

Synthese polykondensierter,

Pyridin-Heterozyklen durch

Säure-vermittelte Zykloisomerisierung

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades eines doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) an der

Mathemathisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock

segründet 1419

vorgelegt von M. Sc. Anika Flader geb. am 17. März 1990 in Hamburg

Datum der Einreichung: Rostock, 23.11.2018

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 2015 bis September 2018 am Institut für Chemie der Universität Rostock sowie am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock am Lehrstuhl für Präparative Organische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Peter Langer angefertigt.

Gutachter:	Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Peter Langer
	Institut für Chemie
	Abteilung für Organische Chemie
	Universität Rostock

Zweitgutachter:	Prof. Dr. Thomas J. J. Müller
	Institut für Organische und Makromolekulare Chemie
	Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Eingereicht am:	23.11.2018
Kolloquium am:	29.01.2019

Doktorandinnen/Doktoranden-Erklärung **§** 4 Absatz 1 gemäß Buchstaben \mathbf{g} und h der Promotionsordnung der Mathemathisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock

Name: Anika Flader Anschrift: Ulmenstraße 70, 18057 Rostock

Ich habe meine Dissertation zum Thema

Synthese polykondensierter, Pyridin-Heterozyklen durch Säure-vermittelte Zykloisomerisierung

an der Mathemathisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Rostock angefertigt. Dabei wurde ich von Herrn Prof. Dr. Peter Langer betreut.

Ich gebe folgende Erklärung ab:

- 1 Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
- 2 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.

Rostock, den 23.11.2018

ANIKA FLADER

Danksagung

Zunächst bedanke ich mich sehr herzlich bei Prof. Dr. Peter Langer für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Bereitstellung interessanter Themen und das entgegengebrachte Vertrauen, sowie Handlungsfreiraum in der Berarbeitung unterschiedlicher Projekte.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Peter Ehlers, der mir während meiner Promotion jederzeit als Betreuer und Berater zur Seite stand und mir auf meinen eigenen Weg half. Ebenso bedanke ich mich bei Dr. Feist und Dr. Boeck, von denen ich während meiner gesamten Studienzeit sehr viel, nicht nur im Umgang mit Studenten, gelernt habe.

Für eine entspannte und freundliche Arbeitsatmosphäre möchte ich mich hier bei der gesamten Arbeitsgruppe bedanken. Großer Dank dafür an Sophie Janke und Frank Janert, meine Laborkollegen, Lars Ohlendorf, Julia Janke, Sebastian Boldt, Marian Blanco Ponce, Elina Ausekele und ganz besonders Jana Unger für fröhliche Unterstützung und den einen oder anderen Rat.

Großer Dank für sehr viel Fleißarbeit auch an Arpine, Anahit und Erich, die ich bei ihren Abschlussarbeiten betreuen durfte und mir eine große Hilfe waren.

Bei den gesamten analytischen Abteilungen der Universität Rostock und des Leibniz Instituts für Katalyse bedanke ich mich für die unzähligen Vermessungen meiner Proben. Vorallem bedanke ich mich bei Dr. Michalik für seine Unterstützung bei der Auswertung von NMR-Spektren, ebenso bei Dr. Fischer und Dr. Villinger für die eine oder andere kurzfristige Messung.

Darüber hinaus gilt herzlicher Dank allen meinen Freunden, insbesondere Benne und Lars für die unterhaltsamen Mittags- & Abendstunden. Astrid, Vale und Annika danke ich für ihre liebe Unterstützung und das sättigen von Fernweh. Ich danke allen Abenteurern für den Spaß oder das Scharmützel in fernen Ebenen und allen anderen, die mich während meines Studiums begleitet haben.

Am Ende gilt der größte Dank meiner Familie und Andrej für sehr viel Geduld und Hilfe bei jeglichen Höhen und Tiefen im Laufe des Studiums und dafür, dass sie immer ein offenes Ohr für mich hatten. Ohne sie wäre ich nicht so weit gekommen.

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation behandelt die Synthese polykondensierter, aromatischer N,(S)-Heterozyklen durch LEWIS- und BRØNSTED-Säure-vermittelte Dabei Zykloisomerisierungen. konnten divers funktionalisierte Pyrrolonaphthyridine, Benzo- und Thienochinoline, sowie symmetrische Dithieno- und Dibenzacridine synthetisiert werden. Für die Chinolin- und Acridinderivate wurde weiterhin die Synthese von Konstitutionsisomeren intensiv untersucht. Ausgewählte Acridinderivate wurden hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie analysiert. Elektrochemische Eigenschaften wurden durch Zyklovoltammertrie Messungen ebenfalls betrachtet. Die weitestgehend unbekannten Startmaterialien waren aus einafchen Synthesebausteinen über regioselektive, Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen an halogenierten Pyridinen zugänglich.

Abstract

The present thesis addresses the synthesis of polycondensed, aromatic N,(S)-heterocycles via LEWIS and BRØNSTED acid mediated cycloisomerization funktionalized reactions. Diversely pyrrolonaphthyridines, benzoand and thienoquinolines were synthesized as well as symmetric dithienodiebenzoacridines. Furthermore the regioisomers of quinoline and acridine derivatives have been studied intensively. Absorption and emission spectra of selected acridines were examined to determine their photophysical properties. Electrochemical properties were analyzed by cyclovoltammetric measurments. The mainly unknown starting materials were through site-selective, palladium catalyzed cross-coupling reaction with halogenated pyridines and simple building blocks.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnisiii
Tabellenverzeichnisv
Abkürzungsverzeichnisvi
1 Einleitung
1.1 Grundlagen
1.1.1 Zykloisomerisierungen 3
1.1.2 Kreuzkupplungsreaktionen7
1.1.2.1 SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung9
1.1.2.2 SONOGASHIRA-Reaktion11
1.2 Zielstellung14
2 Synthese von Pyrrolonaphthyridinen, sowie Benzo- & Thienochinolinen17
2.1 $PtCl_2$ -katalysierte Synthese von Pyrrolo[1,2- <i>a</i>]-[1,8]naphthyridinen17
2.1.1 Pyrrolonaphthyridine – Ein Vertreter von N-Heterozyklen17
2.1.2 Synthese strategie für die Zykloisomerisierung von 3-Alkinyl-2- ([1H]-pyrrol-1-yl)pyridinen19
2.2 MSA-vermittelte Herstellung von 6-substituierten Benzo $[4,5]$ - & Thieno $[h]$ chinolinen27
2.2.1 Aromatische S,N-Heterozyklen27
2.2.2 Regioselektive Synthese von Startmaterialien & Produktspektrum der Zykloisomerisierung
2.3 Synthese von Isomeren – 4-substituierte Benzo $[4,5]$ - & Thieno $[3,2-f]$ chinoline
2.3.1 Isomerie – Synthese von Konstitutionsisomeren
2.3.2 Anpassung der Synthesestrategie40
3 Polyfunktionalisierte Acridine <i>via</i> Biszykloisomerisierungsreaktionen47
3.1 3-Stufige Synthese 5,9-disubstituierter Dibenzo $[c,h]$ acridine & Derivate 47
3.1.1 Acridine als Funktionsmaterialien47

3.1	1.2	Dibenzo[c,h]acridinderivate	ausgehend	von	2,3,5,6-Tetra-
3.1	1.3	Photophysikalische & elektro Produkte	chemische Ei	genschafte	en ausgewählter
3.2	Wei	tere Dibenzacridinderivate – D	ibenzo[<i>a,j</i>]-ac	ridine	
4 Zu	Isamm	enfassung			
Append	dix				I
А.	Exp	erimenteller Teil			I
a.	Allg	gemeine Informationen			I
b.	Arb	eitsvorschriften & Datensätze.			III
	(1)	Pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin	ne		III
	(2)	Benzo- & Thieno[h]chinoline			XXI
	(3)	Benzo- & Thieno[f]chinoline			XLVIII
	(4)	Thieno[3,2-f]isochinolin			LXI
	(5)	Dithieno[2,3-c:3',2'-h]acridine			LXIII
	(6)	Dibenzo[a,j]acridine			LXXXIV
с.	Rör	tgenkristallstrukturdaten			XC
d.	DF	Г Berechnungen			XCI
В.	Lite	raturverzeichnis			XCIII
С.	Pub	likationen			C
D.	Cur	riculum Vitae			CI

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1. Ausgewählte Beispiele natürlich vorkommender N-Heterozyklen 1
Abb. 2. Ausgewählte Beispiele an Wirkstoffen (oben) und Funktionsmaterialien
(unten)
Abb. 3. Mechanismus erster Zykloismerisierungen
Abb. 4. Entwicklung der Zykloisomerisierung von Hexa-1,3-dien-5-inen
Abb. 5. Überischt der Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungen7
Abb. 6. Vereinfachter Katalysezyklus Pd-katalysierter Kupplungsreaktionen 8
Abb. 7. Beispiele ausgewählter, elektronenreicher Phosphanliganden
Abb. 8. Detailierter Katalysezyklus der SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung10
Abb. 9. Übersicht des postulierten Reaktionsmechanismus der SONOGASHIRA-
Reaktion
Abb. 10. Übersicht des ersten Themenbereiches: unsymmetrische Polyaromaten
Abb. 11. Ausblick des zweiten Themenbereiches: symmetrische N (S)-Polyzyklen
1550 111 Habbien des Eweiten Heinensereichens Symmotrisene 10,09 Feigzymen
Abb. 12. Kernstrukturen der Zielverbindung & ausgewählte
Anwendungsbeispiele
Abb. 13. Moderne Synthesewege zu Pyrrolo[1,2- <i>a</i>][1,8]naphthyridinen
Abb. 14. Strategie zur Synthese von Pyrrolo[1,2- <i>a</i>][1,8]naphthyridinen19
Abb. 15. CLAUSON-KAAS-Reaktion zur Synthese von
3-Brom-2-([1 <i>H</i>]-pyrrol-1-yl)pyridin 1 20
Abb. 16. Synthese von Startmaterial 2a–o mit isolierten Ausbeuten
Abb. 17. Synthese 6-substituierter $Pyrrolo[1,2-a][1,8]$ naphthyridine $2a-n$ mit
isolierten Ausbeuten
Abb. 18. Vergleich der Hyperkonjugation durch Zyklohexyl- (links) und
<i>n</i> -Butyl-Substituenten (rechts)25
Abb. 19. Ausschnitte der ¹ H-NMR-Spektren von $2a$ (oben) und $3a$ (unten)26
Abb. 20. Beispiele für biologisch aktive S,N-Heterozyklen27
Abb. 21. Synthesestrategie für die Zyklisierung zu Benzo- & Thienochinolinen.28
Abb. 22. Regioselektive Kupplung von S-Heteroaromaten an 2,3-Dibrompyridin
mit isolierten Ausbeuten
Abb. 23. Synthese der Startmaterialien 5a–v mit isolierten Ausbeuten
Abb. 24. Produktspektrum der Zyklisierung zu Thieno $[3,2\text{-}h]$ chinolinen 6a–v mit
isolierten Ausbeuten
Abb. 25. Mögliche Isomere der Zykloisomerisierung von 6a und für
unsubstituiertes Thiophen erwartete Kopplungskonstanten J 37

Abb. 26. Röntgenkristallstrukturanalyse von 6a: Ansicht von vorne (links) und
unten (rechts)
Abb. 27. Ausgewählte Beispiele an Konformations- & Konfigurationsisomeren 39
Abb. 28. Strategie zur Synthese von Benzo[4,5]- & Thieno[f]chinolinen
Abb. 29. Regioselektive SONOGASHIRA-Reaktion am 2,3-Dibrompyridin mit
isolierten Ausbeuten
Abb. 30. Optimierte Reaktionsbedingungen und Produkte der SUZUKI-Reaktion
an 3-Brom-2-alkinyl-pyridinen 7a – d mit isolierten Ausbeuten
Abb. 31. Synthese von Thieno $[3,2-f]$ chinolinen 9a -d und
Benzo[4,5]thieno[3,2-f]chinolinen 9e–9h mit isolierten Ausbeuten
Abb. 32. Vergleich der Aromatizität von Thiophen und Benzo[b]thiophen 44
Abb. 33. Synthese von 4-Phenylthieno[3,2- <i>f</i>]isochinolin 12
Abb. 34. Übersicht zur Entwicklung der Synthese von Acridinen
Abb. 35. Synthesestrategie zur Herstellung kondensierter Acridinderivate 48
Abb. 36. Synthese von 2,6-Bisaryl-3,5-dichlopyridinen 13a–e mit isolierten
Ausbeuten
Abb. 37. Synthese der 3,5-Bisalkinyl-2,6-bisarylpyridine 14a-m mit isolierten
Ausbeuten
Abb. 38. Dithieno- und Dibenzo $[c,h]$ acr dinderivate mit isolierten Ausbeuten 53
Abb. 39. Röntgenkristallstruktur von Diphenyldithienoacridin 15a 54
Abb. 40. Mögliche Reagioisomere der Verbindung 15k
Abb. 41. Übersicht photophysikalisch untersuchter Verbindungen
Abb. 42. Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren
(gestrichelte Linie) der elektronenreichen Acridine ${\bf 15f}$ und ${\bf 15n}$
Abb. 43. Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren
(gestrichelte Linie) der divers kondensierten Acridine 15a , 15j und 15l
Abb. 44. Zyklovoltammogramm von Dithenoacridin 15a
Abb. 45. HOMO (oben) und LUMO (unten) von 15a aus DFT-Rechnungen 62
Abb. 46. Strategie zur Synthese von Dibenzo[a,j]acridinen
Abb. 47. Regioselektive, zweifache Sonogashira-Reaktion an
2,3,5,6-Tetrachlorpyridin mit isolierten Ausbeuten
Abb. 48. Synthese der Startmaterialien 17a–d mit isolierten Ausbeuten 65
Abb. 49. Synthtisierte Dibenzo[<i>a,j</i>]acridine 18a–c
Abb. 50. Röntgenkristallstruktur des Produktes 18b
Abb. 51. Übersicht der Ergebnisse der Monozyklisierungen

Tabellenverzeichnis

Tab. 1. Optimierung der SONOGASHIRA-Reaktion zur Synthese von 2a;
optimierte Bedingungen grün unterlegt ^a 20
Tab. 2. Optimierung der Zyklisierung von 2a zum 6-Phenylpyrrolo[1,2-a][1,8]-
naphthyridin $\mathbf{3a}^{\mathrm{a}}$
Tab. 3.OptimierungderregioselektivenSUZUKI-Kupplungam
2,3-Dibrompyridin ^a
Tab. 4.OptimierungderSONOGASHIRA-Reaktionam
3-Brom-2-thien-3-ylpyridin ^a
Tab. 5.OptimierungderZykloisomerisierungamBeispielvon6-
Phenylthieno[2,3- h]chinolin 6a ^a
Tab. 6.OptimierungderregioselektivenSONOGASHIRA-Reaktionam
2.3-Dimbrompyridin mit Phenylacetylen ^a 40
Tab. 7. Vergleich von Schmelzpunkten zwischen Konstitutionsisomeren
Tab. 8. Optimierung der zweifachen Zykloisomerisierung zum Dithienoacridin ^a 52
Tab. 9. Zusammenfassung spektroskopischer Daten der Absorptions- und
Emissionsspektren ausgewählter Acridine
Tab. 10. Elektrochemische Eigenschaften von Produkt 15a61
Tab. 11.OptimierungderSUZUKI-Reaktionam
3,5-Dichlor-2,6-bis(phenylethinyl)pyridin
Tabelle 12. Übersicht der Ergebnisse der DFT-Berechnungen von 15a XCI

Abkürzungsverzeichnis

a	axial
Acrid	Acridin
Ar	Aryl
aza-PAHs	engl. aza-polycyclic, aromatic hydrocarbons
B3LYP	Becke, 3-Parameter, Lee-Yang-Parr Hybridfunktional
BS	Boronsäure
Су	engl. cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung
DABCO	1,4-Diazabizyklo[2.2.2]octan
DBU	1,8-Diazabizyklo[5.4.0]undec-7-en
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DSC	engl. dye sensitized solar cell
З	Extinktionskoeffizient
e	engl. equatorial
EDG	engl. electron donating groop
EI	Elektronenionisation
eq.	engl. equivalents
ESI	Elektronensrayionisation
EtOAc	Essigsäureetylester
mind.	mindestens
Naphth	Naphthyridin
NEt_3	Triethylamin
NHE	engl. normal hydrogen electrode
GC	Gaschromatographie
h	engl. hours
HNEt_2	Diethylamin
$\mathrm{HN}\mathit{i}\mathrm{Pr}_2$	Diisopropylamin
HOAc	Essigsäure
НОМО	engl. highest occupied molecular orbital
HRMS	engl. high resolution mass spectrometry
η	Ausbeute
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
λ	Wellenlänge
L	Ligand
LED	engl. light emitting diode
LM	Lösungsmittel
LUMO	engl. lowest unoccupied molecular orbital
m	meta
М	Metall
Me	Methyl

MeCN	Acetonitril
mp.	engl. melting point
MS	Massenspektrometrie
MSA	Methansulfonsäure
\tilde{v}	Wellenzahl
NMR	engl. nuclear magnetic resonance
$n\mathrm{BuPAd}_2$	Di-(1-adamantyl)-n-butylphosphin
0	or tho
OAc	Acetylanion
OFET	engl. organic field-effect transistor
OLED	engl. organic light emitting diode
OMe	Methoxy
ORTEP	engl. oak ridge thermal ellipsoid plot
OTf	Trifluomethansulfonyl-Gruppe
p	para
pTSA	para-Toluensulfonsäure
φ	Quantenausbeute
PAH	engl. polyaromatic hydro carbons
Ph	Phenyl
ppm	engl. parts per million
Pyr	Pyridin
R	Rest, organisch
RT	Raumtemperatur
SPhos	2-Dizyklohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
T	Temperatur
t	Zeit
tBu	tertiär-Butyl
$\mathrm{Tf}_{2}\mathrm{NH}$	${\it Bis}({\it trifluormethansulfonyl}){\it amin}$
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
Thioph	Thiophen
TTF	Tetrathiafulvalen
ÜM	Übergangsmetall
Х	Halogenid oder pseudo-Halogenid
XPhos	2-Dizyklohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl

"Chemistry, unlike other sciences,

sprang originally from delusions and superstitions,

and was at its commencement exactly on a par with magic and astrology."

– Thomas Thomson, $1830^{[1]}$

1 Einleitung

Alchemie oder die daraus entstandene, moderne Chemie befassen sich mit der Zusammensetzung, den Eigenschaften und dem Verhalten natürlicher und synthetischer Substanzen. Die Entwicklung der heutigen Naturwissenschaft ist bereits seit prähistorischen Zeiten eng mit der Entwicklung des Menschen verbunden. Angefangen mit der Erzeugung von Feuer und der Konservierung von Nahrung, über die Verarbeitung von Metallen und die Herstellung von Gläsern, hin zu alkoholischer Gärung der Antike und Naturstoffextraktionen aus Pflanzen als erste Pharmaka.

In der klassischen Chemie wurden Beobachtungen aus der Natur untersucht und nachgeahmt, während die moderne Chemie darüber hinaus versucht, gezielt Stoffe mit attraktiven Eigenschaften zu synthetisieren. Durch übergreifende Spezialisierungen bildet die eine Verbindung zwischen der theoretischen Physik und der praktischen Biologie. Ihre Anwendungen liegen einerseits in der Entwicklung biologisch aktiver Wirkstoffe und in der Synthese von Funktionsmaterialien, andereseits in der weiteren Erforschung submolekularer und makromolekularer Eigenschaften. Dabei ist es sowohl für die Pharmaindustrie, als auch für die Materialindustrie von großer Bedeutung, hocheffiziente Reaktionen für Syntheseprozesse einzusetzten.

Wirtschaftlich betrachtet sollten dabei möglichst einfache und leicht zugängliche Startmaterialien verwendet werden und im Sinne der Atomökonomie





keine Nebenprodukte entstehen. Unter Bedacht der aktuellen Umweltproblematik sind die Verwendung nicht-toxischer Substanzen, sowie die Abfallwirtschaft und Nachhaltigkeit eines Herstellungsprozesses ebenso relevant.^[2,3]

Im Rahmen dieser Dissertation wurden Stickstoff-Heterozyklen erforscht, die sowohl in der Natur als auch in der Industrie besonders bedeutsam sind.

Die DNA und RNA aller Lebewesen besitzt die stickstoffhaltigen Heterozyklen Purin und Pyrimidin (**Abb. 1**) als Grundbausteine. Diese unterschiedlich funktionaliserten Nukleinbasen sind für die Ausbildung von Basenpaaren über Wasserstoffbrücken und die daraus resultierende Doppelhelixstruktur der Gene verantwortlich.^[4]

Die natürlich vorkommenden, stimulierend wirkenden Alkaloide Koffein aus Kaffebohnen und schwarzem Tee, sowie Theobromin aus Schokolade und Tee stellen ebenfalls Purinderivate dar. Vitamin B_2 , Riboflavin, welches eine essentielle Rolle im menschlichen Stoffwechselprozess spielt, enthält eine Pyrimidin basierte Einheit kondensiert an Chinoxalin.^[5,6]

Die Liste unentbehrlicher Arzneimittel der Weltgesundheitsorganisation (WHO Model List of Essential Medicines) besteht zu einem großen Anteil aus Stickstoff haltigen Heterozyklen. Darunter (**Abb. 2**) befinden sich auch die universell eingesetzten Medikamente Diazepam, welches unter dem Namen Valium^[7] bekannter ist, das Diuretikum Hydrochlorotriazid und Ofloxacin, ein



Abb. 2. Ausgewählte Beispiele an Wirkstoffen (oben) und Funktionsmaterialien (unten)

Vertreter der Antibiotika.^[8]

Eine Vielzahl an Funktionsmaterialien besteht aus polykondensierten Heterozyklen, die unter anderem durch fortschreitende Entwicklungen im Bereich der Halbleitertechnologie für beispielsweise Solarzellen oder Leuchtdioden über die letzten Jahrzehnte zunehmend fokussiert wurden.

Abb. 2 zeigt beispielhaft das Pigment Chinacridon, aus dessen Grundstruktur mittels Funktionalisierung eine Reihe roter bis violetter organischer Pigmente synthetisiert wurden.^[9] Das Fluorophor Lucifer yellow wurde umfangreich in der Zellbiologie zur Makierung und Veranschaulichung von Zellen und Zellinteraktionen eingesetzt.^[10] Zahlreiche polykondensierte Heterozyklen, darunter auch Derivate des Tetrathiafulvalens (TTF), finden Anwendungen in Halbleitertechnologien wie OLEDs, DSCs oder OFETs.^[11]

Die Entwicklung neuer oder verbeserter Wirkstoffe ist für die Forschung ebenso wichtig, wie die Synthese spezialisierter und angepasster Funktionsmaterialien. Dem entsprechend erforscht die präparative, organische Chemie stetig neue Substanzen und effiziente Synthesestrategien, welche in möglichst wenig Stufen hochkomplexe Moleküle ergeben.

1.1 Grundlagen

1.1.1 Zykloisomerisierungen

Ende der 60er Jahre wurden Hexa-1,3-dien-5-ine von Hopf und Musso erstmals zur Synthese aromatischer Systeme eingesetzt. Wenige Jahre später, 1972, entwickelten Jones und Bergman eine ähnliche Methode für Hex-3-en-1,5-diine. Für die beiden thermischen Zykloisomerisierungen (**Abb. 3**) mit Tempertauren



Abb. 3. Mechanismus erster Zykloismerisierungen

> 200 °C wurden dabei radikalische Intermediate postuliert und nachgewiesen. Später wurden auf Basis dieser Synthesen aus strukturverwandten Alkinylbisarylen unterschiedliche polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs), wie beispielsweise Fragmente von Fullerenen, und der deren verwandte heteroaromatische Verbindungen hergestellt.^[12]

Da das Produktspektrum durch die extremen Reaktionsbedingungen, geringen Ausbeuten und die Ausbildung von Nebenprodukten deutlich begrenzt war, wurden zunehmend katalysierte Methoden entwickelt, um funktionalisierte Synthesebausteine umsetzten zu können. Folglich wurden Synthesestrategien gefunden, die aus simplen Startmaterialien die Ausbildung komplexer, polyaromatischer Strukturen zuließen. Die konjugierten Dien-Systeme sind an sich sehr reaktiv und konnten durch Übergangsmetallkatalysatoren, Säuren, Basen oder photokatalytisch unter milden Reaktionsbedingungen aktiviert werden.

Swager *et al.* erforschten 1994 die BRØNSTED-Säure-vermittelte Zykloisomerisierung zur Synthese von polymeren Graphitbändern. Generell waren hierbei elektronenreiche Substituenten an den Alkinen nötig, um kationische Übergangszustände stabilisieren zu können. Weiterhin wurden elektrophile Iod-Kationen, *in situ* aus $I(Pyridin)_2BF_4$ gerneriert, zur Synthese iodierter Aromaten eingesetz, die durch Substitution der Fluchtgruppe weiter derivatisiert werden konnten.^[13–15] Später verwendeten die Arbeitsgruppen von Larock und Verma unabhängig ICl oder elementares I_2 mit NaHCO₃ als Additiv für analoge Halozykloisomerisierungen.^[16]

Erst 1996 erfolgte der Einsatz eines Ru(II)-Katalysators (**Abb. 4**) zur Zykloismoerisierung von 6-Ethinylbiphenylderivaten über ein Vinylidenintermediat von Merlic und Pauly.^[17] Es folgte die Verwendung unterschiedlichster Metalle, wie W, Pd(II), Pt(II), Au(III), Fe(III), Ga(III) und In(III) sowohl in Reaktionen terminaler Alkine, als auch substituierter Alkine über einen π -Komplex des Metalls zur Dreifachbindung des Alkins. Die Forschung von Fürstner und Maname ergaben, dass der nukleophile Angriff des Alkens in



Abb. 4. Entwicklung der Zykloisomerisierung von Hexa-1,3-dien-5-inen

Anbhängigkeit der Substituenten am Substrat, sowie des Katalysators zum 6-*endo*-zyklisierten Produkt gegenüber dem 5-*exo*-zyklisierten Produkt bevorzugt gebildet wurde. Hierbei wurden Pt(II) und Au(III) als LEWIS-Säuren eingesetzt.^[18,19]

Als besonders starke LEWIS-Säuren wurden zudem Sb(V)-Salze, sowie Metall-Triflate und Triflimide erfolgreich angewendet.^[20–22] Die basenvermittelte Zykloisomerisierung wurde 2006 von Burton mit Hilfe organischer Aminobasen über ein Allenintermediat entwickelt.^[23–26]

Mit den katalysierten oder vermittelten Synthesestrategien konnten über die Jahre unter milden Reaktionsbedingunegn, z. B. Temperaturen < 150 °C, polykondensierte Kohlenstoff- und Heterozyklen hergestellt werden. Darunter fanden sich sowohl biologisch aktive Wirkstoffe, also auch Funktionsmaterialien mit intersessnten Strukturen und optoelektronischen Eigenschaften. Des Weiteren wurden die Produkte im Gegensatz zu den thermischen Verfahren überwiegend in sehr guten Ausbeuten erhalten, was die Effiziens dieser Methoden herausstellt. Ebenso wurde die Einführung diverser Substituenten am polyaromatischen Kernstrukturen durch die hohe Toleranz gegenüber funktionalisierten Startmaterialien möglich.^[23]

1.1.2 Kreuzkupplungsreaktionen

Der Aufbau komplexer und funktionalisierter Syntesebausteine, Wirkstoffe und Funktionsmaterialien kann in der organischen Chemie mit Hilfe von C-C-Verknüpfungen durch Kupplungsreaktionen (Abb. 5) realisiert werden.^[27] Dabei wird im Allgemeinen eine σ -Bindung zwischen zwei Kohlenstoffzentren einer nukleophilen Organometallverbindung und eines organischen Elektrophils ausgebildet. Der Einsatz von Übergangsmetallen als Katalysatoren vereinfacht diese häufig anspruchsvollen Reaktionen, indem die nötige Aktivierungsenergie herabgesetzt oder die Selektivität verbessert wird. Gleichzeitig werden in Abkängigkeit vom Katalysator eine Reihe funktioneller Gruppen toleriert und erlauben die Erhöhung der Atomeffiziens.^[2]

In Verbindung mit unterschiedlichen Liganden wird häufig Palladium als Katalysator eingesetzt, obwohl auch Reaktionen anderer Übergangsmetalle, beispielsweise Cu, Fe, Ni, Pt, Rh oder Si, bekannt sind. Palladium bietet gegenüber anderen Metallen einige Vorteile. So sind Pd(0)-Komplexe und ihre kommerziell ewerblichen Katalysatorvorstufen relativ stabil in Gegenwart von Luftsauerstoff. Weiterhin können sie durch eine hohe Tolleranz gegenüber funktionellen Gruppen in C-C-Kupplungen sehr breit angewendet werden.

Für ihre Forschung auf dem Gebiet der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen erhielten Richard F. Heck^[28], Ei-ichi Negishi^[29] und Akira Suzuki^[30,31] 2010 den Nobelpreis für Chemie, wie schon zuvor die GRIGNARD-Reaktion (1912), die DIELS-ALDER-Reaktion (1950), die WITTIG-Reaktion (1979) und die Olefin-Metathese (2005) als Vertreter der Synthese von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geehrt wurden.

Im klassischen Katalysezyklus der Kreuzkupplungen (Abb. 6) reagiert

[ÜM] ΜX R-X R'-M R-R C-sp³ (Alkyl-) R' = R = C-sp³ (Alkyl-) C-sp² (Alkenyl-, Aryl-) C-sp² (Alkenyl-, Aryl-) C-sp (Alkinyl-) X = Cl, Br, I, OTf, ... M = B, Cu, Li, Mg, Si, Sn, Zn, ...



zunächst katalytisch aktives Pd(0) in einer oxidativen Addition mit einem elektrophilen, organischen Halogenid $\mathbf{R}-\mathbf{X}$, wobei das Übergangsmetall in eine C-X-Bindung insertiert und ein Pd(II)- σ -Komplex entsteht. Der aktive Pd(0)-Katalysator kann in situ aus kommerziell erwerblichen Katalysatorvorstufen, beispielsweise in Form von Pd(II)-Salzen, generiert werden. Dabei liegt die ungesättigter $Pd(0)L_2$ -Komplex aktive Spezies als vor, der 14Valenzelektronen aufweist, während die folgenden Pd(II)-Komplexe 16Valenzelektronen aufweisen. Der quadratisch-planare *cis*-Komplex kann in Abhängigkeit der Liganden zum stabileren *trans*-Komplex isomerisieren.^[32] Neuere Untersuchungen von Amatore et al. deuten auf einen alternativen Mechanismus über eine anionische Katalysatorspezies hin.^[33] Die oxidative Addition wird generell durch elektronenreiche Liganden und elektronenarme Organohalogenide, die eine schwache C-X-Bindung aufweisen, begünstigt.

Es folgt, die von Negishi und Suzuki untersuchte Transmetallierung. Ein zweiter organischer Rest wird von der Organometallverbindung $\mathbf{R'}$ - \mathbf{M} auf den Palladium-Komplex unter Abspaltung des Salzes MX übertragen. Durch die abschließende Isomerisierung instabilen cis-Komplex wird das zum Kupplungsprodukt $\mathbf{R}-\mathbf{R'}$ eliminiert und die katalytisch aktive Pd(0)-Spezies zurück gewonnen. Diese reduktive Eliminierung wird durch sterisch anspruchsvolle Liganden erleichtert, kann aber gleichzeitig durch elektronenreiche Liganden gehemmt werden. Unter Beachtung des Reaktionsmechanismus können für unterschiedliche Substrate ideale Katalysatoren, Liganden, Basen und



Abb. 6. Vereinfachter Katalysezyklus Pd-katalysierter Kupplungsreaktionen



Abb. 7. Beispiele ausgewählter, elektronenreicher Phosphanliganden

Lösungsmittel optimiert werden.^[34,35]

Zur Durchführung von Kreuzkupplungen an desaktivierten Substraten, sowie für chemo- oder regioselektive Reaktionsführungen wurden über die Jahre zahlreiche Liganden entwickelt. Dazu zählen besonders elektronenreiche oder sterisch anspruchsvolle, monodentate oder bidentate Phosphine, sowie N-heterozyklische Carbene. Für stereoselektive oder –spezifische Reaktionen wurden chirale Liganden erforscht. **Abb. 7** zeigt eine Auswahl bekannter, elektronenreicher Phosphanliganden, welche im Zuge dieser Arbeit zum Einsatz kamen, sowie dppf als chelatisierender Ligand und R-(+)-BINAP als chiraler Vertreter.^[36]

1.1.2.1 SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung

In der SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung werden Organoborane, häufig Boronsäuren oder –ester, als Organometallverbindung verwendet. Diese bieten eine große Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und können einfach über ihre Boronsäureester synthetisiert werden. Dabei sind Boronsäuren relativ stabil, somit leicht händelbar und im Vergleich zu Organozinkverbindungen der NEGISHI-Kupplung oder Stannanen der STILLE-Kupplung gering oder nicht toxisch. Allerdings ist für diese Kreuzkupplung der Einsatz einer meist anorganischen Base notwendig. Diese kann den Katalysezyklus (Abb. 8) auf unterschiedliche Arten beeinflussen. Einerseits der ist Eingriff im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, der Transmetallierung, denkbar. Andererseits kann sie die reduktive Eliminierung unterstützen.

Während die oxidative Addition dem allgemeinen Mechanismus entspricht, wurden für die Transmetallierung zwei differenzierte Reaktionswege untersucht. Der klassische Reaktionsweg \mathbf{A} von Suzuki und Miyaura beschreibt die Ausbildung eines vierfach koordinierten, anionischen "at"-Komplexes aus der Boronsäure selbst, während der zuletzt postulierte Reaktionsweg **B**, unabhängig von Amatore und Hartwig, eine direkte Interaktion der Base mit dem Pd(II)- σ -Komplex beschreibt. Dabei wird das Halogenid durch eine Hydroxylgruppe substituiert und der zur Transmetallierung nötige "at"-Komplex erst durch die Bindung des Pd-Hydroxids an die Boronspezies erhalten. Obwohl das Pd-Hydroxid im Gegensatz zum anionischen Boronat noch nicht nachgewiesen werden konnte, unterstützen diverse kinetische Untersuchungen den



Abb. 8. Detailierter Katalysezyklus der SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung

energetisch günstigeren Reaktionsweg **B**. Zudem wurde nachgewiesen, dass die anionische Borverbindung des Reaktionsweges **A** weniger reaktiv ist, als die neutrale Stammverbindung.^[35,37]

Im letzten Reaktionsschritt, der reduktiven Eliminierung, wird aus dem Pd(II)- σ -Komplex das Kreuzkupplungsprodukt gewonnen, sowie der aktive Pd(0)-Katalysator regeneriert. In Abhängigkeit von Substraten und Liganden erfolgt dies nicht nur über den instabilen, tetrakoordinierten *cis*-Komplex, sondern auch über dreifach oder fünfach koordinierte Komplexe. Vorallem für sterisch anspruchsvolle, chelatisierende Liganden wurden dreifach koordinierte Komplexe beschrieben. Amatore *et al.* fanden dagegen eine vereinfachte reduktive Eliminierung durch die Ausbildung eines pentakoordinierten Übergangszustandes, indem zusätzlich Base an den instabilen *cis*-Komplex koordiniert.^[35,38]

Die verwendete Base spielt in der SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung neben dem Katalysator-Liganden-System folglich eine essentielle Rolle. Für eine bessere Löslichkeit der oft anorganischen Basen werden diese Reaktionen in Anwesenheit von Wasser oder in Mehrphasensystemen durchgeführt. Dadurch werden recht milde Reaktionsbedingungen und ein breiteres Spektrum eingesetzter Substrate erreicht.

1.1.2.2 SONOGASHIRA-Reaktion

Bereits 1975 entwickelten Sonogashira, Tohda und Hagihara eine Pd-katalysierte Kreuzkupplung, welche die Reaktion von endständigen, elektronenarmen Alkinen mit halogenierten, elektronenreichen sp²-hybridisierten Kohlenstoffzentren darstellt.^[39] Dadurch konnten divers substituierte Acetylene synthetisiert werden. Cu(I)-Salze dienen als Co-Katalysator, während als nötige Base häufig Amine eingesetzt werden. Im Gegensatz Vorgänger, zu ihrem der CASTRO-STEPHENS-Reaktion^[40] (1963), ist kein siedendes Pyridin als Lösungsmittel nötig. Ferner werden die realtiv instabilen, organsichen Kupfer(I)-Verbindung *in situ* generiert.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Katalysezyklen, besteht der Mechanismus der SONOGASHIRA-Kreuzkupplung unter Verwendung von Cu(I)-Salzen als Co-Katalysator aus zwei separaten Reaktionszyklen (**Abb. 9**).

Der Palladiumzyklus A entspricht weitestgehend dem klassischen Mechanismus der Pd-Katalyse. Zunächst erfolgt die oxidative Addition, beispielsweise eines Arylhalogenids, an einen katalytisch aktiven Pd(0)-Katalysator stabileren*trans*-Komplex als geschwindigkeitszum Schritt. bestimmender Anschließend findet eine Transmetallierung alsÜbertragung eines Alkins auf den Pd(II)- σ -Komplex statt. Am Ende wird das Kupplungsprodukt nach Isomerisierung zum instabilen *cis*-Komplex reduktiv eliminiert und der aktive Pd(0)-Katalysator regeneriert.

Während der Transmetallierung findet jedoch ein Austausch mit dem zweiten Kupferzyklus **B** statt, indem das Alkin von dem *in situ* generierten Cu(I)-Acetylid übertragen wird. Die erneut freigesetzten Kupferionen binden in einem π -Komplex an unreagiertes Alkin, wodurch eine Deprotonierung des terminalen Alkins durch relativ schwache Amine als Basen ermöglicht wird.



Abb. 9. Übersicht des postulierten Reaktionsmechanismus der SONOGASHIRA- Reaktion

Daraus folgt die Umlagerung des π -Komplexes zum metallorganischen Acetylid.^[41]

Die SONOGASHIRA-Reaktion wird häufig unter Ausschluss von Wasser und Luftsauerstoff durchgeführt, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Durch die Anpassung des Katalysator-Liganden-Systems, sowie des Amins wird das Auftreten von Homokupplungen zu symmetrischen Diinen, analog der GLASER-Reaktion, verringert.^[35,42] Moderne Methoden untersuchten weiterhin die Kupplung von terminalen Alkinen in Abwesenheit von Kupfer, Aminen oder Lösungsmittel.^[43]

1.2 Zielstellung

Im Rahmen dieser Dissertation sollen unbekannte, divers funtionalisierte, polykondensierte Aza- und Thioaza-Heterozyklen synthetisiert werden. Dabei stehenen im Sinne von Atomökonomie und Nachhaltigkeit die Verwendung leicht zugänglicher Startmaterialien und effizienter, kostengünstiger Katalysatoren, sowie allgemein nicht-toxischer Substrate im Vordergrund. Die Startmaterialien sollen aus simplen Synthesebausteinen, wie z. B. kommerziell erwerbliche Alkine, Boronsäuren und halogenierte Heterozyklen, zugänglich sein.

Aus den dargestellten Grundlagen werden unter Bedacht dieser Ziele die Strategien zur Synthese potentieller, heterozyklischer Wirkstoffe und Funktionsmaterialien entwickelt. Die Ergebnisse werden abschließend in zwei Themenbereiche unterteilt.

Der erste Themenbereich verfolgt zunächst (Abb. 10) die Synthese unsymmetrischer, trizyklischer Diazaaormaten, Thioazaaromaaten, sowie tetrazyklischer Polyaromaten. Die notwendigen Startmaterialien werden in zwei synthetischen Schritten vorallem mittels selektiver Pd-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen an halogenierten Pyridinderivaten erhalten. Für die Zykloisomerisierung der Hexa-1,3-dien-5-in verwandten Strukturen werden LEWIS- und BRØNSTED-Säuren eingesetzt.

Im zweiten Themenbereich (**Abb. 11**) werden Methoden zur Herstellung symmetrischer, pentazyklischer N,(S)-Heterozyklen entwickelt. Über zwei Synthesestufen werden 3,5-Bisalkinyl-2,6-bisarylpyridine durch aufeinander folgende zweifache, regioselektive SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplungen und



Abb. 10. Übersicht des ersten Themenbereiches: unsymmetrische Polyaromaten



Abb. 11. Ausblick des zweiten Themenbereiches: symmetrische N,(S)-Polyzyklen

doppelte SONOGASHIRA-Reaktionen hergestellt. Die zweifache Zykloisomerisierung wird ohne die Verwendung von Metallkatalysatoren mit BRØNSTED-Säure durchgeführt. Abschließend erfolgte die Betrachtung der photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften ausgewählter Verbindungen.
2 Synthese von Pyrrolonaphthyridinen, sowie Benzo- & Thienochinolinen

2.1 $PtCl_2$ -katalysierte Synthese von Pyrrolo[1,2-a]-[1,8]naphthyridinen

In diesem Kapitel wird die Zyklosisomerisierung von 3-Alkinyl-2-pyrrolylpyridinen zu Pyrrolonaphthyridinen vorgestellt. Dafür wird $PtCl_2$ als Katalysator verwendet, welcher von Fürstner *et al.* intensiv in der Synthese von Naturstoffen untersucht wurde.^[19,44]

2.1.1 Pyrrolonaphthyridine – Ein Vertreter von N-Heterozyklen

Pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridine sind polyzyklische, heteroaromatische Kohlenwasserstoffe, welche eine Vereinigung aus Diazanaphthalin und Indolizin darstellen. Beide Kernstrukturen besitzen eine breite biologische Anwendung und wurden für ihre physikalischen Eigenschaften untersucht (**Abb. 12**).

Darunter finden sich Anwendungen als Antibiotika, Analgetika, Virostatika, sowie als Antitumor Wirkstoff oder Acetylcholinesterase-Hemmer, welche zur Behandlung von Alzheimer eingesetzt werden.^[45] Die Anordnung der Stickstoffatome im 1,8-Naphthyridin und die daraus resultierende syn-Positionierung ihrer freien Elektronenpaare erhöhen ihr Potential als Elektronendonoren. Dadurch wird ihr Einsatz als Liganden von Übergangsmetallen realisierbar.^[46]



Abb. 12. Kernstrukturen der Zielverbindung & ausgewählte Anwendungsbeispiele

Neuere Forschung befasst sich darüber hinaus mit Lumineseszenzeigenschaften von Naphthyridinen und Indolizinen und deren mögliche Anwendung in Farbstoffsolarzellen (DSC), organischen Leuchtdioden (OLED) oder fluorogene Biosensoren analog zu Nilrot.^[47]

Die Synthese funktionalisierter, N-haltiger Polyzyklen kann durch den Einsatz von Dienylalkinen in Form einer 6-*endo*-dig Zyklisierung realisiert werden. 2011 beschrieben Li und Chua eine KNOEVENAGEL-Kondensation und anschließende säurevermittelte Hydrierung von 2-Pyridinylaldehyden und Malonsäuredinitril.^[48] Eine weiter Möglichkeit der Darstellung durch eine intramolekulare [2+2+2]-Zykloaddition unter Rh(I)-Katalyse wurde 2013 von Otani *et al.* entwickelt. Dabei wurden N,N'-Bis[2-(2-alkin-1-yl)]phenyl]carbodiimide als Ausgangsstoffe eingesetzt.^[49] Die doppelte CH-Aktivierung mit Alkinen am 2-Pyrrolylpyridin mittels Rh(II)-Katalyse ermöglicht ebenfalls den Zugang zu Pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin-Derivaten.^[50] Das *et al.* untersuchten 2016 die photokatalysierte Methode durch die Zyklisierung von N-Arylpyrrolen und Arylalkinen unter UV/VIS-Strahlung.^[51] Diese modernen Synthesen (**Abb. 13**) von Pyrrolonaphthyridinen benötigen jedoch radikale Reaktions-



Abb. 13. Moderne Synthesewege zu Pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridinen

Synthese Pyridin basierter Wirkstoffe & Funktionsmaterialien

bedingungen, wie sehr hohe Drücke oder Temperaturen, schwer zugängliche Startmaterialien oder kostenintensive Katalysator-Liganden-Systeme.^[52]

Dagegen wurde bereits der Aufbau von einfacheren, polyaromatischen Systemen, wie Phenanthren, vermittelt durch simple BRØNSTED- oder LEWIS-Säuren von Swager *et al.* (1994) und Fürstner und Maname (2002) entwickelt.^[13,18] Letztere erweiterten ihr Verfahren auf heteroaromatische Verbindungen.^[53]

Dieses Kapitel befasst sich mit der Säure katalysierten Synthese funktionalisierter Pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridine (Abb. 14). Die entwickelte Strategie umfasst drei Synthesestufen ausgehend vom 2-Amino-3-brompyridin als einfachem Synthesebaustein. Nach der Ausbildung eines Pyrrolyl-Substituenten in Position 2 ermöglicht eine SONOGASHIRA-Kupplung die Bildung von Einführung variierender Dienylalkinen und die funktioneller Gruppen. Abschließend erfolgt eine Säure katalysierte Zykloismerisierung zum gewollten Produkt.



2.1.2 Synthesestrategie für die Zykloisomerisierung von 3-Alkinyl-2-([1H]-pyrrol-1-yl)pyridinen

Die benötigten Startmaterialien wurden über zwei Synthesestufen hergestellt. Dafür wurde zunächst kommerziell erwerbliches 2-Amino-3-brompyridin in einer CLAUSON-KAAS-Reaktion^[54] mit 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran katalysiert durch wässrige Essigsäure in 1,2-Dichlorethan bei 80 °C umgesetzt und 3-Brom-2-([1*H*]-pyrrol-1-yl)pyridin **1** (76%) erhalten (**Abb. 15**).



Abb. 15. CLAUSON-KAAS-Reaktion zur Synthese von 3-Brom-2-([1*H*]-pyrrol-1-yl)pyridin 1

Zur Einführung einer C-C-Dreifachbindung an das sp²-Kohlenstoffzentrum in Position 3 des Pyridins wurde eine SONOGASHIRA-Reaktion durchgeführt. Damit wenig Nebenprodukt entsteht und ein hoher Umsatz an der gegenüber einem nukleophilen Angriff desaktivierten Position des elektronenarmen Aromaten erreicht wird, wurden die angewendeten Reaktionsbedingungen optimiert.

Für die Reaktion von **1** mit Phenylacetylen wurden sowohl unterschiedliche Katalysator/Liganden-Systeme als auch verschiedene Lösungsmittel untersucht (**Tab. 1**). Bereits mit den anfangs getesteten Standardbedingungen nach Sonogashira (Eintrag 1) wurde das 3-Phenyl-2-([1H]-pyrrol-1-yl)pyridin **2a** in moderater Ausbeute (63%) synthetisiert.^[39]

		$\mathbf{\mathbf{A}}_{\mathbf{N}}^{Br}$	[Pd]	-	Ph N N a			
	Katalysator	Ligand	Base	eq.	$\mathbf{L}\mathbf{M}$		t	$\eta^{\rm b}$
						[C]	[h]	[%]
1	$\mathrm{PdCl}_2(\mathrm{PPh}_3)_2$	-	—	—	$\mathrm{HN}\mathit{i}\mathrm{Pr}_2$	RT	48	63
$2^{ m c}$	$\mathrm{PdCl}_2(\mathrm{PPh}_3)_2$	_	_	_	NEt_3	\mathbf{RT}	48	_
3	$\mathrm{PdCl}_2(\mathrm{PPh}_3)_2$	_	NEt_3	3	DMF	100	24	20
4	$\mathrm{PdCl}_2(\mathrm{PPh}_3)_2$	$\mathrm{P}\mathit{t}\mathrm{Bu}_3$	NEt_3	3	DMF	100	24	_
5	$\mathrm{PdCl}_2(\mathrm{PPh}_3)_2$	_	NEt_3	3	DMF	80	3	$_^d$
6	$\mathrm{Pd}(\mathrm{OAc})_2$	PCy_3	NEt_3	1.5	THF	50	48	_
7	$\mathrm{Pd}(\mathrm{OAc})_2$	XPhos	NEt_3	1.5	THF	50	48	d
8	$\mathrm{PdCl}_2(\mathrm{PPh}_3)_2$	_	NEt_3	3	1,4-Dioxan	50	4	45
9	$\mathrm{Pd}(\mathrm{PPh}_3)_4$	_	NEt_3	3	1,4-Dioxan	50	4	_
10	$\mathrm{PdCl}_2(\mathrm{PPh}_3)_2$	_	NEt_3	3	MeCN	50	16	88
11	$Pd(OAc)_2$	$n\mathrm{BuPAd}_2$	NEt_3	3	MeCN	50	16	92

 Tab. 1. Optimierung der SONOGASHIRA-Reaktion zur Synthese von 2a; optimierte Bedingungen grün unterlegt^a

^a Reaktionsbedingungen: 1 (0.5 mmol), Phenylacetylen (1.5 eq.), Kat. (0.03 eq.), L (0.06 eq.), CuI (0.02 eq.), LM (2 ml), Ar-Atmosphäre. ^b Isolierte Ausbeuten. ^c Reaktion mit Phenylacetylen (3 eq.). ^d Auftreten von nicht trennbaren Produktgemischen.

