersten zwei Maxima ähnlich absorbieren. Das Spektrum von **14a** ist im niederwelligen Bereich deutlich breiter als das Spektrum von **11a**, weshalb das Maximum bei 362 nm sich nur bei einigen Derivaten als Schulter andeutet. Die Emissionsspektren der Derivate **11a** und **14a** unterscheiden sich grundsätzlich. Das Emissionsspektrum von **11a** weist drei Maxima bei 385 nm, 407 nm und 427 nm auf, **14a** hingegen besitzt nur ein Maximum, welches sehr breit, deutlich bathochrom verschoben und erst bei 465 nm zu sehen ist.

Beim Vergleich mit dem 1-Aza-Pyren-Derivat **6a** fällt auf, dass es große Ähnlichkeiten in Absorptionsspektren und Emissionsspektren zwischen den Verbindungen **6a** und **11a** gibt. So sind die Maxima des Absorptionsspektrums von **6a** um 5 nm zu niedrigeren Wellenlängen verschoben, was sich auch im Emissionsspektrum widerspiegelt.

Der Vergleich von den zuvor diskutierten Verbindungen mit dem Absorptions- und Emissionsspektrum von Pyren^[88] zeigt auf, dass sich die Absorptionsspektren in der Feinstruktur stark ähneln, die Verbindungen **6a**, **11a** und **14a** jedoch bathochrom verschoben sind und ein weiteres Absorptionsmaximum bei 380 nm besitzen. Die Emissionsspektren von **6a** und **11a** weisen einen ähnlichen Verlauf wie das Emissionsspektrum von Pyren auf. Lediglich das zweite Emissionsmaximum von **6a** und **11a** ist zu höheren Wellenlängen verschoben. Das Emissionsspektrum von **14a** weist, wie schon zuvor diskutiert, einen anderen Verlauf auf und hat keine Übereinstimmung mit dem Emissionsspektrum des Pyrens. Das Emissionsmaximum von **14a** ist zu deutlich höheren Wellenlängen verschoben.

Weiterhin wurden die Quantenausbeuten mit Hilfe von Chinin-Hemisulfat-Monohydrat als externer Standard (Φ_{fluor} 0,52) berechnet. Für Verbindung **11a** konnte eine Quantenausbeute von 34% berechnet werden. Das Derivat **14h** hingegen hat mit 4,1% die beste Quantenausbeute und **14i** mit 0,4% die geringste Quantenausbeute der Derivate, die mit der ACM synthetisiert wurden. Auch hier zeigt sich noch einmal der größere Einfluss, den die Substitution der Grundstruktur hat.

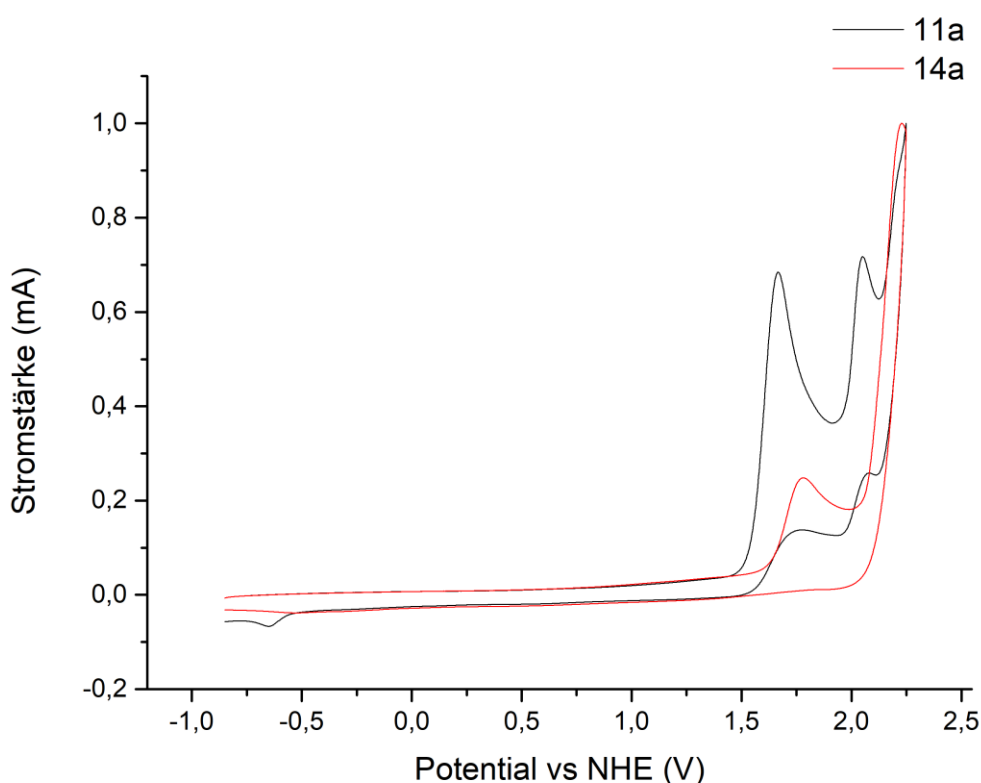


Abbildung 31: Cyclovoltammogramm von Verbindung **11a** und **14a**, gemessen in CH_2Cl_2 , 0,1 M Bu_4NPF_6 , Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, ANE2 als Referenzelektrode und Pt-Gegenelektrode mit Ferrocen als Standard.

Tabelle 14: Spektroskopische und elektrochemische Daten von Verbindungen **11a**, **14a**, **14b**, **14e**, **14g-i** und **15a**.

	11a ^[a]	14a	14b	14e	14g	14h	14i	15a
Φ [%] ^[b]	34	1,2	1,1	2,2	1,8	4,1	0,4	0,8
$\lambda_{\text{abs } 1}$ [nm]	332	331	333	330	338	360	336	330
(ε_1) ^[d]	(1,7)	(1,6)	(0,8)	(0,1)	(0,3)	(0,6)	(0,7)	(1,1)
$\lambda_{\text{abs } 2}$ [nm]	346	344	345	344	352	376	347	344
(ε_2) ^[d]	(2,2)	(1,7)	(0,8)	(1,1)	(0,3)	(0,6)	(0,7)	(1,1)
$\lambda_{\text{abs } 3}$ [nm]	362	382	383	381	388	397	388	382
(ε_3) ^[d]	(0,6)	(0,8)	(0,4)	(0,5)	(0,2)	(0,5)	(0,41)	(0,5)
$\lambda_{\text{abs } 4}$ [nm]	382	-	-	-	-	-	-	-
(ε_4) ^[d]	(0,6)	-	-	-	-	-	-	-
$\lambda_{\text{em } 1}$	385	465	463 ^[c]	459	465	479	456 ^[c]	466
$\lambda_{\text{em } 2}$	407	-	-	-	-	-	-	-
$\lambda_{\text{em } 3}$	427	-	-	-	-	-	-	-
$E_{(0-0)}$ [eV] ^[e]	3,21	3,05	3,09	3,08	3,02	2,92	3,13	3,08
$E_{(S+S)}$ [V] ^[f]	1,66	1,78	-	-	-	-	-	-
$E_{\text{HOMO (CV)}}$ [eV] ^[g]	-5,83	-5,95	-	-	-	-	-	-

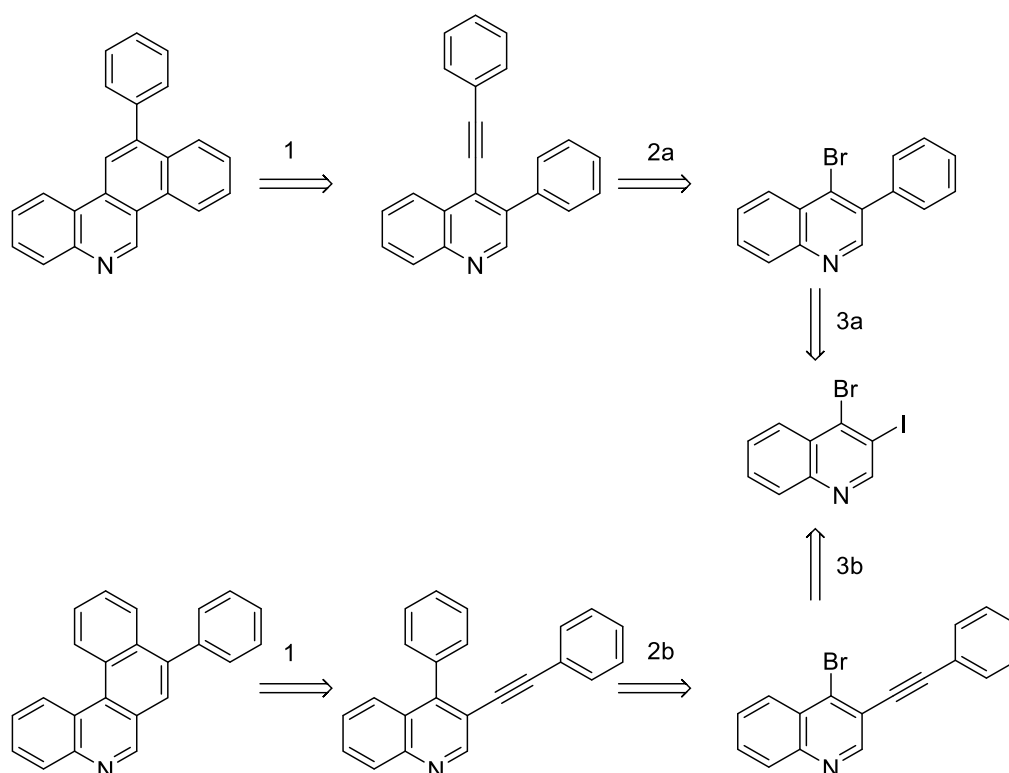
[a] UV-Vis- und Emissionsspektren wurden von Ricardo Molenda gemessen. [b] Berechnet unter Verwendung von Chinin-Hemisulfat-Monohydrat in $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ als externer Standard (Φ_{fluor} 0,52) Anregungswellenlänge **11a**: 350 nm Anregungswellenlänge **14a-15a**: 360 nm.^[73] [c] Das Maximum weist eine Schulter auf. [d] [$10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], [e] Gemessen in CH_2Cl_2 und bestimmt durch tangentielle Extrapolation des Schnittpunkts von Absorptions- und Emissionsspektrum, [f] Bestimmt aus dem Oxidationspotential. Gemessen in CH_2Cl_2 , 0,1 M Bu_4NPF_6 , Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, ANE2 als Referenzelektrode und Pt-Gegenelektrode mit Ferrocen als Standard. [g] Bestimmt aus dem Oxidationspotential mit Ferrocen (4,8 eV) als Referenz.^[76]

Darüber hinaus wurde das Redoxverhalten von den Verbindungen **11a** und **14a** untersucht. Dafür wurde ein Cyclovoltammogramm aufgenommen, welches in Abbildung 31 dargestellt ist. Die Verbindung **11a**, das phenylsubstituierte 2-Aza-Pyren, besitzt ein nicht reversibles Oxidationspotential von 1,66 V. Weiterhin gibt es ein zweites quasireversibles Oxidationspotential bei 2,05 V und ein nicht reversibles Reduktionspotential bei -0,65 V. Verbindung **14a**, das Derivat, welches über die ACM hergestellt wurde, besitzt ein nicht reversibles Oxidationspotential von 1,78 V und ein zweites nicht reversibles Oxidationspotential bei 2,23 V. Für Verbindung **11a** resultiert eine HOMO-Energie von -5,83 eV und für Verbindung **14a** eine Energie von -5,95 eV. Die optische Bandlücke ($E_{(0-0)}$) liegt für Verbindung bei 3,21 eV und für Verbindung **14a** bei 3,05 eV. Nur für die

Verbindung **14h**, die mit einer Methoxygruppe an der Grundstruktur des Aza-Pyren substituiert ist, liegt der Wert mit 2,92 eV im Bereich organischer Halbleitermaterialien (<3 eV).^[74,75]

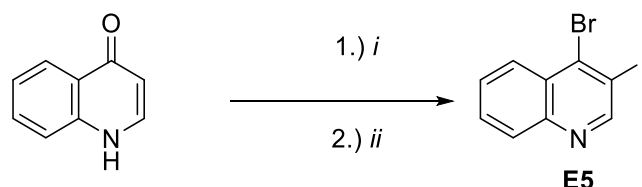
2.4 Synthese von Benzo[*k*]phenanthridin- und Benzo[*i*]phenanthridin-Derivaten

Weiterhin wurde untersucht, wie sich die Eigenschaften der Moleküle verändern, wenn anstelle der Pyridin-Einheit eine Chinolin-Einheit in der Grundstruktur vorhanden ist.



Schema 28: Retrosynthetische Betrachtung von Benzo[*k*]phenanthridinen und Benzo[*i*]phenanthridinen.

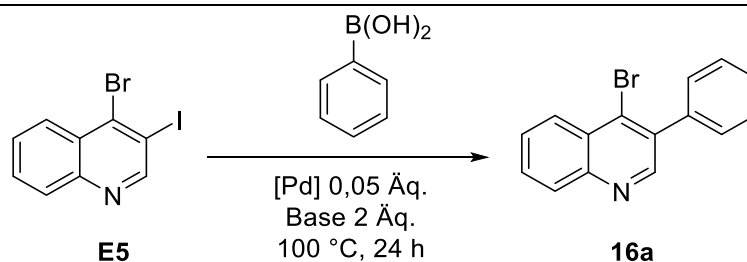
Dafür wurden die Zielmoleküle retrosynthetisch in ein literaturbekanntes Molekül zerlegt (Schema 28). Schritt eins besteht aus einer Säure-vermittelten Zyklusisomerisierung, Schritt zwei aus einer Sonogashira-Kupplung (Schema 28, 2a) oder einer Suzuki-Miyaura-Kupplung (Schema 28, 2b) und Schritt drei besteht aus einer chemoselektiven Suzuki-Reaktion (Schema 28, 3a) beziehungsweise Sonogashira-Kupplung (Schema 28, 3b). Nach der retrosynthetischen Zerlegung des Zielmoleküls konnte das Edukt **E5** nach einer Vorschrift von Bogányi *et al.* hergestellt werden.^[89] Zuerst erfolgt die Iodierung mit *N*-Iodsuccinimid und anschließend die Bromierung mit Phosphoroxobromid (Schema 29).



Schema 29: Eduktsynthese **E5**. Reaktionsbedingungen: *i*: NIS, DMF, 25 °C, 3 h *ii*: POBr₃, DMF, 70 °C, 6 h.

Nachdem das Edukt in guten Ausbeuten synthetisiert werden konnte, wurde als nächster Schritt die Suzuki-Miyaura-Kupplung optimiert. Diese wurde gestartet mit Reaktionsbedingungen, die auch für die Funktionalisierung von 3-Brom-2-iodchinolin verwendet wurden.^[49] Mit diesen kann allerdings lediglich eine Ausbeute von 48% erhalten werden (Tabelle 15 Eintrag 1). Mit Pd(PPh₃)₄ als Katalysator kann die Ausbeute auf 59% gesteigert werden (Eintrag 2). Da die zweifache Suzuki-Kupplung eine Konkurrenzreaktion darstellt, wurde die Menge an Boronsäure auf ein Äquivalent reduziert, was in einer Ausbeute von 65% resultiert (Eintrag 3).

Tabelle 15: Optimierung der Suzuki-Miyaura-Kupplung an **E5**.



Nr.	[Pd]	Base	Solvens	Boronsäure (Äq.)	Ausbeute ^[a]
1	Pd(dppf)Cl ₂	Cs ₂ CO ₃	THF	1,2	48%
2	Pd(PPh ₃) ₄	Na ₂ CO ₃	DMF/H ₂ O (10:1)	1,2	59%
3	Pd(PPh₃)₄	Na₂CO₃	DMF/H₂O (10:1)	1	65%

^[a] isolierte Ausbeute

Diese Bedingungen wurden verwendet um drei Derivate zu synthetisieren, die in Abbildung 32 dargestellt sind. Sowohl mit einer elektronenschiebenden *tert*-Butylgruppe (**16b**) als auch mit einem elektronenziehenden Fluor-Substituenten (**16c**) können moderate Ausbeuten von 61%-69% erhalten werden. Wobei die Reaktion mit elektronenschiebenden Substituenten besser abläuft als mit elektronenziehenden.

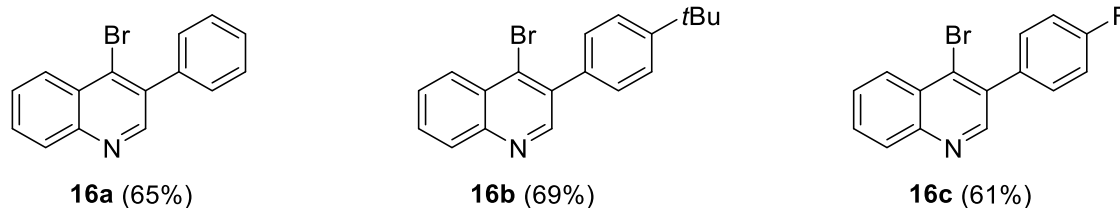
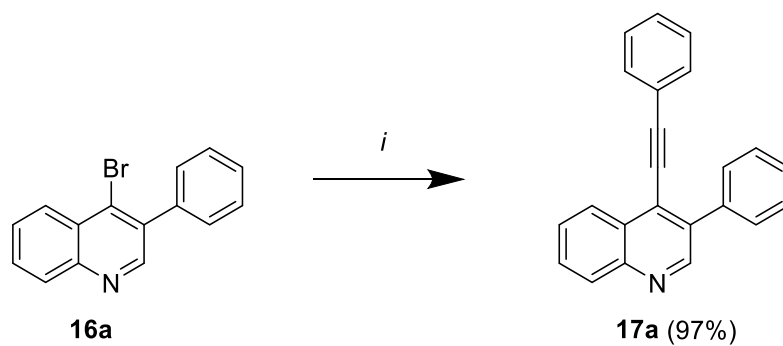


Abbildung 32: Synthetisierte Derivate **16a-c** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: Pd(PPh₃)₄ (0,05 Äq.), Boronsäure (1 Äq.), Na₂CO₃ (2 Äq.), DMF/H₂O, 100 °C, 24 h.

Nachfolgend wurden die synthetisierten Derivate mit Phenylacetylen in einer Sonogashira-Reaktion umgesetzt. Die verwendeten Bedingungen entstammen ebenfalls aus dem Projekt der Funktionalisierung des 3-Brom-2-iodchinolins (Schema 30)^[49] und ließen sich in sehr guten Ausbeuten auf die Derivate **16a-c** anwenden (Abbildung 33).



Schema 30: Reaktionsbedingungen für die Songoashira-Reaktion an **16a** *i*: Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,05 Äq.), CuI (0,05 Äq.), Phenylacetylen (1,5 Äq.), NEt₃, 80 °C, 24 h.

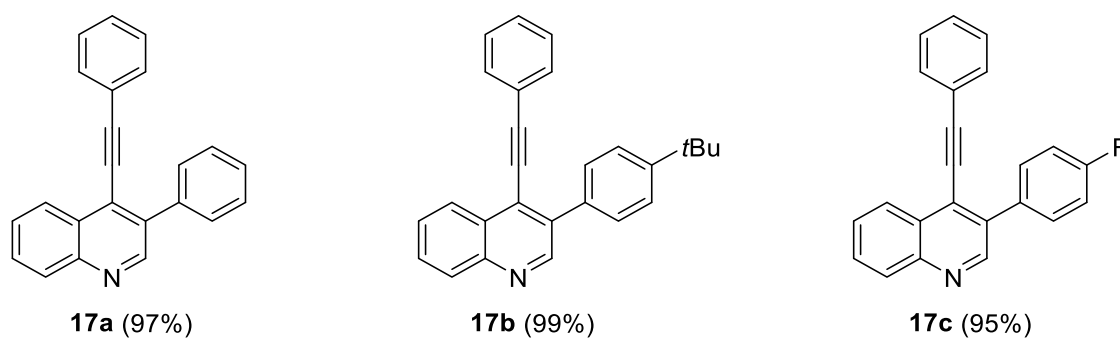


Abbildung 33: Synthetisierte Derivate **17a-c** (isolierte Ausbeute).

Die synthetisierten Derivate **17a-c** konnten anschließend mit Methansulfonsäure umgesetzt werden. Die Reaktionsbedingungen sind für die Synthese von Benzo[*c*]acridinen optimiert worden und konnten in guten bis moderaten Ausbeuten auf die hergestellten Derivate angewendet werden.^[49] Mit einem Fluor-Atom in *para*-Stellung läuft die Reaktion in einer moderate Ausbeute ab (**18c**). Befindet sich hingegen eine *tert*-Butylgruppe in *para*-Stellung (**18b**) oder ist kein Substituent vorhanden (**18a**), lassen sich gute Ausbeuten erzielen.

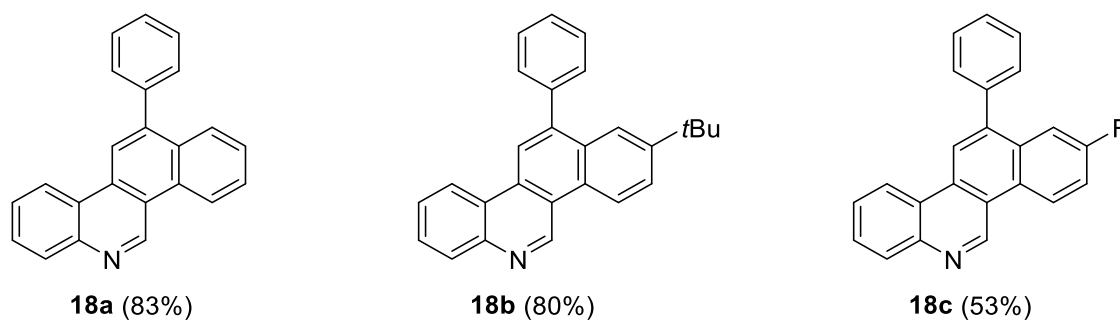


Abbildung 34: Synthetisierte Derivate **18a-c** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: MsOH (60 Äq.), 120 °C, 24 h.

Nach der erfolgreichen Synthese von drei Benzo[*i*]phenanthridin-Derivaten wurde die Synthesestrategie umgekehrt, was in substituierten Benzo[*k*]phenanthridinen resultiert. Dafür wurde zuerst die Sonogashira-Reaktion einer Optimierung unterzogen (Tabelle 16). Mit Pd(PPh₃)₂Cl₂ als Katalysator kann bei 25 °C eine Ausbeute von 46% erzielt werden (Eintrag 1). Da der Umsatz der Reaktion nach 24 Stunden nicht komplett war, wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht (Eintrag 2). Mit diesen Bedingungen ist der Umsatz zwar komplett, das Produkt kann jedoch lediglich in einer moderaten Ausbeute von 56% isoliert werden, da auch die doppelte Sonogashira-Reaktion als Nebenprodukt auftritt. Wird die Reaktion mit Pd(PPh₃)₄ bei 25 °C durchgeführt und ein Gemisch aus Acetonitril und Triethylamin (2:1) verwendet, lässt sich eine gute Ausbeute von 68% isolieren (Eintrag 3).

Tabelle 16: Optimierung der Sonogashira-Reaktion an **E5**.

Nr.	Katalysator	Solvens	<i>T</i>	Ausbeute ^[a]
1	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	NEt ₃	25 °C	46%
2	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	NEt ₃	80 °C	56%
3	Pd(PPh ₃) ₄	NEt ₃ /MeCN (1:2)	25 °C	68%

^[a] isolierte Ausbeute

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen konnten drei Derivate (**19a-c**) hergestellt werden, die in Abbildung 35 dargestellt sind. Sowohl elektronenziehende Substituenten wie Fluor (**19b**), als auch elektronenreiche Heteroaromaten (**19c**) können in guten Ausbeuten von 75%-78% isoliert werden. Eine Abhängigkeit von Substitutionsmuster und Ausbeute kann nicht festgestellt werden.

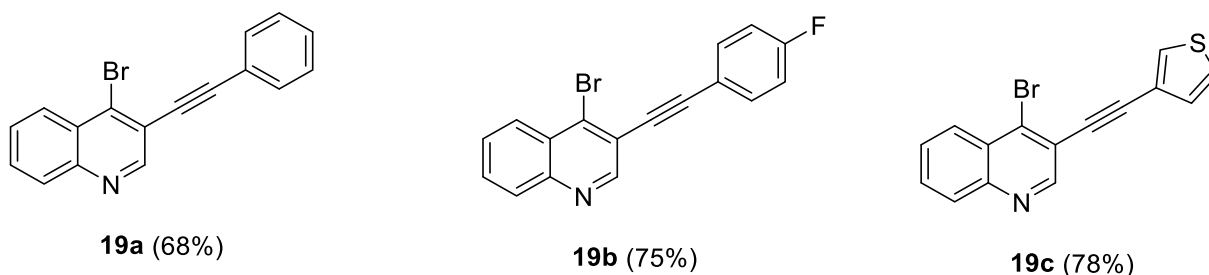


Abbildung 35: Synthetisierte Derivate **19a-c** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: Pd(PPh₃)₄ (0,05 Äq.), CuI (0,04 Äq.), Alkin (1,4 Äq.) NEt₃/MeCN, 25 °C, 24 h.

Die synthetisierten Derivate konnten mit denselben optimierten Bedingungen, der Benzo[*i*]phenanthridin-Derivate, mittels einer Suzuki-Miyaura-Kupplung weiter funktionalisiert werden. Es wurden fünf Derivate mit unterschiedlichem Substitutionsmuster hergestellt. Mit Phenylboronsäure wird eine sehr guten Ausbeute erhalten (**20a**, 97%). Ebenfalls die 4-*tert*-Butylphenylboronsäure kann fast quantitativ umgesetzt werden (**20b**, 98%). Die Reaktion von Verbindung **19b**, deren Phenylethynyl-Einheit in *para*-Position mit Fluor substituiert ist, mit Phenylboronsäure resultiert in einer sehr guten Ausbeute. Diese ist jedoch niedriger, als bei der Umsetzung der unsubstituierten Phenylethynyl-Einheit (**20c**, 89%). Wird **19b** hingegen mit einer 4-*tert*-Butylphenylboronsäure umgesetzt, so kann wiederum eine sehr gute Ausbeute erzielt werden (**20d**, 98%). Mit einer Thienylgruppe, die sich an der Dreifachbindung befindet, läuft die Reaktion mit Phenylboronsäure ebenfalls sehr gut ab (**20e**, 84%).

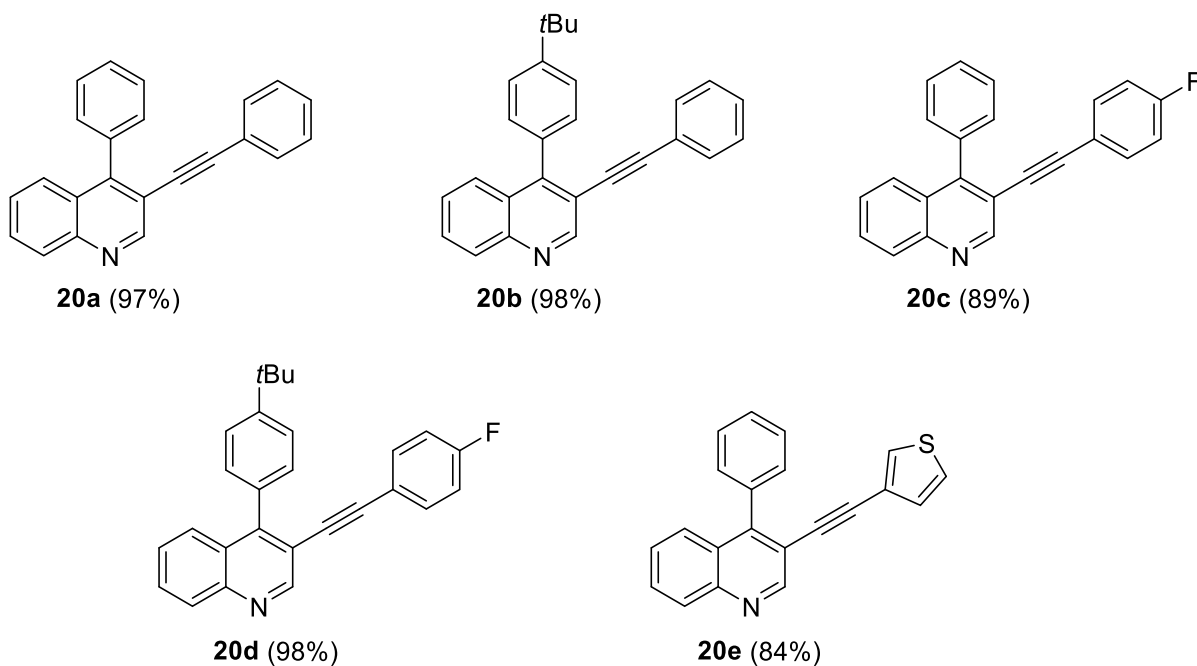


Abbildung 36: Synthetisierte Derivate **20a-e** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: Pd(PPh₃)₄ (0,05 Äq.), Boronsäure (1,2 Äq.), Na₂CO₃ (2 Äq.), DMF/H₂O (10:1), 120 °C, 24 h.

Nachdem die fünf Derivate synthetisiert wurden, konnte die Zyklusomerisierung mit den zuvor genutzten Bedingungen (MsOH 30 Äq., 120 °C) getestet werden, die auch hier gut anwendbar sind. So konnten fünf Benzo[*k*]phenanthridine (Abbildung 37, **21a-e**) in mäßigen, bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden.

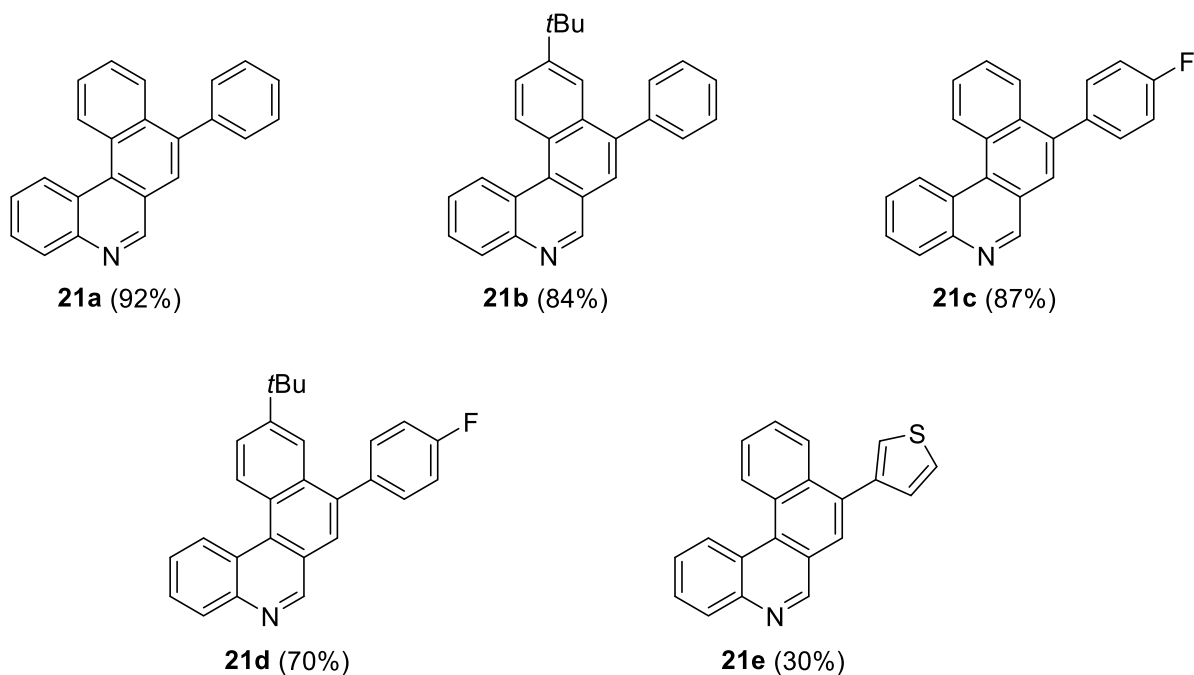


Abbildung 37: Synthetisierte Derivate **21a-e** (isolierte Ausbeute); Reaktionsbedingungen: MsOH (60 Äq.), 120 °C, 24 h.

Das unsubstituierte Derivat (**21a**) kann in einer sehr guten Ausbeute von 92% erhalten werden. Befindet sich ein elektronenschiebender Substituent in *para*-Stellung an dem Phenylring, der durch die Suzuki-Kupplung eingeführt wurde, so kann eine sehr gute Ausbeute erhalten werden (**21b**, 84%). Mit einem Fluoratom in *para*-Stellung der Phenylethynyl-Einheit lässt sich ebenfalls eine sehr gute Ausbeute erzielen (**21c**, 87%). Die Kombination aus *tert*-Butylgruppe am Phenylring und Fluoratom an der Phenylethynyl-Einheit resultiert in einer guten Ausbeute von 70% (**21d**). Wird hingegen versucht Derivat **20e** umzusetzen, welches eine Thienylgruppe enthält, wird lediglich eine moderate Ausbeute von 30% erhalten. Die moderate Ausbeute des Thiophenderivats (**21e**) kann über eine mögliche Nebenreaktion erklärt werden. Winther-Jensen *et al.* publizierten 2014 eine Polymerisation von Thiophen unter Einwirkung von Sulfonsäuren.^[85] Da bei der Reaktionsverfolgung über Dünnschichtchromatographie eine Verbindung zu sehen war, die sich in sämtlich getesteten Lösungsmitteln nicht von der Grundlinie bewegte, legt dies eine Zersetzungsreaktion beziehungsweise eine mögliche Polymerisation nahe.

Verbindung **21c** konnte zusätzlich durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 38). Die Benzo[*k*]phenanthridin Grundstruktur ist nicht planar, sondern weist einen Diederwinkel von 21° zwischen C9-C10 und C11-C12 auf. Damit geht eine axiale Chiralität einher. In der Elementarzelle von **21c** (Abbildung 39) ist zu sehen, dass in dem gemessenen Einkristall ein Racemat vorliegt.

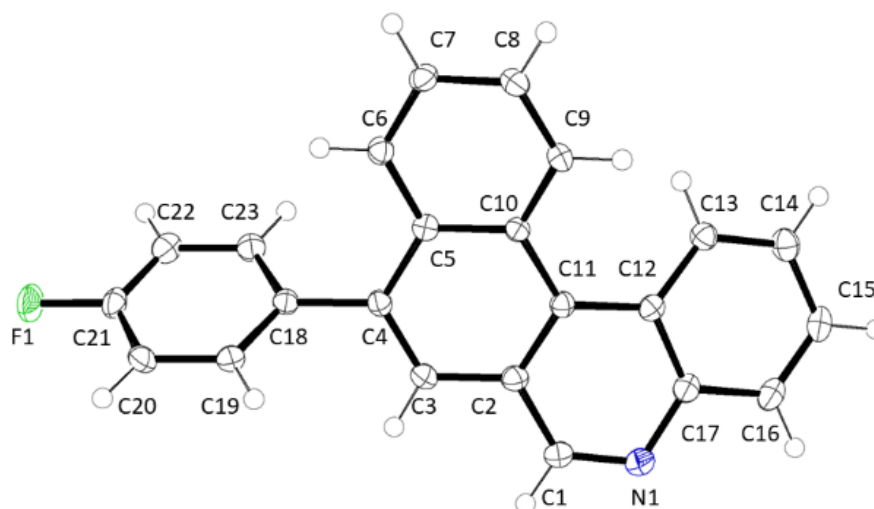


Abbildung 38: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **21c**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123 K.

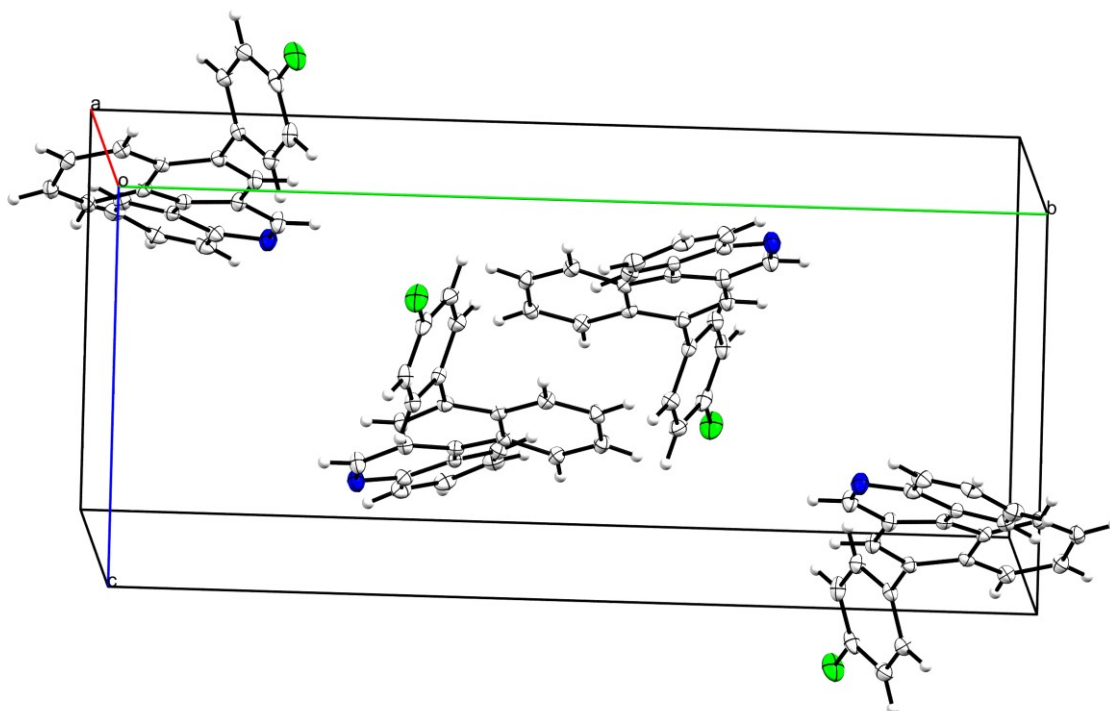


Abbildung 39: ORTEP-Darstellung der Elementarzelle von Molekülstruktur **21c**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 123 K.

Die Derivate **18a** und **21a** wurden auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurden UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen. Diese wurden in Dichlormethan gemessen, sind in Abbildung 41 dargestellt und Tabelle 17 zusammengefasst.

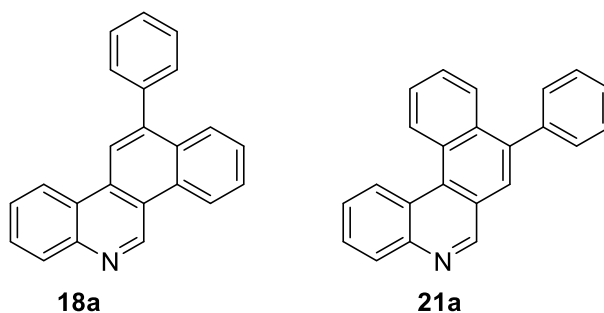


Abbildung 40: Ausgewählte Derivate für die Absorptions- und Emissionsmessungen.

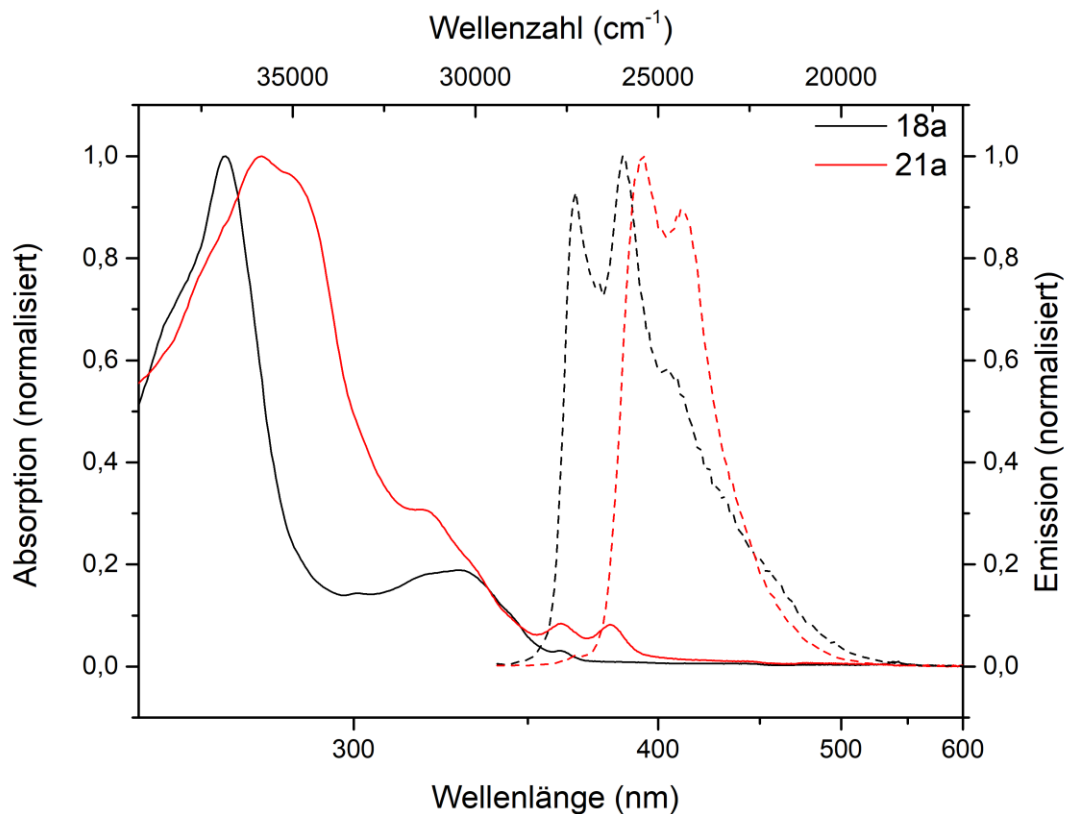


Abbildung 41: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von Verbindung **18a** und **21a**.

Verbindung **18a** zeigt im Absorptionsspektrum zwei Maxima. Ein intensives bei 271 nm und ein weniger intensives bei 329 nm. Verbindung **21a** zeigt einen ähnlichen Verlauf. Das erste Maximum ist bathochrom verschoben und liegt bei 279 nm, außerdem weist es eine Schulter auf. Das zweite Absorptionsmaximum liegt bei 318 nm, was im Vergleich zu **18a** hypsochrom verschoben ist. Zusätzlich gibt es zwei weitere Maxima bei 361 nm und 380 nm. Das Emissionsspektrum von **18a** ist im Vergleich zu **21a** hypsochrom verschoben. So liegt das erste Maximum für **18a** bei 367 nm und das zweite, welches eine Schulter aufweist, bei 385 nm. Für Verbindung **21a** liegen die Emissionsmaxima bei 394 nm und 410 nm. Die Quantenausbeuten der beiden Verbindungen liegen bei 13% (**18a**) und 16% (**21a**). Weiterhin wurden die optischen Bandlücken ($E_{(0-0)}$) der beiden Verbindungen aus den Schnittpunkten der Absorptions und Emissionsspektren abgeschätzt. Diese sind mit 3,3 eV und 3,5 eV größer als die typischen Werte für organische Halbleitermaterialien.

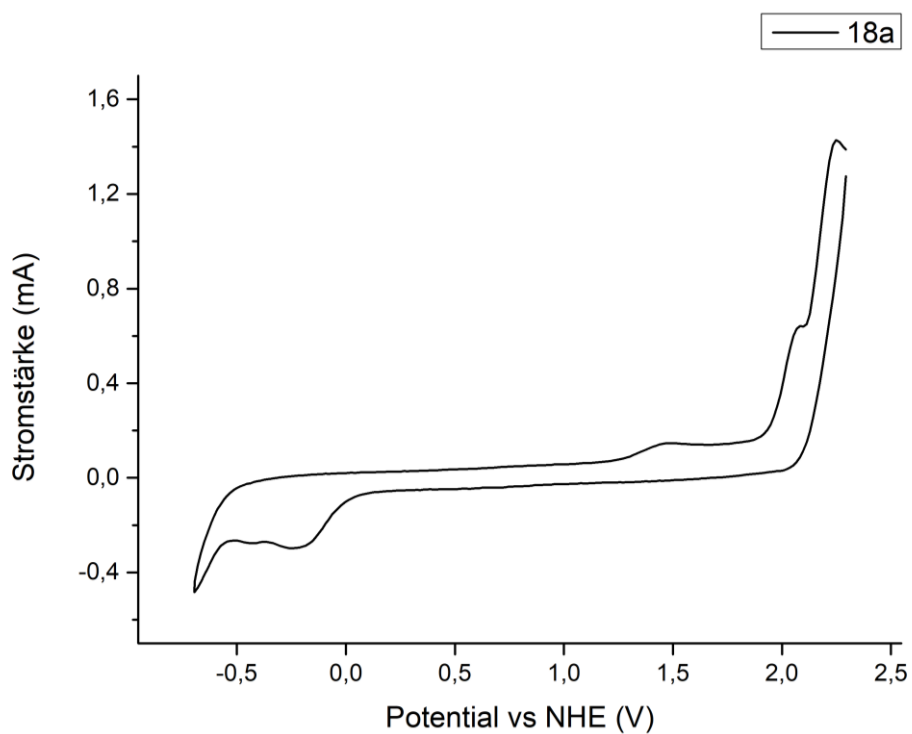


Abbildung 42: Cyclovoltammogramm von Verbindung **18a**, gemessen in CH_2Cl_2 , 0,1 M Bu_4NPF_6 , Glassy-Carbon-Arbeits Elektrode, ANE2 als Referenzelektrode und Pt-Gegenelektrode mit Ferrocen als Standard.

Weiterhin wurde das Redoxverhalten von Verbindung **18a** mit Hilfe von Cyclovoltammetrie untersucht (Abbildung 42). Es konnte ein nicht reversibles Oxidationspotential von 1,5 V und ein nicht reversibles Reduktionspotential von -0,23 V bestimmt werden. Die aus dem Oxidationspotential berechnete Energie des HOMO liegt bei -5,7 eV.

Tabelle 17: Spektroskopische und elektrochemische Daten von **18a** und **21a**.

	18a	21a
ϕ [%] ^[a]	13	16
λ_{abs1} [nm](ϵ_1 ^[b])	271 (6,2)	279 ^[c] (3,4)
λ_{abs2} [nm](ϵ_2 ^[b])	329 (1,2)	318 (1,1)
λ_{abs3} [nm](ϵ_3 ^[b])	-	361 (0,3)
λ_{abs4} [nm](ϵ_4 ^[b])	-	380 (0,3)
λ_{em1} [nm]	367	394
λ_{em2} [nm]	385 ^[c]	410
ϕ [%] ^[a]	13	16
$E_{(0-0)}$ [eV] ^[d]	3,29	3,50
$E_{(S+/S)}$ [V] ^[e]	1,50	
$E_{\text{HOMO (CV)}}$ [eV] ^[f]	-5,66	

[a]] Berechnet unter Verwendung von Chinin-Hemisulfat-Monohydrat (Anregung bei 340 nm) in 0,05 mol·L⁻¹ H₂SO₄ als externer Standard (Φ_{fluor} 0,52).^[73] [b] 10⁻⁴ L mol⁻¹cm⁻¹ [c] Das Maximum weist eine Schulter auf [d] Gemessen in CH₂Cl₂ und bestimmt durch tangentielle Extrapolation des Schnittpunkts von Absorptions und Emissionsspektrum [e] Bestimmt aus dem Oxidationspotential. Gemessen in CH₂Cl₂, 0,1 M Bu₄NPF₆, Glassy-Carbon-Arbeitselektrode, ANE2 als Referenzelektrode und Pt-Gegenelektrode mit Ferrocen als Standard. [f] Bestimmt aus dem Oxidationspotential mit Ferrocen (4,8 eV) als Referenz.^[76]

3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeiten wurde die Synthese der anfangs genannten Zielverbindungen in vier Kapiteln abgehandelt. Unter Entwicklung und Optimierung von Synthesestrategien, die aus den retrosynthetischen Überlegungen folgten, konnten insgesamt 146, bisher unbekannte, Derivate unterschiedlicher Stoffklassen synthetisiert und charakterisiert werden. Die Bearbeitung der unterschiedlichen Themen zeigte, dass die Kombination aus Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen und Säure-vermittelten Zyklusomerisierungsreaktionen ein effizienter Weg für die Synthese von polyzyklischen heteroaromatischen Verbindungen ist. Es konnten sowohl regio-, als auch chemoselektive Zyklisierungsmethoden angewandt werden.

Einige ausgewählte Verbindungen wurden auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurden UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmessungen durchgeführt. Die besten Ergebnisse der untersuchten Derivate hinsichtlich der Quantenausbeute wurden mit den 5-Aza-Ullazinen **2a-h** erzielt, die Quantenausbeuten im Bereich von 27%-33% besitzen. Diese sind fünfmal so groß wie die Quantenausbeuten der 6-Aza-Ullazine (5%-7%).^[2] Weiterhin wurde für die 5-Aza-Ullazine eine optische Bandlücke von 2,8-2,9 eV bestimmt. Werden diese mit den Werten für die 6-Aza-Ullazine (2,8 eV) verglichen, ergeben sich nur geringfügige Unterschiede. Beide liegen im Bereich von organischen Halbleitermaterialien. Der Vergleich mit den 6-Aza-Ullazinen zeigt jedoch, dass die Position des Stickstoffatoms bei Aza-Ullazin-Derivaten eine große Auswirkung auf die Quantenausbeuten hat.

Dies ist gefolgt von den Aza-Pyren-Derivaten **6a-h** und **11a-r**, die mit Quantenausbeuten im Bereich von 17%-34% in einem ähnlichen Bereich wie die 5-Aza-Ullazine liegen, jedoch eine optische Bandlücke besitzen, die größer als die von organischen Halbleitern ist. Die Position des Stickstoffatoms scheint hier keinen großen Einfluss auf die Quantenausbeuten der Aza-Pyrene zu haben. Einen großen Einfluss hat jedoch das Einführen einer Carbonylgruppe, was bei den Aza-Pyren-Derivaten **14a-n** und **15a**, die über die Alkin-Carbonyl-Metathese hergestellt wurden, ersichtlich wird. Für diese Verbindungen konnte lediglich eine Quantenausbeute von 0,4%-2,2% bestimmt werden. Auch die bestimmten optischen Bandlücken liegen nicht im Bereich organischer Halbleitermaterialien. Die Benzo[*k*]phenanthridin- und Benzo[*i*]phenanthridin-Derivate, bei denen der Pyridinring um eine Benzen-Einheit erweitert wurde, weisen Quantenausbeuten von 13-16% auf.

Weiterhin wurde von ausgewählten Verbindungen das Redoxverhalten untersucht. Der Vergleich der Oxidationspotentiale lässt erkennen, dass bei den Aza-Ullazin-Derivaten die Position des Stickstoffs kaum einen Einfluss auf das Oxidationspotential hat. So liegt es bei der Verbindung **2a** bei 1,24 V, bei dem korrespondierenden 6-Aza-Ullazin-Derivat bei 1,18 V^[2]. Einen großen Einfluss hat jedoch das Einführen eines zusätzlichen Stickstoffatoms, wie bei dem Pyrimidin-Analogon **2h**. Hier liegt das Oxidationspotential mit 1,64 V deutlich höher. Der Vergleich der Oxidationspotentiale der Aza-Pyren-Derivate zeigt, dass das 5-Aza-Pyren-Derivat **6a** das größte Oxidationspotential mit 1,85 V aufweist. Das korrespondierende 6-Aza-Pyren-Derivat **11a** weist mit 1,66 V ein kleineres Oxidationspotential auf. Das Derivat **14a**, das über die ACM, hergestellt wurde, liegt mit 1,78 V zwischen den beiden zuvor diskutierten Derivaten.

Abschließend ist zu sagen, dass die Synthese der Zielverbindungen erfolgreich durchgeführt und optimiert werden konnte. Zudem überzeugt die entwickelte Synthesestrategie durch die Vielzahl an substituierten Boronsäuren und Alkinen, die kommerziell erhältlich sind und somit ein breites Produktspektrum für die formulierten Zielverbindungen auf einfachem Wege zugänglich macht.