Folgend wurde Diisopropylamin ($HNiPr_2$) durch Triethylamin (NEt_3) substituiert (Eintrag 2), welches als tertiäres Amin die kompetitiv ablaufende GLASER-Kupplung unterdrückt.^[55] Unter diesen sehr milden Bedingungen mit der schwächeren Base NEt_3 konnte jedoch keine Kupplung an der desaktivierten 3 Position realisiert werden. Anschließend wurden unter der Verwendung von NEt_3 als Base unterschiedliche Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen getestet.

Bei Verwendung des höher siedenden, polaren Dimethylformamid (DMF) sowie erhöhten Rektionstemperaturen von 80 °C und 100 °C ist die Ausbeute an Produkt deutlich gesunken (Eintrag 3–5). Weitere Variation des Lösungsmittels zeigte eine starke Abhängigkeit der Reaktion vom verwendeten Solvens und ergab schließlich die besten Ergebnisse inAcetonitril (MeCN) bei einer Reaktionstemperatur von $50 \,^{\circ}\mathrm{C}$ (Einträge 10 & 11). Beide untersuchten Katalysator/Liganden-Systeme in MeCN lieferten sehr gute Ausbeuten (Tab. 1), sodass das weniger komplexe System, PdCl₂(PPh₃)₂ ohne zusätzlichen Liganden für die weitere Synthese verwendet wurde.



Mit den optimierten Reaktionsbedingungen für die Kreuzkupplung konnte eine Reihe verschiedener Startmaterialien **2a–o** für die nachfolgende Zykloisomerisierung synthetisiert werden (**Abb. 16**).

Die Produkte **2a–o** wurden generell in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Somit wurde effektiv eine Reihe von Substraten mit verschiedenen Arylgruppen synthetisiert, welche sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Substituenten aufwiesen. Die höchsten Ausbeuten lieferten dabei die Reaktionen mit sehr starken Elektronendonoren wie para-tBu-(2e,98%), 3-Me- (2g, 95%) und alle OMe-Derivate (2h-j, 89%–98%). Diese elektronenreichen Alkine erleichtern den Austausch am Pd^{II}-Komplex während der Transmetallierung im Katalysezyklus. Die einzige Ausnahme stellt 2f (78%) mit einer Me-Gruppe in *para*-Position dar, bei der deutlich mehr Nebenprodukt durch die GLASER-Kupplung als Konkurrenzreaktion aufgetreten ist. Elektronenziehende Substituenten 2b-2d ergaben ein gutes Ergebnis mit Ausbeuten von 81%-97%. Der elektronenreiche, heteroaromatische Thienylsubstituent **2k** liefert ebenfalls sehr gute Ausbeuten mit 94%.

Neben Arylgruppen wurden auch aliphatische Alkine verwendet. Der Einsatz von Zyklohexylacetylen und Hex-1-in lieferte die Produkte **2l** (86%) und **2m** (87%) mit ebenso sehr guten Ergebnissen.

Abschließend wurde versucht, über Si-Fluchtgruppen unsubstituiertes Pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin, zu erhalten, sodass Ethinylsilylether mit SiMe₃ und Si(iPr)₃ in der SONOGAHIRA-Reaktion eingesetzt wurden. Das labile SiMe₃-Derivat **2n** trat dabei nur als untrennbares Produktgemisch mit dem freien Alkin und unverbrauchtem Edukt auf, sodass es nicht rein isoliert werden konnte. Dagegen wurde das stabile Si(iPr)₃-Derivat **2o** in sehr guter Ausbeute von 94% erhalten.

Im Anschluss wurde die Zyklisierung der 3-Alkinyl-2-([1*H*]pyrrol-1-yl)pyridine am Beispiel des Phenylderivates **2a** untersucht (**Tab. 2**, Eintrag 1). Anfangs wurde **2a** in Anwesenheit der LEWIS-Säure $InCl_3$ (1.5 eq.) in Toluol bei einer Temperatur von 80 °C über 24 h zyklisiert. Dabei wurden Ausbeuten von lediglich 13% erreicht. Dieselben Reaktionsbedingungen wurden zuvor von Grätzel *et al.* für die Synthese der komplexeren Ullazine (55%) erfolgreich eingesetzt.^[56]

Folgend wurden unterschiedliche LEWIS-Säuren^[18,26] (**Tab. 2**, Einträge 1–6) und BRØNSTED-Säuren^[13–15,22,57] (**Tab. 2**, Einträge 7–12) getestet. PtCl₂ (Einträge 5 & 6) zeigte sich dabei als effektivster Katalysator, da bereits bei Zugabe in katalytischen Mengen Ausbeuten von 50% an zyklisiertem Produkt **3a** erzielt wurden. Gleichzeitig wurde die Reaktionstemperatur auf 120 °C erhöht und Xylol als Lösungsmittel verwendet.

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen wurden 14 Derivate sowohl mit elektronenschiebenden und –ziehenden Substituenten an aromatischen Resten, als auch mit aliphatischen Resten synthetisiert (**Abb. 17**).

Die Ausbeuten der Produkte $\mathbf{3a-n}$ variierten dabei mit wenigen

		// F	Ph			
			Säure		Ph	
	Säure	za eq.	$\mathbf{L}\mathbf{M}$	за <i>Т</i> [°С]	t [h]	$\pmb{\eta}^{\mathrm{b}}$ [%]
1	InCl_3	1.5	Toluol	80	24	13
2	$In(OTf)_3$	1.5	Toluol	80	20	20
3	${\rm Bi}({ m OTf})_3$	1.5	Toluol	80	20	28
4	$\mathrm{Cu}(\mathrm{OTf})_2$	1.5	Toluol	80	24	_
5	PtCl_2	0.05	Toluol	80	12	33
6	PtCl_2	0.05	Xylol	120	24	50
7	${ m Tf_2NH}$	0.1	DCM	-20	2	_
8	TFA	18	DCM	\mathbf{RT}	24	_
9	TFA	6.5	DCE	90	24	15
10	$p\mathrm{TSA}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{H_2O}$	14	DCE	90	12	28
11	$pTSA \cdot H_2O$	65	Xylol	120	24	28
12	$pTSA \cdot H_2O$	65	Xylol	140	24	18

Tab. 2. Optimierung der Zyklisierung von 2
a zum 6-Phenylpyrrolo[1,2-a][1,8]-naphthyridin3a
^a

 $^{\rm a}$ Reaktionsbedingungen: **2a** (0.205 mmol) mit Säure und LM unter Argon in 2 ml LM. $^{\rm b}$ Isolierte Ausbeuten.

37%-66%. Die Ausnahmen zwischen voneinander abweichenden Ergebnisse können durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Substituenten erklärt werden. Während der kationische Übergangszustand eines LEWIS-Säure-Addukt-Komplexes durch elektronenreiche Substituenten am Alkin stabilisiert werden konnte, wurde die Reaktivität der Substrate in der elektrophilen Zyklisierung durch elektronenziehende Substituenten herabgesetzt.^[18,20,21,23,25,58] Daraus folgt ebenfalls, dass aromatische Systeme im



Abb. 17. Synthese 6-substituierter Pyrrolo
[1,2-a][1,8]naphthyridine 2a–n mit isolierten Ausbeuten



Abb. 18.
Vergleich der Hyperkonjugation durch Zyklohexyl- (links) und
 n-Butyl-Substituenten (rechts)

Allgemeinen höhere Ausbeuten lieferten als aliphatische.

Die aromatisch substituierten Produkte **3a-j** lieferten unerwartet gute Ausbeuten mit elektronenziehenden und –schiebenden Substituenten, wobei die besten Resultate mit den elektronenschiebenden Gruppen *t*Bu (**3e**, 66%) und Me (**3f**, 65%) in *para*-Position, sowie bei dem disubstituierten Produkt **3j** (62%) erzielt wurden. Das *ortho*-F-Phenyl-substituierte Substrat **3c** wurde ebenfalls in guter Ausbeute von 61% erhalten.

Die Produkte **3b** (*ortho*-Bromphenyl-Substituent) konnte aus dem entstandenen Produktgemischen nicht isoliert werden. Analog konnte Substrat **3n** mit einer Triisopropyl-Schutzgruppe nicht synthetisiert werden. In diesen beiden Fällen verhinderte vermutlich der sterische Anspruch der verwendeten funktionellen Gruppen die Zyklisierung.

Des Weiteren wurde **3j** (41%) mit einer heterozyklischen Thienylgruppe erfolgreich hergestellt. Die Alkylsubstituenten ergaben die Produkte **3l** und **3m** in Ausbeuten von 62% und 37%. Dabei war das Zyklohexyderivat erwartungsgemäß reaktiver. Dies kann durch eine bessere Hyperkonjugation von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen zum verknüpften C-Atom (**Abb. 18**) erklärt werden. Das *n*-Alkyderivat weist dagegen durch seine Kettenform nur ein einzelnes Kohlenstoffatom zur Stabilisierung auf. Durch die Hyperkonjugation und den verdoppelten, positiven, induktiven Effekt des zyklischen Hexylrestes können kationische Übergangszustände während der Zyklisierung leichter stabilisiert werden können.

Die synthetisierten Produkte wurden jeweils mit den konventionellen spektroskopischen Methoden charakterisiert. Die eindeutigen Signale des unsymmetrischen Pyridinringes sind im ¹H-NMR-Spektrum (**Abb. 19**) deutlich



Abb. 19. Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren von 2a (oben) und 3a (unten)

verschoben. Das Signal für H6 tritt im zyklisierten Produkt **3a** leicht zum Tieffeld verschoben auf, während das H5 eindeutig ins Hochfeld verschoben erscheint. Zusätzlich erscheint für das H3 des neuen Heterozyklus ein einzelnes Singulett. Im ¹³C-NMR-Spektrum der Startmaterialien finden sich zudem zwei typische Alkinsignale in einem Bereich von 80–100 nm (siehe Anhang A. b. (1), S. IV) wieder. Diese ermöglichen eine schnelle Charakterisierung des Umsatzes während der elektrophilen Zykloisomerisierung, indem die Signale in den Produktspektren wegfallen.

Im IR-Spektrum zeigt sich ebenso bei einer Wellenzahl von $\tilde{v} \approx 2220 \text{ cm}^{-1}$ ein breites, eher schwaches Signal, welches charakteristisch für eine C=C-Streckschwingung ist.^[59] Die entwickelte Synthesestrategie konnte abschließend erfolgreich für die Synthese der 6-substituierten [1,8]Naphthyridine **3a**–**n** eingesetzt werden. Dabei wurden simple und leicht zugängliche Startmaterialien ohne großen technischen Aufwand verwendet. Die Methode zeigt eine große Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, sodass der Einsatz von aromatischen und aliphatischen, sowie elektronenschiebenden und –ziehenden Substituenten möglich war.^[60]

2.2 MSA-vermittelte Herstellung von 6-substituierten Benzo[4,5]- & Thieno[h]chinolinen¹

Zur Untersuchung der Anwendungsbreite der entwickelten Methodik wird im folgenden Kapitel der Pyrrolylsubstituent gegen weitere Heterozyklen, Benzo[b]thiophen und Thiophen, ausgetauscht.

2.2.1 Aromatische S,N-Heterozyklen

Während Chinoline als Alkaloide in vielen Naturstoffen enthalten sind, treten Thiophene und Benzothiophene hauptsächlich als Bestandteil in rohem Erdöl auf. Dagegen bestehen heutzutage viele biologisch aktive Wirkstoffe aus



¹ Hiermit bedanke ich mich für die große Hilfe in diesem Projekt bei Arpine Vardanyan (Optimierung) & Anahit Mamajanyan (anteilige Produktsynthese).

Stickstoff- oder Schwefel-Heterozyklen, sowie gemischten S,N-Heterozyklen (Abb. 20).^[61]

Besonders über die letzten Jahre wanderten S,N-Heteroaromaten zunehmend in den Fokus aktueller Forschung. Dabei war weniger ihre biologische oder pharmakologische Anwendung maßgeblich, als vielmehr ihr möglicher Einsatz als Funktionsmaterial. Es wurde vorwiegend die Verwendung als Halbleitermaterialien in organischen Leuchtdioden^[62] untersucht. Andere Gebiete, in denen organische Feldtransistoren^[63] auftreten, wurden ebenfalls betrachtet. Darunter wurden auch sensitive Elektronenakzeptoren in Farbstoffsolarzellen^[64] oder Hochleistungsbatterien^[65] analysiert.

Die Synthese der hier untersuchten Drei- oder Vierringsysteme wurde bisher sehr wenig ergründet. Benzo[4,5]- und Thieno[2,3-h]chinolin traten das erste Mal als Untereinheit größerer Ringstrukturen 1943 bei Betrachtung kondensierter, aromatischer Verbindungen des Thionaphthens auf.^[66] Ähnlich wurden sie 1974 durch Mitschker *et al.* durch eine photokatalysierte Zyklisierung von heterozyklischen Triarenen gebildet.^[67] Später haben Marzinzik und Rademacher (1995) die Synthese verschiedener Thienochinoline und Isothienochinoline unter Photokatalyse genauer untersucht. Thieno[2,3-h]chinolin wurde dabei in schlechten Ausbeuten synthetisiert (24%).^[68]

Nachfolgend wird die säurevermittelte Synthese 6-substituierter Benzo[4,5]- und Thieno[*h*]chinoline 6 (Abb. 21) vorgestellt. Die Methode umfasste drei Synthesestufen ausgehend von kommerziell erwerblichem 2,3-Dibrompyridin. Hexa-1,3-dien-5-ine 5, welche als Startmaterialien benötigt wurden, konnten über Pd-katalysierte Kreuzkupplungen erhalten werden.



Abb. 21. Synthesestrategie für die Zyklisierung zu Benzo- & Thienochinolinen

2.2.2 Regioselektive Synthese von Startmaterialien & Produktspektrum der Zykloisomerisierung

Die Synthese der benötigten 3-Alkinyl-2-(thien-3-yl)pyridine **5** erfolgte über zwei Reaktionsschritte. Ausgehend von 2,3-Dibrompyridin wurde zunächst eine regioselektive SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung durchgeführt und die Position 2 des Pyridinkerns mit S-Heterozyklen aryliert. Durch das benachbarte N-Atom und dessen negativem, induktivem Effekt sind die Positionen 2, 4 und 6 gegenüber einem nukleophilen Angriff aktiviert, indem der Stickstoff die Elektronendichte im aromatischen Ring verringert.

Die Reaktion von 2,3-Dibrompyridin mit 3-Thienylboronsäure wurde hinsichtlich ihrer Reaktionsbedingungen mit klassischen Katalysatoren, wie $Pd(PPh_3)_4$ und $PdCl_2(PPh_3)_2$, optimiert (**Tab. 3**).^[31] Anfangs wurden zwei Reaktionen mit einem größeren Überschuss an Boronsäure (3 eq.) getestet (Einträge 1 & 2). Jedoch konnte hier trotz unterschiedlich reaktiver Katalysatoren und Basen nur das unselektive Kupplungsdimer isoliert werden.

Durch Herabsetzten der Menge an Boronsäure (1.5 eq.) in Verbindung mit der schwächeren Base K_2CO_3 in einem Lösungsmittelgemisch aus 1,2-Dimetoxyethan (DME) und Wasser wurde das gesuchte Produkt **4a** sowohl

		N ²	Br	[Pd]	Br N 4a			
	Katalysator	eq.	\mathbf{BS}	Base	$\mathbf{L}\mathbf{M}$	T	t	$\pmb{\eta}^{ ext{b}}$
	Ligand		eq.			$[^{\circ}C]$	[h]	[%]
$1^{[69]}$	$\mathrm{Pd}(\mathrm{PPh}_3)_4$	0.05	3	K_3PO_4	Toluol	80	20	_c
$2^{[70]}$	$\mathrm{PdCl}_2(\mathrm{PPh}_3)_2$	0.015	3	K_2CO_3	DME/H_2O (6:1)	80	5	_c
3	$\mathrm{Pd}(\mathrm{PPh}_3)_4$	0.05	1.5	K_2CO_3	$DME/H_{2}O$ (6:1)	80	20	62
4	$\mathrm{PdCl}_2(\mathrm{PPh}_3)_2$	0.015	1.5	K_2CO_3	$DME/H_{2}O$ (6:1)	80	20	71
5	$\mathrm{Pd}(\mathrm{PPh}_3)_4$	0.05	1.3	K_2CO_3	1,4-Dioxan/H ₂ O (6:1)	80	4	98
$6^{[71]}$	$\mathrm{Pd}(\mathrm{OAc})_2 \ \mathrm{PPh}_3$	$0.05 \\ 0.1$	1.3	K_2CO_3	MeCN/MeOH (2:1.6)	50	24	93

Tab. 3. Optimierung der regioselektiven SUZUKI-Kupplung am 2,3-Dibrompyridin^a

 $^{\rm a}$ Reaktionsbedingungen: 0.5 mmol 2,3-Dibrompyridin, Boronsäure, Katalysator, Ligand, Base (2 eq.), LM. $^{\rm b}$ Isolierte Ausbeute. $^{\rm c}$ Kupplungsdimer als Endprodukt.

mit $Pd^{0}(PPh_{3})_{4}$ (62%) als auch $Pd^{II}Cl_{2}(PPh_{3})_{2}$ (71%) erhalten (Einträge 3 & 4). Der Wasseranteil diente zur Verbesserung der Löslichkeit der anorganischen Base und zur besseren Aktivierung der Transmetallierung durch eine erhöhte Anzahl an Hydroxidanionen.

Der Austausch von DME mit dem ebenfalls aprotischen, aber geringer toxischen 1,4-Dioxan und weitere Verringerung der Boronsäure (1.3 eq.) ergab bei verkürzter Reaktionszeit (4 h) bereits Ausbeuten von 98% unter Katalyse mit $Pd^{0}(PPh_{3})_{4}$ (Eintrag 5). Eine weitere Methode (Eintrag 6) unter Verwendung von $Pd^{II}(OAc)_{2}$ als Katalysator und PPh_{3} als zusätzlichem Liganden in einem Acetonitril-Methanol-Gemisch liefert bei einer Reaktionszeit von 24 h bei 50 °C ähnlich gute Ausbeuten (93%).

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen $Pd^{0}(PPh_{3})_{4}$ (0.05 eq.), Thienylboronsäure (1.3 eq.) und $K_{2}CO_{3}$ (2 eq.) in 1,4-Dioxan/H₂O (6:1) bei 80 °C über 4 h wurden die Verbindungen **4a–c** synthetisiert. Dabei wurden sowohl mit 3-Thienylboronäure **4a**, als auch mit 3-Benzothienylboronsäure **4b** sehr gute Ausbeuten von 98% erreicht. Die Ausbeute von **4c** (77%) war der Erwartung entsprechend geringer, da die eingesetzte 2-Thienylboronsäure relativ instabil ist und mehr Nebenprodukt aus der Homokupplung der Boronsäure aufgetreten ist.





In einem zweiten Reaktionsschritt wurden analog der Strategie aus Kapitel 2.1 Acetylene in Position $\mathbf{3}$ des Pyridinkerns eingeführt, um geeignete Startmaterialien für eine Zykloisomerisierung zu erhalten. Für die SONOGASHIRA-Reaktion am 3-Brom-2-(Thien-3-yl)pyridin wurden verschiedene Katalysator-Liganden-Systeme und Lösungsmittel im Zusammenhang mit der Reaktionstemperatur unter Verwendung von Triethylamin als Base getestet (**Tab. 4**).

Zu Beginn wurden die optimierten Bedingungen für die SONOGASHIRA-Kupplung des zuvor synthtetisierten 3-Brom-2-([1H]-pyrrol-1-yl)pyridin **1** (Kapitel 2.1.2, S. 20) verwendet. Das gesuchte Produkt **5a** konnte jedoch nur in geringen Ausbeuten (17%) synthetisiert werden.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C und der Wechsel des

			, Br	[Pd]		Ph			
		^ℓ N	S	// Ph	N	s			
		4a			5a				
	Katalysator	eq.	CuI	Alkin	Base	$\mathbf{L}\mathbf{M}$	T	t	$\pmb{\eta}^{ m b}$
	Ligand		eq.	eq.			$[^{\circ}C]$	[h]	[%]
1	$\mathrm{PdCl}_2(\mathrm{PPh}_3)_2$	0.05	0.1	1.2	NEt_3	MeCN	50	24	17
2	$\mathrm{PdCl}_2(\mathrm{PPh}_3)_2$	0.05	0.1	1.2	NEt_3	Toluol	100	24	26
3	$\rm PdCl_2(MeCN)_2$	0.02	0.02	19	NEt.	1,4-	90	20	70
0	$n\mathrm{BuPAd}_2$	0.04	0.02	1.2	11103	Dioxan	50	20	10
1	$\rm PdCl_2(MeCN)_2$	0.02	0.02	15	NEta	1,4-	90	20	_
-	tBuXPhos	0.04	0.02	1.0	11203	Dioxan	00	20	
5	${ m PdCl}_2({ m MeCN})_2$	0.02	0.02	15	NEt.	1,4-	90	20	59
0	$\mathrm{P}t\mathrm{Bu}_3\cdot\mathrm{HBF}_4$	0.04	0.02	1.0	111103	Dioxan	50	20	
6	${\rm PdCl}_2({\rm MeCN})_2$	0.02	0.02	15	_	NEt	80	22	54
U	XPhos	0.04	0.02	1.0		111103	00	22	04
7	${ m PdCl}_2({ m MeCN})_2$	0.02	0.02	15	_	NEt.	80	20	35
•	tBuXPhos	0.04	0.02	1.0	$1.0 - MEt_3$		00	20	00
8	${\rm PdCl}_2({\rm MeCN})_2$	0.02	0.02	15	_	NEt.	80	<u> </u>	75
0	$\mathrm{P}\mathit{t}\mathrm{Bu}_{3}\!\boldsymbol{\cdot}\mathrm{HBF}_{4}$	0.04	0.02	1.0		11103	00	22	10
9	$\mathrm{Pd}(\mathrm{PPh}_3)_4$	0.05	0.02	1.2	NEt_3	Dioxan	90	20	77
10	$Pd(PPh_3)_4$	0.05	0.02	1.2	—	NEt_3	80	20	82

 ${\bf Tab. \ 4. \ Optimierung \ der \ SONOGASHIRA-Reaktion \ am \ 3-Brom-2-thien-3-ylpyridin^a}$

 $^{\rm a}$ Reaktionsbedingungen: 0.38 mmol ${\bf 4a},$ Kat., Ligand, CuI, Alkin, Base, LM (4 ml), Argon Atmosphäre. $^{\rm b}$ Isolierte Ausbeute.

Lösungsmittels zu Toluol resultierten in einer unwesentlich höheren Ausbeute (Eintrag 2). Nachfolgend wurden $PdCl_2(MeCN)_2$ mit einem schwächer koordinierenden Liganden und zusätzliche Phosphin-Liganden eingesetzt (Einträge 4–8). Es wurden unterschiedliche, sterisch anspruchsvolle P-Liganden verwendet, um die Reaktivität des Pd-Katalysators zu erhöhen. Dabei wurden drei Systeme in 1,4-Dioxan mit einem Überschuss an Triethylamin und drei Systeme in reinem Triethylamin ohne weiteres Lösungsmittel untersucht. In beiden Fällen führten die Reaktionen zum besten Ergebnis, bei denen der Ligand den größten sterischen Anspruch aufwies (Eintrag 3 & 8). Dennoch lieferten allgemein die Reaktionen ohne weiteres Lösungsmittel mit reinem Triethylamin Abschließend wurde $Pd(PPh_3)_4$ als Katalysator in bessere Ausbeuten. Triethylamin eingesetzt, der mit 82% das beste Resultat erzielte.

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen wurden die Startmaterialien 5a-v in moderaten bis vorwiegend sehr guten Ausbeuten synthetisiert. Dabei konnten aromatische Substituenten mit elektronenschiebenden und –ziehenden funktionellen Gruppen, sowie heteroaromatische und aliphatische Substituenten eingeführt werden. Ausgehend von 4a wurden die Verbindungen 5a-m erhalten.

Dabei wurde erneut die höchste Ausbeute (91%) mit der stark elektronenschiebenden *tert*-Butyl-Gruppe **5e** erreicht. Die Methyl-Substituenten **5b–d** und das heteroaromatische 3-Thienylderivat **5k** erzielten moderate Ergebnisse. Diese Derivate zeigten schlechtere Löslichkeit und beanspruchten dementsprechend eine komplexere Aufarbeitung. Elektronenziehende Gruppen lieferten dennoch ähnlich gute Ausbeuten (66%–83%) für die Substrate **5g–j**.

Auch das aliphatische Zyklohexylderivat **51** wurde mit sehr guten 87%Ausbeute synthetisiert, während das analoge *n*-Hexylderivat **5m** erwartungsgemäß geringer ergiebig war (56%).





Bei Verwendung von 4c als Edukt wurden die Startmaterialien 5n-p in guten Ausbeuten erhalten. Die Reaktionen des elektronenreichen Benzothienylderivates 4bzeigten die höchste Reaktivität in der SONOGASHIRA-Kupplung. Mit allen eingesetzten Alkinen wurden sehr gute Ausbeuten (82%-99%) für die Verbindungen **5q–v** erreicht. Dabei konnten aromatische Reste mit den elektronenschiebenden Gruppen Methyl, tert-Butyl und Methoxy, sowie den elektronenziehenden Substituenten Fluor und CF_3 eingesetzt werden.

Es folgte die Zykloisomerisierung der 3-Alkinyl-2-(thien-3-yl)pyridine, deren Reaktionsbedingungen am Phenylderivat **5a** optimiert wurden (**Tab. 5**). Im Gegensatz zu den Pyrrolo[1,2-a]naphthyridinen (Kapitel 2.1) war diese Reaktion allein mit den BRØNSTED-Säuren pTSA·H₂O und MSA erfolgreich und benötigte keine zusätzlichen schwermetallbasierten LEWIS-Säuren.

para-Toluolsulfonsäure-Monohydrat wurde 2017 in der Arbeitsgruppe von Langer *et al.* für die Zykloisomerisierung zur Synthese von Aza-Ullazinen verwendet.^[72] Der Versuch äquivalente Mengen der pTSA·H₂O einzusetzen (Eintrag 1) war nicht erfolgreich, während mit einem Überschuss von 30 eq. bei 120 °C über 24 h eine gute Ausbeute erreicht wurde (81%). Es war zu bedenken, dass durch die starke Säure auch das pyridinische Stickstoffatom protoniert vorlag. Deshalb musste eine ausreichende Menge an Säure zur Protonierung des Pyridins, sowie der anzugreifenden Dreifachbindung zur Verfügung stehen. Da pTSA·H₂O einen Schmelzpunkt von 103–106 °C aufweist, konnte die Säure direkt, ohne weiteres Lösungsmittel eingesetzt werden.

Bei gleicher Reaktionstemperatur und –zeit ergab der Einsatz von MSA ebenso gute Ausbeuten (76%). Die flüssige MSA konnte zusätzlich bei

	$ \begin{array}{c} Ph\\ Säure\\ N\\ Sa\\ 5a\\ 6a\\ \end{array} $							
	Säure	eq.	$\mathbf{L}\mathbf{M}$	$T \ [^{\circ}\mathrm{C}]$	t [h]	$\pmb{\eta}^{ ext{b}}$ [%]		
1	$p{\rm TSA} \boldsymbol{\cdot} {\rm H}_2{\rm O}$	2	Xylol	120	24	—		
2	$pTSA \cdot H_2O$	30	_	120	24	81		
3	MSA	30	_	120	24	76		
4	MSA	30	_	\mathbf{RT}	3	95		

Tab. 5. Optimierung der Zykloisomerisierung am Beispiel von 6-Phenylthieno[2,3-h]chinolin $6a^{a}$

^a Reaktionsbedingungen: 0.38 mmol **5a**, Säure, LM (5 ml), Ag-Atmosphäre. ^b Isolierte Ausbeute.

Raumtemperatur getestet werden. Dabei war es möglich, die Reaktionszeit auf 3 h zu verringern (**Tab. 5**, Eintrag 4) und so eine sehr gute Ausbeute von 95% für das zyklisierte Produkt **6a** zu erhalten.

Die Zykloisomerisierung der Startmaterialien $5\mathbf{a}-\mathbf{v}$ wurden anschließend mit den optimierten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dabei wurden die Benzo[4,5]- & Thieno[2,3-*h*]chinoline $6\mathbf{a}-\mathbf{v}$ mit überwiegend guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Die Reaktion verlief ausgehend von den Edukten $4\mathbf{a}$ und $4\mathbf{b}$ sowohl für elektronenreiche, als auch für elektronenarme funktionelle Gruppen erfolgreich.

Die höchsten Ausbeuten erzielten das sehr elektronreiche 6-(4-(tert-Butyl)phenyl)thieno[2,3-h]chinolin **6e** (92%) für die 3-Thienylderivate und das eher elektronenarme 6-(4-Fluorphenyl)benzo[4,5]thieno[2,3-h]chinolin **6u** (91%).

Schwach desaktivierende Substituenten zeigten somit keine Verringerung der Reaktivität.

Etwas niedrigere Ergebnisse erreichten dagegen die *ortho-* und *meta-*substituierten Derivate **6c** (Me), **6d** (Me) und **6i** (F). In diesen Fällen ist eine Behinderung der Zyklisierung durch den sterischen Anspruch der Substituenten denkbar.

Derivate **6k** (3-Thienyl) und **6m** (*n*-Hexyl) konnten ebenfalls mit guten Ausbeuten isoliert werden. Bei letzterem wurde jedoch eine erhöhte Reaktionstemperatur verwendet, um die verringerte Reaktivität durch den aliphatischen Substituenten zu überwinden.

Das Zyklohexylderivat **61** wurde unter den milden Reaktionsbedingungen nicht zyklisiert. Substrate mit den sehr stark elektronenziehenden Gruppen CN (**6g**) und CF_3 (**6j**, **6v**) konnten unter den milden Bedingungen ebenfalls nicht zyklisiert werden, sodass das Edukt zurückgewonnen wurde.



 $^{\rm a}$ Die Reaktion wurde bei 120 °C durchgeführt. $^{\rm b}$ Nicht definierbare Zersetzung der Verbindung.

Abb. 24. Produktspektrum der Zyklisierung zu Thieno[3,2-h]chinolinen 6a–v mit isolierten Ausbeuten

Für das 2-Thienylderivat wurde die Verbindung **6n** mit einem Phenyl-Substituenten mit guter Ausbeute (57%) isoliert. Die Synthese weiterer Derivate mit elektronenreichen (**6o**) oder elektronenarmen Substituenten (**6p**) blieb sowohl unter milden Temperaturen, als auch bei hohen Reaktionstemperaturen erfolglos.

Bei der Zyklisierung am 3-Thienylsubstituenten ist der Ringschluss zu Position 2 oder 4 zu verschiedenen Isomeren (**Abb. 25**) denkbar. Aus den unterschiedlichen Reaktivitäten dieser beiden Positionen ließ sich jedoch schließen, dass der elektrophile Angriff wahrscheinlicher in Position 2 erfolgt. Durch einen positiven mesomeren Effekt schiebt der Schwefel des Thiophens ein freies Elektronenpaar in den Ring und erhöht folglich die Elektronendichte im Aromaten. Zudem werden die benachbarten Atome C2 und C5 direkt für einen elektrophilen Angriff aktiviert (**Abb. 32**, S. 44).

Die tatsächliche Verknüpfung der Thienochinoline wurde am Beispiel von 6a per NMR und Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt. Im ¹H NMR-Spektrum (siehe S.XXXVIII) Anhang, traten dabei für die Thiopheneinheit von **6a** Kopplungskonstanten (${}^{3}J_{\text{H,H}}$ 5.3 Hz) auf, die mit den entsprechenden Literaturwerten für unsubstituiertes Thiophen vergleichbar sind (Abb. 25). Zur Bestätigung dieses Befundes wurde zudem eine Röntgenstrukturanalyse der Einkristalle durchgeführt (Abb. 26). Die Darstellung der Thienochinoline konnte somit verifiziert werden. Weiterhin zeigte sich die planare Struktur des aromatischen Grundkörpers, während der Phenylsubstituent um ca. 51° aus der Ebene herausgedreht vorliegt.



Abb. 25. Mögliche Isomere der Zykloisomerisierung von 6a und für unsubstituiertes Thiophen erwartete Kopplungskonstanten J



Abb. 26. Röntgenkristallstrukturanalyse von 6a: Ansicht von vorne (links) und unten (rechts)

Mit der entwickelten Synthesestrategie konnten 166-substituierte Thieno[h]chinoline und Benzo[3,4]thieno[h]chinoline in moderaten bis überwiegend sehr guten Ausbeuten hergestellt werden. Unter den milden Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur wurden verschiedene Verbindungen mit elektronenreichen und -armen, aromatischen sowie heteroaromatischen Substituenten hergestellt. Bei Anwesenheit von sehr starken Elektronenakzeptoren als funktionelle Gruppe (CF₃, CN) oder aliphatischen Substituenten war die Zykloisomerisierung anspruchsvoller. Für diese Substrate ist eine Anpassung der Reaktionstemperatur notwendig, um die Reaktivitätsbarriere zu überwinden. Dies wurde beispielhaft am Derivat 6m (n-Hexyl) erfolgreich durchgeführt. Weiterhin waren die Reaktionen am 2-Thienylderivat beeinträchtigt, weil eine Zyklisierung an die gegenüber einem elektrophilen Angriff desaktivierte Position 3 des Thiophenringes nötig war. Die Verbindung 6n mit einem Phenylsubstituenten konnte dennoch in guten Ausbeuten synthetisiert werden.

2.3 Synthese von Isomeren – 4-substituierte Benzo[4,5]- & Thieno[3,2-*f*]chinoline

Die Ausweitung des Produktspektrums sollte über die Synthese von Konstitutionsisomeren ausgehend von 2,3- und 3,4-Dibrompyridin erfolgen.

2.3.1 Isomerie – Synthese von Konstitutionsisomeren

Isomere sind generell zwei Verbindungen, die dieselbe Summenformel aufweisen. Dabei kann es sich entweder um Konstitutionsisomere oder Konfigurationsisomere handeln. Letztere sind gleichartig aufgebaut, sie besitzen eine identische Konstitution, unterscheiden sich aber in der räumlichen Anordnung der einzelnen Verknüpfungen an einem Zentrum. Konstitutions-isomere dagegen weisen bei gleicher Summenformel eine divergente Verknüpfung der einzelnen Elemente auf.^[5,73]

Trotz gleicher Zusammensetzung haben sowohl Konstitutionsisomere, als auch Konfigurationsisomere unterschiedliche chemische, aber vor allem auch abweichende oder sogar entgegengesetzte biologische Auswirkungen (**Abb. 27**). Handelt es sich um Konfigurationsisomere, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten, spricht man von Enantiomeren. Dabei wird das Isomer mit der gewünschten Wirkung als Eutomer bezeichnet, während das andere, gegebenenfalls unwirksame Isomer Distomer genannt wird.^[74]

Die Synthese von Isomeren kann folglich selbst bei geringer, struktureller Veränderung zu großen Auswirkungen in der makromolekularen Ebene führen.



Abb. 27. Ausgewählte Beispiele an Konformations- & Konfigurationsisomeren

Folglich ist es stets interessant, die Eigenschaften unterschiedlicher Isomere zu betrachten.

2.3.2 Anpassung der Synthesestrategie



Abb. 28. Strategie zur Synthese von Benzo[4,5]- & Thieno[f]chinolinen

Die Synthese von Regioisomeren der zuvor behandelten Benzo[4,5]und Thieno[2,3-h]chinoline konnte durch eine Abwandlung der bereits entwickelten (Abb. 28). Strategie realisiert werden Dafür wurde zuerst eine SONOGASHIRA-Kupplung und nachfolgend eines SUZUKI-Reaktion am 2,3-Dibrompyridin durchgeführt, für die Zyklisierung um angepasste Startmaterialien 8 zu erhalten.

Für die erste Synthesestufe wurde eine regioselektive SONOGASHIRA-Reaktion durchgeführt. Die ausgehend von in Kapitel 2.2 verwendeten Reaktionsbedingungen (siehe S. 31) optimiert wurde (**Tab. 6**).

Um die Regioselektivität hinsichtlich der Position 2 des Pyridin zu

Tab. 6. Optimierung der regioselektiven SONOGASHIRA-Reaktion am 2.3-Dimbrompyridin mit Phenylacetylen ^a										
	$\begin{bmatrix} Br & [Pd] \\ N & Br & Ph & N \end{bmatrix}$									
		~	7a	Ph						
	Base	$T \ [^{\circ}\mathrm{C}]$	$t~[\mathrm{h}]$	$oldsymbol{\eta}^{\mathrm{b}}$ [%]						
1	NEt_3	$60 \rightarrow \mathrm{RT}$	$6 \rightarrow 20$	_						
2	$\mathrm{HN}\mathit{i}\mathrm{Pr}_2$	$60 \rightarrow RT$	$6 \rightarrow 20$	42						
3	$\mathrm{HN}\mathit{i}\mathrm{Pr}_2$	40	0.5	99						

^a Reaktionsbedingungen: 0.39 mmol 2,3-Dibrompyridin, 1.2 eq. Phenylacetylen, 0.05 eq. $Pd(PPh_3)_4$, 0.02 eq. CuI, Base als LM (3 ml) Argon Atmosphäre. ^b Isolierte Ausbeuten.

erhalten, wurden erste Versuche mit einer geringeren Reaktionstemperatur von 60 °C durchgeführt. Während die Reaktion nicht in Triethylamin ablief, wurde die stärkere Base Diisopropylamin eingesetzt und das erwartete Produkt **7a** in moderaten Ausbeuten (42%) erhalten. Als Nebenprodukt konnte das unselektive Kupplungsdimer beobachtet werden. Das weitere Herabsetzen der Reaktionstemperatur auf 40 °C und eine stark verkürzte Reaktionszeit (0.5 h) ergab das 3-Brom-2-phenylethinylpyridin **7a** in annähernd quantitativen Ausbeuten (99%).

Mit den gefunden Reaktionsbedingungen wurden die vier Ausgangsstoffe 7a–d zur weiteren Verwendung hergestellt. Neben dem einfachen Phenylsubstituenten wurden *para*-Tolyl, 4-Fluorphenyl und Zyklohexyl als funktionelle Gruppen eingesetzt. Für die Reaktionen wurden ausnahmslos sehr gute Ausbeuten (mind. 89%) erhalten mit elektronenreichen und –armen, aromatischen Substituenten, sowie dem mit dem aliphatischen Vertreter.

Die anschließende SUZUKI-Kupplung ergab die benötigten 1,3-dien-5inverwandten Strukturelemente **8**. Für diesen Reaktionsschritt war keine extensive Optimierung der Reaktionsbedingungen notwendig. Bei Übernahme der in Kapitel 2.2.2 (S. 29) verwendeten Bedingungen: $Pd(PPh_3)_4$ (0.05 eq.), K_2CO_3 (2 eq.), Dioxan/H₂O (6:1) und 90 °C, wurden lediglich die Menge an Boronsäure





(1.7 eq.), sowie die Reaktionszeit (20 h) erhöht, um einen möglichst vollständigen Umsatz trotz der Homokupplung der Boronsäure mit sich selbst zu erreichen. Das elektronenarme Pyridin wurde durch den Alkinylsubstituenten leicht aktiviert, was der Desaktivierung gegenüber einem nukleophilen Angriff in Position 3 zusätzlich entgegenwirkte.

Die 2-Alkinyl-3-brompyridine vier 7a–d wurden jeweils mit 3-Thienylboronsäure und Benzo[b]thien-3-ylboronsäure zu den Startmaterialien 8a-h umgesetzt. Die Kupplungsprodukte wurden in guten Ausbeuten von 77%–93% synthetisiert. Dabei war die Reaktivität der elektronenreichen Systeme Phenyloder Tolylgruppe geringfügig mit einer höher alsbei dem Zyklohexyl- und dem elektronenarmen 4-Fluorphenylsubstituenten.

Für die anknüpfende Zykloisomerisierung wurden die bereits optimierten Bedingungen aus Kapitel 2.2.2 (S. 34) übernommen. So wurden die



Startmaterialien 8a-h mit MSA (30 eq.) bei Raumtemperatur für 3 h zyklisiert.

Während für die Zyklohexyderivate **9d** und **9h** bei Raumtemperatur erneut kein Ringschluss erfolgte, wurden die übrigen Produkte mit guten bis sehr guten Ausbeuten (54%–99%) gewonnen (**Abb. 31**).

Es zeigten sich Unterschiede in den Reaktivitätn der Tienyl- und Benzothienylderivate. Die Ausbeuten der Produkte **8a–c** mit einem Thiophenring sind etwas höher als bei den Benzothiophenderivaten **8d–f**. Dies könnte durch die schwächere Aromatizität im Benzothiophen erklärt werden (**Abb. 32**). Der Ringschluss am Thienylsubstituenten fand an einem elektronen-reichen 6π -Aromaten statt und an Positions 2, welche gegenüber einem elektrophilen Angriff aktiviert ist. Dagegen besitzt das C2 des Benzothiophens durch den sehr stabilen Benzenring einen großen Doppelbindungscharakter. Demzufolge zeigte sich für die Reaktivität der Substrate in dieser Art von Zyklisierung: $C_{Ar} > C=C$.



Abb. 31. Synthese von Thieno[3,2-f]chinolinen 9a–d und Benzo[4,5]thieno[3,2-f]chinolinen 9e–9h mit isolierten Ausbeuten



Abb. 32. Vergleich der Aromatizität von Thiophen und Benzo[b]thiophen

Insgesamt wurden mit der hier dargestellten Methode sechs zyklisierte Produkte in guten Ausbeuten synthetisiert. Die aromatischen Substituenten waren sowohl mit elektronenschiebenden, als auch –ziehenden, funktionellen Gruppen sehr ergiebig. Der Ringschluss der aliphatischen Substrate war unter der milden Reaktionstemperatur nicht erfolgreich und benötigt wahrscheinlich zusätzlich thermische Aktivierung, um die geringe Stabilisierungsfähigkeit des kationischen Übergangszustandes durch den Zyklohexylring auszugleichen.

Beim Vergleich mit den zuvor synthetisierten Benzo[4,5]- und Thieno[3,2-h]chinolinen **6** traten abweichende physikalische Eigenschaften auf. Am deutlichsten zeigte sich dies in den Schmelzpunkten der äquivalenten Verbindungen (**Tab. 7**). Die Schmelzbereiche der Thieno[h]chinolinderivate **6**, besonders die Verbindungen **6a** und **6t** in Bezug zu **9a** und **9e** mit einem Phenylsubstituenten, sind deutlich höher als die ihrer Regioisomere den Thieno[f]chinolinderivaten **9**.

Tab. 7. Vergleich von Schmelzpunkten zwischen Konstitutionsisomeren

	mp [°C]						
Substituent	\mathbf{Th}	iophen	Benzo	othiophen			
Phenyl	6a 141–144	9a 109–113	6t 176–182	9e 135–139			
para-Tolyl	6b 133–138	$\mathbf{9b} - (\ddot{\mathrm{Ol}})$	6q 161–164	9f 152–155			

Die Synthese weiterer Regioismere dieser Verbindungen konnte nicht nur durch einen Austausch der Syntheseabfolge realisiert werden. Der Einsatz von 3,4-Dibrompyridin als Ausgangsstoff der vorgestellten Methode lieferte einen Zugang zu 4-substituierten Thieno[*f*]isochinolinen (**Abb. 33**). Zur weiteren Erforschung der Anwendbarkeit konnte unter Verwendung der in Kapitel 2.2 dargestellten Reaktionen beispielhaft die Verbindung **12** in 79% Ausbeute hergestellt werden. Dies entspricht einer Gesamtausbeute von 58% über drei durchgeführte Synthesestufen.



Abb. 33. Synthese von 4-Phenylthieno[3,2-f]isochinolin 12

3 Polyfunktionalisierte Acridine *via* Biszykloisomerisierungsreaktionen

3.1 3-Stufige Synthese 5,9-disubstituierter Dibenzo[c,h]acridine & Derivate

Für eine allgemeine Anwendung sollte abschließend die komplexere, doppelte Zykloisomerisierung genauer erforscht werden. Dafür können tetrahalogenierte Pyridine als Ausgansstoffe für symmetrische Polyaromaten dienen.

3.1.1 Acridine als Funktionsmaterialien

Acridine sind kondensierte, aromatische Systeme aus einem zentralen Pyridinring umgeben von zwei weiteren Benzenringen (**Abb. 34**), welche an den Positionen $2\rightarrow 3$ und $5\rightarrow 6$ an den Kern anknüpfen. Sie sind, wie alle bisher vorgestellten Verbindungen, Vertreter der aza-analogen, polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffe (aza-PAHs). Die Dibenzo[c,h]derivate besitzen einen Acridinkern, der ebenfalls um zwei weitere Benzenringe zu einem fünfgliedrigen Ringsystem erweitert ist.

Acridin wurde erstmals 1871 als Nebenprodukt während der Synthese von Anthracen identifiziert.^[75] Im Jahre 1884 wurde die Synthese von Acridin durch Bernthsen als Reaktion von Ameisensäure und Diphenylamin unter Verwendung



Abb. 34. Übersicht zur Entwicklung der Synthese von Acridinen

von ZnCl_2 als Katalysator beschrieben.^[76] Es folgten moderne Verfahren, die Übergangsmetallkatalysatoren in Oxidationen einsetzten.^[77]

Die Synthese von Dibenzo[c,h]acridinen und Dithienoacridinen ist dagegen weniger bekannt. Cymerman-Craig und Loder erforschten 1955 die biologische Aktivität von 5-Aminobenzacridin und –dibenzacridin und beschrieben die Synthese mittels Natriumamalgam und FeCl₃ über mehrere Synthesestufen und entsprechende Acridonintermediate.^[78] Eine ähnliche Studie wurde 1985 von Lehr et al. verfasst, in der Acridine ausgehend von 1-Naphthol, 1-Aminotetrahydronaphthalin und Formaldehyd unter hohen Temperaturen (250 °C) und anschließender Hydrierung mit Pd/C hergestellt wurden.^[79] Dithienoacridine wurden von Robertson et al. mit FeCl₃ durch oxidative Zyklisierung von 2,3,5,6-Tetrathienvlpyridinderivaten synthetisiert.^[80]

Während der letzten Jahre wurden sowohl Dibenzo[c,h]acridine, also auch Dithienoacridine wegen ihrer physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften betrachtet. So wurde deren Einsatz als organische Halbleiter zunehmend fokussiert.^[81]

In den nächsten Kapiteln wird die dreistufige Synthese (**Abb. 35**) symmetrischer, funktionalisierter Dibenzo[c,h]acridine und Dithieno[2,3-c:3',2'-h]acridine ausgehend von 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin und die Untersuchung ihrer photophysikalischen, sowie elektrochemischen Eigenschaften dargestellt.