4 Anhang

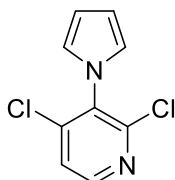
Alle eingesetzten Chemikalien sowie trockenen Lösungsmittel (Toluol, Xylol, 1,4-Dioxan, Acetonitril) wurden, falls nicht anders gekennzeichnet, aus kommerziellen Quellen erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Alle Palladium-katalysierten Reaktionen wurden in Ofen-getrockneten Druck- oder Schlenkrohren unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel für Extraktionen und Säulenchromatographie wurden vor ihrer Verwendung destilliert. Für die Säulenchromatographie wurde Merck Silica Gel 60 (Partikelgröße 63-200 nm) verwendet. Dünnschichtchromatographie erfolgte auf Merck DC-Fertigfolien Kieselgel 60 F254 auf Aluminiumfolie. Die Detektion wurde unter UV-Strahlung mit Wellenlängen von 254 nm und 366 nm vorgenommen. Magnetische Kernresonanzspektren (**NMR**) wurden mit einem Bruker AVANCE 300 III, 250 II oder 500 Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen, sofern nicht anders angegeben. Die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Spektren wurden auf die undeutierten Restsignale der deuterierten Lösungsmittel CDCl_3 (7,26 ppm (^1H), 77,2 ppm (^{13}C)), $\text{DMSO-}d_6$ (2,50 ppm (^1H), 39,5 ppm (^{13}C)) referenziert und sind in ppm angegeben. Die Multiplizitäten der Signale, resultierend aus Spin-Spin-Korrelation, wurden folgendermaßen charakterisiert: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), pseudo-Triplett ('t'), Quartett (q) und Multiplett (m). Infrarotspektren (**IR**) wurden mittels Totalreflexionsexperimenten (ATR) oder von Kaliumbromid-Presslingen (KBr) mit einem Nicolet 380, 550 oder 6700 FT-IR, sowie einem Bruker Alpha-II Spektroskop vermessen. Die Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ der erhaltenen Signale wurden relativ hinsichtlich ihrer Transmission analysiert: sehr stark (vs), stark (s), medium (m), schwach (w) und breit (br). Einfache und hochauflösende Massenspektren (**MS/HRMS**) wurden auf gekoppelten Spektrometern gemessen. Dabei wurde Gaschromatographie (GC) oder Flüssigchromatographie (LC) vorangestellt. Die synthetisierten Proben wurden entweder mittels Elektronenstoßionisation (EI) durch ein Agilent 6890/5973 oder 7890/5977 Spektrometer (HP-5 Kapillarsäule) als GC-MS unter Verwendung von Helium als Trägergas oder durch Elektronensprayionisation (ESI) mit einem Agilent 1200/6210 Time of Flight (TOF) Spektrometer (LC-MS) aufgenommen. Die Messung von Schmelzpunkten (**Smp**) wurde mit einem Micro-Hot-Stage GalenTM III (Cambridge Instruments) durchgeführt und ist unkorrigiert. Für ausgewählte Verbindungen erfolgte eine Röntgenstrukturanalyse (**X-Ray**) von Einkristallen. Die Daten wurden entweder mit einem Bruker D8 QUEST Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II-CCD-Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K_α -Strahlung

($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) bei 123(2) K aufgenommen, sofern nicht anders angegeben. Die Strukturen wurden durch iterative Methoden (SHELXT)^[90] gelöst und durch *full-matrix-least-squares*-Prozeduren (SHELXL)^[90] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[91] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch mit einem *riding model* eingefügt. Absorptionsspektren (**UV/VIS**) wurden mit einem Agilent Cary 60 UV-Vis Spektrophotometer und Emissionsspektren (**Fluoreszenz**) mit einem Agilent Cary Eclipse Fluorescence Spektrophotometer aufgenommen. Quantenausbeuten wurden unter Verwendung von Chininhemisulfat in 0,05 M H₂SO₄ ($\phi = 0,52$)^[73] oder Cumarin 153 in EtOH ($\phi = 0,544$)^[73] als Fluoreszenzstandard bestimmt. Cyclovoltammetrie-Messungen (**CV**) wurden in CH₂Cl₂ mit Bu₄NPF₆ (0,1 M) als Trägerelektrolyt, einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff, ANE2 (Ag/AgNO₃ 0,01 M in MeCN) als Referenzelektrode, einer Platin-Gegenelektrode und Ferrocen (1 mM in MeCN) als externem Standard durchgeführt. Ein AMETEK PARSTAT 4000 wurde dabei als Potentiostat verwendet. Die angegebenen elektrischen Potentiale E wurden gegen die Normalwasserstoffelektrode (*vs.* NHE) referenziert.

4.1 Darstellung der Verbindungen

4.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV1) für die Synthese von E1

2,4-Dichlor-3-(1H-pyrrol-1-yl)pyridin (E1)

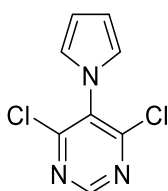


2,4-Dichlorpyridin-3-amin wurde nach einer Synthesevorschrift von Palmer *et al.* hergestellt.^[71] 3 g 2,4-Dichlorpyridin-3-amin und 2,5 ml (1.05 Äq.) 2,5-Dimethoxy-tetrahydrofuran wurde mit 25 ml Essigsäure und 25 ml Dichlorethan suspendiert und unter Rühren für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung dreimal mit je 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und anschließend säulenchromatographisch (Heptan/EtOAc, 5:1) gereinigt. Dies ergibt 3,6 g (99%) von **E1** als weißen Feststoff, **Smp**: 120-122 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 8.34 (d, ³J = 5.3 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.44 (d, ³J = 5.3 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 6.73 (t, ³J = 2.2 Hz, 2H, CH_{Hetar}), 6.41 (t, ³J = 2.1 Hz, 2H, CH_{Hetar}). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 151.4 (C_q), 148.7 (CH), 144.7 (C_q), 134.2 (C_q), 124.4 (CH), 121.8 (CH), 110.3 (CH). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3422 (m), 3259 (w), 3078 (m), 2670 (w), 2537 (w), 2325 (w), 1872 (w), 1825 (w), 1785 (w), 1618 (s), 1566 (s), 1522 (m), 1484 (s), 1406 (m), 1324 (m), 1259 (s), 1155 (m), 1138 (m), 1081 (m), 1048 (s), 891 (s), 854 (s), 744 (s), 725 (s), 652 (s, br), 589 (s), 571 (s). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 216 (M⁺, 10), 214 (M⁺, 56), 213 (15), 212 (M⁺, 100), 187 (10), 177 (14), 176 (10), 150 (29), 149 (18), 114 (11), 89 (13), 88 (15), 87 (10), 86 (15), 77 (11), 76 (19), 75 (22), 64 (18), 62 (25), 52 (16), 51 (33), 50 (33) 49 (22), 39 (38), 38 (28), 37 (10). **HRMS** (EI): berechnet für C₉H₆³⁵Cl₂N₂ (M⁺) 211.9908, gefunden 211.9910 berechnet für C₉H₆³⁵Cl³⁷ClN₂ 213.9879 gefunden 213.9883.

4.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV2) für die Synthese von E2

4,6-Dichlor-5-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyrimidin (E2)



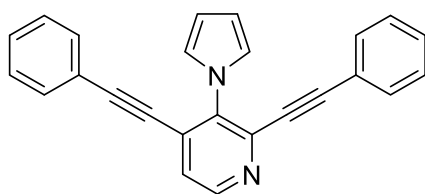
4,6-Dichlor-5-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyrimidin wurde nach einer Synthesevorschrift von Xiang *et al.* hergestellt.^[92] Dafür wurde 5 g 4,6-Dichlorpyrimidin-5-amin und 4 ml 2,5-Dimethoxy-tetrahydrofuran mit 25 ml Essigsäure und 25 ml Dichlorethan suspendiert und unter Rühren für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung dreimal mit 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und anschließend säulenchromatographisch (Heptan/EtOAc, 5:1) gereinigt. Dies ergibt 5,8 g von E2 (90%) als weißen Feststoff. Die NMR-Daten stimmen mit den publizierten NMR-Daten überein.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.80 (s, 1H, CH_{Hetar}), 6.77 – 6.71 (m, 2H, CH_{Hetar}), 6.49 – 6.37 (m, 2H, CH_{Hetar}). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 160.4 (C_q), 156.5 (CH), 132.9 (C_q), 121.7 (CH), 111.1 (CH).

4.1.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV3) Synthese von 2,4-Bis(alkinyl)-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridinen

In einem Druckrohr im Argongegenstrom wurden 1 Äq. **E1** (200 mg, 0,94 mmol), CuI (0,04 Äq.), PdCl₂(CH₃CN)₂ (0,06 Äq.) und XPhos (0,12 Äq.) in 2 ml trockenem Acetonitril und 1 ml HN*i*Pr₂ gelöst und mit 2,2 Äq. des jeweiligen Alkins versetzt. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und der Reaktionsansatz für 24 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 10:1 → 5:1) lassen sich die alkinylierten Produkte **1a-g** als Reinstoffe isolieren.

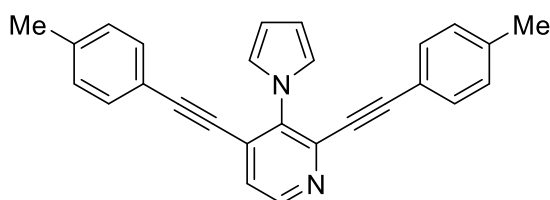
2,4-Bis(phenylethynyl)-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin (**1a**)¹



0,2 g 2,4-Dichlor-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin nach
Vorschrift AV3 liefern 0,33 g 2,4-(Phenylethynyl)-3-(1*H*-
pyrrol-1-yl)pyridin als gelbbrauner Feststoff
(Ausbeute 96%); **Smp**: 124 °C.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 8.57 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.50 – 7.28 (m, 10H, CH_{Ar}), 7.36 (d, ³*J* = 5.5 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.13 – 7.05 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.47 – 6.39 (m, 2H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ = 148.4 (CH), 141.3 (C_q), 132.3, 132.2 (CH), 129.7 (C_q), 129.7, 129.4, 128.6, 128.5, 125.2, 122.8 (CH), 122.0, 121.8 (C_q), 109.3 (CH), 98.8, 94.2, 85.8, 83.6 (C_q). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3126 (w), 3041 (w), 3002 (w), 2213 (m), 1564 (m), 1531 (w), 1490 (s), 1455 (w), 1440 (m), 1422 (m), 1385 (w), 1341 (w), 1311 (m), 1282 (w), 1259 (w), 1218 (w), 1197 (w), 1175 (w), 1088 (w), 1069 (m), 1026 (w), 1008 (w), 960 (m), 919 (m), 859 (m), 845 (w), 832 (w), 750 (s), 723 (vs), 703 (m), 682 (vs), 637 (m), 620 (m), 585 (m), 563 (w), 538 (m), 525 (s), 507 (m), 468 (m), 443 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* = 345 (24), 344 (M⁺, 100), 343 (78), 342 (35), 341 (19), 340 (11), 317 (8), 316 (5), 266 (7), 171 (10), 157 (8). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₅H₁₆N₂ ([M⁺]) 344.13135, gefunden 344.12998.

3-(1*H*-Pyrrol-1-yl)-2,4-bis(*p*-tolylethynyl)pyridin (**1b**)



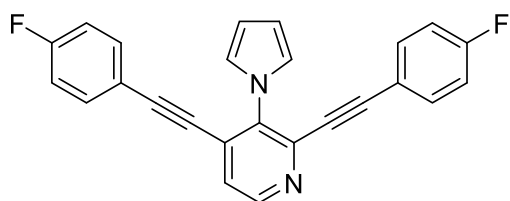
0,2 g 2,4-Dichlor-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin nach
Vorschrift AV3 liefern 0,32 g 3-(1*H*-pyrrol-1-yl)-
2,4-Bis(*p*-tolylethynyl)pyridin als gelbbrauner
Feststoff (Ausbeute 92%); **Smp**: 110 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.54 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.40 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.36 – 7.23 (m, 4H CH_{Ar}), 7.17 – 7.09 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.10 – 7.07 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.51 – 6.34 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.36 (s, 3H, CH₃), 2.35 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 148.3 (CH), 141.4, 140.1, 139.8, 139.6 (C_q), 132.2, 132.1 (CH), 129.9 (C_q), 129.3, 129.2, 124.9, 122.8 (CH), 119.0, 118.8 (C_q), 109.2 (CH), 99.2, 94.5, 85.4, 83.2 (C_q), 21.8, 21.8 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2209 (m), 1568 (m), 1531 (m), 1508 (m), 1488 (s), 1451 (m), 1422 (s), 1383 (m), 1337 (m), 1306 (m), 1280 (m), 1218 (m), 1179 (m), 1119 (m), 1084 (m), 1072 (m), 1061 (m), 1022 (m), 1010 (m), 962 (m), 919 (m), 828 (m), 812 (vs), 779 (w), 723 (vs), 680 (m),

¹ Ein quartäres Kohlenstoffatom ist im ¹³C-Spektrum vermutlich durch Überlagerung nicht zu sehen. In dem zyklisierten Produkt **2a** sind jedoch alle Kohlenstoffatome zu erkennen.

633 (m), 618 (m), 608 (m), 583 (m), 550 (m), 528 (s), 525 (s), 507 (m), 495 (s), 468 (m), 468 (m), 447 (m), 443 (m), 422 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 373$ (31), 372 (M^+ , 100), 371 (60), 370 (21), 356 (21), 279 (12), 177 (16), 140 (13), 139 (13), 115 (12), 91 (28), 89 (10), 77 (11), 65 (19), 63 (11), 51 (12), 39 (15). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{27}H_{20}N_2$ ($[M^+]$) 372.16265, gefunden 372.16210.

2,4-Bis((4-fluorphenyl)ethinyl)-3-(1H-pyrrol-1-yl)pyridin (1c)

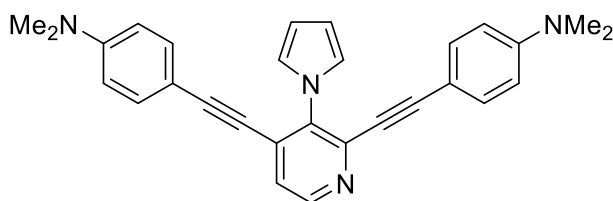


0,2 g 2,4-Dichlor-3-(1H-pyrrol-1-yl)pyridin nach Vorschrift AV3 liefern 0,27 g 2,4-Bis((4-fluorphenyl)ethinyl)-3-(1H-pyrrol-1-yl)pyridin als gelbbrauner Feststoff (Ausbeute 75%); **Smp**: 120-

123 °C.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 8.46$ (d, $^3J = 5.0$ Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.32 (d, $^3J = 5.1$ Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.31 – 7.24 (m, 4H, CH_{Ar}), 6.96 – 6.95 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.95 – 6.88 (m, 4H, CH_{Ar}), 6.33 – 6.32 (m, 2H, CH_{Ar}). **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 163.4$ (d, $^1J = 252.0$ Hz, CF), 163.3 (d, $^1J = 251.4$ Hz, CF), 148.5 (CH), 141.3, 139.8 (C_q), 134.3 (d, $^3J = 8.7$ Hz, CH), 134.2 (d, $^3J = 8.7$ Hz, CH), 129.7 (C_q), 125.0, 122.8 (CH), 118.0 (d, $^4J = 3.3$ Hz, C_q), 117.9 (d, $^4J = 3.5$ Hz, C_q), 116.0 (d, $^2J = 22.4$ Hz, CH), 115.9 (d, $^2J = 22.2$ Hz, CH), 109.4 (CH), 97.8, 93.2 (C_q), 85.5 (d, $^5J = 1.2$ Hz, C_q), 83.4 (d, $^5J = 1.2$ Hz, C_q). **^{19}F NMR** (282 MHz, $CDCl_3$) $\delta = -108.2$ (s), -108.8 (s). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2211$ (m), 1599 (m), 1570 (m), 1504 (s), 1486 (s), 1422 (m), 1397 (m), 1385 (m), 1341 (m), 1311 (w), 1296 (w), 1278 (m), 1263 (w), 1220 (s), 1154 (s), 1125 (m), 1090 (m), 1008 (m), 960 (m), 917 (m), 907 (m), 828 (vs), 789 (s), 746 (m), 725 (m), 707 (s), 643 (m), 626 (m), 606 (m), 583 (m), 560 (m), 528 (s), 495 (s), 462 (m), 420 (m), 410 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 381$ (29), 380 (M^+ , 100), 379 (84), 378 (35), 377 (18), 284 (15), 189 (13), 168 (10), 157 (16), 145 (15), 144 (15), 107 (10), 95 (24), 94 (11), 75 (17), 57 (13), 51 (12), 39 (13). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{25}H_{14}N_2F_2$ ($[M^+]$) 380.11250, gefunden 380.11196.

4,4'-((3-(1*H*-Pyrrol-1-yl)pyridin-2,4-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))bis(*N,N*-dimethylanilin) (1d)²

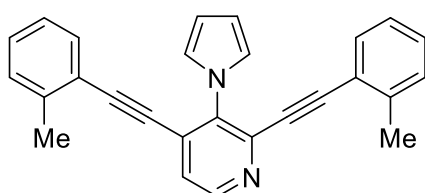


0,2 g 2,4-Dichlor-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin nach Vorschrift AV3 liefern 0,31 g 2,4-(4-Ethynyl-dimethylanilin)-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)-pyridin als gelbbrauner Feststoff

(Ausbeute 77%); **Smp**: 178-180 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.45 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.30 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.30 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.25 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.10 – 7.07 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.60 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4H, CH_{Ar}), 6.45 – 6.36 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.99 (s, 6H, NMe₂), 2.98 (s, 6H, NMe₂). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 151.0, 150.8 (C_q), 148.1 (CH), 141.9, 138.6 (C_q), 133.6, 133.5 (CH), 130.4 (C_q), 123.7, 122.8, 111.7, 111.7, 108.8 (CH), 108.6, 108.3, 100.9, 96.2, 84.8, 82.8 (C_q), 40.23, 40.21 (NMe₂). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2195 (s), 1603 (s), 1564 (s), 1558 (s), 1519 (vs), 1494 (s), 1442 (s), 1420 (s), 1358 (vs), 1280 (m), 1224 (s), 1203 (m), 1183 (s), 1156 (s), 1119 (m), 1082 (m), 1061 (s), 1008 (m), 962 (s), 942 (s), 921 (m), 874 (m), 863 (m), 839 (m), 814 (vs), 781 (m), 754 (m), 736 (m), 723 (vs), 694 (m), 657 (m), 637 (s), 620 (m), 581 (m), 530 (s), 515 (s), 486 (m), 474 (m), 455 (m), 427 (m), 412 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* = 431 (33), 430 (M⁺, 100), 429 (24), 415 (11), 414 (26), 413 (12), 215 (13), 214 (18). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₉H₂₆N₄ ([M⁺]) 430.21575, gefunden 430.21389.

3-(1*H*-Pyrrol-1-yl)-2,4-bis(*o*-tolylethinyl)pyridin (1e)



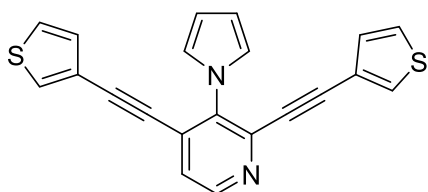
0,2 g 2,4-Dichlor-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin nach Vorschrift AV3 liefern 0,36 g 3-(1*H*-pyrrol-1-yl)-2,4-bis(*o*-tolylethinyl)pyridin als braunes Öl (Ausbeute 99%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.59 (d, ³*J* = 4.7 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.45 (d, ³*J* = 5.1 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.42 – 7.32 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.32 – 7.20 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.20 – 7.09 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.05 – 6.97 (m, 2H_{Ar}), 6.40 – 6.32 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.28 (s, 3H, CH₃), 2.27 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 148.6 (CH), 142.0, 141.3, 141.3, 139.5 (C_q), 133.0, 132.7 (CH), 130,5 (C_q), 129.8, 129.7, 129.6, 129.4, 125.7, 125.6, 125.3, 122.5 (CH), 121.8, 121.6 (C_q), 109.6 (CH), 97.7, 93.0, 89.5, 87.1 (C_q), 20.6, 20.5 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2209 (m), 2209 (m), 1570 (s), 1568 (m), 1531 (m), 1490 (s), 1455 (m), 1420 (s), 1381 (m), 1339 (w), 1306 (w), 1280 (w), 1259 (w), 1216 (w), 1193 (w), 1158 (w), 1111 (w), 1086

² Säulenchromatographie mit Hep/EE 5:1 → 3:1

(m), 1069 (m), 1043 (w), 1010 (m), 962 (m), 921 (m), 909 (m), 837 (m), 754 (vs), 713 (vs), 633 (m), 622 (m), 581 (m), 571 (m), 546 (s), 515 (w), 492 (m), 486 (m), 474 (m), 460 (m), 455 (m), 437 (m), 427 (m), 412 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 373$ (19), 372 (M^+ , 76), 371 (100), 370 (29), 369 (33), 368 (14), 367 (17), 358 (13), 357 (48), 356 (13), 355 (20), 279 (10), 184 (11), 178 (14), 177 (15). **HRMS** (ESI): berechnet für $C_{27}H_{21}N_2$ ($[M+H^+]$) 373.1705, gefunden 373.1702.

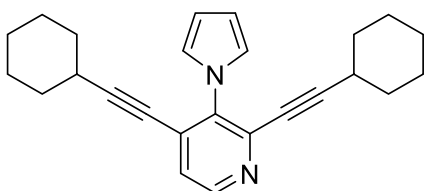
3-(1*H*-Pyrrol-1-yl)-2,4-bis(thiophen-3-ylethynyl)pyridin (1f)



0,2 g 2,4-Dichlor-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin nach Vorschrift AV3 liefern 0,34 g 3-(1*H*-pyrrol-1-yl)-2,4-bis(thiophen-3-ylethynyl)pyridin als gelbbrauner Feststoff (Ausbeute 99%); **Smp**: 125-127 °C.

¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 8.53$ (d, $^3J = 5.0$ Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.52 – 7.47 (m, 2H, CH_{Hetar}), 7.40 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.30 – 7.22 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.12 – 7.02 (m, 4H, CH_{Hetar}), 6.61 – 6.19 (m, 2H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 148.4$ (CH), 141.3, 139.6 (C_q), 131.1, 131.1, 130.0, 129.8 (CH), 129.7 (C_q), 125.9, 125.6, 124.8, 122.7 (CH), 121.2, 121.0 (C_q), 109.2 (CH), 94.2, 89.6, 85.5, 83.4 (C_q). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2211$ (m), 1572 (m), 1537 (w), 1490 (m), 1457 (w), 1432 (w), 1395 (m), 1383 (m), 1356 (m), 1311 (w), 1292 (w), 1271 (w), 1208 (w), 1183 (w), 1162 (w), 1119 (w), 1084 (m), 1065 (m), 1010 (w), 991 (m), 944 (w), 919 (w), 859 (m), 841 (m), 814 (w), 779 (vs), 725 (vs), 694 (m), 643 (m), 635 (m), 620 (vs), 583 (m), 567 (m), 550 (s), 525 (m), 505 (m), 478 (m), 457 (m), 443 (m), 412 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 358$ (11), 357 (27), 356 (M^+ , 100), 355 (66), 354 (19), 329 (13), 323 (13), 322 (13), 311 (15), 310 (10), 309 (10), 133 (10), 87 (11), 69 (19), 58 (17), 45 (66), 39 (14). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{21}H_{12}N_2S_2$ ($[M^+]$) 356.04419, gefunden 356.04364.

2,4-Bis(cyclohexylethynyl)-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin (1g)

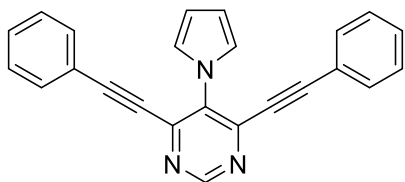


0,2 g 2,4-Dichlor-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin nach Vorschrift AV3 liefern 0,21 g 2,4-Bis(cyclohexylethynyl)-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin als braunes Öl (Ausbeute 61%).

¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 8.40$ (d, $^3J = 5.0$ Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.24 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 1H, CH_{Hetar}), 6.91 – 6.83 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.30 – 6.21 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.58 – 2.41 (m, 2H, CH), 1.79 – 1.52 (m, 8H, CH_2), 1.51 – 1.16 (m, 12H, CH_2). **¹³C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 148.0$ (CH), 141.7, 139.9, 130.5 (C_q), 125.3, 122.2, 108.8

(CH), 104.6, 99.9, 75.2, 77.3 (C_q), 31.9, 31.9 (CH₂), 29.8, 29.6 (CH), 25.9, 25.9, 24.7, 24.6 (CH₂). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2928 (s), 2852 (m), 2228 (m), 1572 (m), 1537 (w), 1492 (s), 1449 (m), 1422 (s), 1393 (w), 1362 (w), 1350 (w), 1300 (w), 1261 (w), 1086 (m), 1069 (m), 1010 (w), 919 (m), 909 (m), 888 (w), 859 (m), 837 (m), 725 (vs), 717 (vs), 694 (m), 645 (m), 643 (m), 635 (m), 635 (m), 620 (vs), 583 (m), 579 (w), 567 (m), 560 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 356 (M⁺, 29), 355 (27), 327 (15), 315 (13), 313 (15), 302 (17), 299 (10), 288 (12), 287 (11), 275 (15), 273 (14), 271 (11), 269 (14), 259 (10), 257 (19), 256 (12), 255 (19), 246 (10), 245 (26), 244 (12), 243 (32), 242 (17), 233 (20), 232 (14), 231 (27), 230 (23), 229 (27), 220 (16), 219 (41), 218 (20), 217 (28), 216 (17), 207 (10), 206 (18), 205 (19), 203 (10), 193 (15), 192 (14), 79 (10), 67 (24), 56 (26), 55 (34), 53 (13), 43 (11), 42 (10), 41 (100), 39 (27), 29 (27). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₅H₂₈N₂ ([M⁺]) 356.22525, gefunden 356.22470.

4,6-Bis(phenylethynyl)-5-(1H-pyrrol-1-yl)pyrimidin (**1h**)



In einem Druckrohr im Argongegenstrom werden 1 Äq. **E1** (200 mg, 0,94 mmol), CuI (0,04 Äq.), PdCl₂(CH₃CN)₂ (0,06 Äq.) und XPhos (0,12 Äq.) in 2 ml trockenem 1,4-Dioxan und 1 ml HN_iPr₂ gelöst und mit 2,2 Äq. des jeweiligen Alkins versetzt. Das Druckrohr wird mit einer Teflonkappe verschlossen und der Reaktionsansatz für 24 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die säulenchromatographische Reinigung (Hep/EE 10:1 → 5:1) liefert **1h** als gelben Feststoff (0,3 g, 95%); **Smp**: 103 °C.

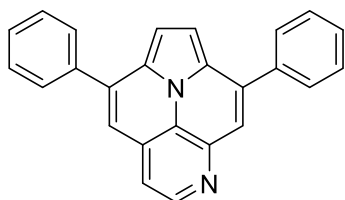
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.10 (s, 1H, CH_{Hetar}), 7.49 – 7.29 (m, 10H, CH_{Ar}), 7.32 – 6.98 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.61 – 6.26 (m, 2H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ = 156.9 (CH), 147.8 (C_q), 137.7 (C_q), 132.7 (CH), 130.5 (CH), 128.6 (CH), 122.6 (CH), 120.9 (C_q), 110.1 (CH), 99.3 (C_{Alkin}), 84.4 (C_{Alkin}). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3136 (w), 3056 (w), 2213 (m), 1539 (s), 1521 (m), 1492 (m), 1484 (m), 1440 (m), 1409 (m), 1385 (m), 1348 (m), 1306 (m), 1160 (m), 1098 (m), 1074 (m), 962 (m), 917 (m), 800 (m), 752 (s), 727 (vs), 682 (vs), 633 (m), 620 (m), 591 (m), 569 (m), 544 (s), 528 (vs), 509 (m), 472 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 346 (25), 345 (M⁺, 100), 344 (77), 343 (24), 342 (11), 318 (20), 317 (19), 316 (20), 268 (10), 164 (10), 163 (17), 158 (14), 151 (19), 145 (17), 140 (12), 139 (30), 138 (16), 131 (18), 127 (14), 114 (12), 113 (17), 100 (16), 99 (14), 88 (14), 87 (14), 77 (34), 76 (16), 75 (20), 74 (11), 52 (13), 51 (30),

50 (12), 39 (29). **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₄H₁₅N₃ ([M+H]⁺), 346.1344 gefunden 346.1347.

4.1.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV4) für die Synthese von 5,8-Indolizin[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridinen

1 Äq (100 mg, ~0,3 mmol). Edukt und 30 Äq. *p*-TsOH werden in 4 ml Xylol gelöst. Die Reaktionslösung wird für 6 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wird die Lösung mit einer gesättigten K₂CO₃-Lösung neutralisiert und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend säulenchromatographisch (Heptan/EtOAc 1:1) gereinigt.

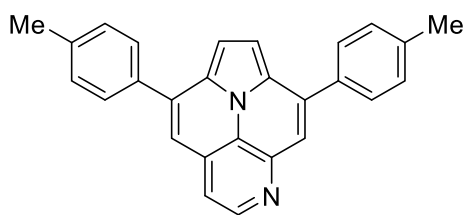
5,8-Diphenylindolizin[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin (2a)



0,1 g 2,4-(4-Ethynyl-dimethylanilin)-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin
nach Vorschrift AV4 liefern 0,07 g 5,8-Diphenylindolizin[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin als gelben Feststoff (Ausbeute 70%); **Smp**: 196-198 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 8.63 (d, ³J = 5.4 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.88 – 7.79 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.76 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.63 – 7.48 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.42 – 7.35 (m, 4H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 145.0 (CH), 143.9, 138.1, 138.0, 137.4, 136.6, 130.6 (C_q), 128.9, 128.9, 128.9, 128.8, 128.6, 128.6 (CH), 127.8, 127.3, 126.3 (C_q), 121.1, 116.4, 112.6, 109.2, 108.8 (CH). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 1609 (w), 1595 (w), 1576 (w), 1548 (w), 1529 (w), 1492 (w), 1445 (m), 1424 (m), 1391 (m), 1360 (m), 1321 (w), 1302 (m), 1263 (m), 1216 (w), 1177 (w), 1148 (w), 1123 (w), 1111 (w), 1072 (m), 1041 (m), 1030 (m), 1010 (w), 995 (w), 979 (w), 968 (w), 919 (w), 880 (m), 859 (m), 843 (w), 822 (w), 797 (m), 767 (s), 752 (m), 713 (m), 688 (vs), 670 (s), 639 (m), 620 (m), 610 (m), 591 (m), 583 (m), 554 (m), 530 (m), 466 (m), 408 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 345 (27), 344 (M⁺, 100), 343 (17), 342 (15), 341 (7), 340 (6), 172 (13), 171 (10). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₅H₁₆N₂ ([M⁺]) 344.1308, gefunden 344.1306.

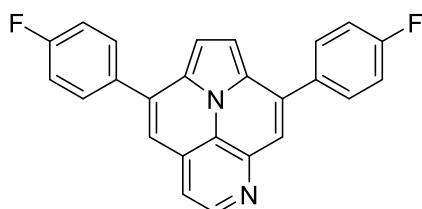
5,8-Di-*p*-tolylindolizin[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin (2b)³



0,1 g 3-(1*H*-Pyrrol-1-yl)-2,4-bis(*p*-tolylethynyl)pyridin nach Vorschrift AV4 liefern 0,1 g 5,8-Di-*p*-tolylindolizin[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin als gelben Feststoff (Ausbeute 97%); **Smp**: 231-233 °C.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 8.60 (d, ³*J* = 5.4 Hz, 1H, CH_{Heter}), 7.79 – 7.68 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.42 – 7.33 (m, 8H, CH_{Ar}), 2.48 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ = 145.1 (CH), 144.0, 139.1, 138.9, 137.5, 136.7, 135.4, 135.3, 130.8 (C_q), 129.8, 129.7, 128.6, 128.6 (CH), 127.8, 127.5, 126.5 (C_q), 120.9, 116.2, 112.5, 109.3, 108.9 (CH), 21.5 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1611 (m), 1595 (m), 1572 (m), 1508 (m), 1428 (s), 1407 (m), 1387 (m), 1362 (s), 1325 (m), 1304 (m), 1265 (m), 1183 (m), 1113 (m), 1039 (s), 1022 (m), 884 (m), 870 (m), 835 (s), 810 (vs), 795 (vs), 758 (s), 717 (vs), 672 (m), 620 (s), 604 (m), 591 (m), 585 (m), 554 (s), 501 (m), 484 (vs), 462 (m), 410 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* = 374 (4), 373 (30), 372 (M⁺, 100), 371 (7), 370 (6), 369 (7), 356 (6), 279 (5), 186 (6), 185 (4), 178 (5), 177 (5), 91 (7). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₇H₂₀N₂ ([M⁺]) 372.1627, gefunden 372.1618.

5,8-Bis(4-fluorphenyl)indolizin[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin (2c)⁴



0,1 g 2,4-Bis((4-fluorphenyl)ethynyl)-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin nach Vorschrift AV4 liefern 0,07 g 5,8-Bis(4-fluorphenyl)indolizin[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin als gelben Feststoff (Ausbeute 85%); **Smp**: 278-279 °C.

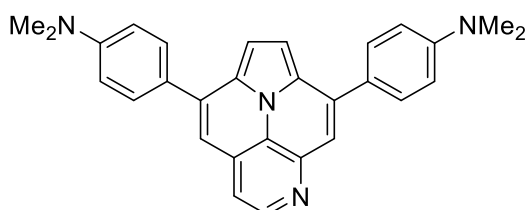
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.64 (d, ³*J* = 5.3 Hz, 1H, CH_{Heter}), 7.88 – 7.74 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.72 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.40 (d, ³*J* = 5.4 Hz, 1H, CH_{Heter}), 7.35 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.33 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.31 – 7.22 (m, 4H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 163.3 (d, ¹*J* = 242.7 Hz, CF), 145.3 (CH), 143.9, 136.5, 135.7 (C_q), 134.2 (d, ⁴*J* = 3.4 Hz, C_q), 134.1 (d, ⁴*J* = 3.3 Hz, C_q), 130.7 (C_q), 130.4 (d, ³*J* = 8.3 Hz, CH), 130.4 (d, ³*J* = 8.2 Hz, CH), 127.9, 127.4, 126.4 (C_q), 121.4, 116.6, 116.2 (d, ²*J* = 21.7 Hz, CH), 112.9, 109.2, 108.8 (CH). **¹⁹F NMR** (282 MHz, CDCl₃) δ = -112.3 (s), -112.7 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1607 (m), 1599 (m), 1533 (m), 1500 (vs), 1451 (w), 1432 (s), 1407 (m), 1387 (m), 1366 (s), 1323 (w), 1298 (m), 1265 (w), 1238 (s), 1224 (vs), 1177 (w), 1158 (s), 1125 (w), 1098 (m), 1047 (s), 1014 (m), 999 (w), 958 (w), 944 (w), 913 (m), 886 (m),

³ Die beiden Methylgruppen überlagern im ¹³C-Spektrum.

⁴ Die beiden Kohlenstoffatome mit der ¹*J*-Kopplung und ²*J*-Kopplung überlagern im ¹³C-Spektrum

865 (m), 837 (vs), 826 (s), 808 (m), 797 (vs), 767 (s), 725 (s), 711 (m), 680 (w), 672 (m), 647 (w), 635 (m), 626 (m), 618 (s), 606 (m), 583 (m), 554 (s), 503 (s), 464 (w), 445 (w), 422 (m), 404 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 381$ (33), 380 (M^+ , 100), 379 (16), 378 (17), 284 (10), 190 (16), 95 (12), 75 (19). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{25}H_{14}N_2F_2$ ($[M^+]$) 380.1125, gefunden 380.1115.

4,4'-(Indolizin[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin-5,8-diyl)bis(*N,N*-dimethylanilin) (2d)⁵



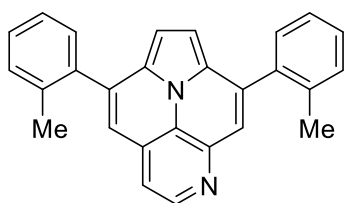
0,1 g 2,4-(4-Ethynyl-dimethylanilin)-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin nach Vorschrift AV4 liefern 0,07 g 4,4'-(Indolizin[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin-5,8-diyl)bis(*N,N*-dimethylanilin) als gelben Feststoff

(Ausbeute 73%); **Smp**: 225 °C.

¹H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 8.55$ (d, $^3J = 5.4$ Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.79 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.74 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.71 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.44 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.31 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.30 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 1H, CH_{Hetar}), 6.90 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.88 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.06 (s, 12H, NMe_2). **¹³C NMR** (63 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 151.0$, 150.9 (C_q), 144.8 (CH), 144.1, 137.6, 136.8, 131.0 (C_q), 129.6, 129.6 (CH), 127.6, 127.2, 126.6, 126.0, 125.9 (C_q), 119.6, 115.0, 112.6, 112.5, 111.9, 109.3, 108.9 (CH), 40.6, 40.5 (NMe_2). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2920$ (m), 2852 (m), 1603 (s), 1587 (s), 1519 (s), 1504 (s), 1482 (m), 1442 (m), 1430 (m), 1360 (s), 1263 (m), 1226 (s), 1193 (s), 1166 (s), 1123 (s), 1080 (m), 1063 (s), 1043 (s), 1018 (m), 995 (m), 944 (s), 911 (m), 863 (s), 826 (s), 816 (vs), 800 (vs), 787 (s), 767 (s), 754 (m), 729 (s), 711 (s), 674 (m), 614 (s), 604 (m), 585 (s), 554 (s), 517 (s), 480 (m), 470 (m), 418 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 432$ (21), 431 (63), 430 (M^+ , 63), 416 (14), 415 (22), 414 (56), 399 (10), 398 (29), 216 (18), 215 (100), 214 (47), 207 (14), 206 (29), 192 (18), 171 (12), 170 (17). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{29}H_{26}N_4$ ($[M^+]$) 430.2158, gefunden 430.2145.

⁵ Säulenchromatographie mit Hep/EE/NEt₃ 1:1:0,05 → 0:1:0,05

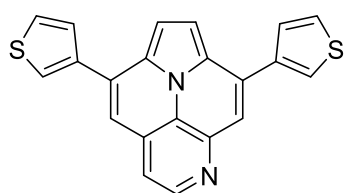
5,8-Di-*o*-tolylindolizin[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin (2e)⁶



0,08 g 3-(1*H*-Pyrrol-1-yl)-2,4-bis(*o*-tolylethynyl)pyridin nach
Vorschrift AV4 liefern 0,06 g 5,8-Di-*o*-tolylindolizin[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin als brauner Feststoff (Ausbeute 73%);
Smp: 132-135 °C.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 8.65 (d, ³*J* = 5.4 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.62 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.53 – 7.28 (m, 9H_{Ar}), 7.26 (s, 1H, CH_{Ar}), 6.97 – 6.87 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.32 (s, 3H, CH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ = 145.1 (CH), 143.9, 137.6, 137.4, 137.3, 136.6, 136.5, 136.4 (C_q), 130.7, 130.7 (CH), 130.6 (C_q), 129.9, 129.8, 128.7, 128.6 (CH), 127.9, 126.9 (C_q), 126.1, 126.0, 122.1, 117.3, 112.7, 109.3, 108.8 (CH), 20.3, 20.2 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1609 (w), 1589 (m), 1550 (w), 1529 (w), 1488 (w), 1455 (m), 1422 (m), 1391 (m), 1358 (s), 1315 (m), 1300 (m), 1265 (m), 1216 (w), 1195 (w), 1189 (w), 1175 (w), 1154 (w), 1142 (w), 1133 (w), 1105 (w), 1047 (m), 1034 (m), 999 (w), 950 (w), 911 (w), 872 (m), 861 (m), 828 (w), 793 (m), 767 (s), 754 (s), 725 (vs), 713 (s), 678 (m), 666 (m), 637 (m), 616 (m), 606 (m), 591 (m), 575 (w), 552 (s), 534 (m), 515 (m), 497 (m), 466 (m), 443 (m), 412 (w). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* = 373 (20), 372 (M⁺, 100), 371 (78), 370 (13), 369 (24), 368 (13), 367 (17), 280 (15), 279 (32), 177 (12), 78 (13), 77 (12), 65 (31), 51 (15), 39 (17). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₇H₂₀N₂ ([M⁺]) 372.1627, gefunden 372.1612.

5,8-Di(thiophen-3-yl)indolizin[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin (2f)



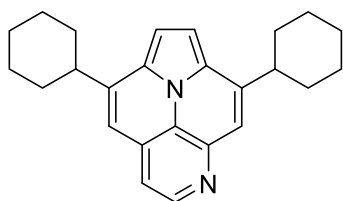
0,1 g 3-(1*H*-Pyrrol-1-yl)-2,4-bis(thiophen-3-ylethynyl)pyridin
nach Vorschrift AV4 liefern 0,07 g 5,8-Di(thiophen-3-
yl)indolizin[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin als gelben Feststoff
(Ausbeute 74%); **Smp:** 194-196 °C.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 8.60 (d, ³*J* = 5.4 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.85 – 7.80 (m, 2H, CH_{Hetar}), 7.81 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.65 – 7.57 (m, 2H, CH_{Hetar}), 7.54 (d, ³*J* = 2.9 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.52 (d, ³*J* = 3.0 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.46 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.42 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.34 (d, ³*J* = 5.4 Hz, 1H, CH_{Hetar}). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ = 145.2 (CH), 143.7, 138.8, 138.7, 132.0, 131.1, 130.5 (C_q), 127.8, 127.7 (CH), 127.6, 127.0 (C_q), 126.7, 126.6 (CH), 126.1 (C_q), 124.4, 124.2, 120.6, 115.9, 112.7, 109.2, 108.7 (CH). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1609 (w), 1591 (m), 1556 (w), 1535 (w), 1529 (w), 1510 (w), 1426 (m), 1395 (m), 1354 (m), 1302 (w), 1286 (w), 1265 (m),

⁶ Ein quartäres Kohlenstoffatom ist vermutlich durch Überlagerung nicht im ¹³C-Spektrum zu erkennen.

1216 (m), 1197 (w), 1179 (w), 1154 (w), 1119 (w), 1076 (w), 1043 (m), 1020 (w), 1008 (w), 857 (m), 845 (s), 795 (m), 779 (vs), 756 (s), 709 (s), 686 (m), 655 (vs), 637 (m), 616 (m), 600 (m), 583 (m), 548 (s), 538 (m), 466 (m), 455 (m), 404 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 358$ (11), 357 (23), 356 (M^+ , 100), 355 (10), 354 (7), 311 (6), 309 (6), 178 (6), 45 (17). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{21}H_{12}N_2S_2$ ($[M^+]$) 356.0442, gefunden 356.0432.

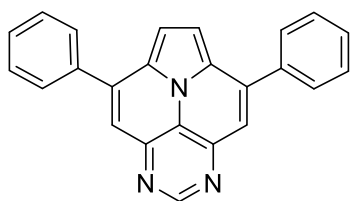
5,8-Dicyclohexylindolizin[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin (**2g**)⁷



0,1 g 4,6-Bis(phenylethynyl)-5-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyrimidin nach Vorschrift AV4 liefern 0,04 g 5,8-Dicyclohexylindolizin[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin als gelben Feststoff (Ausbeute 41%); **Smp**: 308 °C.

¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 8.52$ (d, $^3J = 5.4$ Hz, 1H, CH_{Heter}), 7.54 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.33 – 7.27 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.26 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.17 (s, 1H, CH_{Ar}), 3.16 – 3.04 (m, 2H, CH), 2.20 – 2.08 (m, 4H, CH_2), 1.99 – 1.92 (m, 4H, CH_2), 1.88 – 1.81 (m, 2H, CH_2), 1.76 – 1.61 (m, 4H, CH_2), 1.61 – 1.47 (m, 4H, CH_2), 1.45 – 1.31 (m, 2H, CH_2). **¹³C NMR** (63 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 144.4$ (CH), 144.0, 143.3, 142.4, 130.9, 127.8, 126.8 (C_q), 117.3, 112.8, 112.0, 106.4, 106.0, 41.3, 41.2 (CH), 33.5, 33.4, 33.4, 27.1, 27.0, 26.4 (CH_2). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2920$ (s), 2850 (s), 1595 (m), 1533 (m), 1447 (s), 1436 (s), 1397 (m), 1354 (s), 1269 (m), 1041 (m), 861 (vs), 795 (m), 758 (s), 711 (m), 573 (m), 552 (s). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 357$ (28), 356 (M^+ , 87), 301 (20), 269 (11), 257 (12), 256 (14), 255 (12), 245 (15), 244 (13), 243 (22), 242 (14), 232 (15), 231 (22), 230 (11), 229 (12), 219 (12), 218 (18), 217 (12), 73 (11), 68 (10), 67 (14), 56 (65), 55 (57), 43 (16), 42 (14), 41 (100). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{25}H_{28}N_2$ ($[M^+]$) 356.2253, gefunden 356.2241.

5,8-Diphenylpyrimido[4,5,6-*ija*]pyrrol[2,1,5-*de*]chinolizin (**2h**)



0,1 g 4,6-Bis(phenylethynyl)-5-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyrimidin nach Vorschrift AV4 liefern 0,04 g 5,8-Diphenylpyrimido[4,5,6-*ij*]pyrrol[2,1,5-*de*]chinolizin als gelben Feststoff (Ausbeute 42%); **Smp**: 234-236 °C **¹H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$)

$\delta = 9.2$ (s, 1H, CH_{Heter}), 7.9 – 7.8 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.8 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.7 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.6 – 7.5

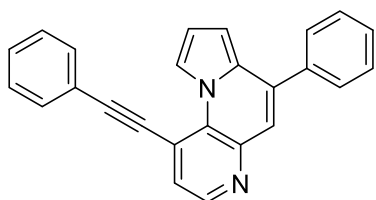
⁷ Ein quartäres Kohlenstoffatom ist vermutlich durch Überlagerung nicht im ¹³C-Spektrum zu erkennen.

(m, 6H, CH_{Ar}). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 155.4 (CH), 146.9 (C_q), 140.5 (C_q), 137.5 (C_q), 129.5 (CH), 129.3 (CH), 129.1 (CH), 127.2 (C_q), 124.3 (C_q), 118.7 (CH), 112.3 (CH). IR (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 1611 (m), 1591 (m), 1576 (m), 1504 (m), 1449 (s), 1346 (s), 1323 (s), 1269 (w), 1045 (m), 900 (m), 859 (m), 845 (m), 773 (s), 756 (m), 717 (m), 690 (vs), 674 (m), 643 (m), 612 (m), 596 (m), 560 (s), 472 (m). MS (EI, 70 eV): m/z = 346 (25), 345 (M⁺, 100), 344 (20), 316 (6), 172 (17), 159 (5), 158 (6), 77 (5), 51 (6). HRMS (ESI): berechnet für C₂₄H₁₅N₃ ([M+H]⁺), 346.1344 gefunden 346.1348.

4.1.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV5) für die Synthese von 6-(Alkynyl)pyrrolyl[1,2-*a*][1,5]naphthyridinen

1 Äq. Edukt (100 mg, ~0,3 mmol) wird in 3 ml TFA gelöst und 3 h unter Rückfluss gerührt. Dann wird die Reaktionslösung mit einer gesättigten K₂CO₃-Lösung neutralisiert. Die wässrige Phase wird mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend säulenchromatographisch (Heptan/EtOAc, 3:1) gereinigt.

6-Phenyl-1-(phenylethynyl)pyrrolyl[1,2-*a*][1,5]naphthyridin (3a)



0,1 g 2,4-(Phenylethynyl)-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin nach Vorschrift AV5 liefern 0,08 g 6-Phenyl-1-(phenylethynyl)pyrrolyl[1,2-*a*][1,5]naphthyridin als gelben Feststoff (Ausbeute 75%) Smp: 175-177 °C. ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 9.45 (dd, ³J = 3.1 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.57 (d, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.79 – 7.71 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.71 – 7.63 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.57 – 7.37 (m, 7H_{Ar}), 7.25 (s, 1H, CH_{Ar}) 6.84 (dd, ³J = 4.0 Hz, ⁴J = 3.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.71 (dd, ³J = 3.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}). ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ = 144.9 (CH), 144.2, 138.3, 137.2 (C_q), 131.8 (CH), 131.4 (C_q), 129.8, 128.9, 128.8, 128.8, 128.5 (CH), 128.5 (C_q), 126.0 (CH), 122.2 (C_q), 119.6, 118.6 (CH), 118.2 (C_q), 113.1, 104.9 (CH), 99.4, 87.3 (C_q). IR (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 2955 (m), 2922 (s), 2852 (m), 2207 (w), 1727 (m), 1461 (m), 1442 (m), 1377 (m), 1364 (m), 1311 (m), 1259 (s), 1210 (s), 1181 (s), 1160 (s), 1078 (s), 1022 (s), 968 (s), 915 (m), 894 (m), 849 (m), 800 (s), 756 (s), 690 (vs), 647 (s), 587 (s), 554 (s), 530 (s), 495 (s), 484 (s), 466 (s), 439 (s), 429 (s). MS (EI, 70 eV): m/z = 347 (15), 344 (M⁺, 18), 343 (11), 319 (18), 316 (10), 219 (16), 181 (20), 169 (29), 131 (31), 119 (29), 78 (17), 69 (100), 63 (20), 45 (10), 44 (32), 43 (21), 32 (35). HRMS (EI): berechnet für C₂₅H₁₆N₂ ([M⁺]) 344.1314, gefunden 344.1299.

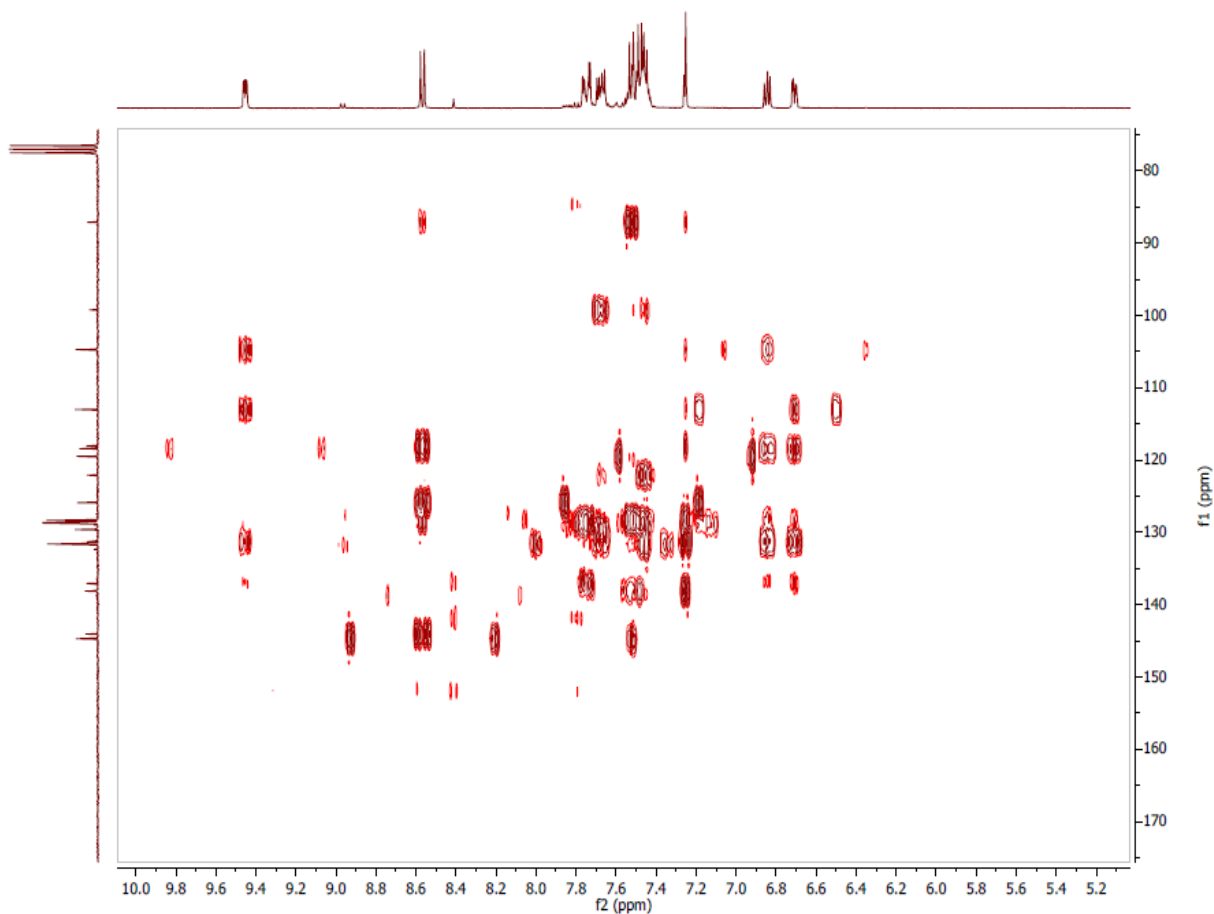
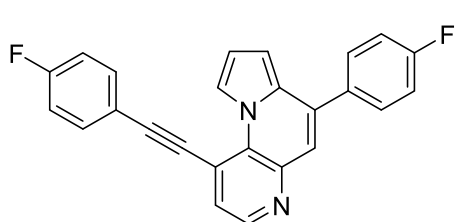


Abbildung 43: HMBC Spektrum von **3a**

6-(4-Fluorphenyl)-1-((4-fluorphenyl)ethinyl)pyrrolyl[1,2-*a*][1,5]naphthyridin (**3b**)

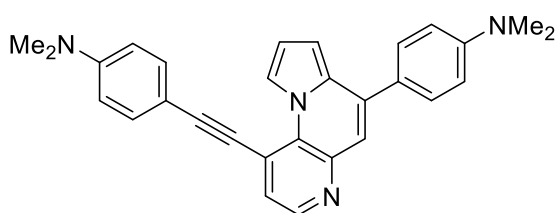


0,1 g 2,4-Bis((4-fluorphenyl)ethinyl)-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin nach Vorschrift AV5 liefern 0,07 g 6-(4-Fluorphenyl)-1-((4-fluorphenyl)ethinyl)pyrrolyl[1,2-*a*][1,5]naphthyridin als gelben Feststoff (Ausbeute 67%), **Smp**: 152-154 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.32 (dd, ³*J* = 3.1 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.49 (d, ³*J* = 4.9 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.68 – 7.54 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.44 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.16 – 7.03 (m, 5H_{Ar}), 6.77 (dd, ³*J* = 3.9 Hz, ⁴*J* = 3.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.58 (dd, ³*J* = 3.9 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 163.5 (d, ¹*J* = 252.1 Hz, CF), 163.1 (d, ¹*J* = 248.1 Hz, CF), 145.0 (CH), 144.1, 136.2 (C_q), 134.2 (d, ⁴*J* = 3.4 Hz, C_q), 133.8 (d, ³*J* = 8.6 Hz, CH), 131.4 (C_q), 130.2 (d, ³*J* = 8.1 Hz, CH), 128.4 (C_q), 126.1, 119.7, 118.6 (CH), 118.3 (d, ⁴*J* = 3.5 Hz, C_q), 118.1 (C_q), 116.4 (d, ²*J* = 22.3 Hz, CH), 115.8 (d, ²*J* = 21.5 Hz, CH),

113.2, 104.8 (CH), 98.2 (C_q), 86.9 (d, ⁵J = 1.6 Hz, C_q). ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ = -108.2 (s), -112.9 (s). IR (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 3041 (w), 3035 (w), 2213 (w), 1599 (m), 1587 (w), 1572 (m), 1548 (w), 1504 (s), 1486 (m), 1459 (m), 1420 (m), 1412 (m), 1403 (m), 1387 (m), 1366 (m), 1341 (w), 1298 (w), 1284 (m), 1265 (w), 1253 (w), 1228 (s), 1218 (s), 1183 (m), 1154 (m), 1117 (m), 1092 (m), 1045 (w), 1010 (m), 960 (w), 917 (w), 903 (w), 892 (m), 849 (w), 826 (vs), 806 (m), 783 (m), 767 (m), 723 (w), 707 (s), 690 (s), 657 (m), 628 (m), 614 (m), 604 (m), 585 (m), 573 (m), 563 (m), 552 (w), 525 (s), 517 (m), 507 (s), 495 (s), 464 (m), 418 (m). MS (EI, 70 eV): m/z = 381 (27), 380 (M⁺, 100), 379 (60), 378 (28), 377 (9), 376 (7), 284 (6), 190 (9), 189 (16), 179 (9). HRMS (ESI): berechnet für C₂₅H₁₄N₂F₂ ([M+H]⁺) 381.1203, gefunden 381.1201

4-(1-((4-(Dimethylamin)phenyl)ethynyl)pyrrolyl[1,2-a][1,5]naphthyridin-6-yl)-N,N-dimethylanilin (3c)⁸



0,1 g 2,4-(4-Ethynyl-dimethylanilin)-3-(1H-pyrrol-1-yl)pyridin wird in 3 ml TFA gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Reaktionslösung mit einer gesättigten K₂CO₃-Lösung neutralisiert. Die wässrige Phase wird mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend säulenchromatographisch (Heptan/EtOAc) gereinigt. So werden 0,06 g 4-(1-((4-(Dimethylamin)phenyl)ethynyl)pyrrolyl[1,2-a][1,5]naphthyridin-6-yl)-N,N-dimethylanilin als orangener Feststoff (Ausbeute 58%); Smp: 235-238 °C erhalten.

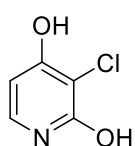
¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 9.53 (dd, ³J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 8.50 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.74 – 7.63 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.59 – 7.51 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.44 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.20 (s, 1H, CH_{Ar}), 6.88 – 6.80 (m, 3H_{Ar}), 6.78 (dd, ³J = 3.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 6.77 – 6.69 (m, 2H, CH_{Ar}), 3.05 (s, 12H, NMe₂). ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ = 151.0, 150.9, 144.6 (C_q), 144.4 (CH), 137.1, 136.2 (C_q), 133.0 (CH), 131.7 (C_q), 129.4 (CH), 127.9, 126.2 (C_q), 125.1, 118.6, 118.3, 112.6, 112.4, 112.0 (CH), 108.7 (C_q), 104.6 (CH), 86.1, 81.8 (C_q), 40.6, 40.3 (NMe₂). IR (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 2887 (m), 2800 (m), 2193 (m), 1605 (m), 1595 (m), 1566 (m), 1541 (m), 1517 (s), 1467 (m), 1442 (m), 1409 (m), 1356 (s), 1306 (m), 1290 (m), 1265 (m), 1251 (m), 1226 (s), 1203 (s), 1164 (s), 1142 (m), 1111 (s), 1082

⁸ Säulenchromatographie mit Hep/EE, 1:1

(m), 1063 (s), 1043 (m), 1022 (m), 999 (m), 973 (m), 964 (m), 944 (m), 898 (m), 876 (m), 863 (m), 814 (vs), 787 (s), 769 (m), 748 (m), 732 (m), 711 (s), 696 (s), 655 (m), 631 (m), 602 (m), 587 (m), 569 (m), 525 (s), 519 (s), 517 (m), 507 (s), 495 (s), 478 (m), 464 (m), 439 (m), 418 (m), 416 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 432$ (17), 431 (87), 430 (M^+ , 100), 429 (65), 416 (14), 415 (26), 414 (72), 413 (14), 399 (12), 398 (29), 370 (14), 369 (12), 215 (41), 214 (34), 78 (64), 77 (25), 63 (73), 61 (10), 45 (22), 44 (45), 32 (42). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{29}H_{26}N_4$ ($[M^+]$) 430.2158, gefunden 430.2139.

4.1.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV6) für die Synthese von E3

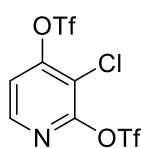
3-Chlor-2,4-dihydroxypyridin



Zu einer Lösung von 5 g 2,4-Dihydroxypyridin in 50 ml HCl (38%) werden bei Raumtemperatur unter Rühren über den Zeitraum einer halben Stunde 6 ml Wasserstoffperoxid hinzugegeben (stark exotherme Reaktion). Nach der vollständigen Zugabe wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Danach wird die Reaktionslösung mit 100 ml Eiswasser versetzt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und getrocknet. Es werden 5,2 g (79%) von 3-Chlor-2,4-dihydroxypyridin mit einem Zersetzungspunkt von 314 °C erhalten.

1H NMR (500 MHz, DMSO) $\delta = 11.47$ (s, 1H, OH), 11.22 (s, 1H, OH), 7.21 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 1H, $CH_{H_{etar}}$), 6.01 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 1H, $CH_{H_{etar}}$). **^{13}C NMR** (126 MHz, DMSO) $\delta = 162.4$ (C_q), 160.1 (C_q), 133.3 (CH), 104.4 (C_q), 98.8 (CH). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2996$ (m), 2930 (m), 2842 (m), 1626 (s), 1552 (s), 1475 (s), 1445 (m), 1327 (s), 1311 (s), 1269 (s), 1238 (m), 1189 (m), 1123 (m), 1053 (s), 863 (m), 822 (s), 781 (vs), 657 (s), 647 (s), 577 (m), 540 (s), 497 (m), 476 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 147 (41), 146 (8), 145 (M^+ , 96), 70 (100). **HRMS** (ESI): berechnet für $C_5H_4ClNO_2$ ($[M+H^+]$) 146.0009, gefunden 146.0007.

3-Chlorpyridin-2,4-diyl bis(trifluormethansulfonat) (E3)



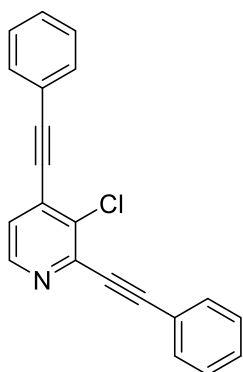
Zu einer Lösung von 2 g 3-Chlor-2,4-dihydroxypyridin in 50 ml Dichlormethan und 5 ml Pyridin werden bei 0 °C unter Rühren 7,1 ml Trifluormethansulfonsäureanhydrid hinzugegeben und für 16 Stunden bei 25 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 50 ml Wasser versetzt und anschließend dreimal mit 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Heptan:DCM 10:1) aufgereinigt, was 4,2 g (73%) 3-Chlorpyridin-2,4-diyl bis(trifluormethansulfonat) als farbloses Öl ergibt.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.40 (d, ³J = 5.5 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.46 (d, ³J = 5.5 Hz, 1H, CH_{Hetar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 154.6 (C_q), 153.3 (C_q), 146.8 (CH), 118.5 (q, ¹J = 321.0 Hz, CF₃), 118.41 (q, ¹J = 320.9 Hz, CF₃), 118.0 (CH), 116.7 (C_q). **¹⁹F NMR** (282 MHz, CDCl₃) δ = -72.74, -72.80. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1581 (w), 1566 (w), 1461 (w), 1430 (s), 1395 (s), 1208 (vs), 1127 (vs), 1061 (w), 983 (vs), 865 (m), 841 (m), 789 (s), 764 (m), 736 (s), 703 (m), 684 (m), 659 (m), 589 (s), 571 (s), 521 (s), 499 (m), 486 (m), 470 (m). **MS** (EI, 70°eV): *m/z* (%) = 411 (M⁺, 18), 409 (M⁺, 40), 260 (12), 253 (28), 246 (16), 186 (43), 184 (98), 130 (11), 96 (20), 80 (20), 69 (100), 52 (12). **HRMS** (EI): berechnet für C₇H₂ClF₆NO₆S₂ [M⁺] 408.8911, gefunden 408.8916, C₇H₂³⁷ClF₆NO₆S₂ [M⁺] 410.8881, gefunden 410.8887.

4.1.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV7) für die Synthese von 3,5-Bis(alkinyl)-4-chlorpyridinen

In einem Druckrohr im Argongegenstrom wurden 1 Äq. **E3** (200 mg, 0,5 mmol), CuI (0,05 Äq.) und Pd(PPh₃)₄ (0,025 Äq.) in 2 ml trockenem Acetonitril und 1 ml HN_iPr₂ gelöst und mit 2,2 Äq. des jeweiligen Alkins versetzt. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und der Reaktionsansatz für 24 h bei 25 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 10:1 → 5:1) lassen sich die alkinylierten Produkte **4a-g** als Reinstoffe isolieren.

3-Chlor-2,4-bis(phenylethynyl)pyridin (**4a**)⁹

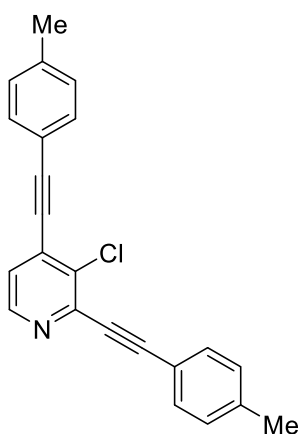


Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV7) kann **4a** als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 87% (133,5 mg) isoliert werden, **Smp.** 72-73 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.47 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH), 7.68 – 7.60 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.43 – 7.36 (m, 7H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 147.4 (CH), 144.3 (C_q), 142.8 (C_q), 132.4 (CH), 132.3 (CH), 132.0 (C_q), 129.9 (CH), 129.6 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (CH),

125.6 (CH), 122.1 (C_q), 121.9 (C_q), 99.8 (C_{Alkin}), 86.1 (C_{Alkin}), 84.1 (C_{Alkin}) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2211 (m), 1564 (s), 1521 (m), 1490 (m), 1442 (s), 1391 (m), 1319 (m), 1214 (m), 1117 (m), 1036 (m), 954 (m), 917 (m), 841 (s), 754 (vs), 688 (vs), 618 (m), 583 (m), 538 (s), 515 (s), 488 (m). **MS** (EI, 70°eV): *m/z* (%) = 316 (8), 315 (M⁺, 35), 314 (25), 313 ([M]⁺, 100), 278 (7), 277 (16), 250 (11), 156 (8), 150 (7), 126 (5), 125 (9). **HRMS** (EI): Berechnet für C₂₁H₁₂N₁Cl₁ ([M]⁺) 313.0653, gefunden 313.0652. Berechnet für C₂₁H₁₂N₁³⁷Cl₁ ([M]⁺) 315.0623, gefunden 315.0630.

3-Chlor-2,4-bis(*p*-tolylethynyl)pyridin (**4b**)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV7) kann **4b** als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 81% (134,3 mg) isoliert werden, **Smp.** 116-118 °C.

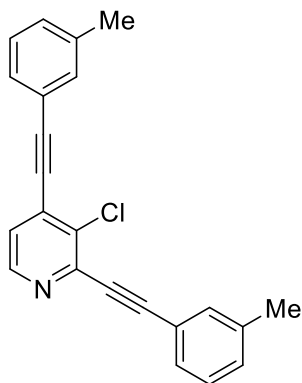
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 8.44 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH), 7.55 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.50 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.34 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH) 7.20 (t, ³J = 7.7 Hz, 4H, CH_{Ar}), 2.40 (s, 3H, CH₃), 2.39 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 147.3 (CH), 142.9 (C_q), 140.3 (C_q), 140.0 (C_q), 134.6 (C_q), 132.4 (CH),

132.2 (CH), 132.1 (C_q), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 125.3 (CH), 119.0 (C_q), 118.8 (C_q), 100.1 (C_{Alkin}), 95.4 (C_{Alkin}), 85.7 (C_{Alkin}), 83.7 (C_{Alkin}), 21.8 (CH₃), 21.8 (CH₃) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2213 (m), 1727 (w), 1601 (w), 1562 (s), 1508 (m), 1440 (m), 1389 (s), 1119 (m), 1034 (m), 950 (m), 826 (m), 814 (vs), 618 (m), 540 (m), 534 (m), 521 (s), 497 (m), 422 (m). **MS** (EI, 70°eV): *m/z* (%) = 344 (8), 343 (35), 342 (27), 341 ([M]⁺, 100), 305 (5), 304 (5), 290 (5), 152

⁹ Ein quartäres Kohlenstoffatom der Dreifachbindung ist vermutlich durch Überlagerung nicht im ¹³C-Spektrum zu erkennen.

(4), 151 (5), 139 (5). **HRMS** (EI): Berechnet für C₂₃H₁₆N₁Cl₁ ([M]⁺) 341.0966, gefunden 341.0964. Berechnet für C₂₃H₁₆N₁³⁷Cl₁ ([M]⁺) 343.0936, gefunden 342.9787.

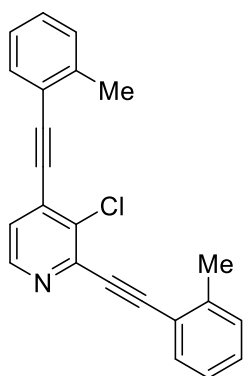
3-Chlor-2,4-bis(*m*-tolylethynyl)pyridin (**4c**)¹⁰



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV7) kann **4c** als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 70% (117,1 mg) isoliert werden, **Smp.** 81-83 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 8.46 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH), 7.50 – 7.40 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.36 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH), 7.31 – 7.27 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.25 – 7.20 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.39 (s, 3H, CH₃), 2.38 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 147.3 (CH), 142.8 (C_q), 138.5 (C_q), 138.3 (C_q), 134.7 (C_q), 132.9 (CH), 132.7 (CH), 132.0 (C_q), 130.8 (CH), 130.5 (CH), 129.5 (CH), 129.3 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 125.4 (CH), 121.9 (C_q), 121.7 (C_q), 100.0 (C_{Alkin}), 95.3 (C_{Alkin}), 85.9 (C_{Alkin}), 83.8 (C_{Alkin}), 21.4 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 2209 (m), 1560 (s), 1521 (m), 1484 (m), 1442 (s), 1383 (s), 1325 (m), 1226 (m), 1117 (m), 1034 (m), 907 (m), 878 (m), 832 (m), 783 (vs), 686 (vs), 616 (m), 546 (s), 513 (m), 490 (m), 445 (s). **MS** (EI, 70°eV): *m/z* (%) = 344 (8), 343 (34), 342 (26), 341 ([M]⁺, 100), 305 (6), 304 (5), 290 (6), 170 (7), 152 (5), 151 (5), 139 (6). **HRMS** (EI): Berechnet für C₂₃H₁₆N₁Cl₁ ([M]⁺) 341.0966, gefunden 341.0963. Berechnet für C₂₃H₁₆N₁³⁷Cl₁ ([M]⁺) 343.0936, gefunden 343.0941.

3-Chlor-2,4-bis(*o*-tolylethynyl)pyridin (**4d**)



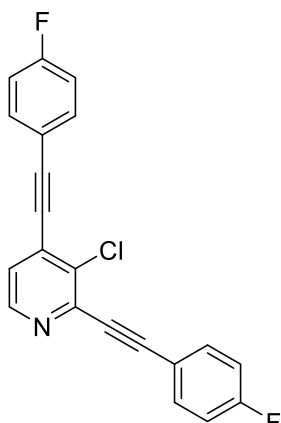
Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV7) kann **4d** als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 73% (122,1 mg) isoliert werden, **Smp.** 66-68 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 8.48 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH), 7.64 (d, ³J = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.57 (d, ³J = 7.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.38 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH), 7.35 – 7.27 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.23 (d, ³J = 7.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.20 (d, ³J = 6.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 2.61 (s, 3H, CH₃), 2.58 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ = 147.4 (CH), 143.0 (C_q), 141.5 (C_q), 141.4 (C_q), 134.6 (C_q), 132.9 (CH), 132.7 (CH), 132.2 (C_q), 129.9 (CH), 129.9 (CH), 129.8 (CH), 129.6

¹⁰ Eins der Methyl-Kohlenstoffatome ist vermutlich durch Überlagerung nicht im ¹³C-Spektrum zu erkennen. Im ¹H-Spektrum sind jedoch zwei Methylgruppen sichtbar.

(CH), 125.9 (CH), 125.8 (CH), 125.3 (CH), 121.9 (C_q), 121.7 (C_q), 98.9 (C_{Alkin}), 94.2 (C_{Alkin}), 90.0 (C_{Alkin}), 87.9 (C_{Alkin}), 21.1 (CH₃), 21.0 (CH₃) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2209 (s), 1560 (s), 1519 (m), 1484 (m), 1447 (m), 1385 (s), 1321 (m), 1216 (m), 1109 (m), 1036 (m), 958 (m), 826 (m), 746 (vs), 711 (s), 542 (m), 523 (m), 451 (s). **MS** (EI, 70^oeV): m/z (%) = 344 (8), 343 (34), 342 (27), 341 ([M]⁺, 100), 306 (10), 305 (14), 304 (28), 303 (11), 302 (10), 290 (5), 278 (6), 277 (6), 276 (8), 163 (6), 152 (12), 151 (9), 139 (8), 138 (6), 115 (11). **HRMS** (EI): Berechnet für C₂₃H₁₆N₁Cl₁ ([M]⁺) 341.09658, gefunden 341.09649. Berechnet für C₂₃H₁₆N₁³⁷Cl₁ ([M]⁺) 343.0936, gefunden 343.0942.

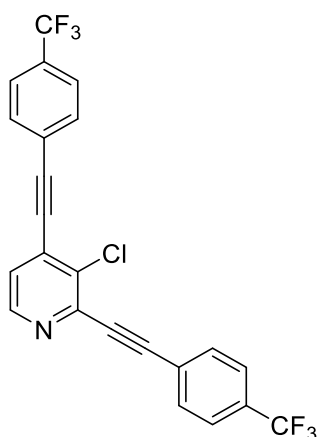
3-Chlor-2,4-bis((4-fluorphenyl)ethynyl)pyridin (4e)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV7) kann **4e** als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 68% (116,3 mg) isoliert werden, **Smp.** 142,144 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 8.47 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH), 7.65 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 5.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.60 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 5.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.36 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH), 7.12 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.08 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 163.5 (d, ¹J = 252.2 Hz, CF), 163.4 (d, ¹J = 251.5 Hz, CF), 147.4 (CH), 142.7 (C_q), 134.7 (C_q), 134.5 (d, ³J = 8.9 Hz, CH), 134.3 (d, ³J = 8.8 Hz, CH), 131.8 (C_q), 125.5 (CH), 118.1 (d, ⁴J = 3.5 Hz, C_q), 118.0 (d, ⁴J = 3.6 Hz, C_q), 116.2 (d, ²J = 22.3 Hz, CH), 116.0 (d, ²J = 22.2 Hz, CH), 98.7 (C_{Alkin}), 94.0 (C_{Alkin}), 85.9 (d, ⁵J = 1.3 Hz, C_{Alkin}), 83.8 (d, ⁵J = 1.7 Hz, C_{Alkin}). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃) δ = -108.19 (s, 1F, CF) ppm, -108.71 (s, 1F, CF) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2213 (m), 1599 (m), 1562 (s), 1504 (s), 1442 (m), 1389 (m), 1323 (m), 1220 (s), 1156 (s), 1117 (m), 1092 (m), 1039 (m), 954 (m), 826 (vs), 797 (s), 717 (m), 521 (s), 509 (m), 495 (s), 476 (m), 447 (m). **MS** (EI, 70^oeV): m/z (%) = 352 (8), 351 (35), 350 (25), 349 ([M]⁺, 100), 314 (6), 313 (16), 174 (8), 168 (5), 144 (5), 143 (6). **HRMS** (EI): Berechnet für C₂₁H₁₀N₁Cl₁F₂ ([M]⁺) 349.0464, gefunden 349.0459. Berechnet für C₂₁H₁₀N₁³⁷Cl₁F₂ ([M]⁺) 351.0435, gefunden 351.0437.

3-Chlor-2,4-bis((4-(trifluormethyl)phenyl)ethynyl)pyridin (**4f**)

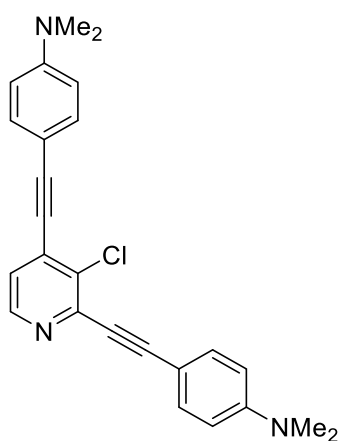


Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV7) kann **4f** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 88% (193,6 mg) isoliert werden, **Smp.** 108-110 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 8.52 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH), 7.77 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.72 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.67 (t, ³J = 7.8 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.43 (d, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH) ppm.

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ = 147.6 (CH), 142.4 (C_q), 132.6 (C_q), 132.5 (CH), 131.6 (q, ²J = 32.9 Hz, C_q), 131.4 (C_q), 131.3 (q, ²J = 32.8 Hz, C_q), 130.2 (C_q), 130.2 (C_q), 125.9 (q, ⁴J = 1.5 Hz, CH), 125.6 (q, ³J = 3.8 Hz, CH), 125.4 (q, ³J = 3.7 Hz, CH), 125.3 (q, ⁴J = 1.5 Hz, CH), 123.9 (q, ¹J = 272.4 Hz, CF₃), 123.8 (q, ¹J = 272.5 Hz, CF₃), 97.8 (C_q), 93.2 (C_q), 87.7 (C_q), 85.6 (C_q). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃) δ = -62.96 (CF₃), -63.00 (CF₃) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2924 (w), 2217 (w), 1613 (m), 1564 (m), 1525 (w), 1449 (m), 1405 (m), 1389 (m), 1319 (vs), 1164 (s), 1117 (vs), 1102 (vs), 1063 (vs), 1012 (s), 956 (m), 835 (s), 717 (m), 596 (s), 517 (m). **MS** (EI, 70°eV): *m/z* (%) = 452 (8), 451 (35), 450 (26), 449 ([M]⁺, 100), 430 (8), 345 (6), 225 (11), 199 (5). **HRMS** (EI): Berechnet für C₂₃H₁₀N₁Cl₁F₆ ([M]⁺) 449.0401, gefunden 449.0403. Berechnet für C₂₃H₁₀N₁³⁷Cl₁F₆ ([M]⁺) 451.0371, gefunden 451.0377.

4,4'-((3-Chlorpyridin-2,4-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))bis(*N,N*-dimethylanilin) (**4g**)¹¹



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV7) kann **4a** als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 50% (97,8 mg) isoliert werden, **Smp.** 183-185 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 8.36 (d, ³J = 5.0 Hz, 1H, CH), 7.53 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.48 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.24 (d, ³J = 5.0 Hz, 1H, CH), 6.68 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.67 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.03 (s, 6H, CH₃), 3.02 (s, 6H, CH₃) ppm. **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ = 151.1 (C_q), 150.9 (C_q),

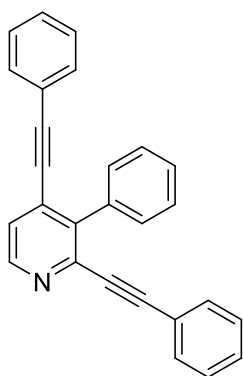
147.1 (CH), 143.3 (C_q), 133.8 (CH), 133.6 (CH), 133.5 (C_q), 132.5 (C_q), 124.2 (CH), 111.8 (CH), 108.7 (C_q), 108.4 (C_q), 101.9 (C_{Alkin}), 97.1 (C_{Alkin}), 85.3 (C_{Alkin}), 83.3 (C_{Alkin}), 40.3 (CH₃),

¹¹ Ein quartäres Kohlenstoffatom und ein aromatisches CH-Kohlenstoffatom sind vermutlich durch Überlagerung nicht im ¹³C-Spektrum zu erkennen. Säulenchromatographie mit Hep/EE, 5:1 → 1:1

40.3 (CH₃) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2850 (m), 2190 (s), 1601 (s), 1558 (s), 1519 (s), 1442 (s), 1364 (vs), 1230 (s), 1156 (s), 1076 (m), 1030 (s), 944 (s), 835 (s), 810 (vs), 579 (m), 513 (s), 497 (s). **MS** (EI, 70^oeV): m/z (%) = 402 (8), 401 (30), 400 (28), 399 ([M]⁺, 94), 398 (15), 385 (5), 384 (6), 383 (9), 382 (8), 365 (6), 200 (8), 199 (21), 198 (11), 191 (6), 69 (5), 57 (6), 44 (20), 43 (5), 40 (8). **HRMS** (EI): Berechnet für C₂₅H₂₂N₃Cl₁ ([M]⁺) 399.1497, gefunden 399.1494.

4.1.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV8) für die Synthese von 3,5-Bis(alkinyl)-4-arylpyridinen

In einem Druckrohr im Argongegenstrom werden 100 mg. **4a-g**, 2 Äq. K₃PO₄, Pd(OAc)₂ (0,05 Äq.), DPEphos (0,1 Äq.) und 1,5 Äq. der jeweiligen Boronsäure in 3 ml trockenem Toluol gelöst. Das Druckrohr wird mit einer Teflonkappe verschlossen und der Reaktionsansatz für 24 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 8:1 → 5:1) lassen sich die Produkte **5a-j** als Reinstoffe isolieren.



3-Phenyl-2,4-bis(phenylethynyl)pyridin (**5a**)¹²

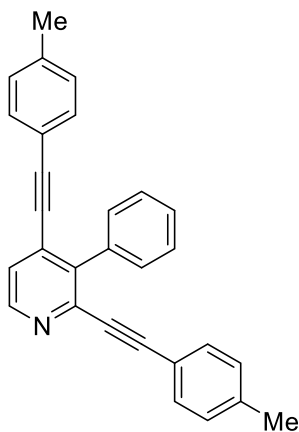
Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV8) kann **5a** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 78% (88,4 mg) isoliert werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.57 (d, ³J = 5.1 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.68 – 7.59 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.57 – 7.46 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.43 (d, ³J = 5.1 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.34 – 7.19 (m, 10H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ = 148.6 (CH), 142.8 (C_q), 141.3 (C_q), 136.9 (C_q), 132.0 (CH), 131.9 (CH), 131.4 (C_q), 130.4 (CH), 129.3 (CH), 129.0 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 127.8 (CH), 124.9 (CH), 122.4 (C_q), 122.2 (C_q), 97.6 (C_{Alkin}), 93.0 (C_{Alkin}), 88.6 (C_{Alkin}), 86.5 (C_{Alkin}) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2211 (m), 1735 (w), 1597 (w), 1558 (s), 1531 (m), 1490 (m), 1440 (m), 1393 (s), 1372 (w), 1333 (w), 1278 (w), 1241 (m), 1212 (m), 1177 (w), 1158 (w), 1111 (w), 1098 (w), 1069 (w), 1045 (w), 1026 (m), 1004 (w), 993 (w), 960 (m), 915 (w),

¹² Ein aromatisches CH-Kohlenstoffatom ist vermutlich durch Überlagerung nicht im ¹³C-Spektrum zu erkennen.

837 (m), 791 (w), 752 (vs), 686 (vs), 626 (m), 600 (m), 583 (w), 563 (m), 542 (m), 530 (s), 515 (s), 486 (m), 466 (m), 441 (w). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 356 (16), 355 (M^+ , 72), 354 (100), 353 (14), 352 (29), 351 (10), 278 (22), 277 (10), 176 (30), 150 (10), 77 (25), 51 (14). **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{27}H_{17}N$ ($[M+H]^+$) 356.1439, gefunden 356.1438.

3-Phenyl-2,4-bis(*p*-tolylethynyl)pyridin (**5b**)



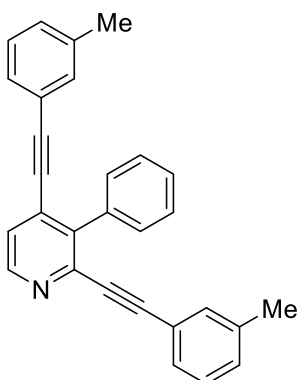
Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV8) kann **5b** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 79% (88,6 mg) isoliert werden, **Smp.** 120-122 °C.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.6 (d, 3J = 5.0 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.7 – 7.6 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.5 – 7.4 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.4 (d, 3J = 5.1 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.2 – 7.0 (m, 8H, CH_{Ar}), 2.3 (s, 3H, CH_3), 2.3 (s, 3H, CH_3). **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 148.5 (CH), 142.9 (C_q), 141.1 (C_q), 139.6 (C_q), 139.3 (C_q), 137.0 (C_q), 131.9 (CH), 131.8 (CH),

131.5 (C_q), 130.4 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.3 (CH), 127.7 (CH), 124.7 (CH), 119.3 (C_q), 119.2 (C_q), 97.9 (C_{Alkin}), 93.3 (C_{Alkin}), 88.1 (C_{Alkin}), 86.1 (C_{Alkin}), 21.7 (CH_3), 21.7 (CH_3).

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2209 (m), 1556 (m), 1529 (m), 1508 (m), 1434 (w), 1393 (m), 1177 (w), 960 (w), 843 (m), 812 (vs), 791 (m), 752 (m), 699 (s), 678 (m), 647 (w), 626 (m), 600 (w), 563 (w), 528 (s), 497 (m), 486 (m), 464 (w), 445 (m), 418 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 384 (25), 383 (M^+ , 97), 382 (100), 381 (13), 380 (13), 368 (20), 367 (10), 366 (11), 365 (13), 364 (12), 352 (13), 341 (11), 208 (18), 207 (18), 193 (19), 189 (14), 182 (30), 177 (15), 176 (19), 135 (12), 96 (12), 75 (13), 44 (26), 29 (13). **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{29}H_{21}N$ ($[M+H]^+$) 384.1752, gefunden 384.1759.

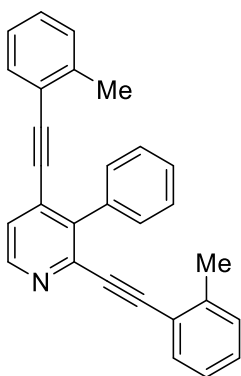
3-Phenyl-2,4-bis(*m*-tolylethynyl)pyridin (**5c**)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV8) kann **5b** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 63% (70,7 mg) isoliert werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.57 (d, ³*J* = 5.1 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.68 – 7.61 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.57 – 7.48 (m, 3H), 7.42 (d, ³*J* = 5.1 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.20 – 7.02 (m, 8H, CH_{Ar}), 2.30 (s, 3H, CH₃), 2.28 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 148.5 (CH), 142.8 (C_q), 141.2 (C_q), 138.1 (C_q), 138.0 (C_q), 136.9 (C_q), 132.6 (CH), 132.4 (CH), 131.4 (C_q), 130.4 (CH), 130.2 (CH), 129.9 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 128.2 (CH), 127.8 (CH), 124.8 (CH), 122.2 (C_q), 122.0 (C_q), 97.8 (C_{Alkin}), 93.2 (C_{Alkin}), 88.3 (C_{Alkin}), 86.2 (C_{Alkin}), 21.3 (CH₃), 21.2 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2207 (m), 1599 (m), 1578 (m), 1558 (s), 1531 (m), 1484 (m), 1451 (m), 1438 (m), 1416 (m), 1391 (s), 1224 (w), 1092 (w), 1004 (m), 995 (w), 909 (m), 880 (w), 837 (m), 781 (s), 754 (s), 732 (m), 699 (s), 686 (vs), 626 (m), 602 (m), 560 (m), 548 (m), 528 (m), 517 (m), 490 (m), 476 (m), 453 (m), 433 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* = 384 (23), 383 (M⁺, 78), 382 (100), 381 (11), 380 (10), 368 (24), 366 (13), 292 (10), 183 (27), 176 (39), 39 (11). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₂₉H₂₁N₁ ([M+H]⁺) 384.1752, gefunden 384.1747.

3-Phenyl-2,4-bis(*o*-tolylethynyl)pyridin (**5d**)

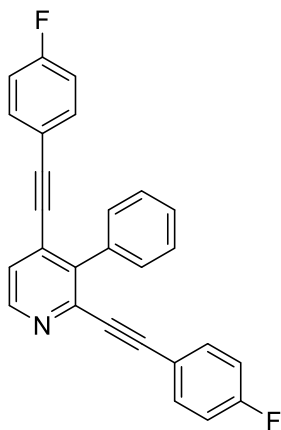


Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV8) kann **5d** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 85% (95,4 mg) isoliert werden, **Smp.** 110 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.43 (d, ³*J* = 5.1 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.40 – 7.35 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.34 – 7.23 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.20 – 7.11 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.11 – 6.98 (m, 3H, CH_{Ar}), 6.97 – 6.89 (m, 4H, CH_{Ar}), 1.88 (s, 3H, CH₃), 1.87 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 148.6 (CH), 143.0 (C_q), 141.0 (C_q), 140.9 (C_q), 140.8 (C_q), 137.5 (C_q), 132.6 (CH), 132.3 (CH), 131.8 (C_q), 129.9 (CH), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 129.3 (CH), 129.0 (CH), 128.2 (CH), 128.2 (CH), 125.6 (CH), 125.5 (CH), 124.8 (CH), 122.1 (C_q), 121.9 (C_q), 96.6 (C_q), 92.1 (C_q), 92.0 (C_q), 90.0 (C_q), 20.2 (CH₃), 20.2 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2211 (m), 1558 (m), 1531 (m), 1486 (m), 1455 (m), 1440 (m), 1395 (m), 1377 (m), 1212 (m), 843 (m), 750 (vs), 713 (s), 694 (s), 628 (m), 602 (m), 546 (m), 492 (m), 468 (m), 457 (m), 447 (m), 439 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* = 384 (16),

383 (M^+ , 66), 382 (100), 381 (15), 380 (13), 379 (13), 378 (12), 368 (16), 366 (12), 365 (12), 292 (12), 291 (16), 290 (14), 189 (14), 183 (38), 176 (14), 115 (14), 91 (18), 89 (10), 77 (11), 65 (11), 39 (11). **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{29}H_{21}N_1$ ($[M+H]^+$) 384.1752, gefunden 384.1753.

2,4-Bis((4-fluorphenyl)ethynyl)-3-phenylpyridin (**5e**)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV8) kann **5e** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 59% (66 mg) isoliert werden, **Smp.** 92-94 °C.

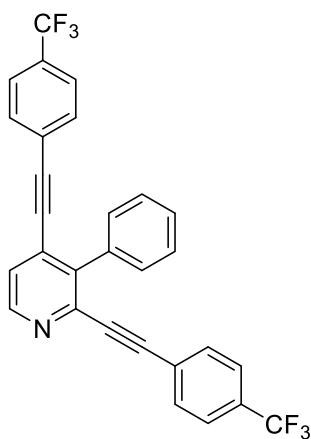
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.6 (d, 3J = 5.0 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.7 – 7.6 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.6 – 7.5 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.4 (d, 3J = 5.0 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.3 – 7.1 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.0 – 6.8 (m, 4H, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 163.2 (d, 1J = 251.4 Hz, CF), 163.1 (d, 1J = 250.8 Hz, CF), 148.8 (CH), 142.8 (C_q), 141.4 (C_q), 137.0 (C_q),

134.1 (d, 3J = 8.4 Hz, CH), 134.0 (d, 3J = 8.7 Hz, CH), 131.4 (C_q), 130.5 (CH), 128.5 (CH), 127.9 (CH), 124.9 (CH), 118.6 (d, 4J = 3.5 Hz, C_q), 118.4 (d, 4J = 3.5 Hz, C_q), 116.0 (d, 2J = 22.2 Hz, CH), 115.9 (d, 2J = 22.2 Hz, CH), 96.7 (C_{Alkin}), 92.1 (C_{Alkin}), 88.3 (d, 5J = 1.4 Hz, C_{Alkin}), 86.4 (d, 5J = 1.6 Hz, C_{Alkin}). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2209 (m), 1599 (m), 1556 (m), 1504 (s), 1467 (m), 1453 (m), 1432 (m), 1389 (m), 1224 (s), 1156 (s), 1090 (m), 1014 (m), 993 (m), 960 (m), 828 (vs), 797 (s), 744 (m), 732 (m), 692 (s), 645 (m), 626 (m), 602 (m), 563 (m), 528 (s), 509 (m), 490 (s), 460 (m), 408 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 392 (18), 391 (M^+ , 80), 390 (100), 389 (10), 388 (16), 296 (15), 194 (25), 185 (26), 184 (10), 171 (14), 95 (13), 75 (14).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{27}H_{15}F_2N_1$ ($[M+H]^+$) 392.1251, gefunden 392.1255.

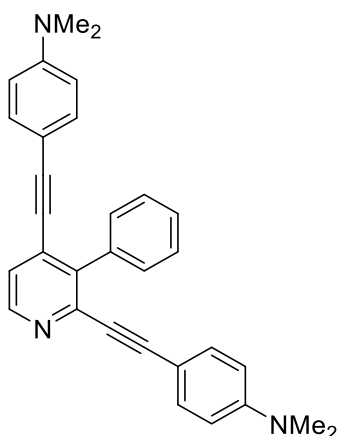
3-Phenyl-2,4-bis((4-(trifluormethyl)phenyl)ethynyl)pyridin (**5f**)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV8) kann **5f** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 48% (52,4 mg) isoliert werden, **Smp.** 172-173 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.63 (d, ³J = 5.1 Hz, 1H, CH_{Heter}), 7.65 – 7.56 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.57 – 7.50 (m, 7H, CH_{Ar}), 7.49 (d, ³J = 5.0 Hz, 1H, CH_{Heter}), 7.39 – 7.27 (m, 4H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 148.8 (CH), 142.2 (C_q), 141.9 (C_q), 136.5 (C_q), 132.1 (C_q), 132.0 (CH), 130.9 (q, ²J = 32.8 Hz, C_q), 130.8 (C_q), 130.6 (q, ²J = 32.8 Hz, C_q), 130.2 (CH), 128.6 (CH), 127.8 (CH), 125.9 (q, ⁴J = 1.3 Hz, CH), 125.7 (q, ⁴J = 1.4 Hz, CH), 125.3 (q, ³J = 3.9 Hz, CH), 125.2 (C_q), 125.2 (q, ³J = 4.1 Hz, CH), 123.8 (q, ¹J = 272.3 Hz, C_q), 123.7 (q, ¹J = 272.4 Hz, C_q), 95.9 (C_{Alkin}), 91.3 (C_{Alkin}), 90.2 (C_{Alkin}), 88.2 (C_{Alkin}). **¹⁹F NMR** (282 MHz, CDCl₃) δ = -63.0, -63.0. **IR** (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 2211 (w), 1613 (m), 1558 (m), 1531 (w), 1395 (m), 1319 (s), 1162 (s), 1102 (vs), 1063 (vs), 1016 (s), 962 (m), 915 (m), 837 (vs), 791 (m), 779 (m), 752 (m), 742 (m), 721 (m), 696 (s), 670 (m), 641 (m), 624 (m), 596 (s), 563 (m), 523 (m), 488 (m), 464 (m), 431 (m), 420 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 492 (21), 491 (M⁺, 80), 490 (100), 422 (20), 420 (12), 236 (15), 225 (11), 176 (31), 74 (10), 73 (16), 69 (10), 32 (22). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₂₉H₁₅F₆N₁ ([M+H]⁺) 492.1187, gefunden 492.1183.

4,4'-((3-Phenylpyridin-2,4-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))bis(*N,N*-dimethylanilin) (**5g**)¹³



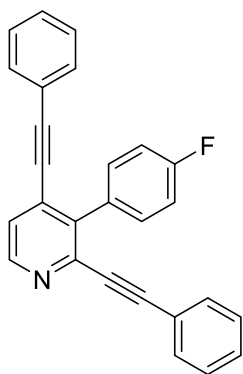
Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV8) kann **5g** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 55% (60,7 mg) isoliert werden, **Smp.** 156-158 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.48 (d, ³J = 5.1 Hz, 1H, CH_{Heter}), 7.69 – 7.60 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.54 – 7.40 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.32 (d, ³J = 5.1 Hz, 1H, CH_{Heter}), 7.14 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.10 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.56 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.56 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.96 (s, 6H, CH₃), 2.95 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 150.7 (C_q), 150.5 (C_q), 148.3 (CH), 143.3 (C_q), 139.9 (C_q), 137.5 (C_q), 133.3 (CH), 133.2 (CH), 132.0 (C_q), 130.6 (CH), 127.9 (CH), 127.6 (CH), 123.6

¹³ Säulenchromatographie mit Hep/EE, 5:1 → 1:1

(CH), 111.7 (CH), 111.7 (CH), 109.1 (C_q), 108.8 (C_q), 99.5 (C_{Alkin}), 94.8 (C_{Alkin}), 87.5 (C_{Alkin}), 85.5 (C_{Alkin}), 40.2 (CH₃), 40.2 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2891 (m), 2854 (m), 2800 (m), 2195 (s), 1603 (s), 1556 (s), 1519 (vs), 1442 (s), 1356 (s), 1222 (m), 1177 (s), 1164 (s), 1154 (s), 1119 (s), 1061 (m), 960 (s), 942 (s), 814 (vs), 752 (s), 696 (s), 528 (s), 515 (s), 490 (s), 472 (s), 429 (m), 418 (m), 408 (m). **MS** (EI, 70^oeV): m/z (%) = 455 (17), 442 (31), 441 (M⁺, 100), 440 (51), 427 (22), 426 (18), 425 (14), 424 (27), 410 (10), 408 (11), 220 (13), 219 (14), 212 (13), 198 (13), 176 (26), 175 (11), 44 (13), 32 (78). **HRMS** (ESI): berechnet für C₃₁H₂₇N₃ ([M+H⁺]) 442.2283, gefunden 442.2273.

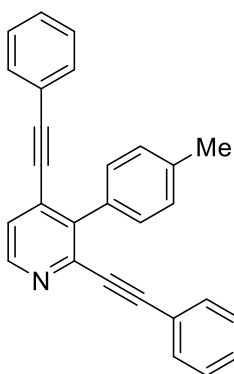
3-(4-Fluorphenyl)-2,4-bis(phenylethynyl)pyridin (**5h**)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV8) kann **5h** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 49% (58,3 mg) isoliert werden, **Smp.** 116-118 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.65 (d, ³J = 5.1 Hz, 1H, CH_{Heter}), 7.69 (dd, ³J = 8.8 Hz, ³J_{H-F} = 5.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.51 (d, ³J = 5.0 Hz, 1H, CH_{Heter}), 7.43 – 7.22 (m, 12H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 162.9 (d, ¹J = 247.6 Hz, CF), 148.8 (CH), 142.8 (C_q), 140.1 (C_q), 132.8 (d, ⁴J = 3.4 Hz, C_q), 132.3 (d, ³J = 8.2 Hz, CH), 132.0 (CH), 131.9 (C_q), 131.5 (CH), 129.3 (d, ²J = 20.5 Hz, CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 125.1 (CH), 122.2 (C_q), 122.0 (C_q), 115.0 (CH), 114.7 (CH), 97.8 (C_{Alkin}), 93.2 (C_{Alkin}), 88.3 (C_{Alkin}), 86.3 (C_{Alkin}). **¹⁹F NMR** (282 MHz, CDCl₃) δ = -113.3. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2213 (m), 1599 (m), 1558 (m), 1531 (m), 1508 (m), 1488 (m), 1442 (m), 1407 (m), 1393 (s), 1333 (w), 1230 (m), 1216 (s), 1158 (m), 1094 (m), 1067 (m), 1024 (m), 997 (m), 960 (m), 915 (m), 837 (s), 812 (m), 752 (vs), 732 (m), 686 (vs), 637 (m), 614 (m), 600 (m), 550 (m), 528 (s), 519 (s), 462 (m), 447 (m), 412 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 374 (21), 373 (M⁺, 92), 372 (100), 371 (12), 370 (23), 296 (23), 295 (10), 185 (26), 176 (10), 77 (32), 51 (16), 39 (10). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₂₇H₁₆F₂N₁ ([M+H]⁺) 374.1345, gefunden 374.1344.

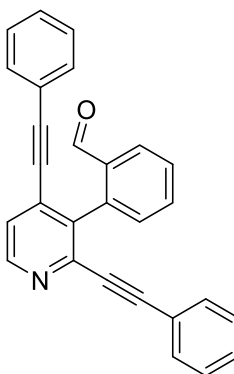
2,4-Bis(phenylethynyl)-3-(*p*-tolyl)pyridin (**5i**)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV8) kann **5i** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 51% (60,1 mg) isoliert werden.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 8.56 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.56 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.43 (d, ³*J* = 5.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.36 – 7.22 (m, 12H, CH_{Ar}), 2.48 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 148.3 (CH), 142.8 (C_q), 141.1 (C_q), 138.1 (C_q), 133.7 (C_q), 132.0 (CH), 131.8 (CH), 131.3 (C_q), 130.3 (CH), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 125.1 (CH), 122.5 (C_q), 122.3 (C_q), 97.3 (C_{Alkin}), 92.7 (C_{Alkin}), 88.7 (C_{Alkin}), 86.7 (C_{Alkin}), 21.6 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2211 (m), 1597 (w), 1556 (m), 1531 (m), 1490 (m), 1442 (m), 1391 (s), 1245 (w), 1212 (m), 1183 (w), 1111 (w), 1069 (w), 1026 (w), 997 (w), 960 (m), 915 (w), 837 (m), 818 (s), 752 (vs), 729 (m), 686 (vs), 643 (w), 626 (m), 600 (m), 563 (w), 552 (m), 530 (s), 515 (s), 495 (m), 462 (m), 443 (m), 408 (w). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* = 370 (19), 369 (M⁺, 78), 368 (83), 367 (15), 366 (10), 365 (11), 355 (10), 354 (29), 353 (10), 352 (19), 281 (10), 208 (11), 207 (52), 183 (10), 177 (12), 176 (29), 163 (10), 77 (18), 73 (46), 51 (11), 44 (100), 40 (26), 32 (82). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₂₈H₁₉N₁ ([M+H]⁺) 370.1596, gefunden 370.1598.

2-(2,4-Bis(phenylethynyl)pyridin-3-yl)benzaldehyd (**5j**)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV8) kann **5b** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 54% (66,1 mg) isoliert werden.

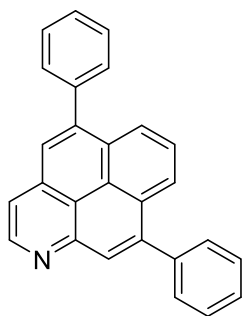
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.93 (d, ⁵*J* = 0.7 Hz, 1H, CHO), 8.67 (d, ³*J* = 5.1 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 8.16 (ddd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, ⁵*J* = 0.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.76 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.66 (tdd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, ⁵*J* = 0.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.56 (ddd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, ⁵*J* = 0.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.48 (d, ³*J* = 5.1 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.32 – 7.20 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.18 – 7.11 (m, 4H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 190.9 (CHO), 149.6 (CH), 143.3 (C_q), 140.4 (C_q), 137.9 (C_q), 134.6 (C_q), 133.6 (CH), 132.5 (C_q), 132.0 (CH), 132.0 (CH), 131.8 (CH), 129.6 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 127.9 (CH), 124.4 (CH), 121.8 (C_q), 121.6 (C_q), 99.2 (C_{Alkin}), 94.7 (C_{Alkin}), 87.7 (C_{Alkin}), 85.7 (C_{Alkin}). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2211 (m), 1694 (s), 1595 (m), 1558 (s), 1531 (m), 1490 (m), 1440 (m), 1391 (s), 1294 (w), 1271 (m), 1241 (m), 1214 (m), 1195 (m), 1177 (m),

1160 (m), 1069 (m), 1026 (m), 997 (m), 964 (m), 956 (m), 917 (w), 839 (m), 824 (m), 752 (vs), 686 (vs), 674 (s), 639 (m), 626 (m), 600 (m), 565 (m), 544 (m), 530 (s), 521 (s), 497 (m), 476 (m), 464 (m), 443 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 383 (M^+ , 11), 382 (18), 356 (12), 355 (56), 354 (100), 353 (14), 352 (26), 351 (11), 278 (15), 277 (10), 176 (28), 77 (23), 51 (13). **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{28}H_{17}O_1N_1$ ($[M+H]^+$) 384.1388, gefunden 384.1390.

4.1.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV9) für die Synthese von 5,9-Diarylnaphtho[2,1,8-*def*]chinolin

In einem Schlenkrohr wurden jeweils 100 mg (~0,3 mmol) **5a-j** mit 30 Äq. *p*-TsOH und 3 ml Xylol versetzt und mit einem Rückflusskühler versehen. Der Reaktionsansatz wurde für 24 h bei 140 °C gerührt und anschließend mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Die neutrale Lösung wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 1:1) lassen sich die 1-Aza-Pyren-Derivate **6a-r** als Reinstoffe isolieren.

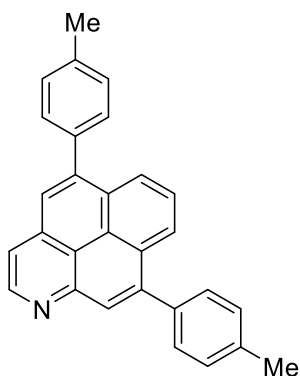
5,9-Diphenylnaphtho[2,1,8-*def*]chinolin (**6a**)



100 mg **5a** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV9) Verbindung **6a** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 75% (75,1 mg), **Smp.** 213-214 °C.

1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ = 9.28 (d, 3J = 5.1 Hz, 1H, CH_{Hetr}), 8.38 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.33 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.33 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.02 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.99 (d, 3J = 5.3 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.98 (t, 3J = 7.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.77 – 7.49 (m, 10H, CH_{Ar}). **^{13}C NMR** (63 MHz, $CDCl_3$) δ = 148.7 (C_q), 147.5 (CH), 144.7 (C_q), 144.1 (C_q), 140.2 (C_q), 140.2 (C_q), 135.8 (C_q), 130.6 (C_q), 130.3 (CH), 130.2 (CH), 129.8 (C_q), 129.0 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 126.7 (CH), 126.4 (CH), 126.2 (CH), 125.8 (CH), 124.4 (C_q), 119.1 (C_q), 117.7 (CH). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1622 (w), 1595 (m), 1578 (m), 1488 (m), 1473 (m), 1453 (m), 1440 (m), 1426 (m), 1366 (m), 1350 (m), 1067 (m), 884 (s), 839 (m), 806 (m), 791 (m), 767 (m), 736 (s), 692 (vs), 624 (m), 610 (m), 589 (m), 573 (m), 558 (s), 488 (m), 470 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 356 (31), 355 (M^+ , 100), 354 (48), 352 (21), 351 (10), 278 (14), 277 (14), 177 (12), 176 (26), 175 (12), 163 (14), 77 (26), 51 (11), 44 (11). **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{27}H_{17}N_1$ ($[M+H]^+$) 356.1439, gefunden 356.1437.