Abb. 35. Synthesestrategie zur Herstellung kondensierter Acridinderivate

3.1.2 Dibenzo[c,h]acridinderivate ausgehend von 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin

Der Synthesestrategie aus Kaptietl 2.2 (siehe S. 19) folgend erfolgte zunächst die Synthese der 2,6-Bisaryl-3,5-bisalkinylpyridine. Dafür wurde kommerziell erwerbliches 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin mit verschiedenen Boronsäuren (2.5 eq.) katalysiert durch $Pd(PPh_3)_4$ (0.05 eq,), in Gegenwart von KF (6 eq.) in einer regioselektiven SUZUKI-MIYAURA-Reaktion umgesetzt. Diese Reaktionsbedingungen wurden bereits 2015 von Langer *et al.* intensiv untersucht.^[82]

Die 2,6-Bisaryl-3,5-dichlorpyridine **13a**–**e** wurden in guten und sehr guten Ausbeuten erhalten (**Abb. 36**). Dabei wurden drei bisher unbekannte Verbindungen hergestellt, die 3-Thienyl- (**13a**), 3-Fluorphenyl- (**13d**) und 2-Tolylsubstituenten (**13e**) enthielten.

Anschließend wurde eine doppelte SONOGASHIRA-Kupplung an den bisarylierten Intermediaten durchgeführt, wobei erneut bekannte Reaktionsbedingungen angewendet wurden. 2014 wurden von Langer *et al.* selektive Alkinylierungen am 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin und an 2,6-disubstituierten Substraten durchgeführt.^[83]

Unter Katalyse von $PdCl_2(MeCN)_2$ (0.02 eq.), CuI (0.02 eq.) und XPhos (0.04 eq) als Ligand wurden die Startmaterialien **14a–m** synthetisiert. Diese



Abb. 36. Synthese von 2,6-Bisaryl-3,5-dichlopyridinen 13a–e mit isolierten Ausbeuten

Vertreter der 1,3-Dienyl-5-alkine wurden in überwiegend guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten (**Abb. 37**). Darunter wurden einerseits die Reaktionen von 3,5-Dichlor-2,6-dithien-3-ylpyridin **13a** und 3,5-Dichlor-2,6-diphenylylpyridin **13b** mit unterschiedlich substituierten Phenylacetylen, sowie *n*-Okt-1-in realisiert.

Bei den Thienylderivaten zeigte sich die höchste Ausbeuten mit der



Abb. 37. Synthese der 3,5-Bisalkinyl-2,6-bisarylpyridine $14\mathrm{a}\mathrm{-m}$ mit isolierten Ausbeuten

unsubstituierten Phenyl-Gruppe **14a** (98%) und wie erwartet die niedrigste beim elektronenarmen 2-Fluorphenyl-Substituenten **14c** (78%).

Die Kupplungen an den 3,5-Dichlor-2,6-diphenylylpyridinen ergaben die höchsten Ausbeuten, sogar mit dem eher unreaktiven *n*-Okt-1-in **14i** (98%) neben weiteren elektronenreichen und –armen Phenylsubstituenten. Das 4-*tert*-Butylderivat **14f** lieferte mit 83% das niedrigste Ergebnis.

Andererseits wurden die divers funktionalisierten 2,6-Bisaryl-3,5dichlorpyridine **13c–e** mit Phenylacetylen substituiert, wobei vergleichsweise moderate Ergebnisse erreicht wurden. Die *ortho-* und *meta-*substituierten Arylgruppen von **14j** und **14l** führten potentiell zu einer sterischen Behinderung der sekundären SONOGASHIRA-Reaktion, sodass nur 16% und 35% Ausbeute erreicht wurden. Die Verbindung **14k** (76%) mit zwei 4-Fluorphenylsubstituenten wurde in guter Ausbeute erhalten.

Abschließend wurde das divergent funktionalisierte Substrat **14m** hergestellt, mit dem Ziel, ein kondensiertes Push-Pull-System zu synthetisieren und damit die photophysikalischen oder elektrochemischen Eigenschaften zu steigern. Dafür reagierte 3,5-Dichlor-2,6-di(4-fluorphenyl)pyridin **13c** mit 4-*tert*-Butyl-phenylacetylen mit 95% Ausbeute.

Im Anschluss wurde die doppelte Zykloisomerisierung am Beispiel des 3,5-Diphenylethinyl-2,6-(thien-3-yl)pyridin 14a zum 4,8-Diphenyldithieno-[2,3-c:3',2'-h]acridin **15a** optimiert. Der erste Versuch (**Tab. 8**, Eintrag 1) mit der LEWIS-Säure $In(OTf)_3$ (3 eq.) in Xylol über 24 h bei 120 °C ergab das gesuchte, zyklisierte Produkt in 73% Ausbeute. Dieselbe Reaktion mit der BRØNSTED-Säure $pTSA \cdot H_2O$ (60 eq.) resultierte in einer äquivalenten Ausbeute. Durch Verringerung der Menge an BRØNSTED-Säure zu einem stöchiometrischen Verhältnis zum Reaktanden (Eintrag 3) anstatt des sehr großen Überschusses wurde das Ergebnis reduziert. Da in beiden Säuren viel Nebenprodukt durch beobachtet wurde, folgte der Zersetzung Einsatz der schwächeren BRØNSTED-Säure TFA (36 eq.), welche wiederholt von Swager et al. in ähnlichen Reaktionen genutzt wurde.^[13-15] Die Ausbeute hat sich bei sonst identischen

	Ph S	Ph N S 14a	Säure	Ph s N 15a	Ph	
	Säure	eq.	$\mathbf{L}\mathbf{M}$	$T \ [^{\circ}\mathrm{C}]$	t [h]	$\boldsymbol{\eta}^{\mathrm{b}}$ [%]
1	$In(OTf)_3$	3	Xylol	120	24	73
2	$pTSA \cdot H_2O$	60	Xylol	120	24	71
3	$pTSA \cdot H_2O$	1.5	Xylol	120	24	33
4	TFA	36	Xylol	120	24	64
5	TFA	36	DCM	RT	5	_
6	MSA	60	—	120	24	61
7	MSA	60	_	120	3	86

Tab. 8. Optimierung der zweifachen Zykloisomerisierung zum Dithienoacridin^a

^aReaktionsbedingungen: 0.232 mmol 14a, Säure, LM (3 ml), Ag-Atmosphäre. ^bIsolierte Ausbeuten.

Reaktionsbedingungen auf 64% verringert, während eine Reaktion bei Raumtemperatur erfolglos blieb (Eintrag 4).

Abschließend wurde die Zyklisierung in purer MSA (60 eq.) ohne weiteres Lösungsmittel untersucht. Diese ist eine schwächere BRØNSTED-Säure im Vergleich zu pTSA·H₂O.^[84] Nach 24 h Reaktionszeit wurde ein vergleichbares Resultat zu pTSA·H₂O und In(OTf)₃ erlangt. Bei einer geringeren Reaktionszeit von 3 h konnten mit MSA (**Tab. 8**, Eintrag 7) letztendlich 86% des Produktes **15a** isoliert werden, wobei keine weiteren Nebenreaktionen auftraten. Demzufolge wurde 4,8-Diphenyldithieno[2,3-c:3',2'-h]acridin **15a** über drei Synthesestufen mit einer sehr guten Gesamtausbeute von 79% hergestellt.

Die optimierten Reaktionsbedingungen wurden für die elektrophile Zykloisomerisierung der Startmaterialien **14a–m** verwendet, um die divers funktionalisierten Acridine **15a–n** zu erhalten. Die synthetisierten Produkte konnten in moderaten bis sehr guten Ausbeuten gewonnen werden (**Abb. 38**). Dabei tolerierten die Reaktionen elektronenarme und elektronenreiche, aromatische Substituenten **15a–h**, sowie ein aliphatischer Rest **15i**, in Position 4 und 8 oder funktionelle Gruppen direkt am aromatischen System **15j–l**.


 "Nicht trennbares Isomerengemisch. "Verunreinigt mit mono-Intermediat (
 \approx 30%). "Reaktion in pTSA·H2O.

Abb. 38. Dithieno- und Dibenzo[c,h]acrdinderivate mit isolierten Ausbeuten

Bei variierender Substitution am externen Phenylring wurden gute und sehr gute Ausbeuten von 72%–87% sowohl mit elektronenschiebenden (Me, *t*Bu) als auch mit elektronenziehenden Gruppen (F, COOH) für **15a–g** erreicht. Die Carboxygruppe von **15g** wurde dabei unter gleichzeitiger, Säure-katalysierter Esterspaltung des Eduktes **14g** erhalten.

Der Ringschluss der Dithienoderivate 15a-c erfolgte erneut an der aktivierten, elektronenreichen Position 2 der Thiopheneinheit (siehe Abb. 25, S. 37). Dies wurde einerseits über die entsprechenden Kopplungskonstanten ${}^{3}J_{\rm H,H}$ 5.4 Hz (siehe Anhang, S. LXXVI) im ¹H NMR-Spektrum, als auch durch Röntgenkristallstrukturanalyse am Beispiel von 15a (Abb. 39) bestätigt. Letztere stellte außerdem die leicht verbogene Struktur des kondensierten beiden Thieno-Ringe Ringsystems dar. Die schoben sich dabei mit Torsionswinkeln von 4.4° (N1, C1, C4, C5) advers aus der Ringebene. Genauso traten die Phenylsubstituenten aus der Acridin-Ebene um 54.6° (C9, C8, C10, C15) entgegensetzt herausgedreht auf.

Durch die stark elektronenziehende CF_3 -Gruppe der Verbindung **14h** wurde eine elektrophile Zyklisierung zur Zielverbindung **15h** verhindert. Ebenso war das aliphatische *n*-Hexylderivat **15i** bei moderater Ausbeute (35%) schlechter zugänglich. Der aliphatische Rest bot trotz einem geringen positiven, induktiven Effekt durch seine lineare Struktur kaum die Möglichkeit der Stablisierung kationischer Übergangszustände, weshalb die Reaktion erschwert wurde.

Die Verwendung unterschiedlich arylierter Edukte 14j-m ergab die



Abb. 39. Röntgenkristallstruktur von Diphenyldithienoacridin 15a

Synthese Pyridin basierter Wirkstoffe & Funktionsmaterialien

Verbindungen **15j** und **15l-n** in ähnlich moderaten Ausbeuten (34%–56%). Im Derivat **15j** hatte die Desaktivierung des elektronenziehenden Fluorsubstituenten einen größere Tragweite als zuvor am später externen Phenylring. Der elektrophile Angriff des Aromaten an die Dreifachbindung wurde deutlich gehemmt. Die Zyklisierung des 2-Tolyl-substituierten Startmaterials war ebenfalls komplizierter, indem die Me-Gruppe erneut die Reaktion behindert. Dessen Rotationsbarriere wird durch den räumlichen Anspruch des p-Orbitals des freien Elektronenpaares am pyridinschen Stickstoff oder des protonierten Stickstoffs verstärkt.

Der *meta*-fluorierte Ausgangsstoff lieferte **15k** nur als nicht trennbares Isomerengemisch (**Abb. 40**), da verschiedene Positionen für einen elektrophilen Angriff zur Verfügung standen. Das zugehörige ¹⁹F NMR-Spektrum deutete bei Vergleich der Integrale der einzelnen Signale auf ein Verhältnis von 2:4:5 zwischen dem unsymmetrischen und den zwei symmetrischen Produkten (siehe Anhang, S. LXXXII) hin.

Die Synthese des Push-Pull-Systems **15m** war eingeschränkt realisierbar. So wurde mit den optimierten Reaktoinsbedingungen 34% Ausbeute erreicht. Im ¹⁹F NMR-Spektrum (siehe Anhang, S. LXXXIV) zeigten sich jedoch Reste des einfach zyklisierten Intermediates. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 h resultierte in einer Abspaltung der *t*Bu-Gruppe und anteiliger Substitution des F-Substituenten mit einer Hydroxyl-Gruppe. Durch die Verwendung starker, hygroskoper Säuren, waren Rückstände an Wasser unvermeidbar. Bei Verwendung von pTSA·H₂O konnte die Reaktion über 24 h mit einem definierten Wasserzusatz durchgeführt werden, sodass 5,9-Bis(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-



Abb. 40. Mögliche Reagioisomere der Verbindung 15k

dibenzo[c,h]acridin-3,11-diol **15n** (56%) selektiv gewonnen wurde, bei dem die *tert*-Butylgruppe erhalten blieb, während Fluor vollständig substituiert wurde.

Mit der entwickelten Methode konnten die divers funktionalisierten Dithieno[2,3-c:3',2'-h]acridine und Dibenzo[c,h]acridine **15a**-**n** in moderaten bis zu sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Einschränkungen traten nur unter Verwendung sehr stark elektronenziehender Gruppen (CF₃) auf. Da alle Verbindungen stark lumineszente Eigenschaften aufwiesen, wurden auch die Push-Pull-Systeme **15m** und **15n** hergestellt, welche mit *tert*-Butyl-und Hydroxyl- oder Fluorsubstituenten funktionalisiert wurden.

3.1.3 Photophysikalische & elektrochemische Eigenschaften ausgewählter Produkte

Die Lösungen der synthetisierten Acridine zeigten unter Strahlung im UV/Vis-Bereich ausgeprägte Lumineszenz, weshalb die optischen und elektrochemischen Eigenschaften ausgewählter Verbindungen (Abb. 41) untersucht wurden. Demzufolge wurden Absorptions- und Emissionsspektren einiger Substrate, gelöst in DCM, aufgenommen.

Die Messung der Fluoreszenzspektren erfolgte bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm. Die spektroskopischen Daten der

Tab. 9. Zusammenfassung spektroskopischer Daten der Absorptions- und Emissionsspektren

ausgewähtter Achume						
	15a	15f	15j	15 l	15n	
$\lambda_{1,\mathrm{abs}} \; \mathrm{[nm]}$	302	315	298	292	278	
$\log \epsilon_{\lambda 1}{}^{\mathrm{a}}$	5.02	4.88	4.95	4.59	5.02	
$\lambda_{2,\mathrm{abs}} \; \mathrm{[nm]}$	380	348	308	317	313	
$\log \epsilon_{\lambda 2}{}^{\mathrm{a}}$	4.30	4.09	5.01	4.70	5.07	
$\lambda_{3,\mathrm{abs}} \; \mathrm{[nm]}$	400	363	345	348	348	
$\log \epsilon_{\lambda 3}{}^{\mathrm{a}}$	4.37	3.81	4.19	4.07	4.22	
$\lambda_{ m max,em}^{ m ~~360} ~[m nm]$	420	416	411	422	423	
$arphi_{ m fluo}^{ m b}$	0.09	0.83	0.49	0.24	0.88	

^a Berechnet nach dem LAMBERT-BEER'schen-Gesetz. ^b Externer Fluoreszenzstandard: Chininhemisulfat-Monohydrat in 0.05 M $H_2SO_4 \ (\varphi_{fluo} \ 0.52)^{[85,86]}$.



Abb. 41. Übersicht photophysikalisch untersuchter Verbindungen.

Verbindungen 15a, 15f, 15j, 15l und 15n sind in Tab. 9 zusammengefasst.

Die Maxima der gemessenen Absorptionsspektren lagen in einem Bereich zwischen 302 nm und 317 nm. Zwei bis vier deutlich kleinere Absorptionsbanden erschienen in einem Bereich zwischen 320 nm und 430 nm. Diese lokalen Absorptionsmaxima spiegelten eine für Dibenzoacridin bekannte Feinstruktur wider.^[87] Die Emissionsspektren zeigten globale Maxima zwischen 411 nm und 423 nm.

Ausgehend von dem 1,13-Dimethyl-substituierten Derivat **151** mit einem Absorptionsmaxima bei 317 nm waren sowohl das Fluor-substituierte **15j**, als auch das heterozyklische **15a** zu kürzeren Wellenlängen verschoben (**Abb. 43**). Dieser hypsochrome Effekt resultierte aus der jeweiligen Verdichtung des delokalisierten π -Systems. Während Fluor ein sehr schwacher π -Donor ist, überwiegte die starke Eigenschaft als σ -Akzeptor, sodass dieses geringfügig zum quasi-aromatischen π -System beitrug.

Das Thiophenderivat **15a** war dagegen durch den kondensierten Fünfring an sich kleiner. Zudem ist es denkbar, dass Thiophen als elektronenreicher Aromat, ähnlich dem Benzothiophen (**Abb. 32**, S. 44), über einen positiven mesomeren Effekt dem System Elektronen spendet. Folglich wird die Elektronendichte im Acridinkern erhöht.^[88] Die Emissionsspektren dieser Verbindungen erschienen weniger stark verschoben und zeichneten sich durch eine große Bande mit kleineren, unterschiedlich stark ausgeprägten Schultern zwischen 415 nm und 445 nm, aus. Dabei erschien das elektronenärmere fluorsubstituierte Derivat **15j** mit einer leichten Blauverschiebung ($\Delta \lambda \approx 10$ nm) zu den beiden elektronenreicheren Verbindungen. Ebenso nahm die Intensität der Schultern mit zunehmender Elektronendichte der Acridine zu: **15j** > **15l** > **15a**, während deren Ausprägung reziprok abnimmt.

Es folgte der Vergleich der elektronenreichsten Systeme **15f** und **15n** (Abb. 42). Die Lage der Absorptionsmaxima war annähernd identisch (315 nm und 313 nm), während sowohl in der Feinstruktur der Absorption, als auch bei den Emissionsspektren die bathochrome Verschiebung des *tert*-Butyl-Substituenten durch die zusätzliche auxochrome Hydroxylgruppe verstärkt auftrat. Diese lagen um $\Delta \lambda \approx 6$ nm verschoben vor.

Aus den vermessenen Daten wurden zusätzlich die Quantenausbeuten φ_{fluo} im Vergleich zu Chininhemisulfat-Monohydrat als externem Fluoreszenz-Standard berechnet.^[85,86] Diese spiegelt die Effektivität des Energietransfers zwischen absorbierter Strahlung und emittierter Strahlung wider. Es konnte eine deutliche Substituentenabhängigkeit der berechneten φ_{fluo} der Verbindungen beobachtet werden. Die höchste Quantenausbeute wurde für die mehrfach substituierte Verbindung **15n** (0.88) erhalten, wobei der geringste Wert für das Dithienoacridin 15a (0.09) bestimmt wurde. Auch das elektronenreiche Derivat 15f (tert-Butylphenyl) lieferte eine sehr hohe Quantenausbeute von 83%(**Tab. 9**). Dagegen erreichten die am kondensierten Grundkörper funktionalisierten Verbindungen 15j (F, 0.49) und 15l (Me, 0.24) deutlich geringere Ergebnisse.



Abb. 43. Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der divers kondensierten Acridine 15a, 15j und 15l



Abb. 42. Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der elektronenreichen Acridine 15f und 15n

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften und des Redoxverhaltens wurden zusätzlich Zyklovoltammetrie-Messungen für Verbindung 15a durchgeführt. Im Anschluss wurde daraus die HOMO-LUMO-Lücke berechnet. Das aufgenommene Zyklovoltammogramm (Abb. 44) zeigte für das 4,8-Diphenyldithieno[2,3-c:3',2'-h]acridin ein Oxidationspotential von 1.49 V für einen nicht-reversiblen Oxidationsprozess. Daraus wurde die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) $E_{HOMO}^{exp.}$ mit -5.79 eV approximiert. Die dem Schnittpunkt des Absorptionsund Bandlücke konnte aus des Emissionsspektrums von 15a abgeschätzt werden. Aus der zugehörigen Wellenlänge (λ_{gap}^{opt}) wurde E_{gap}^{opt} mit 3.07 eV berechnet, was mit den Werten bekannter, organischer und anorganischer Halbleitermaterialien $(E_{gap} < 4 \text{ eV})$ übereinstimmt.^[89]

Die weitere Verifizierung der Ergebnisse erfolgte durch quantenmechanische Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT).Dafür wurde einB3LYP-Hybridfunktional mit einem 6-311G(d,p)-Basissatz auf die optimierte Geometrie von 15a ohne weitere Einschränkungen bezüglich der Symmetrie angewendet. Die gefundenen



Abb. 44. Zyklovoltammogramm von Dithenoacridin 15a

Synthese Pyridin basierter Wirkstoffe & Funktionsmaterialien

		experimentell	theoretisch
$\lambda_{ ext{gap}}^{ ext{ opt.}}$	[nm]	404^{a}	
$E_{ m gap}$	[ev]	$3.07^{ m b}$	$3.50^{ m e}$
$E_{ m Pot}^{ m ox.}$	[V vs. NHE]	1.49°	
$E_{ m HOMO}$	[eV]	-5.79^{d}	$-5.67^{ m e}$

Tab. 10. Elektrochemische Eigenschaften von Produkt ${\bf 15a}$

^a Aus Schnittpunkt von Absorption und Emission approximiert. ^b Berechnet aus λ_{gap}^{opt} . ^c Messbedingungen: CH₂Cl₂ als Solvens, 0.1 M Bu₄NPF₆ als Leitsalz, Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff, ANE2 als Referenzelektrode und Pt als Gegenelektrode. ^d Berechnet mit $E_{HOMO} = -E_{Pot.}^{ox.} - 4.6 \text{ eV}$. ^e Aus DFT-Berechnungen von optimierten Strukturen mit dem B3LYP-Hybridfunktional und einem 6-311G(d,p)-Basissatz.

experimentellen und theoretischen Werte wurden in Tab. 10 zusammengefasst.

Die experimentellen Daten korrelierten im Allgemeinen mit den theoretisch berechneten Werten. Dabei lag das experimentell ermittelte HOMO mit -5.79 eV etwas tiefer Energieniveau des alsjenes aus DFT-Berechnungen mit -5.67 eV. Es gilt jedoch zu bedenken, dass die Lage des simulierten Energieniveaus stark von der gewählten Methode und dem Basissatz abhängt. Die Bandlücke aus den optischen Spektren war dagegen kleiner (3.07 eV) als die berechnete mit 3.50 eV. Diese geringe Abweichung könnte durch Unterschiede in den betrachteten Strukturen erklärt werden. Während die für die DFT-Berechnungen optimierte Struktur ein planares, aromatisches System darstellte, war aus der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 39, S. 54) bekannt, dass die synthetisierten Verbindungen in einer verbogenen Struktur im Kristallgitter vorliegen. Des Weiteren wurden die Berechnungen für einzelne Moleküle in der Gasphase unter Vernachlässigung intermolekularer Wechselwirkungen durchgeführt. Zyklovoltammetrie wurde dagegen von 15a gelöst inDichlormethan vermessen, wobei Lösungsmitteleffekte und intermolekulare Wechselwirkungen einbezogen wurden. Unter Beachtung der Grenzen der angewendeten Methoden, kann dennoch davon ausgegangen werden, dass die praktischen und theoretischen Ergebnisse annähernd kongruent sind.

Die DFT-Berechnungen ermöglichten außerdem die Darstellung von HOMO und LUMO (**Abb. 45**). Die aus der aromatischen Ebene gedrehten Phenyl-Substituenten trugen dabei nicht zu den dargestellten Grundzuständen



Abb. 45. HOMO (oben) und LUMO (unten) von 15a aus DFT-Rechnungen

bei. Es wurde allerdings bestätigt, dass der Schwefel als Elektronendonor agierte, indem das Grenzorbital des vicinalen Kohlenstoff im HOMO vergrößert erschien. Ebenso wurde im LUMO bestätigt, dass die Grenzorbitale der Acridinstruktur bei Anregung einen größeren Beitrag leisten, als jene der Thiophenringe.



Die Abwandlung der Reaktionsabfolge analog Kapptel 2.3 (S. 40) ausgehend vom 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin ergab 5,9-disubstituierte Diebenzo[a,j]acridine als Konstitutionsisomere (Abb. 46). Demnach wurde zunächst eine regioselektive, doppelte SONOGASHIRA-Reaktion durchgeführt, um die Positionen 2 und 6 zu Reaktionsschritt alkinylieren. Im zweiten wurde die zweifache SUZUKI-MIYAURA-Kupplung vorgenommen die für die doppelte und Zykloisomerisierung nötigen Startmaterialien erhalten.

Die erste Synthesestufe wurde mit von, durch Langer *et al.* bekannte, Reaktionsbedingungen durchgeführt (**Abb. 46**).^[83] Somit erfolgte der Umsatz von



Abb. 47. Regioselektive, zweifache Sonogashira-Reaktion an 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin mit isolierten Ausbeuten

² Großer Dank gilt Erich Ammon, welcher die Optimierungen der Synthesestrategie am Beispiel von **16a** \rightarrow **18a** im Rahmen seiner Masterarbeit durchführte.

2,3,5,6-Tetrachlorpyridin mit Phenylacetylen und 2-Fluorphenylacetylen (2.4 eq.) in Anwesenheit von $Pd(PPh_3)_4$ (0.05 eq.) und CuI (0.05 eq.) in einem Lösungsmittelgemisch aus HN_iPr_2 und 1,4-Dioxan bei 90 °C über 20 h. Die beiden Produkte **16a** (Phenyl) und **16b** (2-Fluorphenyl) wurden in guter und sehr guter Ausbeute gewonnen.

Die anschließende SUZUKI-MIYAURA-Kupplung wurde beispielhaft an der Reaktion von **16a** mit Phenylboronsäure optimiert. Dabei wurde der Einfluss unterschiedlicher Katalysator/Liganden-Systeme, Lösungsmittel, Basen und Reaktionstemperaturen untersucht (**Tab. 11**).

Ausgehend von bereits bekannten Reaktionsbedingungen für die doppelte SUZUKI-Kreuzkupplung an 2,6-bisarylierten Pyridinen (Eintrag 1) wurden mit Pd(dba)₃ (0.025 eq.), nBuPAd₂ (0.05 eq.) und K₃PO₄ (4 eq.) in Toluol (4 ml) bei 100 °C über 22 h lediglich 13% des gesuchten Produktes **17a** erhalten. Die doppelte Menge des Katalysator-Systems, sowie die Verwendung von Pd(OAc)₂

	Cl、	CI	[Po	d]	Ph P	h	
	Ph	^{//} N ^{//} 16a	Ph ^{_E}	3(OH) ₂	Ph 17a	Ph	
	Katalysator	eq.	Ligand	eq.	Solvens	$T \ [^{\circ}C]$	η^{b} [%]
$1^{[82]}$	$Pd(dba)_3$	0.025	$n\mathrm{BuPAd}_2$	0.05	Toluol	100	13
2	$\mathrm{Pd}(\mathrm{dba})_2$	0.05	$n\mathrm{BuPAd}_2$	0.1	Toluol	100	16
3	$\mathrm{Pd}(\mathrm{OAc})_2$	0.05	$n\mathrm{BuPAd}_2$	0.1	Toluol	100	8
4	$\mathrm{Pd}_2(\mathrm{dba})_3$	0.025	$n\mathrm{BuPAd}_2$	0.1	Toluol	100	60
5	$\mathrm{Pd}_2(\mathrm{dba})_3$	0.025	_	_	Toluol	100	Spuren
6	$\mathrm{Pd}_2(\mathrm{dba})_3$	0.025	SPhos	0.1	Toluol	100	37%
7	$\mathrm{Pd}_2(\mathrm{dba})_3$	0.025	$n\mathrm{BuPAd}_2$	0.1	$ m Toluol/H_2O/$ n m BuOH	100	Spuren
8	$\mathrm{Pd}_2(\mathrm{dba})_3$	0.025	$n\mathrm{BuPAd}_2$	0.1	1,4-Dioxan	100	37
9	$\mathrm{Pd}_2(\mathrm{dba})_3$	0.025	$n\mathrm{BuPAd}_2$	0.1	DMF	130	80
10	$\mathrm{Pd}_2(\mathrm{dba})_3$	0.025	$n\mathrm{BuPAd}_2$	0.1	DMF (2 ml)	130	13
11	$Pd_{2}(dba)_{3}$	0.025	$n \mathrm{BuPAd}_2$	0.1	DMF	130	70°

Tab. 11. Optimierung der SUZUKI-Reaktion am 3,5-Dichlor-2,6-bis(phenylethinyl)pyridin

^a Reaktionsbedingungen: 0.23 mmol **16a**, Phenylboronsäure (4 eq.), Kat. Ligand, K_3PO_4 (4 eq.) un d LM (4 ml) unter Argon über 22 h. ^b Isolierte Ausbeuten. ^c Verwendung von Cs_2CO_3 als Base.

als sehr reaktive Katalysator-Vorstufe lieferten kein besseres Ergebnis, während der Einsatz von $Pd_2(dba)_3$ (Eintrag 4) die Ausbeute auf 60% erhöhte.

Folgend wurde der Einfluss des verwendeten Liganden untersucht, indem die Reaktion einerseits ohne weiteren Liganden und andererseits mit SPhos umgesetzt wurde. Die Notwendigkeit des sehr elektronenreichen und sperrigen nBuPAd₂ wurde durch eine Ver-schlechterung der Ergebnisse (Eintrag 5 & 6) deutlich. Die Untersuchung verschiedener Lösungsmittel in Zusammenhang mit der Reaktionstemperatur ergab die höchste Ausbeute (Eintrag 9) von 80% in DMF bei 130 °C. Weiter Versuche mit weniger Solvens zur Erhöhung der Substratkonzentrationen und der Einsatz von Cs₂CO₃ als Base waren erfolglos, sodass Eintrag 9 (**Tab. 11**) die optimierten Reaktionsbedingungen darstellte.

Die Startmaterialien **17a–d** wurden insgesamt in guten Ausbeuten erhalten (**Abb. 48**). Dabei wurde **16a** mit Phenylboronsäure zu **17a** und der sehr elektronenreichen *para*-Anisolboronsäure zu **17b** umgesetzt. Die Reaktionen der 2-Fluor-substituierten Verbindung **16b** waren jedoch anspruchsvoller, da der Fluorsubstituent in Position 2 die sekundäre Kupplung sterisch behinderte. So



Abb. 48. Synthese der Startmaterialien 17a-d mit isolierten Ausbeuten

war die Kupplung mit Phenylboronsäure (**17c**) nicht realisierbar und zusätzliche Aktivierung durch die elektronenreiche *para*-Tolylboronsäure zu **17d** (47%) notwendig. Damit wurde erneut ein Push-Pull-System erhalten. Im Vergleich zu den Regioisomeren (siehe Kapitel 3.1.2, S. 49) war die Aufarbeitung dieser Substrate durch eine schlechtere Löslichkeit aufwändiger.

Es folgte die Zyklisierung der erhaltenen Bisdienylalkine zu den funktionalisierten Dibenzo[a,j]acridinen **18**. Hier konnten erneut ein großer Überschuss von MSA (60 eq.) bei 120 °C über 24 h angewendet werden. Da die Reaktivität der einzelnen Substrate stark voneinander abwich, musste bei diesen Isomeren die Reaktionszeit erhöht werden.

Die Reaktionen von 17a und 17d ergaben die kondensierten Produkte (Abb. 49) 18a und 18c in sehr guten, annähernd quantitativen Ausbeuten von 99% und 93%.

Um die Spaltung des Ethers im Methoxy-substituierten Derivat **18b** zu vermeiden, wurde diese Reaktion bereits nach 3 h abgebrochen. Gleichzeitig war bei dieser Verbindung die Löslichkeit so gering, das eine Reinigung nur durch Kristallisation begrenzt möglich war. Das Produkt **18b** wurde trotz allem in moderaten 32% Ausbeute erhalten. Die Verbindung wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalyse (**Abb. 50**) nachgewiesen. Analog den Konsti-



tutionsisomeren lagen die Phenylsubstituenten verdreht zum aromatischen System vor. Ebenso war das kondensierte, aromatische System des Acridins nicht planar, sondern durch die äußeren Benzenringe um 8.5° und 6.8° entgegengesetzt zur Ebene des Pyridinkerns verbogen.



Abb. 50. Röntgenkristallstruktur des Produktes 18b

4 Zusammenfassung

Die Synthese neuartiger, polykondensierter Heterozyklen ermöglicht die Entwicklung unbekannter biologisch aktiver Wirkstoffe und Funktionsmaterialien mit verbesserten oder innovativen physikalischen Eigenschaften. Dabei spielt die Anwesenheit unterschiedlichster funktioneller Gruppen und deren Modifizierbarkeit eine große Rolle, indem bereits kleinste Veränderungen der Struktur große Auswirkungen auf Aktivität und Funktionalität haben.

Sowohl für Forschung als auch Industrie ist es relevant, komplexe Strukturen über möglichst simple und kurze Synthesewege zu erhalten. Das bedeutet, dass einerseits die Verwendung leicht zugängliche Synthesebausteine angestrebt wird. Andereseits sind einfache, zeitschonende Verfahren ohne die Notwendigkeit komplexer Reaktortechnik, beispielsweise Hochdruck- oder Hochtemperaturanlagen, vorteilhaft. Weiterhin sind Methoden ohne den Einsatz kostspieliger Metallkatalysatoren, wie Palladium oder Platin, wirtschaftlich erstrebenswert.

Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen besitzen durch C-C-Verknüpfungen unterschiedlichster Bausteine ein großes Potential, komplexe und funktionalisierte Moleküle aufzubauen. Gleichzeitig werden in diesen Reaktionen eine große Anzahl verschiedenster funktioneller Gruppen toleriert.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden etablierte Kupplungsreaktionen angewendet und substratspezifisch optimiert, um funktionalisierte Ausgangsstoffe für die Synthese polykondensierter Heterozyklen zu erhalten. Die anschließende intramolekulare, elektrophile Zykloisomerisierung wurde durch den Einsatz verschiedener LEWIS- oder BRØNSTED-Säuren erreicht.

Mit Hilfe der dargestellten Synthesestrategien konnten verschiedene, stickstoff- und schwefelhaltige Polyaromaten aufgebaut werden. Dabei wurden jeweils diverse funktionelle Gruppen an den unterschiedlichen Systemen eingeführt.



Abb. 51. Übersicht der Ergebnisse der Monozyklisierungen

Im ersten Projekt (**Abb. 51**) wurden neuartige, dreigliedrige Pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridine ausgehend von 2-Amino-3-brompyridin hergestellt. Die 6-substituierten Diazaverbindungen **3a**-**n** wurden unter Katalyse mit PtCl₂ in moderaten bis guten Ausbeuten synthetisiert.

Nachfolgend wurden die neuartigen 6-substituierten Benzo- und Thieno[h]chinoline **6a–v**, sowie die 4-substituierten Benzo- und Thieno[f]chinoline **9a–h** als Konstitutionsisomere ausgehend von 2,3-Dibrompyridin synthetisiert. Die kondensierten S,N-Heterozyklen wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Dabei lief die Zyklisierung in Gegenwart von Methansulfonsäure ohne die Verwendung von schwermetallbasierten Katalysatoren ab.

Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Isomere zeigten sich bereits beim Vergleich der Schmelzpunkte ausgewählter Verbindungen.

Ausgehend von 3,4-Dibrompyridin konnte über eine analoge Synthesestrategie das Konstitutionsisomer **12** in 79% Ausbeute isoliert werden.

Im letzten Projekt erfolgte die Synthese neuartiger, symmetrischer 4,8-disubstituierte Dithieno[2,3-c:3',2'-h]acridine **15a–c**, 5,9-disubstituierte Dibenzo[c,h]acridine **15d–n**, sowie deren Konstitutionsisomere, 5,9-disubstituierte Dibenzo[a,j]acridine, **18a–c** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten. Alle Verbindungen konnten ausgehend von ihren Hexadienin-Startmaterialien ohne



Abb. 52. Zusammenfassung der Ergebnisse der Biszyklisierung

den Einsatz von Metallkatalysatoren-vermittelt durch BRØNSTED-Säuren gewonnen werden.

Die symmetrischen Acridine wurden zusätzlich hinsichtlich ihrer photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert. Dabei wurden in Abhängigkeite der Substituenten bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm Quantenausbeuten zwischen 9% und 88% bestimmt.

Weiterhin wurde 4,8-Diphenyldithieno[2,3-c:3',2'-h]acridin **15a** elektrochemisch durch die Durchführung von Zyklovoltametrie-Experimenten untersucht. Die experimentell bestimmte HOMO-LUMO-Bandlücke (3.07 V) wurde mittels DFT-Berechnungen im Rahmen der erwarteten Abweichungen bestätigt. Aus den quantenmechanischen Berechnungen konnten die entsprechenden Grenzorbitale abschließend veranschaulicht werden.

Appendix

A. Experimenteller Teil

a. Allgemeine Informationen

Alle eingesetzten Chemikalien sowie trockenen Lösungsmittel (Toluol, Xylol, 1,4-Dioxan, MeCN) wurden, falls nicht anders gekennzeichnet, aus kommerziellen Quellen erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Lösungsmittel für Extraktionen und Säulenchromatographie wurden vor ihrer Verwendung destilliert. Für die Säulenchromatographie wurde Merck Silica Gel 60 (Partikelgröße 63–200 μ m) 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 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ der ¹H- und ¹³C-Spektren wurden auf die undeuterierten Restsignale der deuterierten Lösungsmittel CDCl_3 ($\delta_{1\text{H}}$ 7.26 ppm, $\delta_{13\text{C}}$ 77.2 ppm), $\text{DMSO-}d_6 ~((\delta_{\text{\tiny IH}} ~2.50 \text{ ppm}, ~\delta_{\text{\tiny I3C}} ~39.5 \text{ ppm}) ~\text{oder} ~\text{TFA-}d ~(\delta_{\text{\tiny IH}} ~11.50 \text{ ppm}, ~\delta_{\text{\tiny I3C}}$ 164.2 ppm) referenziert. Die Multiplizitäten der Signale, resultierend aus Spin-Spin-Korrelation, wurden folgendermaßen charakterisiert: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q) und Multiplett (m). Genauere Darstellung erfolgte durch die Angabe der zugehörigen Kopplungskonstanten J. 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{v} 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

| I

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 (**mp**) wurde mit einem Micro-Hot-Stage GalenTM III (Cambridge Instruments) durchgeführt und ist unkorrigiert.

Für ausgewählte Verbindungen erfolgte eine Röntgenstrukturanalyse (X-Ray) von Einkristallen durch ein Bruker Apex Kappa II Diffraktometer mit CCD Kamera. Absorptionsspektren (UV/VIS) wurden mit einem Agilent Cary 60 UVVis Spektrophotometer und Emissionsspektren (Fluoreszenz) mit einem Agilent Cary Eclipse Fluorescence Spektrophotometer aufgenommen. Zyklovoltammetrie-Messungen (CV) wurden in CH_2Cl_2 mit Bu_4NPF_6 (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.

b. Arbeitsvorschriften & Datensätze

(1) Pyrrolo[1,2-a][1,8] naphthyridine



Startmaterialen

3-Brom-2-([1H]-pyrrol-1-yl)pyridin 1. Zu einer Lösung von 2-Amino-3-brompyridin (5.8 mmol, 1.0 g) in 1.5 ml DCE wurden bei
80 °C 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran (1.05 eq., 6.1 mmol, 0.79 ml)



gegeben. Ein Gemisch aus H₂O/HOAc (2:1, 2 ml) wurde zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h bei 80 °C gerührt. Daraufhin wurde das Rohprodukt mit destilliertem Wasser gewaschen und mit DCM extrahiert. Nach Eindampfen des organischen Lösungsmittels wurde das Produkt **1** durch Säulenchromatogrphie (Heptan/DCM, 5:1) als weißer Feststoff (978.1 mg, 76%) erhalten; **mp** 36–39 °C. ¹**H NMR (300 MHz, CDCl₃)** δ 8.45 (dd, ³*J* = 4.6 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.03 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.41–7.32 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 7.11 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ³*J* = 4.6 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 6.39–6.32 (m, 2H, CH_{Pyrrol}) ppm. ¹³C **NMR (75 MHz, CDCl₃)** δ 150.1 (C_{Pyr}), 147.6, 143.7, 122.7 (CH_{Pyr}), 121.5 (CH_{Pyrrol}), 112.5 (C_{Pyr}), 110.2 (CH_{Pyrol}) ppm. **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 224 ([C₉H₇^{s1}BrN₂]⁺, 98), 222 ([C₉H₇⁷⁹BrN₂]⁺, 100), 198 (16), 197 (42), 196 (17), 195 (41), 158 (12), 156 (12), 143 (20), 142 (18), 117 (12), 116 (60), 89 (20), 78 (12), 76 (25), 63 (12), 51 (18), 50 (17), 39 (18). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für C₉H₇⁷⁹BrN₂ ([M+H]⁺) 222.98654, gefunden 222.98668. Berechnet für C₉H₇⁸¹BrN₂ ([M+H]⁺) 224.98453, gefunden 224.98458.

Synthese der 3-Akinyl-2-pyrrolylpyridine 2a–o: 1 wurde in 3 ml MeCN unter einer Argon Atmosphäre aufgelöst. Es folgte die Zugabe von $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.03 eq.), CuI (0.02 eq.) und NEt₃ (3 eq.) und anschließend das jeweilige Acetylen (1.2 eq.). Die Reaktion wurde über 24 h bei 50 °C gerührt. Folgend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit destilliertem Wasser gewaschen und mit DCM extrahiert. Das Rohprodukt aus den organischen Phasen wurde durch Säulenchromatographie (Heptan/DCM, 5:1) gereinigt und die alkinylierten Startmaterialien **2a–o** erhalten. Dabei wurden 1-2 ml NEt₃ zu 250 ml Eluentengemisch zugefügt, um das saure Kieselgel zu neutralisieren.

3-(Phenylethinyl)-2-([1H]-pyrrol-1-yl)pyridin 2a. Die

Reaktion von 1 (0.9 mmol, 200 mg) mit Phenylacetylen (1.08 mmol, 118.3 µl) ergibt 2a als hellbraunen Feststoff (382 mg, 88%); mp 82–84 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)



• 8.43 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.96 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.85–7.80 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 7.57–7.50 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.42–7.34 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.16 (dd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 6.39– 6.35 (m, 2H, CH_{Pyrrol}) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) **•** 151.3 (C_{Pyr}), 147.9, 143.4 (CH_{Pyr}), 131.6, 129.1, 128.6 (CH_{Ph}), 122.6 (C_{Ph}), 120.8 (CH_{Pyrrol}), 120.2 (CH_{Pyr}), 110.5 (CH_{Pyrrol}), 110.4 (C_{Pyr}), 96.1, 85.7 (C_{Alkin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) **•** 3052 (w), 1562 (w), 1469 (w), 1437 (m), 1336 (w), 1060 (w), 800 (w), 728 (m), 687 (m), 624 (w), 553 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 244 ([M]⁺, 100), 243 (77), 242 (43), 241 (5), 218 (11), 216 (8), 215 (5), 214 (6), 190 (6), 189 (5), 177 (6), 151 (6), 150 (9), 121 (11), 109 (6), 77 (5), 75 (5), 51 (5), 39 (5). HRMS (EI) berechnet für C₁₇H₁₂N₂ (M⁺) 244.09950, gefunden 244.09919.

3-((4-Fluorophenyl)ethynyl)-2-([1H]-pyrrol-1-yl)-

pyridin 2b. 1 (0.5 mmol, 111.5 mg) und 4-Ethinyl-1-fluorbenzen (0.6 mmol, 68.8 μl) ergaben **2b** als gelben Feststoff (113 mg, 86%); mp 78–82 °C. ¹H NMR (250 MHz,



CDCl₃) δ 8.43 (dd, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.9$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.93 (dd, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.9$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.83–7.72 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 7.56–7.46 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.15 (dd, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.12–7.02 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.38 (dt, ${}^{3}J = 3.8$ Hz, ${}^{4}J = 2.3$ Hz, 2H, CH_{Pyrrol}) ppm. ¹⁹F NMR (235 MHz, CDCl₃) \bullet -109.4 ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 162.98 (d, ${}^{1}J_{C,F} = 250.9$ Hz, CF), 151.3 (C_{Pyr}), 148.0, 143.1 (CH_{Pyr}), 133.50 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 8.5$ Hz, CH_{Ar}), 120.7 (CH_{Pyrrol}), 120.2 (CH_{Pyr}), 118.67 (d, ${}^{4}J_{C,F} = 3.5$ Hz, C_{Ar}), 115.97 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 22.2$ Hz, CH_{Ar}), 110.4 (CH_{Pyrrol}), 110.1 (C_{Pyr}), 94.9 (C_{Alkin}), 85.40 (d, ${}^{5}J_{C,F} = 1.6$ Hz, C_{Alkin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3049 (w), 1600 (w), 1562 (w), 1505 (w), 1472 (w), 1439 (w), 1216 (w), 1056 (w), 833 (w), 806 (w), 728 (m), 640 (w), 620 (w), 532 (w), 522 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 262 ([M]+, 100), 261 (75), 260 (39), 236 (12), 234 (7), 232 (5), 208 (5), 195 (5), 169 (5), 168 (7), 130 (5), 118 (5), 39 (5). HRMS (EI) berechnet für C₁₇H₁₁FN₂ (M⁺) 262.09008, gefunden 262.08955.

3-((2-Fluorphenyl)ethinyl)-2-([1H]-pyrrol-1-yl)pyridin

2c. 2-Ethinyl-1-fluorbenzen (0.6 mmol, 78 μl) reagierte mit 1
(0.5 mmol, 111.5 mg) zum Öl 2c (106 mg, 81%); R_f 0.39
(Heptan/EtOAc 5:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.44



(dd, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.9$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.97 (dd, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.9$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.88–7.83 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 7.50 (ddd, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, ${}^{3}J = 7.1$ Hz, ${}^{4}J = 2.0$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.39–7.33 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.15 (dd, ${}^{3}J = 7.6$ Hz, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.21–7.11 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.40–6.35 (m, 2H, CH_{Pyrrol}) ppm. ¹⁹F NMR (235 MHz, CDCl₃) δ –109.1 ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 162.92 (d, ${}^{1}J_{C,F} = 252.7$ Hz, CF), 151.2 (C_{Pyr}), 148.4, 143.6 (CH_{Pyr}), 133.32 (d, ${}^{4}J_{C,F} = 1.3$ Hz, CH_{Ar}), 130.87 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 8.0$ Hz, CH_{Ar}), 124.24 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 3.7$ Hz, CH_{Ar}), 120.7 (CH_{Pyrrol}), 120.1 (CH_{Pyr}), 115.80 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 20.6$ Hz, CH_{Ar}), 111.31 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 15.6$ Hz, C_{Ar}), 110.5 (CH_{Pyrrol}), 110.2 (C_{Pyr}), 90.54 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 3.2$ Hz, C_{Alkin}), 89.6 (C_{Alkin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ 3065 (br, w), 2921 (w), 1708 (br, w), 1560 (m), 1472 (m), 1434 (m), 1224 (m), 1095 (m), 1058 (m), 797 (m), 754 (s), 728 (s), 544 (m), 470 (m) cm⁻¹. MS (EI, 70 eV) m/z (%) 262 ([M]⁺, 100), 261 (61), 260 (33), 243 (6), 242 (8), 236 (10),

Β̈́r

234 (5), 168 (5), 130 (5), 118 (5). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für $C_{17}H_{11}FN_2$ ([M+H]⁺) 263.09790, gefunden 263.09786.