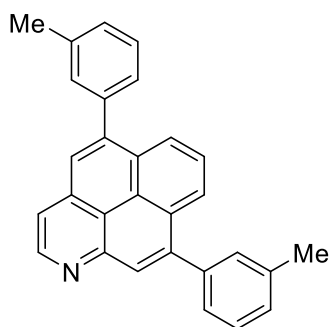
5,9-Di-*p*-tolyl-naphtho[2,1,8-*def*]chinolin (**6b**)



100 mg **5b** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV9) Verbindung **6b** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 87% (87,3 mg), **Smp.** 205-207 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.26 (d, ³*J* = 5.1 Hz, 1H, CH_{Heterar}), 8.41 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.35 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.31 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.00 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.98 (d, ³*J* = 5.2 Hz, 1H, CH_{Heterar}), 7.97 (t, ³*J* = 8.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.66 – 7.53 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.46 – 7.36 (m, 4H, CH_{Ar}), 2.52 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 148.8 (C_q), 147.5 (CH), 144.7 (C_q), 144.1 (C_q), 138.0 (C_q), 137.8 (C_q), 137.3 (C_q), 137.3 (C_q), 135.8 (C_q), 130.7 (C_q), 130.2 (C_q), 130.1 (CH), 129.9 (CH), 129.4 (CH), 129.4 (CH), 128.9 (CH), 126.7 (CH), 126.3 (CH), 126.2 (CH), 125.7 (CH), 124.5 (C_q), 119.0 (C_q), 117.6 (CH), 21.5 (CH₃), 21.5 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1622 (w), 1597 (m), 1576 (m), 1510 (m), 1496 (w), 1445 (m), 1426 (m), 1405 (m), 1368 (m), 1358 (m), 1292 (m), 1280 (w), 1249 (w), 1212 (w), 1183 (m), 1111 (m), 1098 (w), 1076 (w), 1022 (m), 997 (w), 981 (w), 896 (m), 890 (m), 845 (m), 814 (vs), 795 (s), 740 (s), 727 (s), 680 (w), 664 (w), 645 (w), 633 (w), 612 (m), 593 (s), 573 (m), 548 (w), 534 (s), 509 (m), 501 (m), 488 (s), 443 (m), 424 (m), 410 (m). **MS** (EI, 70°eV): *m/z* (%) = 384 (31), 383 (M⁺, 100), 382 (16), 368 (14), 183 (30), 176 (28), 91 (14). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₉H₂₁N [M⁺] 383.1669, gefunden 383.1669

5,9-Di-*m*-tolyl-naphtho[2,1,8-*def*]chinolin (**6c**)

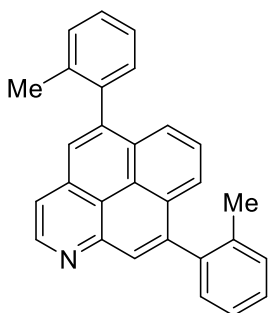


100 mg **5c** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV9) Verbindung **6c** als rotbraunen Feststoff in einer Ausbeute von 53% (52,9 mg), **Smp.** 193-195 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.27 (d, ³*J* = 5.2 Hz, 1H, CH_{Heterar}), 8.40 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.34 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.31 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.01 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.99 (d, ³*J* = 5.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.98 (t, ³*J* = 7.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.56 – 7.45 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.40 – 7.32 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.51 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 148.7 (C_q), 147.5 (CH), 144.8 (C_q), 144.3 (C_q), 140.2 (C_q), 140.1 (C_q), 138.4 (C_q), 138.3 (C_q), 135.8 (C_q), 131.0 (CH), 130.8 (CH), 130.6 (C_q), 129.8 (C_q), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 127.4 (CH), 127.3 (CH), 126.7 (CH), 126.3 (CH), 126.3 (CH), 125.6 (CH), 124.4

(C_q), 119.0 (C_q), 117.6 (CH), 21.7 (CH₃), 21.7 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1624 (w), 1597 (m), 1578 (m), 1471 (m), 1455 (m), 1426 (m), 1412 (m), 1356 (m), 1300 (w), 1166 (w), 1088 (w), 1076 (w), 997 (w), 880 (s), 841 (m), 787 (vs), 736 (s), 719 (m), 705 (vs), 618 (m), 565 (m), 505 (w), 490 (m), 439 (m). **MS** (EI, 70^oeV): m/z (%) = 384 (31), 383 (M⁺, 100), 382 (15), 368 (17), 183 (32), 176 (29), 91 (12). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₉H₂₁N [M⁺] 383.1669, gefunden 383.1667

5,9-Di-*o*-tolyl-naphtho[2,1,8-*def*]chinolin (**6d**)¹⁴



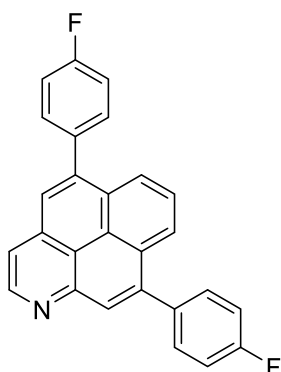
100 mg **5d** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV9) Verbindung **6d** als rotbraunen Feststoff in einer Ausbeute von 61% (61,4 mg), **Smp.** 182-184 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.30 (d, ³*J* = 5.2 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 8.29 – 8.22 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.03 – 8.00 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.98 – 7.84 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.50 – 7.35 (m, 8H, CH_{Ar}), 2.22 – 2.09 (m, 6H, CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 148.7 (C_q), 147.3 (CH), 147.3 (CH), 144.3 (C_q), 143.7 (C_q), 139.4 (C_q), 139.4 (C_q), 136.8 (C_q), 136.8 (C_q), 136.8 (C_q), 136.7 (C_q), 135.7 (C_q), 130.6 (C_q), 130.4 (CH), 130.3 (CH), 130.2 (CH), 130.2 (3 CH), 129.9 (C_q), 129.9 (C_q), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (CH), 126.5 (CH), 126.5 (CH), 126.4 (CH), 125.9 (CH), 125.8 (3 CH), 125.4 (CH), 123.8 (C_q), 123.8 (C_q), 119.0 (C_q), 117.6 (CH), 117.6 (CH), 20.3 (CH₃), 20.2 (CH₃), 20.2 (CH₃), 20.1 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1622 (w), 1597 (m), 1578 (m), 1469 (m), 1449 (m), 1426 (m), 1368 (m), 1352 (m), 1269 (w), 1247 (w), 1072 (w), 1043 (w), 979 (w), 890 (s), 845 (m), 828 (m), 814 (w), 800 (m), 762 (s), 734 (vs), 670 (m), 622 (m), 616 (m), 598 (m), 571 (s), 540 (w), 530 (m), 490 (m), 443 (s). **MS** (EI, 70^oeV): m/z (%) = 384 (29), 383 (M⁺, 100), 382 (53), 381 (14), 368 (12), 292 (14), 291 (17), 290 (17), 183 (45), 176 (25), 170 (14), 91 (14). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₉H₂₁N [M⁺] 383.1669, gefunden 383.1665

¹⁴ Aufgrund von Rotationsisomerie kommt es zu einem doppelten Datensatz der *o*-Tolyl-Substituenten und zu einer starken Verbreiterung der Signale, die zwei fehlenden zwei CH-Signale im ¹³C-Spektrum werden vermutlich überlagert.

5,9-Bis(4-fluorphenyl)naphtho[2,1,8-def]chinolin (6e)

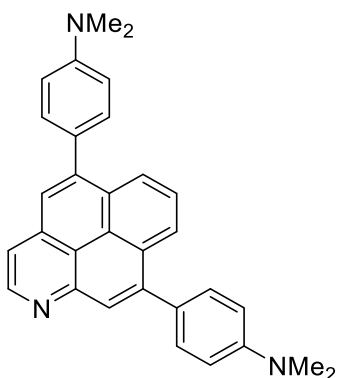


100 mg **5e** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV9) Verbindung **6e** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 76% (75,8 mg), **Smp.** 232-234 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.28 (d, ³*J* = 5.1 Hz, 1H, CH_{Heter}), 8.33 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.29 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.30 – 8.25 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.05 – 7.94 (m, 2H, CH_{Ar}), 8.00 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.71 – 7.59 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.35 – 7.23 (m, 4H, CH_{Ar}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 162.9 (d, ¹*J* = 247.6 Hz, CF), 162.8 (d, ¹*J* = 247.1 Hz, CF), 148.6 (C_q), 147.6 (CH), 143.6 (C_q), 143.0 (C_q), 136.1 (d, ⁴*J* = 3.1 Hz, C_q), 136.0 (d, ⁴*J* = 3.2 Hz, C_q), 135.6 (C_q), 131.9 (d, ³*J* = 8.1 Hz, CH), 131.8 (d, ³*J* = 8.1 Hz, CH), 130.6 (C_q), 129.8 (C_q), 129.2 (CH), 126.5 (CH), 126.5 (CH), 126.1 (CH), 126.0 (CH), 124.4 (C_q), 119.1 (C_q), 117.8 (CH), 115.7 (d, ²*J* = 21.5 Hz, CH), 115.7 (d, ²*J* = 21.4 Hz, CH). **¹⁹F NMR** (282 MHz, CDCl₃) δ = -113.9, -114.2. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1622 (w), 1601 (m), 1593 (m), 1578 (m), 1504 (s), 1496 (m), 1473 (m), 1455 (m), 1428 (m), 1403 (m), 1292 (m), 1222 (s), 1152 (s), 1092 (m), 1076 (m), 1012 (m), 915 (m), 894 (m), 851 (m), 828 (vs), 806 (s), 789 (s), 775 (m), 740 (s), 732 (s), 664 (m), 641 (m), 631 (m), 610 (m), 591 (s), 575 (m), 544 (m), 534 (s), 521 (s), 507 (s), 492 (s), 478 (m), 418 (m). **MS** (EI, 70°eV): *m/z* (%) = 392 (29), 391 (M⁺, 100), 390 (36), 388 (10), 296 (14), 295 (12), 194 (22), 185 (38), 95 (10). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₇H₁₅NF₂ [M⁺] 391.1167, gefunden 391.1164

4,4'-(Naphtho[2,1,8-def]chinolin-5,9-diyl)bis(*N,N*-dimethylanilin) (6f)¹⁵



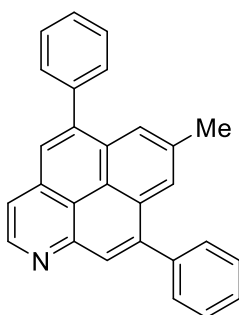
100 mg **5f** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV9) Verbindung **6f** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 21% (21,4 mg), **Smp.** 270-272 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 9.22 (d, ³*J* = 5.1 Hz, 1H, CH_{Heter}), 8.52 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.47 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.29 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.98 (t, ³*J* = 7.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.98 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.94 (d, ³*J* = 5.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.63 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.58 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.94 (t, ³*J* = 8.5 Hz, 4H, CH_{Ar}), 3.09 (s, 6H, CH₃), 3.09 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 150.4 (C_q),

¹⁵ Säulenchromatographie mit Hep/EE, 1:1 → 0:1

150.3 (C_q), 148.9 (C_q), 147.2 (CH), 145.0 (C_q), 144.4 (C_q), 136.1 (C_q), 131.2 (C_q), 131.1 (CH), 131.0 (CH), 130.2 (C_q), 128.3 (CH), 128.2 (C_q), 128.1 (C_q), 126.8 (CH), 126.3 (CH), 126.1 (CH), 125.2 (CH), 124.7 (C_q), 118.7 (C_q), 117.1 (CH), 112.4 (CH), 112.4 (CH), 40.7 (CH₃), 40.7 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1607 (s), 1576 (m), 1519 (s), 1494 (m), 1471 (m), 1442 (m), 1428 (m), 1348 (s), 1228 (m), 1187 (m), 1160 (s), 1121 (m), 1063 (m), 944 (m), 894 (s), 884 (m), 843 (m), 822 (s), 812 (vs), 793 (s), 767 (m), 744 (s), 593 (m), 538 (s), 525 (m), 513 (m). **MS** (EI, 70^oeV): *m/z* (%) = 442 (43), 441 (M⁺, 100), 440 (11), 427 (13), 425 (10), 220 (28), 219 (16). **HRMS** (ESI): berechnet für C₃₁H₂₇N₃ ([M+H⁺]) 442.2283, gefunden 442.2278.

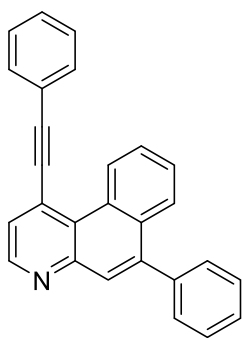
7-Methyl-5,9-diphenylnaphtho[2,1,8-def]chinolin (**6g**)



100 mg **5g** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV9) Verbindung **6g** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 74% (74,2 mg), **Smp.** 211-212 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.23 (d, ³*J* = 5.1 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 8.29 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.22 – 8.15 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.13 (dd, ⁴*J* = 1.6 Hz, ⁴*J* = 0.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.98 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.96 (d, ³*J* = 5.2 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 7.76 – 7.49 (m, 10H, CH_{Ar}), 2.66 (t, ⁴*J* = 0.7 Hz, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 148.3 (C_q), 147.0 (CH), 144.2 (C_q), 143.7 (C_q), 140.2 (C_q), 140.2 (C_q), 136.4 (C_q), 135.3 (C_q), 130.5 (C_q), 130.2 (CH), 130.0 (CH), 129.7 (C_q), 129.0 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 127.2 (CH), 126.8 (CH), 125.8 (CH), 122.5 (C_q), 118.9 (C_q), 117.5 (CH), 22.5 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1624 (w), 1591 (m), 1572 (m), 1492 (w), 1438 (m), 1370 (m), 1280 (m), 1074 (m), 890 (s), 865 (m), 818 (m), 762 (s), 748 (m), 699 (vs), 643 (m), 612 (m), 604 (m), 571 (m), 560 (s). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* = 370(37), 369 (M⁺, 100), 368 (27), 354 (27), 352 (17), 351 (14), 327 (11), 207 (10), 184 (18), 177 (32), 176 (51), 77 (14), 73 (18), 44 (18), 40 (10), 32 (32). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₂₈H₁₉N₁ ([M+H⁺]) 370.1596, gefunden 370.1601.

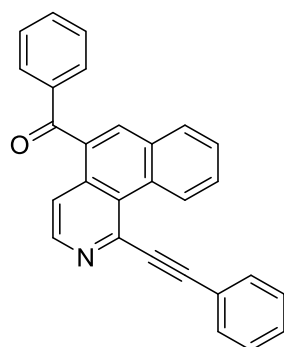
6-Phenyl-1-(phenylethynyl)benzo[*f*]chinolin (**6h**)



In einem Schlenkrohr wurden 100 mg **5a** mit 120 Äq. TFA versetzt und mit einem Rückflusskühler versehen. Der Reaktionsansatz wurde für 24 h bei 73 °C gerührt und anschließend mit NaHCO₃ neutralisiert. Die neutrale Lösung wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die säulenchromatographische Reinigung (Hep/EE 1:1) lieferte **6h** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 51% (50,5 mg), **Smp.** 121-122 °C.

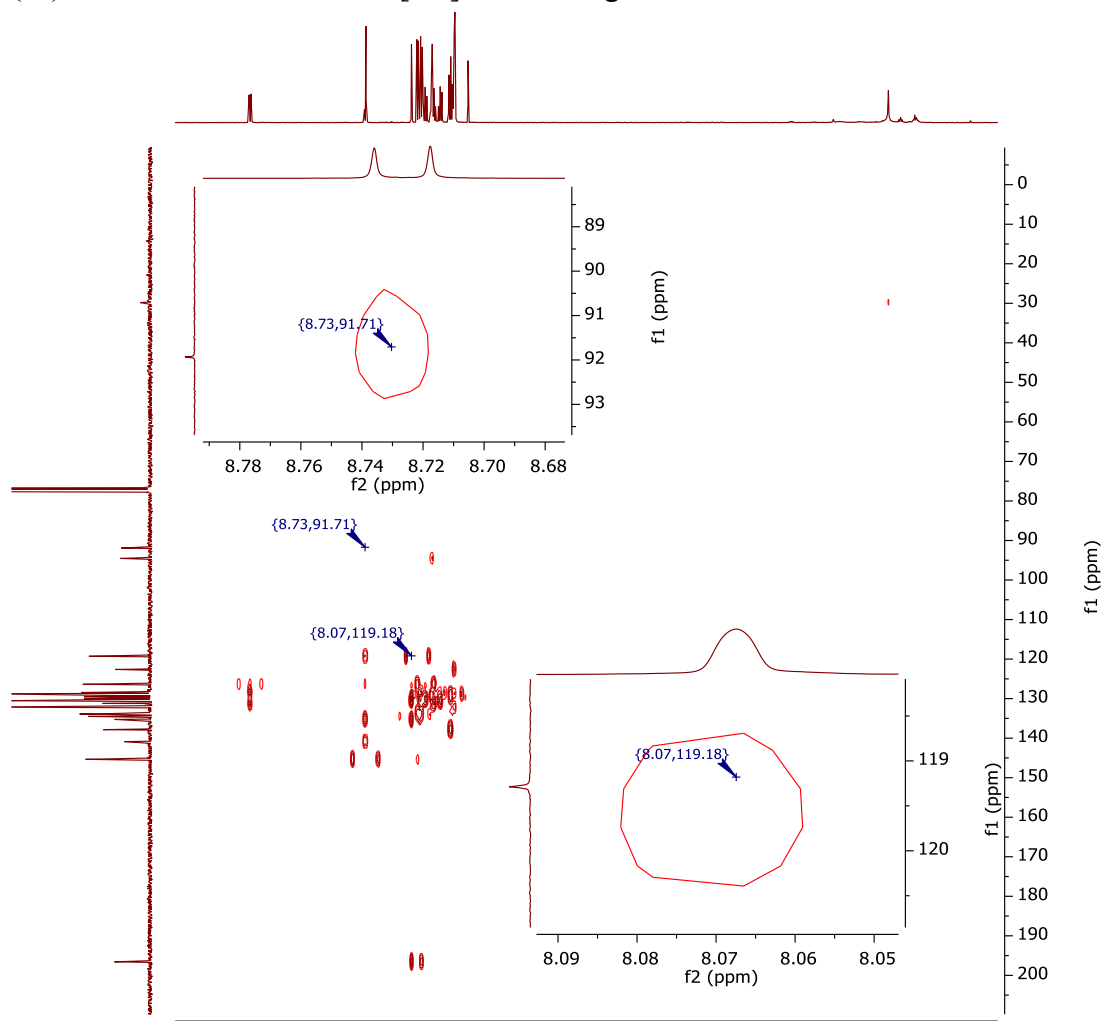
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 10.33 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.91 (d, ³J = 4.6 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 8.00 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.97 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.77 (d, ³J = 4.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.76 – 7.70 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.63 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.61 – 7.52 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.52 – 7.45 (m, 4H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 149.0 (C_q), 148.6 (CH), 143.4 (C_q), 140.0 (C_q), 131.8 (C_q), 131.8 (CH), 130.7 (C_q), 130.0 (CH), 129.5 (CH), 129.3 (CH), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 127.9 (CH), 127.6 (CH), 127.5 (C_q), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 126.7 (CH), 126.5 (CH), 124.1 (C_q), 122.7 (C_q), 99.4 (C_{Alkin}), 90.1 (C_{Alkin}). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2203 (w), 1564 (m), 1543 (m), 1525 (m), 1488 (m), 1475 (m), 1438 (s), 1397 (m), 1335 (m), 892 (s), 830 (s), 779 (m), 754 (vs), 742 (s), 732 (s), 701 (vs), 690 (vs), 641 (m), 610 (s), 569 (s), 542 (s), 523 (m), 507 (m), 429 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 356 (25), 355 (M⁺, 100), 354 (93), 353 (16), 352 (36), 351 (14), 278 (41), 277 (23), 275 (11), 177 (12), 176 (40), 169 (10), 163 (12), 162 (15), 77 (36), 51 (17). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₂₇H₁₇N₁ ([M+H]⁺) 356.1439, gefunden 356.1441.

Phenyl(1-(phenylethynyl)benzo[*h*]isochinolin-5-yl)methanon (**7a**)

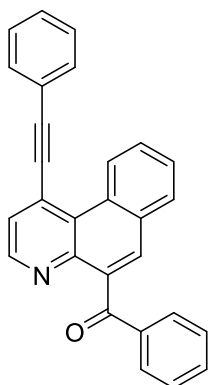


In einem Schlenkrohr wurden 100 mg **5k** mit 60 Äq. TFA versetzt. Der Reaktionsansatz wurde für 24 h bei 25 °C gerührt und anschließend mit NaHCO₃ neutralisiert. Die neutrale Lösung wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die säulenchromatographische Reinigung (Hep/EE 1:1) lieferte **7a** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 55% (55,3 mg), **Smp.** 156-158 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 10.37 (dd, 3J = 8.5 Hz, 5J = 0.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.73 (d, 3J = 5.5 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Heterar}}$), 8.07 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.98 (d, 3J = 5.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.97 – 7.84 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.81 – 7.72 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.69 – 7.62 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.54 – 7.43 (m, 5H, CH_{Ar}) ppm. **^{13}C NMR** (75 MHz, CDCl_3) δ = 196.6 (CO), 145.4 (CH), 140.9 (C_q), 137.8 (C_q), 135.3 (C_q), 134.5 (CH), 133.9 (CH), 133.6 (C_q), 132.1 (CH), 131.2 (C_q), 130.5 (C_q), 130.2 (CH), 130.0 (CH), 129.5 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 126.4 (C_q), 126.4 (CH), 122.6 (C_q), 119.3 (CH), 94.5 (C_{Alkin}), 91.9 (C_{Alkin}) ppm. **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2201 (w), 1642 (m), 1572 (m), 1548 (m), 1490 (m), 1440 (m), 1379 (m), 1296 (m), 1245 (m), 1232 (m), 1214 (m), 1205 (m), 1185 (m), 1168 (m), 1158 (m), 1137 (m), 1111 (m), 1086 (m), 1069 (m), 1026 (m), 991 (m), 946 (m), 927 (m), 913 (m), 853 (m), 837 (s), 797 (m), 750 (vs), 727 (s), 699 (s), 684 (vs), 659 (s), 647 (s), 618 (m), 608 (m), 589 (s), 571 (m), 552 (m), 530 (s), 505 (vs), 482 (m), 429 (m), 404 (s). **MS** (EI, 70°eV): m/z (%) = 384 (12), 383 (M^+ , 42), 382 (41), 354 (10), 306 (11), 278 (24), 277 (23), 276 (16), 251 (17), 250 (34), 105 (54), 77 (100), 51 (22). **HRMS** (EI): berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{NO}$ [M^+] 383.1305, gefunden 383.1300.



Phenyl(1-(phenylethynyl)benzo[f]chinolin-5-yl)methanon (**7b**)



In einem Schlenkrohr wurden 100 mg **5k** mit 60 Äq. TFA versetzt. Der Reaktionsansatz wurde für 24 h bei 25 °C gerührt und anschließend mit NaHCO₃ neutralisiert. Die neutrale Lösung wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die säulenchromatographische Reinigung (Hep/EE 1:1) lieferte **7b** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 11% (11,4 mg), **Smp.** 203-205°C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 10.31 – 10.26 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.77 (d, ³J = 4.6 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 8.04 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.00 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.91 – 7.86 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.84 – 7.78 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.78 – 7.71 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.59 – 7.53 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.51 – 7.46 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.45 – 7.38 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 197.9 (CO), 148.2 (CH), 147.8 (C_q), 138.6 (C_q), 138.0 (C_q), 133.4 (CH), 131.9 (CH), 131.5 (C_q), 130.7 (C_q), 130.4 (CH), 130.2 (CH), 129.7 (CH), 129.5 (CH), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 128.0 (C_q), 127.7 (CH), 127.7 (CH), 126.5 (CH), 124.4 (C_q), 122.6 (C_q), 99.7 (C_{Alkin}), 89.8 (C_{Alkin}) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2203 (w), 1661 (s), 1568 (m), 1488 (m), 1440 (m), 1348 (m), 1323 (m), 1236 (s), 1164 (m), 1156 (m), 900 (s), 849 (s), 841 (s), 748 (vs), 715 (s), 686 (vs), 659 (m), 606 (m), 579 (s), 542 (m), 525 (s), 503 (s). **MS** (EI, 70°eV): *m/z* (%) = 383 (M⁺, 11), 355 (37), 354 (86), 352 (17), 176 (23), 63 (10), 44 (19), 32 (100). **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₈H₁₇NO ([M+H⁺]) 384.1388, gefunden 384.1389.

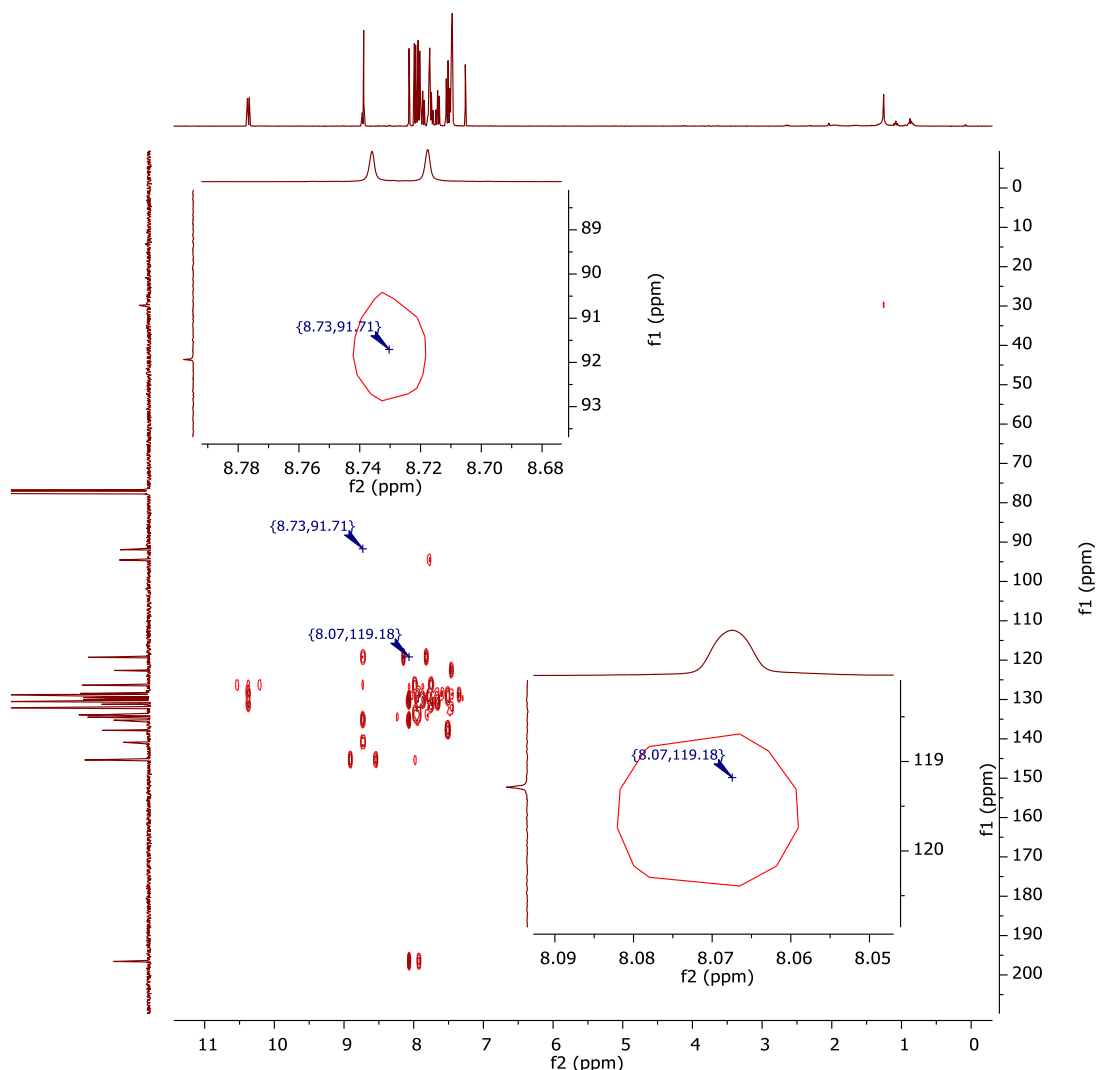
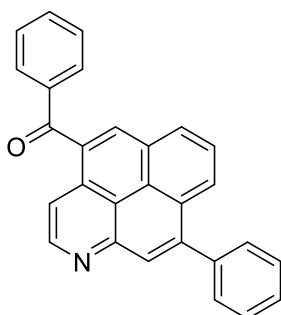


Abbildung 44: HMBC Spektrum von **7b**

Phenyl(9-phenylnaphtho[2,1,8-*def*]chinolin-4-yl)methanon (**8a**)



In einem Schlenkrohr wurden 100 mg **7a** mit 120 Äq. MsOH versetzt und mit einem Rückflusskühler versehen. Der Reaktionsansatz wurde für 24 h bei 120 °C gerührt und anschließend mit NaHCO₃ neutralisiert. Die neutrale Lösung wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

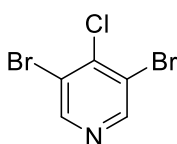
Die säulenchromatographische Reinigung (Hep/EE 1:1) lieferte **8a** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 70% (69,7 mg), **Smp.** 172-174°C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 9.28 (d, ³J = 5.4 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 8.51 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.48 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.36 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.35 (d, ³J = 5.6 Hz, 2H, CH_{Ar}),

8.09 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.01 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.00 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 – 7.66 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.64 – 7.59 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.56 (m, 3H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) $\delta = 196.7$ (CO), 149.1 (C_q), 148.0 (CH), 143.7 (C_q), 139.7 (C_q), 138.2 (C_q), 135.2 (CH), 133.9 (C_q), 133.7 (CH), 131.3 (C_q), 130.6 (CH), 130.2 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (C_q), 129.2 (C_q), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 127.1 (CH), 124.7 (C_q), 119.7 (C_q), 116.6 (CH) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 1704$ (vw), 1651 (s), 1593 (m), 1574 (m), 1438 (m), 1414 (m), 1391 (m), 1286 (m), 1249 (s), 1230 (m), 1212 (m), 1203 (m), 1175 (m), 1162 (m), 964 (m), 892 (s), 853 (m), 830 (m), 795 (m), 773 (m), 752 (m), 738 (m), 723 (s), 696 (vs), 668 (m), 649 (m), 618 (m), 593 (m), 556 (m), 532 (m), 509 (m), 441 (m), 412 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 384$ (21), 383 (M⁺, 73), 382 (11), 355 (21), 354 (14), 353 (12), 306 (13), 278 (15), 250 (11), 244 (46), 185 (32), 184 (12), 171 (70), 149 (11), 141 (10), 128 (13), 120 (19), 105 (44), 77 (26), 73 (76), 69 (25), 60 (11), 57 (24), 55 (13), 51 (12), 45 (22), 44 (100), 43 (27), 41 (20), 40 (13). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₂₈H₁₇O₁N₁ ([M+H]⁺) 384.1388, gefunden 384.1310.

4.1.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV10) für die Synthese von 3,5-Dibrom-4-chlorpyridin

3,5-Dibrom-4-chlorpyridin (E4)

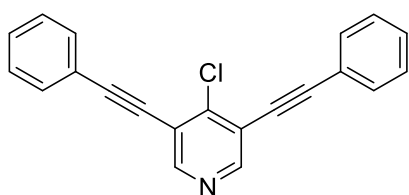


Das 3,5-Dibrom-4-chlorpyridin wurde nach einer Vorschrift von Spivey *et al.* synthetisiert.^[83] Dafür wurde eine Lösung aus 4-Pyridinon (5,14 g, 54 mmol) und KOH (6,08 g, 108 mmol) in 100 ml Wasser im Eisbad über 30 Minuten tropfenweise mit 17,3 g (108 mmol) Brom versetzt. Nach weiteren 30 Minuten Rühren wurde das Reaktionsgemisch filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde das Zwischenprodukt 3,5-Dibrom-4-pyridon mit 50 ml POCl₃ (82,92 g, 54 mmol) versetzt und für 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die gelbe Reaktionslösung wurde auf Eis gegossen und mit K₂CO₃ neutralisiert. Die neutrale Lösung wurde anschließend dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 10:1) konnte Produkt **E4** als weißer Feststoff isoliert werden (10,53 g, 72%). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.65$ (s, 2H, CH_{Hetar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 150.8$ (CH), 144.1 (C_q), 121.8 (C_q). Die NMR-Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.

4.1.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV11) für die Synthese von 3,5-bis(alkinyl)-4-chlorpyridinen

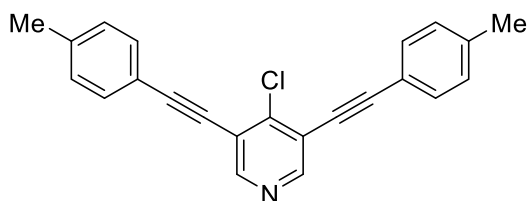
In einem Druckrohr im Argongegenstrom werden 1 Äq. **E4** (100 mg, 0,368 mmol), CuI (0,05 Äq., 3,5 mg) und Pd(PPh₃)₄ (0,05 Äq., 21,3 mg) in 2 ml trockenem Acetonitril und 1 ml HN_iPr₂ gelöst und mit 2,2 Äq. des jeweiligen Alkins versetzt. Das Druckrohr wird mit einer Teflonkappe verschlossen und der Reaktionsansatz für 24 h bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 10:1 → 5:1) lassen sich die alkylierten Produkte **9a-j** als Reinstoffe isolieren.

4-Chlor-3,5-bis(phenylethynyl)pyridin (**9a**)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV11) kann **9a** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 81% (95,6 mg) isoliert werden, **Smp.** 110-112 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.65 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.59 – 7.63 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.37 – 7.43 (m, 6H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 150.7 (CH), 146.4 (C_q), 131.9 (CH), 129.4 (CH), 128.5 (CH), 121.9 (C_q), 121.1 (C_q), 98.3 (C_{Alkin}), 82.5 (C_{Alkin}). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3048 (w), 2211 (m), 1597 (m), 1556 (m), 1490 (s), 1442 (m), 1420 (m), 1399 (m), 1311 (m), 1201 (m), 1072 (m), 1026 (m), 966 (m), 911 (m), 896 (m), 754 (vs), 729 (s), 686 (vs), 548 (s). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 (M⁺, 34), 314 (23), 313 (M⁺, 100), 277 (10), 251 (8), 250 (29), 249 (10), 248 (14), 224 (9), 174 (9), 160 (8), 157 (16), 150 (7), 126 (21), 125 (28), 112 (9), 99 (10), 98 (9), 87 (8), 77 (13), 75 (9), 74 (9), 51 (12). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₁H₁₂ClN [M⁺] 313.0653, gefunden 313.0652; berechnet für C₂₁H₁₂³⁷ClN [M⁺] 315.0623, gefunden 315.0623.

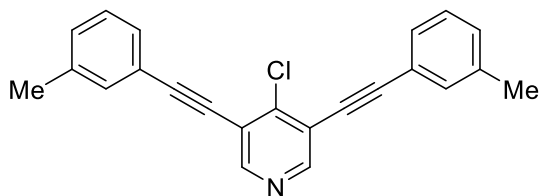
4-Chlor-3,5-bis(*p*-tolylethynyl)pyridin (**9b**)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV11) kann **9b** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 87% (109,5 mg) isoliert werden, **Smp.** 135-137 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.62 (s, 2H, CH), 7.49 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H, CH), 7.20 (d, ³J = 7.9 Hz, 4H, CH), 2.39 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ = 150.7 (CH), 145.9 (C_q), 139.7 (C_q), 131.8 (CH), 129.2 (CH), 121.1 (C_q), 118.9 (C_q), 98.4 (C_{Alkin}), 82.1 (C_{Alkin}), 21.6 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3031 (w), 2978 (vw), 2920 (w), 2211 (m), 1916 (vw), 1661 (vw), 1605 (w), 1556 (m), 1508 (m), 1418 (m), 1403 (m), 1309 (w), 1181 (w), 1041 (w), 888 (m), 818 (vs), 773 (m), 729 (m), 705 (m), 550 (s), 528 (s), 495 (m), 433 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 344 (8), 343 (M⁺, 34), 342 (29), 341 (M⁺, 100), 290 (6), 276 (9), 263 (7), 170 (22), 152 (7), 151 (8), 139 (16), 138 (11), 115 (17), 89 (8), 65 (10), 63 (9), 51 (7), 39 (15). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₃H₁₆ClN [M⁺] 341.0966, gefunden 341.0962; berechnet für C₂₃H₁₆³⁷ClN [M⁺] 343.0936, gefunden 343.0939.

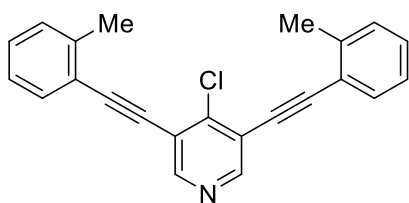
4-Chlor-3,5-bis(*m*-tolylethynyl)pyridin (**9c**)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV11) kann **9c** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 67% (84,6 mg) isoliert werden, **Smp.** 114-116 °C.

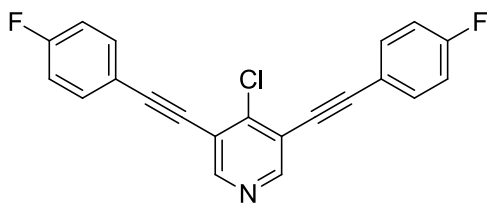
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.63 (s, 2H, CH), 7.43 (d, ⁴J = 0.7 Hz, 2H, CH), 7.41 (d, ³J = 7.6 Hz, 2H, CH), 7.28 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H, CH), 7.22 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H, CH), 2.38 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ = 151.4 (CH), 145.7 (C_q), 138.2 (C_q), 132.4 (CH), 130.2 (CH), 129.0 (CH), 128.4 (CH), 121.9 (C_q), 120.9 (C_q), 98.1 (C_{Alkin}), 82.4 (C_{Alkin}), 21.2 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2918 (w), 2217 (m), 1599 (w), 1578 (w), 1482 (m), 1428 (m), 1401 (m), 1337 (w), 1315 (w), 1208 (w), 1131 (w), 1086 (w), 997 (w), 890 (m), 795 (vs), 771 (m), 713 (m), 688 (s), 596 (w), 546 (s), 519 (m), 495 (m), 441 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 344 (8), 343 (M⁺, 35), 342 (26), 341 (M⁺, 100), 290 (6), 276 (11), 263 (11), 170 (14), 151 (9), 139 (19), 138 (11), 115 (17), 89 (7), 65 (9), 63 (8), 51 (6), 39 (11). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₃H₁₆ClN [M⁺] 341.0966, gefunden 341.0963; berechnet für C₂₃H₁₆³⁷ClN [M⁺] 343.0936, gefunden 343.0942.

4-Chlor-3,5-bis(*o*-tolylethynyl)pyridin (**9d**)



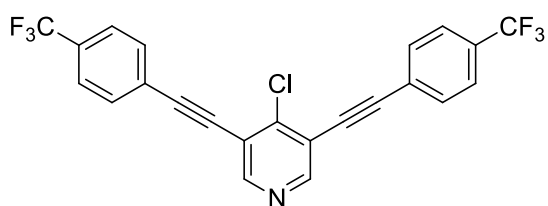
Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV11) kann **9d** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 77% (97,5 mg) isoliert werden, **Smp.** 88-90 °C. **¹H NMR** (250 MHz, CDCl₃) δ = 8.66 (s, 2H), 7.60 – 7.50 (m, 2H), 7.32 – 7.27 (m, 4H), 7.25 – 7.17 (m, 2H), 2.58 (s, 6H). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ = 151.4 (CH), 145.6 (C_q), 141.0 (C_q), 132.4 (CH), 129.8 (CH), 129.5 (CH), 125.9 (CH), 122.1 (C_q), 121.2 (C_q), 97.2 (C_{Alkin}), 86.8 (C_{Alkin}), 21.0 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2211 (m), 1558 (w), 1539 (w), 1482 (m), 1455 (m), 1420 (m), 1399 (m), 1377 (m), 1210 (m), 1146 (m), 1086 (m), 886 (m), 773 (m), 748 (vs), 729 (s), 709 (s), 587 (m), 552 (m), 534 (s), 466 (m), 451 (s), 410 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 343 (M⁺, 35), 342 (27), 341 (M⁺, 100), 305 (13), 304 (27), 303 (10), 277 (11), 276 (21), 170 (9). **HRMS** (EI): Berechnet für C₂₃H₁₆N₁Cl₁ ([M]⁺) 341.0966, gefunden 341.0965, Berechnet für C₂₃H₁₆N₁³⁷Cl₁ ([M]⁺) 343.0936, gefunden 343.0944

4-Chlor-3,5-bis((4-fluorphenyl)ethynyl)pyridin (**9e**)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV11) kann **9d** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 70% (90,1 mg) isoliert werden, **Smp.** 141-142 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.64 (s, 2H, CH), 7.59 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 5.4 Hz, 4H, CH), 7.09 (t', ³J = 8.6 Hz, 4H, CH). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ = 163.2 (d, ¹J = 251.7 Hz, CF), 150.8 (CH), 146.1 (C_q), 133.9 (d, ³J = 8.8 Hz, CH), 118.0 (d, ⁴J = 3.6 Hz, C_q), 120.9 (C_q), 115.9 (d, ²J = 22.2 Hz, CH), 97.2 (C_{Alkin}), 82.3 (C_{Alkin}). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃): δ = -108.8 (CF). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2219 (m), 1888 (w), 1599 (m), 1558 (m), 1504 (vs), 1424 (m), 1401 (m), 1294 (w), 1216 (s), 1154 (s), 1137 (m), 1090 (m), 1014 (w), 975 (w), 898 (w), 830 (vs), 781 (m), 703 (m), 680 (m), 550 (m), 521 (m), 492 (s), 453 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 352 (6), 351 (M⁺, 34), 350 (23), 349 (M⁺, 100), 313 (8), 287 (6), 286 (22), 284 (7), 266 (8), 192 (7), 178 (9), 174 (13), 144 (22), 143 (20), 133 (9), 98 (8), 94 (6), 75 (10), 74 (8), 70 (6), 57 (12). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₁H₁₀ClF₂N [M]⁺ 349.0464, gefunden 349.90462; berechnet für C₂₁H₁₀³⁷ClF₂N [M]⁺ 351.0435, gefunden 351.0443.

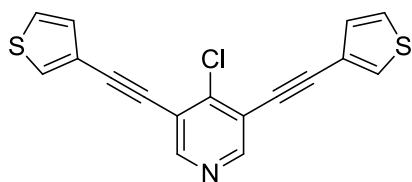
4-Chlor-3,5-bis((4-(trifluormethyl)phenyl)ethynyl)pyridin (**9f**)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV11) kann **9f** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 55% (90,7 mg) isoliert werden, **Smp.** 175-177 °C.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.70 (s, 2H, CH), 7.71 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, CH), 7.65 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, CH). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 151.8 (CH), 146.5 (C_q), 132.2 (CH), 131.1 (q, ²J = 32.4 Hz, C_q), 125.7 (C_q), 125.5 (q, ³J = 3.8 Hz, CH), 123.7 (q, ¹J = 272.5 Hz, CF₃), 120.5 (C_q), 96.5 (C_{Alkin}), 84.5 (C_{Alkin}). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃): δ = -63.0 (CF₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3066 (w), 2924 (w), 2854 (w), 2221 (w), 1921 (w), 1797 (vw), 1729 (w), 1613 (m), 1545 (w), 1426 (m), 1403 (m), 1319 (vs), 1156 (s), 1107 (vs), 1063 (vs), 1016 (s), 898 (m), 837 (vs), 767 (m), 723 (s), 622 (m), 593 (s), 552 (s), 521 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 452 (8), 451 (M⁺, 35), 450 (25), 449 (M⁺, 100), 430 (10), 345 (5), 318 (13), 317 (9), 268 (6), 248 (6), 228 (7), 224 (12), 199 (5), 194 (9), 193 (10), 175 (8), 145 (6), 144 (9), 134 (5), 123 (5), 99 (7), 98 (6), 75 (9), 69 (9). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₃H₁₀ClF₆N [M⁺] 449.0401, gefunden 449.0406; berechnet für C₂₃H₁₀³⁷ClF₆N [M⁺] 451.0371, gefunden 451.0383.

4-Chlor-3,5-bis(thiophen-3-ylethynyl)pyridin (**9g**)¹⁶



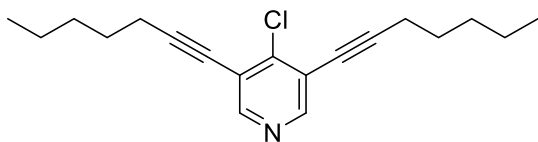
Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV11) kann **9g** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 78% (94,4 mg) isoliert werden, **Smp.** 105-107 °C. **¹H NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.61 (s, 2H, CH). 7.65 (dd, ⁴J = 3.0 Hz,

⁴J = 1.2 Hz, 2H, CH_{Hetar}), 7.34 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 3.0 Hz, 2H, CH_{Hetar}), 7.25 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H, CH_{Hetar}). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 150.8 (CH), 145.9 (C_q), 130.4 (CH), 129.8 (CH), 125.8 (CH), 121.1 (C_q), 93.4 (C_{Alkin}), 82.2 (C_{Alkin}). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3062 (m), 2213 (m), 1881 (vw), 1834 (vw), 1752 (w), 1562 (w), 1550 (w), 1513 (w), 1430 (w), 1395 (m), 1356 (m), 1290 (m), 1214 (m), 1173 (w), 1131 (w), 1084 (m), 999 (m), 894 (m), 863 (m), 806 (s), 775 (vs), 762 (s), 732 (m), 696 (m), 618 (vs), 548 (s), 488 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 328 (8), 327 (M⁺, 43), 326 (20), 325 (M⁺, 100), 219 (11), 174 (5), 166 (6), 162 (13), 132 (12), 131 (6), 122 (6), 110 (7), 98 (7), 93 (10), 87 (9), 86 (9), 82 (6), 74 (5), 69 (15), 62 (6), 58

¹⁶ Ein quartäres Kohlenstoffatom ist vermutlich durch Überlagerung nicht im ¹³C-Spektrum zu erkennen.

(16), 45 (57). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{17}H_8ClNS_2$ [M^+] 324.9781, gefunden 324.9775; berechnet für $C_{17}H_8^{37}ClNS_2$ [M^+] 326.9752, gefunden 326.9744.

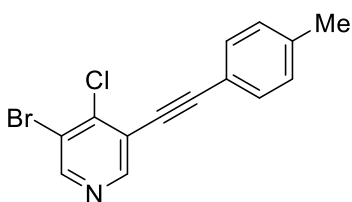
4-Chlor-3,5-di(hept-1-in-1-yl)pyridin (9h)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV11) kann **9f** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 95% (106 mg) isoliert werden,

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.44 (s, 2H), 2.48 (t, 3J = 7.0 Hz, 4H), 1.70 – 1.58 (m, 4H), 1.53 – 1.27 (m, 8H), 0.92 (t, 3J = 7.1 Hz, 6H). **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 151.3 (CH), 145.9 (C_q), 121.3 (C_q), 99.8 (C_{Alkin}), 74.6 (C_{Alkin}), 31.2 (CH_2), 28.2 (CH_2), 22.3 (CH_2), 19.8 (CH_2), 14.1 (CH_3). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2955 (s), 2930 (s), 2860 (m), 2232 (m), 1679 (w), 1560 (w), 1543 (w), 1465 (m), 1459 (m), 1420 (vs), 1401 (vs), 1379 (m), 1329 (m), 1306 (w), 1286 (m), 1210 (w), 1164 (w), 1135 (w), 1088 (m), 975 (w), 894 (m), 736 (vs), 583 (w), 552 (s). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 303 (M^+ , 16), 302 (12), 301 (M^+ , 47), 286 (10), 274 (34), 273 (20), 272 (100), 266 (18), 260 (12), 258 (24), 248 (21), 247 (14), 246 (69), 244 (16), 216 (14), 215 (11), 204 (13), 202 (16), 190 (13), 189 (13), 188 (12), 180 (14), 167 (12), 166 (12), 154 (12), 153 (10), 152 (18), 139 (13), 126 (11), 81 (21), 41 (23). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{19}H_{24}N_1Cl_1$ ($[M]^+$) 301.1592, gefunden 301.1585, Berechnet für $C_{19}H_{24}N_1^{37}Cl_1$ ($[M]^+$) 303.1562, gefunden 303.1562.

3-Brom-4-chlor-5-(*p*-tolylethynyl)pyridin (9i)

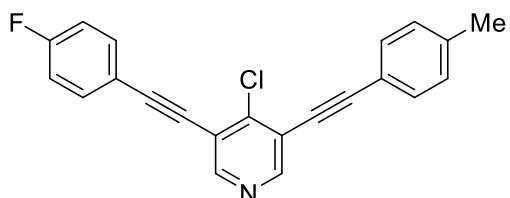


Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV11) kann **9i** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 59% (68 mg) isoliert werden, **Smp.** 115–117 °C. **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.64 (s, 1H), 8.62 (s, 1H), 7.52 – 7.44 (m, 2H), 7.23 – 7.15 (m, 2H), 2.39 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 151.4 (CH), 150.9 (CH), 144.8 (C_q), 140.0 (C_q), 132.0 (CH), 129.4 (CH), 122.6 (C_q), 121.4 (C_q), 118.9 (C_q), 98.8 (C_{Alkin}), 82.3 (C_{Alkin}), 21.8 (CH_3). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2228 (m), 2197 (m), 1554 (m), 1521 (m), 1506 (s), 1426 (s), 1389 (s), 1201 (s), 1185 (m), 1119 (m), 1082 (m), 1039 (m), 1018 (m), 886 (s), 818 (vs), 797 (m), 738 (vs), 719 (s), 692 (s), 558 (s), 542 (m), 528 (m), 513 (s), 503 (m), 420 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 309 (M^+ , 27), 308 (19), 307 (M^+ , 100), 306 (31), 305 (M^+ , 78), 304 (15), 191 (14), 190 (19), 164 (19), 163 (36), 81 (17). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{14}H_9^{79}Br^{35}Cl$ ($[M]^+$) 304.9607,

gefunden 304.9611, Berechnet für $C_{14}H_9^{79}Br^{37}Cl$ ($[M]^+$) 306.9572, gefunden 306.9575, Berechnet für $C_{14}H_9^{81}Br^{35}Cl$ ($[M]^+$) 306.9581, gefunden 306.9575, Berechnet für $C_{14}H_9^{81}Br^{37}Cl$ ($[M]^+$) 308.9551, gefunden 308.9551.

4-Chlor-3-((4-fluorphenyl)ethynyl)-5-(*p*-tolylethynyl)pyridin (**9j**)

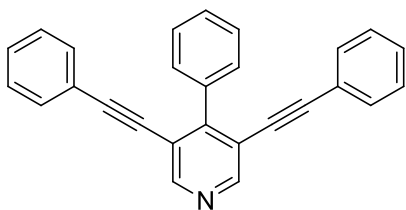


Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV11) kann **9j** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 76% (85 mg) isoliert werden, **Smp.** 104-106 °C. **¹H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.63 (d, 4J = 8.9 Hz, 2H), 7.62 – 7.56 (m, 2H), 7.49 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H), 7.23 – 7.18 (m, 2H), 7.09 (t, 3J = 8.7 Hz, 2H), 2.39 (s, 3H). **¹³C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 163.11 (d, 1J = 251.3 Hz, CF), 151.5 (CH), 151.3 (CH), 145.6 (C_q), 139.7 (C_q), 133.93 (d, 3J = 8.4 Hz, CH), 131.8 (CH), 129.3 (CH), 121.0 (C_q), 120.6 (C_q), 119.0 (C_q), 118.26 (d, 4J = 3.6 Hz, C_q), 115.91 (d, 2J = 22.2 Hz, CH), 98.3 (C_{Alkin}), 96.7 (C_{Alkin}), 82.60 (d, 5J = 1.7 Hz, (C_{Alkin}), 82.2 (C_{Alkin}), 21.6 (CH_3). **¹⁹F NMR** (471 MHz, $CDCl_3$) δ = -109.1. **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2213 (m), 1597 (m), 1560 (m), 1541 (w), 1504 (s), 1473 (m), 1457 (w), 1422 (m), 1403 (m), 1339 (w), 1224 (s), 1177 (m), 1154 (m), 1137 (m), 1119 (w), 1107 (w), 1090 (m), 1041 (w), 1014 (w), 973 (w), 958 (w), 942 (w), 888 (m), 835 (vs), 814 (vs), 777 (m), 729 (m), 705 (s), 647 (w), 614 (w), 606 (w), 598 (w), 585 (w), 575 (w), 548 (s), 528 (s), 517 (m), 492 (s), 472 (m), 445 (m), 422 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 347 (36), 346 (27), 345 (M^+ , 100), 309 (9), 308 (9), 281 (13), 172 (8), 140 (7). **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{22}H_{13}ClFN$ ($[M+H]^+$) 346.0799, gefunden 346.0805.

4.1.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV12) für die Synthese von 4-Aryl-3,5-bis(alkinyl)pyridinen

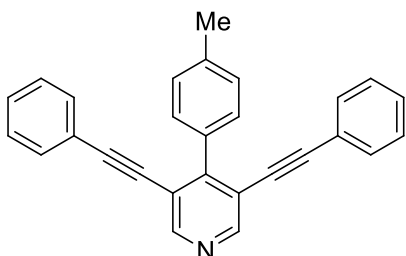
In einem Druckrohr im Argongegenstrom wurden 1 Äq. (100 mg, ~0,3 mmol) **9a-h**, 2 Äq. K_3PO_4 , $Pd(PPh_3)_4$ (0,05 Äq.) und 2 Äq. der jeweiligen Boronsäure in 3 ml trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und der Reaktionsansatz für 24 h bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 8:1 → 5:1) lassen sich die Produkte **10a-r** als Reinstoffe isolieren.

4-Phenyl-3,5-bis(phenylethynyl)pyridin (**10a**)



100 mg **9a** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10a** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 75% (84,8 mg), **Smp.** 138-140 °C. **¹H NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.76 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.66 – 7.72 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.47 – 7.57 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.24 – 7.33 (m, 10H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 152.4 (C_q), 151.0 (CH), 136.1 (C_q), 131.5 (CH), 129.7 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.3 (CH), 127.7 (CH), 122.4 (C_q), 119.6 (C_q), 95.8 (C_{Alkin}), 85.3 (C_{Alkin}). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3079 (w), 3048 (w), 3000 (w), 2213 (w), 1597 (w), 1556 (w), 1488 (m), 1440 (m), 1401 (m), 1306 (w), 1175 (w), 1133 (m), 1067 (w), 1026 (w), 971 (w), 915 (m), 903 (m), 787 (m), 750 (vs), 686 (vs), 649 (m), 583 (m), 530 (s), 513 (s). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 356 (26), 355 (M⁺, 100), 354 (98), 353 (18), 352 (24), 351 (17), 327 (10), 326 (21), 324 (13), 278 (27), 277 (23), 200 (12), 176 (26), 163 (16), 162 (21), 150 (16), 149 (11), 126 (11), 77 (51), 63 (13), 51 (25), 39 (14). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₇H₁₇N [M⁺] 355.1356, gefunden 355.1346

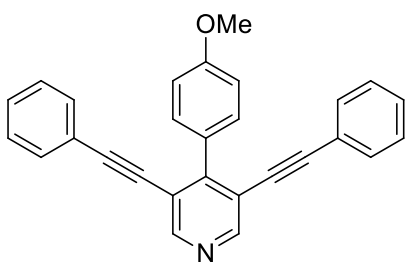
3,5-Bis(phenylethynyl)-4-(*p*-tolyl)pyridin (**10b**)¹⁷



100 mg **9a** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10b** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 85% (100 mg), **Smp.** 94-96 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.76 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.61 – 7.66 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.27 – 7.37 (m, 12H, CH_{Ar}), 2.48 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 151.8 (CH), 138.8 (C_q), 133.1 (C_q), 131.5 (CH), 129.7 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 122.6 (C_q), 119.3 (C_q), 95.3 (C_{Alkin}), 85.7 (C_{Alkin}), 21.5 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3023 (w), 2920 (w), 2852 (w), 2207 (vw), 1725 (w), 1597 (w), 1562 (vw), 1556 (w), 1488 (m), 1442 (m), 1399 (m), 1302 (w), 1269 (w), 1069 (w), 1026 (w), 966 (w), 892 (m), 822 (s), 750 (vs), 684 (vs), 606 (m), 577 (m), 552 (m), 528 (s), 513 (s), 490 (m), 460 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 370 (27), 369 (M⁺, 100), 368 (55), 367 (10), 355 (12), 354 (42), 353 (18), 352 (20), 351 (17), 326 (11), 290 (9), 277 (14), 213 (9), 183 (11), 176 (36), 170 (14), 163 (18), 162 (19), 150 (10), 126 (11), 77 (57), 63 (15), 51 (26), 39 (20). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₈H₁₉N [M⁺] 369.1512, gefunden 369.1500.

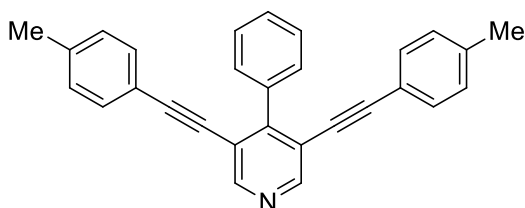
¹⁷ Ein quartäres Kohlenstoffatom und ein aromatisches CH-Atom sind vermutlich durch Überlagerung nicht im ¹³C-Spektrum zu erkennen.

4-(4-Methoxyphenyl)-3,5-bis(phenylethynyl)pyridin (**10c**)



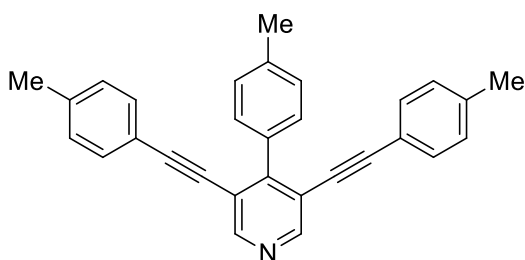
100 mg **9a** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10c** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 62% (76,6 mg), **Smp.** 128-130 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.74 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.71 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.28 – 7.37 (m, 10H, CH_{Ar}), 7.06 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.91 (s, 3H, OCH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ = 160.2 (C_q), 151.8 (C_q), 151.1 (CH), 131.5 (CH), 131.4 (CH), 128.8 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (C_q), 122.5 (C_q), 119.5 (C_q), 113.1 (CH), 95.6 (C_{Alkin}), 85.6 (C_{Alkin}), 55.4 (OCH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 3029 (w), 2963 (w), 2930 (w), 2840 (w), 2209 (w), 1603 (m), 1513 (m), 1488 (m), 1440 (m), 1401 (m), 1294 (m), 1249 (s), 1175 (m), 1039 (m), 1020 (m), 832 (m), 808 (m), 752 (vs), 686 (vs), 530 (s). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 386 (22), 385 (M⁺, 100), 384 (29), 370 (10), 369 (10), 354 (29), 352 (7), 351 (10), 342 (24), 341 (33), 340 (35), 339 (9), 338 (15), 314 (12), 313 (14), 265 (10), 264 (9), 176 (8), 156 (8), 126 (8), 77 (27), 51 (7). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₈H₁₉NO [M⁺] 385.1461, gefunden 385.1462.

4-Phenyl-3,5-bis(*p*-tolylethynyl)pyridin (**10d**)



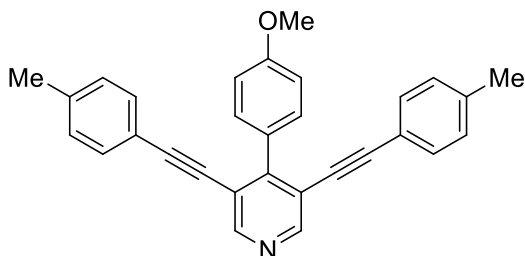
100 mg **9b** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10d** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 80% (89,7 mg), **Smp.** 119-121 °C. **¹H NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.74 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.64 – 7.74 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.46 – 7.58 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.18 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.10 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H, CH_{Ar}), 2.34 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 152.2 (C_q), 150.6 (CH), 139.1 (C_q), 136.1 (C_q), 131.4 (CH), 129.8 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 127.6 (CH), 119.9 (C_q), 119.3 (C_q), 96.1 (C_{Alkin}), 84.8 (C_{Alkin}), 21.5 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3025 (m), 2916 (w), 2862 (w), 2211 (m), 1898 (w), 1824 (w), 1644 (w), 1601 (w), 1554 (m), 1537 (m), 1504 (m), 1440 (m), 1401 (m), 1304 (m), 1183 (m), 1105 (m), 1039 (m), 1020 (m), 940 (w), 890 (m), 812 (vs), 742 (vs), 701 (s), 577 (m), 528 (vs), 499 (s). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 384 (32), 383 (M⁺, 100), 382 (53), 369 (11), 368 (36), 367 (13), 366 (12), 352 (11), 351 (11), 292 (10), 290 (13), 277 (12), 183 (31), 176 (28), 175 (12), 170 (14), 163 (10), 139 (14), 91 (27), 89 (12), 77 (11), 65 (23), 63 (119), 51 (11), 39 (20). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₉H₂₁N [M⁺] 383.1669, gefunden 383.1665.

4-(*p*-Tolyl)-3,5-bis(*p*-tolylethynyl)pyridin (**10e**)



100 mg **9b** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10e** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 79% (91,2 mg), **Smp.** 155-157 °C. **¹H NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.73 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.62 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.32 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.22 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.11 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H, CH_{Ar}), 2.47 (s, 3H, CH₃), 2.35 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 151.8 (C_q), 150.8 (CH), 139.0 (C_q), 138.8 (C_q), 133.1 (C_q), 131.4 (CH), 129.7 (CH), 129.1 (CH), 128.3 (CH), 119.8 (C_q), 119.5 (C_q), 95.8 (C_{Alkin}), 85.1 (C_{Alkin}), 21.5 (CH₃), 21.5 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3025 (w), 2914 (w), 2858 (w), 2209 (w), 1607 (w), 1554 (w), 1535 (w), 1508 (m), 1440 (m), 1399 (w), 1304 (w), 1177 (w), 1115 (w), 1020 (w), 888 (m), 810 (vs), 760 (s), 703 (w), 577 (m), 534 (s), 501 (s), 447 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 398 (28), 397 (M⁺, 100), 396 (38), 383 (13), 382 (48), 381 (12), 380 (12), 366 (11), 290 (13), 189 (10), 182 (36), 176 (36), 175 (12), 169 (12), 168 (11), 139 (11), 91 (27), 77 (10), 65 (22), 39 (16). **HRMS** (EI): berechnet für C₃₀H₂₃N [M⁺] 397.1825, gefunden 397.1817.

4-(4-Methoxyphenyl)-3,5-bis(*p*-tolylethynyl)pyridin (**10f**)¹⁸

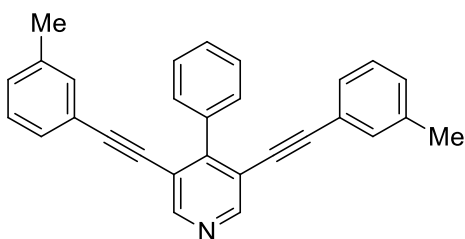


100 mg **9b** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10f** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 64% (77,8 mg), **Smp.** 133-136 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.80 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.71 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.24 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.12 (d, ³J = 7.9 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.04 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 2.35 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 160.0 (C_q), 151.5 (CH), 150.9 (C_q), 138.9 (CH), 131.4 (CH), 129.1 (CH), 128.5 (C_q), 119.6 (C_q), 113.0 (CH), 95.5 (C_{Alkin}), 85.4 (C_{Alkin}), 55.3 (OCH₃), 21.5 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3027 (w), 2918 (w), 2833 (w), 2211 (w), 1892 (w), 1607 (m), 1506 (s), 1440 (s), 1399 (m), 1294 (m), 1253 (s), 1177 (s), 1135 (m), 1039 (s), 1022 (s), 892 (m), 820 (s), 806 (vs), 767 (s), 703 (m), 596 (m), 523 (s), 449 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 414 (30), 413 (M⁺, 100), 412 (24), 398 (14), 382 (15), 369 (10), 355 (12), 354 (13), 207 (10), 191 (15), 183 (30), 177 (23),

¹⁸ Ein quartäres Kohlenstoffatom und ein aromatisches CH-Atom sind vermutlich durch Überlagerung nicht im ¹³C-Spektrum zu erkennen.

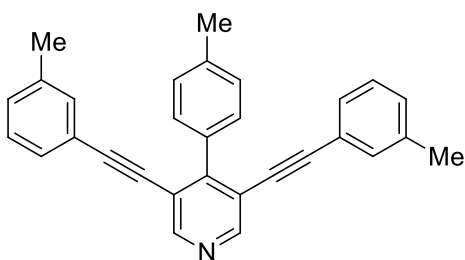
176 (24), 170 (12), 168 (10), 163 (13), 162 (9), 91 (20), 77 (10), 65 (14), 39 (17). **HRMS** (EI): berechnet für C₃₀H₂₃NO [M⁺] 413.1774, gefunden 413.1762.

4-Phenyl-3,5-bis(*m*-tolylethynyl)pyridin (**10g**)



100 mg **9c** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10g** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 63% (70,3 mg), **Smp.** 75-78 °C. **¹H NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.75 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.64 – 7.74 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.47 – 7.58 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.06 – 7.22 (m, 8H, CH_{Ar}), 2.31 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 151.8 (C_q), 151.6 (CH), 138.0 (C_q), 136.3 (C_q), 132.0 (CH), 129.8 (CH), 129.6 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 128.2 (CH), 127.6 (CH), 122.3 (C_q), 119.4 (C_q), 95.7 (C_{Alkin}), 85.2 (C_{Alkin}), 21.2 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 3023 (w), 2916 (w), 2854 (w), 2207 (w), 1601 (w), 1482 (m), 1442 (m), 1401 (m), 1090 (w), 1041 (w), 894 (m), 775 (s), 736 (s), 684 (vs), 560 (m), 517 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 384 (27), 383 (M⁺, 100), 382 (59), 381 (7), 369 (13), 368 (46), 367 (17), 366 (11), 365 (9), 364 (12), 353 (8), 352 (10), 351 (10), 340 (7), 292 (7), 290 (7), 182 (9), 176 (8), 139 (9), 91 (18), 89 (9), 65 (9). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₉H₂₁N [M⁺] 383.1669, gefunden 383.1658.

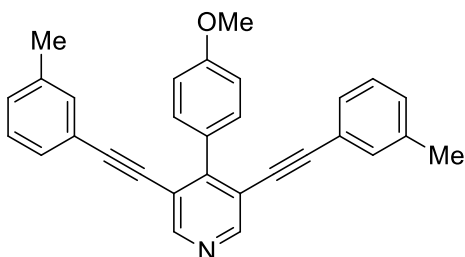
4-(*p*-Tolyl)-3,5-bis(*m*-tolylethynyl)pyridin (**10h**)



100 mg **9c** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10h** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 64% (74,1 mg), **Smp.** 117-119 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.74 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.62 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.33 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.16 – 7.22 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.10 – 7.16 (m, 6H, CH_{Ar}), 2.48 (s, 3H, CH₃), 2.32 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ = 151.8 (C_q), 151.7 (CH), 138.6 (C_q), 138.0 (C_q), 133.2 (C_q), 132.1 (CH), 129.8 (CH), 129.6 (CH), 128.6 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 122.4 (C_q), 119.4 (C_q), 95.5 (C_{Alkin}), 85.4 (C_{Alkin}), 21.5 (CH₃), 21.2 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 3025 (w), 2961 (w), 2918 (w), 2209 (vw), 1599 (w), 1556 (w), 1484 (w), 1445 (w), 1397 (w), 1259 (m), 1090 (s), 1016 (s), 888 (m), 787 (vs), 762 (s), 686 (s), 579 (m), 558 (m), 517 (m), 492 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 399 (6), 398 (29), 397 (M⁺, 100), 396 (43),

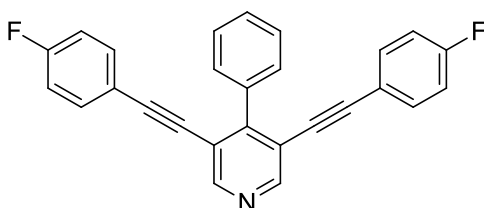
383 (15), 382 (50), 381 (14), 380 (12), 378 (7), 367 (9), 366 (10), 365 (12), 364 (12), 353 (6), 352 (7), 337 (6), 304 (6), 291 (7), 290 (7), 189 (7), 182 (16), 139 (6), 91 (17), 65 (9). **HRMS** (EI): berechnet für C₃₀H₂₃N [M⁺] 397.1825, gefunden 397.1814.

4-(4-Methoxyphenyl)-3,5-bis(*m*-tolylethynyl)pyridin (**10i**)



100 mg **9c** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10i** als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 46% (55,5 mg), **Smp.** 113-115 °C. **¹H NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.73 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.66 – 7.75 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.10 – 7.24 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.01 – 7.09 (m, 2H, CH_{Ar}), 3.91 (s, 3H, OCH₃), 2.32 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 160.0 (C_q), 151.8 (CH), 151.2 (C_q), 138.0 (C_q), 132.0 (CH), 131.4 (CH), 129.6 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (C_q), 128.2 (CH), 122.4 (C_q), 119.3 (C_q), 113.0 (CH), 95.5 (C_{Alkin}), 85.5 (C_{Alkin}), 55.3 (OCH₃), 21.2 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 3025 (w), 2961 (w), 2918 (w), 2207 (w), 1605 (m), 1515 (m), 1445 (m), 1296 (m), 1253 (s), 1181 (m), 1088 (s), 1020 (vs), 777 (vs), 686 (s), 610 (m), 530 (s). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 414 (30), 413 (M⁺, 100), 412 (24), 398 (17), 384 (8), 383 (8), 382 (19), 369 (13), 368 (6), 367 (8), 366 (7), 364 (8), 355 (9), 354 (11), 353 (9), 351 (8), 340 (10), 339 (7), 338 (7), 326 (6), 183 (6), 182 (6), 176 (12), 175 (7), 163 (7), 91 (10), 65 (11). **HRMS** (EI): berechnet für C₃₀H₂₃NO [M⁺] 413.1774, gefunden 413.1766.

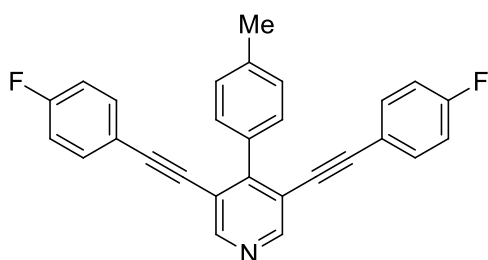
3,5-Bis((4-fluorphenyl)ethynyl)-4-phenylpyridin (**10j**)



100 mg **9d** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10j** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 74% (83,0 mg), **Smp.** 105-107 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.75 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.66 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.50 – 7.56 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.25 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 5.4 Hz, 4H, CH_{Ar}), 6.98 (t, ³J = 8.7 Hz, 4H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ = 162.8 (d, ¹J = 250.9 Hz, CF), 152.4 (C_q), 150.9 (CH), 136.1 (C_q), 133.5 (d, ³J = 8.4 Hz, CH), 129.7 (CH), 129.0 (CH), 127.7 (CH), 119.5 (C_q), 118.5 (d, ⁴J = 3.4 Hz, C_q), 115.7 (d, ²J = 22.4 Hz, CH), 94.8 (C_{Alkin}), 85.0 (C_{Alkin}). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃): δ = -109.6 (CF). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 3054 (w), 3025 (w), 2986 (w), 2914 (w), 2854 (w), 2213

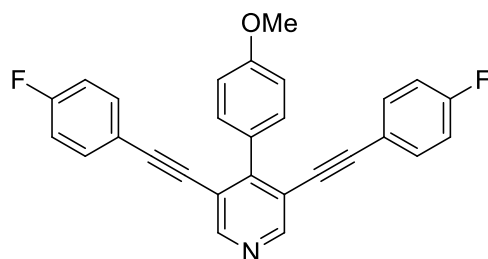
(w), 1885 (w), 1743 (m), 1601 (m), 1537 (m), 1500 (s), 1440 (m), 1403 (m), 1230 (s), 1154 (m), 1090 (m), 1043 (m), 892 (m), 828 (vs), 736 (s), 694 (s), 631 (m), 579 (m), 525 (s), 495 (s), 460 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 392 (27), 391 (M^+ , 100), 390 (74), 389 (22), 388 (21), 387 (20), 370 (10), 369 (15), 362 (16), 360 (10), 296 (18), 295 (17), 269 (8), 242 (9), 185 (8), 171 (8), 168 (13), 144 (11), 120 (8), 96 (7), 95 (17), 94 (7), 75 (13), 57 (8). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{27}H_{15}F_2N$ [M^+] 391.1167, gefunden 391.1157.

3,5-Bis((4-fluorphenyl)ethinyl)-4-(*p*-tolyl)pyridin (**10k**)



100 mg **9d** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10k** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 78% (90,2 mg), **Smp.** 149-152 °C. **1H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.74 (s, 2H, CH_{Heter}), 7.59 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.27 – 7.34 (m, 6H, CH_{Ar}), 6.94 – 7.04 (m, 4H, CH_{Ar}), 2.47 (s, 3H, CH_3). **^{13}C NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 162.8 (d, 1J = 250.8 Hz, CF), 152.2 (C_q), 151.0 (CH), 139.1 (C_q), 133.5 (d, 3J = 8.5 Hz, CH), 132.9 (C_q), 129.7 (CH), 128.4 (CH), 119.5 (C_q), 118.6 (d, 4J = 3.4 Hz, C_q), 115.7 (d, 2J = 22.1 Hz, CH), 94.6 (C_{Alkin}), 85.2 (C_{Alkin}), 21.5 (CH_3). **^{19}F NMR** (471 MHz, $CDCl_3$): δ = -109.7 (CF). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3023 (w), 2918 (w), 2856 (w), 2213 (w), 1877 (w), 1599 (m), 1556 (w), 1535 (m), 1502 (s), 1442 (m), 1401 (m), 1292 (w), 1224 (s), 1150 (m), 1090 (m), 1012 (m), 886 (m), 826 (vs), 816 (s), 758 (s), 703 (m), 686 (m), 575 (m), 525 (s), 499 (vs), 464 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 406 (31), 405 (M^+ , 100), 404 (47), 391 (10), 390 (39), 389 (15), 388 (15), 387 (12), 362 (10), 308 (11), 295 (10), 231 (9), 194 (23), 192 (9), 187 (12), 185 (16), 181 (12), 180 (11), 177 (11), 144 (12), 95 (13), 75 (13). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{28}H_{17}F_2N$ [M^+] 405.1324, gefunden 405.1312.

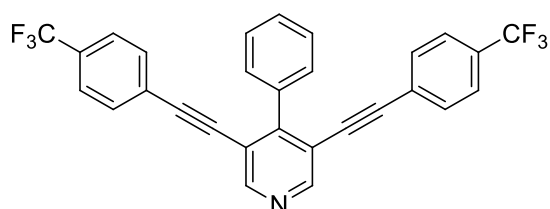
3,5-Bis((4-Fluorphenyl)ethinyl)-4-(4-methoxyphenyl)pyridin (**10l**)



100 mg **9d** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10l** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 62% (74,1 mg), **Smp.** 148-149 °C. **1H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.73 (s, 2H, CH_{Heter}), 7.68 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.32 (dd, 3J = 8.7 Hz, 4J = 5.4 Hz, 4H, CH_{Ar}), 6.98 – 7.06 (m, 6H, CH_{Ar}), 3.91 (s, 3H, OCH_3). **^{13}C NMR**

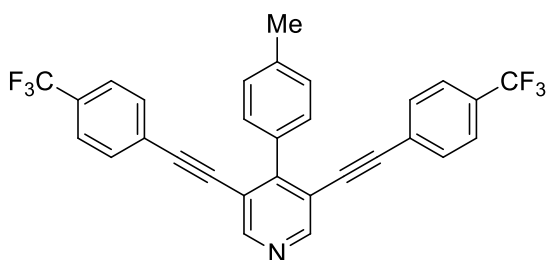
(126 MHz, CDCl₃): δ = 162.8 (d, 1J = 250.7 Hz, CF), 160.3 (C_q), 151.9 (C_q), 150.9 (CH), 133.5 (d, 3J = 8.4 Hz, CH), 131.3 (CH), 128.1 (C_q), 119.5 (C_q), 118.5 (d, 4J = 3.2 Hz, C_q), 115.7 (d, 2J = 22.3 Hz, CH), 113.1 (CH), 94.6 (C_{Alkin}), 85.2 (C_{Alkin}), 55.4 (OCH₃). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃): δ = -109.6 (CF). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3044 (w), 2936 (w), 2901 (w), 2835 (w), 2215 (w), 1890 (vw), 1601 (m), 1537 (m), 1502 (vs), 1445 (m), 1401 (w), 1294 (m), 1253 (s), 1226 (s), 1181 (s), 1150 (s), 1090 (m), 1041 (m), 892 (w), 830 (vs), 767 (m), 686 (m), 598 (m), 528 (s), 513 (s), 497 (s). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 422 (32), 421 (M⁺, 100), 420 (19), 406 (10), 390 (19), 378 (23), 377 (33), 376 (31), 349 (18), 207 (9), 194 (15), 189 (21), 188 (22), 181 (9), 179 (25), 174 (11), 164 (22), 144 (16), 95 (19), 94 (9), 75 (15), 63 (10), 57 (11), 39 (13). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₈H₁₇F₂NO [M⁺] 421.1273, gefunden 421.1274.

4-Phenyl-3,5-bis((4-(trifluormethyl)phenyl)ethynyl)pyridin (**10m**)



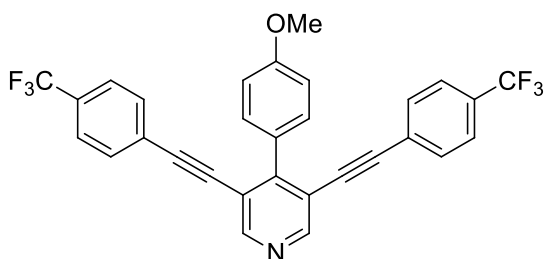
100 mg **9e** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10m** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 62% (77,6 mg), **Smp.** 156 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.81 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.65 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.51 – 7.57 (m, 7H, CH_{Ar}), 7.36 (d, 3J = 8.0 Hz, 4H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ = 152.7 (C_q), 152.1 (CH), 135.9 (C_q), 131.7 (CH), 130.4 (q, 2J = 32.7 Hz, C_q), 129.6 (CH), 129.1 (CH), 127.8 (CH), 125.3 (q, 3J = 3.7 Hz, CH), 126.2 (C_q), 123.8 (q, 1J = 272.2 Hz, CF₃), 118.9 (C_q), 94.2 (C_{Alkin}), 87.6 (C_{Alkin}). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃): δ = -62.9 (CF₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3052 (w), 3023 (w), 1850 (vw), 1797 (w), 1611 (w), 1556 (w), 1500 (vw), 1440 (w), 1405 (m), 1321 (s), 1166 (s), 1105 (vs), 1065 (vs), 1016 (m), 896 (m), 837 (s), 769 (w), 738 (m), 725 (m), 694 (s), 591 (s), 525 (m), 464 (w). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 492 (23), 491 (M⁺, 100), 490 (65), 423 (10), 422 (36), 421 (11), 420 (11), 419 (7), 394 (7), 351 (13), 346 (12), 277 (11), 236 (10), 225 (10), 201 (20), 200 (19), 186 (15), 176 (20), 175 (16), 162 (19), 145 (14), 75 (17), 69 (60), 51 (19), 39 (11). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₉H₁₅F₆N [M⁺] 491.1103, gefunden 491.1095.

4-(*p*-Tolyl)-3,5-bis((4-(trifluormethyl)phenyl)ethynyl)pyridin (**10n**)



100 mg **9e** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10n** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 77% (85,8 mg), **Smp.** 170 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.79 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.59 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.57 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.41 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.34 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.49 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 153.1 (C_q), 151.5 (CH), 139.4 (C_q), 132.7 (C_q), 131.7 (CH), 130.5 (q, ²*J* = 32.7 Hz, C_q), 129.6 (CH), 128.5 (CH), 126.2 (C_q), 125.3 (q, ³*J* = 3.8 Hz, CH), 123.8 (q, ¹*J* = 272.4 Hz, CF₃), 119.2 (C_q), 94.3 (C_{Alkin}), 87.5 (C_{Alkin}), 21.5 (CH₃). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃): δ = -62.9 (CF₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3044 (w), 2920 (w), 1609 (m), 1554 (w), 1513 (w), 1442 (w), 1401 (w), 1317 (s), 1181 (m), 1166 (m), 1100 (vs), 1065 (vs), 1014 (s), 898 (m), 837 (s), 816 (s), 762 (m), 723 (m), 593 (m), 525 (m), 492 (m), 464 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 506 (28), 505 (M⁺, 100), 504 (47), 491 (11), 490 (33), 486 (11), 436 (25), 435 (11), 290 (11), 218 (13), 208 (10), 200 (15), 183 (20), 182 (13), 176 (20), 175 (13), 168 (16), 145 (15), 75 (12), 69 (42), 51 (10). **HRMS** (EI): berechnet für C₃₀H₁₇F₆N [M⁺] 505.1260, gefunden 505.1249.

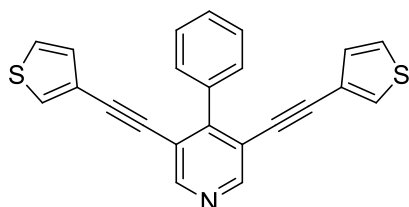
4-(4-Methoxyphenyl)-3,5-bis((4-(trifluormethyl)phenyl)ethynyl)pyridin (**10o**)



100 mg **9e** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10o** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 57% (65,7 mg), **Smp.** 164-166 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.78 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.66 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.57 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.43 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.06 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.91 (s, 3H, OCH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ = 160.3 (C_q), 152.4 (CH), 152.0 (C_q), 131.7 (CH), 131.3 (CH), 130.4 (q, ²*J* = 32.9 Hz, C_q), 128.0 (C_q), 126.3 (C_q), 125.3 (q, ³*J* = 3.6 Hz, CH), 123.8 (q, ¹*J* = 272.3 Hz, CF₃), 118.8 (C_q), 113.1 (CH), 93.8 (C_{Alkin}), 87.9 (C_{Alkin}), 55.4 (OCH₃). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃): δ = -62.9 (CF₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2996 (w), 2924 (w), 2837 (w), 2215 (vw), 1611 (m), 1558 (w), 1515 (m), 1445 (m), 1403 (w), 1321 (s), 1296 (m), 1251 (s), 1181 (s), 1164 (m), 1102 (vs), 1065 (s), 1045 (m), 1016 (m), 903 (w), 835 (s), 826 (s), 804 (m), 767 (m), 725 (m), 591 (m), 569 (m), 525 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 522 (32), 521 (M⁺, 100), 520 (17), 502 (12), 478 (13), 477 (11), 409

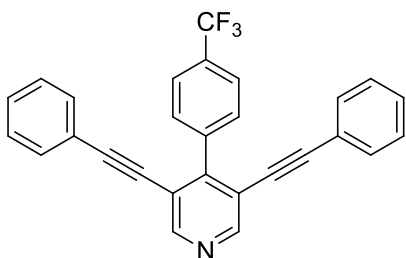
(17), 408 (21), 338 (10), 195 (15), 184 (8), 180 (8), 176 (18), 169 (17), 157 (8), 156 (10), 145 (14), 144 (10), 75 (9), 69 (46), 51 (11), 39 (10). **HRMS** (EI): berechnet für C₃₀H₁₇F₆NO [M⁺] 521.1209, gefunden 521.1204.

4-Phenyl-3,5-bis(thiophen-3-ylethynyl)pyridin (10p)



100 mg **9f** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10r** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 71% (79,8 mg), **Smp.** 106-109 °C. **¹H NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.73 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.62 – 7.70 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.45 – 7.55 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.33 (dd, ⁴J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2H, CH_{Hetar}), 7.24 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 3.0 Hz, 2H, CH_{Hetar}), 6.97 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H, CH_{Hetar}). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 151.7 (C_q), 151.4 (CH), 136.2 (C_q), 129.7 (CH), 129.5 (CH), 129.3 (CH), 128.8 (CH), 127.6 (CH), 125.5 (CH), 121.6 (C_q), 119.4 (C_q), 90.8 (C_{Alkin}), 85.1 (C_{Alkin}). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 3095 (w), 2207 (w), 1556 (w), 1442 (m), 1395 (w), 1356 (w), 1261 (w), 1210 (w), 1078 (m), 997 (m), 903 (w), 859 (m), 769 (vs), 740 (s), 688 (s), 616 (s), 565 (m), 509 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 369 (10), 368 (31), 367 (M⁺, 100), 366 (68), 365 (14), 364 (10), 363 (6), 339 (6), 338 (9), 334 (8), 333 (13), 322 (15), 320 (16), 293 (5), 284 (5), 283 (6), 263 (5), 161 (5), 87 (5), 69 (5), 58 (8), 45 (37). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₃H₁₃NS₂ [M⁺] 367.0484, gefunden 367.0474.

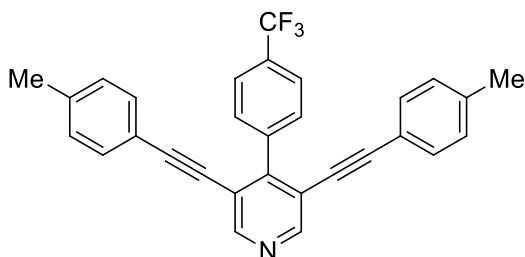
3,5-Bis(phenylethynyl)-4-(4-(trifluormethyl)phenyl)pyridin (10q)



100 mg **9a** und liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10p** als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 55% (74,4 mg), **Smp.** 117-119 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.71 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.70 – 7.74 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.20 – 7.27 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.17 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 4H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ = 151.7 (CH), 150.3 (C_q), 140.0 (C_q), 131.4 (CH), 130.8 (q, ²J = 32.4 Hz, C_q), 130.3 (CH), 129.0 (CH), 128.4 (CH), 124.7 (q, ³J = 3.7 Hz, CH), 124.1 (q, ¹J = 272.3 Hz, CF₃), 122.1 (C_q), 119.2 (C_q), 96.3 (C_{Alkin}), 84.8 (C_{Alkin}). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃): δ = -62.6 (CF₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 3060 (w), 3027 (w), 2924 (w), 2852 (w), 2209 (w), 1597 (w), 1554 (w), 1488 (m), 1442 (m), 1401 (w), 1325 (s), 1166 (s), 1107 (vs), 1069 (vs), 1026 (s), 911 (m), 892 (m), 841 (s), 750

(vs), 734 (s), 684 (vs), 616 (m), 569 (m), 552 (m), 528 (s), 513 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 425 (5), 424 (29), 423 (M^+ , 100), 422 (77), 421 (7), 420 (6), 394 (5), 355 (5), 354 (14), 353 (11), 352 (13), 351 (15), 346 (12), 345 (10), 251 (5), 176 (12), 126 (10), 77 (24), 69 (12), 63 (5), 51 (7). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{28}H_{16}F_3N$ [M^+] 423.1229, gefunden 423.1217.

3,5-Bis(*p*-tolylethynyl)-4-(4-(trifluormethyl)phenyl)pyridin (**10r**)

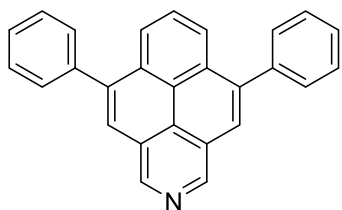


100 mg **9b** und liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV12) Verbindung **10q** als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 55% (72,1 mg), **Smp.** 174 °C. **1H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.76 (s, 2H, CH_{Heter}), 7.75 – 7.81 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.14 (d, 3J = 8.2 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.11 (d, 3J = 8.1 Hz, 4H, CH_{Ar}), 2.35 (s, 6H, CH_3). **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 151.4 (CH), 150.0 (C_q), 140.1 (C_q), 139.3 (C_q), 131.3 (CH), 130.8 (q, 2J = 32.4 Hz, C_q), 130.3 (CH), 129.2 (CH), 124.7 (q, 3J = 3.7 Hz, CH), 124.1 (q, 1J = 272.2 Hz, CF_3), 119.4 (C_q), 119.1 (C_q), 96.5 (C_{Alkin}), 84.3 (C_{Alkin}), 21.5 (CH_3). **^{19}F NMR** (471 MHz, $CDCl_3$): δ = -62.6 (CF_3). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3029 (w), 2920 (w), 2209 (w), 1605 (w), 1533 (w), 1506 (m), 1442 (w), 1401 (m), 1325 (vs), 1162 (m), 1117 (vs), 1069 (vs), 1026 (m), 892 (m), 841 (m), 816 (vs), 769 (m), 721 (m), 620 (m), 569 (m), 528 (s), 501 (m), 455 (w). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 453 (7), 452 (32), 451 (M^+ , 100), 450 (32), 436 (13), 435 (6), 433 (5), 420 (5), 421 (6), 382 (13), 367 (5), 365 (12), 352 (6), 351 (6), 250 (6), 139 (8), 91 (10), 69 (9), 65 (6), 51 (5), 39 (6). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{30}H_{20}F_3N$ [M^+] 451.1542, gefunden 451.1536.

4.1.13 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV13) für die Synthese von 2-Aza-Pyrenen

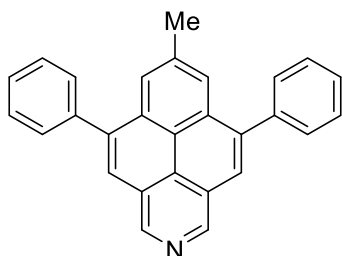
In einem Druckrohr wurden jeweils 1 Äq. (~0,2 mmol) **10a-r** mit 60 Äq. MsOH versetzt und das Druckrohr mit einer Teflonkappe verschlossen. Der Reaktionsansatz wurde für 12 h (**10a-p**) bzw. 24 h (**10q, r**) bei 120 °C gerührt und anschließend mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Die neutrale Lösung wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 1:1) lassen sich die 2-Aza-Pyren-Derivate **11a-r** als Reinstoffe isolieren.

5,9-Diphenylnaphtho[2,1,8-def]isochinolin (**11a**)



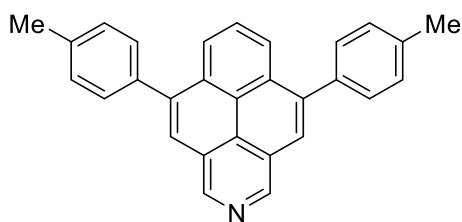
84.8 mg **10a** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV13) Verbindung **11a** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 93% (78,9 mg), **Smp.** 196 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.45 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.27 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.08 (s, 2H, CH_{Ar}), 8.00 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.65 – 7.69 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.56 – 7.61 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.51 – 7.55 (m, 2H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ = 144.6 (CH), 141.3 (C_q), 140.2 (C_q), 131.7 (C_q), 130.0 (CH), 128.5 (CH), 127.9 (CH), 127.7 (CH), 126.6 (C_q), 125.1 (CH), 124.8 (C_q), 124.8 (CH), 123.9 (C_q). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3019 (m), 2922 (w), 2852 (w), 1581 (m), 1543 (m), 1488 (m), 1467 (m), 1442 (m), 1409 (m), 1360 (m), 1228 (m), 1135 (m), 989 (w), 898 (s), 839 (m), 773 (s), 727 (s), 703 (vs), 575 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 357 (4), 356 (28), 355 (M⁺, 100), 354 (27), 353 (7), 352 (10), 351 (8), 326 (4), 324 (3), 278 (5), 277 (6), 177 (7), 176 (12), 162 (4), 161 (3). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₇H₁₇N [M⁺] 355.1356, gefunden 355.1359.

7-Methyl-5,9-diphenylnaphtho[2,1,8-def]isochinolin (**11b**)



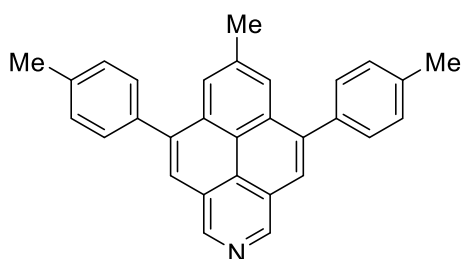
100 mg **10b** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV13) Verbindung **11b** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 86% (85,8 mg), **Smp.** 220-225 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.41 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.09 (s, 2H, CH_{Ar}), 8.05 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.65 – 7.68 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.60 (t, ³J = 7.3 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.55 (t, ³J = 7.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.66 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ = 143.5 (CH), 141.4 (C_q), 140.2 (C_q), 138.5 (C_q), 131.8 (C_q), 130.0 (CH), 128.6 (CH), 127.9 (CH), 126.8 (C_q), 125.7 (CH), 125.2 (CH), 124.7 (C_q), 122.0 (C_q), 22.7 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3046 (w), 1733 (w), 1626 (w), 1595 (w), 1548 (w), 1494 (w), 1442 (w), 1356 (w), 1234 (w), 1137 (w), 1069 (w), 985 (w), 900 (m), 874 (m), 816 (w), 762 (s), 736 (m), 705 (vs), 639 (w), 577 (m), 528 (m), 474 (w). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 371 (6), 370 (25), 369 (M⁺, 100), 368 (14), 364 (5), 355 (4), 354 (14), 353 (10), 352 (12), 351 (7), 292 (4), 290 (6), 277 (5), 276 (4), 177 (12), 77 (11). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₈H₁₉N [M⁺] 369.1512, gefunden 369.1508.

5,9-Di-*p*-tolyl-naphtho[2,1,8-*def*]isochinolin (**11d**)



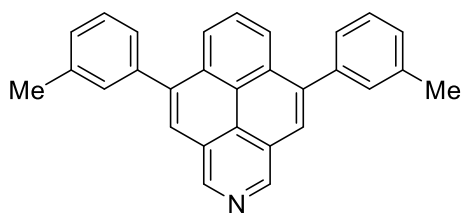
89,7 mg **10d** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV13) Verbindung **11d** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 80% (72,1 mg), **Smp.** 244-246 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.42 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.29 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.05 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.98 (t, ³*J* = 7.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.56 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.39 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 4H, CH_{Ar}), 2.52 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 144.4 (CH), 141.3 (C_q), 137.6 (C_q), 137.3 (C_q), 131.8 (C_q), 129.9 (CH), 129.2 (CH), 127.6 (CH), 126.5 (C_q), 125.0 (CH), 124.9 (C_q), 124.8 (CH), 123.9 (C_q), 21.3 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3025 (w), 2916 (w), 1510 (m), 1412 (m), 1360 (m), 1228 (w), 1181 (m), 1109 (w), 991 (w), 909 (m), 839 (m), 810 (vs), 783 (m), 727 (vs), 643 (w), 587 (m), 542 (m), 486 (s). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 385 (5), 384 (34), 383 (M⁺, 100), 382 (12), 368 (10), 367 (7), 366 (4), 364 (4), 352 (4), 351 (4), 191 (5), 190 (4), 183 (8), 182 (12), 176 (10), 169 (5). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₉H₂₁N [M⁺] 383.1669, gefunden 383.1663.

7-Methyl-5,9-di-*p*-tolyl-naphtho[2,1,8-*def*]isochinolin (**11e**)



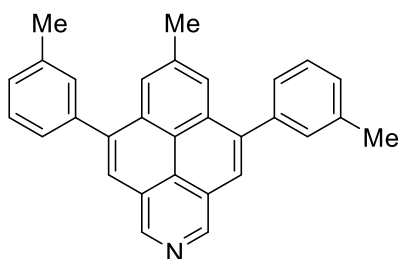
91.2 mg **10e** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV13) Verbindung **11e** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 82% (74,9 mg), **Smp.** 285-288 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.39 (s, 2H, CH_{Ar}), 8.10 (s, 2H, CH), 8.02 (s, 2H, CH), 7.56 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 4H, CH), 7.41 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 4H, CH), 2.66 (s, 3H, CH₃), 2.53 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ = 144.4 (CH), 140.9 (C_q), 138.0 (C_q), 137.5 (C_q), 137.4 (C_q), 131.9 (C_q), 129.9 (CH), 129.2 (CH), 126.4 (C_q), 125.4 (CH), 125.1 (CH), 124.6 (C_q), 122.1 (C_q), 22.6 (CH₃), 21.3 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3023 (w), 2920 (m), 1626 (w), 1595 (w), 1508 (m), 1449 (m), 1356 (m), 1234 (m), 1183 (m), 1111 (m), 911 (vs), 872 (m), 808 (vs), 779 (m), 740 (s), 653 (m), 604 (m), 552 (m), 528 (m), 505 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 399 (6), 398 (38), 397 (M⁺, 100), 383 (3), 382 (10), 381 (6), 380 (5), 367 (5), 366 (4), 365 (3), 364 (4), 351 (3), 199 (6), 191 (6), 183 (15), 176 (7), 170 (3). **HRMS** (EI): berechnet für C₃₀H₂₃N [M⁺] 397.1825, gefunden 397.1822.

5,9-Di-*m*-tolyl-naphtho[2,1,8-*def*]isochinolin (**11g**)¹⁹



70,3 mg **10g** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV13) Verbindung **11g** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 78% (54,6 mg), **Smp.** 148-150 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.44 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.29 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.06 (s, 2H, CH_{Ar}), 8.00 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.44 – 7.51 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.32 – 7.37 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.51 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ = 144.5 (CH), 141.4 (C_q), 140.1 (C_q), 138.2 (C_q), 131.7 (C_q), 130.6 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 127.7 (CH), 127.1 (CH), 126.5 (C_q), 125.0 (CH), 124.8 (CH), 123.8 (C_q), 21.5 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 3027 (w), 2912 (w), 2852 (w), 1601 (w), 1545 (w), 1482 (w), 1409 (m), 1358 (m), 1241 (w), 1135 (w), 1090 (w), 882 (m), 839 (m), 787 (m), 775 (s), 725 (s), 701 (vs), 583 (m), 437 (s). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 385 (5), 384 (37), 383 (M⁺, 100), 382 (15), 380 (3), 369 (4), 368 (13), 367 (7), 366 (5), 364 (4), 352 (5), 351 (5), 290 (3), 192 (7), 191 (3), 183 (20), 176 (12), 169 (5). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₉H₂₁N [M⁺] 383.1669, gefunden 383.1673.

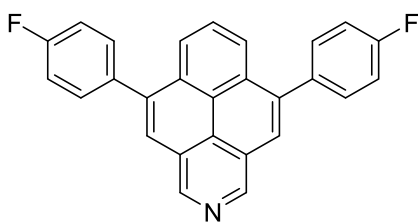
7-Methyl-5,9-di-*m*-tolyl-naphtho[2,1,8-*def*]isochinolin (**11h**)



74,1 mg **10h** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV13) Verbindung **11h** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 63% (46,9 mg), **Smp.** 171-174 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.40 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.08 (s, 2H, CH_{Ar}), 8.03 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.43 – 7.52 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.33 – 7.40 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.66 (s, 3H, CH₃), 2.52 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 144.4 (CH), 141.2 (C_q), 140.3 (C_q), 138.3 (C_q), 138.1 (C_q), 131.8 (C_q), 130.6 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 127.1 (CH), 126.5 (C_q), 125.5 (CH), 125.1 (CH), 124.6 (C_q), 122.1 (C_q), 22.7 (CH₃), 21.6 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 3017 (w), 2916 (m), 2850 (w), 1597 (m), 1548 (m), 1469 (m), 1358 (m), 1230 (m), 1135 (m), 1088 (m), 1034 (m), 919 (m), 861 (s), 775 (vs), 736 (s), 705 (vs), 637 (s), 585 (m), 528 (m), 435 (s). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 399 (5), 398 (32), 397 (M⁺, 100), 382 (7), 381 (5), 380 (4), 367 (4), 366 (3), 364 (3), 199 (5), 191 (5), 183 (13), 176 (6), 169 (4). **HRMS** (EI): berechnet für C₃₀H₂₃N [M⁺] 397.1825, gefunden 397.1825.

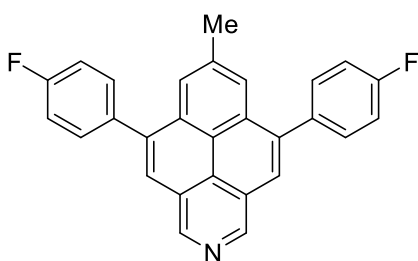
¹⁹ Ein quartäres Kohlenstoffatom ist vermutlich durch Überlagerung nicht im ¹³C-Spektrum zu erkennen.

5,9-Bis(4-fluorphenyl)naphtho[2,1,8-def]isochinolin (**11j**)²⁰



83 mg **10j** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV13) Verbindung **11j** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 79% (65,3 mg), **Smp.** 211-213 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.45 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.22 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.98 – 8.07 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.58 – 7.66 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.23 – 7.32 (m, 4H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 162.6 (d, ¹J = 247.2 Hz, CF), 144.8 (CH), 140.2 (C_q), 136.1 (d, ⁴J = 3.5 Hz, C_q), 131.8 (C_q), 131.6 (d, ³J = 8.1 Hz, CH), 127.9 (CH), 126.6 (C_q), 125.4 (CH), 124.6 (CH), 123.9 (C_q), 115.6 (d, ²J = 21.5 Hz, CH). **¹⁹F NMR** (282 MHz, CDCl₃): δ = -114.1 (CF). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3031 (w), 1601 (m), 1500 (s), 1414 (m), 1360 (w), 1296 (w), 1218 (s), 1158 (s), 1098 (m), 1016 (m), 905 (m), 837 (s), 818 (vs), 787 (m), 729 (vs), 655 (m), 585 (m), 540 (s), 505 (s), 418 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 393 (4), 392 (28), 391 (M⁺, 100), 390 (25), 389 (6), 388 (86), 387 (5), 369 (3), 362 (4), 296 (3), 295 (5), 195 (3), 194 (7), 180 (3), 171 (3), 185 (14). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₇H₁₅F₂N [M⁺] 391.1167, gefunden 391.1168.

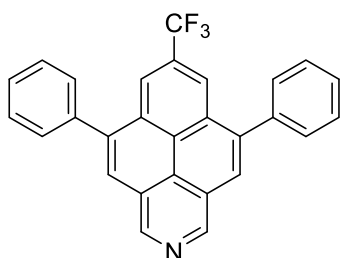
5,9-Bis(4-fluorphenyl)-7-methyl-naphtho[2,1,8-def]isochinolin (**11k**)



90,2 mg **10k** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV13) Verbindung **11k** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 80% (71,9 mg), **Smp.** 263-266 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.31 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.89 – 7.94 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.48 – 7.57 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.15 – 7.24 (m, 4H, CH_{Ar}), 2.58 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 162.6 (d, ¹J = 247.0 Hz, CF), 144.7 (CH), 139.9 (C_q), 138.2 (C_q), 136.2 (d, ⁴J = 3.4 Hz, C_q), 131.8 (C_q), 131.6 (d, ³J = 8.1 Hz, CH), 126.6 (C_q), 125.5 (CH), 125.3 (CH), 124.4 (C_q), 122.1 (C_q), 115.6 (d, ²J = 21.4 Hz, CH), 22.7 (CH₃). **¹⁹F NMR** (282 MHz, CDCl₃): δ = -114.2 (CF). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 2918 (w), 1628 (w), 1601 (m), 1508 (s), 1471 (m), 1356 (m), 1220 (s), 1158 (s), 1090 (w), 1016 (w), 905 (m), 841 (vs), 816 (s), 789 (m), 740 (s), 657 (m), 600 (m), 552 (s), 528 (s), 492 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 407 (4), 406 (30), 405 (M⁺, 100), 402 (3), 391 (3), 390 (10), 389 (7), 388 (6), 387 (5), 203 (3), 201 (3), 194 (11), 192 (4), 185 (9), 180 (3). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₈H₁₇F₂N [M⁺] 405.1324, gefunden 405.1324.

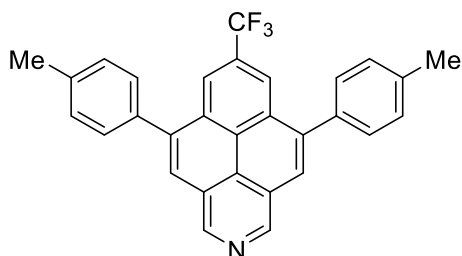
²⁰ Ein quartäres Kohlenstoffatom ist vermutlich durch Überlagerung nicht im ¹³C-Spektrum zu erkennen.

5,9-Diphenyl-7-(trifluormethyl)naphtho[2,1,8-def]isochinolin (**11q**)



74 mg **10q** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV13) Verbindung **11q** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 75% (55,2 mg), **Smp.** 196-198 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.50 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.51 (s, 2H, CH_{Ar}), 8.16 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.54 – 7.70 (m, 10H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 145.4 (CH), 141.3 (C_q), 139.3 (C_q), 132.1 (C_q), 129.9 (CH), 129.2 (q, ²J = 32.5 Hz, C_q), 128.9 (CH), 128.3 (CH), 126.4 (CH), 125.9 (C_q), 125.4 (C_q), 125.0 (C_q), 124.4 (q, ¹J = 273.2 Hz, CF₃), 120.9 (q, ³J = 3.8 Hz, CH). **¹⁹F NMR** (282 MHz, CDCl₃): δ = -61.0 (CF₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3025 (w), 2920 (w), 2850 (w), 1578 (w), 1471 (w), 1434 (m), 1385 (w), 1319 (s), 1271 (m), 1228 (m), 1162 (s), 1102 (vs), 888 (s), 863 (s), 758 (s), 736 (s), 699 (vs), 591 (s), 575 (m), 482 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 425 (4), 424 (29), 423 (M⁺, 100), 422 (19), 354 (8), 353 (5), 352 (8), 351 (7), 201 (10), 191 (3), 176 (12), 162 (3). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₈H₁₆F₃N [M⁺] 423.1229, gefunden 423.1226.

5,9-Di-*p*-tolyl-7-(trifluormethyl)naphtho[2,1,8-def]isochinolin (**11r**)

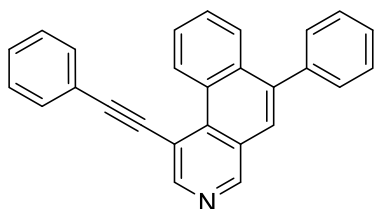


71 mg (0.157 mmol) **10r** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV13) Verbindung **11r** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 68% (48,4 mg), **Smp.** 214-216 °C. **¹H NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.47 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.54 (s, 2H, CH_{Ar}), 8.12 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.54 (d, ³J = 7.9 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.42 (d, ³J = 7.9 Hz, 4H, CH_{Ar}), 2.53 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 145.1 (CH), 141.3 (C_q), 141.3 (C_q), 138.1 (C_q), 136.3 (C_q), 132.2 (C_q), 129.7 (CH), 129.5 (CH), 129.0 (q, ²J = 32.2 Hz, C_q), 126.2 (CH), 125.7 (C_q), 125.4 (C_q), 125.0 (C_q), 124.4 (q, ¹J = 273.1 Hz, CF₃), 120.9 (q, ³J = 3.8 Hz, CH), 21.3 (CH₃). **¹⁹F NMR** (282 MHz, CDCl₃): δ = -60.9 (CF₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3025 (w), 2922 (w), 2856 (w), 1515 (w), 1436 (w), 1383 (w), 1321 (s), 1269 (m), 1230 (w), 1162 (s), 1105 (vs), 890 (m), 865 (m), 802 (s), 738 (m), 684 (w), 591 (m), 548 (m), 486 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 453 (5), 452 (32), 451 (M⁺, 100), 437 (3), 436 (11), 435 (2), 382 (3), 367 (3), 225 (6), 183 (8), 176 (3), 169 (3). **HRMS** (EI): berechnet für C₃₀H₂₀F₃N [M⁺] 451.1542, gefunden 451.1537.

4.1.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV14) für die Synthese von Benzo[*f*]isochinolin

In einem Kolben wurden jeweils 1 Äq. (~0,2 mmol) **10a**, **10b**, **10d**, **10q**, **10r** in 3 ml Xylol gelöst und mit 30. Äq. MsOH versetzt. Der Reaktionsansatz wurde für 1 h (**10a**, **10b**, **10d**, **10q**) bzw. 5 Minuten (**10r**) bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit NaHCO₃ neutralisiert. Die neutrale Lösung wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 3:1 → 2:1) lassen sich die Produkte **12a-e** als Reinstoffe isolieren.

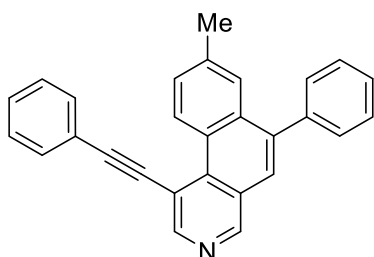
6-Phenyl-1-(phenylethynyl)benzo[*f*]isochinolin (**12a**)²¹



80 mg **10a** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV14) Verbindung **12a** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 87% (69,8 mg). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 10.42 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 9.15 (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.01 (s, 1H, CH_{Hetar}), 7.99 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.65 – 7.80 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.44 – 7.57 (m, 8H, CH_{Ar}). ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 151.7 (CH), 151.2 (CH), 141.2 (C_q), 139.8 (C_q), 133.4 (C_q), 133.2 (C_q), 131.5 (CH), 129.9, 129.5 (C_q), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 127.9 (CH), 127.0 (CH), 126.8 (CH), 126.5 (CH), 125.4 (CH), 123.1 (C_q), 114.3 (C_q), 97.3 (C_{Alkin}), 89.3 (C_{Alkin}). IR (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 3052 (w), 3023 (w), 2922 (m), 2850 (w), 2203 (w), 1731 (w), 1597 (m), 1562 (m), 1490 (m), 1442 (m), 1401 (m), 1335 (m), 1208 (m), 1160 (m), 1133 (m), 1069 (m), 1026 (m), 900 (m), 824 (m), 771 (s), 752 (vs), 727 (vs), 686 (vs), 643 (m), 550 (s), 523 (m), 431 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 357 (3), 356 (26), 355 (M⁺, 100), 354 (67), 353 (12), 352 (17), 351 (12), 328 (3), 327 (5), 326 (8), 325 (3), 324 (5), 279 (3), 278 (14), 277 (14), 250 (4), 176 (6), 77 (16), 51 (4). HRMS (EI): berechnet für C₂₇H₁₇N [M⁺] 355.1356, gefunden 355.1356.

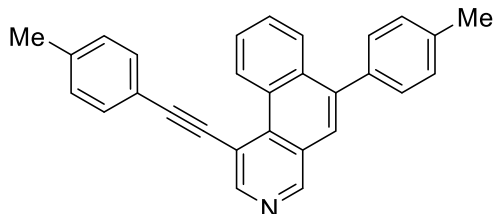
²¹ Ein quartäres Kohlenstoffatom ist vermutlich durch Überlagerung nicht im ¹³C-Spektrum zu erkennen.