3-((2-Bromphenyl)ethinyl)-2-([1H]-pyrrol-1-yl)pyridin

2d. 1-Brom-2-ethinylbenzen (0.6 mmol, 76 μl) reagierte mit 1
(0.5 mmol, 111.5 mg) zum Öl 2d (158 mg, 97%); R_f 0.41
(Heptan/EtOAc 5:1). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.45

(dd, ${}^{3}J = 4.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.01 (dd, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.9$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.89–7.84 (m, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.63 (dd, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.2$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.53 (dd, ${}^{3}J = 7.6$ Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.40–7.34 (m, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.31 (td, ${}^{3}J = 7.6$ Hz, ${}^{4}J = 1.3$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.23 (dd, ${}^{3}J = 7.9$ Hz, ${}^{4}J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.17 (dd, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 6.36 (dd, ${}^{3}J = 2.1$ Hz, ${}^{3}J = 3.9$ Hz, 2H, CH_{Pyrrol}) ppm. 13 C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 151.1 (C_{Pyr}), 148.4, 143.8 (CH_{Pyr}), 133.5, 132.7, 130.2, 127.3 (CH_{Ar}), 125.6, 124.8 (C_{Ar}), 120.8 (CH_{Pyrrol}), 120.2(CH_{Pyr}), 110.6 (CH_{Pyrrol}), 109.7 (C_{Pyr}), 94.6, 89.8 (C_{Alkin}) ppm. MS (EI, 70 eV) m/z (%) 324 ([C₁₇H₁₁⁸¹BrN₂]⁺, 52), 323 (15), 322 ([C₁₇H₁₁⁷⁹BrN₂]⁺, 55), 321 (6), 244 (7), 243 (39), 242 (100), 241 (12), 216 (10), 215 (10), 214 (20), 190 (6), 189 (8), 188 (8), 187 (6), 151 (6), 150 (11), 149 (6), 121 (19), 108 (9), 99 (6), 94 (6), 75 (8), 51 (6), 39 (8). HRMS (EI) berechnet für C₁₇H₁₁⁸¹BrN₂ (M⁺) 322.01001, gefunden 322.00954. Berechnet für C₁₇H₁₁⁸¹BrN₂ (M⁺) 324.00797, gefunden 324.00801.

3-((4-tert-Butylphenyl)ethinyl)-2-([1H]-pyrrol-1-

yl)-pyridin 2e. Die Reaktion von 1 (0.5 mmol, 111.5 mg) mit 4-*tert*-Butylphenylacetylen (0.6 mmol, 108 µl) ergibt das Startmaterial 2e als Öl (155 mg, 98%);



 $R_{\rm f} 0.45$ (Heptan/EtOAc 5:1). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta 8.42$ (dd, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.9$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.94 (dd, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.9$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.86–7.79 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 7.48 (d, ${}^{3}J = 8.6$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.40 (d, ${}^{3}J = 8.7$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.15 (dd, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 6.43–6.35 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 1.34 (s, 9H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 152.5 (C_{Pyr}), 147.8, 143.2 (CH_{Pyr}), 131.3, 125.7 (CH_{Ar}), 120.7(CH_{Pyrrol}), 120.2 (CH_{Pyr}), 119.6 (C_{Ar}), 110.5 (C_{Pyr}), 110.3 (CH_{Pyrrol}), 110.2 (C_{*t*Bu}), 96.3, 85.1 (C_{Alkin}), 35.0 (C_{*t*Bu}), 31.3 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** $\tilde{\nu}$ 2953 (w), 1562 (w), 1469 (w), 1437 (w), 1338 (w), 1059 (w), 926 (w), 833 (w), 724 (m), 625 (w), 561 (w). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 300 ([M]⁺, 67), 286 (23), 285 (100), 284 (8), 283 (8), 270 (23), 269 (18), 268 (10), 267 (5), 258 (6), 257 (27), 255 (18), 244 (13), 243 (20), 242 (21), 241 (5), 128 (26), 121 (6), 115 (6), 41 (7), 39 (5). **HRMS (EI)** berechnet für C₂₁H₂₀N₂ (M⁺) 300.16210, gefunden 300.16165.

3-((4-Methylphenyl)ethinyl)-2-([1H]-pyrrol-1-yl)-

pyridine 2f. 4-Ethinyltoluol (0.6 mmol, 76 µl) und 1 (0.5 mmol, 111.5 mg) ergaben den hellgelben Feststoff 2f (101 mg, 78%); mp 71–75 °C. ¹H NMR (250 MHz,



CDCl₃) δ 8.42 (dd, ³*J* = 4.8 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.94 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.89–7.79 (m, 2H, CH_{Pyrol}), 7.43 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.18 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.14 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ³*J* = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 6.43–6.33 (m, 2H, CH_{Pyrol}), 2.39 (s, 3H, Me) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 151.2 (C_{Pyr}), 147.7, 143.2 (CH_{Pyr}), 139.4 (C-Me), 131.4, 129.4 (CH_{Ar}), 120.7 (CH_{Pyrol}), 120.2 (CH_{Pyr}), 119.5 (C_{Ar}), 110.5 (C_{Pyr}), 110.3 (CH_{Pyrol}), 96.3, 85.1 (C_{Alkin}), 21.7 (Me) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3030 (w), 2916 (w), 1703 (br, w), 1565 (w), 1474 (w), 1439 (w), 1339 (w), 1311 (w), 1099 (w), 1060 (w), 1017 (w), 818 (w), 733 (m), 529 (w). MS (EI, 70 eV) *m/z* (%) 258 ([M]⁺, 100), 257 (47), 256 (12), 255 (17), 243 (15), 242 (36), 232 (7), 231 (6), 128 (6), 39 (5). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₁₈H₁₄N₂ ([M+H]⁺) 259.12297, gefunden 259.12281.

3-((3-Methylphenyl)ethinyl)-2-([1H]-pyrrol-1-yl)-

pyridin 2g. 3-Ethinyltoluol (0.6 mmol, 77 µl) und 1(0.5 mmol, 111.5 mg) ergaben 2g als gelbes Öl (123 mg,



 $(95\%); R_{\rm f} 0.44 \text{ (Heptane/EtOAc 5:1)}. ^{1}\text{H NMR} (250 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3) \delta 8.43 \text{ (dd,})$ ${}^{3}J = 4.8 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.9 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{Pvr}), 7.94 \text{ (dd, } {}^{3}J = 7.7 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.9 \text{ Hz}, 1 \text{H},$ CH_{Pyr}), 7.90–7.86 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 7.40–7.35 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.29 (t, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.24–7.18 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.14 (dd, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 6.45–6.41 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 2.39 (s, 3H, Me) ppm. ¹³C NMR (63 MHz,

CDCl₃) δ 151.2 (C_{Pvr}), 147.8, 143.1 (CH_{Pvr}), 138.2 (CMe), 132.0, 129.9, 128.6, 128.4 (CH_{Ar}), 122.3 (C_{Ar}), 120.6 (CH_{Pyrrol}), 120.1 (CH_{Pyr}), 110.3 (CH_{Pyrrol}), 110.2 (C_{Pvr}) , 96.2, 85.3 (C_{Alkin}) , 21.3 (Me) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 2915 (w), 1705 (br, w), 1558 (w), 1474 (w), 1433 (w), 1308 (w), 1165 (w), 1057 (w), 782 (w), 728 (w), 687 (w), 442 (w), 406 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 258 ([M]⁺, 100), 257 (42), 256 (11), 255 (17), 243 (16), 242 (36), 231 (8), 128 (5). HRMS (ESI-TOF) berechnet für $C_{18}H_{14}N_2$ ([M+H]⁺) 259.12297, gefunden 259.12289.

3-((4-Methoxyphenyl)ethinyl)-2-([1H]-pyrrol-1-

yl)-pyridin 2h. 1 (0.25 mmol, 56 mg) and 4-Ethinylanisol (0.3 mmol, 40 µl) ergaben 2h als Feststoff (61 mg, 89%); mp 61–64 °C. ¹H NMR (300 MHz,



CDCl₃) $\delta 8.40 \text{ (dd, } {}^{3}J = 4.8 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.9 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{CH}_{Pyr}$), 7.92 (dd, ${}^{3}J = 7.7 \text{ Hz}$, $^{4}J = 1.9 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{Pvr}), 7.85-7.79 \text{ (m, 2H, CH}_{Pvrrol}), 7.48-7.45 \text{ (m, 2H, CH}_{Ar}),$ 7.14 (dd, ${}^{3}J = 7.7 \text{ Hz}, {}^{3}J = 4.8 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{CH}_{Pyr}$), 6.94–6.86 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.42– 6.31 (m, 2H, CH_{Pvrrol}), 3.83 (s, 3H, OMe) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 160.3 (COMe), 151.1 (C_{Pyr}), 147.6, 143.0 (CH_{Pyr}), 133.1 (CH_{Ar}), 120.7 (CH_{Pyrrol}), 120.2 (CH_{Pyr}), 114.7 (C_{Ar}), 114.3 (CH_{Ar}), 110.7 (C_{Pyr}), 110.3 (CH_{Pyrrol}), 96.2, 84.5 (C_{Alkin}), 55.5 (OMe) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3011 (br, w), 2215 (w), 1604 (w), 1508 (m), 1435 (w), 1245 (m), 1173 (w), 1028 (w), 833 (w), 725 (m), 699 (w), 536 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 274 ([M]⁺, 100), 260 (6), 259 (33), 258 (7), 242 (5), 232 (7), 231 (41), 230 (25), 229 (29), 205 (13), 203 (11), 177 (5), 176 (5), 164(7), 137 (6), 115 (7), 39 (5). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O$ $([M+H]^+)$ 275.11789, gefunden 275.11784.

3-((3-Methylphenyl)ethinyl)-2-([1H]-pyrrol-1-yl)-

pyridin 2i. 3-Ethiynyltoluol (0.6 mmol, 77 µl) und 1 (0.5 mmol, 111.5 mg) lieferten Startmaterial 2i als gelbes Öl (123 mg, 95%); $R_{\rm f}$ 0.44 (Heptan/EtOAc 5:1).



¹**H** NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.43 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.94 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.90–7.86 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 7.40– 7.35 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.29 (t, ³J = 7.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.24–7.18 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.14 (dd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 6.45–6.41 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 2.39 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 151.2 (C_{Pyr}), 147.8, 143.1 (CH_{Pyr}), 138.2 (CMe), 132.0, 129.9, 128.6, 128.4 (CH_{Ar}), 122.3 (C_{Ar}), 120.6 (CH_{Pyrrol}), 120.1 (CH_{Pyr}), 110.3 (CH_{Pyrrol}), 110.2 (C_{Pyr}), 96.2, 85.3 (C_{Alkin}), 21.3 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 2915 (w), 1705 (br, w), 1558 (w), 1474 (w), 1433 (w), 1308 (w), 1165 (w), 1057 (w), 782 (w), 728 (w), 687 (w), 442 (w), 406 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 258 ([M]⁺, 100), 257 (42), 256 (11), 255 (17), 243 (16), 242 (36), 231 (8), 128 (5). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₁₈H₁₄N₂ ([M+H]⁺) 259.12297, gefunden 259.12289.

3-((4-Methoxy-2-methylphenyl)ethinyl)-2-([1H]pyrrol-1-yl)-pyridine 2j. Aus der Reaktion von 1 (0.5 mmol, 111.5 mg) und 1-Ethinyl-4-methoxy-2-

methylbenzen (0.6 mmol, 87.7 mg) ging **2j** als gelbes Öl



(141 mg, 98%) hervor; $R_{\rm f}$ 0.50 (Heptan/EtOAc 5:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.40 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.93 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.82–7.77 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 7.42 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.15 (dd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 6.77 (d, ⁴J = 2.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.73 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.38–6.31 (m, 2H, CH_{Pyrrol})), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 2.45 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 160.3 (COMe), 151.0 (C_{Pyr}), 147.6, 143.2 (CH_{Pyr}), 142.4 (CMe), 133.6 (CH_{Ar}), 120.7 (CH_{Pyrrol}), 120.2 (CH_{Pyr}), 115.4 (CH_{Ar}), 55.4 (OCH₃), 21.2 (CH₃) ppm. IR

(ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 2916 (br, w), 2205 (w), 1706 (br, w), 1602 (m), 1560 (m), 1472 (m), 1433 (m), 1294 (m), 1236 (s), 1036 (m), 797 (m), 727 (m), 561 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 288 ([M]⁺, 58), 287 (100), 273 (19), 272 (17), 271 (8), 261 (8), 256 (7), 255 (10), 245 (14), 244 (21), 243 (42), 242 (18), 230 (7), 229 (8), 218 (10), 205 (9), 151 (6), 128 (6), 122 (7), 39 (7). HRMS (ESI-TOF) berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O$ ([M+H]⁺) 289.13354, gefunden 289.13364.

2-([1*H*]-Pyrrol-1-yl)-3-(thien-3-ylethinyl)pyridin 2k. Substrat 1 (0.5 mmol, 111.5 mg) und 3-Ethinylthiophen (0.6 mmol, 59 µl) erbrachten 2k als gelbes Öl (117 mg, 94%); $R_{\rm f}$ 0.48 (Heptan/EtOAc 5:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)



 $\delta 8.42$ (dd, ³*J* = 4.8 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.92 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.87–7.81 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 7.57 (dd, ⁴*J* = 3.0 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H, CH_{Thiophph}), 7.32 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ⁴*J* = 3.0 Hz, 1H, CH_{Thiophph}), 7.21 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H, CH_{Thiophph}), 7.12 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ³*J* = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 6.44–6.38 (m, 2H, CH_{Pyrrol}) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 151.1 (C_{Pyr}), 147.8, 143.0 (CH_{Pyr}), 129.5, 129.4, 125.8 (CH_{Thiophph}), 121.5 (C_{Thiophph}), 120.6 (CH_{Pyrrol}), 120.1 (CH_{Pyr}), 110.3 (CH_{Pyrrol}), 110.0 (C_{Pyr}), 91.4, 85.2 (C_{Alkin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3107 (w), 3050 (w), 1561 (w), 1473 (w), 1438 (w), 1335 (w), 1058 (w), 1017 (w), 869 (w), 781 (w), 726 (m), 625 (w). MS (EI, 70 eV) *m/z* (%) 250 ([M]⁺,100), 249 (62), 248 (24), 224 (11), 223 (5), 222 (6), 205 (18), 140 (5), 113 (5), 45 (5), 39 (5). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₁₅H₁₀N₂S ([M+H]⁺) 251.06375, gefunden 251.06395.

3-(Zyklohexylethinyl)-2-([1*H*]-pyrrol-1-yl)pyridin 21. Die Reaktion von 1 (1 mmol, 223 mg) mit Ethinylzyklohexan (1.2 mmol, 157 µl) resultierte dem gelben Öl 21 (214 mg, 86%); $R_{\rm f}$ 0.56 (Heptan/EtOAc 5:1). ¹H NMR (250 MHz,



CDCl₃) δ 8.35 (dd, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.9$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.81 (dd, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.9$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.81–7.77 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 7.07 (dd, ${}^{3}J = 7.7$ Hz,

 ${}^{3}J = 4.8 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{Pvr}), 6.36-6.29 \text{ (m, 2H, CH}_{Pvrrol}), 2.64 \text{ (tt, }{}^{3}J_{a.a} = 9.2 \text{ Hz},$ ${}^{3}J_{\rm a.e} = 3.8$ Hz, 1H, $CH_a),$ 1.96 - 1.84(m, 2H, CH_2), 1.81-1.67 (m,2H, CH₂), 1.63-1.48 (m, 3H, CH₂), 1.45-1.30 (m, 3H, CH₂) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 151.2 (C_{Pyr}), 147.2, 143.6 (CH_{Pyr}), 120.6 $(CH_{Pvrrol}), 120.0 (CH_{Pvr}), 110.9 (C_{Pvr}), 109.9 (CH_{Pvrrol}), 101.7, 76.9 (C_{Alkin}), 32.2$ (CH₂), 30.1 (CH), 25.9, 25.0 (CH₂) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 2926 (m), 2852 (w), 2223 (w), 1717 (br, w), 1451 (m), 1434 (s), 1336 (m), 1074 (m), 926 (m), 796 (m), 726 (s), 617 (w). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 250 ([M]⁺, 28), 249 (20), 221 (18), 209 (13), 207 (23), 206 (13), 205 (17), 196 (17), 195 (100), 193 (20), 192 (12), 182 (24), 181 (16), 169 (17), 168 (22), 155 (14). HRMS (ESI-TOF) berechnet für $C_{17}H_{18}N_2$ ([M+H]⁺) 251.15428, gefunden 251.15414.

3-(n-Hex-1-in-1-yl)-2-([1H]-pyrrol-1-yl)pyridin

2m. 1-Hexin (0.6 mmol, 69 µl) und 1 (0.5 mmol,
111.5 mg) führen zum Substrat 2m als gelbes Öl



(98 mg,87%); $R_{\rm f}$ 0.43 (Heptan/EtOAc 5:1). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.36 (dd, ³J = 4.8 Hz, ³J = 1.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.81 (dd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 1.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.79–7.74 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 7.08 (dd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 6.36–6.32 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 2.45 (t, ³J = 7.0 Hz, 2H, CH₂), 1.70–1.53 (m, 2H, CH₂), 1.54–1.40 (m, 2H, CH₂), 0.96 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 151.3 (C_{Pyr}), 147.2, 143.6 (CH_{Pyr}), 120.6 (CH_{Pyrrol}), 120.0 (CH_{Pyr}), 110.9 (C_{Pyr}), 110.0 (CH_{Pyrrol}), 98.0, 76.9 (C_{Alkin}), 30.4, 22.2, 19.5 (CH₂), 13.7 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ 2930 (w), 2870 (w), 2230 (w), 1530 (m), 1474 (m), 1434 (s), 1336 (m), 1073 (m), 1068 (m), 925 (m), 797 (m), 725 (s), 517 (m), 545 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 224 ([M]⁺, 5), 223 (8), 209 (5), 196 (5), 195 (22), 194 (6), 193 (7), 183 (13), 182 (100), 181 (67), 179 (14), 169 (5), 168 (14), 155 (12), 154 (9), 153 (6), 128 (5), 127 (7), 63 (5), 51 (5), 43 (7), 41 (14), 39 (12), 29 (5). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₁₅H₁₆N₂ ([M+Na]⁺) 247.12057, gefunden 247.12030.

2-([1H]-Pyrrol-1-yl)-3-((triisopropylsilyl)ethinyl)-

pyridin 20. Die Reaktion von 1 (1 mmol, 223 mg) mit Ethinyltriisopropylsilan (1.2 mmol, 269 µl) ergab 20 als



hellgelbes Öl (295 mg, 94%); $R_{\rm f}$ 0.60 (Heptan/EtOAc 5:1). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.40 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.90 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.88–7.85 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 7.09 (dd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 6.33–6.27 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 1.16–1.09 (m, 21H, CH₃) ppm. ²⁹Si INEPT NMR (60 MHz, CDCl₃) δ –1.4 ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 151.2 (C_{Pyr}), 148.0, 144.5 (CH_{Pyr}), 120.6 (CH_{Pyrrol}), 119.9 (CH_{Pyr}), 110.3 (CH_{Pyrrol}), 110.0 (C_{Pyr}), 102.8, 99.7 (C_{Alkin}), 18.8 (CH₃), 11.5 (CH_{4Pr}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 2942 (w), 2864 (m), 2153 (w), 1720 (br, w), 1531 (m), 1476 (m), 1436 (s), 1070 (m), 881 (m), 727 (m), 674 (m), 629 (m), 557 (w), 412 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 324 ([M]⁺, 12), 282 (32), 281 (100), 253 (23), 240 (12), 239 (30), 225 (14), 223 (10), 211 (18), 209 (11), 195 (35), 181 (15), 169 (12), 168 (12), 43 (10). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₂₀H₂₈N₂Si ([M+H]⁺) 325.20945, gefunden 325.20938.

Produkte 3a–n

Allgemeine Vorschrift \mathbf{zur} Synthese \mathbf{der} Pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridine: Die 3-Akinyl-2-pyrrolylpyridine 2a-o wurden in Xylol (3 ml, Isomerengemisch) unter Argon Atmosphäre aufgelöst. Es erfolgte die Zugabe des Katalysators PtCl₂ (0.05 eq.). Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Rohprodukt mit destilliertem Wasser verdünnt und mit DCM extrahiert. Zur weiteren Aufreinigung wurde eine Säulenchromatographie (Heptan/DCM, $5:1 \rightarrow 3:1$)durchgeführt. Dabei wurden zur Neutralisation des sauren Kieselgels 1–2 ml NEt₃ zum Eluentengemisch (250 ml) hinzugefügt.

6-Phenylpyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin 3a. 2a(0.2 mmol, 50 mg) wurde mit $PtCl_2$ (0.01 mmol, 2.7 mg) zur Verbindung **3a**, einem hellgelben Feststoff, (25 mg, 50%) zyklisiert; mp 102–105 °C. 1 H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) (dd. $\delta 8.54$ ${}^{3}J = 4.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz, 1H, CH_{Naphth}), 8.46 (dd, ${}^{3}J = 2.9$ Hz, ${}^{4}J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Pvrrol} , 7.97 (dd, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz, 1H, CH_{Naphth}), 7.72 (dd, ${}^{3}J = 8.0$ Hz, ${}^{4}J = 1.6 \text{ Hz}, 2 \text{H}, C \text{H}_{\text{Ph}}), 7.55 - 7.44 \text{ (m, 3H, C H}_{\text{Ph}}), 7.30 \text{ (dd, }{}^{3}J = 7.7 \text{ Hz},$ ${}^{3}J = 4.7 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Naphth}}), 6.91 \text{ (s. 1H, CH}_{\text{Naphth}}), 6.84 \text{ (dd, } {}^{3}J = 3.8 \text{ Hz},$ ${}^{3}J = 2.9$ Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 6.68 (dd, ${}^{3}J = 3.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Pyrrol}) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 146.6 (CH_{Naphth}), 144.0 (C_{Naphth}), 138.5 (C_{Ph}), 136.3 (CH_{Naphth}), 134.2 (C_{Naphth}), 131.5 (C_{Pvrrol}), 128.8, 128.5, 128.5 (CH_{Ph}), 120.1 $(CH_{Naphth}), 119.2 (C_{Naphth}), 116.2 (CH_{Naphth}), 114.5 (CH_{Naphth}), 113.3, 105.3$ (CH_{Pvrrol}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3119 (w), 3094 (w), 2921 (w), 2851 (w), 1726 (w), 1595 (w), 1531 (w), 1493 (w), 1442 (w), 1370 (w), 1297 (w), 1143 (w), 1074 (w), 958 (w), 848 (w), 761 (m), 740 (m), 701 (m), 663 (w), 583 (w), 446 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 244 ([M]⁺, 100), 243 (81), 242 (43), 218 (13), 216 (8), 214 (7), 190 (7), 151 (7), 150 (10), 122 (5), 121 (7), 77 (6), 51 (7), 39 (8). HRMS (EI, 70 eV) berechnet für $C_{17}H_{12}N_2$ 244.09950, gefunden 244.09919.

6-(2-Fluorphenyl)pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin 3c. 2c

(0.36 mmol, 95 mg) lieferte 3c durch Katalyse mit $PtCl_2$ (0.02 mmol, 5.3 mg) als hellgrünen Feststoff (58 mg, 61%);



mp 96–99 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.56 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 8.43 (dd, ³J = 2.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.96 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 7.62 (td, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.43 (dddd, ³J = 9.2 Hz, ³J = 8.1 Hz, ⁴J_{H,F} = 5.1 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.31 (dd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 7.29– 7.23 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.23–7.20 (m, 1H, CH_{Ar}) 6.95 (d, ⁵J_{H,F} = 1.2 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 6.82 (dd, ³J = 3.8 Hz, ³J = 2.9 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 6.47 (dt, ³J = 3.8 Hz, ³J = 1.4 Hz, ⁵J_{H,F} = 1.4 Hz 1H, CH_{Pyrrol}) ppm. ¹⁹F NMR (235 MHz, CDCl₃) δ –114.3 ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 160.14 (d, ¹J_{C,F} = 248.5 Hz, C-F), 147.1 (CH_{Naphth}), 144.1 (C_{Naphth}), 136.4 (CH_{Naphth}), 131.4 (C_{Ar}), 131.22 (d, ⁴J_{C,F} = 3.3 Hz, CH_{Ar}), 130.12 (d, ³J_{C,F} = 8.2 Hz, CH_{Ar}), 128.0 (C_{Pyrrol}), 125.76 (d, ²J_{C,F} = 14.9 Hz, C_{Ar}), 124.27 (d, ³J_{C,F} = 3.7 Hz, CH_{Ar}), 120.1 (CH_{Naphth}), 118.8 (C_{Naphth}), 117.96 (d, ⁴J_{C,F} = 2.1 Hz, CH_{Naphth}), 116.30 (d, ²J_{C,F} = 22.3 Hz, CH_{Ar}), 114.3, 113.3 (CH_{Pyrrol}), 105.07 (d, ⁵J_{C,F} = 1.8 Hz, CH_{Pyrrol}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** $\tilde{\nu}$ 3033 (w), 2921 (w), 2851 (w), 1724 (br, w), 1571 (m), 1433 (m), 1370 (m), 1259 (m), 1216 (m), 1087 (m), 1037 (m), 863 (m), 781 (m), 757 (m), 720 (s), 651 (m), 525 (m), 434 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 262 ([M]⁺, 100), 261 (26), 260 (14), 242 (5), 118 (6). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für C₁₇H₁₁FN₂ ([M+H]⁺) 263.09790, gefunden 263.09795.

6-(4-Fluorphenyl)pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin 3d. 2b (0.2 mmol 45 mg) reggierte mit PtCl (0.01 mmol

2b (0.2 mmol, 45 mg) reagierte mit $PtCl_2$ (0.01 mmol, 2.3 mg) zu einem hellgrünen Feststoff **3c** (19 mg, 42%); mp 128–131 °C. ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.55



(dd, ${}^{3}J = 4.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz, 1H, CH_{Naphth}), 8.43 (dd, ${}^{3}J = 2.9$ Hz, ${}^{4}J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.95 (dd, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Naphth}), 7.73–7.64 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.30 (dd, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, ${}^{3}J = 4.7$ Hz, 1H, CH_{Naphth}), 7.24–7.12 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.87 (s, 1H, CH_{Naphth}), 6.83 (dd, ${}^{3}J = 3.8$ Hz, ${}^{3}J = 2.9$ Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 6.62 (dd, ${}^{3}J = 3.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Pyrrol}) ppm. 19 **F** NMR (235 MHz, CDCl₃) δ –113.4 ppm. 13 C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 162.95 (d, ${}^{1}J_{C,F} = 247.6$ Hz, C-F), 147.0 (CH_{Naphth}), 144.1 (C_{Naphth}), 136.1 (CH_{Naphth}), 134.60 (d, ${}^{4}J_{C,F} = 3.4$ Hz, C_{Ar}), 133.1 (C_{Naphth}), 131.4 (C_{Pyrrol}), 130.13 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 8.1$ Hz, CH_{Ar}), 120.2 (CH_{Naphth}), 119.1 (C_{Naphth}), 116.3 (CH_{Pyrrol}), 115.73 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 21.4$ Hz, CH_{Ar}), 114.5 (CH_{Naphth}), 113.3, 105.0 (CH_{Pyrrol}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3041 (w), 2921 (w), 1724 (w), 1601 (w), 1508 (m), 1454 (m), 1438 (m), 1368 (w), 1298 (w), 1223 (m), 1160 (m), 1092 (m), 1036 (w), 857 (m), 831 (m), 794 (m), 725 (m), 623 (m), 556 (m), 510 (m), 497 (m), 448 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) 262 ([M]⁺, 100), 261 (36), 260 (19), 118 (6). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für $C_{17}H_{11}FN_2$ ([M+H]⁺) 263.09790, gefunden 263.09759.

6-(4-*tert*-Butylphenyl)pyrrolo[1,2-*a*][1,8]-

naphthyridin 3e. Startmaterial **2e** (0.3 mmol, 90.1 mg) reagiert mit $PtCl_2$ (0.015 mmol, 4 mg) zu **3e** als braunem Öl (59 mg, 66%); R_f 0.58 (Heptan/EtOAc 5:1).

¹**H** NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.53 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 8.45 (dd, ³J = 2.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pytrol}), 7.94 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 7.70–7.65 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.55–7.50 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.29 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 6.90 (s, 1H, CH_{Naphth}), 6.84 (dd, ³J = 3.8 Hz, ³J = 2.9 Hz, 1H, CH_{Pytrol}), 6.73 (dd, ³J = 3.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pytrol}), 1.41 (s, 9H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 151.6 (C*t*Bu), 146.6 (CH_{Naphth}), 144.0 (C_{Naphth}), 136.0 (CH_{Naphth}), 135.6 (C_{Ar}), 134.1 (C_{Naphth}), 131.6 (C_{Pytrol}), 128.1, 125.7 (CH_{Ar}), 120.0 (CH_{Naphth}), 119.3 (C_{Naphth}), 116.0 (CH_{Pytrol}), 114.3 (CH_{Naphth}), 113.2, 105.3 (CH_{Pytrol}), 34.9 (C_{fBu}), 31.5 (CH₃) ppm. **IR (ATR,** cm⁻¹) \tilde{v} 2957 (w), 1721 (w), 1589 (w), 1512 (w), 1434 (m), 1362 (m), 1268 (m), 1146 (w), 1092 (m), 1018 (w), 831 (m), 787 (m), 768 (m), 722 (m), 610 (m), 542 (m), 448 (w) cm⁻¹. MS (EI, 70 eV) m/z (%) 300 ([M]⁺, 100), 286 (13), 285 (64), 270 (12), 269 (8), 268 (7), 257 (13), 255 (9), 244 (7), 243 (9), 242 (12), 128 (15). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₂₁H₂₀N₂ ([M+H]⁺) 301.16993, gefunden 301.16950.

6-(4-Tolyl)pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin 3f. Die Reaktion von 2f (0.3 mmol, 78 mg) mit PtCl₂
(0.015 mmol, 4 mg) ergab 3f als gelben Feststoff (34 mg, 68%); mp 86–91 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)



$$\begin{split} &\delta\,8.53 \quad (\mathrm{dd}, \ \ ^{3}J=4.7 \ \mathrm{Hz}, \ \ ^{4}J=1.7 \ \mathrm{Hz}, \ \ \mathrm{1H}, \ \ \mathrm{CH}_{\mathrm{Naphth}}), \ \ 8.47 \quad (\mathrm{dd}, \ \ ^{3}J=2.9 \ \mathrm{Hz}, \\ &^{4}J=1.5 \ \mathrm{Hz}, \ \mathrm{1H}, \ \mathrm{CH}_{\mathrm{Pyrrol}}), \ 7.96 \ (\mathrm{dd}, \ \ ^{3}J=7.8 \ \mathrm{Hz}, \ \ ^{4}J=1.7 \ \mathrm{Hz}, \ \mathrm{1H}, \ \mathrm{CH}_{\mathrm{Naphth}}), \ 7.64-\\ &7.57 \ (\mathrm{m}, \ \mathrm{2H}, \ \mathrm{CH}_{\mathrm{Ar}}), \ 7.35-7.25 \ (\mathrm{m}, \ \mathrm{3H}, \ \mathrm{CH}_{\mathrm{Naphth}/\mathrm{Ar}}), \ 6.89 \ (\mathrm{s}, \ \mathrm{1H}, \ \mathrm{CH}_{\mathrm{Naphth}}), \ 6.84 \end{split}$$

tBu

(dd, ${}^{3}J = 3.8$ Hz, ${}^{3}J = 2.9$ Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 6.69 (dd, ${}^{3}J = 3.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 2.45 (s, 3H, CH₃) ppm. 13 C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 146.3 (CH_{Naphth}), 143.8 (C_{Naphth}), 138.4 (C-Me), 136.3 (CH_{Naphth}), 135.6 (C_{Ar}), 134.2 (C_{Naphth}), 131.6 (C_{Pyrrol}), 129.5, 128.3 (CH_{Ar}), 120.0 (CH_{Naphth}), 119.4 (C_{Naphth}), 115.8, 114.5 (CH_{Naphth}), 113.4, 105.3 (CH_{Pyrrol}), 21.5 (CH₃) ppm. **IR(ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3120 (m), 2917 (m), 2851 (m), 1723 (m), 1665 (w), 1604 (m), 1571 (m), 1510 (m), 1436 (s), 1369 (m), 1299 (m), 1282 (m), 1180 (m), 1145 (m), 1095 (m), 1060 (m), 1033 (m), 927 (m), 850 (m), 816 (s), 761 (s), 735 (vs), 722 (vs), 624 (m), 557 (m), 496 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 258 ([M]⁺, 100), 257 (21), 256 (6), 255 (10), 243 (6), 242 (14), 128 (8). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für C₁₈H₁₄N₂ ([M+H]⁺) 259.12297, gefunden 259.12293.

6-(3-Tolyl)pyrrolo[1,2-a][1,8]**naphthyridin 3g. 2g** (0.32 mmol, 82 mg) und PtCl₂ (0.016 mmol, 4 mg) liefert das Produkt **3g** als gelbes Öl (21 mg, 25%); mp 86–89 °C.



¹**H** NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.54 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 8.47 (dd, ³J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pytrol}), 7.98 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 7.57–7.47 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.42–7.36 (m, 1H, CH_{Ar}), 6.90 (s, 1H, CH_{Naphth}), 6.84 (dd, ³J = 3.8 Hz, ³J = 2.9 Hz, 1H, CH_{Pytrol}), 6.69 (dd, ³J = 3.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pytrol}), 2.45 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 146.4 (CH_{Naphth}), 129.3, 129.1, 128.7, 125.6 (CH_{Ar}), 120.1 (CH_{Naphth}), 119.4 (C_{Naphth}), 116.0 (CH_{Pytrol}), 114.6 (CH_{Naphth}), 113.4, 105.4 (CH_{Pytrol}), 21.7 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3142 (w), 2917 (w), 1722 (w), 1603 (w), 1571 (w), 1531 (w), 1436 (m), 1366 (w), 1304 (w), 1283 (w), 1091 (w), 1038 (w), 1019 (w), 860 (m), 782 (m), 728 (m), 708 (m), 665 (w), 589 (w), 447 (w), 436 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 258 ([M]⁺, 100), 257 (20), 256 (5), 255 (11), 243 (6), 242 (16), 128 (8). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₁₈H₁₄N₂ ([M+H]⁺) 259.12297, gefunden 259.12314.

6-(4-Methoxyphenyl)pyrrolo[1,2-a][1,8]-

naphthyridin 3h. Durch Zyklisierung von 2h
(0.15 mmol, 42 mg) mit PtCl₂ (0.01 mmol, 2 mg) wurde
3h als hellgelber Feststoff (17 mg, 40%) erhalten;



mp 123–128 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.53 (dd, ³J = 4.7 Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz, 1H, CH_{Nabhth}), 8.44 (dd, ${}^{3}J = 2.9$ Hz, ${}^{4}J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.96 $(dd, {}^{3}J = 7.8 Hz, {}^{4}J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 7.69-7.62 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.30 (dd, 3H)$ ${}^{3}J = 7.7 \text{ Hz}, {}^{3}J = 4.7 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{ CH}_{\text{Naphth}}), 7.06-7.00 \text{ (m, 2H, CH}_{\text{Ar}}), 6.87 \text{ (s, 1H, 2D)}$ CH_{Naphth}), 6.83 (dd, ${}^{3}J = 3.8$ Hz, ${}^{3}J = 2.9$ Hz, 1H, CH_{Pvrrol}), 6.68 (dd, ${}^{3}J = 3.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.5 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Pvrrol}}, 3.89 \text{ (s, 3H, OCH}_{3}) \text{ ppm.} {}^{13}\text{C} \text{ NMR} (75 \text{ MHz},$ CDCl₃) δ 160.0 (COMe), 146.3 (CH_{Naphth}), 143.7 (C_{Naphth}), 136.1 (CH_{Naphth}), 133.9 (C_{Ar}) , 131.7 (C_{Naphth}) , 131.0 (C_{Pvrrol}) , 129.6 (CH_{Ar}) , 120.1 (CH_{Naphth}) , 119.4 (C_{Naphth}) , 115.6 (CH_{Pvrrol}), 114.4 (CH_{Naphth}), 114.2 (CH_{Ar}), 113.3, 105.2 (CH_{Pvrrol}), 55.5 (OCH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 2919 (w), 2849 (w), 1720 (w), 1601 (w), 1509 (w), 1436 (w), 1367 (w), 1280 (w), 1239 (w), 1175 (w), 1111 (w), 1032 (w), 834 (w), 782 (w), 768 (w), 732 (w), 621 (w), 563 (w), 523 (w), 445 (w). MS (EI, **70 eV)** m/z (%) 274 ([M]⁺, 100), 259 (18), 242 (5), 231 (21), 230 (13), 229 (19), 205 (15), 204 (7), 203 (6), 115 (6). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O$ $([M+H]^+)$ 275.11789, gefunden 275.11788. Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O$ $([M+Na]^+)$ 297.09983, gefunden 297.10014.

6-(3-Methoxyphenyl)pyrrolo[1,2-a][1,8]-

naphthyridin 3i. Substrat **2i** (0.6 mmol, 166 mg) reagierte katalysiert durch $PtCl_2$ (0.03 mmol, 8 mgzur



Zielverbindung **3h** als Öl (99 mg, 60%); $R_{\rm f}$ 0.36 (Heptan/EtOAc 5:1). ¹H NMR (**300 MHz, CDCl₃**) δ 8.54 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 8.45 (dd, ³J = 2.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.96 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 7.41 (dd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.34–7.26 (m, 3H, CH_{Naphth/Ar}), 7.00 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.6 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.92 (s, 1H, CH_{Naphth}), 6.84 (dd, ³J = 3.8 Hz, ⁴J = 2.9 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 6.71 (dd, ${}^{3}J = 3.8 \text{ Hz}, {}^{3}J = 1.5 \text{ Hz}, 1\text{H}, CH_{Pyrrol}), 3.88 (s, 3\text{H}, OCH_{3}) ppm. {}^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl₃) δ 159.9 (COMe), 146.8 (CH_{Naphth}), 144.0 (C_{Naphth}), 139.9 (C_{Ar}), 136.2 (CH_{Naphth}), 134.0 (C_{Naphth}), 131.4 (C_{Pyrrol}), 129.8, 120.9 (CH_{Ar}), 120.1 (CH_{Naphth}), 119.1 (C_{Naphth}), 116.2 (CH_{Pyrrol}), 114.4 (CH_{Naphth}), 114.1, 114.0 (CH_{Ar}), 113.3, 105.2 (CH_{Pyrrol}), 55.5 (OCH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 2933 (w), 2832 (w), 1574 (m), 1434 (m), 1239 (m), 1169 (m), 1038 (m), 851 (m), 785 (m), 725 (m), 694 (m), 555 (m), 447 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 274 ([M]⁺, 100), 259 (9), 258 (9), 242 (6), 231 (9), 230 (7), 229 (13), 205 (5), 203 (5). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₁₈H₁₄N₂O ([M+H]⁺) 275.11789, gefunden 275.11795.

6-(4-Methoxy-2-methylphenyl)pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin 3j. 2j (0.5 mmol, 149 mg) unter Katalyse von PtCl₂ (0.03 mmol, 7 mg) erbrachte 3j als hellbraunes Öl (92 mg, 62%); $R_{\rm f}$ 0.40 (Heptan/EtOAc



5:1). ¹**H** NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.57 (dd, ³*J* = 4.7 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 8.45 (dd, ³*J* = 2.9 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyrol}), 7.93 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 7.33 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.30 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 4.8 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 6.93 (d, ⁴*J* = 2.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.87 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.82 (dd, ³*J* = 3.7 Hz, ³*J* = 2.9 Hz, 1H, CH_{Pyrol}), 6.78 (s, 1H, CH_{Naphth}), 6.29 (dd, ³*J* = 3.9 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Pyrol}), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 159.4 (COMe), 146.6 (CH_{Naphth}), 144.0 (C_{Naphth}), 137.9 (CMe), 135.8 (CH_{Naphth}), 133.6 (C_{Ar}), 132.5 (C_{Naphth}), 130.7 (CH_{Ar}), 130.2 (C_{Pyrol}), 119.9 (CH_{Naphth}), 119.0 (C_{Naphth}), 117.0 (CH_{Ar}), 115.8 (CH_{Pyrrol}), 113.9 (CH_{Naphth}), 113.1 (CH_{Pyrrol}), 111.1 (CH_{Ar}), 105.1 (CH_{Pyrrol}), 55.3 (OCH₃), 20.2 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 2919 (w), 2833 (w), 1722 (w), 1604 (w), 1560 (w), 1499 (w), 1455 (m), 1434 (m), 1368 (w), 1291 (m), 1237 (m), 1161 (w), 1042 (m), 940 (w), 856 (w), 788 (m), 725 (m), 626 (w), 557 (w), 446 (w). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 288 ([M]⁺, 86), 287 (100), 273 (10), 272 (10), 271 (5), 256 (5), 255 (8), 245 (8), 244 (13), 243 (30), 242 (15), 229 (7), 218
(5), 205 (5), 128 (6), 122 (7), 109 (5). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O$ ([M+H]⁺) 289.13354, gefunden 289.13338.

6-(Thien-3-yl)pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin 3k. 2k(0.3 mmol, 86 mg) wurde mit PtCl₂ (0.015 mmol, 4 mg) zu **3k** (35 mg, 41%), einem gelben Feststoff, zyklisiert; $R_{\rm f}$ 0.55 (Heptan/EtOAc 5:1). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta 8.54$ (dd, ³J = 4.8 Hz, $^{4}J = 1.7$ Hz, 1H, CH_{Naphth}), 8.47 (dd, $^{3}J = 2.9$ Hz, $^{4}J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.97 $(dd, {}^{3}J = 7.8 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.8 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{CH}_{\text{Naphth}}), 7.70 (dd, {}^{4}J = 2.9 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.4 \text{ Hz},$ 1H, CH_{Thiophph}), 7.50 (dd, ${}^{3}J = 5.0$ Hz, ${}^{4}J = 1.4$ Hz, 1H, CH_{Thiophph}), 7.46 (dd, ${}^{3}J = 5.0$ Hz, ${}^{4}J = 2.9$ Hz, 1H, CH_{Thiophph}), 7.31 (dd, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, 1H, CH_{Naphth}), 7.00 (s, 1H. CH_{Naphth}), 6.85 (dd, ${}^{3}J = 3.8 \text{ Hz}$, ${}^{3}J = 2.9 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Pvrrol}), 6.81 (dd, ${}^{3}J = 3.8 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.5 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{CH}_{Pvrrol}$) ppm. ${}^{13}C$ NMR (75 MHz, **CDCl₃**) δ 146.3 (CH_{Naphth}), 143.7 (C_{Naphth}), 138.9 (C_{Thiophph}), 136.4 (CH_{Naphth}), 131.2 $(C_{Naphth}), 128.9 (C_{Pvrrol}), 127.8, 126.1, 123.5 (CH_{Thiophph}), 120.1 (CH_{Naphth}), 119.2$ (C_{Naphth}), 115.6 (CH_{Pvrrol}), 114.7 (CH_{Naphth}), 113.5, 105.3 (CH_{Pvrrol}) ppm. IR (ATR, cm^{-1}) \tilde{v} 3091 (w), 2921 (w), 1717 (br, w), 1570 (m), 1469 (m), 1435 (s), 1136 (m), 1080 (m), 859 (m), 836 (m), 777 (m), 715 (s), 633 (m), 448 (m). MS (EI, **70 eV)** m/z (%) 250 ([M]⁺, 100), 249 (22), 248 (9), 205 (10). HRMS (EI) berechnet für $C_{15}H_{10}N_2S$ ([M]⁺) 250.05592, gefunden 250.05591.

6-(Zyklohexyl)pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin 31.

Startmaterial **21** (0.8 mmol, 204 mg) mit $PtCl_2$ (0.04 mmol, 10.6 mg) ergab das Öl **31** (127 mg, 62%); $R_f 0.58$



(Heptan/EtOAc 5:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.47 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 8.37 (dd, ³J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.86 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 7.23 (dd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 6.82 (dd, ³J = 3.7 Hz, ³J = 2.9 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 6.74 (s, 1H, CH_{Naphth}), 6.67 (dd, ³J = 3.8 Hz, ³J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 2.86 (tt, ³J_{a,a} = 8.2 Hz, ³J_{a,e} = 3.2 Hz, 1H, CH_a), 2.22–2.05 (m, 2H, CH₂), 1.98–1.79 (m, 3H, CH₂), 1.62– 1.44 (m, 3H, CH₂), 1.47–1.24 (m, 2H, CH₂) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 146.1 (CH_{Naphth}), 143.8 (C_{Naphth}), 139.2 (C_{Naphth}), 135.5 (CH_{Naphth}), 132.3 (C_{Pyrrol}), 119.8 (CH_{Naphth}), 119.3 (C_{Naphth}), 113.7 (CH_{Pyrrol}), 112.6 (CH_{Naphth}), 112.2, 102.4 (CH_{Pyrrol}), 40.4 (CH), 33.1, 27.0, 26.5 (CH₂) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 2924 (m), 2850 (m), 1720 (br, w), 1560 (w), 1434 (s), 1336 (m), 1289 (m), 1073 (m), 1059 (m), 845 (m), 783 (m), 721 (s), 615 (m), 554 (m), 448 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 250 ([M]⁺, 100), 249 (23), 235 (6), 221 (18), 219 (6), 209 (12), 207 (23), 206 (13), 205 (22), 196 (13), 195 (70), 194 (19), 193 (27), 192 (11), 182 (26), 181 (17), 169 (6), 168 (22), 140 (6), 56 (6), 41 (13), 39 (8). **HRMS (EI)** berechnet für C₁₇H₁₈N₂ ([M]⁺) 250.14645, gefunden 250.14577.

6-(*n*-Butyl)pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin 3m. Substrat 2m (0.2 mmol, 50 mg) und PtCl₂ (0.01 mmol, 2.6 mg) resultierten in dem öligen Produkt 3m (19 mg,



37%); \mathbf{R}_{f} 0.63 (Heptan/EtOAc, 5:1). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.48 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 8.33 (dd, ³J = 2.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.87 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 7.25 (dd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Naphth}), 6.80 (dd, ³J = 3.7 Hz, ³J = 2.9 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 6.73 (s, 1H, CH_{Naphth}), 6.62 (dd, ³J = 3.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 2.79 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H, CH₂), 1.78 (p, ³J = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 1.45 (hept, ³J = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 0.98 (t, ³J = 7.3 Hz, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 146.1 (CH_{Naphth}), 144.0 (C_{Naphth}), 135.4 (CH_{Naphth}), 134.0 (C_{Naphth}), 132.6 (C_{Pyrrol}), 119.8 (CH_{Naphth}), 119.3 (C_{Naphth}), 114.7 (CH_{Pyrrol}), 113.8 (CH_{Naphth}), 112.7, 102.7 (CH_{Pyrrol}), 32.2, 31.1, 22.9 (CH₂), 14.1 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 2855 (w), 2927 (w), 2858 (w), 1723 (w), 1612 (w), 1592 (w), 1559 (w), 1537 (w), 1459 (w), 1436 (w), 1377 (w), 1289 (w), 1171 (w), 1090 (w), 1033 (w), 849 (w), 783 (w), 726 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 224 ([M]⁺, 40), 195 (12), 194 (5), 193 (7), 183 (13), 182 (100), 181 (42), 179 (5), 168 (7), 154 (5), 127 (6). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₁₅H₁₆N₂ ([M+H]⁺) 225.13862, gefunden 225.13887. (2) Benzo- & Thieno[h]chinoline



<u>Startmaterialien</u>

Synthese der 3-Brom-2-heteroarylpyridine 4a–c: 2,3-Dibrompyridin (1.05 mmol, 248.7 mg), Boronsäure (1.3 eq.), $Pd(PPh_3)_4$ (0.05 eq.) und K_2CO_3 (2 eq.) wurden in Dioxan/H₂O (6:1) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde über 4 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit destilliertem Wasser versetzt und das Rohprodukt mit DCM extrahiert. Die gesammelten wurden eingedampft organischen Phasen und dasRohprodukt per Säulenchromatographie (Heptan/EtOAc 10:1) gereinigt, sodass die Substrate 4ac gewonnen wurden.