8-Methyl-6-phenyl-1-(phenylethynyl)benzo[*f*]isochinolin (**12b**)



100 mg **10b** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV14) Verbindung **12b** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 89% (89,3 mg), **Smp.** 143-145 °C. **¹H NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 10.30 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1H, CH), 9.12 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.98 (s, 1H, CH_{Hetar}), 7.66 – 7.81 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.42 – 7.63 (m, 9H, CH_{Ar}), 2.51 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 151.6 (CH), 151.1 (CH), 140.9 (C_q), 140.0 (C_q), 139.1 (C_q), 133.6 (C_q), 133.3 (C_q), 131.5 (CH), 129.9 (CH), 128.9 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 127.8 (CH), 127.3 (C_q), 126.7 (CH), 126.6 (CH), 126.4 (C_q), 125.6 (CH), 123.1 (C_q), 114.1 (C_q), 97.1 (C_{Alkin}), 89.4 (C_{Alkin}), 21.8 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3015 (w), 2918 (w), 2852 (w), 1739 (w), 1618 (w), 1560 (m), 1490 (m), 1442 (m), 1313 (w), 1205 (m), 1072 (w), 900 (m), 822 (m), 752 (vs), 705 (s), 684 (vs), 525 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 370 (31), 369 (M⁺, 100), 368 (25), 366 (6), 365 (6), 364 (6), 355 (10), 354 (39), 353 (16), 352 (25), 351 (13), 327 (5), 326 (5), 324 (4), 292 (7), 290 (6), 277 (10), 177 (8), 176 (17), 77 (23), 51 (6). **HRMS** (EI): berechnet für C₂₈H₁₉N [M⁺] 369.1512, gefunden 369.1507.

6-(*p*-Tolyl)-1-(*p*-tolylethynyl)benzo[*f*]isochinolin (**12c**)²²

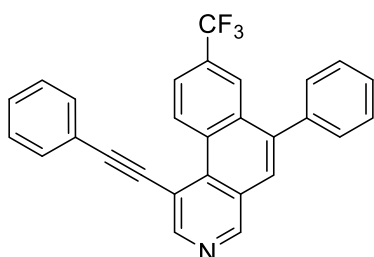


83,5 mg **10d** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV14) Verbindung **12c** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 94% (78,9 mg), **Smp.** 175-178 °C. **¹H NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 10.34 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 9.05 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.91 (s, 1H, CH_{Hetar}), 7.92 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.55 – 7.70 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.52 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.34 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.26 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.18 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.40 (s, 3H, CH₃), 2.35 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 151.5 (CH), 150.9 (CH), 141.2 (C_q), 139.2 (C_q), 137.6 (C_q), 136.9 (C_q), 133.6 (C_q), 133.1 (C_q), 131.4 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (C_q), 129.4 (CH), 129.2 (CH), 128.7 (CH), 127.0 (CH), 126.8 (CH), 126.4 (CH), 125.3 (CH), 120.0 (C_q), 97.5 (C_{Alkin}), 88.7 (C_{Alkin}), 21.6 (CH₃), 21.3 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3025 (w), 2918 (w), 2852 (w), 1607 (w), 1560 (w), 1508 (m), 1447 (m), 1403 (w), 1208 (w), 1109 (w), 909 (m), 810 (s), 767 (s), 729

²² Zwei quartäre Kohlenstoffatome sind vermutlich durch Überlagerung nicht im ¹³C-Spektrum zu erkennen.

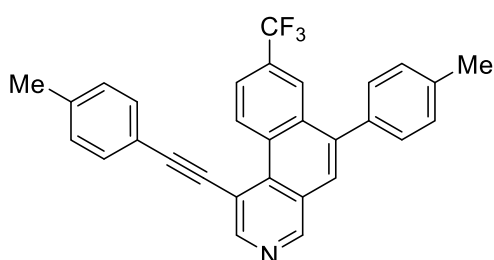
(vs), 624 (m), 523 (s), 490 (s), 427 (s). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 385 (5), 384 (29), 383 (M^+ , 100), 382 (31), 380 (5), 369 (8), 368 (27), 367 (9), 366 (7), 365 (5), 364 (5), 352 (7), 351 (7), 183 (16), 176 (12), 169 (9). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{29}H_{21}N$ [M^+] 383.1669, gefunden 383.1660.

6-Phenyl-1-(phenylethynyl)-8-(trifluormethyl)benzo[*f*]isochinolin (**12d**)



74 mg **10q** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV14) Verbindung **12d** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 96% (70,9 mg), **Smp.** 128-131 °C. **1H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.55 (d, 3J = 8.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 9.20 (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.05 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.28 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.95 (dd, 3J = 8.9 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.84 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.70 – 7.74 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.51 – 7.60 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.44 – 7.51 (m, 3H, CH_{Ar}). **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.1 (CH), 151.3 (CH), 141.2 (C_q), 138.8 (C_q), 133.1 (C_q), 132.3 (C_q), 131.6 (C_q), 131.5 (CH), 130.3 (q, 2J = 32.9 Hz, C_q), 129.8 (CH), 129.2 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 127.6 (CH), 127.1 (C_q), 126.8 (CH), 124.0 (q, 3J = 4.0 Hz, CH), 124.0 (q, 1J = 272.8 Hz, CF_3), 122.4 (q, 3J = 3.2 Hz, CH), 122.6 (C_q), 114.7 (C_q), 98.1 (C_{Alkin}), 88.6 (C_{Alkin}). **^{19}F NMR** (471 MHz, $CDCl_3$): δ = -62.4 (CF_3). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3023 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1597 (w), 1562 (w), 1492 (w), 1442 (w), 1315 (s), 1286 (m), 1158 (s), 1117 (vs), 1084 (s), 900 (m), 851 (m), 835 (m), 756 (s), 729 (m), 688 (s), 569 (m), 525 (m), 472 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 425 (4), 424 (26), 423 (M^+ , 100), 422 (37), 421 (4), 420 (4), 355 (5), 354 (15), 353 (8), 352 (12), 351 (11), 346 (7), 345 (4), 326 (5), 324 (6), 277 (4), 176 (5), 77 (15), 69 (3), 51 (4), 39 (3). **HRMS** (EI): berechnet für $C_{28}H_{16}F_3N$ [M^+] 423.1229, gefunden 423.1218.

6-(*p*-Tolyl)-1-(*p*-tolylethynyl)-8-(trifluormethyl)benzo[*f*]isochinolin (**12e**)²³



71 mg **10r** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV14) Verbindung **12e** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 92% (65,1 mg), **Smp.** 177-179 °C. **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.56 (d, 3J = 8.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 9.17 (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.03 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.30 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.93 (dd, 3J = 8.9 Hz, 4J = 1.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.81 (s, 1H,

²³ Ein aromatisches CH-Atom ist vermutlich durch Überlagerung nicht im ^{13}C -Spektrum zu erkennen.

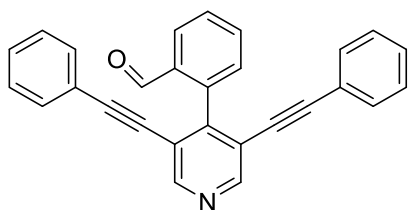
CH_{Ar}), 7.61 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.42 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.37 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.28 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.50 (s, 3H, CH₃), 2.45 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 151.9 (CH), 151.1 (CH), 141.2 (C_q), 139.6 (C_q), 138.2 (C_q), 135.9 (C_q), 133.2 (C_q), 132.2 (C_q), 131.7 (C_q), 131.4 (CH), 130.6 (q, ²J = 32.5 Hz, C_q), 129.6 (CH), 129.5 (CH), 127.6 (CH), 127.2 (C_q), 126.7 (CH), 124.1 (q, ³J = 4.2 Hz, CH), 122.3 (q, ¹J = 272.7 Hz, CF₃), 122.2 (q, ³J = 3.1 Hz, CH), 119.6 (C_q), 114.9 (C_q), 98.3 (C_{Alkin}), 88.1 (C_{Alkin}), 21.6 (CH₃), 21.3 (CH₃). ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -62.3 (s, CF₃). IR (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 3031 (w), 2918 (w), 2852 (w), 2201 (w), 1908 (vw), 1611 (w), 1566 (w), 1510 (m), 1453 (w), 1372 (w), 1315 (s), 1286 (m), 1212 (w), 1170 (s), 1121 (vs), 1084 (s), 903 (s), 855 (m), 816 (s), 736 (m), 523 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 453 (6), 452 (32), 451 (M⁺, 100), 450 (18), 449 (3), 437 (6), 436 (20), 435 (4), 434 (3), 432 (4), 420 (3), 382 (8), 366 (3), 364 (4), 351 (4), 189 (3), 182 (12), 176 (6), 143 (3). HRMS (EI): berechnet für C₃₀H₂₀F₃N [M⁺] 451.1542, gefunden 451.1532.

4.1.15 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV15) für die Synthese von 2-(3,5-Bis(arylethynyl)pyridin-4-yl)benzaldehyden

In einem Druckrohr im Argongegenstrom wurden 1 Äq (~0,3 mmol). **9a-h**, 2 Äq. K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄ (0.05 Äq.) und 1,6 Äq. der jeweiligen Boronsäure in 3 ml trockenem 1,4-Dioxan und 0,3 ml Wasser gelöst. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und der Reaktionsansatz für 24 h bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 5:1 → 3:1) lassen sich die Produkte **13a-n** als Reinstoffe isolieren.

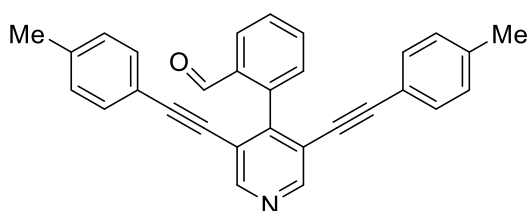
2-(3,5-Bis(phenylethynyl)pyridin-4-yl)benzaldehyd (13a)



100 mg **9a** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV15) Verbindung **13a** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 75% **Smp.** 116-118 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 9.93 (s, 1H, CHO), 8.82 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.17 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.78 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.68 (t, ³J = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.55 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.37 – 7.24 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.21 – 7.16 (m, 4H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 190.6 (CHO), 150.7 (CH), 149.8 (C_q), 139.6 (C_q), 134.1 (C_q), 133.6 (CH), 131.6 (CH), 131.1 (CH), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 122.0 (C_q), 120.7 (C_q), 97.4 (C_{Alkin}), 84.6 (C_{Alkin}). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2213 (w), 1704 (m), 1688 (s), 1597 (w), 1568 (m), 1541 (w), 1486 (m), 1467 (w), 1442 (m), 1407 (m), 1395 (m), 1294 (m), 1280 (m), 1251 (w), 1193 (m), 1175 (m), 1164 (w), 1131 (m), 1115 (m), 1069 (m), 1024 (w), 1014 (w), 1001 (w), 915 (m), 894 (m), 849 (m), 773 (m), 752 (vs), 729 (m), 686 (s), 664 (m), 643 (m), 606 (w), 579 (s), 546 (m), 534 (m), 525 (m), 513 (m), 478 (m), 451 (m), 437 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 383 (M⁺, 35), 382 (20), 356 (18), 355 (71), 354 (100), 353 (19), 352 (22), 351 (15), 326 (17), 324 (12), 278 (10), 277 (13), 176 (14), 162 (11). **HRMS** (EI): Berechnet für C₂₈H₁₇O₁N₁ ([M]⁺) 383.1305, gefunden 383.1299.

2-(3,5-Bis(p-tolylolethynyl)pyridin-4-yl)benzaldehyd (13b)

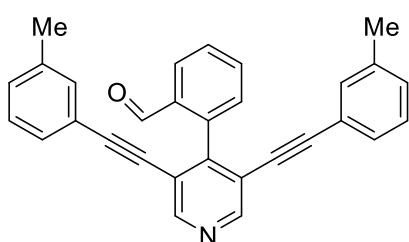


100 mg **9b** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV15) Verbindung **10a** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 85% **Smp.** 127-129 °C

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.90 (d, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, CHO), 8.77 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.14 (ddd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, ⁴J = 0.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.74 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.67 – 7.60 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.53 (ddd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.06 (s, 8H, CH_{Ar}), 2.32 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 190.6 (CHO), 151.0 (CH), 149.1 (C_q), 140.0 (C_q), 139.5 (C_q), 134.1 (C_q), 133.5 (CH), 131.5 (CH), 131.2 (CH), 129.4 (CH), 129.3 (CH), 127.8 (CH), 120.7 (C_q), 119.0 (C_q), 97.5 (C_{Alkin}), 84.2 (C_{Alkin}), 21.7 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2211 (m), 1692 (vs), 1657 (w), 1595 (m), 1574 (w), 1556 (w), 1541 (w), 1506 (m), 1467 (w), 1436 (m), 1401 (m), 1381 (w), 1302 (w), 1278 (m), 1249 (m), 1197 (m),

1179 (m), 1135 (m), 1117 (w), 1100 (m), 1034 (w), 1018 (w), 886 (m), 822 (s), 812 (vs), 777 (m), 754 (s), 734 (m), 705 (w), 684 (w), 649 (m), 631 (m), 604 (w), 581 (m), 528 (s), 511 (w), 501 (m), 464 (w), 449 (w), 429 (m), 410 (w). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 412$ (M^+ , 22), 411 (67), 410 (26), 396 (16), 384 (26), 383 (100), 382 (92), 381 (13), 380 (13), 369 (20), 368 (66), 367 (25), 366 (20), 365 (13), 364 (16), 339 (13), 337 (10), 290 (12), 277 (10), 197 (14), 189 (14), 183 (27), 182 (23), 176 (32), 170 (11), 169 (21), 163 (10), 162 (12), 156 (10). **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{30}H_{21}N_1O_1$ ($[M+H]^+$) 412.1701, gefunden 412.1698.

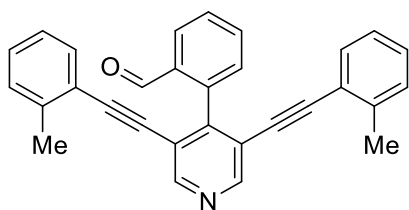
2-(3,5-Bis(*m*-tolylethynyl)pyridin-4-yl)benzaldehyd (**13c**)



100 mg **9c** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV15) Verbindung **13c** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 62% **Smp.** 113-114 °C

¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 9.90$ (d, $^3J = 0.7$ Hz, 1H, CHO), 8.79 (s, 2H, CH_{Heter}), 8.16 (ddd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, $^5J = 0.5$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.76 (td, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.71 – 7.60 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.53 (ddd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, $^5J = 0.5$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.20 – 7.07 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.03 – 6.92 (m, 4H, CH_{Ar}), 2.28 (s, 6H, CH_3). **¹³C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 190.6$ (CHO), 151.1 (CH), 149.3 (C_q), 139.9 (C_q), 138.2 (C_q), 134.1 (C_q), 133.6 (CH), 132.1 (CH), 131.2 (CH), 130.1 (CH), 129.4 (CH), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 127.9 (CH), 121.9 (C_q), 120.6 (C_q), 97.5 (C_{Alkin}), 84.4 (C_{Alkin}), 21.3 (CH_3). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2207$ (w), 1688 (s), 1655 (w), 1595 (m), 1578 (m), 1554 (w), 1543 (w), 1482 (m), 1438 (m), 1397 (m), 1374 (w), 1276 (w), 1253 (m), 1197 (m), 1175 (w), 1158 (m), 1127 (w), 1092 (w), 1041 (w), 997 (w), 946 (w), 905 (w), 886 (m), 876 (w), 828 (m), 789 (m), 775 (vs), 758 (s), 732 (m), 709 (w), 686 (s), 661 (m), 635 (m), 608 (w), 585 (m), 556 (m), 532 (w), 517 (m), 497 (w), 484 (m), 468 (w), 447 (m), 441 (m), 422 (w). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 412$ (17), 411 (M^+ , 63), 410 (23), 396 (22), 384 (28), 383 (100), 382 (90), 380 (12), 369 (24), 368 (70), 367 (20), 364 (13), 352 (18), 351 (18), 339 (11), 290 (11), 197 (14), 190 (15), 189 (12), 183 (27), 176 (15), 170 (11), 169 (24). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{30}H_{21}N_1O_1$ ($[M]^+$) 411.1618, gefunden 411.1606.

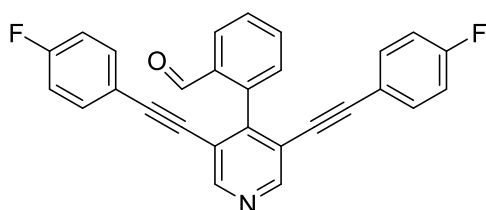
2-(3,5-Bis(*o*-tolylethynyl)pyridin-4-yl)benzaldehyd (13d)



100 mg **9d** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV15) Verbindung **13d** als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 80% **Smp.** 128-130 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 9.89 (d, ⁴*J* = 0.7 Hz, 1H, CHO), 8.81 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.11 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.62 (tt, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.49 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.24 – 7.16 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.13 – 7.04 (m, 4H, CH_{Ar}), 1.98 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 190.6 (CHO), 151.1 (CH), 149.0 (C_q), 140.5 (C_q), 140.4 (C_q), 134.0 (CH), 133.8 (C_q), 132.1 (CH), 130.8 (CH), 129.6 (CH), 129.4 (CH), 129.2 (CH), 128.4 (CH), 125.7 (CH), 121.9 (C_q), 120.9 (C_q), 96.2 (C_{Alkin}), 88.3 (C_{Alkin}), 20.3 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2205 (w), 1692 (s), 1655 (w), 1595 (m), 1556 (w), 1539 (w), 1484 (m), 1455 (m), 1438 (m), 1403 (m), 1377 (w), 1300 (w), 1278 (w), 1253 (m), 1199 (m), 1162 (w), 1142 (w), 1100 (w), 1034 (w), 886 (m), 828 (m), 777 (m), 750 (vs), 711 (m), 659 (m), 637 (m), 608 (w), 583 (m), 563 (w), 544 (m), 503 (w), 480 (m), 451 (m), 422 (w). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* = 412 (22), 411 (M⁺, 55), 410 (27), 397 (10), 396 (33), 394 (21), 392 (12), 384 (23), 383 (80), 382 (100), 381 (42), 380 (35), 379 (18), 378 (24), 377 (16), 369 (10), 368 (23), 367 (21), 366 (23), 365 (19), 355 (10), 153 (15), 352 (16), 350 (14), 340 (14), 339 (24), 337 (19), 326 (10), 302 (11), 292 (20), 291 (37), 290 (45), 289 (10), 279 (13), 278 (10), 277 (13), 266 (18), 265 (16), 264 (11), 263 (13), 239 (19), 213 (13), 197 (12), 191 (18), 189 (59), 184 (25), 183 (62), 182 (17), 176 (31), 163 (19), 162 (14), 156 (20), 139 (16), 138 (12), 115 (38), 91 (30), 89 (15), 77 (24), 75 (16), 51 (14), 39 (32), 32 (25), 29 (19). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₃₀H₂₁NO ([M+H]⁺) 412.1701, gefunden 412.1700.

2-(3,5-Bis((4-fluorphenyl)ethynyl)pyridin-4-yl)benzaldehyd (13e)

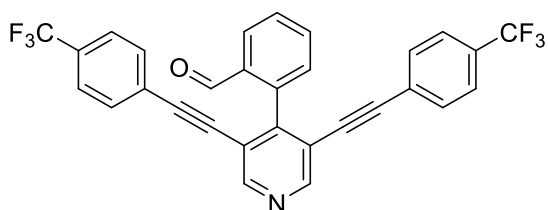


100 mg **9e** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV15) Verbindung **13e** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 79% **Smp.** 142-144 °C

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 9.89 (d, ⁴*J* = 0.7 Hz, 1H, CHO), 8.79 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.14 (ddd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, ⁵*J* = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.76 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.66 (tdd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.52 (ddd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, ⁵*J* = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.21 – 7.07 (m, 4H,

CH_{Ar}), 7.04 – 6.89 (m, 4H, CH_{Ar}). ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ = 190.6 (CHO), 163.06 (d, ¹J = 251.1 Hz, CF), 151.2 (CH), 149.3 (C_q), 139.7 (C_q), 134.1 (C_q), 133.60 (d, ³J = 8.6 Hz, CH), 133.6 (CH), 131.2 (CH), 129.6 (CH), 128.0 (CH), 120.4 (C_q), 118.15 (d, ⁴J = 3.6 Hz C_q), 115.91 (d, ²J = 22.2 Hz, CH), 96.2 (C_{Alkin}), 84.43 (d, ⁵J = 1.6 Hz, C_{Alkin}). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ = -109.2. IR (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 2215 (w), 1694 (s), 1657 (w), 1595 (m), 1541 (w), 1502 (s), 1467 (w), 1436 (w), 1405 (m), 1294 (w), 1278 (w), 1253 (w), 1226 (s), 1197 (s), 1152 (m), 1133 (m), 1094 (m), 1074 (w), 1043 (w), 1012 (w), 973 (w), 952 (w), 896 (w), 830 (vs), 779 (m), 752 (s), 736 (m), 709 (w), 690 (w), 651 (m), 628 (m), 604 (w), 585 (m), 528 (s), 509 (w), 499 (s), 464 (w), 451 (w), 439 (m), 410 (w). MS (EI, 70 eV): m/z = 420 (M⁺, 12), 419 (32), 418 (17), 392 (18), 391 (84), 390 (100), 389 (17), 388 (20), 387 (13), 369 (16), 363 (10), 362 (20), 296 (10), 295 (15), 194 (10), 185 (14), 171 (10). HRMS (ESI): Berechnet für C₂₈H₁₅F₂O₁N₁ ([M+H]⁺) 420.1200, gefunden 420.1207.

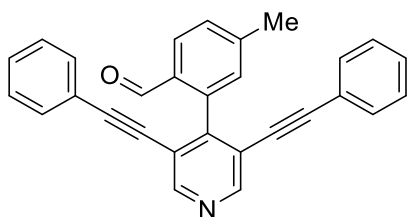
2-(3,5-Bis((4-(trifluormethyl)phenyl)ethynyl)pyridin-4-yl)benzaldehyd (13f)



100 mg **9f** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV15) Verbindung **13f** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 69% **Smp.** 136-138 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 9.91 (s, 1H, CHO), 8.85 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.15 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.78 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.69 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.55 - 7.49 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.26 (d, ⁴J = 8.2 Hz, 4H, CH_{Ar}). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 190.4 (CHO), 151.8 (CH), 150.2 (C_q), 139.2 (C_q), 134.1 (C_q), 133.7 (CH), 131.8 (CH), 131.1 (CH), 130.9 (q, ²J = 32.8 Hz, C_q), 129.8 (CH), 128.5 (CH), 125.7 (q, ⁴J = 1.3 Hz, C_q), 125.5 (q, ³J = 3.7 Hz, CH), 123.83 (q, ¹J = 272.2 Hz, CF₃), 120.0 (C_q), 95.7 (C_{Alkin}), 86.7 (C_{Alkin}). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ = -63.0. IR (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 2213 (vw), 1702 (m), 1613 (m), 1595 (w), 1556 (w), 1436 (w), 1403 (m), 1319 (vs), 1280 (m), 1251 (w), 1199 (m), 1158 (s), 1113 (vs), 1102 (vs), 1065 (vs), 1016 (s), 977 (m), 958 (m), 900 (m), 886 (w), 839 (vs), 779 (m), 771 (m), 754 (s), 725 (m), 670 (m), 641 (m), 608 (m), 593 (s), 525 (m), 497 (w), 470 (w), 455 (w), 441 (w), 410 (w), 410 (w). MS (EI, 70 eV): m/z = 520 (10), 519 (M⁺, 36), 518 (15), 492 (27), 491 (100), 490 (79), 450 (10), 423 (13), 422 (42), 421 (15), 420 (12), 351 (10), 255 (10), 200 (18), 176 (13). HRMS (ESI): Berechnet für C₃₀H₁₅F₆NO ([M+H]⁺) 520.1114, gefunden 520.1145.

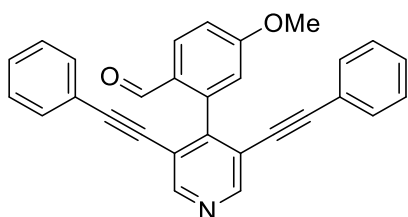
2-(3,5-Bis(phenylethynyl)pyridin-4-yl)-4-methylbenzaldehyde (**13g**)



100 mg **9a** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV15) Verbindung **13g** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 85% **Smp.** 118-120 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 9.81 (s, 1H, CHO), 8.75 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.01 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.41 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.30 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.27 – 7.20 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.17 – 7.11 (m, 4H, CH_{Ar}), 2.46 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 190.3 (CHO), 151.2 (CH), 149.5 (C_q), 144.6 (C_q), 139.8 (C_q), 131.9 (C_q), 131.6 (CH), 131.6 (CH), 130.3 (CH), 129.1 (CH), 128.5 (CH), 128.1 (CH), 122.2 (C_q), 120.5 (C_q), 97.1 (C_{Alkin}), 84.8 (C_{Alkin}), 22.0 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2209 (w), 1681 (m), 1597 (m), 1570 (w), 1556 (w), 1539 (w), 1488 (m), 1442 (m), 1399 (m), 1309 (w), 1282 (w), 1259 (m), 1218 (w), 1191 (w), 1179 (w), 1158 (w), 1140 (w), 1121 (w), 1069 (w), 1039 (w), 1026 (w), 1004 (w), 987 (w), 971 (w), 952 (w), 913 (w), 896 (m), 839 (m), 820 (w), 795 (m), 773 (w), 752 (vs), 729 (w), 719 (w), 686 (vs), 657 (m), 641 (m), 624 (w), 614 (m), 583 (w), 573 (w), 550 (m), 538 (m), 523 (m), 501 (m), 451 (m), 414 (w). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 397 (M⁺, 29), 396 (25), 370 (25), 369 (99), 368 (100), 367 (25), 366 (18), 364 (10), 355 (14), 354 (48), 353 (18), 352 (23), 351 (18), 339 (11), 326 (11), 292 (11), 291 (10), 290 (13), 183 (18), 176 (25), 169 (18), 162 (11). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₂₉H₁₉NO ([M+H]⁺) 398.1545, gefunden 398.1540.

2-(3,5-Bis(phenylethynyl)pyridin-4-yl)-4-methoxybenzaldehyd (**13h**)

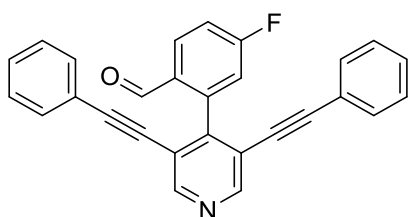


100 mg **9a** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV15) Verbindung **13h** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 88% **Smp.** 126-128 °C

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 9.77 (d, ⁵J = 0.8 Hz, 1H, CHO), 8.80 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.12 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.37 – 7.18 (m, 10H, CH_{Ar}), 7.14 (ddd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.6 Hz, ⁵J = 0.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.99 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 3.89 (s, 3H, OCH₃). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ = 189.3 (CHO), 163.7 (C_q), 151.2 (CH), 149.3 (C_q), 142.1 (C_q), 131.6 (CH), 130.3 (CH), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 127.6 (C_q), 122.1 (C_q), 120.5 (C_q), 115.6 (CH), 115.6 (CH), 97.2 (C_{Alkin}), 84.7 (C_{Alkin}), 55.9 (OCH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3079 (w), 3013 (w), 2965 (w), 2934 (w), 2856 (w), 2840 (w), 2767 (w), 2203 (w), 1686 (m), 1595 (s), 1566 (m), 1541 (m), 1488 (m), 1461 (m), 1438 (m), 1401 (m), 1288 (s), 1259 (s),

1220 (s), 1210 (m), 1183 (m), 1154 (m), 1135 (m), 1121 (m), 1069 (m), 1024 (s), 991 (m), 973 (w), 940 (w), 925 (w), 915 (w), 890 (w), 882 (m), 872 (m), 849 (w), 828 (m), 820 (m), 797 (m), 752 (vs), 721 (m), 686 (s), 628 (s), 581 (m), 565 (w), 550 (m), 532 (s), 515 (m), 501 (m), 462 (m), 433 (m), 406 (w). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 413$ (M^+ , 10), 386 (30), 385 (100), 384 (29), 370 (35), 369 (16), 368 (13), 342 (20), 341 (20), 340 (25), 339 (10), 338 (13), 313 (15), 281 (22), 176 (12), 156 (24), 143 (10). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{29}H_{19}O_2N_1$ ($[M]^+$) 413.1410, gefunden 413.1400.

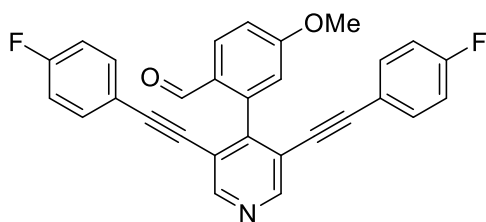
2-(3,5-Bis(phenylethynyl)pyridin-4-yl)-4-fluorbenzaldehyd (**13i**)



100 mg **9a** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV15) Verbindung **13i** als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 72% **Smp.** 121-123 °C

¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 9.74$ (d, $^4J = 0.7$ Hz, 1H, CHO), 8.74 (s, 2H, $CH_{H_{tar}}$), 8.11 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^3J_{H-F} = 5.8$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.29 – 7.17 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.16 – 7.10 (m, 4H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 188.8$ (CHO), 165.53 (d, $^1J = 257.0$ Hz, CF), 151.2 (CH), 147.51 (d, $^4J = 1.6$ Hz, C_q), 142.37 (d, $^3J = 9.5$ Hz, C_q), 131.5 (CH), 130.67 (d, $^3J = 9.7$ Hz, CH), 130.60 (d, $^4J = 3.1$ Hz, C_q), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 121.7 (C_q), 120.2 (C_q), 118.10 (d, $^2J = 23.3$ Hz, CH), 116.75 (d, $^2J = 21.7$ Hz, CH), 97.6 (C_{Alkin}), 84.1 (C_{Alkin}). **¹⁹F NMR** (471 MHz, $CDCl_3$) $\delta = -103.4$. **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2209$ (w), 1694 (s), 1603 (m), 1581 (m), 1560 (w), 1541 (w), 1488 (m), 1457 (w), 1442 (m), 1399 (m), 1273 (m), 1253 (m), 1199 (s), 1177 (m), 1166 (m), 1140 (w), 1123 (w), 1109 (m), 1069 (w), 1024 (w), 903 (m), 890 (m), 876 (m), 839 (m), 820 (w), 804 (w), 752 (vs), 721 (m), 684 (s), 657 (m), 645 (m), 626 (m), 573 (w), 550 (m), 528 (m), 505 (m), 466 (m), 457 (m), 414 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 402$ (10), 401 (35), 400 (17), 374 (24), 373 (96), 372 (100), 371 (17), 370 (19), 369 (13), 352 (10), 351 (10), 344 (17), 342 (10), 296 (12), 295 (10), 185 (11). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{28}H_{16}N_1F_1$ ($[M]^+$) 401.1210, gefunden 401.1202.

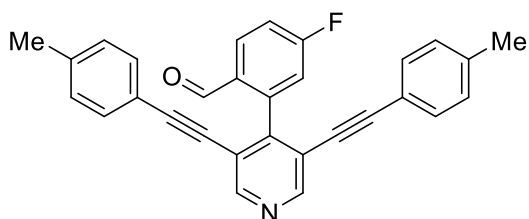
2-(3,5-Bis((4-fluorphenyl)ethynyl)pyridin-4-yl)-4-methoxybenzaldehyd (13j)



100 mg **9e** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV15) Verbindung **13j** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 78% **Smp.** 128-130 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 9.7 (d, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, CHO), 8.8 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.1 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.2 – 7.2 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.2 – 7.1 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.0 – 6.9 (m, 5H, CH_{Ar}), 3.9 (s, 3H, OCH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 189.3(CHO), 163.7 (C_q), 163.1 (d, ¹J = 251.3 Hz, CF), 151.2 (CH), 149.1 (C_q), 142.0 (C_q), 133.6 (d, ³J = 8.6 Hz, CH), 130.3 (CH), 127.6 (C_q), 120.3 (C_q), 118.2 (d, ⁴J = 3.4 Hz, C_q), 115.9 (d, ²J = 22.2 Hz, CH), 115.7 (CH), 115.5 (CH), 96.2 (C_{Alkin}), 84.4 (d, ⁵J = 1.1 Hz, C_{Alkin}), 55.9 (OCH₃). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃) δ = -109.2. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2852 (w), 2765 (w), 2215 (w), 1679 (m), 1595 (s), 1566 (m), 1541 (m), 1504 (s), 1459 (m), 1438 (m), 1401 (m), 1296 (m), 1257 (m), 1222 (vs), 1181 (m), 1154 (m), 1135 (m), 1123 (m), 1094 (m), 1020 (m), 962 (w), 948 (w), 896 (w), 880 (m), 832 (vs), 816 (s), 804 (s), 775 (m), 727 (w), 709 (m), 688 (m), 666 (m), 651 (m), 641 (m), 626 (m), 579 (m), 558 (w), 532 (s), 511 (m), 495 (s), 462 (m), 431 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 449 (M⁺, 18), 422 (29), 421 (100), 420 (21), 407 (10), 406 (37), 405 (17), 404 (13), 390 (20), 378 (24), 377 (23), 376 (25), 374 (10), 349 (16), 299 (24), 194 (10), 188 (21), 179 (12), 175 (15). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₂₉H₁₇F₂NO₂ ([M+H]⁺) 450.1306, gefunden 450.1307.

2-(3,5-Bis(p-tolyethynyl)pyridin-4-yl)-4-fluorbenzaldehyd (13k)

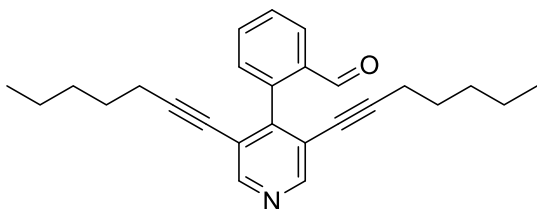


100 mg **9b** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV15) Verbindung **13k** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 54% **Smp.** 121-131 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 9.80 (d, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, CHO), 8.78 (s, 2H, CH_{Hetar}), 8.41 – 8.02 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.35 – 7.29 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.26 (dd, ³J = 8.9 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.18 – 6.97 (m, 8H, CH_{Ar}), 2.33 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 189.0 (CHO), 165.65 (d, ¹J = 256.8 Hz, CF), 151.1 (CH), 147.3 (d, ⁴J = 1.3 Hz, C_q), 142.7 (d, ³J = 9.4 Hz, C_q), 139.7 (C_q), 131.5 (CH), 130.7 (d, ⁴J = 2.9 Hz, C_q), 130.6 (d, ³J = 9.8 Hz, CH), 129.3 (CH), 120.5 (C_q), 118.8 (C_q), 118.24 (d, ²J = 23.0 Hz, CH), 116.77 (d, ²J = 21.7 Hz, CH), 98.0 (C_{Alkin}), 83.8 (C_{Alkin}), 21.7 (CH₃). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃) δ = -103.6. **IR** (ATR, cm⁻¹):

¹): $\tilde{\nu} = 2209$ (m), 1694 (vs), 1603 (s), 1581 (s), 1558 (m), 1541 (w), 1506 (m), 1488 (m), 1455 (m), 1405 (m), 1397 (m), 1306 (w), 1271 (s), 1251 (s), 1199 (vs), 1179 (s), 1166 (m), 1137 (w), 1119 (m), 1107 (m), 1034 (w), 1018 (w), 977 (w), 962 (w), 942 (w), 905 (m), 890 (m), 822 (s), 812 (vs), 771 (m), 760 (m), 719 (w), 709 (m), 688 (w), 653 (m), 624 (s), 587 (w), 573 (m), 548 (w), 540 (w), 528 (s), 509 (w), 497 (m), 464 (s), 429 (s), 412 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 430$ (20), 429 (M^+ , 63), 428 (18), 414 (15), 402 (27), 401 (100), 400 (80), 387 (14), 386 (46), 385 (18), 384 (15), 383 (11), 382 (15), 370 (11), 369 (10), 192 (17), 185 (12). **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{30}H_{20}FNO$ ($[M+H]^+$) 430.1607, gefunden 430.1609.

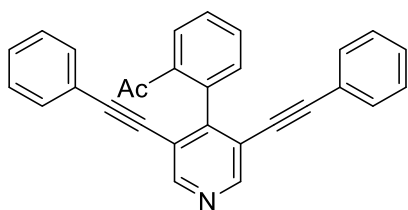
2-(3,5-Di(hept-1-in-1-yl)pyridin-4-yl)benzaldehyd (13l)



100 mg **9h** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV15) Verbindung **13l** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 47%.

¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 9.74$ (d, $^4J = 0.8$ Hz, 1H, CHO), 8.58 (s, 2H, CH_{Heter}), 8.04 (ddd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.65 (td, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.60 – 7.45 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.36 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 2.15 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 4H, CH_2), 1.45 – 0.96 (m, 12H, CH_2), 0.81 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6H, CH_3). **¹³C NMR** (63 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 190.7$ (CHO), 150.8 (CH), 149.2 (C_q), 140.6 (C_q), 133.8 (C_q), 133.4 (CH), 130.9 (CH), 128.9 (CH), 127.4 (CH), 121.0 (C_q), 98.9 (C_{Alkin}), 76.2 (C_{Alkin}), 30.8 (CH_2), 27.8 (CH_2), 22.2 (CH_2), 19.4 (CH_2), 14.0 (CH_3). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2955$ (m), 2930 (m), 2858 (m), 2749 (w), 2228 (w), 1698 (vs), 1651 (w), 1597 (m), 1574 (w), 1558 (w), 1541 (w), 1465 (m), 1457 (m), 1438 (m), 1403 (s), 1379 (w), 1329 (w), 1296 (w), 1284 (w), 1253 (m), 1195 (s), 1154 (w), 1100 (w), 975 (vw), 958 (vw), 894 (m), 851 (w), 826 (m), 779 (m), 756 (s), 729 (m), 657 (m), 635 (m), 606 (m), 589 (m), 554 (w), 509 (w), 499 (w), 478 (w), 445 (w), 404 (w), 404 (w). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 371$ (M^+ , 29), 315 (20), 301 (23), 300 (100), 216 (11), 215 (15), 214 (10). **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{26}H_{29}NO$ ($[M+H]^+$) 372.2327, gefunden 327.2323.

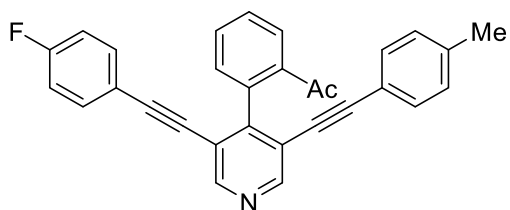
1-(2-(3,5-Bis(phenylethynyl)pyridin-4-yl)phenyl)ethan-1-on (**13m**)



100 mg **9a** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV15) Verbindung **13m** als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 72% **Smp.** 155-157 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 8.72 (s, 2H, CH_{Hetar}), 7.90 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.65 (td, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.58 (td, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.44 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.33 – 7.21 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.19 – 7.08 (m, 4H, CH_{Ar}), 2.39 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 199.1 (CO), 153.7 (C_q), 151.1 (CH), 138.5 (C_q), 136.6 (C_q), 131.5 (CH), 131.5 (CH), 131.2 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 122.4 (C_q), 119.2 (C_q), 96.0 (C_{Alkin}), 85.2 (C_{Alkin}), 28.1 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2209 (w), 1735 (w), 1679 (s), 1595 (m), 1568 (m), 1486 (m), 1436 (m), 1407 (m), 1354 (m), 1282 (m), 1253 (s), 1201 (m), 1175 (m), 1133 (m), 1067 (m), 1028 (m), 1016 (m), 960 (m), 913 (m), 896 (m), 777 (m), 769 (m), 752 (vs), 709 (m), 686 (s), 643 (m), 610 (m), 596 (m), 575 (s), 563 (m), 546 (m), 534 (m), 523 (m), 507 (m), 462 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 398 (12), 397 (M⁺, 36), 356 (16), 355 (100), 354 (78), 353 (13), 352 (21), 251 (18), 326 (13), 324 (12). **HRMS** (EI): Berechnet für C₂₉H₁₉ON₁ ([M]⁺) 397.1461, gefunden 397.1465.

1-(2-(3-((4-Fluorphenyl)ethynyl)-5-(p-tolylethynyl)pyridin-4-yl)phenyl)ethan-1-on (**13n**)



100 mg **9j** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV15) Verbindung **13n** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 78% **Smp.** 95-97 °C

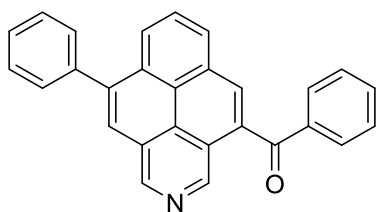
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 8.72 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.71 (s, 1H, CH_{Hetar}), 7.91 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.66 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.59 (td, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.45 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.21 – 7.12 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.07 (s, 4H, CH_{Ar}), 6.99 – 6.92 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.39 (s, 3H, CH₃), 2.32 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 199.2 (CO), 162.84 (d, ¹J = 250.5 Hz, CF), 153.6 (C_q), 151.2 (CH), 150.9 (CH), 139.2 (C_q), 138.7 (C_q), 136.7 (C_q), 133.53 (d, ³J = 8.6 Hz, CH), 131.6 (CH), 131.5 (CH), 131.3 (CH), 129.2 (CH), 128.8 (CH), 128.8 (CH), 119.5 (C_q), 119.4 (C_q), 119.2 (C_q), 118.64 (d, ⁴J = 3.6 Hz, C_q), 115.82 (d, ²J = 22.1 Hz, CH), 96.5 (C_{Alkin}), 95.0 (C_{Alkin}), 85.05 (d, ⁵J = 1.5 Hz, C_{Alkin}), 84.6 (C_{Alkin}), 28.2 (CH₃), 21.7 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2209 (m), 1688 (s), 1599 (m), 1570 (m), 1504

(vs), 1471 (m), 1451 (m), 1434 (m), 1405 (m), 1354 (m), 1294 (m), 1282 (m), 1255 (s), 1228 (s), 1222 (s), 1183 (m), 1173 (m), 1154 (s), 1131 (m), 1119 (m), 1092 (m), 1080 (m), 1041 (m), 1016 (m), 958 (m), 950 (m), 888 (m), 835 (vs), 812 (vs), 787 (m), 773 (m), 754 (s), 699 (m), 631 (m), 612 (m), 593 (m), 575 (s), 530 (s), 497 (s), 466 (m), 455 (m), 424 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 430$ (13), 429 (M^+ , 39), 388 (27), 387 (100), 386 (75), 371 (11), 370 (14), 369 (12). **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{30}H_{20}NOF$ ($[M+H]^+$) 430.1607, gefunden 430.1604.

4.1.16 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV16) für die Synthese von Naphtho[2,1,8-*def*]isochinolin-4-yl)methanonen

In einem Druckrohr wurden jeweils 100 mg (~0,25 mmol) **13a-n** mit 30 Äq. *p*-TsOH und 3 ml Xylol versetzt und das Druckrohr mit einer Teflonkappe verschlossen. Der Reaktionsansatz wurde für 16 h bei 120 °C gerührt und anschließend mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Die neutrale Lösung wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 1:1) lassen sich die 2-Aza-Pyren-Derivate **14a-n** als Reinstoffe isolieren.

Phenyl(9-phenylnaphtho[2,1,8-*def*]isochinolin-4-yl)methanon (**14a**)

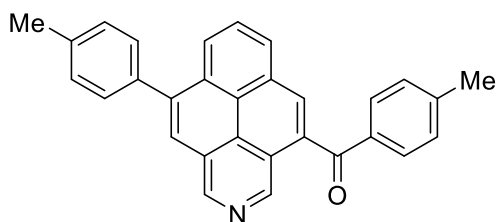


100 mg **13a** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV16) Verbindung **14a** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 96% (96 mg), **Smp.** 185-186 °C

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 9.71$ (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.51 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.37 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.34 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.28 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.14 – 8.08 (m, 2H, CH_{Ar}), 8.05 – 7.99 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.73 – 7.64 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.64 – 7.49 (m, 5H, CH_{Ar}). **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 196.7$ (CO), 145.8 (CH), 144.1 (CH), 141.1 (C_q), 139.9 (C_q), 138.2 (C_q), 138.2 (C_q), 134.5 (C_q), 133.8 (CH), 132.0 (CH), 131.7 (C_q), 130.6 (CH), 130.1 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 127.6 (C_q), 127.3 (CH), 126.6 (CH), 125.8 (CH), 125.2 (C_q), 124.4 (C_q), 122.9 (C_q). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1649$ (s), 1624 (w), 1595 (m), 1574 (m), 1543 (w), 1498 (w), 1440 (m), 1422 (m), 1356 (m), 1296 (m), 1284 (m), 1251 (m), 1224 (m), 1170 (m), 1142 (m), 1074 (m), 1045 (m), 999 (m), 973 (m), 921 (w), 900 (m), 886 (m), 835 (m), 804 (m), 789 (m), 767

(m), 744 (m), 723 (s), 699 (vs), 666 (s), 637 (m), 616 (m), 600 (m), 587 (m), 571 (m), 495 (w), 478 (w), 404 (w). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 384(27), 383(M^+, 100), 382(62), 354(16), 278(17), 277(14), 250(10), 105(10), 77(16)$. **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{28}H_{17}O_1N_1$ ($[M]^+$) 383.1305, gefunden 383.1300.

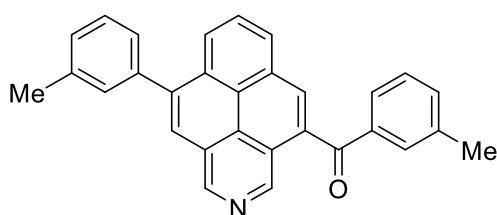
***p*-Tolyl(9-(*p*-tolyl)naphtho[2,1,8-*def*isochinolin-4-yl)methanon (14b)**



100 mg **13b** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV16) Verbindung **14b** als roter Feststoff in einer Ausbeute von 97% (96 mg) **Smp.** 148-150 °C

¹H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 9.66$ (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.47 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.37 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.30 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.24 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.12 – 8.03 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.97 – 7.87 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.56 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.43 – 7.37 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.31 (dt, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.52 (s, 3H, CH_3), 2.46 (s, 3H, CH_3). **¹³C NMR** (63 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 196.4$ (CO), 145.6 (CH), 144.8 (C_q), 143.8 (CH), 141.1 (C_q), 138.0 (C_q), 136.9 (C_q), 135.6 (C_q), 134.8 (C_q), 131.8 (C_q), 131.5 (CH), 130.7 (CH), 130.6 (C_q), 129.9 (CH), 129.5 (CH), 129.5 (CH), 128.4 (CH), 127.5 (C_q), 127.2 (CH), 126.4 (CH), 125.6 (CH), 125.2 (C_q), 124.2 (C_q), 123.0 (C_q), 21.9 (CH_3), 21.4 (CH_3). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1651$ (s), 1624 (w), 1601 (m), 1568 (w), 1545 (w), 1510 (m), 1494 (w), 1463 (w), 1449 (m), 1424 (m), 1377 (w), 1356 (m), 1311 (m), 1284 (m), 1255 (s), 1241 (m), 1228 (s), 1212 (m), 1177 (s), 1142 (m), 1111 (m), 1082 (w), 1041 (m), 1016 (m), 973 (m), 936 (m), 905 (m), 890 (s), 837 (s), 820 (s), 791 (s), 775 (m), 758 (s), 727 (vs), 703 (m), 686 (m), 653 (m), 620 (m), 602 (m), 591 (m), 579 (m), 546 (m), 523 (m), 509 (m), 488 (s), 451 (m), 441 (m), 416 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 412(23), 411(M^+, 71), 410(44), 396(17), 382(10), 292(12), 290(11), 277(15), 198(15), 190(19), 119(55), 91(100), 65(40)$. **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{30}H_{21}NO$ ($[M+H]^+$) 412.1701, gefunden 412.1703.

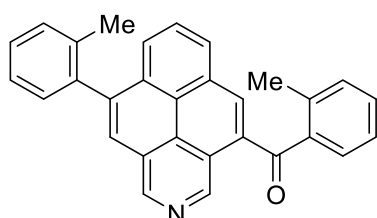
***m*-Tolyl(9-(*m*-tolyl)naphtho[2,1,8-*def*isochinolin-4-yl)methanon (14c)**



100 mg **13c** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV16) Verbindung **14c** als orangenen Feststoff in einer Ausbeute von 76% (76 mg) **Smp.** 204-206°C

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 9.69 (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.49 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.46 – 8.22 (m, 3H, CH_{Ar}), 8.16 – 8.06 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.85 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.78 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.56 – 7.31 (m, 6H, CH_{Ar}), 2.52 (s, 3H, CH₃), 2.43 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ = 197.0 (CO), 145.7 (CH), 143.9 (CH), 141.3 (C_q), 139.8 (C_q), 138.8 (C_q), 138.5 (C_q), 138.3 (C_q), 134.7 (C_q), 134.6 (CH), 131.8 (CH), 131.8 (C_q), 130.9 (CH), 130.8 (CH), 130.6 (C_q), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 127.9 (CH), 127.6 (C_q), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 126.6 (CH), 125.7 (CH), 125.2 (C_q), 125.2 (C_q), 124.3 (C_q), 21.7 (CH₃), 21.5 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1702 (w), 1653 (m), 1624 (w), 1599 (m), 1583 (m), 1543 (w), 1482 (w), 1463 (w), 1449 (m), 1422 (m), 1379 (w), 1356 (m), 1300 (m), 1286 (m), 1261 (s), 1245 (m), 1220 (m), 1205 (m), 1193 (m), 1170 (m), 1142 (m), 1131 (m), 1111 (m), 1088 (m), 1049 (m), 1041 (m), 1014 (m), 999 (m), 979 (m), 896 (m), 837 (m), 824 (m), 806 (m), 789 (s), 771 (m), 752 (s), 723 (vs), 707 (s), 694 (m), 668 (m), 624 (m), 589 (m), 575 (m), 536 (m), 519 (m), 505 (m), 492 (m), 457 (m), 435 (m), 420 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 412 (30), 411 (M⁺, 100), 410 (58), 396 (18), 198 (10), 91 (11). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₃₀H₂₁NO ([M+H]⁺) 412.1701, gefunden 412.1698.

***o*-Tolyl(9-(*o*-tolyl)naphtho[2,1,8-*def*isochinolin-4-yl)methanon (14d)**

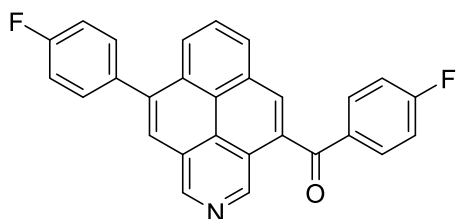


100 mg **13d** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV16) Verbindung **14d** als rötliches Öl das über Nacht auskristallisiert in einer Ausbeute von 80% (80 mg) **Smp.** 130-132 °C

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 10.12 (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.52 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.31 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.21 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.05 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.03 (t, ³J = 7.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.93 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.59 – 7.51 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.51 – 7.37 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.31 – 7.24 (m, 1H, CH_{Ar}), 2.58 (s, 3H, CH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 199.2 (CO), 145.9 (CH), 144.5 (CH), 140.6 (C_q), 139.2 (C_q), 139.2 (C_q), 138.6 (C_q), 137.0 (C_q), 135.0 (C_q), 134.6 (CH), 132.0 (C_q), 131.8 (CH), 131.6 (CH), 130.6 (CH), 130.6 (C_q), 130.5 (CH), 130.4 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 127.9 (C_q), 127.6 (CH), 126.9 (CH), 126.2 (CH), 125.8 (CH), 125.8 (CH), 125.2 (C_q), 124.4 (C_q), 122.7 (C_q), 20.9 (CH₃), 20.2 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1733 (m), 1655 (s), 1624 (m), 1597 (m), 1545 (w), 1451 (m), 1422 (m), 1372 (m), 1356 (m), 1298 (m), 1282 (m), 1249 (s), 1224 (s), 1160 (m), 1142 (m), 1111 (m), 1082 (m), 1045 (m), 1034 (m), 1016 (m), 973 (s), 944 (m), 905 (m), 890 (m), 839 (m), 795 (m), 767 (s), 729 (vs), 694 (m), 659 (s), 645 (m), 622 (m), 604 (m), 589 (m),

577 (m), 554 (m), 538 (m), 515 (m), 492 (m), 464 (m), 441 (m), 422 (m), 408 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 412$ (25), 411 (M^+ , 76), 410 (32), 394 (19), 382 (16), 292 (11), 291 (19), 290 (20), 288 (10), 207 (16), 198 (14), 183 (10), 176 (13), 119 (37), 91 (100), 65 (35). **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{30}H_{21}NO$ ($[M+H]^+$) 412.1701, gefunden 412.1706.

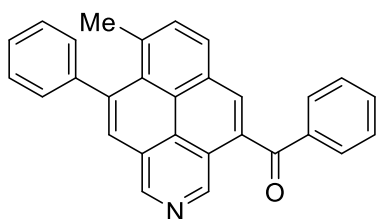
(4-Fluorphenyl)(9-(4-fluorphenyl)naphtho[2,1,8-def]isochinolin-4-yl)methanon (14e)



100 mg **13e** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV16) Verbindung **14e** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 79% (79 mg) **Smp.** 176-178 °C

1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 9.67$ (s, 1H, CH_{Heter}), 9.50 (s, 1H, CH_{Heter}), 8.37 – 8.24 (m, 3H, CH_{Ar}), 8.18 – 7.97 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.69 – 7.60 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.41 – 7.13 (m, 4H, CH_{Ar}). **^{13}C NMR** (63 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 194.9$ (CO), 166.1 (d, $^1J = 256.2$ Hz, CF), 162.7 (d, $^1J = 247.5$ Hz, CF), 145.7 (CH), 143.9 (CH), 139.9 (C_q), 135.6 (d, $^4J = 3.4$ Hz, C_q), 134.3 (C_q), 134.3 (C_q), 134.2 (C_q), 133.1 (d, $^3J = 9.4$ Hz, CH), 131.6 (CH), 131.6 (d, $^3J = 8.1$ Hz, CH), 131.6 (d, $^4J = 2.3$ Hz, C_q), 130.4, 128.5 (CH), 127.5 (C_q), 127.3 (CH), 126.2 (CH), 125.8 (CH), 124.9 (C_q), 124.2 (C_q), 122.7 (C_q), 116.0 (d, $^2J = 22.0$ Hz, CH), 115.7 (d, $^2J = 21.4$ Hz, CH). **^{19}F NMR** (282 MHz, $CDCl_3$) $\delta = -103.8, -113.8$. **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1646$ (m), 1624 (w), 1591 (s), 1545 (w), 1504 (s), 1469 (w), 1449 (w), 1424 (m), 1407 (m), 1356 (w), 1288 (m), 1257 (m), 1226 (vs), 1156 (s), 1144 (s), 1096 (m), 1041 (m), 1014 (m), 975 (m), 940 (w), 929 (w), 923 (w), 905 (m), 892 (m), 851 (s), 839 (vs), 812 (m), 793 (s), 771 (s), 732 (s), 717 (m), 701 (m), 682 (m), 635 (m), 618 (s), 600 (s), 577 (m), 544 (s), 528 (s), 515 (s), 505 (m), 497 (m), 445 (m), 416 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 420$ (28), 419 (M^+ , 100), 418 (46), 390 (18), 296 (14), 295 (10), 123 (13), 95 (11). **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{28}H_{15}F_2NO$ ($[M+H]^+$) 420.1200, gefunden 420.1202

(8-Methyl-9-phenylnaphtho[2,1,8-def]isochinolin-4-yl)(phenyl)methanon (14g)

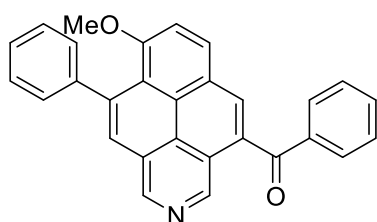


100 mg **13g** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV16) Verbindung **14g** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 64% (64 mg) **Smp.** 183-185 °C

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 9.70$ (s, 1H, CH_{Heter}), 9.41 (s, 1H, CH_{Heter}), 8.29 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.17 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.05 – 7.96 (m, 3H, CH_{Ar}),

7.92 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.71 – 7.61 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.56 – 7.45 (m, 7H, CH_{Ar}), 2.31 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 196.8 (CO), 145.3 (CH), 144.3 (C_q), 143.9 (CH), 141.3 (C_q), 138.3 (C_q), 137.5 (C_q), 133.6 (CH), 133.4 (CH), 133.3 (C_q), 132.5 (CH), 130.6 (CH), 129.8 (C_q), 129.4 (CH), 129.2 (C_q), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 127.9 (C_q), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 125.6 (C_q), 124.7 (C_q), 123.2 (C_q), 25.6 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 1737$ (w), 1644 (s), 1618 (m), 1593 (m), 1578 (m), 1566 (m), 1539 (m), 1506 (w), 1488 (m), 1442 (m), 1432 (m), 1414 (m), 1385 (w), 1315 (m), 1306 (m), 1294 (m), 1280 (m), 1255 (m), 1241 (m), 1228 (m), 1201 (m), 1173 (m), 1152 (m), 1113 (w), 1090 (m), 1074 (m), 1041 (m), 1030 (m), 1022 (m), 999 (m), 979 (m), 954 (w), 936 (m), 903 (s), 865 (s), 835 (m), 818 (m), 806 (m), 797 (m), 781 (m), 756 (m), 721 (vs), 705 (s), 690 (vs), 678 (s), 661 (m), 641 (m), 624 (m), 606 (m), 573 (m), 546 (m), 532 (m), 505 (m), 476 (m), 455 (w), 410 (m), 404 (m). MS (EI, 70 eV): m/z = 398 (28), 397 (M⁺, 100), 396 (44), 292 (10), 290 (9), 191 (14), 77 (9). HRMS (ESI): Berechnet für C₂₉H₁₉NO ([M+H]⁺) 398.1545, gefunden 398.1545.

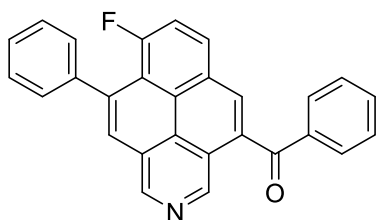
(8-Methoxy-9-phenylnaphtho[2,1,8-def]isochinolin-4-yl)(phenyl)methanon (14h)



100 mg **13h** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV16) Verbindung **14h** als orangenen Feststoff in einer Ausbeute von 48% (48 mg) **Smp.** 198-200 °C

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 9.72 (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.37 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.24 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.21 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.02 – 7.97 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.92 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.70 – 7.56 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.59 – 7.48 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.50 – 7.39 (m, 5H, CH_{Ar}), 3.68 (s, 3H, OCH₃). ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ = 196.7 (CO), 157.3 (C_q), 144.9 (CH), 144.5 (C_q), 143.4 (CH), 139.5 (C_q), 138.6 (C_q), 133.4 (CH), 133.2 (CH), 131.4 (C_q), 130.5 (CH), 129.3 (CH), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 128.0 (C_q), 127.5 (CH), 127.3 (CH), 126.6 (CH), 126.5 (C_q), 125.4 (C_q), 124.5 (C_q), 123.4 (C_q), 120.2 (C_q), 112.7 (CH), 56.1 (OCH₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 2922$ (m), 1731 (m), 1644 (m), 1591 (m), 1578 (m), 1502 (m), 1467 (m), 1442 (m), 1416 (m), 1282 (m), 1241 (s), 1222 (s), 1177 (s), 1150 (s), 1109 (s), 1074 (s), 1045 (m), 1022 (s), 999 (m), 979 (m), 940 (m), 898 (s), 868 (s), 857 (s), 839 (m), 808 (s), 771 (s), 760 (m), 738 (s), 719 (s), 692 (vs), 670 (s), 628 (s), 600 (s), 571 (m), 558 (s), 544 (s), 509 (s), 499 (s), 474 (m), 466 (m), 449 (s), 420 (s), 406 (s). MS (EI, 70 eV): m/z = 414 (32), 413 (M⁺, 100), 398 (28), 396 (12), 293 (12), 292 (13), 198 (15), 105 (12), 77 (13). HRMS (ESI): Berechnet für C₂₉H₁₉NO₂ ([M+H]⁺) 414.1494, gefunden 414.1496.

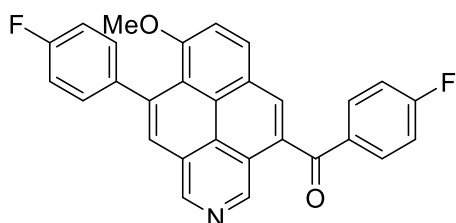
(8-Fluor-9-phenylnaphtho[2,1,8-def]isochinolin-4-yl)(phenyl)methanon **14i**



100 mg **13i** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV16) Verbindung **14i** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 74% (74 mg) **Smp.** 176-178 °C

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 9.74 (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.46 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.30 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.25 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J_{H,F} = 4.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.07 – 7.95 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.81 (dd, ³J_{H,F} = 12.1 Hz, ³J = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.74 – 7.64 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.63 – 7.55 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.55 – 7.45 (m, 4H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ = 196.5 (CO), 158.9 (d, ¹J = 261.1 Hz, CF), 145.6 (d, ⁶J = 1.7 Hz, CH), 144.5 (d, ⁶J = 2.4 Hz, CH), 142.1 (d, ⁴J = 3.8 Hz, C_q), 138.1 (C_q), 137.6 (d, ⁴J = 2.3 Hz, C_q), 133.8 (CH), 133.5 (d, ⁴J = 3.2 Hz, C_q), 131.8 (d, ⁵J = 1.9 Hz, CH), 130.6 (CH), 129.0 (d, ⁴J = 3.9 Hz, CH), 128.9 (CH), 128.8 (d, ³J = 8.4 Hz, CH), 128.4 (d, ⁵J = 1.1 Hz, CH), 128.0 (CH), 127.7 (CH), 127.5 (d, ³J = 4.1 Hz, C_q), 127.3 (d, ⁵J = 3.1 Hz, C_q), 126.4 (d, ³J = 5.0 Hz, C_q), 125.0 (d, ⁵J = 1.3 Hz, C_q), 123.0 (C_q), 119.3 (d, ²J = 9.5 Hz, C_q), 117.3 (d, ²J = 24.8 Hz, CH). **¹⁹F NMR** (282 MHz, CDCl₃) δ = -100.5. **IR** (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 1900 (vw), 1733 (w), 1712 (w), 1655 (s), 1624 (w), 1595 (m), 1578 (m), 1543 (w), 1504 (m), 1469 (m), 1447 (m), 1416 (m), 1385 (m), 1350 (m), 1319 (w), 1309 (w), 1284 (m), 1255 (s), 1234 (s), 1218 (s), 1191 (m), 1177 (m), 1156 (m), 1144 (m), 1090 (m), 1078 (m), 1043 (m), 1020 (m), 999 (w), 975 (s), 952 (w), 931 (m), 900 (s), 888 (m), 859 (w), 826 (m), 810 (m), 775 (s), 746 (s), 711 (vs), 692 (s), 682 (s), 670 (m), 657 (s), 620 (m), 612 (m), 571 (m), 546 (s), 530 (m), 513 (s), 470 (s), 443 (m), 412 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 402 (27), 401 (M⁺, 100), 400 (62), 372 (14), 296 (15), 295 (11), 191 (12), 77 (10). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₃₀H₁₅FNO ([M+H]⁺) 402.1294, gefunden 402.1295.

(4-Fluorphenyl)(9-(4-fluorphenyl)-8-methoxynaphtho[2,1,8-def]isochinolin-4-yl)methanon (**14j**)

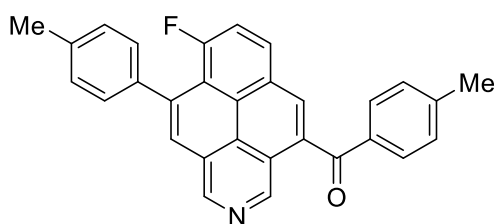


100 mg **13j** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV16) Verbindung **14j** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 62% (62 mg) **Smp.** 184-186 °C

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.66 (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.38 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.24 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.22 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.03 (dd, ³J = 8.9 Hz, ³J_{H-F} = 5.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.90 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.64 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.47 – 7.38 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.23 – 7.11 (m,

4H, CH_{Ar}), 3.72 (s, 3H, OCH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 195.1 (CO), 166.1 (d, ¹J = 255.6 Hz, CF), 162.0 (d, ¹J = 244.7 Hz, CF), 157.3 (C_q), 145.00 (CH), 143.4 (CH), 140.4 (d, ⁴J = 3.6 Hz, C_q), 138.5 (C_q), 134.8 (d, ⁴J = 3.1 Hz, C_q), 133.1 (d, ³J = 9.4 Hz, CH), 132.8 (CH), 131.4 (C_q), 130.1 (d, ³J = 7.9 Hz, CH), 129.4 (CH), 128.0 (C_q), 127.7 (CH), 126.5 (C_q), 125.3 (C_q), 124.5 (C_q), 123.3 (C_q), 120.2 (C_q), 116.0 (d, ²J = 22.0 Hz, CH), 114.1 (d, ²J = 21.4 Hz, CH), 112.6 (CH), 56.1 (CH₃). ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ = -104.46, -116.50. IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2852 (m), 1646 (m), 1591 (s), 1504 (s), 1463 (m), 1440 (m), 1418 (m), 1409 (m), 1366 (m), 1346 (m), 1294 (m), 1284 (m), 1253 (s), 1232 (s), 1218 (vs), 1177 (s), 1150 (s), 1111 (s), 1092 (s), 1041 (s), 1020 (s), 1012 (s), 981 (s), 966 (m), 940 (m), 898 (s), 872 (s), 859 (s), 830 (s), 808 (vs), 775 (s), 750 (s), 736 (s), 701 (s), 690 (s), 678 (s), 645 (m), 637 (m), 626 (s), 610 (s), 567 (s), 542 (s), 511 (s), 503 (s), 457 (s), 410 (s). MS (EI, 70 eV): m/z = 450 (24), 449 (M⁺, 77), 434 (27), 311 (23), 310 (19), 309 (10), 282 (11), 255 (11), 217 (17), 123 (87), 95 (100), 75 (22). HRMS (ESI): Berechnet für C₂₉H₁₇F₂NO₂ ([M+H]⁺) 450.1306, gefunden 450.1306.

(8-Fluor-9-(*p*-tolyl)naphtho[2,1,8-def]isochinolin-4-yl)(*p*-tolyl)methanon (14k)²⁴



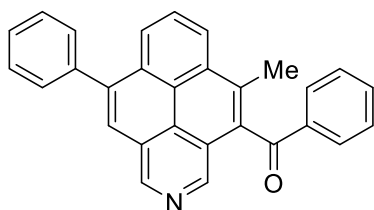
100 mg **13k** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV16) Verbindung **14k** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 94% (94 mg) **Smp.** 209-211 °C

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.68 (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.42 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.26 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.21 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J_{H-F} = 4.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.98 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.90 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.78 (dd, ³J_{H-F} = 12.2 Hz, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.47 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.37 – 7.28 (m, 4H, CH_{Ar}), 2.49 (s, 3H, CH₃), 2.47 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 196.1 (CO), 158.7 (d, ¹J = 260.7 Hz, CF), 145.4 (d, J = 1.9 Hz, CH), 144.8 (C_q), 144.4 (d, J = 2.5 Hz, CH), 139.2 (d, J = 3.8 Hz, C_q), 137.6 (d, J = 2.3 Hz, C_q), 137.4 (C_q), 135.5 (C_q), 133.8 (d, J = 3.2 Hz, C_q), 131.2 (d, J = 2.1 Hz, CH), 130.7 (CH), 129.6 (CH), 128.8 (d, J = 3.7 Hz, CH), 128.6 (CH), 128.6 (d, J = 9.2 Hz, CH), 128.3 (d, J = 1.0 Hz, CH), 127.4 (d, J = 3.1 Hz, C_q), 127.3 (d, J = 3.9 Hz, C_q), 126.2 (d, J = 5.0 Hz, C_q), 125.0 (d, ⁴J = 1.7 Hz, C_q), 123.0 (C_q), 119.3 (d, J = 9.4 Hz, C_q), 117.1 (d, ²J = 24.9 Hz, CH), 21.9 (CH₃), 21.5 (CH₃). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ = -114.1. IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1651 (s), 1601 (s), 1578 (m), 1568 (m), 1513 (m), 1471

²⁴ Aufgrund der Komplexität der Kohlenstoff-Fluor-Kopplungen im ¹³C-Spektrum können diese nicht eindeutig zugeordnet werden, deshalb wird auf den Superskript verzichtet, wenn der Abstand unbekannt ist.

(m), 1440 (m), 1420 (s), 1352 (m), 1311 (m), 1255 (s), 1236 (s), 1177 (s), 1160 (m), 1146 (s), 1119 (m), 1109 (m), 1094 (m), 1036 (m), 1018 (m), 979 (m), 938 (m), 923 (m), 903 (m), 882 (s), 830 (vs), 814 (s), 791 (m), 760 (s), 750 (s), 729 (vs), 715 (m), 701 (m), 688 (s), 668 (m), 649 (m), 635 (m), 614 (s), 571 (m), 563 (m), 538 (m), 528 (m), 509 (vs), 490 (s), 480 (s), 462 (m), 441 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 430$ (14), 429 (M^+ , 62), 428 (40), 414 (13), 205 (16), 119 (45), 91 (100), 65 (38), 28 (11). **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{30}H_{20}FNO$ ($[M+H]^+$) 430.1607, gefunden 430.1602.

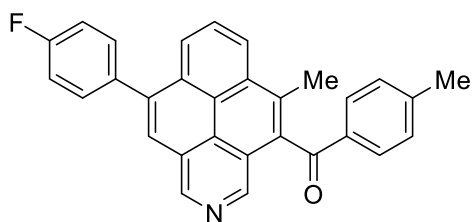
(5-Methyl-9-phenylnaphtho[2,1,8-def]isochinolin-4-yl)(phenyl)methanon (14m)



100 mg **13m** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV16) Verbindung **14m** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 66% (66 mg) **Smp.** 172-174 °C

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 9.42$ (s, 1H, CH_{Heter}), 9.08 (s, 1H, CH_{Heter}), 8.49 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.35 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.16 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.09 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.01 – 7.95 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.69 – 7.66 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.65 – 7.58 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.57 – 7.52 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.49 – 7.43 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.77 (s, 3H, CH_3). **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 199.2$ (CO), 145.2 (CH), 142.9 (CH), 141.5 (C_q), 140.1 (C_q), 137.6 (C_q), 134.4 (CH), 134.2 (C_q), 132.1 (C_q), 132.0 (C_q), 132.0 (C_q), 130.2 (CH), 130.0 (CH), 129.2 (CH), 128.8 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 126.0 (C_q), 125.7 (CH), 125.5 (CH), 125.0 (C_q), 123.6 (C_q), 123.1 (C_q), 123.0 (CH), 17.3 (CH_3). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1661$ (s), 1593 (m), 1578 (m), 1445 (m), 1420 (m), 1356 (m), 1311 (m), 1284 (m), 1265 (m), 1243 (m), 1224 (s), 1195 (m), 1168 (m), 1154 (m), 1049 (w), 997 (w), 927 (m), 896 (m), 830 (m), 787 (m), 769 (s), 727 (m), 701 (vs), 680 (s), 647 (s), 618 (m), 604 (m), 596 (m), 587 (m), 565 (m), 552 (m), 530 (m), 488 (m), 478 (m), 462 (m), 449 (m), 431 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 398$ (29), 397 (M^+ , 100), 396 (60), 380 (17), 292 (12), 291 (14), 290 (14), 105 (11), 77 (18). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{29}H_{19}ON$ [M^+] 397.1461, gefunden 397.1453

(9-(4-Fluorphenyl)-5-methylnaphtho[2,1,8-def]isochinolin-4-yl)(*p*-tolyl)methanon (**14n**)



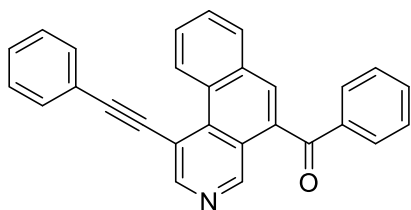
100 mg **15f** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV16) Verbindung **14n** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 83% (83 mg) Smp. 206-208 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 9.41 (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.08 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.49 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.28 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.16 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.06 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.86 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.64 (dd, ³J = 8.4 Hz, ³J_{H-F} = 5.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.29 (t, ³J = 8.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.25 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.77 (s, 3H, CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 198.7 (CO), 162.82 (d, ¹J = 247.3 Hz, CF), 145.6 (C_q), 145.2 (CH), 143.1 (CH), 140.3 (C_q), 136.10 (d, ⁴J = 3.6 Hz, C_q), 135.2 (C_q), 134.5 (C_q), 132.1 (C_q), 131.9 (C_q), 131.9 (C_q), 131.79 (d, ³J = 8.1 Hz, CH), 130.2 (CH), 129.9 (CH), 128.4 (CH), 126.1 (C_q), 125.6 (CH), 125.3 (CH), 124.8 (C_q), 123.6 (C_q), 123.2 (C_q), 123.1 (CH), 115.77 (d, ²J = 21.3 Hz, CH), 22.0 (CH₃), 17.3 (CH₃). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃) δ = -109.2. **IR** (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 1737 (w), 1655 (s), 1601 (s), 1508 (s), 1496 (m), 1422 (m), 1358 (m), 1286 (m), 1265 (m), 1245 (m), 1220 (s), 1179 (m), 1154 (s), 1016 (m), 931 (s), 894 (m), 845 (s), 839 (s), 806 (m), 787 (s), 775 (s), 738 (s), 727 (vs), 705 (m), 690 (m), 657 (m), 612 (m), 604 (m), 573 (m), 540 (s), 528 (s), 507 (m), 472 (s), 447 (m), 410 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 430 (31), 429 (M⁺, 100), 428 (48), 415 (24), 414 (75), 412 (15), 309 (12), 308 (11), 119 (13), 91 (21). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₃₀H₂₀FNO ([M+H]⁺) 430.1607, gefunden 430.1600.

4.1.17 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV17) für die Synthese von Benzo[*f*]isochinolin-5-yl)methanonen

In einem Schlenkrohr wurden jeweils 100 mg (~0,25 mmol) **13a**, **13b**, **13e**, **13f**, **13i** und **13n** mit 150 Äq. TFA versetzt und das Schlenkrohr mit einem Rückflusskühler versehen. Der Reaktionsansatz wurde für 16 h bei 72 °C (unter Rückfluss) gerührt und anschließend mit NaHCO₃ neutralisiert. Die neutrale Lösung wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 3:1 → 1:1) lassen sich die Derivate **15a-g** als Reinstoffe isolieren.

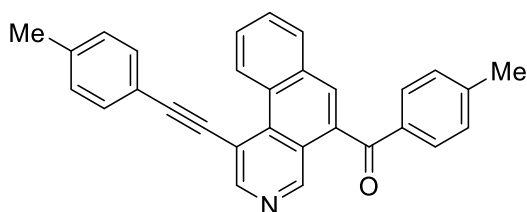
Phenyl(1-(phenylethynyl)benzo[*f*]isochinolin-5-yl)methanon (**15a**)



100 mg **13a** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV17) Verbindung **15a** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 93% (93 mg) **Smp.** 168 °C

$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ = 10.54 – 10.26 (m, 1H, CH_{Ar}), 9.36 (s, 1H, CH_{Heter}), 9.04 (s, 1H, CH_{Heter}), 7.98 – 7.89 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.88 – 7.76 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.76 – 7.60 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.56 – 7.41 (m, 5H, CH_{Ar}). $^{13}\text{C NMR}$ (63 MHz, CDCl_3) δ = 196.6 (CO), 152.4 (CH), 149.3 (CH), 137.9 (C_q), 134.4 (C_q), 134.2 (C_q), 133.9 (CH), 132.4 (C_q), 131.6 (CH), 131.5 (CH), 130.5 (CH), 130.0 (C_q), 129.8 (CH), 129.6 (CH), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 126.9 (CH), 124.9 (C_q), 123.0 (C_q), 115.0 (C_q), 97.8 (C_{Alkin}), 89.2 (C_{Alkin}). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2203 (w), 1657 (s), 1622 (w), 1593 (m), 1566 (m), 1490 (m), 1447 (m), 1420 (m), 1409 (m), 1339 (w), 1315 (m), 1306 (m), 1278 (m), 1269 (m), 1243 (s), 1177 (m), 1129 (m), 1088 (m), 1074 (m), 1053 (w), 956 (m), 911 (m), 900 (m), 835 (s), 797 (m), 760 (s), 744 (s), 734 (s), 717 (vs), 692 (vs), 643 (s), 585 (s), 556 (m), 528 (s), 509 (s), 420 (s). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 383 (24), 383 (M^+ , 100), 382 (83), 355 (10), 354 (21), 278 (18), 277 (26), 275 (10), 250 (14), 207 (10), 105 (17), 77 (26). **HRMS** (EI): Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{O}_1\text{N}_1$ ($[\text{M}]^+$) 383.1305, gefunden 383.1298.

p-Tolyl(1-(*p*-tolylethynyl)benzo[*f*]isochinolin-5-yl)methanon (**15b**)

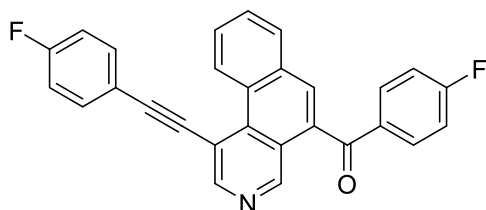


100 mg **13b** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV17) Verbindung **15b** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 96% (96 mg) **Smp.** 132-134°C

$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ = 10.80 – 10.15 (m, 1H, CH_{Ar}), 9.31 (s, 1H, CH_{Heter}), 9.02 (s, 1H, CH_{Heter}), 8.00 – 7.92 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.89 – 7.74 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.65 – 7.55 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.36 – 7.22 (m, 4H, CH_{Ar}), 2.45 (s, 3H, CH_3), 2.44 (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C NMR}$ (63 MHz, CDCl_3) δ = 196.3 (CO), 152.2 (CH), 149.2 (CH), 145.1 (C_q), 139.5 (C_q), 135.4 (C_q), 134.9 (C_q), 134.1 (C_q), 132.5 (C_q), 131.6 (CH), 131.0 (CH), 130.7 (CH), 130.1 (C_q), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 129.6 (CH), 129.5 (CH), 128.4 (CH), 127.0 (CH), 125.0 (C_q), 120.0 (C_q), 115.2 (C_q), 98.1 (C_{Alkin}), 88.6 (C_{Alkin}), 21.9 (CH_3), 21.8 (CH_3). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2203 (w), 1667 (m), 1642 (s), 1603 (s), 1564 (m), 1519 (m), 1506 (m), 1451 (m), 1405 (s), 1379 (m), 1339 (m), 1313 (m), 1273 (s), 1255 (s), 1247 (s), 1179 (vs), 1135 (vs), 1086 (s), 1055 (s), 1032 (s), 1018 (s), 956 (s),

913 (s), 903 (s), 890 (s), 872 (s), 835 (s), 810 (s), 752 (vs), 721 (vs), 703 (s), 655 (s), 606 (s), 577 (s), 552 (s), 540 (s), 525 (vs), 501 (vs), 482 (s), 470 (vs), 447 (s), 422 (vs). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 412$ (28), 411 (M^+ , 100), 410 (64), 397 (10), 396 (31), 382 (13), 119 (14), 91 (16). **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{30}H_{21}NO$ ($[M+H]^+$) 412.1701, gefunden 412.1699.

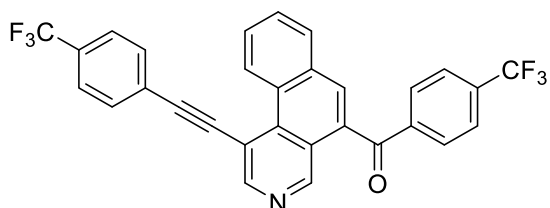
(4-Fluorphenyl)(1-((4-fluorphenyl)ethynyl)benzo[*f*]isochinolin-5-yl)methanon (15c)



100 mg **13e** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV17) Verbindung **15c** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 99% (99 mg) **Smp.** 142-144 °C

¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 10.38 - 10.30$ (m, 1H, CH_{Ar}), 9.32 (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.04 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.02 – 7.94 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.89 – 7.77 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.74 – 7.66 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.24 – 7.11 (m, 4H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 194.9$ (CO), 166.2 (d, $^1J = 256.7$ Hz, CF), 163.0 (d, $^1J = 251.2$ Hz, CF), 152.3 (CH), 149.1 (CH), 134.1 (d, $^4J = 2.0$ Hz, C_q), 134.1 (d, $^4J = 2.2$ Hz, C_q), 133.5 (d, $^3J = 8.5$ Hz, CH), 133.1 (d, $^3J = 9.5$ Hz, CH), 132.3 (C_q), 131.2 (CH), 129.9 (C_q), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 128.5 (CH), 126.7 (CH), 124.7 (C_q), 119.0 (C_q), 119.0 (C_q), 116.1 (d, $^2J = 22.2$ Hz, CH), 116.0 (d, $^2J = 22.0$ Hz, CH), 114.8 (C_q), 96.7 (C_{Alkin}), 88.7 (d, $^5J = 1.4$ Hz, C_{Alkin}). **¹⁹F NMR** (282 MHz, $CDCl_3$) $\delta = -103.4$, -109.3 . **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2201$ (w), 1655 (m), 1595 (s), 1568 (m), 1504 (s), 1465 (m), 1453 (m), 1409 (m), 1300 (m), 1282 (m), 1269 (w), 1232 (vs), 1193 (m), 1170 (w), 1154 (s), 1133 (m), 1096 (m), 1084 (m), 1047 (m), 1014 (m), 958 (m), 909 (m), 898 (m), 839 (vs), 818 (s), 797 (m), 777 (s), 752 (vs), 725 (s), 713 (m), 696 (m), 635 (s), 624 (m), 573 (s), 534 (s), 513 (s), 501 (s), 468 (m), 447 (m), 424 (m), 414 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 420$ (29), 419 (M^+ , 100), 418 (57), 390 (21), 296 (14), 295 (17), 123 (19), 95 (14). **HRMS** (ESI): Berechnet für $C_{28}H_{15}F_2NO$ ($[M+H]^+$) 420.1200, gefunden 420.1199.

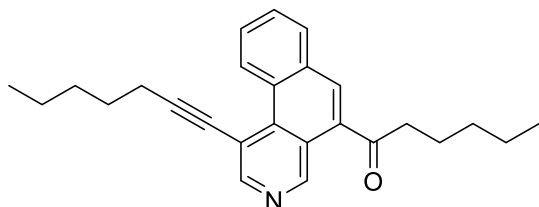
(4-(Trifluormethyl)phenyl)(1-((4-(trifluormethyl)phenyl)ethynyl)benzo[*f*]isochinolin-5-yl)methanon (15d)²⁵



100 mg **13f** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV17) Verbindung **15d** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 50% (50 mg) **Smp.** 176-178 °C

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 10.45 – 10.05 (m, 1H, CH_{Ar}), 9.44 (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.08 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.11 – 7.99 (m, 2H, CH_{Ar}), 8.01 – 7.96 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.92 – 7.69 (m, 8H, CH_{Ar}).
¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ = 195.3 (CO), 152.8 (CH), 149.7 (CH), 140.8 (C_q), 135.2 (q, ²J = 32.8 Hz, C_q), 134.5 (C_q), 133.5 (C_q), 132.7 (CH), 132.3 (C_q), 131.9 (CH), 131.0 (q, ²J = 32.8 Hz, C_q), 130.8 (CH), 130.2 (C_q), 130.1 (CH), 130.0 (CH), 129.1 (CH), 129.1 (CH), 126.8 (C_q), 126.0 (q, ³J = 3.8 Hz, CH), 125.8 (q, ³J = 3.8 Hz, CH), 124.7 (C_q), 124.0 (q, ¹J = 272.4 Hz, CF₃), 123.7 (q, ¹J = 273.1 Hz, CF₃), 114.4 (C_q), 96.3 (C_{Alkin}), 91.3 (C_{Alkin}).
¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ = -62.9, -63.1. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1659 (m), 1611 (m), 1566 (w), 1422 (w), 1407 (m), 1323 (s), 1280 (m), 1269 (m), 1236 (m), 1189 (w), 1154 (s), 1135 (m), 1117 (s), 1107 (vs), 1063 (vs), 1014 (s), 983 (m), 954 (m), 921 (m), 892 (m), 876 (w), 855 (m), 837 (s), 802 (m), 775 (m), 758 (m), 748 (s), 727 (m), 713 (s), 690 (m), 664 (m), 647 (m), 598 (m), 577 (m), 554 (m), 519 (m), 490 (m), 478 (m), 464 (w), 431 (m), 406 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z = 520 (29), 519 (M⁺, 100), 518 (46), 490 (14), 451 (10), 450 (29), 374 (13), 346 (21), (345 (10), 277 (15), 173 (22), 145 (30)). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₃₀H₁₅F₆NO ([M+H]⁺) 520.1136, gefunden 520.1138.

1-(1-(Hept-1-in-1-yl)benzo[*f*]isochinolin-5-yl)hexan-1-on (15e)



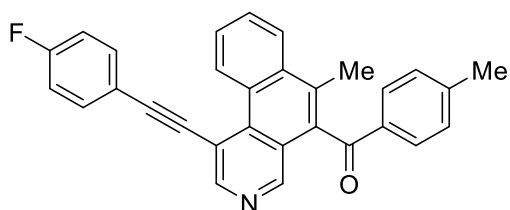
100 mg **13l** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV17) Verbindung **15e** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 54% (54 mg) **Smp.** 42-44 °C

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 10.66 – 10.14 (m, 1H, CH_{Ar}), 9.62 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.89 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.10 (s, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.01–7.90 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.82 – 7.64 (m, 2H, CH_{Ar}), 3.11 (t, ³J = 7.2 Hz, 2H, CH₂), 2.65 (t, ³J = 7.0 Hz, 2H, CH₂), 1.90–1.69 (m, 4H, CH₂), 1.67 – 1.50 (m, 2H, CH₂), 1.49–1.34 (m, 6H, CH₂), 0.96 (t, ³J = 7.3 Hz, 3H, CH₃), 0.92 (t,

²⁵ Im ¹³C-Spektrum ist keine ⁴J-Kopplung sichtbar.

$^3J = 7.3$ Hz, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 204.1$ (CO), 152.6 (CH), 148.6 (CH), 135.0 (C_q), 134.4 (C_q), 132.2 (C_q), 130.7 (CH), 130.4 (C_q), 129.7 (CH), 129.3 (CH), 128.4 (CH), 126.9 (CH), 123.8 (C_q), 115.6 (C_q), 99.7 (C_{Alkin}), 80.5 (C_{Alkin}), 42.5 (CH₂), 31.6 (CH₂), 31.4 (CH₂), 28.2 (CH₂), 24.5 (CH₂), 22.6 (CH₂), 22.4 (CH₂), 20.2 (CH₂), 14.2 (CH₃), 14.1 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 2951$ (m), 2928 (s), 2858 (m), 1671 (s), 1566 (m), 1463 (m), 1420 (m), 1409 (m), 1374 (w), 1352 (w), 1339 (m), 1309 (m), 1255 (m), 1238 (m), 1179 (s), 1150 (m), 1123 (m), 1105 (m), 1055 (m), 1047 (m), 1036 (m), 1004 (m), 964 (m), 925 (m), 898 (m), 872 (w), 847 (m), 752 (vs), 723 (vs), 657 (m), 583 (m), 534 (m), 505 (m), 484 (m), 449 (m), 420 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 371$ (M⁺, 19), 315 (15), 301 (24), 300 (100), 228 (12), 216 (21), 215 (30), 214 (24), 202 (12), 189 (13), 188 (13), 187 (18), 56 (12), 55 (16), 42 (44), 41 (46), 29 (46). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₂₆H₂₉NO ([M+H]⁺) 372.2327, gefunden 372.2326.

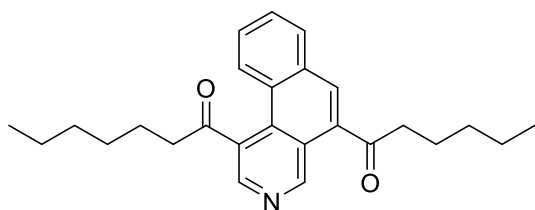
(1-((4-Fluorphenyl)ethynyl)-6-methylbenzo[*f*]isochinolin-5-yl)(*p*-tolyl)methanon (**15f**)



100 mg **13n** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV17) Verbindung **15f** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 58% (58 mg) **Smp.** 200-202 °C

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 10.52 - 10.28$ (m, 1H, CH_{Ar}), 8.94 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.83 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.28 - 8.14 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.89 - 7.74 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.73 - 7.61 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.25 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.22 - 7.05 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.57 (s, 3H, CH₃), 2.41 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 198.8$ (CO), 163.08 (d, $^1J = 250.9$ Hz, CF), 151.6 (CH), 148.6 (CH), 145.7 (C_q), 135.2 (C_q), 134.3 (C_q), 133.6 (d, $^3J = 8.5$ Hz, CH), 133.5 (C_q), 133.1 (CH), 131.8 (C_q), 130.1 (C_q), 129.9 (CH), 129.6 (CH), 129.2 (C_q), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 124.9 (C_q), 124.9 (CH), 119.20 (d, $^4J = 3.6$ Hz, C_q), 116.2 (d, $^2J = 22.2$ Hz, CH), 114.5 (C_q), 96.6 (C_{Alkin}), 89.09 (d, $^5J = 1.6$ Hz, C_{Alkin}), 21.9 (CH₃), 17.2 (CH₃). **¹⁹F NMR** (282 MHz, CDCl₃) $\delta = -109.5$. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 2207$ (w), 1659 (s), 1599 (s), 1564 (m), 1504 (vs), 1465 (m), 1453 (m), 1412 (m), 1385 (m), 1374 (m), 1241 (s), 1228 (vs), 1175 (s), 1150 (s), 1119 (m), 1090 (m), 1074 (m), 1039 (m), 1018 (m), 1010 (m), 950 (s), 890 (m), 863 (m), 845 (m), 828 (s), 804 (s), 789 (s), 756 (s), 746 (s), 736 (m), 725 (vs), 703 (m), 688 (m), 635 (m), 616 (m), 587 (m), 569 (m), 552 (m), 523 (s), 503 (s), 478 (s), 468 (s), 445 (m), 416 (m). **MS** (EI, 70 eV): $m/z = 430$ (30), 429 (M⁺, 97), 428 (43), 415 (31), 414 (100), 412 (21), 309 (10), 308 (10), 192 (11), 119 (16), 91 (18). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₃₀H₂₀NOF ([M+H]⁺) 430.1607, gefunden 430.1607.

1-(5-Hexanoylbenzo[*f*]isochinolin-1-yl)heptan-1-on (15g)

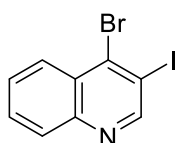


100 mg **13a** liefern nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (AV17) Verbindung **15a** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 16% (16 mg) **Smp.** 63-65 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 9.86 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.60 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.24 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.12 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.05 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.81 – 7.77 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.76 – 7.69 (m, 1H, CH_{Ar}), 3.16 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 2.77 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 1.86 (p, ³*J* = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 1.75 (p, ³*J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 1.51 – 1.35 (m, 4H, CH₂), 1.35 – 1.15 (m, 6H, CH₂), 0.93 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 0.85 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 208.2 (CO), 203.6 (CO), 151.7 (CH), 143.6 (CH), 134.7 (C_q), 133.8 (C_q), 132.6 (C_q), 132.2 (C_q), 131.1 (CH), 130.3 (CH), 129.7 (CH), 129.1 (CH), 128.6 (C_q), 127.5 (CH), 124.0 (C_q), 44.7 (CH₂), 42.3 (CH₂), 31.6 (CH₂), 31.6 (CH₂), 28.8 (CH₂), 24.7 (CH₂), 24.4 (CH₂), 22.7 (CH₂), 22.6 (CH₂), 14.1 (CH₃), 14.1 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2957 (m), 2924 (s), 2854 (m), 1688 (s), 1671 (vs), 1574 (w), 1515 (w), 1465 (m), 1451 (m), 1428 (m), 1414 (m), 1397 (m), 1377 (m), 1366 (m), 1344 (m), 1319 (m), 1290 (s), 1247 (m), 1234 (m), 1179 (m), 1146 (s), 1125 (m), 1107 (m), 1069 (s), 1049 (m), 1018 (m), 1004 (s), 958 (m), 948 (m), 911 (m), 896 (m), 872 (w), 863 (w), 845 (m), 818 (w), 804 (w), 797 (m), 779 (w), 750 (vs), 723 (s), 676 (m), 661 (m), 641 (s), 602 (w), 585 (m), 573 (m), 546 (m), 517 (m), 492 (m), 482 (w), 449 (m), 427 (m), 416 (m), 404 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* = 389 (M⁺, 15), 319 (22), 318 (56), 305 (22), 304 (100), 248 (13), 220 (14), 206 (16), 205 (19), 178 (13), 177 (31), 151 (10), 150 (15), 55 (19), 43 (59), 41 (45). **HRMS** (ESI): Berechnet für C₂₆H₃₁NO₂ ([M+H]⁺) 390.2433, gefunden 390.2432.

4.1.18 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV18) für die Synthese von E5

4-Brom-3-iodchinolin (E5)



Zu einer Lösung von 3 g 1*H*-Chinolin-4-on in 30 ml DMF wurden nach Boganyi *et al.*^[89] bei Raumtemperatur unter Rühren portionsweise 5,02 g *N*-Iodsuccinimid hinzugegeben. Nach der vollständigen Zugabe wurde drei Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Danach wurde die Reaktionslösung mit 100 ml Eiswasser versetzt und das ausgefallene Produkt abgesaugt und getrocknet. Es wurden 4,1 g

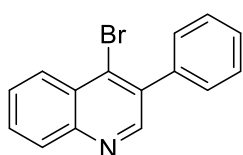
(73%) von 3-Iod-1*H*-chinolin-4-on als gelber Feststoff erhalten. 3,56 g des 3-Iod-1*H*-chinolin-4-ons wurden in 35 ml DMF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Daraufhin wurden 3,9 g POBr₃ portionsweise hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für drei Stunden bei 70 °C gerührt. Nach den drei Stunden wurde die Reaktionslösung in Eiswasser gegossen und mit NaOH alkalisiert (pH 9) und viermal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte wurden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und anschließend eingengt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Heptan/EE) lieferte **E5** in einer Ausbeute von 95% (4,2 g) als gelben Feststoff. Die NMR-Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.08 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.34 – 8.18 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.08 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.81 – 7.72 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.62 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 6.3 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 156.3 (CH), 146.9 (C_q), 140.8 (C_q), 130.7 (CH), 129.9 (CH), 129.7 (C_q), 129.1 (CH), 128.3 (CH), 99.4 (C_q). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 335 (17), 333 ([M]⁺, 18), 208 (15), 206 (16), 127 (100), 100 (25), 99 (16), 98 (11), 75 (11), 74 (30), 62 (11), 50 (13).

4.1.17 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV19) für die Synthese von 4-Brom-3-arylchinolinen

In einem Druckrohr im Argongegenstrom wurden 200 mg (0,6 mmol) **E5**, 1,2 Äq. Na₂CO₃, 0,03 Äq. Pd(PPh₃) und 0,6 Äq. der jeweiligen Boronsäure in 3 ml trockenem DMF und 0,3 ml Wasser gelöst. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und der Reaktionsansatz für 24 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 10:1) lassen sich die Produkte **16a-c** als Reinstoffe isolieren.

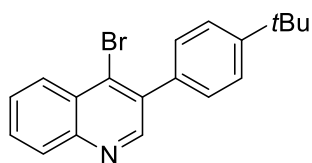
4-Brom-3-phenylchinolin (16a)



4-Brom-3-iodchinolin **E5** (0,6 mmol) liefern nach Vorschrift AV19 **16a** als weißen Feststoff (111 mg, 65%), **Smp.** 69 - 70 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.79 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.35 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.18 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, ⁵J = 0.5 Hz, 1H,

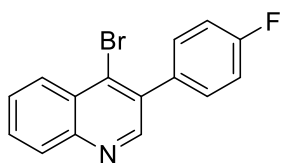
CH_{Ar}), 7.80 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.70 (ddd, ³J = 6.9 Hz, ³J = 4.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.54 – 7.47 (m, 5H, CH_{Ar}). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 150.8 (CH), 147.5 (C_q), 138.3 (C_q), 136.3 (C_q), 134.1 (C_q), 130.4 (CH), 130.0 (CH), 129.6 (CH), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.0 (C_q), 127.8 (CH_{Ar}). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3059 (w), 3026 (w), 2924 (w), 1550 (m), 1480 (m), 1442 (w), 1344 (m), 1307 (w), 1287 (w), 1232 (w), 1209 (w), 1152 (w), 1085 (w), 1032 (w), 966 (w), 938 (w), 918 (w), 869 (w), 809 (m), 781 (w), 756 (vs), 697 (vs), 663 (w), 644 (m), 567 (m), 544 (m), 442 (m), 424 (m). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 286 (17), 285 ([M]⁺, 100), 284 (16), 283 ([M]⁺, 98), 205 (17), 204 (82), 203 (32), 177 (17), 176 (65), 175 (16), 151 (28), 150 (27), 126 (14), 125 (12), 102 (27). HRMS (EI): Berechnet für C₁₅H₁₀BrN 282.9991 gefunden 282.9994, berechnet für C₁₅H₁₀⁸¹BrN 284.9971 gefunden 284.9976.

4-Brom-3-(4-(*tert*-butyl)phenyl)chinolin (16b)



4-Brom-3-iodchinolin **E5** liefern nach Vorschrift AV19 **16b** als grauen Feststoff (210 mg, 69%), **Smp.** 119 – 120 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 8.80 (s, ³J = 4.1 Hz, 1H, CH_{Hetar}), 8.35 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.17 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.78 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 – 7.65 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.62 – 7.39 (m, 4H, CH_{Ar}), 1.41 (s, 9H, 3CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 151.6 (C_q), 151.1 (CH), 147.3 (C_q), 136.3 (C_q), 135.2 (C_q), 134.0 (C_q), 130.2 (CH), 129.7 (CH), 129.5 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (C_q), 127.8 (CH), 125.5 (CH), 34.9 (C(CH₃)₃), 31.5 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2948 (w), 2861 (w), 1550 (w), 1509 (w), 1478 (m), 1458 (w), 1397 (w), 1360 (w), 1338 (m), 1301 (w), 1278 (m), 1266 (w), 1193 (w), 1132 (w), 1109 (m), 1017 (w), 969 (w), 950 (w), 934 (w), 875 (w), 832 (s), 807 (m), 783 (m), 759 (vs), 736 (m), 663 (m), 612 (w), 579 (s), 530 (w). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 341 ([M]⁺, 37), 339 ([M]⁺, 39), 327 (13), 326 (100), 325 (21), 324 (68), 298 (15), 296 (17), 230 (22), 217 (12), 216 (13), 215 (12), 204 (14), 203 (12), 202 (22), 176 (15), 163 (21). HRMS (EI): Berechnet für C₁₉H₁₈BrN 339.06171 gefunden 339.06143, berechnet für C₁₉H₁₈⁸¹BrN 341.0597 gefunden 341.0599.

4-Brom-3-(4-fluorphenyl)chinolin (**16c**)

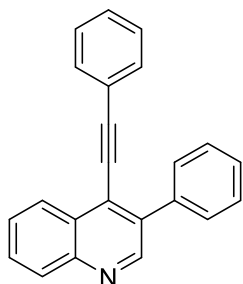


4-Brom-3-iodchinolin **E5** (0.6 mmol liefern nach Vorschrift AV19 **16c** als weißen Feststoff (165 mg, 61%), **Smp.** 102 - 103°C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.76 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.33 (ddd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, ⁵*J* = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.23 – 8.10 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.85 – 7.75 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.70 (ddd, ³*J* = 8.3, ³*J* = 6.9 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.56 – 7.42 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.26 – 7.16 (m, 2H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 162.9 (d, ¹*J*_{CF} = 248.6 Hz, CF), 150.6 (CH), 147.5 (C_q), 135.4 (C_q), 134.3 (C_q), 134.2 (d, ⁴*J*_{CF} = 3.5 Hz, C_q), 131.8 (d, ³*J*_{CF} = 8.3 Hz, CH), 130.5 (CH), 129.6 (CH), 128.7 (CH), 128.0 (C_q), 127.7 (CH), 115.7 (d, ²*J*_{CF} = 21.7 Hz, CH_{Ar}). **¹⁹F NMR** (282 MHz, CDCl₃) δ = -113.0 (CF). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3038 (w), 1599 (m), 1552 (m), 1511 (m), 1480 (s), 1457 (m), 1338 (m), 1301 (m), 1282 (m), 1272 (w), 1233 (s), 1162 (m), 1146 (m), 1132 (m), 1101 (m), 1076 (m), 1012 (m), 967 (w), 956 (w), 874 (m), 833 (vs), 808 (s), 754 (vs), 723 (m), 682 (s), 627 (m), 554 (vs), 528 (m), 513 (m), 431 (s). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 304 (20), 303 ([M]⁺, 99), 302 (20), 301 ([M]⁺, 100), 223 (21), 222 (77), 221 (24), 195 (16), 194 (53), 175 (18), 174 (11), 169 (18), 168 (26), 149 (10), 144 (15). **HRMS** (EI): Berechnet für C₁₅H₉NBrF 300.9897 gefunden 300.9898, berechnet für C₁₅H₉N⁸¹BrF 302.9877 gefunden 302.9881.

4.1.20 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV20) für die Synthese von 3-Aryl-4-(arylethynyl)chinolinen

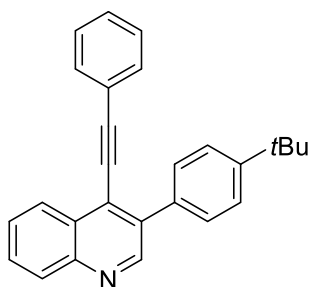
In einem Druckrohr im Argongegenstrom wurden 100 mg (~0,4 mmol) **16a-c**, Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,03 Äq.), CuI (0,03 Äq.) und 1,5 Äq. des jeweiligen Acetylens in 3 ml trockenem Triethylamin gelöst. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und der Reaktionsansatz für 24 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 10:1) lassen sich die Produkte **17a-c** als Reinstoffe isolieren.

3-Phenyl-4-(phenylethynyl)chinolin (17a)



4-Brom-3-phenylchinolin **16a** (0,4 mmol liefern nach Vorschrift AV20 **17a** als weißen Feststoff (108 mg, 97%), **Smp.** 115-116 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.03 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.51 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.22 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.82 – 7.76 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.74 – 7.68 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.59 – 7.53 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.52 – 7.47 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.40 – 7.34 (m, 3H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 150.4 (CH), 146.2 (C_q), 137.3 (C_q), 135.9 (C_q), 131.9 (CH), 130.0 (CH), 129.8 (CH), 129.4 (CH), 129.2 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 127.8 (CH), 127.6 (C_q), 127.4 (C_q), 126.5 (CH), 122.4 (C_q), 102.3 (C_{Alkin}), 84.9 (C_{Alkin}). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 3030 (w), 2920 (w), 2204 (w), 1599 (w), 1554 (w), 1495 (m), 1460 (w), 1440 (w), 1384 (w), 1323 (w), 1281 (w), 1262 (w), 1191 (w), 1138 (w), 1095 (w), 1068 (w), 1028 (w), 999 (w), 960 (w), 920 (w), 891 (m), 860 (w), 789 (w), 744 (vs), 714 (w), 699 (m), 685 (vs), 618 (m), 606 (m), 587 (m), 561 (m), 544 (m), 526 (m), 508 (m), 471 (m), 438 (m), 410 (m), 402 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 306 (10), 305 (73), 304 ([M]⁺, 100), 303 (14), 302 (13), 276 (17), 151 (10), 138 (11), 51 (10). **HRMS** (EI): Berechnet für C₂₃H₁₅N 304.1121 gefunden 304.1119.

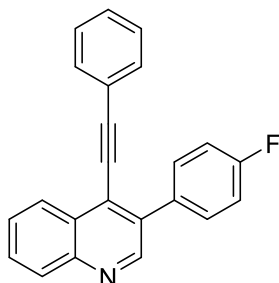
3-(4-(tert-Butyl)phenyl)-4-(phenylethynyl)chinolin (17b)



4-Brom-3-4-(*tert*-butyl)phenylchinolin **16b** (0.4 mmol) liefern nach Vorschrift AV20 **17b** als gelbes Öl (127 mg, 99%). **¹H NMR** (250 MHz, CDCl₃) δ = 8.93 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.47 – 8.29 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.06 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.69 – 7.60 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.56 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.51 – 7.42 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.42 – 7.32 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.30 – 7.20 (m, 3H, CH_{Ar}), 1.31 (s, 9H, 3CH₃). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ = 151.5 (C_q), 151.1 (CH), 146.7 (C_q), 135.8 (C_q), 134.6 (C_q), 131.9 (CH), 129.6 (CH), 129.6 (CH), 129.3 (CH), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 127.7 (CH), 127.6 (C_q), 126.7 (C_q), 126.5 (CH), 125.4 (CH), 122.7 (C_q), 101.8 (C_{Alkin}), 85.4 (C_{Alkin}), 34.8 (C(CH₃)₃), 31.5 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2958 (m), 2865 (w), 2208 (w), 1569 (m), 1494 (m), 1459 (w), 1443 (w), 1379 (m), 1362 (m), 1268 (m), 1142 (w), 1113 (m), 1020 (w), 892 (w), 833 (s), 754 (vs), 688 (s), 639 (w), 627 (m), 598 (m), 565 (s), 548 (m), 526 (m), 513 (m), 505 (m), 439 (m). **MS** (EI, 70 eV):

m/z (%) = 361 ($[M]^+$, 21), 346 (24), 306 (15), 305 (60), 304 (100), 303 (11), 302 (11), 57 (12), 41 (11). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{27}H_{23}N$ 361.1825 gefunden 361.1825.

3-(4-Fluorphenyl)-4-(phenylethynyl)chinolin (17c)

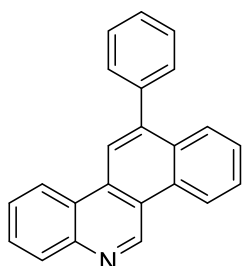


4-Brom-3-(4-fluorphenyl)-chinolin **16c** (0.4 mmol) liefern nach Vorschrift AV20 **17c** als grauen Feststoff (102 mg, 95%), **Smp.** 156-158°C **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.90 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.41 (ddd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.5 Hz, 5J = 0.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.12 (dd, 3J = 8.3 Hz, 4J = 0.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.78 – 7.55 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.50 – 7.37 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.37 – 7.25 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.25 – 7.07 (m, 2H, CH_{Ar}). **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 163.1 (d, $^1J_{C-F}$ = 248.4 Hz, CF), 150.4 (CH), 146.4 (C_q), 134.9 (C_q), 133.5 (d, $^4J_{CF}$ = 3.4 Hz, C_q), 132.0 (CH), 131.7 (d, $^3J_{CF}$ = 8.24 Hz, CH), 130.2 (CH), 129.7 (CH), 129.4 (CH), 128.8 (CH), 128.1 (CH), 127.6 (C_q), 127.5 (C_q), 126.6 (CH), 122.3 (C_q), 115.6 (d, $^2J_{CF}$ = 21.6 Hz, 2CH), 102.6 (C_{Alkin}), 84.9 (C_{Alkin}). **^{19}F NMR** (282 MHz, $CDCl_3$) δ = -113.2 (CF). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 3036 (w), 2208 (w), 1599 (m), 1573 (w), 1558 (w), 1511 (s), 1496 (m), 1486 (m), 1461 (w), 1443 (m), 1387 (w), 1323 (w), 1233 (s), 1173 (w), 1158 (m), 1140 (w), 1101 (w), 1068 (w), 1014 (w), 954 (w), 892 (m), 866 (w), 827 (s), 808 (m), 787 (w), 746 (vs), 721 (m), 699 (m), 684 (s), 645 (w), 633 (w), 596 (m), 544 (m), 519 (s), 509 (s), 491 (m), 437 (m), 431 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 324 (20), 323 ($[M]^+$, 92), 322 (100), 321 (18), 320 (12), 294 (15), 161 (13), 147 (10). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{23}H_{14}NF$ 323.1105 gefunden 323.1096.