3-Bromo-2-(thien-3-yl)pyridin 4a. Folgend der Synthesevorschrift ergab die Kupplung mit 3-Thienylboronsäure (1.36 mmol, 174.7 mg) **4a** (228 mg, 91%) als farbloses bis hellgelbes



Öl; $R_{\rm f} 0.33$ (Heptan/EtOAc, 5:1). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.58 (dd, ³J = 4.6 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.97 (dd, ⁴J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.96 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.65 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.37 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J = 3.0 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.07 (dd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 4.6 Hz, 1H, CH_{Pyr}) ppm.¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 153.2 (C_{Pyr}), 148.0, 141.8 (CH_{Pyr}), 140.4 (C_{Thio}), 129.0, 127.0, 124.9, 123.0 (CH_{Ar}), 119.3 (CBr) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3107 (w), 3043 (w), 2875 (w), 1567 (m), 1526 (w), 1439 (w), 1386 (m), 1358 (w), 1197 (w), 1135 (m), 1093 (m), 1052 (w), 1012 (s), 901 (w), 865 (m), 790 (s), 749 (vs), 717 (m), 694 (w), 642 (m), 612 (w), 532 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 241 ([M]⁺, 38), 239 (38), 161 (13), 160 (100), 132 (14), 116 (18), 109 (18), 89 (28), 87 (12), 86 (15), 82 (20), 81 (18), 76 (11), 75 (17), 74 (16), 69 (17), 63 (17), 62 (22), 61 (16), 58 (20), 57 (15), 51 (52), 50 (41), 45 (84), 39 (15), 38 (12), 37 (10). **HRMS (EI)** berechnet für $C_9H_6^{79}BrNS$ ([M]⁺) 238.93988, gefunden 238.93994; berechnet für $C_9H_6^{81}BrNS$ ([M]⁺) 240.93784, gefunden 240.93820.

2-(Benzo[b]thien-3-yl)-3-bromopyridin 4b. Folgend der Synthesevorschrift ergab die Kupplung mit Benzo[b]thien-3-ylboronsäure (1.36 mmol, 243.0 mg) 4b (303 mg, 98%) als rosa Feststoff; mp 80–83 °C. ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.69



(dd, ${}^{3}J = 4.6$ Hz, ${}^{4}J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.06 (dd, ${}^{3}J = 8.1$ Hz, ${}^{4}J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.94–7.89 (m, 1H, CH_{b.Thio}), 7.79 (s, 1H, CH_{b.Thio}), 7.78–7.73 (m, 1H, CH_{b.Thio}), 7.43–7.35 (m, 2H, CH_{b.Thio}), 7.21 (dd, ${}^{3}J = 8.1$ Hz, ${}^{3}J = 4.6$ Hz, 1H, CH_{Pyr}) ppm. 13 C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 153.9 (C_{Pyr}), 148.1, 141.4 (CH_{Ar}), 139.9, 138.1, 134.9 (C_{Ar}), 128.1, 124.7, 124.6, 123.7, 123.7, 122.7 (CH_{Ar}), 121.4 (C_{Ar}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3101 (w), 3044 (w), 2978 (w), 2923 (w), 1712 (m), 1662 (w), 1569 (m), 1521 (m), 1457 (m), 1429 (m), 1404 (m), 1343 (m), 1238 (m), 1122 (m), 1015 (m), 832 (m), 802 (m), 759 (s), 733 (s), 688 (m), 620 (m), 580 (m), 436 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 291 ([M]⁺, 100), 290 (80), 289 (99), 288 (68), 211 (12), 210 (67), 209 (35), 166 (30), 140 (10), 139 (25), 138 (10), 123 (13), 122 (13), 91 (13). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₁₃H₈⁸¹BrNS ([M+H]⁺) 291.96091, gefunden 291.96130.

3-Bromo-2-(thien-2-yl)pyridin 4c. Folgend der
Synthesevorschrift ergab die Kupplung mit 2-Thienylboronsäure
(1.36 mmol, 174.7 mg) 4a (192 mg, 77%) als farbloses bis hellgelbes



Öl; $R_{\rm f} 0.37$ (Hept/EtOAc, 10:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.50 (d, ³J = 4.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.15 (d, ³J = 3.8 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.88 (dd, ³J = 5.5 Hz, ³J = 2.5 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.46 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.15– 7.08 (m, 1H, CH_{Pyr}), 6.95 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 150.5 (C_{Pyr}), 147.6 (CH_{Pyr}), 143.0 (C_{Thio}), 142.2, 129.1, 128.8, 127.6, 122.3 (CH_{Ar}), 117.2 (CBr) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3084 (vw), 3028 (vw), 2960 (m), 2902 (w), 2865 (w), 1602 (w), 1587 (w), 1550 (w), 1517 (w), 1488 (m), 1472 (m), 1400 (w), 1364 (m), 1263 (m), 1200 (w), 1130 (m), 1105 (m), 1074 (m), 1018 (m), 940 (w), 907 (m), 876 (m), 833 (s), 798 (m), 728 (vs), 684 (m), 647 (w), 606 (s), 550 (m), 538 (m), 470 (w). **MS (EI, 70 eV)** m/z(%) 241 ([M]⁺, 100), 2240 (14), 239 (98), 160 (74), 159 (12), 133 (11), 116 (20), 89 (18). **HRMS (EI)** berechnet für C₉H₆BrNS ([M]⁺) 241.94561, gefunden 241.94533.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Startmaterialien 5a-v: 3-Brom-2-heteroarylpyridin, $Pd(PPh_3)_4$ (0.05 eq.) und CuI (0.02 eq.) wurden unter Argonatmosphäre in NEt₃ aufgelöst. Nach zusätzlicher Addition von Acetylen (1.2 eq.) wurde die Reaktion über 20 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und das Rohprodukt mit DCM extrahiert. Durch Eindampfen der gesammelten organischen Phasen und Reinigung per Säulenchromatographie (Heptan/EtOAc, 8:1, 1% NEt₃) wurden die Substrate **5a–v** erhalten.

3-(Phenylethinyl)-2-(thien-3-yl)pyridin 5a. 4a (0.36 mmol, 92 mg) reagierte mit Phenylacetylen (0.436 mmol, 29 μ l) zu **5a** (247 mg, 82%) als hellgelbem Öl; $R_{\rm f}$ 0.27 (Heptan/EtOAc, 5:1). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.61



(dd, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.35 (dd, ${}^{3}J = 3.0$ Hz, ${}^{4}J = 1.3$ Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.97 (dd, ${}^{3}J = 5.1$ Hz, ${}^{4}J = 1.3$ Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.94 (dd, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.55–7.50 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.42–7.36 (m, 4H, CH_{Ph/Thio}), 7.22 (dd, ${}^{3}J = 7.9$ Hz, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}) ppm. 13 C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 154.2 (C_{Pyr}), 148.5, 141.3 (CH_{Pyr}), 141.0 (C_{Thio}), 131.6 (CH_{Ph}), 128.9, 128.7 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ph}), 126.6, 124.8 (CH_{Ar}), 122.9 (C_{Ph}), 121.1 (CH_{Ar}), 116.9 (C_{Pyr}), 95.3, 87.9 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3101 (w), 3079 (w), 3027 (w), 1595 (w), 1552 (m), 1519 (w), 1488 (m), 1430 (s), 1370 (m), 1183 (w), 1102 (m), 1067 (m), 1024 (w), 913 (w), 903 (w), 874 (m), 845 (m), 806 (s), 750 (vs), 688 (s), 641 (s), 546 (s), 490 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 261 ([M]⁺, 40), 260 (100), 259 (12), 216 (10), 150 (5), 130 (6), 126 (7), 109 (6), 74 (5), 51 (5), 45 (10), 39 (7). **HRMS (EI)** berechnet für C₁₇H₁₀NS ([M]⁺) 260.05285, gefunden 260.05230.

3-(4-Tolylethinyl)-2-(thien-3-yl)pyridin 5b. 4a (0.36 mmol, 92 mg) reagierte mit 4-Etinyltoluol (0.436 mmol, 33 μ l) zu **5a** (56 mg, 53%) als gelbem Öl; $R_{\rm f}$ 0.38 (Heptan/EtOAc, 10:1). ¹H NMR (300 MHz,



CDCl₃) δ 8.59 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.34 (dd, ³J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.97 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.89 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.42 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH_{p-Tolyl}), 7.38 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J = 3.0 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.19 (d, ³J = 7.5 Hz, 2H, CH_{p-Tolyl}), 7.17 (dd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 2.39 (s, 3H,CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 154.1 (C_{Pyr}), 148.3, 141.3 (CH_{Ar}), 141.1, 139.2 (C_{Ar}), 131.5, 129.4 (CH_{p-Tolyl}), 128.7, 126.6, 124.8, 121.1 (CH_{Ar}), 119.8, 117.2 (C_{Ar}), 95.6, 87.3 (C_{Alkin}), 21.7 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3105 (w), 2959 (w), 2916 (w), 2852 (w), 1556 (w), 1531 (w), 1506 (m), 1440 (m), 1362 (w), 1259 (w), 1105 (w), 1078 (m), 1036 (m), 1018 (m), 849 (m), 816 (s), 804 (vs), 756 (vs), 696 (m), 641 (m), 616 (m), 550 (m), 528 (m), 490 (m), 416 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 275 ([M]⁺, 46), 274 (100), 273 (7), 272 (11), 260 (12), 259 (11), 163 (8), 139 (13), 136 (12), 130 (9), 63 (6), 45 (8), 39 (10). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₁₈H₁₃NS ([M+H]⁺) 276.08415, gefunden 276.08419.

2-(Thien-3-yl)-3-(3-tolylethinyl)pyridin 5c. 4a (0.36 mmol, 92 mg) reagierte mit 3-Etinyltoluol (0.436 mmol, 33 μ l) zu 5c (60 mg, 57%) als gelbem Öl; $R_{\rm f}$ 0.21 (Hept/EtOAc, 10:1). ¹H NMR (300 MHz,



CDCl₃) δ 8.60 (dd, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.35 (dd, ${}^{3}J = 3.0$ Hz,

⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.97 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.90 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.39 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J = 3.0 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.36–7.32 (m, 2H, CH_{m-Tolyl}), 7.30–7.24 (m, 1H, _{β-Tolyl}), 7.20 (d, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH_{m-Tolyl}), 7.17 (dd, ³J = 7.9 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 2.37 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 154.1 (C_{Pyr}), 148.5, 141.3 (CH_{Ar}), 141.1, 138.3 (C_{Ar}), 132.1, 129.8, 128.73, 128.7, 128.5, 126.6, 124.8 (CH_{Ar}), 122.7 (C_{Ar}), 121.1 (CH_{Ar}), 117.0 (C_{Ar}), 95.6, 87.6 (C_{Alkin}), 21.42 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3108 (w), 3034 (w), 2919 (w), 2854 (w), 2205 (w), 1599 (m), 1574 (m), 1552 (m), 1525 (s), 1484 (s), 1433 (s), 1362 (m), 1135 (s), 1103 (m), 1078 (m), 866 (m), 804 (vs), 782 (vs), 754 (vs), 687 (vs), 638 (m), 440 (s). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 275 ([M]⁺, 51), 274 (100), 273 (12), 260 (16), 259 (12). HRMS (EI) berechnet für C₁₈H₁₂NS ([M]⁺) 274.06850, gefunden 274.06866

2-(Thien-3-yl)-3-(2-tolylethinyl)pyridin 5d. 4a (0.36 mmol, 92 mg) reagierte mit 2-Etinyltoluol (0.436 mmol, 33 µl) zu 5d (67 mg, 64%) als gelbem Öl; $R_{\rm f}$ 0.25 (Hept/EtOAc, 10:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.61 (dd, ³J = 4.8 Hz,



⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.33 (dd, ³J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7. 95 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.3 Hz 1H, CH_{Thio}), 7.93 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz 1H, CH_{Pyr}), 7.50 (d, ³J = 7.4 Hz, 1H, CH_{σTolyl}), 7.39 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J = 3.0 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.31–7.25 (m, 3H, CH_{σTolyl}), 7.21 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 2.48 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 153.9 (C_{Pyr}), 148.4, 141.3 (CH_{Pyr}), 140.2, 141.1 (C_{Ar}), 1312.0, 129.7, 128.9, 128.6, 126.5, 125.7, 124.8 (CH_{Ar}), 122.8 (C_{Ar}), 121.0 (CH_{Ar}), 117.1 (C_{Ar}), 94.4, 91.5 (C_{Alkin}), 20.8 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3094 (w), 3033 (w), 2919 (w), 2207 (w), 1552 (m), 1525 (w),1485 (m), 1433 (s), 1362 (m), 1264 (m), 1239 (m), 1152 (w), 1112 (m), 1077 (m), 1038 (w), 903 (m), 870 (m), 853 (m), 804 (s), 751 (vs), 713 (s), 638 (s), 616 (m), 450 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 275 ([M]⁺, 77), 274 (100), 273 (31), 272 (24), 243 (11), 242 (69), 241 (68), 240 (18), 230 (16), 216 (10), 164 (13), 163 (22), 139 (35), 115 (14) 110 (13), 109 (21), 89 (16), 87 (11), 75 (11), 74 (11), 63 (19), 51 (18), 45 (34), 39 (31). **HRMS (EI)** berechnet für $C_{18}H_{12}NS$ ([M]⁺) 274.06850, gefunden 274.06859.

3-((4-(tert-Butyl)phenyl)ethinyl)-2-(thien-3-

yl)pyridin 5e. 4a (0.36 mmol, 92 mg) reagierte mit
4-*tert*-Butylphenylacetylen (0.436 mmol, 79 μl) zu 5e
(110 mg, 91%) als braunem Feststoff; mp 66–70 °C.



¹**H** NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.59 (dd, ³*J* = 4.8, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.35 (dd, ³*J* = 3.0 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.97 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.90 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.44 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.38 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ³*J* = 3.1 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.17 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ³*J* = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 1.35 (s, 9H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 153.9 (C_{Pyr}), 148.4, 141.3 (CH_{Pyr}), 140.2, 141.1 (C_{Ar}), 132.0, 129.7, 128.9, 128.6, 126.5, 125.7, 124.8 (CH_{Ar}), 122.8 (C_{Ar}), 121.0 (CH_{Ar}), 117.1 (C_{Ar}), 94.4, 91.5 (C_{Alkin}), 20.8 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** $\tilde{\nu}$ 3033 (w), 2959 (w), 2864 (w), 1574 (w), 1552 (w), 1523 (w), 1502 (w), 1437 (w), 1405 (w), 1359 (w), 1263 (w), 1100 (w), 890 (w), 855 (w), 833 (w), 805 (w), 754 (m), 662 (w), 645 (w), 568 (w), 511 (w), 449 (w). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 317 ([M]⁺, 57), 316 (51), 303 (24), 302 (100), 286 (13), 274 (13), 260 (18), 137 (21). **HRMS (EI)** berechnet für C₁₁H₁₉NS ([M]⁺) 318.13110, gefunden 318.13142.

3-((4-Methoxyphenyl)ethinyl)-2-(thien-3-yl)-

pyridin 5f. 4a (0.36 mmol, 92 mg) reagierte mit 4-Ethinylanisol (0.436 mmol, 57 μ l) zu 5f (91 mg, 82%) als hellgellbem Öl; $R_{\rm f}$ 0.3 (Hept/EtOAc, 3:1). ¹H NMR



(500 MHz, CDCl₃) δ 8.57 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.32 (dd, ⁴J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.95 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.88 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.45 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.38 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 3.0 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.17 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 6.90 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.84 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 160.2 (COMe), 154.1 (C_{Pyr}), 148.3 (CH_{Ar}), 141.3 (C_{Ar}), 141.1, 133.1, 128.8, 126.4, 124.8, 121.1 (CH_{Ar}), 117.3, 115.0 (C_{Ar}), 114.3 (CH_{Ar}), 95.5, 86.8 (C_{Alkin}), 55.5 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3107 (w), 3033 (w), 3000 (w), 2955 (w), 2932 (w), 2835 (w), 2209 (w), 1603 (s), 1568 (m), 1552 (m), 1506 (s), 1434 (s), 1362 (w), 1288 (s), 1247 (vs), 1173 (s), 1146 (m), 1102 (m), 1078 (m), 1026 (s), 828 (s), 804 (s), 754 (vs), 690 (m), 635 (s), 540 (s), 530 (s), 492 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 291 ([M]⁺, 100), 290 (58), 277 (12), 276 (44), 275 (15), 248 (28), 247 (60), 246 (21), 203 (10), 124 (11), 113 (9), 109 (9), 45 (12). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für C₁₈H₁₃NOS ([M+H]⁺) 292.0796, gefunden 292.0791.

4-((2-(Thien-3-yl)pyridin-3-yl)ethinyl)benzonitril 5g.
4a (0.36 mmol, 92 mg) reagierte mit 4-Etinylbenzonitril
(0.436 mmol, 51 μl) zu 5g (73 mg, 71%) als farblosem Öl; *R*_f 0.2 (Hept/EtOAc, 3:1). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)



δ 8.64 (dd, ${}^{3}J = 4.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.21 (dd, ${}^{4}J = 3.0$ Hz, ${}^{4}J = 1.2$ Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.92 (dd, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.88 (dd, ${}^{3}J = 5.1$ Hz, ${}^{4}J = 1.2$ Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.66 (d, ${}^{3}J = 8.5$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.58 (d, ${}^{3}J = 8.5$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.40 (dd, ${}^{3}J = 5.0$ Hz, ${}^{4}J = 3.0$ Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.23 (dd, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}) ppm. 13 C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 154.8 (C_{Pyr}), 149.5, 141.4 (CH_{Ar}), 141.0 (C_{Ar}), 132.4, 132.1, 128.6 (CH_{Ar}), 127.7 (C_{Ar}), 126.7, 125.2, 121.3 (CH_{Ar}), 118.5 (CN), 116.0, 112.2 (C_{Ar}), 93.2, 92.2 (C_{Alkin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3089 (w), 3058 (w), 3025 (w), 2219 (m), 1601 (m), 1554 (w), 1523 (w), 1500 (w), 1432 (m), 1403 (w), 1271 (w), 1181 (w), 1105 (w), 880 (w), 841 (s), 802 (m), 748 (vs), 688 (w), 628 (w), 554 (s), 499 (w), 478 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 286 ([M]⁺, 37), 285 (100), 241 (9), 151 (10), 75 (9), 74 (12), 45 (16), 39 (11). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₁₈H₁₀N₂S ([M+H]⁺) 287.0643, gefunden 287.0649.





δ 8.60 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.29 (dd, ⁴J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.94 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.88 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.52–7.45 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.39 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J = 3.0 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.18 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.11–7.02 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ –109.75 ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 162.9 (d, ¹J_{C,F} = 250.7 Hz, CF), 154.2 (C_{Pyr}), 148.6, 141.3 (CH), 141.1 (C_{Ar}), 133.5 (d, ³J_{C,F} = 8.5 Hz, CH_{Ar}), 128.7, 126.6, 124.9, 121.2 (CH_{Ar}), 119.0 (d, ⁴J_{C,F} = 3.5 Hz, C_{Ar}), 116.8 (C_{Ar}), 116.0 (d,²J_{C,F} = 22.2 Hz, CH_{Ar}), 94.2(C_{Alkin}), 87.6 (d, ⁵J_{C,F} = 1.5 Hz, C_{Alkin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3041 (w), 2922 (w), 2852 (w), 2214 (w), 1600 (m), 1553 (m), 1528 (w), 1503 (m), 1436 (m), 1222 (m), 1152 (m), 904 (m), 868 (m), 854 (m), 831 (s), 803 (s), 756 (vs), 653 (m), 642 (m), 548 (m), 517 (m), 502 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 278 ([M]⁺, 100), 277 (10), 234 (10). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₁₇H₁₀FNS ([M+H]⁺) 280.05907, gefunden 280.05874.

3-((2-Fluorphenyl)ethinyl)-2-(thien-3-yl)pyridin 5i. 4a (0.36 mmol, 92 mg) reagierte mit 1-Ethinyl-2-fluorbenzen (0.436 mmol, 49 μ l) zu **5i** (66 mg, 66%) als gelbem Öl; $R_{\rm f}$ 0.23 (Heptan/EtOAc 10:1). ¹H NMR (**300 MHz, CDCl**₃) δ 8.60



(dd, ${}^{3}J = 4.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.42 (dd, ${}^{4}J = 3.0$ Hz, ${}^{4}J = 1.3$ Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.97 (dd, ${}^{3}J = 5.1$ Hz, ${}^{4}J = 1.3$ Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.92 (dd, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.49 (dd, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.9$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.38 (dd, ${}^{3}J = 5.1$ Hz, ${}^{4}J = 3.0$ Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.36–7.30 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.21–7.09 (m, 3H, CH_{Ar}) ppm. ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ –109.12 ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 162.9 (d, ${}^{1}J_{C,F} = 252.3$ Hz, CF), 154.1 (C), 148.9, 141.5 (CH_{Ar}), 140.9 (C_{Ar}), 133.3 (CH_{Ar}), 130.6 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 8.0$ Hz, CH_{Ar}), 128.7 (CH), 126.8 (d, ${}^{4}J_{C,F} = 1.5 \text{ Hz}$, CH_{Ar}), 124.8 (CH_{Ar}), 124.2 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 3.7 \text{ Hz}$, CH_{Ar}), 121.1 (CH_{Ar}), 116.4 (C_{Ar}), 115.8 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 20.7 \text{ Hz}$, CH_{Ar}), 111.5 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 15.6 \text{ Hz}$, C_{Ar}), 92.8 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 3.2 \text{ Hz}$, C_{Alkin}), 88.9 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm**⁻¹) \tilde{v} 3299 (w), 3199 (w), 3145 (m), 1618 (m), 1562 (m), 1526 (s), 1484 (m), 1478 (s), 1470 (vs), 1441 (m), 1389 (w), 1267 (w), 1241 (m), 1120 (w), 1103 (w), 884 (w), 869 (w), 827 (m), 819 (w), 773 (vs), 769 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 279 ([M]⁺, 44), 278 (100), 277 (10), 234 (10). **HRMS (EI)** berechnet für C₁₇H₁₀FNS ([M]⁺) 278.04342, gefunden 278.04321.

2-(Thien-3-yl)-3-((4-(trifluormethyl)phenyl)ethinyl)pyridin 5j. 4a (0.36 mmol, 92 mg) reagierte mit 4-Ethinyl- α , α , α -trifluortoluen (0.436 mmol, 71 µl) zu dem farblosen Feststoff 5j (99 mg, 83%); mp 91–93°C.



¹**H** NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.63 (dd, ³*J* = 4.8 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.25 (dd, ⁴*J* = 3.0 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.92 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.91 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.74– 7.52 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.40 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 3.0 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.22 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ³*J* = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}) ppm. ¹⁹**F** NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -62.86 ppm. ¹³**C** NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 154.7 (C_{Pyr}), 149.2, 141.4 (CH_{Ar}), 141.1 (C_{Ar}), 131.8 (CH_{Ar}), 130.6 (q, ²*J*_{C,F} = 32.8 Hz, *C*CF₃), 128.7 (CH_{Ar}), 126.7 (C_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 125.6 (q, ³*J*_{C,F} = 3.7 Hz, CH_{Ar}), 125.1 (CH_{Ar}), 123.6 (q, ¹*J*_{C,F} = 272.3 Hz, CF₃), 121.2 (CH_{Ar}), 116.3 (C_{Ar}), 93.6, 90.3 (C_{Alkin}) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3105 (w), 3056 (w), 1609 (m), 1556 (m), 1440 (m), 1401 (w), 1364 (w), 1317 (s), 1160 (s), 1105 (vs), 1063 (s), 1012 (s), 839 (s), 804 (s), 758 (vs), 717 (m), 703 (m), 643 (s), 593 (s), 550 (m), 521 (m), 492 (m), 422 (m). **MS** (EI, 70 eV) *m/z* (%) 329 ([M]⁺, 40), 328 (100), 260 (10=, 259 (13), 130 (13), 109 (10), 75 (11), 69 (18), 45 (20), 39 (13). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für C₁₈H₁₀F₃NS ([M+H]⁺) 330.0564, gefunden 330.0566. 2-(Thien-3-yl)-3-(thien-3-ylethinyl)pyridin 5k. 4a(0.36 mmol,92 mg) reagierte mit 3-Ethinylthiophen N $(0.436 \text{ mmol}, 43 \text{ }\mu\text{l})$ zu dem braunen Feststoff **5k** (35 mg, 36%); mp 58–61 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.59 (dd, ${}^{3}J = 4.8 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.8 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{Pvr}), 8.32 \text{ (dd, } {}^{4}J = 3.0 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.3 \text{ Hz}, 1 \text{H},$ CH_{Thio}), 7.94 (dd, ${}^{3}J = 5.1$ Hz, ${}^{4}J = 1.3$ Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.89 (dd ${}^{3}J = 7.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.54 (dd, ${}^{4}J = 3.0$ Hz, ${}^{4}J = 1.2$ Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.38 (dd, ${}^{3}J = 5.1$ Hz, ${}^{4}J = 3.0$ Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.34 (dd, ${}^{3}J = 5.0$ Hz, ${}^{4}J = 3.0$ Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.23–7.16 (m, 2H, CH_{Pvr/Thio}) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 154.1 (C_{Pvr}), 148.4, 141.3 (CH_{Ar}), 140.9 (C_{Ar}), 129.6, 129.4, 128.7, 126.7, 125.9, 124.9 (CH_{Ar}), 122.0 (C_{Ar}), 121.2 (CH_{Ar}), 117.0 (C_{Ar}), 90.8, 87.4 (C_{Alkin}) ppm. IR $(ATR, cm^{-1}) \tilde{v} 3099 (m), 2922 (w), 2209 (w), 1675 (m), 1572 (m), 1553 (m),$ 1519 (m), 1434 (m), 1404 (m), 1355 (m), 1261 (m), 1201 (m), 1106 (m), 1073 (m), 954 (m), 940 (m), 868 (m), 837 (m), 80 (s), 782 (s), 750 (vs), 69 (m), 626 (m), 552 (m), 500 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 267 ([M]⁺, 61), 266 (100), 222 (18). **HRMS (EI)** berechnet für $C_{15}H_8NS_2$ ([M]⁺) 266.00927, gefunden 266.00927.

3-(Zyklohexylethinyl)-2-(thien-3-yl)pyridin 51. 4a (0.36 mmol, 92 mg) reagierte mit Zyklohexylacetylen (0.436 mmol, 57 μ l) zu **51** (88 mg, 87%) als farblosem Öl; $R_{\rm f}$ 0.48 (Hept/EtOAc, 3:1). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)



δ 8.52 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.29 (dd, ⁴J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.90 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.77 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.33 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 3.0 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.11 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 2.65 (td, ³J = 9.5 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Cy}), 1.95–1.85 (m, 2H, CH₂), 1.84–1.71 (m, 2H, CH₂), 1.60– 1.51 (m, 3H, CH₂), 1.46–1.31 (m, 3H, CH₂) ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 154.1 (C_{Pyr}), 147.9, 141.6 (CH_{Ar}), 141.3 (C_{Ar}), 128.8, 126.3, 124.5, 121.0 (CH_{Ar}), 117.8 (C_{Ar}), 100.9, 79.2 (C_{Alkin}), 32.4 (CH₂), 30.2 (CH_{Cy}), 26.0 (CH₂), 25.1 (CH₂) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 2926 (s), 2852 (m), 2219 (w), 1717 (vw), 1574 (w), 1552 (m), 1525 (w), 1434 (s), 1422 (m), 1362 (w), 1302 (w), 1261 (w), 1232 (w), 1181 (w), 1107 (w), 1078 (w), 1030 (w), 952 (w), 865 (m), 804 (s), 756 (vs), 690 (m), 639 (m), 616 (m), 546 (w), 507 (w). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 267 ([M]+, 35), 266 (52), 328 (27), 234 (27), 224 (36), 223 (19), 212 (77), 211 (24), 210 (51), 199 (62), 198 (40), 186 (44), 185 (64), 180 (16), 167 (17), 166 (21), 154 (19), 139 (19), 77 (19), 76 (19), 75 (24), 63 (38), 62 (18), 56 (18), 55 (20), 53 (17), 51 (28), 50 (22), 45(28), 41 (100), 39 (72), 29 (51). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für $C_{17}H_{17}NS$ ([M+H]⁺) 268.1160, gefunden 268.1161.

3-(Okt-1-in-1-yl)-2-(thien-3-yl)pyridin 5m. 4a (0.36 mmol, 92 mg) reagierte mit Okt-1-in (0.436 mmol, 34 μ l) zu 5m (54 mg, 56%) als farblosem



Öl; $R_{\rm r}$ 0.40 (Heptan/EtOAc 10:1) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.52 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.29 (dd, ³J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.91 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.76 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.33 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 3.0 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.10 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 2.46 (t, ³J = 7.0 Hz, 2H, CH₂), 1.70–154 (m, 2H, CH₂), 1.51–1.37 (m, 2H, CH₂), 1.36–1.28 (m, 4H, CH₂), 0.91 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 154.0 (C_{Pyr}), 147.8, 141.6 (CH_{Ar}), 141.2 (C_{Ar}), 128.7, 126.2, 124.5, 121.0 (CH_{Ar}), 117.7 (C_{Ar}), 97.1, 79.2 (C_{Alkin}), 31.5, 28.8, 28.4, 22.7, 19.8 (CH₂), 14.2 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ 2927 (m), 2856 (w), 2225 (w), 1575 (w), 1553 (w), 1526 (w), 1434 (s), 1404 (vs), 1361 (s), 1262 (m), 1225 (m), 1110 (m), 866 (m), 805 (m), 756 (vs), 690 (m), 638 (m), 618 (m), 541 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 269 ([M]⁺, 7), 212 (23), 210 (11), 200 (22), 199 (100), 198 (67), 197 (19), 186 (14), 185 (13), 167 (11), 154 (25), 153 (11), 127 (10), 63 (14), 43 (26), 41 (35), 39 (16), 29 (28). HRMS (EI) berechnet für C₁₇H₁₉NS ([M]⁺) 269.12327, gefunden 269.12304.

3-(Phenylethynyl)-2-(thiophen-2-yl)pyridin 5n. 4c (0.36 mmol, 92 mg) reagierte mit Phenylacetylen (0.436 mmol, 34 μ l) zu 5n (53 mg, 56%) als farblosem Öl; R_f 0.48 (Hept/EtOAc, 5:1). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.55



 $(dd, {}^{3}J = 4.7 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.7 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{CH}_{Pvr}), 8.41 (dd, {}^{3}J = 3.8 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.1 \text{ Hz}, 1\text{H},$ CH_{Thio}), 7.88 (dd, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Pvr}), 7.63–7.58 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.47 (dd, ${}^{3}J = 5.1$ Hz, ${}^{4}J = 1.1$ Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.44–7.39 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.17 $(dd, {}^{3}J = 5.1 \text{ Hz}, {}^{3}J = 3.8 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{CH}_{\text{Thio}}), 7.14 (dd, {}^{3}J = 7.8 \text{ Hz}, {}^{3}J = 4.7 \text{ Hz},$ 1H, CH_{Pyr}) ppm. ³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 152.3 (C_{Pyr}), 148.5 (CH_{Ar}), 144.2 (C_{Ar}), 141.7 (CH_{Ar}), 131.6 (CH_{Ph}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.7 ($CH_{Ph/Ar}$), 128.3, 127.9 (CH_{Ar}), 122.9 (C_{Ar}), 120.9 (CH_{Ar}), 115.1 (C_{Ar}), 96.5, 87.7 (C_{Alkin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3067 (w), 2921 (w), 2851 (w), 1727 (w), 1587 (vw), 1552 (m), 1525 (w), 1488 (w), 1435 (s), 1408 (s), 1263 (w), 1214 (m), 1101 (w), 1064 (m), 1024 (w), 973 (m), 857 (m), 843 (m), 802 (m), 765 (m), 752 (s), 736 (m), 699 (vs), 688 (vs), 666 (s), 620 (m), 606 (m), 550 (m), 532 (m), 515 (m), 495 (m), 443 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 261 ([M]⁺, 97), 260 (100), 259 (18), 217 (10), 216 (32), 189 (11), 151 (11), 150 (18), 126 (39), 110 (15), 109 (35), 99 (10), 98 (17),87 (15), 86 (11), 76 (14), 75 (14), 74 (20), 69 (11), 63 (17), 58 (20), 51 (30), 50(14), 45 (32), 39 (23). **HRMS (EI)** berechnet für $C_{17}H_{11}N$ ([M]⁺) 261.06067, gefunden 261.06013.

2-(Thien-2-yl)-3-(*p*-tolylethinyl)pyridin 50. 4c (0.36 mmol, 92 mg) reagierte mit 4-Ethinyltoluen (0.436 mmol, 33 μ l) zu 50 (95 mg, 95%) als farblosem Öl; $R_{\rm f}$ 0.37 (Heptan/EtOAc, 5:1). ¹H NMR (300 MHz,



CDCl₃) δ 8.54 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.41 (dd, ³J = 3.8 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.87 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.52–7.47 (m, 2H, CH_{o-Tolyl}), 7.46 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.24–7.19 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.16 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J = 3.8 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.13 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 2.40 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 152.2 (C_{Pyr}), 148.3 (CH_{Ar}), 144.2 (C_{Ar}), 141.6 (CH_{Ar}), 139.3 (C_{Ar}), 131.5, 129.4 (CH_{o-Tolyl}), 128.6, 128.3, 127.9, 120.9 (CH_{Ar}), 119.8, 115.3 (C_{Ar}), 96.8, 87.1 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3048 (w), 3028 (w), 2917 (w), 2853 (w), 1707 (w), 1593 (m), 1581 (m), 1562 (m), 1478 (w), 1455 (w), 1416 (m), 1397 (m), 1377 (m), 1358 (m), 1259 (m), 1175 (m), 1160 (m), 1113 (m), 1088 (m), 1057 (w), 1037 (m), 1024 (m), 878 (m), 822 (m), 806 (s), 785 (vs), 771 (s), 748 (s), 730 (m), 680 (m), 655 (w), 629 (m), 573 (m), 542 (w), 515 (m), 491 (m), 410 (s). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 275 ([M]⁺, 100), 274 (66),273 (15), 272 (12), 259 (19), 230 (15), 139 (12), 136 (11). **HRMS (EI)** berechnet für C₁₈H₁₃NS ([M]⁺) 275.07630, gefunden 275.07566.

3-((4-Fluorphenyl)ethinyl)-2-(thien-2-yl)pyridin 5p. 4c (0.36 mmol, 92 mg) reagierte mit 4-Fluorphenylactelyen (0.436 mmol, 50 μ l) zu 5p (80 mg, 79%) als farblosem Öl; $R_{\rm f}$ 0.36 (Heptan/EtOAc, 5:1). H NMR (300 MHz,



CDCl₃) δ 8.54 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.34 (dd, ³J = 3.8 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.85 (dd, ³J = 7.8, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.56 (dd, ³J = 9.0 Hz, ⁴J_{H,F} = 5.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.46 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.15 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J = 3.8 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.13 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.11–7.06 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ –109.60 ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 163.0 (d, ¹J_{C,F} = 250.8 Hz, CF), 152.3 (C_{Pyr}), 148.6 (CH_{Ar}), 144.1 (C_{Ar}), 141.6 (CH_{Ar}), 133.5 (d, ³J_{C,F} = 8.5 Hz, CH_{Ar}), 128.7, 128.2, 127.9, 120.9 (CH_{Ar}), 119.0 (d, ⁴J_{C,F} = 3.5 Hz, C_{Ar}), 116.0 (d, ²J_{C,F} = 22.2 Hz, CH_{Ar}), 114.9 (C_{Ar}), 95.4 (C_{Alkin}), 87.4 (d, ⁵J_{C,F} = 1.4 Hz, C_{Alkin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3062 (w), 2221 (w), 1902 (w), 1651 (w), 1597 (w), 1550 (w), 1504 (m), 1436 (m), 1409 (m), 1269 (w), 1234 (m), 1215 (m), 1092 (w), 1063 (w), 972 (w), 863 (w), 863 (w), 834 (m), 799 (m), 764 (m), 703 (m), 651 (m), 620 (w), 554 (m), 513 (m), 497 (w), 445 (w), 437 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 279 ([M]⁺, 100), 278 (90), 277 (18), 234 (28), 144 (12), 117 (10), 109 (12). **HRMS (EI)** berechnet für $C_{17}H_{10}FNS$ ([M]⁺) 279.05125, gefunden 279.05063.

2-(Benzo[b]thien-3-yl)-3-(p-tolylethinyl)pyridin 5q. 4b (0.36 mmol, 105 mg) reagierte mit 4-Ethinyltoluen (0.436 mmol, 33 μ l) zu 5q (112 mg, 91%) als braunem Öl; $R_{\rm f}$ 0.25 (Heptan/EtOAc, 5:1)



¹**H** NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.70 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.21–8.17 (m, 1H, CH_{B.thio}), 8.13 (s, 1H, CH_{b.Thio}), 7.98 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.95–7.91 (m, 1H, CH_{b.Thio}), 7.43–7.37 (m, 2H, CH_{b.Thio}), 7.29 (dd, ³J = 7.9 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.18–7.13 (m, 2H, CH_{p.Tolyl}), 7.12– 7.07 (m, 2H, CH_{p.Tolyl}), 2.34 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 155.5 (C_{Pyr}), 148.1, 140.6 (CH_{Ar}), 140.1, 139.1, 138.2, 134.8 (C_{Ar}), 131.5, 129.3 (CH_{p.Tolyl}), 128.5, 124.59, 124.6, 124.4, 122.6, 121.6 (CH_{Ar}), 119.6, 119.6 (C_{Ar}), 95.7, 86.7 (C_{Alkin}), 21.7 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3053 (w), 3028 (w), 2918 (w), 2214 (w), 1905 (w), 1549 (w), 1430 (m), 1413 (m), 1340 (w), 1148 (w), 1094 (w), 1063 (w), 952 (w), 814 (s), 766 (s), 729 (vs), 633 (m), 584 (m), 541 (m), 522 (m), 421 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 325 ([M]⁺, 93), 324 (100), 323 (21), 322 (169), 311 (14), 310 (55), 309 (48), 155 (14). HRMS (EI) berechnet für C₂₂H₁₄NS ([M]⁺) 325.08415, gefunden 325.08395.

2-(Benzo[b]thien-3-yl)-3-((4-(tert-butyl)phenyl)-

ethinyl)pyridin 5r. 4b (0.36 mmol, 105 mg) reagierte mit 4-*tert*-Butylphenylacetylen (0.436 mmol, 79 μ l) zu 5r (130 mg, 98%) als hellbraunem Öl; $R_{\rm f}$ 0.47 (Heptan/EtOAc, 3:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)



 δ 8.70 (dd, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.24–8.16 (m, 1H, CH_{b.Thio}), 8.13 (s, 1H, CH_{b.Thio}), 7.98 (dd, ${}^{3}J = 7.9$ Hz, ${}^{4}J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.96–7.89 (m, 1H, CH_{b.Thio}), 7.45–7.37 (m, 1H, CH_{b.Thio}), 7.32 (d, ${}^{3}J = 8.7$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.29 (dd, ${}^{3}J = 7.9$ Hz, ${}^{3}J = 4.7$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.21 (d, ${}^{3}J = 8.6$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 1.30

(s, 9H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 155.6 (C_{Pyr}), 152.2 (C_{Ar}), 148.3, 140.6 (CH_{Ar}), 140.1, 138.3, 134.9 (C_{Ar}), 131.3, 128.4, 125.5, 124.6, 124.5, 124.5, 122.6, 121.6 (CH_{Ar}), 119.7, 119.5 (C_{Ar}), 95.6, 86.8 (C_{Alkin}), 35.0 (C_{fBu}), 31.3 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** $\tilde{\nu}$ 3056 (w), 3033 (w), 2959 (m), 2864 (w), 2215 (w), 1603 (vw), 1550 (w), 1506 (m), 1457 (m), 1430 (m), 1414 (m), 1362 (m), 1339 (w), 1265 (m), 1199 (w), 1092 (m), 1063 (w), 1018 (w), 952 (w), 907 (m), 832 (s), 802 (m), 767 (s), 729 (vs), 645 (m), 560 (s), 422 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 367 ([M]⁺, 90), 366 (22), 353 (24), 352 (84), 350 (18), 337 (16), 336 (34), 311 (20), 310 (84), 309 (39), 168 (20), 167 (25), 162 (69), 161 (51), 155 (23), 154 (19), 149 (28), 77 (18), 57 (20), 51 (18), 41 (100), 39 (61). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für C₂₅H₂₁NS ([M+H]⁺) 368.1473, gefunden 368.1473.

2-(Benzo[b]thien-3-yl)-3-((4-methoxyphenyl)ethin-

yl)pyridin 5s. 4b (0.36 mmol, 105 mg) reagierte mit 4-Ethinylanisol (0.436 mmol, 57 µl) zu 5s (124 mg, 99%) als hellbraunem Öl; $R_{\rm f}$ 0.35 (Heptan/EtOAc, 3:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.68 (dd, ³J = 4.8 Hz,



⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.22–8.16 (m, 1H, CH_{b.Thio}), 8.12 (s, 1H, CH_{b.Thio}), 7.96 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.96–7.90 (m, 1H, CH_{b.Thio}), 7.47–7.34 (m, 1H, CH_{b.Thio}), 7.28 (dd, ³J = 7.9 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.19 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.81 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.79 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 160.1 (C_{Ar}), 155.5 (C_{Pyr}), 148.1, 140.3 (CH_{Ar}), 140.1, 138.3, 135.0 (C_{Ar}), 133.1, 128.3, 124.6, 124.5, 124.5, 122.6, 121.6 (CH_{Ar}), 119.6, 114.8 (C_{Ar}), 114.2 (CH_{Ar}), 95.5, 86.2 (C_{Alkin}), 55.4 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3054 (w), 3000 (w), 2955 (w), 2932 (w), 2835 (w), 2539 (vw), 2213 (w), 1733 (vw), 1603 (s), 1568 (m), 1550 (m), 1506 (vs), 1457 (m), 1430 (s), 1414 (m), 1286 (s), 1245 (vs), 1173 (s), 1146 (m), 1094 (m), 1024 (s), 952 (m), 828 (s), 802 (s), 767 (s), 729 (vs), 674 (m), 633 (m), 534 (s), 420 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 341 ([M]⁺, 100), 340 (27), 327 (19), 326 (78), 325 (15), 310 (14), 309 (12), 298

(28), 297 (73), 296 (53), 270 (10), 159 (10), 148 (20). **HRMS (EI)** berechnet für $C_{22}H_{15}NOS$ ([M]⁺) 341.08689, gefunden 341.08652.

2-(Benzo[b]thien-3-yl)-3-(phenylethinyl)pyridin 5t. 4b
(0.36 mmol, 105 mg) reagierte mit Phenylacetylen (0.436 mmol,
34 μl) zu 5t (126 mg, 98%) als gelbem Öl; *R*_f 0.25
(Heptan/EtOAc, 5:1). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.73



(dd, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.28–8.24 (m, 1H, CH_{b.Thio}), 8.18 (s, 1H, CH_{b.Thio}), 7.99 (dd, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.99–7.94 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.47–7.41 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.33–7.30 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.27 (dd, ${}^{3}J = 7.9$ Hz, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 155.6 (C_{Pyr}), 148.3, 140.5 (CH_{Ar}), 140.0, 138.1, 134.8 (C_{Ar}), 131.5 (CH_{Ph}), 128. (CH_{Ar}), 128.4 (CH_{Ph}), 124.5, 124.5, 124.4 (CH_{Ar}), 122.6 (C_{Ar}), 122.5, 121.5 (CH_{Ar}), 119.1 (C_{Ar}), 95.3, 87.4 (C_{Alkin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3121 (w), 3053 (w), 3028 (w), 2216 (w), 1569 (w), 1546 (m), 1517 (m), 1488 (m), 1457 (m), 1430 (s), 1412 (m), 1342 (m), 1263 (w), 1224 (w), 1191 (w), 1150 (w), 1094 (w), 1062 (m), 1016 (m), 948 (ws), 635 (s), 585 (m), 548 (m), 540 (m), 521 (m), 509 (m), 484 (m), 466 (m), 423 (s). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 311 ([M]⁺, 59), 310 (100), 309 (36), 159 (12), 126 (13). HRMS (EI) berechnet für C₂₁H₁₂NS ([M]⁺) 310.06850, gefunden 310.06910.

2-(Benzo[b]thien-3-yl)-3-((4-fluorphenyl)ethinyl)-

pyridin 5u. 4b (0.36 mmol, 105 mg) reagierte mit 4-Fluorphenylactelyen (0.436 mmol, 50 µl) zu 5u (104 mg, 82%) als farblosem Festoff; mp 92–94 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.71 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz,



1H, CH_{Pyr}), 8.19–8.15 (m, 1H, CH_{b.Thio}), 8.09 (s, 1H, CH_{b.Thio}), 7.97 (dd, ${}^{3}J = 7.8 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.8 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{CH}_{\text{Pyr}}$), 7.96–7.90 (m, 1H, CH_{b.Thio}), 7.46–7.39 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.29 (dd, ${}^{3}J = 7.9 \text{ Hz}, {}^{3}J = 4.8 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{CH}_{\text{Pyr}}$), 7.24–7.18 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.01–6.94 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ -109.87 ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 162.8 (d, ¹J_{C,F} = 250.5 Hz, CF), 155.7 (C_{Pyr}), 148.5, 140.5 (CH_{Ar}), 140.1, 138.1, 135.0 (C_{Ar}), 133.5 (d, ³J_{C,F} = 8.5 Hz, CH_{Ar}), 128.3, 124.6, 124.4, 122.6, 121.6 (CH_{Ar}), 119.1 (C_{Ar}), 118.8 (d, ⁴J_{C,F} = 3.5 Hz, C_{Ar}), 115.8 (d, ²J_{C,F} = 22.1 Hz, CH_{Ar}), 94.3 (C_{Alkin}), 87.1 (d, ⁵J_{C,F} = 1.5 Hz, C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3104 (w), 3059 (w), 1894 (w), 1601 (w), 1507 (m), 1458 (w), 1431 (m), 1411 (m), 1350 (w), 1231 (m), 1157 (m), 1090 (m), 1016 (w), 867 (w), 828 (m), 799 (m), 765 (m), 753 (m), 728 (m), 674 (m), 630 (m), 584 (m), 549 (m), 515 (m), 496 (m), 426 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 329 ([M]⁺, 66), 328 (100), 327 (34), 326 (6), 325 (5), 284 (5), 168 (4), 157 (8), 74 (4), 69 (4). **HRMS (EI)** berechnet für C₂₁H₁₂FNS ([M]⁺) 328.05907, gefunden 328.05890.

2-(Benzo[b]thien-3-yl)-3-((4-(trifluormethyl)phenyl)ethinyl)pyridin 5v. 4b (0.36 mmol, 105 mg) reagierte mit 4-Ethinyl- α , α , α -trifluortoluen (0.436 mmol, 71 µl) zu 5v (135 mg, 98%) als farblosem Festoff; mp 95–98°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.74 (dd, ³J = 4.8 Hz,



⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.16–8.11 (m, 1H, CH_{b.Thio}), 8.05 (s, 1H, CH_{b.Thio}), 8.00 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.97–7.90 (m, 1H, CH_{b.Thio}), 7.53 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.45–7.38 (m, 2H, CH_{b.Thio}), 7.33 (dd, ³J = 7.9 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.30 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ar}) ppm. ¹⁹**F** NMR (471 MHz, CDCl₃) δ –62.88 ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 156.1 (C_{Pyr}), 149.1, 140.7 (CH_{Ar}), 140.1, 138.1, 135.1 (C_{Ar}), 131.8 (CH_{Ar}), 130.4 (q, ² $J_{C,F} = 33.1$ Hz, CCF₃), 128.5 (CH_{Ar}), 126.5 (q, ⁵ $J_{C,F} = 1.4$ Hz, C_{Ar}), 125.4 (q, ³ $J_{C,F} = 3.8$ Hz, CH_{Ar}), 124.7 (q, ⁴ $J_{C,F} = 1.6$ Hz, CH_{Ar}), 124.3 (CH_{Ar}), 124.0 (q, ¹ $J_{C,F} = 272.1$ Hz, CF₃), 122.7, 121.7 (CH_{Ar}), 118.7 (C_{Ar}), 93.8, 89.7 (C_{Alkin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3054 (w), 2926 (w), 1613 (m), 1550 (w), 1513 (w), 1432 (m), 1412 (m), 1321 (vs), 1156 (s), 1102 (vs), 1065 (vs), 1016 (s), 841 (s), 808 (s), 764 (s), 752 (s), 727 (vs), 635 (m), 593 (s), 579 (m), 429 (m). MS (EI, 70 eV) m/z

(%) 379 ([M]⁺, 70), 378 (100), 377 (15), 310 (25), 309 (32), 308 (12), 179 (10), 155 (29), 154 (20), 75 (10), 69 (18). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für $C_{22}H_{12}F_3NS$ ([M+H]⁺) 380.0721, gefunden 380.0725.