4.1.21 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV21) für die Synthese von Benzo[*i*]phenanthridinen

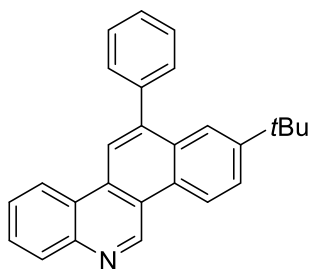
In einem Druckrohr wurden jeweils 100 mg (~0,3 mmol) **17a-c** mit 60 Äq. MsOH (~0,65 ml) versetzt und das Druckrohr mit einer Teflonkappe verschlossen. Der Reaktionsansatz wurde für 24 h bei 120 °C gerührt und anschließend mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Die neutrale Lösung wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 1:1) lassen sich die 12-Arylbenzo[*i*]phenanthridin-Derivate **18a-c** als Reinstoffe isolieren.

12-Phenylbenzo[*i*]phenanthridin (**18a**)



3-Phenyl-4-(phenylethynyl)chinolin **17a** (~0.3 mmol) liefern nach Vorschrift AV21 **18a** als grauen Feststoff (71 mg, 83%), **Smp.** 220-221°C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃) δ = 10.28 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.99 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.70 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.56 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.44 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.07 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.88 – 7.83 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.78 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.68 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.63 – 7.52 (m, 5H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ = 146.3 (C_q), 140.0 (C_q), 132.5 (C_q), 131.2 (C_q), 130.5 (C_q), 129.9 (CH), 129.8 (C_q), 129.6 (CH), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 127.8 (CH), 127.8 (CH), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 124.4 (C_q), 122.9 (CH), 122.4 (CH), 121.1 (C_q), 120.6 (CH_{Ar}). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3059 (w), 2923 (m), 2851 (w), 2210 (w), 1599 (m), 1554 (w), 1505 (vs), 1486 (s), 1441 (m), 1377 (m), 1336 (w), 1228 (vs), 1150 (m), 1125 (m), 1094 (m), 1074 (m), 1033 (w), 1024 (m), 961 (w), 928 (m), 831 (vs), 810 (m), 798 (w), 765 (vs), 752 (s), 701 (vs), 682 (m), 625 (s), 592 (m), 569 (m), 534 (m), 519 (s), 484 (m), 464 (s), 439 (s), 404 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 306 (23), 305 ([M]⁺, 100), 304 (63) 303 (15), 302 (11), 301 (11), 276 (17), 153 (10) 152 (10), 138 (13). **HRMS** (EI): Berechnet für C₂₃H₁₅N 305.1199 gefunden 305.1207.

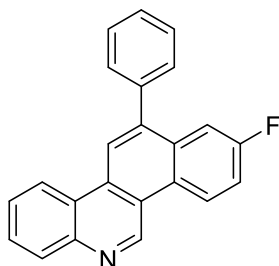
2-(*tert*-Butyl)-12-phenylbenzo[*i*]phenanthridin (**18b**)



3-(4-*tert*-Butylphenyl)-4-(phenylethynyl)chinolin **17b** (~0.3 mmol) liefern nach Vorschrift AV21 **18b** als gelben Feststoff (101 mg, 80%), **Smp.** 215 - 216 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ = 10.24 (d, ³J = 9.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.93 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.66 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.53 (s, ³J = 6.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.32 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.05 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.91 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.80 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.72 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.67 – 7.53 (m, 5H, CH_{Ar}), 1.38 (s, 9H, 3CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 150.3 (C_q), 147.4 (CH), 145.0 (C_q), 144.6 (C_q), 140.6 (C_q), 131.6 (C_q), 131.2 (C_q), 130.1 (CH), 129.7 (CH), 129.1 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (C_q), 128.2 (CH), 127.4 (CH), 126.7 (CH), 124.5 (C_q), 123.1 (CH), 122.8 (CH), 122.3 (CH), 121.3 (C_q), 120.8 (CH), 35.2 (C(CH₃)₃), 31.3 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2952 (m), 2865 (w), 1610 (w), 1595 (w), 1575 (w), 1492 (w), 1441 (w), 1428 (w), 1375 (m), 1360 (w), 1251 (w),

1239 (w), 1115 (w), 1031 (w), 956 (m), 892 (m), 876 (w), 827 (m), 777 (w), 767 (m), 754 (vs), 699 (s), 668 (w), 596 (m), 583 (m), 573 (m), 435 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 362 (15), 361 ($[M]^+$, 47), 347 (29), 346 (100), 304 (12), 303 (10). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{27}H_{23}N$ 361.1825 gefunden 361.1836.

2-Fluor-12-phenylbenzo[*i*]phenanthridin (**18c**)



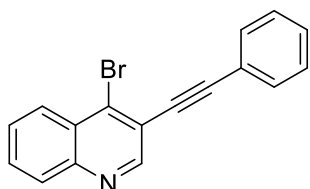
3-(4-Fluorphenyl)-3-(phenylethynyl)chinolin **17c** (~0.3 mmol) liefern nach Vorschrift AV21 **18c** als grauen Feststoff (46 mg, 53%), **Smp.** 237 - 239°C. **¹H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 10.11 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.95 – 8.79 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.63 – 8.52 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.49 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.24 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.78 – 7.69 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.69 – 7.55 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.55 – 7.43 (m, 6H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 161.7 (d, $^1J_{CF} = 247.8$ Hz, CF), 147.1 (CH), 144.6 (C_q), 144.1 (C_q), 139.8 (C_q), 132.9 (d, $^3J_{CF} = 8.6$ Hz, C_q), 131.4 (d, $^4J_{CF} = 1.5$ Hz, C_q), 129.9 (CH), 129.8 (CH_{Ar}), 129.3 (CH), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 127.7 (CH), 127.3 (d, $^4J_{CF} = 1.7$ Hz, C_q), 125.0 (d, $^3J_{CF} = 8.9$ Hz, CH), 124.3 (C_q), 122.8 (CH), 122.0 (CH), 121.3 (C_q), 117.6 (d, $^2J_{CF} = 24.3$ Hz, CH), 111.9 (d, $^2J_{CF} = 22.2$ Hz, CH_{Ar}). **¹⁹F NMR** (282 MHz, $CDCl_3$) δ = -112.1 (CF). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3051 (w), 2923 (w), 2851 (w), 1622 (w), 1612 (w), 1599 (w), 1581 (m), 1521 (m), 1511 (m), 1492 (m), 1453 (m), 1418 (m), 1371 (w), 1350 (w), 1257 (m), 1243 (m), 1220 (w), 1204 (m), 1171 (m), 1160 (m), 1140 (w), 1119 (m), 1072 (m), 973 (m), 911 (w), 870 (m), 857 (w), 847 (m), 829 (m), 787 (w), 775 (m), 752 (vs), 713 (m), 701 (s), 678 (m), 666 (m), 647 (w), 594 (m), 583 (m), 554 (m), 528 (m), 507 (m), 441 (m), 429 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 324 (23), 323 ($[M]^+$, 100), 322 (51), 321 (13), 320 (7), 294 (14), 161 (7), 147 (10). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{23}H_{14}NF$ 323.1105 gefunden 323.1104.

4.1.22 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV22) für die Synthese von 3-Arylethynyl-4-bromchinolinen

In einem Druckrohr im Argonstrom wurden 250 mg (~0,8 mmol). **E5** $Pd(PPh_3)_4$ (0,04 Äq.), CuI (0,04 Äq.) und 1,3 Äq. des jeweiligen Acetyls in 2 ml trockenem Acetonitril und 1 ml Triethylamin gelöst. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und der Reaktionsansatz für 24 h bei 25 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die

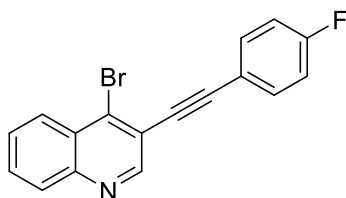
vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 10:1) lassen sich die Produkte **19a-c** als Reinstoffe isolieren.

3-Phenylethynyl-4-bromchinolin (**19a**)



4-Brom-3-iodchinolin **E5** (0,8 mmol) liefern nach Vorschrift AV22 **19a** als weißen Feststoff (126 mg, 68%), **Smp.** 104 - 105 °C. **¹H NMR** (250 MHz, CDCl₃) δ = 8.91 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.34 – 8.19 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.19 – 8.04 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.87 – 7.55 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.50 – 7.34 (m, 3H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ = 151.3 (CH), 146.6 (C_q), 137.2 (C_q), 132.0 (CH), 130.9 (CH), 129.6 (CH), 129.4 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 127.7 (C_q), 127.6 (CH), 122.4 (C_q), 120.8 (C_q), 97.6 (C_{Alkin}), 86.4 (C_{Alkin}). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 3054 (w), 3026 (w), 2922 (w), 2208 (w), 1613 (w), 1548 (m), 1476 (m), 1440 (m), 1346 (m), 1317 (m), 1240 (w), 1136 (w), 1121 (m), 1068 (w), 995 (w), 950 (w), 926 (m), 918 (m), 807 (m), 748 (vs), 683 (s), 673 (s), 630 (m), 563 (m), 530 (m), 504 (m), 491 (m), 430 (m), 400 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 310 (18), 309 ([M]⁺, 100), 308 (25), 307 ([M]⁺, 93), 228 (36), 227 (46), 201 (24), 200 (50), 199 (12), 175 (14), 174 (18), 150 (12), 122 (15), 114 (18), 100 (28), 99 (12), 98 (13), 87 (17), 75 (14), 74 (14), 73 (14), 63 (18), 62 (10), 52 (10), 50 (20), 39 (29). **HRMS** (EI): Berechnet für C₁₇H₁₀NBr 306.99911 gefunden 306.99965, berechnet für C₁₇H₁₀NBr⁸¹ 308.9971 gefunden 308.9978.

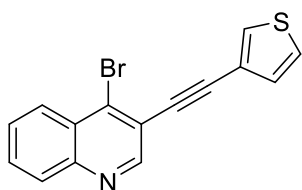
4-Brom-3-((4-fluorphenyl)ethynyl)chinolin (**19b**)



4-Brom-3-iodchinolin **E5** (0,8 mmol) liefern nach Vorschrift AV22 **19b** als grauen Feststoff (126 mg, 68%), **Smp.** 104 - 105 °C. (221 mg, 75%), **Smp.** 153 - 155 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.88 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.24 (ddd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, ⁵*J* = 0.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.13 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 0.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.77 (ddd, ³*J* = 8.4 Hz, ³*J* = 6.9 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.72 – 7.58 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.17 – 7.03 (m, 2H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 163.2 (d, ¹*J* = 251.2, CF), 151.2 (CH), 146.7 (C_q), 137.1 (C_q), 134.0 (d, ³*J* = 8.5 Hz, CH), 131.0 (CH), 129.6 (CH), 128.8 (CH), 127.6 (C_q), 127.4 (CH), 120.6 (C_q), 118.6 (d, ⁴*J* = 3.6 Hz, C_q), 116.1 (d, ²*J* = 22.2 Hz, CH), 96.4 (C_{Alkin}), 86.1 (C_{Alkin}). **¹⁹F NMR** (282 MHz, CDCl₃) δ = -109.1. **IR** (ATR, cm⁻¹): ν̄ = 3053 (w),

3042 (w), 2212 (w), 1599 (m), 1589 (w), 1548 (m), 1509 (s), 1476 (s), 1406 (w), 1348 (m), 1319 (m), 1233 (s), 1158 (m), 1121 (m), 1097 (m), 1014 (w), 919 (m), 833 (s), 808 (m), 777 (m), 756 (vs), 658 (s), 641 (w), 608 (w), 563 (m), 532 (s), 505 (m), 464 (m), 420 (m), 404 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 328 (18), 327 ($[M]^+$, 95), 326 (16), 325 ($[M]^+$, 100), 246 (39), 245 (41), 219 (17), 218 (41), 193 (10), 192 (14), 168 (17), 123 (12), 122 (11), 110 (10), 51 (10), 39 (11). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{17}H_9NBrF$ 324.9897 gefunden 324.9894, Berechnet für $C_{17}H_9N^{81}BrF$ 326.9877 gefunden 326.9877.

4-Brom-3-(thiophen-3-ylethynyl)chinolin (19c)



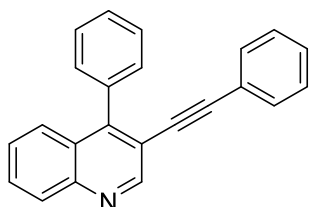
4-Brom-3-iodchinolin **E5** (0,8 mmol) liefern nach Vorschrift AV22 **19c** als gelben Feststoff (221 mg, 78%), **Smp.** 117 - 119 °C. **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.81 (s, 1H, CH_{Heter}), 8.23 – 8.11 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.03 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.67 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.64 – 7.54 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.29 (dd, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 3.0$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.23 (dd, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, CH_{Ar}). **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 151.3 (CH), 146.7 (C_q), 136.8 (C_q), 130.9 (CH), 130.3 (CH), 130.0 (CH), 129.6 (CH), 128.8 (CH), 127.7 (C_q), 127.4 (CH), 125.9 (CH), 121.5 (C_q), 120.8 (C_q), 92.7 (C_{Alkin}), 86.0 (C_{Alkin}). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3090 (m), 2921 (m), 2853 (m), 2205 (m), 1550 (m), 1476 (s), 1354 (m), 1342 (m), 1334 (m), 1301 (m), 1202 (m), 1119 (m), 864 (m), 808 (m), 787 (s), 759 (vs), 721 (s), 693 (m), 647 (s), 625 (s), 567 (m), 542 (m), 526 (m), 507 (m), 488 (m), 433 (m), 418 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 316 (17), 315 ($[M]^+$, 100), 314 (17), 313 ($[M]^+$, 94), 234 (31), 233 (33), 206 (11), 190 (20), 163 (32), 162 (13) 137 (11), 117 (10), 110 (10). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{15}H_8NBrS$ 312.95553 gefunden 312.9561, berechnet für $C_{15}H_8N^{81}BrS$ 314.9535 gefunden 314.9539.

4.1.23 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV23) für die Synthese von 4-Aryl-3-(Arylethynyl)chinolinen

In einem Druckrohr im Argongegenstrom wurden 150 mg (0,4 mmol) **19a-c**, 2 Äq. Na_2CO_3 , 0,03 Äq. $Pd(PPh_3)_4$ und 1,5 Äq. der jeweiligen Boronsäure in 3 ml trockenem DMF und 0,3 ml Wasser gelöst. Das Druckrohr wurde mit einer Teflonkappe verschlossen und der Reaktionsansatz für 24 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die

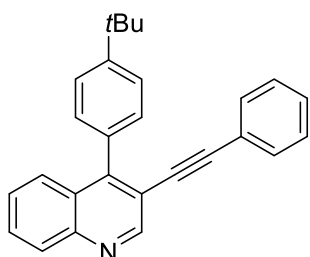
vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 10:1 → 5:1) lassen sich die Produkte **20a-f** als Reinstoffe isolieren.

4-Phenyl-3-(phenylethynyl)chinolin (**20a**)



4-Brom-3-phenylethynylchinolin **19a** (0,4 mmol) liefern nach Vorschrift AV23 **20a** als gelben Feststoff (96 mg, 97%), **Smp.** 150 - 152°C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.01 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.11 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.70 – 7.58 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.54 – 7.40 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.25 – 7.14 (m, 5H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 151.9 (CH), 150.5 (C_q), 146.9 (C_q), 136.2 (C_q), 131.6 (CH), 130.2 (CH), 130.0 (CH), 129.5 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 127.5 (CH), 126.8 (C_q), 126.5 (CH), 122.8 (C_q), 116.8 (C_q), 95.6 (C_{Alkin}), 86.8 (C_{Alkin}). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3048 (w), 2960 (w), 2923 (w), 1733 (w), 1569 (w), 1556 (w), 1486 (m), 1441 (m), 1377 (m), 1329 (w), 1259 (w), 1068 (m), 1022 (m), 934 (w), 909 (w), 798 (m), 769 (s), 752 (vs), 705 (s), 686 (s), 614 (m), 592 (m), 577 (m), 538 (m), 519 (m), 497 (m), 480 (m), 437 (m), 412 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 306 (20), 305 ([M]⁺, 86), 304 (100), 303 (22), 302 (15), 276 (15). **HRMS** (EI): Berechnet für C₂₃H₁₅N 305.1199 gefunden 305.1192.

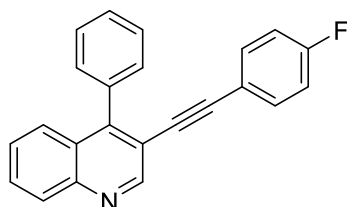
4-(4-(*tert*-Butyl)-phenyl)-3-(phenylethynyl)chinolin (**20b**)



4-Brom-3-phenylethynylchinolin **19a** (0,4 mmol) liefern nach Vorschrift AV23 **20b** als gelben Feststoff (118 mg, 98%), **Smp.** 112 - 114°C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃) δ = 8.99 (s, 1H, CH_{Hetar}), 8.12 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.65 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.56 – 7.47 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.46 – 7.34 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.24 – 7.11 (m, 5H, CH_{Ar}), 1.37 (s, 9H, 3CH₃). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 151.8 (CH), 151.2 (C_q), 146.7 (C_q), 133.2 (C_q), 131.6 (CH), 130.1 (CH), 130.0 (CH), 129.5 (CH), 128.7 (CH), 128.4 (2CH), 127.4 (CH), 127.0 (C_q), 126.8 (CH), 125.2 (CH), 123.0 (C_q), 116.9 (C_q), 115.1 (C_q), 95.7 (C_{Alkin}), 87.1 (C_{Alkin}), 35.0 (C(CH₃)), 31.5 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3054 (vw), 2959 (m), 2865 (w), 1562 (w), 1515 (w), 1488 (m), 1442 (w), 1378 (w), 1362 (m), 1266 (w), 1179 (w), 1107 (w), 1024 (w), 926 (w), 913 (w), 832 (m), 767 (s), 752 (vs), 689 (s), 673 (m), 640 (w), 597 (m), 559 (m), 548 (m),

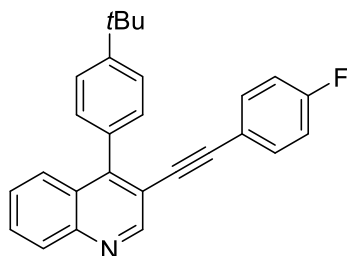
538 (m), 510 (m), 489 (w), 436 (m), 402 (w). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 361 ($[M]^+$, 31), 346 (16), 328 (10), 306 (17), 305 (100), 304 (93), 303 (13), 276 (14), 158 (21), 77 (14), 57 (36), 41 (36), 39 (16). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{27}H_{23}N$ 361.1825 gefunden 361.1821.

3-((4-Fluorphenyl)ethinyl)-4-phenylchinolin (20c)



4-Brom-3-(4-fluorphenylethinyl)chinolin **19b** (0,4 mmol) liefern nach Vorschrift AV23 **20c** als gelbes Öl (94 mg, 89%). **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 9.09 (s, 1H, CH_{Heter}), 8.29 – 8.09 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.83 – 7.69 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.65 – 7.47 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.29 – 7.19 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.04 – 6.94 (m, 2H, CH_{Ar}). **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 162.5 (d, $^1J_{CF}$ = 250.5 Hz, CF), 151.7 (CH), 150.6 (C_q), 146.8 (C_q), 136.2 (C_q), 133.6 (d, $^3J_{CF}$ = 8.5 Hz, CH), 130.1 (CH), 130.1 (CH), 129.4 (CH), 128.8 (CH), 128.4 (CH), 127.6 (CH), 126.8 (C_q), 126.5 (CH), 118.9 (d, $^4J_{CF}$ = 3.5 Hz, C_q), 116.6 (C_q), 115.8 (d, $^2J_{CF}$ = 22.1 Hz, CH), 94.5 (C_{Alkin}), 86.5 (C_{Alkin}). **^{19}F NMR** (282 MHz, $CDCl_3$) δ = -110.0 (CF). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3059 (w), 2923 (m), 2851 (w), 2210 (w), 1599 (m), 1554 (w), 1505 (vs), 1486 (s), 1441 (m), 1377 (m), 1228 (vs), 1150 (m), 1125 (m), 1094 (m), 1074 (m), 1033 (w), 1024 (m), 961 (w), 928 (m), 831 (vs), 810 (m), 798 (w), 765 (vs), 752 (s), 701 (vs), 682 (m), 625 (s), 592 (m), 569 (m), 534 (m), 519 (s), 484 (m), 464 (s), 439 (s), 404 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 324 (23), 323 ($[M]^+$, 100), 322 (96), 321 (20), 320 (11), 294 (15), 207 (11), 161 (13), 141 (12), 44 (12), 32 (41). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{23}H_{14}NF$ 323.1105 gefunden 323.1097.

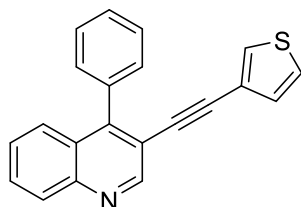
4-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-3-((4-fluorphenyl)ethinyl)chinolin (20d)



4-Brom-3-(4-fluorphenylethinyl)chinolin **19b** (0,4 mmol) liefern nach Vorschrift AV23 **20d** als weißen Feststoff (97 mg, 98%), **Smp.** 139 - 141°C. **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 9.06 (s, 1H, CH_{Heter}), 8.19 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.80 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 1.4 Hz, 5J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.72 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 6.9, 4J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.62 – 7.57 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.54 – 7.44 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.28 – 7.13 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.02 – 6.91 (m, 2H, CH_{Ar}), 1.44 (d, 4J = 2.0 Hz, 9H, 3 CH_3). **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 162.8 (d, $^1J_{CF}$ = 250.3 Hz, CF), 151.8 (C_q), 151.6 (CH), 151.0 (C_q), 146.9 (C_q), 133.5 (d, $^3J_{CF}$ = 8.4 Hz, CH), 133.2 (C_q), 130.1 (CH), 129.9 (CH), 129.4 (C_q), 127.4 (CH), 126.7 (CH), 125.2 (CH), 119.1 (d, $^4J_{CF}$ = 3,5 Hz, C_q), 116.7 (C_q), 115.7 (d,

$^2J_{CF} = 22.1$ Hz, CH_{Ar} ., 115.1 (CH), 94.5 (C_{Alkin}), 86.9 (C_{Alkin}), 35.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.5 (CH_3). ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) $\delta = -110.1$ (CF). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2947$ (m), 2869 (w), 1597 (w), 1505 (s), 1490 (m), 1362 (m), 1266 (w), 1224 (s), 1156 (m), 1121 (m), 1105 (m), 1094 (m), 1022 (m), 1014 (m), 954 (w), 928 (m), 833 (vs), 810 (m), 794 (m), 756 (vs), 684 (m), 658 (m), 620 (m), 592 (m), 561 (m), 548 (m), 536 (m), 521 (m), 507 (m), 464 (m), 435 (m), 408 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 380 (9), 379 ($[\text{M}]^+$, 34), 364 (18), 348 (11), 324 (22), 323 (84), 322 (100), 321 (14), 294 (12), 57 (17), 41 (12). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{NF}$ 379.1731 gefunden 379.1731.

4-Phenyl-3-(thiophen-3-ylethynyl)chinolin (20e)



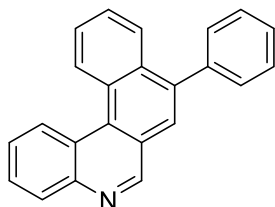
4-Brom-3-(thiophen-3-ylethynyl)chinolin **19c** (0.4 mmol) liefern nach Vorschrift AV23 **20e** als gelben Feststoff (124.8 mg, 84%), Smp. 134 - 136°C. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) $\delta = 9.07$ (s, 1H, CH_{Heter}), 8.30 – 8.06 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.82 – 7.67 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.64 – 7.43 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.32 (dd, $^4J = 3.0$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, CH_{Heter}), 7.24 (dd, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 3.0$ Hz, 1H, CH_{Heter}), 6.95 (dd, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 1.2$, 1H, CH_{Heter}). ^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) $\delta = 151.4$ (CH), 150.8 (C_q), 146.4 (C_q), 136.1 (C_q), 130.2 (CH), 130.1 (CH), 129.7 (CH), 129.4 (CH), 129.1 (CH), 128.8 (CH), 128.4 (CH), 127.7 (CH), 126.9 (C_q), 126.6 (CH), 125.6 (CH), 121.8 (C_q), 116.8 (C_q), 91.0 (C_{Alkin}), 86.2 (C_{Alkin}). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3102$ (w), 3046 (w), 1558 (w), 1486 (m), 1439 (w), 1377 (m), 1348 (w), 1224 (w), 1148 (w), 1115 (w), 1078 (w), 1035 (w), 1004 (w), 934 (m), 857 (m), 820 (w), 798 (w), 767 (vs), 759 (vs), 732 (m), 707 (s), 678 (m), 618 (s), 589 (m), 579 (s), 513 (m), 474 (m), 437 (m), 410 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 312 (29), 311 ($[\text{M}]^+$, 100), 310 (92), 309 (21), 266 (13), 264 (14), 237 (10), 51 (12), 45 (27). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{NS}$ 311.0763 gefunden 311.0757.

4.1.24 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV24) für die Synthese von 8-Arylbenzo[*k*]phenanthridinen

In einem Druckrohr wurden jeweils 100 mg (~0,3 mmol) **20a-e** mit 60 Äq. MsOH (~0,65 ml) versetzt und das Druckrohr mit einer Teflonkappe verschlossen. Der Reaktionsansatz wurde für 24 h bei 120 °C gerührt und anschließend mit NaHCO_3 neutralisiert. Die neutrale Lösung wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4

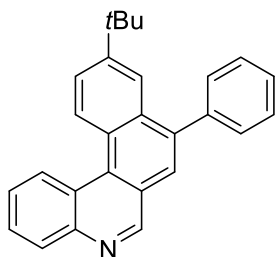
getrocknet, filtriert und eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hep/EE 1:1) lassen sich die 8-Arylbenzo[*k*]phenanthridin-Derivate **21a-e** als Reinstoffe isolieren.

8-Phenylbenzo[*k*]phenanthridin (**21a**)



4-Phenyl-3-(phenylethynyl)chinolin **20a** (~0,3 mmol) liefern nach Vorschrift AV24 **21a** als gelben Feststoff (75 mg, 92%), **Smp.** 116 - 118°C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.36 (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.24 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 9.18 – 9.02 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.38 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.12 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.90 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.87 – 7.73 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.69 (ddd, ³*J* = 8.2 Hz, ³*J* = 6.9 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.63 – 7.47 (m, 5H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 152.4 (CH), 146.2 (C_q), 140.9 (C_q), 139.9 (C_q), 134.2 (C_q), 131.0 (C_q), 130.1 (CH), 130.1 (CH), 129.5 (C_q), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 128.0 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 125.6 (CH), 124.7 (C_q), 124.5 (C_q). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 3026 (w), 2921 (m), 2853 (w), 1583 (m), 1573 (m), 1498 (m), 1461 (m), 1393 (m), 1371 (m), 1212 (m), 1189 (m), 1119 (m), 1072 (w), 1057 (m), 1031 (w), 965 (m), 952 (m), 878 (w), 868 (w), 785 (m), 763 (vs), 740 (s), 703 (s), 686 (m), 676 (s), 643 (m), 610 (m), 587 (m), 542 (m), 521 (m), 505 (m), 462 (m), 420 (s), 408 (m). **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 306 (23), 305 ([M]⁺, 100), 304 (53), 276 (20), 152 (12), 138 (15). **HRMS** (EI): Berechnet für C₂₃H₁₅N 305.1199 gefunden 305.1199.

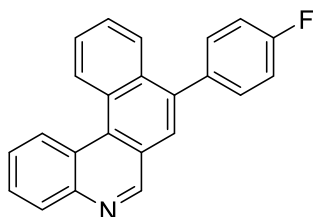
10-(*tert*-Butyl)-8-phenylbenzo[*k*]phenanthridin (**21b**)



4-(4-*tert*-Butylphenyl)-3-(phenylethynyl)chinolin **20b** (~0,3 mmol) liefern nach Vorschrift AV24 **21b** als weißen Feststoff (80 mg, 84%), **Smp.** 142 - 143°C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.36 (s, 1H, CH_{Hetar}), 9.20 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 9.17 – 9.09 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.42 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.13 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.94 – 7.74 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.65 – 7.47 (m, 5H, CH_{Ar}), 1.39 (s, 9H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 151.8 (CH), 151.6 (C_q), 141.2 (C_q), 140.0 (C_q), 134.4 (C_q), 131.4 (C_q), 130.1 (CH), 130.1 (CH), 129.5 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 128.0 (CH), 127.4 (C_q), 127.4 (CH), 127.2 (CH), 125.7 (CH), 125.6 (CH), 124.6 (C_q), 124.4 (C_q), 123.0 (C_q), 35.3 (C(CH₃)₃), 31.3 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2950 (m), 2865 (w), 1618 (w), 1593 (w), 1566 (w), 1496 (w), 1461 (w), 1391 (w), 1371 (w), 1358 (w), 1195 (w), 1020 (w), 925 (w), 897 (w),

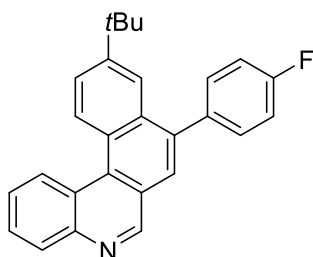
866 (m), 845 (m), 796 (w), 777 (m), 752 (vs), 699 (s), 690 (m), 666 (s), 592 (m), 509 (m), 435 (m), 416 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 362 (23), 361 ($[M]^+$, 85), 347 (24), 346 (100), 316 (10), 305 (12), (304 (23), (276 (11), (274 (11), 159 (15), 158 (10), 150 (10), 138 (11), 41 (35), 39 (15). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{27}H_{23}N$ 361.1825 gefunden 361.1829.

8-(4-Fluorphenyl)benzo[*k*]phenanthridin (**21c**)



4-Phenyl-3-(4-fluorophenylethynyl)chinolin **20c** (~0,3 mmol) liefern nach Vorschrift AV24 **21c** als gelben Feststoff (83 mg, 87%), **Smp.** 138 - 140°C. **¹H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 9.33 (s, 1H, CH_{Heter}), 9.27 – 9.16 (m, 1H, CH_{Ar}), 9.12 – 8.99 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.36 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.15 – 7.93 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.84 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.83 – 7.64 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.59 – 7.49 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.28 – 7.21 (m, 2H, CH_{Ar}). **¹³C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 161.5 (d, $^1J_{CF}$ = 247.1 Hz, CF), 151.2 (CH), 145.2 (C_q), 138.5 (C_q), 134.7 (d, $^4J_{CF}$ = 3.5 Hz, C_q), 132.9 (C_q), 130.5 (d, $^3J_{CF}$ = 8.0 Hz, CH), 129.9 (C_q), 129.1 (CH), 128.4 (C_q), 127.5 (CH), 127.4 (CH), 127.0 (CH_{Ar}), 126.1 (CH), 126.1 (CH), 125.9 (CH), 125.9 (CH), 124.6 (CH), 123.5 (C_q), 123.2 (C_q), 114.5 (d, $^2J_{CF}$ = 21.5 Hz, CH_{Ar}). **¹⁹F NMR** (282 MHz, $CDCl_3$) δ = -114.3 (CF). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3051 (w), 2962 (w), 1604 (w), 1579 (w), 1566 (w), 1507 (m), 1492 (m), 1459 (w), 1420 (w), 1404 (w), 1389 (m), 1261 (w), 1214 (m), 1156 (m), 1092 (m), 1014 (m), 965 (w), 938 (m), 868 (w), 847 (s), 824 (m), 808 (m), 791 (m), 759 (vs), 688 (m), 676 (s), 653 (m), 620 (m), 589 (m), 571 (s), 513 (s), 468 (m), 456 (m), 427 (m), 406 (s). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 324 (24), 323 ($[M]^+$, 100), 322 (45), 321 (11), 294 (14), 147 (6). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{23}H_{14}NF$ 323.1105 gefunden 323.1097.

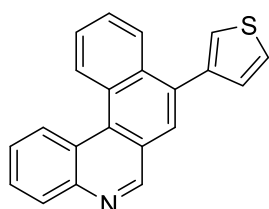
10-(*tert*-Butyl)-8-(4-fluorphenyl)benzo[*k*]phenanthridin (**21d**)



4-(4-*tert*-Butylphenyl)-3-(4-fluorophenylethynyl)chinolin **20d** (~0,3 mmol) liefern nach Vorschrift AV24 **21d** als gelben Feststoff (43 mg, 70%), **Smp.** 161 - 162 °C. **¹H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 9.33 (s, 1H, CH_{Heter}), 9.19 (d, 3J = 9.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 9.11 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.36 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.05 (d, 4J = 2.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.95 – 7.69 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.63 – 7.50 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.31 – 7.22 (m, 2H, CH_{Ar}), 1.40 (s, 9H, 3 CH_3). **¹³C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 162.5 (d, $^1J_{CF}$ = 247.0 Hz, CF), 152.3 (CH), 151.2 (C_q), 146.2 (C_q), 139.6 (C_q), 136.0 (d,

$^4J_{CF} = 3.4$ Hz, C_q), 134.0 (C_q), 131.6 (d, $^3J_{CF} = 8.0$ Hz, CH), 130.8 (C_q), 130.0 (CH), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 127.4 (C_q), 127.0 (CH), 127.0 (CH), 125.7 (CH), 125.4 (CH), 124.4 (C_q), 124.3 (C_q), 122.5 (CH), 115.5 (d, $^2J_{CF} = 21.4$ Hz, CH), 35.2 ($C(CH_3)_3$), 31.2 (CH_3). **^{19}F NMR** (282 MHz, $CDCl_3$) $\delta = -114.4$ (CF). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2962$ (m), 2867 (w), 1606 (w), 1509 (s), 1494 (m), 1461 (m), 1387 (m), 1369 (m), 1360 (m), 1268 (w), 1255 (w), 1218 (s), 1160 (s), 1097 (m), 1016 (w), 971 (w), 950 (w), 936 (w), 919 (w), 897 (w), 872 (m), 851 (m), 841 (s), 824 (m), 810 (m), 796 (w), 777 (m), 756 (vs), 723 (w), 701 (w), 688 (m), 676 (m), 649 (m), 602 (m), 594 (w), 573 (m), 563 (w), 540 (w), 534 (m), 524 (m), 505 (w), 484 (w), 472 (w), 431 (m), 406 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 380 (22), 379 ($[M]^+$, 80), 365 (28), 364 (100), 322 (15), 294 (10). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{27}H_{22}NF$ 379.1731 gefunden 379.1728.

8-(Thiophen-3-yl)benzo[*k*]phenanthridin (**21e**)



4-Phenyl-3-(thiophen-3-ylethynyl)chinolin **20e** (~0,3 mmol) liefern nach Vorschrift AV24 **21e** als gelben Feststoff (34 mg, 30%), **Smp.** 152 - 153 °C. **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 9.35$ (s, 1H, CH_{Heter}), 9.22 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 9.08 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.38 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.32 – 8.20 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.95 (d, $^4J = 2.7$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.87 – 7.71 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.57 – 7.47 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.42 – 7.34 (m, 1H, CH_{Ar}). **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 152.1$ (CH), 145.9 (C_q), 140.1 (C_q), 135.6 (C_q), 134.2 (C_q), 131.0 (C_q), 129.8 (CH), 129.4 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 127.2 (CH), 127.0 (CH), 127.0 (CH), 126.0 (C_q), 125.9 (CH), 125.8 (C_q), 125.6 (CH), 124.6 (C_q), 124.3 (CH), 124.3 (CH_{Ar}). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2962$ (m), 2867 (w), 1606 (w), 1509 (s), 1494 (m), 1461 (m), 1387 (m), 1369 (m), 1360 (m), 1268 (w), 1255 (w), 1218 (s), 1160 (s), 1097 (m), 1016 (w), 971 (w), 950 (w), 936 (w), 919 (w), 897 (w), 872 (m), 851 (m), 841 (s), 824 (m), 810 (m), 796 (w), 777 (m), 756 (vs), 723 (w), 701 (w), 688 (m), 676 (m), 649 (m), 602 (m), 594 (w), 573 (m), 563 (w), 540 (w), 534 (m), 524 (m), 505 (w), 484 (w), 472 (w), 431 (m), 406 (m). **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 312 (29), 311 ($[M]^+$, 100), 310 (51), 45 (20). **HRMS** (EI): Berechnet für $C_{21}H_{13}NS$ 311.0763 gefunden 311.0758.

4.2 Kristallographische Daten

Tabelle 18: Kristallographische Daten zu Verbindungen **2a**, **6a**, **8a**, **14a**.

Verbindung	2a	6a	8a	14a
Chem. Formel	C ₂₅ H ₂₁ N ₂ Cl	C ₂₇ H ₁₇ N	C ₂₈ H ₁₇ NO	C ₂₈ H ₁₈ NOCl·C ₂ H ₆ O
Molmasse [g/mol]	384.91	355.42	383.42	465.95
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	7.120 (2)	6.7351(3)	8.0640 (7)	7.7079 (2)
<i>b</i> [Å]	15.928 (5)	10.1538 (5)	17.8733 (15)	31.2151 (11)
<i>c</i> [Å]	20.637 (7)	13.2391 (6)	12.9229 (11)	9.6458 (4)
α [°]	90	86.796 (1),	90	90
β [°]	90	82.052 (1)	94.687 (2)	94.185 (1)
γ [°]	90	82.871(2)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2340.52	889.06 (7)	1856.4 (3)	2314.62 (14)
<i>Z</i>		2	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]		1.328	1.372	1.337
μ [mm ⁻¹]		0.077	0.083	0.194
<i>T</i> [K]	283-303	123 (2)	123 (2)	123 (2)
Gemessene Reflexe		44986	33979	80841
Unabhängige Reflexe		6405	4917	7059
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		5202	3877	5171
R_{int}		0.0271	0.0372	0.0669
<i>F</i> (000)		372	800	976
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$		0.0510	0.0560	0.0448
$wR_2(F^2)$		0.1495	0.1478	0.1120
GooF		1.031	1.047	1.048
Anzahl Parameter		255	271	316
Labcode	SB19/15.2	AV49	AV73	SB17/19.7

Tabelle 19: Kristallographische Daten zu Verbindungen **15a**, **15h**, **18c**.

Verbindung	15a	15h	18c
Chem. Formel	C ₂₈ H ₁₇ NO·0.41(H ₂ O)	C ₃₀ H ₂₁ NO ₂	C ₂₃ H ₁₄ FN
Molmasse [g/mol]	390.81	427.48	323.35
Farbe	farblos	orange	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	Monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pccn</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	9.9265 (4)	13.1284 (5)	7.222 (2)
<i>b</i> [Å]	18.3484 (8)	7.9233 (3)	22.924 (6)
<i>c</i> [Å]	20.9333 (9)	19.7442 (7)	22.924 (6)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	93.586 (1)	106.856 (7)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3812.7 (3)	2049.82 (13)	1554.2 (7)
<i>Z</i>	8	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.362	1.385	1.382
μ [mm ⁻¹]	0.084	0.09	0.089
<i>T</i> [K]	132 (2)	123 (2)	123 (2)
Gemessene Reflexe	69432	46286	26382
Unabhängige Reflexe	4596	4020	4529
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3346	3208	2726
R_{int}	0.1061	0.058	0.1133
<i>F</i> (000)	1633	896	672
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0.0504	0.0409	0.0581
$wR_2(F^2)$	0.1461	0.1031	0.1384
GooF	1.034	1.038	1.015
Anzahl Parameter	282	300	226
Labcode	SB17/19.8	SB17/61NP	SB16/18.1

5 Referenzen

- [1] J. H. Delcamp, A. Yella, T. W. Holcombe, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 376.
- [2] S. Boldt, S. Parpart, A. Villinger, P. Ehlers, P. Langer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4575.
- [3] F. M. Winnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587.
- [4] a) K. C. Nicolaou, *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2014**, *470*, 20130690; b) F. Wöhler, *Ann. Phys. Chem.* **1828**, *88*, 253; c) F. Qiu, *Can. J. Chem.* **2008**, *86*, 903.
- [5] K. C. Nicolaou, T. Montagnon, *Molecules that changed the World. A brief history of the art and science of synthesis and its impact on society*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [6] a) The Royal Swedish Academy of Sciences, "The Nobel Prize in Chemistry 1990 Press Release", zu finden unter <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1990/press-release/>, **1990**, zuletzt geprüft am 21.2.2020.; b) E. J. Corey, X.-M. Cheng, *Logic of chemical synthesis*, Wiley, New York, **1995**; c) E. J. Corey, M. Ohno, P. A. Vatakencherry, R. B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1251.
- [7] a) B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471; b) B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 259.
- [8] Auguste Laurent, *Ann. Chim. Phys.* **1837**, *66*, 136.
- [9] R. Weitzenböck, *Monatsh. Chem.* **1913**, *34*, 193.
- [10] a) E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe. Polycyclische Systeme*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **1952**; b) R. G. R. Bacon, W. S. Lindsay, *J. Chem. Soc.* **1958**, *0*, 1375; c) W. Baker, F. Glockling, J. F. W. McOmie, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1118; d) W. Baker, J. F. W. McOmie, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2991; e) J. V. Braun, E. Rath, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1928**, *61*, 956; f) J. W. Cook, C. L. Hewett, *J. Chem. Soc.* **1934**, 365; g) K. Fleischer, E. Retze, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1922**, *55*, 3280; h) M. Freund, K. Fleischer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1914**, *402*, 77.
- [11] T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260.
- [12] T. Förster K. Kasper, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1955**, *55*, 976.

- [13] M. A. Winnik, F. M. Winnik in *Advances in Chemistry* (Hrsg.: M. W. Urban, C. D. Craver), American Chemical Society, Washington, DC, **1993**, S. 485–505.
- [14] a) D. Sahoo, V. Narayanaswami, C. M. Kay, R. O. Ryan, *Biochemistry* **2000**, *39*, 6594; b) K. Yamana, T. Iwai, Y. Ohtani, S. Sato, M. Nakamura, H. Nakano, *Bioconjug. Chem.* **2002**, *13*, 1266; c) P. Somerharju, *Chem. Phys. Lipids* **2002**, *116*, 57; d) M. Goedeweck, M. van der Auweraer, F. C. de Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2334; e) P. Hammarström, B. Kalman, B.-H. Jonsson, U. Carlsson, *FEBS Lett.* **1997**, *420*, 63; f) D. Sahoo, P. M.M. Weers, R. O. Ryan, V. Narayanaswami, *J. Mol. Biol.* **2002**, *321*, 201; g) N. Balsukuri, N. J. Boruah, P. E. Kesavan, I. Gupta, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 5875; h) Y. Niko, H. Moritomo, H. Sugihara, Y. Suzuki, J. Kawamata, G.-i. Konishi, *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 184.
- [15] a) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718; b) L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640; c) S.-M. Chen, L.-M. Chang, X.-K. Yang, T. Luo, H. Xu, Z.-G. Gu, J. Zhang, *ACC Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 31421; d) T. Schäfer et al., WO 2010/006890 A 1; e) T. Schäfer, T. Eichenberger, K. Bardon, A. Ricci, N. Chebotareva, US 8,193,528 B2; f) Y. Gong, X. Zhan, Q. Li, Z. Li, *Sci. China Chem.* **2016**, *59*, 1623.
- [16] H. Balli, M. Zeller, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2135.
- [17] R. Berger, M. Wagner, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 436.
- [18] S. Ito, Y. Tokimaru, K. Nozaki, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 221.
- [19] K.-i. Kanno, Y. Liu, A. Iesato, K. Nakajima, T. Takahashi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5453.
- [20] D. Miao, C. Aumaitre, J.-F. Morin, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 3015.
- [21] T. Nagano, K. Nakamura, Y. Tokimaru, S. Ito, D. Miyajima, T. Aida, K. Nozaki, *Chemistry* **2018**, *24*, 14075.
- [22] M. Richter, Y. Fu, E. Dmitrieva, J. J. Weigand, A. Popov, R. Berger, J. Liu, X. Feng, *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 613.
- [23] Y. Tokimaru, S. Ito, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15560.
- [24] Y. Tokimaru, S. Ito, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9818.
- [25] D. Wan, X. Li, R. Jiang, B. Feng, J. Lan, R. Wang, J. You, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2876.
- [26] J. Zhou, W. Yang, B. Wang, H. Ren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12293.

- [27] A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474.
- [28] a) M. Karuppusamy, V. S. K. Choutipalli, D. Vijay, V. Subramanian, *J. Chem. Sci.* **2020**, *132*, 737; b) C. Cebrián, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 11943; c) P. Pierrat, S. Hesse, C. Cebrián, P. C. Gros, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 8568; d) Y. Zhang, H. Cheema, L. McNamara, L. A. Hunt, N. I. Hammer, J. H. Delcamp, *Chemistry* **2018**, *24*, 5939.
- [29] N. A. Drigo, S. Paek, A. J. Huckaba, P. A. Schouwink, N. Tabet, M. K. Nazeeruddin, *Chemistry* **2017**, *23*, 17209.
- [30] S. Parpart, S. Boldt, P. Ehlers, P. Langer, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 122.
- [31] H. Hopf, H. Musso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 680.
- [32] R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660.
- [33] R. F. C. Brown, K. J. Harrington, G. L. McMullen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 123.
- [34] J. Barluenga, J. M. González, P. J. Campos, G. Asensio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 319.
- [35] J. Barluenga, J. M. González, P. J. Campos, G. Asensio, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1604.
- [36] J. Barluenga, M. A. Rodríguez, J. M. González, P. J. Campos, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4207.
- [37] M. B. Goldfinger, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7895.
- [38] M. B. Goldfinger, K. B. Crawford, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4578.
- [39] M. B. Goldfinger, K. B. Crawford, T. M. Swager, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1676.
- [40] C. A. Merlic, M. E. Pauly, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11319.
- [41] M. I. Bruce, A. G. Swincer in *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, **1983**, S. 59–128.
- [42] C. Jia, W. Lu, J. Oyamada, T. Kitamura, K. Matsuda, M. Irie, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7252.
- [43] Z. Shi, C. He, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3669.
- [44] Jia, Piao, Oyamada, Lu, Kitamura, Fujiwara, *Science* **2000**, *287*, 1992.

- [45] A. Fürstner, V. Mamane, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6264.
- [46] V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Chemistry* **2004**, *10*, 4556.
- [47] A. Flader, S. Parpart, P. Ehlers, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 3216.
- [48] A. Flader, L. Ohlendorf, P. Ehlers, E. Ammon, A. Villinger, P. Langer, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 2981.
- [49] S. Janke, S. Boldt, K. Ghazargan, P. Ehlers, A. Villinger, P. Langer, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 6177.
- [50] I. Takahashi, T. Fujita, N. Shoji, J. Ichikawa, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9267.
- [51] a) U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1434; b) Y. Wang, D. J. Burton, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 1052; c) K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, Z. Hotra, B. Minaev, G. Baryshnikov, E. Stromylo, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, A. Lazauskas et al., *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 6206.
- [52] a) A. Das, I. Ghosh, B. König, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8695; b) D. Xu, R. Rios, F. Ba, D. Ma, G. Gu, A. Ding, Y. Kuang, H. Guo, *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 981.
- [53] T. Yao, M. A. Campo, R. C. Larock, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2677.
- [54] a) A. S. Pankova, A. N. Shestakov, M. A. Kuznetsov, *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 594; b) C. Nevado, A. M. Echavarren, *Synthesis* **2005**, *2005*, 167.
- [55] G. Büchi, J. T. Kofron, E. Koller, D. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 876.
- [56] H. Vieregge, H. J. T. Bos, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1959**, *78*, 664.
- [57] a) Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7817; b) M. Nayak, D. K. Singh, I. Kim, *Tetrahedron* **2017**, *73*, 1831.
- [58] M. Nayak, I. Kim, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 9697.
- [59] L. Liu, B. Xu, G. B. Hammond, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 606.
- [60] T. Jin, F. Yang, C. Liu, Y. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2009**, 3533.
- [61] M. R. Becker, R. B. Watson, C. S. Schindler, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7867.
- [62] A. Saito, K. Tateishi, *Heterocycles* **2016**, *92*, 607.
- [63] J. W.B. Fyfe, A. J.B. Watson, *Chem* **2017**, *3*, 31.

- [64] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [65] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- [66] a) N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 972; b) C. F. R. A. C. Lima, A. S. M. C. Rodrigues, V. L. M. Silva, A. M. S. Silva, L. M. N. B. F. Santos, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1291-1302; c) B. P. Carrow, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2116; d) C. Amatore, G. Le Duc, A. Jutand, *Chemistry* **2013**, *19*, 10082; e) C. Amatore, A. Jutand, G. Le Duc, *Chemistry* **2011**, *17*, 2492; f) A. Suzuki, *Heterocycles* **2010**, *80*, 15; g) A. Suzuki, *Chem. Commun.* **2005**, 4759.
- [67] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- [68] R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313.
- [69] a) K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46; b) G. C. M. Lee, B. Tobias, J. M. Holmes, D. A. Harcourt, M. E. Garst, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9330; c) B. M. Choudary, S. Madhi, M. L. Kantam, B. Sreedhar, Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2292; d) A. Elangovan, Y.-H. Wang, T.-I. Ho, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1841; e) R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874; f) R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084; g) M. R. an der Heiden, H. Plenio, S. Immel, E. Burello, G. Rothenberg, H. C. J. Hoefsloot, *Chemistry* **2008**, *14*, 2857; h) C. Gottardo, T. M. Kraft, M. S. Hossain, P. V. Zawada, H. M. Muchall, *Can. J. Chem.* **2008**, *86*, 410.
- [70] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422.
- [71] A. M. Palmer, G. Münch, C. Brehm, P. J. Zimmermann, W. Buhr, M. P. Feth, W. A. Simon, *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 1511.
- [72] N. Elming, N. Clauson-Kaas, M. Rottenberg, E. Stenhagen, S. Östling, *Acta Chem. Scand.* **1952**, *6*, 867.
- [73] A. M. Brouwer, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83.
- [74] J. C.S. Costa, R. J.S. Taveira, C. F.R.A.C. Lima, A. Mendes, L. M.N.B.F. Santos, *Opt. Mater.* **2016**, *58*, 51.
- [75] W. R. Wolfgang Brütting, *Phys. J.* **2008**, *7*, 33.
- [76] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551.

- [77] H. J. den Hertog, J. C. M. Schogt, J. de Bruyn, A. de Klerk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1950**, *69*, 673.
- [78] A. Thompson, G. Kabalka, M. Akula, J. Huffman, *Synthesis* **2005**, *2005*, 547.
- [79] P. Ehlers, A. Petrosyan, A. Neubauer, T. Bröse, S. Lochbrunner, T. V. Ghochikyan, A. S. Saghyan, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 8627.
- [80] R. P. Rivera, P. Ehlers, L. Ohlendorf, M. B. Ponce, E. T. Rodríguez, P. Langer, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 130559.
- [81] A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 4153.
- [82] A. Kethe, A. F. Tracy, D. A. Klumpp, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4545.
- [83] Spivey, Fekner, Spey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3154.
- [84] D. Znidar, C. A. Hone, P. Inglesby, A. Boyd, C. O. Kappe, *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 878.
- [85] J. H. So, D. Mayevsky, O. Winther-Jensen, B. Winther-Jensen, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 361.
- [86] A. J. Frontier, C. Collison, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7577.
- [87] C. Santelli-Rouvier, M. Santelli, *Synthesis* **1983**, *1983*, 429.
- [88] A. Yagi, G. Venkataramana, Y. Segawa, K. Itami, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 957.
- [89] B. Bogányi, J. Kámán, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 9512.
- [90] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3.
- [91] G. M. Sheldrick, *SADABS Version 2*, University of Göttingen, Germany, **2004**.
- [92] J. Xiang, L. Zheng, F. Chen, Q. Dang, X. Bai, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 765.

Curriculum Vitae

Sebastian Boldt geboren am 1.6.1992 in Lüneburg

Beruflicher Werdegang

Nov 16 – Okt 19 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**
Universität Rostock, 18051 Rostock

Okt 15 – Jan 16 **Wissenschaftliche Hilfskraft**
Universität Rostock, 18051 Rostock

Ausbildung

Nov 16 – Heute **Promotionsstudium**
Universität Rostock, 18051 Rostock
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Peter Langer
Thesis-Thema: Palladium-katalysierte Funktionalisierung und Säure-
vermittelte Zyklusomerisierung von Pyridin-Derivaten

Okt 14 – Sep 16 **M. Sc. Chemie**
Universität Rostock, 18051 Rostock
Thesis-Thema: Synthese von Aza-Ullazin und Derivaten.
Abschluss: **Master of Science (1,2)**

Okt 11 – Sept 14 **B. Sc. Chemie**
Universität Rostock, 18051 Rostock
Thesis-Thema: Synthese von alkinylierten Estron Derivaten und deren
Funktionalisierung.
Abschluss: **Bachelor of Science (2,1)**

Sep 06 – Jun 11 **Abitur**
Gymnasium Oedeme, 21335 Lüneburg

Publikationen

- [1] R. Molenda, S. Boldt, A. Villinger, P. Ehlers, P. Langer, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 20, 12823.
- [2] S. Janke, S. Boldt, K. Ghazargan, P. Ehlers, A. Villinger, P. Langer, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6177.
- [3] S. Parpart, S. Boldt, P. Ehlers, P. Langer, *Org. Lett.* **2018**, 20, 122.
- [4] S. Boldt, S. Parpart, A. Villinger, P. Ehlers, P. Langer, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 4646.
- [5] A. Ivanov, S. Boldt, Z. u. Nisa, S. J. Ali Shah, P. Ehlers, A. Villinger, G. Schneider, J. Wölfling, Q. Rahman, J. Iqbal et al., *RSC Adv.* **2016**, 6, 11118.