Produkte 6a-v

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Benzo- und Thieno[h]chinoline: Die Startmaterialien **5a**–**v** wurden unter Argonatmosphäre mit MSA (30 eq.) versetzt. Es wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit gesättigter Na₂CO₃-Lösung neutralisiert und gewaschen. Es folgte die Extraktion der Rohprodukte mit EtOAc und deren Reinigung durch Säulenchromatographie (Heptan/EtOAc, 5:1), um die reinen Zyklisierungsprodukte **6a–v** zu erhalten.

6-Phenylthieno[2,3-h]chinolin 6a. Nach der allgemeinen
Vorschrift wurde aus 5a (0.38 mmol, 100 mg) der hellgelbe
Feststoff 6a (95 mg, 95%) synthetisiert; mp 141–144°C.



¹**H** NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.98 (dd, ³*J* = 4.4 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 8.45 (d, ³*J* = 5.3 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 8.25 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ³*J* = 1.7 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.80 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.67 (s, 1H, CH_{Th.chin}), 7.65 (d, ³*J* = 5.4 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.58–7.49 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.47 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ³*J* = 4.4 Hz, 1H, CH_{Th.chin}) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 149.2 (CH_{Th.chin}), 144.0, 140.8, 140.0, 138.0 (C_{Th.chin}), 136.5 (CH_{Th.chin}), 136.2 (C_{Th.chin}), 129.0, 128.6, 128.5 (CH_{Ph}), 127.0 (CH_{Th.chin}), 126.5 (C_{Th.chin}), 123.8, 123.3, 121.1 (CH_{Th.chin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3090 (w), 3061 (w), 3024 (w), 1587 (w), 1550 (w), 1484 (m), 1449 (w), 1441 (w), 1375 (w), 1360 (w), 1127 (m), 1072 (w), 1024 (w), 928 (m), 909 (w), 868 (m), 845 (m), 777 (m), 761 (m), 734 (vs), 705 (vs), 682 (m), 651 (m), 600 (m), 575 (m), 488 (m), 449 (m). MS (EI, 70 eV) *m/z* (%) 261 ([M]⁺, 100), 260 (68), 259 (9), 233 (5), 131 (10), 130 (14), 69 (6), 51 (5), 45 (5), 39 (5). HRMS (EI) berechnet für C₁₇H₁₀FNS ([M]⁺) 261.06067, gefunden 261.06010.

6-(p-Tolyl)thieno[2,3-h]chinolin 6b. Nach der Me allgemeinen Vorschrift wurde aus 5b (0.38 mmol, 105 mg) der braune Feststoff 6b (86 mg, 82%) synthetisiert; **mp** 133–138 °C. ¹**H NMR** (300 MHz, **CDCl**₃) δ 8.97 (dd, ³J = 4.4 Hz, $^{4}J = 1.7 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Th,chin}}), 8.44 \text{ (d}, ^{3}J = 5.5 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Th,chin}}), 8.25 \text{ (dd,}$ ${}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.6 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Th.chin}}, 7.70 \text{ (d, }{}^{3}J = 8.1 \text{ Hz}, 2 \text{H}, \text{CH}_{p-\text{Tolvl}}, 7.66 \text{ Hz}$ (s, 1H, CH_{Th.chin}), 7.66 (d, ${}^{3}J = 5.2$ Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.46 (dd, ${}^{3}J = 8.2$ Hz, ${}^{3}J = 4.4 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Th.chin}}), 7.35 \text{ (d, } {}^{3}J = 7.9 \text{ Hz}, 2 \text{H}, \text{CH}_{p\text{-Tolvl}}), 2.47 \text{ (s, } 3 \text{H},$ CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 149.1 (CH_{Th chin}), 144.0, 138.5, 138.0, 137.2 (C_{Ar}), 136.6 (CH_{Ar}), 136.3, 133.8 (C_{Ar}), 129.8, 128.4 ($CH_{p-Tolyl}$), 127.0 (CH_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 123.8, 123.1, 121.1 (CH_{Ar}), 21.5 (CH_3) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3064 (w), 2917 (m), 2850 (m), 1737 (w), 1587 (w), 1550 (w), 1514 (w), 1180 (m), 1142 (m), 1128 (m), 1110 (m), 1040 (m), 1019 (m), 870 (m), 847 (m), 814 (m), 775 (m), 730 (m), 684 (m), 597 (m), 494 (m), 477 (m), 458 (m). MS (EI, **70 eV)** m/z (%) 275 ([M]⁺, 100), 274 (42), 272 (12). **HRMS (EI)** berechnet für $C_{18}H_{13}NS$ ([M]⁺) 275.07632, gefunden 275.07616.

6-(*m*-Tolyl)thieno[2,3-*h*]chinolin 6c. Nach der allgemeinen Vorschrift wurde aus 5c (0.38 mmol, 105 mg) der gelbe Feststoff 6c (54 mg, 52%) synthetisiert; mp 115-



118 °C. ¹**H** NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.97 (dd, ³*J* = 4.4 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 8.44 (d, ³*J* = 5.5 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 8.24 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.66 (s, 1H, CH_{Th.chin}), 7.66 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.63–7.58 (m, 2H, CH_{*m*-Tolyl}), 7.46 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ³*J* = 4.4 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.42 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 1H, CH_{*m*-Tolyl}), 7.30 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 1H, CH_{*m*-Tolyl}), 2.48 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 149.3 (CH_{Th.chin}), 144.2, 140.8, 140.0, 138.7, 138.1 (C_{Ar}), 136.4 (CH_{Ar}), 136.3 (C_{Ar}), 129.3, 129.2, 128.9, 126.9 (CH_{Ar}), 126.5 (C_{Ar}), 125.6, 123.8, 123.2, 121.1 (CH_{Ar}), 21.7 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ 3098 (w), 3078 (w), 2919 (w), 2851 (w), 1739 (w), 1603 (w), 1580 (w), 1550 (w),

1471 (m), 1373 (m), 1128 (m), 1070 (m), 934 (m), 912 (m), 872 (m), 789 (m), 728 (m), 709 (m), 681 (m), 651 (m), 507 (m), 482 (m), 463 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 275 ([M]⁺, 100), 274 (42), 273 (10). **HRMS (EI)** berechnet für $C_{18}H_{13}NS$ ([M]⁺) 275.07632, gefunden 275.07550.

6-(o-Tolyl)thieno[2,3-h]chinolin 6d. Nach der allgemeinen Vorschrift wurde aus 5d (0.38 mmol, 105 mg) das gelbe Öl 6d (70 mg, 67%) synthetisiert; $R_{\rm f}$ 0.22 (Heptan/EtOAc, 5:1).



¹**H** NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.00 (dd, ³J = 4.4 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 8.43 (d, ³J = 5.4 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 8.24 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.63 (d, ³J = 5.4 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.54 (s, 1H, CH_{Th.chin}), 7.48 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 4.4 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.44–7.31 (m, 4H, CH_{a-Tolyl}), 2.20 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 149.4 (CH_{Ar}), 144.2, 142.3, 139.4, 137.5 (C_{Ar}), 136.3 (CH_{Ar}), 136.3, 135.9 (C_{Ar}), 130.6, 129.6, 128.6, 127.2 (CH_{Ar}), 126.2 (C_{Ar}), 126.0, 123.8, 123.6, 121.0 (CH_{Ar}), 20.0 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3054 (w), 3023 (w), 2920 (w), 1600 (w), 1550 (w), 1485 (m), 1472 (m), 1472 (m), 1452 (m), 1374 (m), 1361 (m), 1352 (m), 1109 (m), 976 (m), 847 (s), 788 (m), 761 (s), 727 (vs), 690 (m), 604 (m), 586 (m), 478 (m), 437 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 275 ([M]⁺, 100), 274 (52), 273 (14), 272 (12), 242 (23), 241 (24). HRMS (EI) berechnet für C₁₈H₁₃NS, ([M]⁺) 275.07632, gefunden 275.07599.

6-(4-(tert-Butyl)phenyl)thieno[2,3-h]chinolin

Nach der allgemeinen Vorschrift wurde aus 5e (0.38 mmol, 121 mg) der braune Feststoff 6e (111 mg, 92%)



6e.

synthetisiert; **mp** 111–112 °C. ¹**H NMR** (300 MHz, **CDCl**₃) δ 8.97 (dd, ³J = 4.4 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 8.45 (d, ³J = 5.4 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 8.25 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.76 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.68 (s, 1H, CH_{Th.chin}), 7.66 (d, ³J = 5.5 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.57 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.46 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 4.4 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 1.42 (s, 9H, CH₃) ppm. ¹³C **NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 151.6 (C_{Ar}), 149.2 (CH_{Th.chin}), 144.2, 140.8, 138.2, 137.1 (C_{Ar}), 136.4 (CH_{Ar}), 136.1 (C_{Ar}), 129.0, 128.5, 128.2, 126.7 (CH_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 126.0, 123.8, 123.2, 121.1 (CH_{Ar}), 34.9 (C_{tBu}) 31.5 (CH₃) ppm. **IR** (**ATR**, **cm**⁻¹) \tilde{v} 3084 (vw), 3028 (vw), 2960 (m), 2902 (w), 2865 (w), 1602 (w), 1587 (w), 1550 (w), 1517 (w), 1488 (m), 1472 (m), 1400 (w), 1364 (m), 1263 (m), 1200 (w), 1130 (m), 1105 (m), 1074 (m), 1018 (m), 940 (w), 907 (m), 876 (m), 833 (s), 798 (m), 728 (vs), 684 (m), 647 (w), 606 (s), 550 (m), 538 (m), 470 (w). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 317 ([M]⁺, 57), 303 (22), 302 (100), 274 (112), 260 (10), 137 (18). **HRMS (EI)** berechnet für C₂₁H₁₉NS ([M]⁺) 317.12327, gefunden 317.12337.

6-(4-Methoxyphenyl)thieno[2,3-h]chinolin 6f. Nach der allgemeinen Vorschrift wurde aus 5f (0.38 mmol, 111 mg) 6f (91 mg, 82%) synthetisiert; $R_{\rm f}$ 0.20



(Heptan/EtOAc 3:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.96 (dd, ³J = 4.3 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Thchin}), 8.42 (d, ³J = 5.4 Hz, 1H, CH_{Thchin}), 8.26 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Thchin}), 7.74 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.66 (d, ³J = 5.4 Hz, 1H, CH_{Thchin}), 7.64 (s, 1H, CH_{Thchin}), 7.47 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 4.4 Hz, 1H, CH_{Thchin}), 7.08 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.91 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 160.0 (COMe), 149.3 (CH_{Thchin}), 144.3, 141.0, 138.2 (C_{Ar}), 136.3 (CH_{Thchin}), 135.9, 132.6 (C_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 126.8 (CH_{Thchin}), 126.6 (C_{Ar}), 123.8, 123.0, 121.1 (CH_{Thchin}), 114.5 (CH_{Ar}), 55.6 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) δ 3009 (w), 2959 (w), 2833 (w), 1603 (m), 1568 (w), 1513 (m), 1490 (m), 1451 (m), 1438 (m), 1372 (m), 1304 (w), 1284 (m), 1241 (s), 1177 (s), 1127 (m), 1111 (m), 1084 (m), 1028 (s), 938 (m), 890 (m), 835 (vs), 812 (m), 787 (s), 777 (m), 734 (vs), 723 (vs), 686 (s), 624 (m), 596 (s), 556 (m), 517 (s), 464 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 291 ([M]+, 100), 276 (17), 249 (7), 248 (29), 247 (32), 246 (13), 222 (5), 146 (6), 63 (5), 45 (6). HRMS (EI) berechnet für C₁₇H₁₀FNS ([M]⁺) 292.0796, gefunden 292.0797. 6-(4-Fluorphenyl)thieno[2,3-h]chinolin 6h. Nach der allgemeinen Vorschrift wurde aus 5h (0.38 mmol, 106 mg) der farblose Feststoff **6h** (76 mg, 72%) synthetisiert; mp 168–170°C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.97 (dd, ³J = 4.4 Hz, ${}^{4}J = 1.7 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Th.chin}}), 8.43 \text{ (d, } {}^{3}J = 5.4 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Th.chin}}), 8.24 \text{ (dd, }$ ${}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.7 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Th,chin}}), 7.79-7.70 \text{ (m, 2H, CH}_{\text{Ar}}), 7.65 \text{ (d,})$ ${}^{3}J = 5.4 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Th.chin}}), 7.62 \text{ (s, 1H, CH}_{\text{Th.chin}}), 7.47 \text{ (dd, }{}^{3}J = 8.2 \text{ Hz},$ $^{3}J = 4.4 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Th.chin}}), 7.26-7.18 \text{ (m, 2H, CH}_{\text{Ar}}) \text{ ppm.} \ ^{19}\text{F} \text{ NMR} (282 \text{ MHz},$ $CDCl_3$) δ -113.23 ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 163.0 (d, ${}^{1}J_{CF} = 247.9 \text{ Hz}, \text{ CF}$, 149.5 (CH_{Th.chin}), 144.2, 140.7, 138.3 (C_{Th.chin}), 136.4 (CH_{Th.chin}), 136.1 (d, ${}^{4}J_{C,F} = 3.3$ Hz, C_{Ar}), 135.1 (C_{Th.chin}), 130.3 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 8.1$ Hz, CH_{Ar}), 127.0 ($CH_{Th,chin}$), 126.5 ($C_{Th,chin}$), 123.9, 123.4, 121.2 ($CH_{Th,chin}$), 116.0 (d, $^{2}J_{\text{C,F}} = 21.5 \text{ Hz}, \text{ CH}_{\text{Ar}} \text{ ppm. IR (ATR, cm}^{-1}) \tilde{v} 3034 \text{ (w)}, 1904 \text{ (w)}, 1762 \text{ (w)},$ 1658 (w), 1512 (m), 1492 (m), 1473 (m), 1222 (m), 1160 (m), 1141 (m), 1130 (m), 1098 (m), 897 (m), 881 (m), 834 (m), 785 (m), 730 (m), 717 (m), 687 (m), 595 (m), 538 (m), 508 (m), 466 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 279 ([M]⁺, 100), 278 (59). **HRMS (EI, 70 eV)** berechnet für $C_{17}H_{10}NFS$ ([M]⁺) 279.05125, gefunden 279.05089.

6-(2-Fluorphenyl)thieno[2,3-h]chinolin
6i. Nach der allgemeinen Vorschrift wurde aus
5i (0.38 mmol, 106 mg) der gelbe Feststoff
6i (55 mg, 52%) synthetisiert; mp 87–89 °C.



¹**H NMR** (300 **MHz, CDCl**₃) δ 8.61 (dd, ³*J* = 4.4 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 8.04 (d, ³*J* = 5.4 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.85 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.32 (d, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.29 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ³*J* = 1.8 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.26 (d, ³*J* = 5.4 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.08 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ³*J* = 4.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.92 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.87 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ³*J* = 1.0 Hz, 1H, CH_{Ar}) ppm. ¹⁹**F NMR** (282 MHz, CDCl₃) δ – 114.31 ppm. ¹³**C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 159.8 (d, ¹*J*_{C,F} = 248.3 Hz, CF), 149.7(CH_{Th.chin}), 144.4, 141.4, 138.0 (CH_{Th.chin}), 136.4 (CH_{Th.chin}), 131.2 (d,

 ${}^{4}J_{C,F} = 3.0 \text{ Hz}, \text{ CH}_{Ar}$), 130.4 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 8.1 \text{ Hz}, \text{ CH}_{Ar}$), 129.8 (C_{Th.chin}) 127.2 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 15.2 \text{ Hz}, \text{ C}_{Ar}$), 126.9(CH_{Th.chin}), 126.0 (CH_{Th.chin}), 125.0 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 2.0 \text{ Hz},$ C_{Th.chin}), 124.5 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 3.7 \text{ Hz}, \text{ CH}_{Ar}$), 123.7, 121.1 (CH_{Th.chin}), 116.4 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 22.1 \text{ Hz}, \text{ CH}_{Ar}$) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3056 (w), 3002 (w), 2922 (w), 2853 (w), 1934 (w), 1760 (w), 1577 (w), 1551 (w), 1481 (m), 1457 (m), 1361 (m),1210 (m), 1129 (m), 1104 (m), 1077 (w), 1035 (w), 942 (w), 917 (w), 882 (m), 849 (m), 783 (m), 673 (m), 646 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 279 ([M]⁺, 100), 278 (39), 260 (20). **HRMS (EI)** berechnet für C₁₇H₁₀FNS, ([M]⁺) 279.05125, gefunden 279.05121.

6-(Thien-3-yl)thieno[2,3-h]chinolin
6k. Nach der allgemeinen Vorschrift wurde aus
5k (0.38 mmol, 102 mg) der braune Feststoff
6k (60 mg, 59%) synthetisiert; mp 101–

N S

104 °C. ¹**H** NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.95 (dd, ³J = 4.4 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 8.43 (d, ³J = 5.4 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 8.22 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.82 (dd, ⁴J = 2.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.75 (s, 1H, CH_{Th.chin}), 7.66 (d, ³J = 5.4 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.59 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.50 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 2.9 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.45 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 4.4 Hz, 1H, CH_{Th.chin}) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 149.3 (CH_{Th.chin}), 144.1, 140.5 140.3, 138.3 (C_{Ar}), 136.4 (CH_{Ar}), 130.8 (C_{Ar}), 127.7, 126.8, 126.5 (CH_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 123.9, 123.5, 122.8, 121.2 (CH_{Ar}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3092 (w), 3078 (w), 2919 (w), 2848 (w), 1582 (w), 1553 (w), 1494 (w), 1470 (w), 1373 (w), 1334 (m), 1258 (w), 1073 (w), 913 (m), 877 (m), 863 (m), 838 (m), 803 (m), 724 (m), 683 (m), 651 (m), 579 (m), 562 (m), 484 (w), 465 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 267 ([M]⁺, 100), 266 (31). HRMS (EI) berechnet für C₁₅H₈NS₂ ([M]⁺) 266.00927, gefunden 266.00937.

6-Hexylthieno[**2**,**3**-*h*]**chinolin 6m.** Nach der allgemeinen Vorschrift wurde aus **5m** (0.38 mmol,



102 mg) mit erhöhter Temperatur (120 °C) der braune Feststoff **6m** (61 mg, 59%) synthetisiert; mp 60–65 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.92 (dd, ${}^{3}J = 4.4$ Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz, 1H, CH_{Th,chin}), 8.38 (d, ${}^{3}J = 5.4$ Hz, 1H, CH_{Th,chin}), 8.19 $(dd, {}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.7 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{CH}_{\text{Th chin}}), 7.62 (d, J = 5.4 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{CH}_{\text{Th chin}}),$ 7.48 (s, 1H, CH_{Th chin}), 7.44 (dd, ${}^{3}J = 8.2$ Hz, ${}^{3}J = 4.4$ Hz, 1H, CH_{Th chin}), 3.02 (t, ${}^{3}J = 7.6$ Hz, 2H, CH₂), 1.87 (dd, ${}^{3}J = 15.4$ Hz, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, 2H, CH₂), 1.36 (ddd, ${}^{3}J = 9.5 \text{ Hz}, {}^{3}J = 4.7 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.6 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{ CH}_{2}), 1.27 \text{ (d}, {}^{3}J = 9.1 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{ CH}_{2}),$ 0.90 (t, ${}^{3}J = 7.0 \text{ Hz}$, 3H,CH₃) ppm. ${}^{13}C$ NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 148.6 (CH_{Th.chin}), 143.9, 141.9, 137.4, 136.2 (C_{Ar}), 136.0 (CH_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 125.8, 123.9, 122.0, 120.8 (CH_{Ar}), 35.0, 31.8, 29.4, 29.2, 22.7 (CH₂), 14.2 (CH₃) ppm. IR $(ATR, cm^{-1}) \tilde{v} 3044 (m), 2947 (m), 2926 (m), 2850 (m), 1937 (w), 1908 (w),$ 1879 (w), 1795 (w), 1673 (m), 1588 (m), 1492 (m), 1452 (m), 1376 (m), 1132 (m), 1038 (m), 896 (m), 858 (m), 805 (w), 779 (m), 753 (s), 730 (s), 672 (m), 651 (m), 533 (w), 477 (w), 441 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 269 ([M]⁺, 30), 210 (11), 200 (15), 199 (100), 198 (71), 154 (17), 43 (13), 41 (16). HRMS (EI) berechnet für $C_{17}H_{19}NS$ ([M]⁺) 269.12327, gefunden 269.12277.

4-Phenylthieno[3,2-h]chinolin **6n.** Nach der allgemeinen Vorschrift wurde aus **5n** (0.38 mmol, 100 mg) der violette Feststoff **6n** (57 mg, 57%) synthetisiert; **mp** 68–71 °C.



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.93 (dd, ³J = 4.4 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 8.24 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.67–7.62 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.57 (d, ³J = 5.4 Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.56–7.44 (m, 4H, CH_{Ar}) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 149.6 (CH_{Th.chin}), 144.2, 140.3, 139.4, 139.2, 137.3 (C_{Ar}), 136.6 (CH_{Ar}), 129.3, 128.7 (CH_{Ph}), 128.2, 128.0 (CH_{Ar}), 125.7 (C_{Ar}), 124.7, 124.2, 121.4 (CH_{Ar}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3052 (w), 3023 (w), 2920 (w), 2850 (w), 1948 (w), 1889 (w), 1732 (w), 1492 (m), 1435 (m), 1332 (m), 1031 (m), 1010 (m), 994 (m), 973 (m), 874 (m), 852 (m), 784 (vs), 692 (vs), 766 (s), 646 (s), 577 (m), 432 (s), 416 (s). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 262 ([M]⁺, 19), 261 (100), 260 (33), 216 (15), 108 (12). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für $C_{17}H_{11}NS$ ([M+H]⁺) 262.0690, gefunden 262.0691.

6-(p-Tolyl)benzo[4,5]thieno[2,3-h]chinolin 6q. Nach der allgemeinen Vorschrift wurde aus 5q (0.38 mmol, 124 mg) der farblose Feststoff 6q (92 mg, 74%) synthetisiert; mp 161–164 °C. ¹H NMR (300 MHz,



CDCl₃) δ 9.91 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{B,thchin}), 9.11 (dd, ³J = 4.2 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.27 (d, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{B,thchin}), 7.94 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, CH_{B,thchin}), 7.76 (s, 1H, CH_{B,thchin}), 7.71 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, CH_{p-Tolyl}), 7.68–7.60 (m, 1H, CH_{B,thchin}), 7.56–7.52 (m, 1H, CH_{B,thchin}), 7.48 (dd,³J = 8.2 Hz, ³J = 4.3 Hz, 1H, CH_{B,thchin}), 7.38 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH_{p-Tolyl}), 2.50 (s, 1H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 149.6 (CH_{B,thchin}), 145.8, 141.8, 139.6, 138.5, 137.2, 137.2 (C_{Ar}), 136.4 (CH_{B,thchin}), 136.3, 131.2 (C_{Ar}), 129.7, 128.6 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{B,thchin}), 126.8 (C_{Ar}), 126.1, 125.5, 125.1, 122.1, 120.6 (CH_{B,thchin}), 21.5 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3053 (w), 3020 (w), 2916 (w), 1903 (w), 1795 (w), 1731 (w) 1656 (w), 1601 (w), 1583 (w), 1513 (w), 1485 (w), 1455 (w), 1439 (w), 1253 (w), 866 (w), 813 (m), 801 (m), 783 (w), 723 (m), 596 (w), 491 (w), 463 (w), 428 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 325 ([M]⁺, 100), 324 (30), 323 (12), 162 (14), 91 (25), 73 (10), 69 (11), 65 (17), 63 (19), 51 (18), 45 (15), 39 (40). HRMS (EI) berechnet für C₂₂H₁₅NS ([M]⁺) 325.09197, gefunden 325.0918.

6-(4-(tert-Butyl)phenyl)benzo[4,5]thieno[2,3-h]-

chinolin 6r. Nach der allgemeinen Vorschrift wurde aus
5r (0.38 mmol, 140 mg) der hellbraune Feststoff 6r (119 mg, 85%) synthetisiert; mp 192–194°C. ¹H NMR



(500 MHz, CDCl₃) δ 9.91 (dd, ${}^{3}J = 8.2$ Hz, ${}^{4}J = 1.0$ Hz, 1H, CH_{B.th.chin}), 9.11 (dd, ${}^{3}J = 4.3$ Hz, ${}^{3}J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{B.th.chin}), 8.29 (dd, ${}^{3}J = 8.2$ Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz, 1H, CH_{B.th.chin}), 7.94 (d, ${}^{3}J = 7.9$ Hz, 1H, CH_{B.th.chin}), 7.79 (s, 1H, CH_{B.th.chin}), 7.76

(d, ${}^{3}J = 8.5$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.64 (ddd, ${}^{3}J = 8.2$ Hz, ${}^{3}J = 7.1$ Hz, ${}^{4}J = 1.1$ Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.59 (d, ${}^{3}J = 8.4$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.53 (ddd, ${}^{3}J = 8.2$ Hz, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, ${}^{3}J = 1.3$ Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.50 (dd, ${}^{3}J = 8.1$ Hz, ${}^{3}J = 4.3$ Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 1.44 (s, 9H, CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 151.7 (C_{4Bu}), 149.6 (CH_{B,th,chin}), 145.8, 141.8, 139.6, 137.2, 137.1 (C_{Ar}), 136.4 (CH_{B,th,chin}), 136.2, 131.2 (C_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{B,th,chin}), 126.9 (C_{Ar}), 126.1 (CH_{B,th,chin}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.6, 125.1, 122.1, 120.6 (CH_{B,th,chin}), 34.9 (C_{4Bu}), 31.5 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3054 (w), 3027 (w), 2959 (m), 2866 (w), 1599 (w), 1583 (w), 1513 (w), 1486 (m), 1438 (m), 1403 (w), 1350 (m), 1265 (w), 1236 (w), 1201 (w), 1117 (m), 1020 (m), 925 (m), 876 (m), 859 (w), 828 (s), 804 (m), 775 (s), 752 (m), 729 (vs), 643 (m), 602 (vs), 548 (m), 536 (m), 503 (m), 429 (m). MS (EI, 70 eV) m/z(%) 367 ([M]⁺, 88), 353 (21), 352 (100), 336 (16), 334 (12), 324 (14), 323 (10), 322 (13), 311 (15), 310 (17), 309 (10), 308 (12), 162 (15), 41 (11), 39 (10). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₂₅H₂₁NS ([M+H]⁺) 368.1473, gefunden 368.1469.

6-(4-Methoxyphenyl) benzo [4,5] thieno [2,3-h]-

chinolin 6s. Nach der allgemeinen Vorschrift wurde aus
5s (0.38 mmol, 130 mg) der hellbraune Feststoff 6s
(84 mg, 65%) synthetisiert; mp 207–210°C. ¹H NMR



(500 MHz, CDCl₃) δ 9.90 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, CH_{B.th.chin}), 9.10 (dd, ³J = 4.2 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, CH_{B.th.chin}), 8.29 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{B.th.chin}), 7.94 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H, CH_{B.th.chin}), 7.75 (s, 1H, CH_{B.th.chin}), 7.75 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.64 (t, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH_{B.th.chin}), 7.58–7.45 (m, 1H, CH_{B.th.chin}), 7.09 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.92 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 160.0 (C_{OMe}), 149.6 (CH_{B.th.chin}), 145.8, 142.0, 139.6, 137.2 (C_{Ar}), 136.4 (CH_{B.th.chin}), 136.0, 132.5, 131.2 (C_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{B.th.chin}), 126.9 (C_{Ar}), 126.1, 125.4, 125.1, 122.2, 120.6 (CH_{B.th.chin}), 114.4 (CH_{Ar}), 55.6 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3017 (w), 2959 (m), 2922 (m), 2835 (m), 1603 (m), 1508 (s), 1486 (m), 1459 (m), 1436 (m), 1352 (m), 1284 (m), 1238 (s), 1175 (s), 1164 (m), 1160 (m), 1131 (m), 1125 (m), 1121 (m), 1105 (m), 1069 (m), 1024 (s), 975 (m), 925 (m), 878 (m), 861 (m), 826 (s), 791 (s), 754 (s), 729 (vs), 715 (m), 713 (m), 641 (m), 626 (m), 596 (s), 542 (s), 511 (s), 427 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 341 ([M]⁺, 100), 326 (12), 298 (25), 297 (30), 296 (12), 170 (9), 148 (14), 69 (5), 63 (5), 39 (6). HRMS (EI) berechnet für C₂₂H₁₅NOS ([M]⁺) 341.08743, gefunden 341.086886.

6-Phenylbenzo[4,5]thieno[2,3-h]chinolin 6t. Nach der allgemeinen Vorschrift wurde aus 5t (0.38 mmol, 118 mg) der orange Feststoff 6t (63 mg, 53%) synthetisiert; mp 176–182°C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.92 (dd, ³J = 8.2 Hz,



⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 9.12 (dd, ³J = 4.3 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 8.28 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.94 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.81 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.78 (s, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.65 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.61–7.56 (m, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.54 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.49 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 4.3 Hz, 1H, CH_{B,th,chin}) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 149.7 (CH_{B,th,chin}), 145.8, 141.7, 140.1, 139.6, 137.1 (C_{Ar}), 136.5 (CH_{Ar}), 136.3, 131.2 (C_{Ar}), 129.0, 128.7 (CH_{Ph}), 128.6, 128.0 (CH_{Ar}), 126.8 (C_{Ar}), 126.1, 125.7, 125.1, 122.1, 120.6 (CH_{Ar}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3045 (m), 3014 (m), 2918 (m), 2849 (m), 1731 (m), 1598 (m), 1583 (m), 1569 (m), 1351(m), 1119 (m), 1072 (m), 1041 (m), 1019 (m), 876 (m), 861 (m), 775 (s), 753 (s), 731 (s), 695 (s), 596 (m), 508 (m), 485 (m), 428 (m), 428 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 311 ([M]⁺, 100), 310 (37), 155 (14). HRMS (EI) berechnet für C₂₁H₁₃NS ([M]⁺) 311.07632, gefunden 311.07589.

6-(4-Fluorphenyl)benzo[4,5]thieno[2,3-h]chinolin 6u. Nach der allgemeinen Vorschrift wurde aus 5u (0.38 mmol, 125 mg) der orange Feststoff 6u (114 mg, 91%) synthetisiert; mp 188–191 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.90 (dd,



 ${}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}, \; {}^{4}J = 1.3 \text{ Hz}, \; 1\text{H}, \; \text{CH}_{\text{B.th.chin}}$, $9.13 \; (\text{dd}, {}^{3}J = 4.3 \text{ Hz}, \; {}^{4}J = 1.8 \text{ Hz}, \; 1\text{H},$

 $CH_{B,th,chin}$), 8.31 (dd, ${}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}$, ${}^{4}J = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, $CH_{B,th,chin}$), 7.94 (d, ${}^{3}J = 8.0$ Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.78 (dd, ${}^{3}J = 8.8$ Hz, ${}^{4}J_{H,F} = 5.3$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.77 (s, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.68–7.61 (m, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.55 (dd, ${}^{3}J = 5.1$ Hz, $^{4}J = 2.1$ Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.53–7.49 (m, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.29–7.22 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ -113.22 ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 163.0 (d, ${}^{1}J_{CF} = 248.0$ Hz, CF), 149.8 (CH_{B,th,chin}), 145.8, 141.5, 139.43, 137.1 (C_{B.th.chin}), 136.4 (CH_{B.th.chin}), 136.1 (d, ${}^{4}J_{C,F} = 3.3$ Hz, C_{Ar}), 135.2, 131.3 (C_{B.th.chin}), 130.5 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 8.2$ Hz, CH_{Ar}), 128.1 (CH_{B.th.chin}), 126.7 $(C_{B,th,chin})$, 126.2, 125.7, 125.2, 122.2, 120.7 $(CH_{B,th,chin})$, 116.0 $(d, {}^{2}J_{CF} = 21.6 \text{ Hz},$ CH_{Ar}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3062 (w), 3012 (w), 2920 (w), 1598 (m), 1506 (m), 1485 (m), 1458 (m), 1436 (m), 1285 (m), 1156 (m), 1128 (m), 1070 (m), 924 (m), 835 (m), 819 (m), 783 (m), 732 (m), 694 (m), 593 (m), 512 (m), 430 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) 329 ([M]⁺, 100), 328 (44), 164 (17), 164 (17), 75 (17), 69 (18), 63 (13), 57 (11), 51 (15), 50 (11), 45 (17), 39 (13). **HRMS (EI)** berechnet für $C_{21}H_{12}FNS$ ([M]⁺) 329.06690, gefunden 329.06658.





Startmaterialien

Allgemeine Synthesevorschrift für die Startmaterialien 7a–d: 2,3-Dibrompyridin (1 mmol, 239.9 mg), $Pd(PPh_3)_4$ (0.05 eq.) und CuI (0.02 eq.) wurden unter Argonatmosphäre in $HNiPr_2$ aufgelöst. Nach zusätzlicher Addition von Acetylen (1.2 eq.) wurde die Reaktion über 0.5 h bei 40 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und das Rohprodukt mit DCM extrahiert. Durch Eindampfen der gesammelten organischen Phasen und Reinigung per Säulenchromatographie (Heptan/EtOAc, 5:1, 1% NEt₃) wurden die Substrate **7a–d** erhalten.

3-Brom-2-(phenylethinyl)pyridin 7a. Entsprechend der Br Synthesevorschrift wurde allgemeinen reagierte 2,3-Dibrompyridin mit Phenylacetylen (1.2 mmol, 148 µl) zu dem farblosen Öl **7a** (261 mg, 99%); **R**_f 0.26 (Hept/EtOAc, 3:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.51 (dd, ${}^{3}J = 4.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.88 (dd, ${}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.5 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{Pyr}, 7.66 - 7.61 \text{ (m, 2H, CH}_{Ph}), 7.39 - 7.33 \text{ (m, 2H, CH}_{Ph}), 7.39 -$ 3H, CH_{Ph}), 7.08 (dd, ${}^{3}J = 8.1$ Hz, ${}^{3}J = 4.7$ Hz, 1H, CH_{Pyr}) ppm. ${}^{13}C$ NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 148.3 (CH_{Pvr}), 143.7 (C_{Ar}), 139.9 (CH_{Ar}), 132.2 (CH_{Ph}), 129.4 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ph}), 123.9 (C_{Ar}), 123.6 (CH_{Ar}), 122.0 (C_{Ar}), 94.1, 87.5 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3042 (w), 2924 (w), 2852 (w), 2219 (w), 2172 (w), 1716 (w), 1597 (w), 1563 (w), 1489 (m), 1421 (m), 1411 (w), 1314 (w), 1212 (w), 1179 (w), 1158 (w), 1122 (m), 1058 (m), 1018 (m), 912 (w), 861 (w), 794 (m), 750 (s), 686 (s), 646 (m), 521 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 259 $(C_{13}H_8^{81}BrN [M]^+, 98), 258 (17), 257 (C_{13}H_8^{81}BrN [M]^+, 100), 178 (31), 177 (30),$ 152 (12), 151 (41), 150 (27), 75 (15), 51 (13). HRMS (EI) berechnet für $C_{13}H_8^{-79}BrN$ ([M]⁺) 256.98346, gefunden 256.98371; berechnet für $C_{13}H_8^{-81}BrN$ 258.98142, gefunden 258.98188.

3-Brom-2-(p-tolylethinyl)pyridin 7b. Entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift wurde reagierte
2,3-Dibrompyridin mit 4-Ethinyltoluen (1.2 mmol, 152 μl)
zu dem farblosen Öl 7b (264 mg, 97%); R_f 0.17



(Heptan/EtOAc, 3:1). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.53 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.91 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.54 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH_{p-Tolyl}), 7.18 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, CH_{p-Tolyl}), 7.10 (dd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 2.38 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 148.2 (CH_{Pyr}), 143.9 (C_{Ar}), 140.1 (CH_{Pyr}), 139.9 (C_{Ar}), 132.3, 129.3 (CH_{p-Tolyl}), 123.9 (C_{Ar}), 123.5 (CH_{Pyr}), 119.0 (C_{Ar}), 94.87, 87.01 (C_{Alkin}), 21.8 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** $\tilde{\nu}$ 3035 (w), 2916 (w), 2854 (w), 2215 (m), 1564 (m), 1508 (m), 1432 (m), 1420 (s), 1156 (m), 1123 (m), 1057 (m), 1014 (s), 812 (vs), 777 (vs), 744 (s), 701 (m), 688 (m), 635 (m), 519 (s), 511 (s), 418 (s). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 273 (C₁₄H₁₀⁸¹BrN [M]⁺, 92), 272 (24), 271 (C₁₄H₁₀⁷⁹BrN [M]⁺, 100), 270 (12), 192 (20), 191 (51), 190 (26), 165 (16), 164 (18), 163 (28), 140 (19), 139 (12), 115 (17), 113 (10), 99 (10), 98 (11), 87 (14), 74 (10), 63 (14), 51 (29), 50 (23), 39 (20). **HRMS (EI)** berechnet für C₁₄H₁₀⁷⁹BrN ([M]⁺) 270.99911, gefunden 270.99904; berechnet für C₁₄H₁₀⁸¹BrN 272.99707, gefunden 272.99733.

3-Brom-2-((4-fluorphenyl)ethinyl)pyridin

Entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift wurde reagierte 2,3-Dibrompyridin mit 4-Fluorphenylacetylen $(1.2 \text{ mmol}, 137 \text{ }\mu\text{l})$ zu dem farblosen Feststoff **7c** (244 mg,



7c.

89%); **mp** 90 °C. ¹**H NMR** (300 MHz, **CDCl**₃) δ 8.54 (dd, ³*J* = 4.7 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.92 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.63 (dd, ³*J* = 8.9 Hz, ³*J* = 5.4 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.13 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J*_{H,F} = 4.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.07 (t_{pseudo}, ³*J* = 8.8 Hz, 1H, CH_{Ar}) ppm. ¹⁹**F NMR** (282 MHz, CDCl₃) δ -108.86 ppm. ¹³**C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 163.4 (d, ¹*J*_{C,F} = 251.3 Hz, CF), 148.3 (CH_{Pyr}), 143.6 (C_{pyr}), 140.1 (CH_{Pyr}), 134.4 (d, ³*J*_{C,F} = 8.7 Hz, CH_{Ar}), 123.9 (C_{Pyr}), 123.7 (CH_{Pyr}), 118.2 (d, ⁴*J*_{C,F} = 3.6 Hz, C_{Ar}), 116.0 (d, ²*J*_{C,F} = 22.2 Hz, CH_{Ar}), 93.3 (C_{Alkin}), 87.2 (d, ⁵*J*_{C,F} = 1.3 Hz, C_{Alkin}) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3060 (w), 3039 (w), 2217 (m), 1595 (w), 1564 (m), 1502 (m), 1418 (m), 1212 (m), 1152 (m), 1131 (m), 1094 (m), 1059 (m), 1016 (s), 832 (vs), 789 (vs), 746 (s), 694 (m), 637 (m), 523 (s), 509 (s). **MS** (EI, 70 eV) *m/z* (%) 277 (C₁₃H₇⁸¹BrFN [M]⁺, 100), 276 (18), 275 (C₁₃H₇⁷⁹BrFN [M]⁺, 96), 196 (32), 195 (27), 170 (10), 169 (38), 168 (33), 145 (43), 123 (10), 110 (11), 99 (14), 98 (26), 86 (12), 75 (11), 74 (13), 70 (12), 57 (11), 51 (27), 50 (35), 39 (11). **HRMS (EI)** berechnet für $C_{13}H_7^{79}BrFN$ ([M]⁺) 274.97404, gefunden 274.97476; berechnet für $C_{13}H_7^{81}BrFN$ ([M]⁺) 276.97200, gefunden 276.97165.

3-Brom-2-(zyklohexylethinyl)pyridin 7d. Entsprechend Br der allgemeinen Synthesevorschrift wurde reagierte 2,3-Dibrompyridin mit Zyklohexylacetylen (1.2 mmol, 157 µl) zu dem farblosen Öl 7d (259 mg, 98%); $R_{\rm f}$ 0.35 (Heptan/EtOAc, 3:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.46 (dd, ${}^{3}J = 4.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.86 (dd, ${}^{3}J = 8.1 \text{ Hz}, {}^{3}J = 1.5 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{CH}_{Pyr}), 7.05 \text{ (dd, } {}^{3}J = 8.1 \text{ Hz}, {}^{3}J = 4.7 \text{ Hz}, 1\text{H},$ CH_{Pyr}), 2.82–2.62 (m, 1H, CH_{Cy}), 1.99–1.85 (m, 2H, CH₂), 1.83–1.74 (m, 2H, CH₂), 1.72–1.50 (m, 3H, CH₂), 1.47–1.32 (m, 3H, CH₂) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 148.2 (CH_{Pvr}), 144.3 (C_{Pvr}), 139.8 (CH_{Pvr}), 123.8 (C_{Pvr}), 123.1 (CH_{Pyr}), 100.5, 79.5 (C_{Alkin}), 32.2 (CH₂), 29.8 (CH_{Cy}), 26.0, 24.8 (CH₂) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 2930 (s), 2854 (m), 2223 (w), 1717 (w), 1566 (m), 1420 (vs), 1337 (m), 1302 (m), 1257 (m), 1127 (m), 1063 (m), 1018 (s), 968 (m), 936 (m), 791 (s), 750 (s), 635 (m), 567 (m), 519 (m), 447 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) 265 ($C_{13}H_{14}^{81}BrN$ [M]⁺, 15), 263 ($C_{13}H_{14}^{79}BrN$ [M]⁺, 15), 236 (87), 234 (90), 210 (40), 208 (47), 197 (48), 195 (49), 184 (33), 156 (45), 154 (48), 141 (37), 128 (65),115 (35), 102 (36), 101 (35), 87 (31), 78 (32), 77 (52), 76 (33), 75 (59), 74 (37), 67 (38), 63 (43), 51 (82), 50 (42), 41 (100), 39 (99), 29 (46). HRMS (ESI-TOF) berechnet für $C_{13}H_{14}^{79}BrN$ ([M+H]⁺) 264.0388, gefunden 264.0384.

Synthese der 2-(Aryl)ethinyl-3-heteroaryl-pyridine 8a–h: 2-(Aryl)ethinyl-3-brompyridin, Boronsäure (1.7 eq.), $Pd(PPh_3)_4$ (0.05 eq.) und K_2CO_3 (2 eq.) wurden in Dioxan/H₂O (6:1) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde über 20 h bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit destilliertem Wasser versetzt und das Rohprodukt mit DCM extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden eingedampft und das Rohprodukt per Säulenchromatographie (Heptan/EtOAc 5:1) gereinigt, sodass die Substrate 8a–h gewonnen wurden. 2-(Phenylethinyl)-3-(thien-3-yl)pyridin 8a. Im Sinne der Synthesevorschirft reagierte 7a (0.525 mmol, 135.5 mg) mit 3-Thienylboronsäure (0.893 mmol, 114.3 mg) zu dem braunen Öl 8a (106 mg, 77%); $R_{\rm f} = 0.15$ (Heptan/EtOAc 5:1).



¹**H** NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.54 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.75 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.71 (dd ⁴J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.50 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.51 – 7.47 (m, 2H, CH_{Ph})7.40 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 3.0 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.35 – 7.30 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.24 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 148.4 (CH_{Pyr}), 140.7, 138.4(C_{Ar}), 136.3 (CH_{Ar}), 134.4 (C_{Ar}), 131.9 (CH_{Ph}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.4 (CH_{Ph}), 128.3, 125.4, 124.6, 122.9 (CH_{Ar}), 122.4 (C_{Ar}), 92.2, 89.0 (C_{Alkin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3100 (w), 3055 (w), 2220 (w), 1597 (w), 1556 (m), 1490 (m), 1424 (s), 1356 (m), 1189 (m), 1111 (m), 1068 (w), 1022 (w), 899 (m), 868 (w), 851 (m), 779 (vs), 752 (vs), 730 (m), 686 (vs), 647 (s), 561 (m), 550 (m), 524 (m), 458 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 261 ([M]⁺, 70), 260 (100), 259 (15), 258 (3), 233 (3), 232 (3), 228 (4), 227 (3), 216 (8), 214 (3), 189 (4), 130 (5), 108 (8), 95 (3), 63 (3). HRMS (EI) berechnet für C₁₇H₁₀NS ([M]⁺) 260.05285, gefunden 260.05265.

3-(Thien-3-yl)-2-(p-tolylethinyl)pyridin 8b. Im Sinne der Synthesevorschirft reagierte 7b (0.525 mmol, 142.9 mg) mit 3-Thienylboronsäure (0.893 mmol, 114.3 mg) zu dem hellbraunen Öl 8b (133 mg, 93%); $R_{\rm f}$ 0.10 (Heptan/EtOAc,



5:1). ¹**H** NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.56 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.79 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.75 (dd, ⁴J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.53 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.43 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 2.9 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.40 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH_{p-Tolyl}), 7.28 (dd, ³J = 7.9 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.18–7.11 (m, 2H, CH_{p-Tolyl}), 2.36 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 148.4 (CH_{Pyr}), 140.9, 139.5,

LII

138.5 (C_{Ar}), 136.6 (CH_{Ar}), 134.5 (C_{Ar}), 132.0, 129.3 (CH_{*p*-Tolyl}), 128.4, 125.5, 124.7, 122.8 (CH_{Ar}), 119.4 (C_{Ar}), 93.0, 88.4 (C_{Alkin}), 21.7 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** $\tilde{\nu}$ 2920 (s), 2850 (m), 2219 (w), 1717 (m), 1558 (w), 1508 (m), 1451 (m), 1426 (m), 1360 (m), 1271 (m), 1181 (m), 1115 (m), 1026 (m), 855 (m), 816 (s), 781 (vs), 649 (s), 528 (m), 418 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 275 ([M]⁺, 98), 274 (100), 273 (24), 272 (13), 271 (6), 260 (17), 259 (15), 228 (6), 140 (7), 63 (7), 45 (9). **HRMS (EI)** berechnet für C₁₈H₁₃NS ([M]⁺) 275.07632, gefunden 275.07550.

2-((4-Fluorphenyl)ethinyl)-3-(thien-3-yl)pyridin

Im Sinne der Synthesevorschirft reagierte **7c** (0.525 mmol, 144.9 mg) mit 3-Thienylboronsäure (0.893 mmol, 114.3 mg) zu dem farblosen Öl **8c** (115 mg, 80%); $\mathbf{R}_{\rm f}$ 0.18



8c.

(Heptan/EtOAc, 3:1). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.55 (d, ³J = 3.9 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.78 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.70 (dd, ⁴J = 2.9 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.50 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.48– 7.44 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.42 (dd, ³J = 5.0 Hz, ³J = 3.0 Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.28 (dd, ³J = 7.9 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.09–6.97 (dd, J = 12.1, 5.4 Hz, 2H) ppm. ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ –109.32 ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 163.0 (d, ¹J_{C,F} = 250.9 Hz, CF), 148.4 (CH_{Pyr}), 140.6, 138.4 (C_{Ar}), 136.6 (CH_{Ar}), 134.6 (C_{Ar}), 134.0 (d, ³J_{C,F} = 8.4 Hz, CH_{Ar}), 128.3, 125.6, 124.7, 123.0 (CH_{Ar}), 118.5 (d, ⁴J_{C,F} = 3.6 Hz, C_{Ar}), 115.9 (d, ²J_{C,F} = 22.1 Hz, CH_{Ar}), 91.4, 88.6 (C_{Alkin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 2922 (s), 2852 (m), 2221 (w), 1712 (m), 1599 (m), 1506 (vs), 1426 (m), 1230 (s), 1154 (s), 1115 (m), 1092 (m), 837 (s), 781 (vs), 719 (m), 694 (m), 649 (m), 530 (m), 517 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 279 ([M]⁺, 100), 278 (99), 277 (22), 246 (6), 234 (11), 207 (7), 63 (6), 45 (12). HRMS (EI) berechnet für C₁₇H₁₀FNS ([M]⁺) 279.05125, gefunden 279.05067.

2-(Zyklohexylethinyl)-3-(thien-3-yl)pyridin 8d. Im Sinne der Synthesevorschirft reagierte 7d (0.525 mmol, 138.7 mg) mit



M.Sc. Anika Flader

3-Thienylboronsäure (0.893 mmol, 114.3 mg) zu dem farblosen Öl 8d (98 mg, 81%); **R**_f 0.21 (Heptan/EtOAc, 3:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.49 (dd, ${}^{3}J = 4.8 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.7 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{Pvr}), 7.72 \text{ (dd, } {}^{3}J = 7.9 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.7 \text{ Hz}, 1 \text{H},$ CH_{Pvr}), 7.69 (dd, ${}^{4}J = 3.0$ Hz, ${}^{4}J = 1.3$ Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.46 (dd, ${}^{3}J = 5.0$ Hz, ${}^{4}J = 1.3 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Thio}}), 7.37 \text{ (dd, } {}^{3}J = 5.0 \text{ Hz}, {}^{4}J = 3.0 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Thio}}), 7.22$ $(dd, {}^{3}J = 7.9 Hz, {}^{3}J = 4.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 2.70-2.53 (m, 1H, CH_{Cy}), 1.94-1.79 (m, 1H, CH_{Cy}),$ 2H, CH₂), 1.75–1.60 (m, 2H, CH₂), 1.60–1.43 (m, 3H, CH₂), 1.42–1.18 (m, 3H, CH₂) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 148.3 (CH_{Pvr}), 141.5, 138.8 (C_{Ar}), 136.3 (CH_{Ar}), 134.1 (C_{Ar}), 128.4, 125.2, 124.4, 122.4 (CH_{Ar}), 98.2, 80.4 (C_{Alkin}), 32.1 (CH₂), 29.9 (CH_{Cy}), 26.0, 25.0 (CH₂) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹): \tilde{v} 2926 (m), 2850 (m), 2219 (w), 1556 (m), 1447 (m), 1424 (s), 1352 (m), 1300 (w), 1220 (w), 1189 (w), 1111 (w), 1084 (w), 1022 (w), 960 (w), 888 (w), 861 (m), 779 (vs), 647 (s), 577 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 267 ([M]⁺, 41), 266 (83), 239 (22), 238 (64), 24 (49), 223 (47), 222 (21), 212 (79), 211 (26), 210 (82), 199 (50), 198 (24),186 (86), 185 (32), 173 (27), 172 (23), 166 (23), 63 (20), 56 (23), 45 (28), 41(100), 39 (60). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für $C_{17}H_{17}NS$ ([M+H]⁺) 268.1160, gefunden 268.1165.

3-(Benzo[b]thien-3-yl)-2-(phenylethinyl)pyridin 8e. Im Sinne der Synthesevorschirft reagierte 7a (0.525 mmol, 135.5 mg) mit Benzo[b]thien-3-ylboronsäure (0.893 mmol, 259.1 mg) zu dem hellgelben Öl 8e (136 mg, 87%); $R_{\rm f}$ 0.23 (Heptan/EtOAc, 3:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.60



(dd, ${}^{3}J = 4.8 \text{ Hz}$, ${}^{4}J = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Pyr}), 7.94–7.82 (m, 1H, CH_{B,thio}), 7.75 (dd, ${}^{3}J = 7.8 \text{ Hz}$, ${}^{3}J = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Pyr}), 7.69–7.60 (m, 1H, CH_{B,thio}), 7.59 (s, 1H, CH_{B,thio}), 7.40–7.27 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.20–7.08 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.07–6.96 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. 13 C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 149.2 (CH_{Pyr}), 142.7, 140.1, 138.2 (C_{Ar}), 137.6 (CH_{Ar}), 134.4, 133.8 (C_{Ar}), 132.0 (CH_{Ph}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ph}), 126.5, 124.7, 124.5, 123.2, 123.0, 122.7 (CH_{Ar}), 122.2 (C_{Ar}), 92.9, 88.5 (C_{Alkin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3066 (w), 3060 (w), 3058 (m), 3021 (w), 2217 (m), 1552 (m),
1521 (w), 1496 (w), 1466 (m), 1400 (w), 1387 (vs), 1071 (w), 783 (w), 765 (m), 746 (m), 741 (m), 710 (w), 677 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 311 ([M]⁺, 30), 310 (100), 309 (12), 308 (9), 307 (3), 282 (3), 155 (13), 154 (6), 133 (3). **HRMS** (ESI-TOF) berechnet für C₂₁H₁₃NS ([M+H]⁺) 312.0847, gefunden 312.0850.

3-(Benzo[b]thien-3-yl)-2-(p-tolylethinyl)pyridin 8f. Im Sinne der Synthesevorschirft reagierte 7b (0.525 mmol, 142.9 mg) mit Benzo[b]thien-3-ylboronsäure (0.893 mmol, 259.1 mg) zu dem hellbraunen Öl 8f (147 mg, 86%); $R_{\rm f}$ 0.19 (Heptan/EtOAc, 3:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)



 δ 8.67 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.04–7.92 (m, 1H, CH_{B,thio}), 7.83 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.74–7.68 (m, 1H, CH_{B,thio}), 7.67 (s, 1H, CH_{B,thio}), 7.46–7.30 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.07–6.92 (m, 4H, CH_{Ar}), 2.29 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 149.2 (CH_{Pyr}), 143.0, 140.1, 139.3, 138.2 (C_{Ar}), 137.6 (CH_{Ar}), 134.3, 133.9 (C_{Ar}), 131.9, 129.1 (CH_{P-Tolyl}), 126.5, 124.6, 124.5, 123.2, 122.9, 122.5 (CH_{Ar}), 119.2 (C_{Ar}), 93.4, 88.0 (C_{Alkin}), 21.6 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3161 (w), 3146 (m), 3076 (w), 3021 (m), 2308 (m), 1616 (m), 1584 (m), 1558 (m), 1545 (m), 1459 (m), 1444 (vs), 1176 (w), 1115 (w), 1061 (w), 840 (m), 837 (w), 818 (w), 797 (m), 770 (m), 740 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 325 ([M]⁺, 100), 324 (76), 323 (28), 310 (43), 299 (15), 285 (17), 249 (12), 184 (14), 108 (36), 66 (69), 52 (45), 51 (10). HRMS (EI) berechnet für C₂₂H₁₅NS ([M]⁺) 325.09252, gefunden 325.09197.

3-(Benzo[b]thien-3-yl)-2-((4-fluorphenyl)ethinyl)-

(Heptan/EtOAc, 3:1).

 $R_{\rm f} 0.12$

pyridin 8g. Im Sinne der Synthesevorschirft reagierte 7c
(0.525 mmol, 144.9 mg) mit Benzo[b]thien-3-ylboronsäure
(0.893 mmol, 259.1 mg) zu dem gelben Öl 8g (135 mg, 78%);



CDCl₃) δ 8.68 (dd, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 8.02–7.92 (m, 1H, CH_{B,thio}), 7.84 (dd, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.70 (dd, ${}^{3}J = 7.2$ Hz,

¹H NMR

(500 MHz,

⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{B,thio}), 7.65 (s, 1H, CH_{B,thio}), 7.44–7.36 (m, 2H, CH_{B,thio}), 7.38 (dd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 5.1 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.11–6.99 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.89 (t_{pseudo}, ³J = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}) ppm. ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ –109.61 ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 163.0 (d, ¹J_{C,F} = 250.8 Hz, CF), 149.3 (CH_{Pyr}), 142.7, 140.1, 138.2 (C_{Ar}), 137.7 (CH_{Ar}), 134.5 (C_{Ar}), 133.93 (d, ³J_{C,F} = 8.5 Hz, CH_{Ar}), 133.9 (C_{Ar}), 126.5, 124.7, 124.6, 123.2, 123.0, 122.7 (CH_{Ar}), 118.4 (d, ⁴J_{C,F} = 3.5 Hz, C_{Ar}), 115.7 (d, ²J_{C,F} = 22.1 Hz, CH_{Ar}), 91.9, 77.4 (C_{Alkin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3060 (w), 3021 (w), 2219 (m), 1580 (m), 1552(m), 1521 (w), 1496 (w), 1479 (vs), 1400 (w), 1387 (m), 1211 (m), 1206 (s), 1127 (m), 1071 (w), 818 (m), 808 (w), 779 (w), 766 (w), 739 (m), 710 (w), 506 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 329 ([M]⁺, 100), 328 (88), 327 (34), 303 (12), 285 (17), 253 (13), 184 (14), 108 (30), 70 (35), 52 (44), 50 (17). HRMS (EI) berechnet für C₂₁H₁₂FNS ([M]⁺) 329.06745, gefunden 329.06690.

3-(Benzo[b]thien-3-yl)-2-(zyklohexylethinyl)pyridin 8h. Im Sinne der Synthesevorschirft reagierte 7d (0.525 mmol, 138.7 mg) mit Benzo[b]thien-3-ylboronsäure (0.893 mmol, 259.1 mg) zu dem hellgelben Öl 8h (121 mg, 83%); $R_{\rm f}$ 0.21 (Heptan/EtOAc, 3:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.60



(dd, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.97–7.86 (m, 1H, CH_{B,thio}), 7.75 (dd, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.66–7.59 (m, 1H, CH_{B,thio}), 7.57 (s, 1H, CH_{B,thio}), 7.40–7.34 (m, 2H, CH_{B,thio}), 7.30 (dd, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, ${}^{3}J = 4.8$ Hz, 1H, CH_{Pyr}), 2.48–2.30 (m, 1H, CH_{Cy}), 1.59–1.46 (m, 2H, CH₂), 1.45–1.31 (m, 3H, CH₂), 1.22–1.06 (m, 5H, CH₂) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 149.0 (CH_{Pyr}), 143.5, 140.1, 138.3 (C_{Ar}), 137.5 (CH_{Ar}), 134.2, 134.1 (C_{Ar}), 126.0, 124.5, 124.3, 123.3, 122.8, 122.1 (CH_{Ar}), 98.8, 78.0 (C_{Alkin}), 31.8 (CH₂), 29.4 (CH_{Cy}), 25.9, 24.5 (CH₂) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ 3054 (w), 2926 (s), 2850 (m), 2221 (w), 1550 (m), 1519 (w), 1445 (m), 1426 (s), 1412 (s), 1348 (m), 1259 (w), 1187 (w), 1146 (w), 1100 (m), 1055 (w), 1018 (w), 962 (w), 936 (w), 888 (w), 847 (m), 835 (m), 756 (vs), 732 (vs), 628 (m), 575 (w), 422 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 317 ($[M]^+$, 84), 316 (100), 288 (34), 274 (29), 273 (27), 262 (27), 260 (63), 259 (29), 248 (24), 247 (24), 236 (88), 235 (37), 223 (55), 222 (36), 41 (47), 39 (28). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für C₂₁H₁₉NS ($[M+H]^+$) 318.1316, gefunden 318.1317.

Produkte 9a-h

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Benzo- und Thieno[f]chinoline: Die Startmaterialien 8a-h wurden unter Argonatmosphäre mit MSA (30 eq.) versetzt. Es wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit gesättigter Na₂CO₃-Lösung neutralisiert und gewaschen. Es folgte die Extraktion der Rohprodukte mit EtOAc und deren Reinigung durch Säulenchromatographie (Heptan/EtOAc, 5:1), um die reinen Zyklisierungsprodukte 9a-h zu erhalten.

4-Phenylthieno[3,2- <i>f</i>]chinolin	9a	. Startn	naterial	8a
(0.38 mmol, 100 mg) zyklisierte	zum	hellgelben	Feststoff	9a
(99 mg, 99%); mp 109–113 C. ¹ H	I NM	IR (250 M	Hz, CDC	$Cl_3)$



δ 8.95 (dd, ³J = 4.3 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, CH_{th,chin}), 8.58 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.05 (s, 1H, CH_{th,chin}), 7.98 (d, ³J = 5.6 Hz, 1H, CH_{th,chin}), 7.89–7.78 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.65 (d, ³J = 5.5 Hz, 1H, CH_{th,chin}), 7.59–7.43 (m, 4H, CH_{Ar}) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 149.6 (CH_{th,chin}), 147.7, 140.0, 138.7, 137.8, 136.3 (C_{Ar}), 131.7 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ph}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ph}), 127.7, 125.4 (CH_{Ar}), 123.5 (C_{Ar}), 122.1, 121.1 (CH_{Ar}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3095 (w), 3052 (w), 2974 (w), 2922 (w), 1598 (w), 1558 (w), 1485 (m), 1474 (m), 1358 (m), 1145 (m), 1074 (m), 105 (w), 924 (w), 873 (m), 847 (w), 759 (m), 734 (m), 704 (m), 683 (m), 643 (m), 604 (m), 575 (m), 540 (m), 448 (m). MS (EI, 70 eV) m/z(%) 261 ([M]⁺, 100), 260 (50), 259 (13), 130 (13). HRMS (EI) berechnet für C₁₇H₁₁NS ([M]⁺) 261.06122, gefunden 261.06067. 4-(p-Tolyl)thieno[3,2-f|chinolin 9b. Startmaterial 8b (0.38 mmol, 105 mg) zyklisierte zum farblosen Öl 9b (80 mg, 76%); $R_{\rm f}$ 1.9 (Heptan/EtOAc, 3:1). ¹H NMR Me (250 MHz, CDCl₃) δ 8.95 (dd, ${}^{3}J = 4.3$ Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz, 1H, CH_{Th,chin}), 8.63 $(ddd, {}^{3}J = 8.3 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.7 \text{ Hz}, {}^{5}J = 0.7 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{ CH}_{\text{Th.chin.}}), 8.03 (d, {}^{3}J = 5.4 \text{ Hz}, 10.5 \text{ Hz})$ 1H, CH_{Th.chin.}), 8.02 (s, 1H, CH_{Th.chin.}), 7.74 (d, ${}^{3}J = 8.2$ Hz, 2H, CH_{4-Tolvl}), 7.69 (d, ${}^{3}J = 5.5$ Hz, 1H, CH_{Th.chin.}), 7.50 (dd, ${}^{3}J = 8.3$ Hz, ${}^{3}J = 4.3$ Hz, 1H, CH_{Th.chin.}), 7.37 (d, ${}^{3}J = 7.8 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{CH}_{4\text{-Tolyl}}$), 2.47 (s, 3H, CH₃) ppm. ${}^{13}\text{C}$ NMR (63 MHz, **CDCl**₃) δ 149.7 (CH_{Th.chin}), 147.9, 138.8, 138.6, 138.0, 137.2, 136.3 (C_{Ar}), 131.7 $(CH_{Th,chin})$, 129.8, 128.4 $(CH_{4-Tolvl})$, 127.8, 125.3 $(CH_{Th,chin})$, 123.6 (C_{Ar}) , 122.2, 121.1 (CH_{Th,chin}), 21.5 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3025 (w), 2918 (w), 2856 (w), 1601 (m), 1556 (m), 1515 (w), 1488 (m), 1473 (s), 1358 (s), 1323 (m), 1210 (m), 1185 (m), 1148 (m), 1137 (m), 1113 (m), 1090 (m), 1067 (w), 1020 (m), 936 (w), 909 (m), 882 (m), 853 (m), 816 (vs), 769 (vs), 738 (vs), 684 (vs), 602 (vs), 542 (s), 495 (s), 453 (s). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 275 ([M]⁺, 96), 274 (100), 273 (19), 260 (24), 249 (25), 235 (13), 158 (18), 66 (69), 52 (10). HRMS (EI) berechnet für $C_{18}H_{13}NS$ ([M]⁺) 275.07687, gefunden 275.07632.

4-(4-Fluorphenyl)thieno[3,2-f]chinolin 9c. Startmaterial
8c (0.38 mmol, 106 mg) zyklisierte zu 9c (82 mg, 77%); *R*_f 0.14 (Heptan/EtOAc, 3:1). ¹H NMR (500 MHz,



 δ 9.00 (dd, ${}^{3}J = 4.3$ Hz, ${}^{4}J = 1.6$ Hz, 1H, CH_{Th chin}), 8.66 (dd, $CDCl_3$) ${}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}, {}^{5}J = 0.6 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Th,chin}}), 8.07 \text{ (d, } {}^{3}J = 5.4 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Th,chin}}), 8.03$ (s, 1H, CH_{Th,chin}), 7.83 (dd, ${}^{3}J = 8.7$ Hz, ${}^{4}J_{H,F} = 5.3$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.73 (d, ${}^{3}J = 5.4$ Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.56 (dd, ${}^{3}J = 8.3$ Hz, ${}^{3}J = 4.3$ Hz, 1H, CH_{Th.chin}), 7.29 ${}^{3}J = 9.1 \text{ Hz},$ 2H, CH_{Ar}) ppm. ¹⁹F NMR (471 MHz, (d, $CDCl_3$) δ -113.09 ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 163.1 (d, ¹J_{C.F} = 248.1 Hz, CF), 149.8 (CH_{Th.chin}), 147.8, 137.8, 137.7, 136.4 (C_{Th.chin}), 136.1 (d, ${}^{4}J_{CF} = 3.5$ Hz, C_{Ar}), 131.8 (CH_{Th.chin}), 130.3 (d, ${}^{3}J_{C.F} = 8.2$ Hz, CH_{Ar}), 127.8, 125.5 (CH_{Th.chin}), 123.7 (C_{Th.chin}), 122.3, 121.3 (CH_{Th.chin}), 116.1 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 21.5$ Hz, CH_{Ar}) ppm. IR (ATR, cm^{-1}) \tilde{v} 3079 (m), 1599 (m), 1558 (m), 1513 (s), 1490 (s), 1477 (s), 1360 (m), 1321 (m), 1296 (m), 1224 (s), 1152 (s), 1098 (m), 909 (m), 870 (m), 855 (m), 832 (vs), 808 (s), 785 (s), 764 (vs), 738 (s), 717 (m), 682 (s), 598 (vs), 540 (s), 507 (s), 472 (m), 457 (m), 416 (s). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 279 ([M]⁺, 100), 278 (82), 277 (31), 253 (24), 235 (13), 158 (14), 70 (43), 50 (14). **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $C_{17}H_{10}FNS$ ([M]⁺) 279.05180, gefunden 279.05125.

6-Phenylbenzo[4,5]thieno[3,2-f]chinolin 9e. Startmaterial 8e (0.38 mmol, 118 mg) zyklisierte zu dem gelben Feststoff 9e (64 mg, 54%); mp 135–139°C. ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) $\delta 9.35$ (d, ${}^{3}J = 8.0$ Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 9.01 (dd, ${}^{3}J = 4.2$ Hz,



LIX

 ${}^{4}J = 1.6$ Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 8.80 (d, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 8.16 (s, 1H, $CH_{B.th.chin}$), 7.98 (d, ${}^{3}J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, $CH_{B.th.chin}$), 7.86–7.79 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.65 $(dd, {}^{3}J = 9.0 \text{ Hz}, {}^{3}J = 4.7 \text{ Hz}, 1\text{H}, CH_{B.th.chin}), 7.63-7.51 (m, 5\text{H}, CH_{Ar}) \text{ ppm}.$ ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 149.2(CH_{B.th.chin}), 148.1, 140.5, 134.0, 139.0, 137.6, 136.8 (C_{Ar}), 131.1 ($CH_{B,th,chin}$), 129.6 (C_{Ar}), 129.1, 128.8, 128.8 (CH_{Ph}), 128.3, 125.9, 125.2 ($CH_{B,th,chin}$), 125.1 (C_{Ar}), 124.5, 123.5, 121.5 ($CH_{B,th,chin}$) ppm. **IR** (ATR, cm^{-1}) \tilde{v} 3046 (w), 3031 (w), 2920 (w), 1572 (w), 1545 (w), 1480 (m), 1428 (m), 1348 (m), 1319 (m), 1259 (m), 1195 (w), 1158 (m), 1142 (m), 1069 (m), 1028 (m), 915 (m), 907 (m), 808 (m), 748 (vs), 717 (s), 694 (vs), 604 (s), 567 (m), 546 (s), 505 (m), 449 (m), 420 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 311 ([M]⁺, 100), 310 (32), 309 (12), 282 (7), 155 (19), 141 (5). **HRMS (EI, 70 eV)** berechnet für $C_{21}H_{13}NS$ ([M]⁺) 311.07632, gefunden 311.07570.

6-(p-Tolyl) benzo [4,5] thieno [3,2-f] chinolin 9f. Startmaterial 8f (0.38 mmol, 124 mg) zyklisierte zu dem gelben Feststoff **9f** (85 mg, 69%); **mp** 152–155°C. ¹**H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 9.33 (dd, ${}^{3}J = 8.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.5$ Hz,



1H, $CH_{B,th,chin}$), 9.00 (dd, ${}^{3}J = 4.2$ Hz, ${}^{3}J = 1.6$ Hz, 1H, $CH_{B,th,chin}$), 8.78 (d, ${}^{3}J = 8.1 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{B.th.chin}}, 8.14 \text{ (s, 1H, CH}_{\text{B.th.chin}}, 7.97 \text{ (dd, }{}^{3}J = 7.9 \text{ Hz},$ ${}^{3}J = 1.3$ Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.72 (d, ${}^{3}J = 8.1$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.62 (d, ${}^{3}J = 8.5$ Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.60 (dd, ${}^{3}J = 8.4$ Hz, ${}^{3}J = 2.6$ Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.42–7.36 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.49 (s, 3H, CH₃) ppm. 13 C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 149.1 (CH_{B,th,chin}), 148.1, 140.5, 139.7, 139.1, 138.8, 137.1, 136.8 (C_{Ar}), 131.1 (CH_{B,th,chin}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.5 (C_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 128.1, 125.9, 125.2 (CH_{B,th,chin}), 125.0 (C_{Ar}), 124.4, 123.4, 121.3 (CH_{B,th,chin}), 21.5 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3025 (w), 2916 (w), 2850 (w), 1548 (w), 1513 (w), 1482 (m), 1348 (m), 1321 (m), 1300 (w), 1259 (w), 1185 (m), 1111 (m), 1069 (w), 1043 (w), 1020 (w), 913 (m), 816 (s), 806 (s), 748 (s), 715 (vs), 602 (s), 546 (m), 530 (m), 488 (s), 457 (m), 418 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 325 ([M]⁺, 100), 324 (30), 323 (13), 310 (6), 309 (7), 162 (5), 161 (6), 155 (5), 91 (5). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für C₂₂H₁₅NS ([M+H]⁺) 326.1003, gefunden 326.1002.

6-(4-Fluorphenyl)benzo[4,5]thieno[3,2-f]chinoline 9g. Startmaterial 8g (0.38 mmol, 125 mg) zyklisierte zu dem weißen Feststoff 9g (89 mg, 71%); mp 204–205°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 9.34 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, CH_{B,th,chin}),



9.01 (dd, ${}^{3}J = 4.2$ Hz, ${}^{4}J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 8.79 (d, ${}^{3}J = 8.3$ Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 8.11 (s, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.98 (d, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.84–7.73 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.65–7.59 (m, 2H, CH_{B,th,chin}), 7.56–7.48 (m, 1H, CH_{B,th,chin}), 7.34– 7.16 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 163.2 (d, ${}^{1}J_{C,F} = 248.3$ Hz, CF), 149.3 (CH_{B,th,chin}), 148.0, 140.3, 139.4, 138.0, 136.8 (C_{Ar}), 136.0 (d, ${}^{4}J_{C,F} = 3.0$ Hz, C_{Ar}), 131.1 (CH_{B,th,chin}), 130.5 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 8.3$ Hz, CH_{Ar}), 129.7 (C_{Ar}), 128.3, 126.0, 125.3 (CH_{B,th,chin}), 125.1 (C_{Ar}), 124.5, 123.5, 121.6 (CH_{B,th,chin}), 116.1 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 21.5$ Hz, CH_{Ar}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3039 (m), 2920 (m), 2850 (m), 1601 (m), 1550 (w), 1508 (s), 1482 (s), 1405 (m), 1348 (m), 1319 (m), 1302 (m), 1263 (m), 1220 (s), 1158 (s), 1096 (s), 1069 (m), 1014 (m), 913 (s), 832 (vs), 818 (s), 806 (s), 750 (vs), 715 (vs), 602 (s), 546 (m), 528 (s), 501 (s), 422 (s). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 329 ([M]⁺, 100), 328 (32), 327 (11), 301 (5), 300 (9), 164 (15), 74 (5). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für $C_{21}H_{12}FNS$ ([M+H]⁺) 330.0753, gefunden 330.0748.

(4) Thieno[3,2-f]isochinolin

3-Brom-4-(thien-3-yl)pyridin 10. 3,4-Dibrompyridin (1.05 mmol, 248.7 mg), 3-Thienylboronsäure (1.3 eq., 1.36 mmol, 174.7 mg), $Pd(PPh_3)_4$ (0.05 eq.,) und K_2CO_3 (2 eq.) wurden in $Dioxan/H_2O$ (6:1) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde über 4 h bei 90 °C gerührt. Nach



Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit destilliertem Wasser versetzt und das Rohprodukt mit DCM extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden eingedampft und das Rohprodukt per Säulenchromatographie (Heptan/EtOAc 10:1) gereinigt, sodass 10 als hellbraunes Öl (189 mg, 75%) erhalten wurde; $R_{\rm f} = 0.20$ (Hept/EtOAc, 5:1). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.74 (d, ${}^{4}J = 0.5 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{Pyr}), 8.44 \text{ (d, }{}^{3}J = 5.0 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{Pyr}), 7.57 \text{ (dd, }{}^{4}J = 3.0 \text{ Hz},$ ${}^{4}J = 1.4 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Thio}}), 7.36 \text{ (dd, } {}^{3}J = 5.0 \text{ Hz}, {}^{4}J = 3.0 \text{ Hz}, 1 \text{H}, \text{CH}_{\text{Thio}}), 7.29$ $(dd, {}^{3}J = 5.0 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.4 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{CH}_{\text{Thio}}), 7.26 (dd, {}^{3}J = 5.0 \text{ Hz}, {}^{4}J = 0.6 \text{ Hz}, 1\text{H},$ CH_{Pyr}) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 152.7, 148.2 (CH_{Ar}), 144.1, 137.9 (C_{Ar}) , 127.9, 125.8, 125.7, 125.2 (CH_{Ar}) , 120.2 (C_{Ar}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3108 (m), 2919 (w), 2850 (w), 1942 (w), 1891 (w), 138 (w), 1762 (w), 1579 (m), 1463 (m), 1398 (m), 1366 (m), 1277 (m), 1092 (m), 1018 (vs), 867 (m), 840 (s), 820 (m), 777 (vs), 735 (vs), 710 (s), 664 (s), 642 (vs), 608 (s), 554 (s), 416 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 241 ([M]⁺, 100), 240 (12), 239 (97), 160 (54), 133 (31), 132 (12), 116 (14), 89 (37), 63 (15), 62 (11), 45 (14). HRMS (EI) berechnet für $C_9H_6^{79}BrNS$ ([M]⁺) 238.93988, gefunden 238.94026; berechnet für $C_9H_6^{81}BrNS$ $([M]^+)$ 240.93784, gefunden 240.93821.

3-(Phenylethinyl)-4-(thien-3-yl)pyridin 11. 10 (0.38 mmol, 92 mg), $Pd(PPh_3)_4$ (0.05 eq.) und CuI (0.02 eq.) wurden unter Argonatmosphäre in NEt₃ aufgelöst. Nach



zusätzlicher Addition von Phenylacetylen $(1.7 \text{ eq.}, 0.646 \text{ mmol}, 71 \mu \text{l})$ wurde die Reaktion über 20 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und das Rohprodukt mit DCM extrahiert. Durch Eindampfen der gesammelten organischen Phasen und Reinigung per Säulenchromatographie (Heptan/EtOAc, 8:1, 1% NEt₃) wurde **11** als gelbes Öl (96 mg, 97%) erhalten; $R_{\rm f}$ 0.12 (Heptan/EtOAc, 10:1). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.84 (s, 1H, CH_{Pvr}), 8.54 (d, ³J = 3.4 Hz, 1H, CH_{Pvr}), 8.00 $(dd, {}^{4}J = 2.9 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.2 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{CH}_{\text{Thio}}), 7.61 (dd, {}^{3}J = 5.0 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.2 \text{ Hz}, 10.0 \text{ Hz}, 10.0$ 1H, CH_{Thio}), 7.51–7.48 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.44 (dd, ${}^{3}J = 5.0$ Hz, ${}^{4}J = 2.9$ Hz, 1H, CH_{Thio}), 7.43 (d, ${}^{3}J = 4.7 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Pyr}), 7.39–7.34 (m, 3H, CH_{Ph}) ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 153.9, 148.5 (CH_{Pyr}), 144.4, 138.3 (C_{Ar}), 131.6, 129.0, 128.6 (CH_{Ph}), 127.8, 126.0, 125.9 (CH_{Ar}), 122.8 (C_{Ar}), 122.6 (CH_{Ar}), 95.7, 86.6 (C_{Alkin}) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3099 (w), 3077 (w), 3054 (w), 3031 (w), 2922 (vw), 2215 (vw), 1578 (s), 1545 (w), 1521 (w), 1490 (m), 1440 (w), 1412 (m), 1391 (w), 1366 (w), 1278 (w), 1166 (w), 1069 (w), 1041 (m), 1026 (w), 915 (w), 870 (w), 837 (m), 789 (s), 748 (vs), 686 (s), 668 (s), 645 (s), 614 (m), 554 (s), 484 (m), 455 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 261 ([M]⁺, 79), 260 (100), 259 (23), 234 (10), 232 (9), 216 (7), 189 (11), 126 (6), 98 (6), 87 (7), 69 (6), 63 (9), 51 (6), 50 (6), 45 (16). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für $C_{17}H_{11}NS$ ([M+H]⁺) 262.0690, gefunden 262.0687.

4-Phenylthieno[3,2-f]isochinolin 12. Das Startmaterial 11
(0.38 mmol, 100 mg) wurde unter Argonatmosphäre mit MSA
(30 eq.) versetzt. Es wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt.



Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit gesättigter Na₂CO₃-Lösung neutralisiert und gewaschen. Es folgte die Extraktion des Rohproduktes mit EtOAc und dessen Reinigung durch Säulenchromatographie (Heptan/EtOAc, 5:1), um das Zyklisierungsprodukt **12** (79 mg, 79%) zu erhalten; \mathbf{R}_{f} 0.05 (Heptan/EtOAc 5:1). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.33 (s, 1H, CH_{Th.isochin}), 8.67 (d, ³ = 5.7 Hz, 1H, CH_{Th.isochin}), 8.08 (d, ³ = 5.8 Hz, 1H, CH_{Th.isochin}), 8.04 (d, ³ = 5.5 Hz, 1H, CH_{Th.isochin}.), 7.79 (s, 1H, CH_{Th.isochin}.), 7.77 (dd, ³ = 8.0 Hz, ³ = 1.4 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.68 (d, ³ = 5.5 Hz, 1H, CH_{Th.isochin}.), 7.59–7.45 (m, 3H, CH_{Ph}) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 152.4, 144.0 (CH_{Th.isochin}.), 141.6, 139.8, 136.9, 135.2, 132.0 (C_{Ar}), 129.1, 128.7, 128.5 (CH_{Ph}), 127.6 (CH_{Th.isochin}.), 127.2 (C_{Ar}), 122.8, 122.4, 116.9 (CH_{Th.isochin}.) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3062 (w), 3025 (w), 1609 (w), 1558 (w), 1484 (m), 1449 (w), 1401 (w), 1358 (m), 1212 (m), 1179 (m), 1078 (m), 1036 (m), 940 (w), 921 (w), 878 (m), 847 (m), 822 (m), 789 (m), 762 (s), 732 (vs), 699 (vs), 596 (m), 552 (m), 490 (s), 470 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 261 ([M]+, 100), 260 (21), 259 (6), 130 (12), 87 (5), 63 (5), 51 (5), 50 (6). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₁₇H₁₁NS ([M+H]⁺)262.0690, gefunden 262.0689.

(5) Dithieno[2,3-c:3',2'-h]acridine



Startmaterialien

Synthese der 2,6-Bisaryl-3,5-dichlorpyridine 13a-f: 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin, Pd(PPh3)4 (0.05 eq.), KF (6 eq.)und Arylboronsäure (2.5 eq.) wurden unter Argon Atmosphäre in Toluol aufgelöst. Die Reaktionslösung wurde über 22 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und mit DCM extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden eingedampft und das Rohprodukt per Säulenchromatographie gereinigt, sodass die Substrate 13a-f gewonnen wurden.

3,5-Dichlor-2,6-di(thien-3-yl)pyridin 13a. Der allgemeinen Synthesevorschrift folgend reagierten



Tetrachloropyridin (0.92 mmol, 200 mg) und 3-Thienylboronsäure (2.3 mmol, 294.3 mg) zu **13a** als farblosem Feststoff (259 mg, 91%); **mp** 101–104 °C. ¹**H NMR** (300 MHz, CDCl₃) $\delta 8.14$ (dd, ⁴J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Thioph}), 7.86 (s, 1H, CH_{Pvr}), 7.82 (dd, ${}^{3}J = 5.1 \text{ Hz}$, ${}^{4}J = 1.3 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Thioph}), 7.38 (dd, ${}^{3}J = 5.1 \text{ Hz}$, ${}^{4}J = 3.0 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Thioph}) ppm. 13 C NMR (75 MHz, **CDCl₃**) δ 148.6 (C_{Pvr}), 140.0 (CH_{Pvr}), 138.6 (C_{Thioph}), 129.1, 127.5 (CH_{Thioph}), 126.8 (CCl), 125.0 (CH_{Thioph}) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3104 (m), 3065 (m), 1525 (m), 1422 (s), 1373 (m), 1354 (s), 1309 (m), 1241 (m), 1185 (s), 1154 (m), 1078 (s), 1047 (m), 1037 (m), 944 (s), 895 (m), 878 (m), 862 (s), 843 (m), 787 (s), 742 (vs), 721 (m), 693 (s), 674 (s), 655 (s), 625 (m), 589 (m), 540 (m), 528 (s), 470 (m), 410 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 315 ($[C_{13}H_7^{37}Cl_2NS_2]^+$, 16), 313 $([C_{13}H_7^{35}Cl^{37}ClNS_2]^+, 74), 311 ([C_{13}H_7^{35}Cl_2NS_2]^+, 100), 278 (32), 277 (14), 276 (75),$ 241 (11), 196 (17), 142 (10), 132 (23), 109 (12), 87 (10), 82 (10), 69 (11), 58 (13),45 (39), 39 (12). **HRMS (EI, 70 eV)** berechnet für $C_{13}H_7^{35}Cl_2NS_2$ ([M]⁺) 310.93915, gefunden 310.93888; berechnet für $C_{13}H_7^{35}Cl^{37}ClNS_2$ ([M]⁺) 312.93620, gefunden 312.93621.

3,5-Dichlor-2,6-diphenylpyridin 13b. Der allgemeinen Synthesevorschrift folgend reagierten Tetrachloropyridin (0.92 mmol, 200 mg) und 3-Thienylboronsäure (2.3 mmol,



280.5 mg) zum farblosen Feststoff **13b** (249 mg, 90%); **mp** 139–143 °C. ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7.96 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.86–7.78 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.53–7.43 (m, 6H, CH_{Ph}) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 154.3 (C_{Pyr}), 139.5 (CH), 137.4 (C_{Pyr}), 129.6, 129.2 (CH_{Ph}), 128.5 (C_{Ph}), 128.2 (CH_{Ph}) ppm. MS (EI, **70 eV**) m/z (%) 302 ([C₁₇H₁₁³⁵Cl³⁷ClN]⁺, 12), 301 (59), 300 ([C₁₇H₁₁³⁵Cl₂N]⁺, 20), 299 (91), 266 (34), 265 (20), 264 (100), 229 (17), 228 (28), 227 (28), 202 (10), 201 (10), 136 (10), 132 (10), 126 (20), 114 (13). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₁₇H₁₁³⁵Cl₂N ([M+H]⁺) 300.03413, gefunden 300.03384; berechnet für C₁₇H₁₁³⁵Cl³⁷ClN ([M+H]⁺) 302.03142, gefunden 302.03108.





und *para*-Tolylboronsäure (2.3 mmol, 280.5 mg) zum farblosen Feststoff **13c** (199 mg, 66%); **mp** 132–134 °C. ¹**H NMR (250 MHz, CDCl₃)** δ 7.90 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.71 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.27 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 4H, CH_{Ar}), 2.41 (s, 6H, CH₃) ppm. ¹³**C NMR (63 MHz, CDCl₃)** δ 154.3 (C_{Pyr}), 139.4 (CH_{Pyr}), 139.2, 134.7 (C), 129.6, 128.9 (CH_{Ar}), 128.1 (CCl), 21.5 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3026 (w), 2918 (w), 2857 (w), 1896 (vw), 1611 (w), 1535 (w), 1505 (m), 1417 (s), 1403 (s), 1354 (m), 1309 (w), 1252 (w), 1183 (m), 1107 (m), 1081 (m), 1032 (m), 1020 (m), 1009 (m), 907 (w), 875 (m), 818 (vs), 777 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 330 ([C₁₉H₁₅³⁵Cl³⁷ClN]⁺, 14), 328 ([C₁₉H₁₅³⁵Cl₂N]⁺, 27), 327 (100), 326 (11), 294 (18), 293 (13), 292 (54), 241 (11), 240 (11), 139 (14). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für C₁₉H₁₅³⁵Cl₂N ([M+H]⁺) 330.06278, gefunden 328.06507; berechnet für C₁₉H₁₅³⁵Cl³⁷ClN ([M+H]⁺) 330.06278, gefunden 330.06240.

3,5-Dichlor-2,6-bis(4-fluorphenyl)pyridin
Tetrachloropyridin (0.92 mmol, 200 mg) und
4-Fluorphenylboronsäure (2.3 mmol, 321.8 mg)



ergaben den farblosen Feststoff **13d** (235 mg, 76%); **mp** 171–174 °C. ¹**H NMR** (**300 MHz**, **CDCl**₃) δ 7.93 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.83–7.75 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.20–7.10 (m, 4H, CH_{Ar}) ppm. ¹⁹**F NMR** (**300 MHz**, **CDCl**₃) δ –111.83 ppm. ¹³**C NMR** (**75 MHz**, **CDCl**₃) δ 163.4 (d, ¹J_{C,F} = 249.3 Hz, CF), 153.4 (C_{Pyr}), 139.7 (CH_{Pyr}), 133.3 (d, ⁴J_{C,F} = 3.3 Hz, C_{Ar}), 131.62 (d, ³J_{C,F} = 8.5 Hz, CH_{Ar}), 128.5 (C_{Pyr}), 115.31 (d, ²J_{C,F} = 21.7 Hz, CH_{Ar}) ppm. **IR** (**ATR**, **cm**⁻¹) $\tilde{\nu}$ 3067 (w), 1888 (w), 1601 (s), 1501 (s), 1417 (s), 1399 (s), 1346 (m), 1299 (m), 1225 (s), 1203 (m), 1156 (s), 1109 (m), 1081 (s), 1015 (m), 954 (w), 903 (m), 879 (m), 834 (vs), 805 (s), 761 (s), 730 (m), 722 (m). **MS** (**EI**, **70 eV**) m/z (%) 338 ([C₁₇H₉³⁵Cl³⁷ClF₂N]⁺, 12), 337 (68), 336 ([C₁₇H₉³⁵Cl₂F₂N]⁺, 12), 335 (100), 302 (25), 301 (15), 300 (74), 265 (19), 264 (18), 263 (19), 154 (11), 144 (22). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für $C_{17}H_9{}^{35}Cl_2F_2N$ ([M+H]⁺) 336.01529, gefunden 336.01476; berechnet für $C_{17}H_9{}^{35}Cl^{37}ClF_2N$ ([M+H]⁺) 338.01258, gefunden 338.01274.

3,5-Dichlor-2,6-bis(3-fluorphenyl)pyridin 13e.

2,3,5,6-Tetrachloropyridin (0.92 mmol, 200 mg) und 3-Fluorphenylboronsäure (2.3 mmol, 321.8 mg)



lieferten den farblosen Feststoff **13e** (269 mg, 87%); mp 143–146 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.96 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.59 (ddd, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.6$ Hz, ${}^{4}J = 1.0$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.52 (ddd, ${}^{3}J_{\rm HF} = 9.8$ Hz, ${}^{4}J = 2.6$ Hz, ${}^{4}J = 1.6$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.44 (ddd, ${}^{3}J = 8.0 \text{ Hz}$, ${}^{3}J = 8.0 \text{ Hz}$, ${}^{4}J_{H,F} = 5.8 \text{ Hz}$, 2H, CH_{Ar}), 7.15 (dddd, ${}^{3}J_{\text{H,F}} = 8.4 \text{ Hz}, {}^{3}J = 8.4 \text{ Hz}, {}^{4}J = 2.6 \text{ Hz}, {}^{3}J = 1.0 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{CH}_{\text{Ar}}$ ppm. ${}^{19}\text{F} \text{ NMR}$ (282 MHz, CDCl₃) δ-112.88 ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 162.6 (d, $^{1}J = 246.0 \text{ Hz}, \text{ CF}), 153.1 \text{ (d, } ^{4}J = 2.6 \text{ Hz}, \text{ C}_{Pvr}), 139.9 \text{ (CH}_{Pvr}), 139.2 \text{ (d, }$ ${}^{3}J = 7.9 \text{ Hz}, C_{\text{Ar}}, 129.8 \text{ (d, } {}^{2}J = 8.2 \text{ Hz}, CH_{\text{Ar}}, 129.0 \text{ (C}_{\text{Pvr}}), 125.4 \text{ (d, }$ ${}^{4}J = 3.1 \text{ Hz}, \text{ CH}_{\text{Ar}}, 116.7 \text{ (d, } {}^{2}J = 23.0 \text{ Hz}, \text{ CH}_{\text{Ar}}, 116.3 \text{ (d, } {}^{2}J = 21.1 \text{ Hz},$ CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3063 (m), 2924 (m), 2853 (w), 1613 (w), 1586 (s), 1531 (m), 1486 (m), 1433 (m), 1405 (s), 1344 (m), 1270 (s), 1195 (m), 1181 (m), 1095 (m), 1083 (m), 1070 (m), 1032 (m), 944 (s), 897 (m), 877 (s), 867 (s), 824 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 339 ($[C_{17}H_9^{37}Cl_2F_2N]^+$, 10), 337 $([C_{17}H_{9}^{35}Cl^{37}ClF_{2}N]^{+}, 54), 336 (14), 335 ([C_{17}H_{9}^{35}Cl_{2}F_{2}N]^{+}, 100), 302 (33), 301 (17), 302 (33), 302 (33), 301 (17), 302 (33), 30$ 300 (99), 265 (25), 264 (20), 263 (26), 245 (14), 238 (11), 179 (16), 178 (13), 170 (10), 169 (12), 156 (11), 154 (24), 150 (11), 145 (14), 144 (62), 143 (17), 132 (12),123 (14), 122 (17), 121 (51), 120 (10), 119 (12), 99 (15), 98 (17), 96 (12), 95 (43),94 (51), 75 (66), 74 (28), 70 (10), 69 (16), 57 (16), 51 (16), 50 (16). HRMS (EI, **70 eV**) berechnet für $C_{17}H_9^{35}Cl_2F_2N$ ([M]⁺) 335.00746, gefunden 335.00718; berehnet für $C_{17}H_9^{35}Cl^{37}ClF_2N$ ([M]⁺) 337.00451, gefunden 337.00413; berechnet für $C_{17}H_9^{37}Cl_2F_2N$ [M]⁺ 339.00156, gefunden 339.00213.

3,5-Dichlor-2,6-di-*ortho*-tolylpyridin **13f**. Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift ergaben Tetrachloropyridin (0.92 mmol, 200 mg) und *ortho*-Tolylboronsäure (2.3 mmol,



312.7 mg) den farblosen Feststoff **13f** (287 mg, 95%); mp 74–77 °C. ¹H NMR (**300 MHz, CDCl**₃) δ 7.98 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.42–7.22 (m, 8H, CH_{Ar}), 2.23 (s, 6H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 156.0 (C_{Pvr}), 137.9 (CH_{Pvr}), 137.4, 136.2 (C), 130.4 (CH_{Ar}), 130.1 (C), 129.1, 129.0, 125.8 (CH_{Ar}), 19.7 (CH₃) ppm. **IR** (ATR, cm^{-1}) \tilde{v} 3064 (w), 3025 (w), 2924 (w), 2856 (w), 1537 (w), 1490 (w), 1438 (w), 1409 (s), 1379 (m), 1350 (m), 1337 (w), 1193 (w), 1123 (w), 1098 (m), 1084 (m), 1076 (m), 1043 (w), 1014 (s), 948 (w), 888 (m), 874 (m), 795 (w), 758 (vs), 729 (vs), 696 (m), 684 (m), 645 (m), 610 (m), 560 (m), 532 (w), 513 (m), 478 (w), 462 (s), 449 (m), 420 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 330 $([C_{19}H_{15}^{35}Cl^{37}ClN]^{+}, 3), 328 ([C_{19}H_{15}^{35}Cl_{2}N]^{+}, 5), 327 (20), 294 (34), 293 (22), 292 (20), 292$ (100), 256 (13), 255 (11), 254 (13). HRMS (ESI-TOF) berechnet für $C_{19}H_{15}^{35}Cl_2N$ $([M+H]^+)$ 328.06543, gefunden 328.06503; berechnet für $C_{19}H_{15}^{35}Cl^{37}ClN$ ([M+H]⁺) 330.06278, gefunden 330.06231.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Startmaterialien 14a-m: 2,6-Diaryl-3,5-dichlorpyridin, $PdCl_2(MeCN)_2$ (0.02 eq.), CuI (0.02 eq.) und XPhos (0.04 eq.) wurden unter Argon Atmosphäre in 1,4-Dioxan aufgelöst. Nach zusätzlicher Addition von Diisopropylamin und Acetylen (2.5 eq.) wurde die Reaktion über 18 h bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und das Rohprodukt mit DCM extrahiert. Durch Eindampfen der gesammelten organischen Phasen und Reinigung per Säulenchromatographie wurden die Substrate 14a-m erhalten.

3,5-Bis(phenylethinyl)-2,6-di(thien-3-yl)-

pyridin 14a. Folgend der allgemeinenSynthesevorschrift bringen 3,5-Dichlor-2,6-di(thien-



3-yl)pyridin **13a** (0.35 mmol, 109.3 mg) und Phenylacetylen (1.05 mmol, 115 µl) **14a** als beigen Feststoff (135 mg, 87%) hervor; **mp** 153–155 °C. ¹**H NMR (300 MHz, CDCl₃)** δ 8.52 (dd, ⁴J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H, CH_{Thioph}), 8.14 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.11 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H, CH_{Thioph}), 7.57 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 3.0 Hz, 2H, CH_{Thioph}), 7.58–7.53 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.42–7.38 (m, 8H, CH_{Ph}) ppm. ¹³C **NMR (75 MHz, CDCl₃)** δ 151.9 (C_{Pyr}), 146.4 (CH_{Pyr}), 141.1 (C_{Thioph}), 131.6, 129.0 (CH_{Ph}), 129.0 (CH_{Thioph}), 128.7 (CH_{Ph}), 127.2, 124.8 (CH_{Thioph}), 122.9 (C_{Ph}), 114.1 (C_{Pyr}), 95.8, 87.6 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3138 (w), 3074 (w), 2200 (vw), 1595 (w), 1570 (w), 1520 (w), 1491 (m), 1441 (m), 1360 (m), 1254 (m), 1176 (w), 1080 (w), 1070 (m), 1026 (w), 918 (m), 903 (w), 876 (m), 858 (m), 827 (w), 802 (m), 752 (vs), 687 (s), 673 (m), 615 (m), 579 (w), 528 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 443 ([M]⁺, 91), 442 (100), 440 (13), 208 (10), 163 (11), 126 (10), 77 (12). **HRMS (EI, 70 eV)** berechnet für C₂₉H₁₇NS₂ ([M]⁺) 443.07969, gefunden 443.07870.

$2,6-{\rm Diphenyl-}3,5-{\rm bis}(para-{\rm tolylethin-}$

yl)pyridin 14b. 3,5-Dichlor-2,6diphenylpyridin (0.35 mmol, 105.1 mg) und *para*-Tolylacetylen (1.05 mmol,



133 µl) ergaben 14b als beigen Feststoff (132 mg, 80%); mp 170–172 °C. ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.51 (dd, ⁴J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H, CH_{Thioph}), 8.11 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.10 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H, CH_{Thioph}), 7.45 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, CH_{Ar}), 7.39 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 3.0 Hz, 2H, CH_{Thioph}), 7.21 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H, CH_{Ar}), 2.40 (s, 6H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 151.6 (C_{Pyr}), 146.3 (CH_{Pyr}), 141.1 (C_{Thioph}), 139.3 (C_{Ar}), 131.5, 129.5 (CH_{Ar}), 129.0, 127.1, 124.7 (CH_{Thioph}), 119.9 (C_{Ar}), 114.3 (C_{Pyr}), 96.0, 87.0 (C_{Alkin}), 21.7 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3103 (w), 3084 (w), 3028 (w), 2918 (w), 2858 (w), 2208 (w), 1902 (w), 1524 (w), 1506 (m), 1437 (m), 1373 (m), 1360 (m), 1300 (w), 1255 (m), 1209 (w), 1188 (w), 1178 (w), 1117 (w), 1103 (w), 1088 (w), 1018 (w), 903 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 471 ([M]⁺, 100), 270 (61), 456 (7), 454 (5), 221 (7), 139 (10). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für $C_{31}H_{21}NS_2$ ([M+H]⁺) 472.11882, gefunden 472.11927.

3, 5-Bis[(2-fluorphenyl)ethinyl]-2, 6-di(thien-3-

yl)pyridin 14c. Die Reaktion von 3,5-Dichloro2,6-di(thien-3-yl)pyridin (0.35 mmol, 109.3 mg) and
2-Fluorphenylacetylen (1.05 mmol, 120 µl) ergab



13c als beigen Feststoff (131 mg, 78%); mp 146–148 °C. ¹H NMR (250 MHz, **CDCl₃**) δ 8.62 (dd, ⁴J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H, CH_{Thioph}), 8.19 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.12 (dd, ${}^{3}J = 5.1 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.3 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{CH}_{\text{Thionb}}, 7.54$ (td, ${}^{3}J = 7.7 \text{ Hz},$ ${}^{3}J = 7.2$ Hz, ${}^{4}J = 1.9$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.39 (dd, ${}^{3}J = 5.1$ Hz, ${}^{4}J = 3.0$ Hz, 2H, CH_{Thioph}), 7.20 (dd, ${}^{4}J = 4.3 \text{ Hz}$, ${}^{4}J = 1.2 \text{ Hz}$, 2H, CH_{Ar}), 7.17 (dd, ${}^{4}J = 5.0 \text{ Hz}$, ${}^{4}J = 1.2 \text{ Hz}, 2 \text{H}, \text{CH}_{\text{Ar}}), 7.13 \text{ (dd, } {}^{3}J = 7.0 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.2 \text{ Hz}, 2 \text{H}, \text{CH}_{\text{Ar}}) \text{ ppm.}$ ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ-109.0 ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 163.0 (d, ${}^{1}J_{C,F} = 252.3$ Hz, CF), 152.0 (C_{Pvr}), 146.9 (CH_{Pvr}), 140.8 (C_{Thioph}), 133.4 $(CH_{Thioph}), 130.8 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 127.61 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 127.61 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 127.61 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 127.61 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 127.61 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 127.61 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 127.61 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 127.61 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 127.61 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 127.61 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 127.61 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 127.61 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 127.61 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 127.61 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 127.61 \quad (d, {}^{3}J_{CF} = 8.0 \text{ Hz}, CH_{Ar}), 129.0 \quad (CH_{Thioph}), 129.0 \quad (CH$ ${}^{4}J_{\rm CF} = 1.9$ Hz, CH_{Ar}), 124.8 (CH_{Thioph}), 124.34 (d, ${}^{3}J_{\rm CF} = 3.6$ Hz, CH_{Ar}), 115.87 (d, ${}^{2}J_{\rm CF} = 20.7$ Hz, CH_{Ar}), 113.6 (C_{Thioph}), 111.60 (d, ${}^{2}J_{\rm CF} = 15.6$ Hz, C_{Ar}), 92.39 (d, ${}^{3}J_{\text{C,F}} = 3.2 \text{ Hz}, \text{ C}_{\text{Alkin}}$, 89.5 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 2162 (w), 1981 (vw), 1568 (w), 1520 (w), 1491 (m), 1437 (m), 1255 (w), 1246 (m), 1215 (m), 1097 (w), 1086 (w), 914 (w), 877 (w), 860 (m), 847 (w), 835 (w), 816 (w), 802 (m), 748 (vs), 723 (m), 710 (m), 700 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 479 ([M]⁺, 100), 478 (84), 477 (5), 476 (7), 458 (5), 446 (9), 433 (5), 367 (6), 229 (5), 214 (5), 43 (13), 41 (7). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für $C_{29}H_{15}F_{9}NS_{2}$ ([M+H]⁺) 480.06867, gefunden 480.06876.

2,6-Diphenyl-3,5-bis(para-tolylethin-

yl)pyridin 14d. Aus 3,5-Dichlor-2,6diphenylpyridin (0.35 mmol, 105.1 mg)



und *para*-Tolylacetylen (1.05 mmol, 133 µl) wurde **14d** als beiger Feststoff (149 mg, 92%) hergestellt; **mp** 177–180 °C. ¹**H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 8.24–8.19 (m, 4H, CH_{Ar}), 8.18 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.55–7.45 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.39–7.33 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.19–7.14 (m, 4H, CH_{Ar}), 2.38 (s, 6H, CH₃) ppm. ¹³**C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 157.3 (C_{Pyr}), 145.4 (CH_{Pyr}), 139.1, 139.1 (C_{Ar}), 131.5, 129.6, 129.4 (CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ph}), 128.0 (CH_{Ar}), 120.0 (C_{Ar}), 116.0 (C_{Pyr}), 95.5, 86.6 (C_{Alkin}), 21.7 (CH₃) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3026 (w), 2918 (w), 2857 (w), 2202 (w), 1507 (m), 1486 (m), 1423 (m), 1397 (m), 1181 (w), 1015 (w), 907 (w), 814 (s), 797 (m), 769 (w), 742 (s), 693 (vs), 646 (w), 530 (s), 510 (w), 502 (w), 483 (m), 453 (m). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%) 459 ([M]⁺, 100), 458 (65), 444 (11), 442 (11), 213 (11), 139 (11), 91 (10). **HRMS** (EI) berechnet fürC₃₅H₂₅N ([M]⁺) 459.19815, gefunden 459.19737.

2,6-Diphenyl-3,5-bis(ortho-tolylethinyl)-

pyridin 14e. Ausgehend von 3,5-Dichlor-2,6diphenylpyridin (0.35 mmol, 105.1 mg) und
2-Fluorphenylacetylen (1.05 mmol, 133 µl) wurde



der hellgelbe Feststoff **14e** (155 mg, 96%) erhalten; **mp** 154–157 °C. ¹**H NMR** (**300 MHz, CDCl₃**) δ 8.23 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.20 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ³*J* = 1.7 Hz, 4H, CH_{Ph}), 7.56–7.46 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.32–7.17 (m, 6H, CH_{Ar}), 2.43 (s, 6H, CH₃) ppm. ¹³**C NMR (75 MHz, CDCl₃**) δ 157.5 (C_{Pyr}), 145.8 (CH_{Pyr}), 140.5, 139.1 (C_{Ar}), 132.2, 129.7 (CH_{Ar}), 129.6, 129.3 (CH_{Ph}), 128.9 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ph}), 125.8 (CH_{Ar}), 122.7 (C_{Ar}), 116.2 (C_{Pyr}), 94.5, 90.7 (C_{Alkin}), 20.9 (CH₃) ppm. **IR** (**ATR, cm⁻¹**) \tilde{v} 3050 (w), 3018 (w), 2918 (w), 2853 (w), 1482 (m), 1454 (w), 1444 (m), 1417 (m), 1395 (m), 1376 (w), 1075 (w), 1013 (w), 907 (m), 744 (s), 695 (vs), 661 (m), 650 (m), 618 (w), 546 (w), 530 (w), 522 (w), 512 (m), 481 (m), 451 (m), 406 (w), 394 (w), 383 (w). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 459 ([M]⁺, 100), 458 (78), 457 (14), 456 (16), 368 (11), 367 (13), 366 (15), 215 (13), 214 (10), 213 (14), 139 (13), 91 (12). **HRMS (EI, 70 eV)** berechnet für C₃₅H₂₅N ([M]⁺) 459.19815, gefunden 459.19735.

yl)-2,6-diphenylpyridin

3,5-Dichlor-2,6-diphenylpyridin 13b

(0.35 mmol, 105.1 mg) and 4-*tert*-Butyl-



phenylacetylen (1.05 mmol, 189 µl) reagierten zu dem hellgelben Feststoff **14f** (159 mg, 83%); **mp** 193–195 °C. ¹**H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 8.25 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 4H, CH_{Ar}), 8.22 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.57–7.47 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.46–7.38 (m, 10H, CH_{Ar}), 1.36 (s, 18H, CH₃) ppm. ¹³**C NMR** (75 MHz, **CDCl₃**) δ 157.3 (C_{Pyr}), 152.2 (C_{Ar}), 145.4 (CH_{Pyr}), 139.2 (C_{Ar}), 131.4, 129.7 (CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ph}), 128.0, 125.6 (CH_{Ar}), 120.0 (C_{Ar}), 116.0 (C_{Pyr}), 95.5, 86.7 (C_{Alkin}), 35.0 (C_{iBu}), 31.3 (CH₃) ppm. **IR** (**ATR**, **cm**⁻¹) $\tilde{\nu}$ 2959 (m), 2902 (w), 2865 (w), 2204 (w), 1503 (m), 1486 (w), 1460 (w), 1421 (s), 1393 (m), 1362 (m), 1266 (m), 1201 (w), 1181 (w), 1103 (m), 1015 (m), 913 (m), 830 (s), 797 (w), 775 (m), 742 (s), 726 (m), 691 (vs), 655 (m), 644 (m), 632 (m), 616 (w), 559 (s), 510 (m), 493 (m), 451 (m), 438 (m), 424 (w), 404 (m), 394 (m), 379 (m). **MS** (**EI**, **70 eV**) *m/z* (%) 543 ([M]⁺, 22), 542 (100), 527 (21), 233 (14), 228 (12), 227 (19), 226 (18), 221 (25), 214 (13), 213 (13). **HRMS** (**EI**, **70 eV**) berechnet für C₄₁H₃₇N ([M⁺]) 543.29205, gefunden 543.29119.

14f.





(0.35 mmol, 105.1 mg) mit Methyl-4-ethinylbenzoat (1.05 mmol, 168.2 mg) erbrachte **14g** als farblosen Feststoff (117 mg, 61%); **mp** 210–212 °C. ¹**H NMR** (**300 MHz, CDCl₃**) δ 8.22 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.17 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 4H, CH_{Ar}), 8.06–8.00 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.53–7.47 (m, 10H, CH_{Ar}), 3.93 (s, 6H, CH₃) ppm. ¹³C **NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 166.6 (C=O), 158.3 (C_{Pyr}), 145.8 (CH_{Pyr}), 138.9 (C_{Ar}), 131.5 (CH_{Ar}), 130.1 (C_{Ar}), 129.8, 129.6 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ph}), 128.1 (CH_{Ar}), 127.5 (C_{Ar}), 115.3 (C_{Pyr}), 94.4, 89.9 (C_{Alkin}), 52.4 (CH₃) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3059 (w), 2957 (w), 2208 (w), 1719 (s), 1605 (m), 1568 (m), 1507 (w), 1486 (m), 1427 (s), 1403 (m), 1307 (m), 1278 (vs), 1242 (m), 1177 (m), 1115 (s), 1107 (s), 1017 (m), 958 (m), 926 (m), 852 (m), 832 (m), 799 (m), 763 (s), 746 (s), 689 (vs), 608 (m), 526 (m), 465 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 547 ([M]⁺, 100), 546 (36), 488 (10), 429 (5), 428 (12), 427 (9), 426 (7), 214 (11), 213 (9), 69 (8), 44 (8), 43 (6). **HRMS (EI, 70 eV)** berechnet für C₃₇H₂₅NO₄ ([M]⁺) 547.17781, gefunden 547.17715.

2,6-Diphenyl-3,5-bis((4-(trifluor-

methyl)phenyl)-ethinyl)pyridin 14h.

Die Reaktion von 3,5-Dichlor-2,6diphenylpyridin (0.35 mmol, 105.1 mg)



und 4-(Trifluormethyl)-phenylacetylen (1.05 mmol, 171 µl) lieferte **14h** als beigen feststoff (372 mg, 94%); **mp** 207–209 °C. ¹**H NMR (300 MHz, CDCl₃)** δ 8.23 (s, 1H, CH_{Pyr}), 8.21–8.13 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.69–7.58 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.58–7.46 (m, 10H, CH_{Ar}) ppm. ¹⁹**F NMR (282 MHz, CDCl₃)** δ –62.87 ppm. ¹³**C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 158.5 (C_{Pyr}), 145.8 (CH_{Pyr}), 138.9 (C_{Ph}), 131.8 (CH_{Ph}), 130.6 (q, ²J_{C,F} = 32.7 Hz, CH_{Ar}), 129.6, 128.1 (CH_{Ph}), 126.7 (q, ⁴J_{C,F} = 1.3 Hz, CH_{Ph}), 125.6 (q, ³J_{C,F} = 3.8 Hz, CH_{Ph}), 124.8 (q, ¹J_{C,F} = 271.9 Hz, CF₃), 115.2 (C_{Pyr}), 93.8, 89.3 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3054 (w), 2926 (w), 1923 (w), 1609 (m), 1562 (w), 1511 (w), 1488 (w), 1427 (m), 1401 (w), 1315 (vs), 1162 (s), 1154 (s), 1103 (vs), 1062 (vs), 1013 (s), 969 (m), 956 (m), 926 (m), 913 (m), 838 (vs), 781 (m), 765 (s), 703 (vs), 671 (m), 652 (m), 640 (m), 593 (s), 528 (m), 500 (m), 459 (m), 389 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 567 ([M]⁺, 100), 566 (78), 498 (10), 496 (16), 420 (13), 214 (12), 69 (11). **HRMS (EI, 70 eV)** berechnet für C₃₅H₁₀F₆N ([M]⁺) 567.14162, gefunden 567.14025. **3,5-Di(okt-1-in-1-yl)-2,6-diphen yl-pyridin 14i.** 3,5-Dichlor-2,6diphenylpyridin (0.35 mmol,



105.1 mg) und Okt-1-in (1.05 mmol, 155 µl) reagierten zu dem farblosen Öl 14i (153 mg, 98%); $R_{\rm f}$ 0.35 (Heptan/EtOAc, 3:1). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.12 (dd, ³J = 7.9 Hz, ³J = 1.7 Hz, 4H, CH_{Ph}), 7.93 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.49–7.36 (m, 6H, CH_{Ph}), 2.40 (t, ³J = 6.9 Hz, 4H, CH_{2-Alkin}), 1.63–1.52 (m, 4H, CH₂), 1.44–1.27 (m, 12H, CH₂), 0.92 (t, ³J = 7.0 Hz, 6H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 156.9 (C_{Pyr}), 146.2 (CH_{Pyr}), 139.4 (C_{Ph}), 129.5, 128.8, 127.9 (CH_{Ph}), 116.4 (C_{Pyr}), 96.7, 78.3 (C_{Alkin}), 31.5, 28.8, 28.4, 22.7, 19.9 (CH₂), 14.2 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ 2927 (m), 2857 (m), 2226 (w), 1717 (w), 1490 (w), 1457 (w), 1447 (w), 1422 (s), 1393 (m), 1210 (w), 1181 (w), 1111 (w), 1074 (w), 1016 (w), 917 (m), 798 (w), 777 (w), 744 (s), 693 (vs), 521 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 447 ([M]⁺, 100), 446 (24), 418 (11), 404 (18), 391 (15), 390 (52), 379 (10), 378 (42), 377 (29), 376 (23), 364 (13), 320 (11), 318 (20), 316 (11), 306 (19), 305 (30), 304 (35), 303 (17), 302 (24), 293 (12), 292 (20), 291 (22), 290 (10), 280 (13), 279 (10), 278 (13), 69 (19), 55 (21), 43 (69), 41 (58), 29 (38). HRMS (EI, 70 eV) berechnet für C₃₃H₃₇N ([M]⁺) 447.29205, gefunden 447.29203.

3,5-Bis(phenylethinyl)-2,6-di-ortho-tolyl-

pyridin 14j. Die Umsetzung von 3,5-Dichlor-2,6di(*ortho*-tolyl)pyridin (0.35 mmol, 114.9 mg) mit Phenylacetylen (1.05 mmol, 115 µl) führte zu 14j



als hellgelben Feststoff (53 mg, 16%); **mp** 170–172 °C. ¹**H NMR** (250 MHz, **CDCl₃**) δ 8.16 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.33–7.27 (m, 15H, CH_{Ar}), 7.24–7.23 (m, 3H, CH_{Ar}), 2.35 (s, 3H, CH_k) ppm. ¹³**C NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ 160.3 (C_{Pyr}), 142.4 (CH_{Pyr}), 139.2 (C_{Ar}), 136.4 (CH_{Ph}), 131.6 (C_{Ar}), 130.3, 129.7, 128.8, 128.7 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ph}), 125.4 (CH_{Ar}), 122.8, 118.2 (C_{Ar}), 95.2, 86.3 (C_{Alkin}), 20.1 (CH₃) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 2921 (m), 2851 (w), 1721 (w), 1597 (w), 1490 (m), 1443 (m), 1418 (w), 1377 (w), 1259 (m), 1179 (w), 1156 (w), 1092 (m), 1072

(m), 1020 (m), 965 (m), 913 (w), 798 (m), 754 (s), 728 (m), 690 (vs), 530 (m), 501 (m), 495 (m), 451 (m), 402 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 459 ([M]⁺, 100), 458 (32), 457 (8), 442 (6), 378 (6), 366 (8), 365 (7), 364 (6), 221 (6), 215 (8), 214 (7), 213 (13), 189 (6), 126 (6), 102 (6), 91 (19), 89 (9), 77 (27), 65 (6). **HRMS** (**EI, 70 eV)** berechnet für $C_{35}H_{25}N$ ([M]⁺) 459.19815, gefunden 459.19773.

2,6-Bis(4-fluorphenyl)-3,5-bis(phenylethinyl)-

pyridin 14k. 3,5-Dichlor-2,6-di(4-fluorphenyl)pyridin (0.35 mmol, 117.7 mg) reagierte mit Phenylacetylen (1.05 mmol, 115 µl) zu



Startmaterial **14k** als hellgelbem Feststoff (124 mg, 76%); **mp** 167–169 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.25–8.14 (m, 4H, CH_{Ar}), 8.19 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.50–7.42 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.41–7.33 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.24–7.14 (m, 4H, CH_{Ar}) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 163.7 (d, ¹J_{C,F} = 249.5 Hz, CF), 156.5 (C_{Pyr}), 145.8 (CH_{Pyr}), 135.0 (d, ⁴J_{C,F} = 3.2 Hz, C_{Ar}), 131.6 (CH_{Ph}), 131.6 (d, ³J_{C,F} = 8.4 Hz, CH_{Ar}), 129.1, 128.7 (CH_{Ph}), 122.8 (C_{Ar}), 115.8 (C_{Pyr}), 115.1 (d, ²J_{C,F} = 21.6 Hz, CH_{Ar}), 95.6, 86.8 (C_{Alkin}) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ 3028 (w), 3059 (w), 1068 (w), 636 (m), 1389 (m), 604 (m), 404 (m), 1099 (m), 1011 (m), 447 (m), 1509 (m), 657 (m), 926 (m), 493 (m), 616 (m), 818 (m), 463 (m), 1601 (m), 671 (m), 779 (m), 1427 (s), 1486 (s). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%) 467 ([M]⁺, 100), 466 (66), 465 (8), 464 (14), 445 (5), 390 (8), 389 (6), 388 (6), 369 (5), 232 (11), 222 (8), 218 (5). **HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C₃₃H₁₉NF₂ ([M]⁺) 467.14801, gefunden 467.14706.

2,6-Bis (3-fluor phenyl)-3,5-bis (phenylethinyl)-

pyridin 14l. Durch die Reaktion von 3,5-Dichlor-2,6-di(3-fluorphenyl)pyridin (0.35 mmol, 117.7 mg) mit Phenylacetylen (1.05 mmol, 115 µl) wurde 14l



als farbloser Feststoff (58 mg, 35%) gewonnen; mp 178 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.22 (s, 1H, CH_{Pvr}), 8.03–7.99 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.99–7.93 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.54–7.43 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.41–7.34 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.22–7.14 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. ¹⁹**F NMR (282 MHz, CDCl₃)** δ –113.44 ppm. ¹³**C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 162.7 (d, ¹J_{C,F} = 245.0 Hz, CF), 156.0 (d, ⁴J_{C,F} = 2.7 Hz, C_{Pyr}), 145.8 (CH_{Pyr}), 141.0 (d, ³J_{C,F} = 7.8 Hz, C_{Ar}), 131.7 (CH_{Ph}), 129.6 (d, ³J_{C,F} = 8.1 Hz, CH_{Ar}), 129.2, 128.7 (CH_{Ph}), 125.3 (d, ⁴J_{C,F} = 2.9 Hz, CH_{Ar}), 122.7 (C_{Ar}), 116.6 (d, ²J_{C,F} = 20.1 Hz, CH_{Ar}), 116.4 (C_{Pyr}), 116.3 (d, ²J_{C,F} = 18.2 Hz, CH_{Ar}), 96.2, 86.6 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3069 (w), 3026 (w), 2920 (w), 2204 (w), 1588 (m), 1488 (m), 1440 (m), 1417 (m), 1391 (m), 1268 (m), 1187 (m), 1119 (w), 1075 (w), 993 (w), 905 (m), 889 (m), 877 (s), 867 (m), 797 (w), 771 (s), 756 (s), 746 (vs), 681 (vs), 659 (m), 528 (m), 473 (m), 449 (m). **MS (EI,** 70 eV): m/z (%) 467 ([M]⁺, 100), 466 (67), 464 (12), 390 (11), 218 (12), 126 (12), 77 (28). **HRMS (EI, 70 eV)** berechnet für C₃₃H₁₉F₂N ([M]⁺) 467.14801, gefunden 467.14656.

3,5-Bis((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethinyl)-2,6-bis(4-fluorphenyl)pyridin



14m. Folgend der allgemeinenReaktionsvorschift ergaben 3,5-Dichlor-

2,6-di(4-fluorphenyl)pyridin (0.35 mmol, 117.7 mg) und 4-tert-Butylphenylacetylen (1.05 mmol, 189 µl) Substrat **14m** als beigen Feststoff (193 mg, 95%);

mp 191–193 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.12–8.03 (m, 4H, CH_{Ar}), 8.02 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.52–7.34 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.08–6.99 (m, 4H, CH_{Ar}), 1.20 (s, 18H, CH_{3+tBu}) ppm. ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ –112.04 ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 163.6 (d, ¹J_{C,F} = 249.2 Hz, CF), 156.2(C_{Pyr}), 152.5(C_{Ar}), 145.5 (CH_{Pyr}), 135.2 (d, ⁴J_{C,F} = 3.2 Hz, C_{Ar}), 131.6 (d, ³J_{C,F} = 8.4 Hz, CH_{Ar}), 131.4, 125.7 (CH_{Ar}), 119.8 (C_{Ar}), 115.9 (C_{Pyr}), 115.0 (d, ²J_{C,F} = 21.5 Hz, CH_{Ar}), 95.8, 86.3 (C_{Alkin}), 35.0 (C_{tBu}), 31.3 (CH_{3-tBu}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 2961 (m), 2906 (w), 2867 (w), 2212 (w), 1599 (m), 1495 (m), 1464 (m), 1427 (s), 1391 (m), 1364 (m), 1299 (w), 1268 (m), 1221 (s), 1158 (s), 1103 (m), 1013 (m), 913 (m),

836 (vs), 777 (s), 738 (w), 697 (m), 657 (w). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 579 ([M]⁺, 100), 578 (8), 566 (6), 565 (25), 564 (62), 563 (6), 562 (6), 549 (7), 548 (15), 508 (4), 506 (4), 457 (4), 442 (4), 282 (4), 275 (9). **HRMS (EI, 70 eV)** berechnet für $C_{41}H_{35}F_2N$ ([M]⁺) 579.27321, gefunden 579.27326.

Produkte 15a–l

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Dithieno[2,3-c:3',2'-h]acridine: Die Startmaterialien 14a-m wurden unter Argon Atmosphäre mit MSA (60 eq.) versetzt. Es wurde für 3 h bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter Na₂CO₃-Lösung neutralisiert und gewaschen. Es folgte die Extraktion der Rohprodukte mit EtOAc und deren Reinigung durch Säulenchromatographie, um die reinen Bizyklisierungsprodukte 15a-l zu erhalten.

4,8-Diphenyldithieno[2,3-c:3',2'-h]acridin 15a.

Die Reaktion von 3,5-Bis(phenylethinyl)-2,6di(thien-3-yl)pyridin **14a** (0.23 mmol, 102.0 mg)



ergibt das zyklisierte Produkt **15a** als gelbe Kristalle (98 mg, 96%); **mp** 263– 265 °C. ¹**H NMR** (300 MHz, **CDCl**₃) δ 8.90 (s, 1H, CH_{Acrid}), 8.84 (d, ³J = 5.5 Hz, 2H, CH_{Thioph}), 7.90–7.85 (m, 6H, CH_{Ph/Acrid}), 7.72 (d, ³J = 5.4 Hz, 2H, CH_{Thioph}), 7.64–7.47 (m, 6H, CH_{Ph}) ppm. ¹³**C NMR** (**126 MHz**, **CD**₂**Cl**₂) δ 144.6, 141.9 (C_{Acrid}), 140.6 (C_{Acrid/Ph}), 138.4 (C_{Acrid}), 136.0 (CH_{Acrid}), 129.5, 129.1, 129.0 (CH_{Ph}), 126.9 (CH_{Thioph}), 125.8 (C_{Acrid/Ph}), 125.3 (CH_{Thioph}), 124.1 (CH_{Acrid}) ppm. **IR** (**ATR**, **cm**⁻¹) \tilde{v} 3103 (w), 3078 (w), 3014 (w), 1597 (m), 1489 (m), 1477 (m), 1441 (m), 1417 (w), 1390 (w), 1367 (m), 1254 (w), 1178 (w), 1134 (m), 1099 (w), 1076 (m), 1030 (m), 970 (m), 924 (m), 906 (s), 893 (m), 885 (m), 879 (m). **MS** (**EI**, **70 eV**) m/z (%) 443 ([M]⁺, 100), 442 (25), 440 (6), 408 (3), 366 (3), 220 (5). **HRMS** (**EI**, **70 eV**) berechnet für C₂₉H₁₇NS₂ ([M]⁺) 443.07969, gefunden 443.07905.

4,8-Di-para-tolyldithieno[2,3-c:3',2'-

h]acridin 15b. Folgend der allgemeinen
Synthesevorschrift reagiert 2,6-Diphenyl3,5-bis(para-tolylethinyl)pyridin



(0.23 mmol, 108.5 mg) zu Produkt **15b** als gelbem Feststoff (79 mg, 83%); **mp** 249–251 °C. ¹**H NMR** (300 **MHz**, **CDCl**₃) δ 8.85 (s, 1H, CH_{Acrid}), 8.77 (d, ³J = 5.4 Hz, 2H, CH_{Thioph}), 7.83 (s, 2H, CH_{Acrid}), 7.77 (d, ³J = 7.8 Hz, 4H, CH_{4-Tolyl}), 7.69 (d, ³J = 5.4 Hz, 2H, CH_{Thioph}), 7.38 (d, ³J = 7.6 Hz, 4H, CH_{4-Tolyl}), 2.49 (s, 6H, CH₃) ppm. ¹³C **NMR** (373 K, 126 **MHz**, **DMSO**-d₆) δ 143.1, 140.2, 137.6, 137.1, 136.1 (C), 135.8 (CH_{Acrid}), 134.2 (C), 129.0, 127.5 (CH_{4-Tolyl}), 126.7 (CH_{Ar/Acrid}), 124.4 (C), 123.8, 122.6 (CH_{Ar/Acrid}), 20.2 (CH₃) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹) \hat{v} 3030 (w), 2916 (w), 2856 (w), 1919 (w), 1821 (w), 1778 (w), 1597 (m), 1512 (m), 1487 (m), 1477 (m), 1441 (m), 1365 (m), 1311 (w), 1281 (w), 1188 (w), 1128 (m), 1117 (w), 1076 (m), 1038 (w), 1016 (w), 970 (m), 931 (w). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%) 471 ([M]⁺, 100), 470 (19), 236 (5), 235 (13), 44 (6). **HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C₃₁H₂₁N₂S₂ ([M]⁺) 471.11099, gefunden 471.11088.

4,8-Bis(2-fluorophenyl)dithieno[2,3-c:3',2'-h]acridine 15c. Durch Zyklisierung von 3,5-Bis[(2fluorphenyl)ethinyl]-2,6-di(thien-3-yl)pyridin



(0.23 mmol, 110.3 mg) wurde Produkt **15c** als gelber Feststoff (92 mg, 83%) erhalten; **mp** 228–231 °C. ¹**H NMR** (**250 MHz**, **CDCl**₃) δ 8.86 (s, 1H, CH_{Acrid}), 8.75 (d, ³J = 5.4 Hz, 2H, CH_{Thioph}), 7.88 (s, 2H, CH_{Acrid}), 7.75 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.69 (d, ³J = 5.4 Hz, 2H, CH_{Thioph}), 7.55–7.44 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.37–7.29 (m, 4H, CH_{Ar}) ppm. ¹⁹**F NMR** (**282 MHz**, **CDCl**₃) δ –114.10 ppm. ¹³**C NMR** (**63 MHz**, **CDCl**₃) δ 160.0 (d, ¹J_{C,F} = 248.3 Hz, CF), 144.5, 142.1, 137.8 (C_{Acrid}), 136.6 (CH_{Acrid}), 131.3 (d, ⁴J_{C,F} = 3.0 Hz, CH_{Ar}), 130.4 (d, ³J_{C,F} = 8.1 Hz, CH_{Ar}), 129.2 (C_{Acrid}), 127.4 (d, ²J_{C,F} = 15.1 Hz, C_{Ar}), 126.2 (CH_{Thioph}), 125.4 (d, ⁴J_{C,F} = 2.0 Hz, CH_{Acrid}), 124.9 (CH_{Thioph}), 124.8 (C_{Acrid}),

124.5 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 3.7$ Hz, CH_{Ar}), 116.5 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 22.2$ Hz, CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR, cm**⁻¹) \tilde{v} 2922 (w), 2852 (w), 1726 (w), 1599 (m), 1574 (w), 1487 (m), 1471 (m), 1454 (m), 1444 (m), 1417 (w), 1383 (w), 1365 (m), 1252 (m), 1236 (m), 1207 (m), 1155 (m), 1142 (w), 1136 (w), 1103 (m), 1080 (w), 1072 (m), 1034 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 479 ([M]⁺, 100), 478 (20), 460 (13), 240 (44), 229 (12). **HRMS** (**ESI-TOF**) berechnet für C₂₉H₁₅F₂NS₂ ([M+H]⁺) 480.06867, gefunden 480.06875.

5,9-Di-*para*-tolyldibenzo[c,h]acridin

15d. Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurde aus Startmaterial 14d
(0.23 mmol, 105.7 mg) Produkt 15d als



gelber Feststoff (80 mg, 75%) erhalten; **mp** 269–272 °C. ¹**H NMR** (250 MHz, **CDCl₃**) δ 9.89 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.57 (s, 1H, CH_{Acrid}), 7.98 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.85 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.75 (s, 2H, CH_{Acrid}), 7.70 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.52 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H, CH_{4-Tolyl}), 7.37 (d, ³J = 7.8 Hz, 4H, CH_{4-Tolyl}), 2.51 (s, 6H, CH₃) ppm. ¹³C **NMR** (63 MHz, **CDCl₃**) δ 145.6, 139.7, 137.5, 137.5 (C), 134.4 (CH_{Acrid}), 133.3, 132.4 (C), 130.0, 129.3 (CH_{4-Tolyl}), 128.5, 127.0, 126.7, 125.9, 125.7 (CH_{Ar/Acrid}), 125.4 (C), 21.5 (CH₃) ppm. **IR** (KBr, cm⁻¹) δ 3061 (s), 3022 (s), 2916 (s), 2858 (s), 1620 (m), 1581 (m), 1510 (s), 1473 (s), 1404 (s), 1344 (m), 1182 (m), 1111 (m), 1041 (m), 1022 (m), 1009 (m), 912 (s), 822 (s), 769 (s), 737 (vs), 723 (m), 627 (m), 592 (m), 501 (m), 438 (w), 407 (w). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%) 459 ([M]⁺, 100), 458 (16), 381 (19), 380 (19), 379 (59), 378 (12), 221 (12), 220 (17), 214 (29), 213 (15), 164 (15), 163 (11), 84 (11), 66 (17), 43 (28), 41 (10). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₄₃H₂₅N ([M+H]⁺) 460.20598, gefunden 460.20582.

5,9-Di-ortho-tolyldibenzo[c,h]acridin 15e. Ausgehend von 2,6-Diphenyl-3,5-bis(ortho-tolyl-



ethinyl)pyridin (0.23 mmol, 105.7 mg) wurde Verbindung 15e als gelber Feststoff (78 mg, 73%) hergestellt; mp 206–210 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.93 $(dd, {}^{3}J = 8.1 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.1 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{CH}_{Ar}), 8.59 \text{ (s, 1H, CH}_{Acrid}), 7.87 \text{ (ddd, })$ ${}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}, {}^{3}J = 7.0 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.3 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{CH}_{Ar}, 7.73 \text{ (s, 2H, CH}_{Acrid}), 7.68 \text{ (ddd,}$ ${}^{3}J = 8.3 \text{ Hz}, {}^{3}J = 7.0 \text{ Hz}, {}^{4}J = 1.4 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{CH}_{Ar}), 7.56 \text{ (d, } {}^{3}J = 7.5 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{CH}_{Ar}),$ 7.46–7.37 (m, 8H, $CH_{2-Tolvl}$), 2.16 (s, 3H, CH_3), 2.15 (s, 3H, CH_3) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 145.8, 139.9, 139.4, 139.4, 137.1, 137.1 (C), 134.5 (CH_{Acrid}), 133.5, 132.1 (C), 130.4, 130.2, 128.7, 128.1, 127.1, 126.6, 126.0, 125.7, 125.6 (CH_{Ar/Acrid}), 125.4 (C), 20.2, 20.2 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3056 (w), 3016 (w), 2950 (m), 2920 (m), 2851 (m), 1603 (w), 1582 (w), 1488 (w), 1472 (m), 1446 (m), 1401 (m), 1378 (m), 1342 (m), 1307 (w), 1097 (m), 1040 (m), 1003 (m), 920 (m), 860 (w), 809 (w), 767 (s), 728 (vs), 695 (m), 667 (m), 644 (m), 610 (m), 597 (m), 579 (m), 518 (m), 500 (m), 457 (m), 434 (m), 402 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%)459 ([M]⁺, 100), 458 (45), 457 (9), 229 (9), 228 (9), 226 (5), 221 (11), 220 (21), 214 (7). **HRMS (EI, 70 eV)** berechnet für $C_{35}H_{25}N$ [M]⁺ 459.19815, gefunden 459.19764.

5,9-Bis(4-(tert-butyl)phenyl)dibenzo-

[*c,h*]acridin 15f. Aus dem Startmaterial 3,5-Bis((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethinyl)-2,6diphenylpyridin (0.23 mmol, 125.1 mg)



entstand das Produkt **15f** als gelber Feststoff (92 mg, 73%); **mp** 255–258 °C. ¹**H NMR (250 MHz, CDCl₃)** δ 9.90 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.58 (s, 1H, CH_{Acrid}), 8.02 (dd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 0.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.90–7.82 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.79 (s, 2H, CH_{Acrid}), 7.71 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.0 Hz, ³J = 1.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.58–7.57 (m, 8H, CH_{Ar}), 1.45 (s, 18H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 150.7, 145.6, 139.7, 137.5 (C), 134.4 (CH_{Acrid}), 133.3, 132.4, 130.2 (C), 129.8 (CH_{Ar}) 128.5, 127.0, 126.8, 126.0, 125.7(CH_{Ar/Acrid}), 125.5 (CH_{Ar}), 34.9 (C_{4Bu}), 31.6 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** $\tilde{\nu}$ 2958 (m), 2900 (w), 2863 (w), 1513 (w), 1474 (m), 1461 (m), 1402 (m), 1360 (m), 1344 (w), 1266 (w), 1150 (w), 1117 (w), 1041 (w), 1020 (m), 1002 (w), 917 (m), 835 (s), 812 (w), 773 (vs), 736 (vs), 717 (m), 709 (w), 620 (m), 606 (m), 596 (m), 546 (m), 478 (m), 439 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 543 ([M]⁺, 100), 529 (13), 528 (31), 512 (12), 488 (15), 487 (39), 473 (9), 472 (24), 257 (8), 32 (19), 28 (44). **HRMS (EI)** berechnet für $C_{41}H_{37}N$ ([M]⁺) 543.29205, gefunden 543.29130.

4,4'-(Dibenzo[*c*,*h*]acridin-5,9-diyl)dibenzoesäure 15g. Die Reaktion von Dimethyl-4,4'-((2,6-diphenylpyridin-3,5-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))dibenzoat



(0.23 mmol, 126.0 mg) ergab das zyklisierte Produkt **15g** als dunkelgelben Feststoff (110 mg, 87%); **mp** >350 °C. ¹**H NMR (500 MHz, TFA-d)** δ 9.58 (s, 1H, CH_{acrid}), 9.25 (s, 2H, CH_{acrid}), 8.36 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, CH_{Ar}), 8.18–8.06 (m, 6H, CH_{acrid}), 8.03 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H, CH_{acrid}), 7.73 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H, CH_{Ar}) ppm. ¹³**C NMR (126 MHz, TFA-d**) δ 175.0 (COOH), 148.7 (CH_{acrid}), 146.6, 145.4, 139.8, 137.4 (C_{Ar}), 135.8, 133.1, 132.2, 131.8 (CH_{Ar}), 130.8 (C_{Ar}), 130.8 (CH_{Ar}), 128.4 (C_{Ar}), 126.1, 124.6 (CH_{Ar}), 124.1 (C_{Ar}) ppm. **IR (ATR, cm**⁻¹) $\tilde{\nu}$ 2967 (w), 2922 (m), 2853 (w), 1715 (w), 1597 (s), 1546 (m), 1505 (m), 1425 (m), 1387 (s), 1272 (m), 1207 (s), 1179 (m), 1158 (s), 1138 (s), 1115 (s), 1105 (s), 1062 (s), 1028 (s), 1001 (s), 913 (m), 836 (s), 824 (s), 775 (vs), 734 (vs), 714 (s), 697 (s), 669 (m), 648 (m), 634 (s), 618 (s), 557 (s), 516 (s). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%)155 (15), 154 (100), 153 (12), 138 (5), 126 (9), 125 (44), 110 (5), 98 (8), 97 (5), 83 (5), 73 (6), 72 (69), 71 (8), 70 (90), 68 (10), 57 (6), 56 (7), 55 (14), 44 (71), 43 (16), 42 (7), 41 (22), 39 (7). **HRMS (EI, 70 eV)** berechnet für C₃₇H₂₅NO₄ ([M]⁺) 547.17781, gefunden 547.17758.

5,9-Dihexyldibenzo[c,h]-

acridin 15i. 3,5-Di(okt-1-in-1vl)-2,6-diphenylpyridin 14i



(0.23 mmol, 103.0 mg) zyklisierte zu Produkt 15i, einem gelben Festoff, (36 mg,

35%); **mp** 90–92 °C. ¹**H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 9.81 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.37 (s, 1H, CH_{Acrid}), 8.10 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.88–7.73 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.59 (s, 2H, CH_{Acrid}), 3.12 (t, ³*J* = 7.7 Hz, 4H, CH_{2-Alkin}), 1.92–1.80 (m, 4H, CH₂), 1.59–1.47 (m, 4H, CH₂), 1.44–1.35 (m, 8H, CH₂), 0.94 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 6H, CH₃) ppm. ¹³C **NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 145.0, 137.8, 133.3 (C_{Acrid}), 133.0 (CH_{Acrid}), 132.4 (C_{Acrid}), 128.4, 126.6, 125.8 (CH_{Ar/Acrid}), 125.6 (C_{Acrid}), 124.2, 124.1 (CH_{Ar/Acrid}), 33.5, 32.0, 30.2, 29.7, 22.9 (CH₂), 14.3 (CH₃) ppm. **IR** (KBr, cm⁻¹) \tilde{v} 3068 (m), 2955 (s), 2926 (vs), 2868 (s), 2854 (s), 2361 (m), 2339 (m), 1630 (m), 1585 (w), 1512 (m), 1477 (m), 1464 (m), 1406 (m), 1043 (w), 1022 (w), 918 (m), 845 (w), 808 (w), 762 (m), 741 (m), 731 (s), 636 (w), 420 (w). **MS** (EI, 70 eV) *m/z* (%)447 ([M]⁺, 100), 378 (5), 377 (28), 376 (73), 318 (7), 306 (19), 205 (39), 304 (19), 303 (7), 302 (6), 292 (5), 291 (6), 290 (5), 43 (7). **HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C₃₃H₃₇N ([M]⁺) 447.29205, gefunden 447.29189.

3,11-Difluor-5,9-diphenyldibenzo[c,h]acridin

15j.Aus2,6-Bis(4-fluorphenyl)-3,5-bis(phenylethinyl)pyridin(0.23 mmol, 107.5 mg)wurdeProdukt**15j** alsgelberFeststoff(43 mg,



40%) synthetisiert; mp 227–231 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.80 (dd, ${}^{3}J = 8.9 \text{ Hz}, {}^{4}J_{\text{H,F}} = 5.9 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{ CH}_{\text{Ar}}), 8.54 \text{ (s, 1H, CH}_{\text{Acrid}}), 7.78 \text{ (s, 2H, CH}_{\text{Acrid}}),$ 7.63 - 7.45(m, 14H, $CH_{Ar/Ph}$) ppm. 19 F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ -111.05 ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 163.2 (d, ¹J_{C,F} = 247.8 Hz, CF), 145.5, 139.8 (C_{Acrid}), 139.0 (d, ${}^{4}J_{CF} = 3.5$ Hz, C_{Acrid}), 135.0 (d, ${}^{3}J_{CF} = 8.8$ Hz, C_{Acrid} , 134.9 (CH_{Acrid}), 130.0, 128.8 (CH_{Ph}), 128.3 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 9.0$ Hz, CH_{Ar}), 128.1, 127.1 (CH_{Acrid/Ph}), 124.7 (C_{Acrid/Ph}), 115.8 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 23.4$ Hz, CH_{Ar}), 111.6 (d, $^{2}J_{\text{CF}} = 22.8 \text{ Hz}, \text{ CH}_{\text{Ar}}$ ppm. IR (KBr, cm⁻¹) \tilde{v} 3070 (m), 3022 (m), 2922 (m), 2852 (m), 2361 (m), 2341 (m), 1616 (s), 1547 (w), 1508 (m), 1468 (vs), 1390 (m), 1296 (w), 1248 (s), 1225 (w), 1198 (s), 1101 (w), 972 (m), 914 (m), 883 (s), 839 (w), 795 (m), 771 (m), 739 (w), 704 (s), 667 (m), 575 (m), 544 (w), 467 (w), 444 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%)467 ([M]⁺, 100), 466 (22), 465 (5), 464 (9), 463
(9), 459 (6), 232 (6), 223 (6). HRMS (EI, 70 eV) berechnet für C₃₃H₁₉F₂N ([M]⁺) 467.14801, gefunden 467.14871.

Difluor-5,9-diphenyldibenzo[*c*,*h*]acridin 15k. Ausgehend von 2,6-Bis(3-fluorphenyl)-3,5-bis(phenylethinyl)pyridin 14l (0.23 mmol, 107.5 mg) wurde das Isomerengemisch (2:4:5) 15k als gelber Feststoff (103 mg, 95%) erhalten.



1,13-Dimethyl-5,9-diphenyldibenzo[c,h]-

acridin 151. Die Reaktion von 3,5-Bis(phenylethinyl)-2,6-di-*ortho*-tolylpyridin (0.23 mmol, 105.7 mg) ergab das Produkt 151 als gelben



Feststoff (41 mg, 38%); mp 188–192 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.56 (s, 1H, CH_{Acrid}), 7.83–7.77 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.72 (s, 2H, CH_{Acrid}), 7.66–7.61 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.60–7.48 (m, 12H, CH_{Ar}), 3.43 (s, 6H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 145.5, 141.1, 140.3, 138.6, 135.0 (C_{Acrid/Ph}), 133.5 (CH_{Acrid}), 131.0, 130.6 (CH_{Ar}), 130.2, 128.5 (CH_{Ph}), 127.7, 127.3, 126.1 (CH_{Ar}), 125.5 (C_{Acrid/Ph}), 125.1 (CH_{Ar}), 25.8 (CH₃) ppm. IR (KBr, cm⁻¹) \tilde{v} 3053 (m), 2922 (s), 2852 (s), 1624 (w), 1599 (w), 1583 (w), 1566 (w), 1493 (w), 1466 (m), 1444 (m), 1416 (m), 1377 (m), 1317 (w), 1074 (w), 1028 (w), 993 (w), 914 (s), 845 (w), 816 (m), 789 (m), 764 (m), 744 (m), 733 (m), 714 (m), 702 (vs), 656 (w), 607 (w), 544 (w), 465 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 459 ([M]⁺, 100), 458 (11), 444 (15), 443 (9), 220 (10), 214 (20), 97 (11), 83 (13), 69 (17), 57 (21), 56 (10), 55 (22), 44 (78), 43 (30), 41 (22). HRMS (EI, 70 eV) berechnet für C₃₅H₂₅N ([M]⁺) 459.19815, gefunden 459.19783.

5,9-Bis(4-(tert-butyl)phenyl)-3,11difluordibenzo[c,h]acridin 15m. Das Startmaterial 3,5-Bis((4-(tert-butyl)phenyl)ethinyl)-2,6-bis(4-fluorphenyl)-



pyridin 14m (0.23 mmol, 132.4 mg) lieferte die Verbindung 15m als gelben Feststoff (45 mg, 34%) als Gemisch mit dem einfach zyklisierten Intermediat; mp 267–270 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.85–9.74 (m, 3H, CH_{Acrid}), 8.52 (s, 1H, CH_{Acrid}), 7.77 (s, 2H, CH_{Acrid}), 7.67–7.61 (m, 3H, CH_{Acrid}), 7.58–7.51 (m, 8H), 1.45 (s, 9H, CH₃) ppm. ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ –111.32 ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 163.2 (d, ¹J_{C,F} = 247.4 Hz, CF), 151.1, 145.3 (C_{Ar}), 139.0 (d, ⁴J_{C,F} = 3.6 Hz, C_{Acrid}), 136.8 (C_{Ar}), 135.2 (d, ³J_{C,F} = 8.9 Hz, C_{Acrid}), 134.8 (CH_{Acrid}), 129.6 (CH_{Ar}), 128.6 (C_{Ar}), 128.3 (d, ³J_{C,F} = 8.9 Hz, CH_{Acrid}), 127.1 (CH_{Acrid}), 125.7 (CH_{Ar}), 124.8 (C_{Ar}), 115.7 (d, ²J_{C,F} = 23.3 Hz, CH_{Acrid}), 111.7 (d, ²J_{C,F} = 22.6 Hz, CH_{Acrid}), 34.9 (C_{dBu}), 31.6 (CH₃) ppm.



5,9-Bis(4-(tert-butyl)phenyl)dibenzo-[c,h]acridin-3,11-diol15n.DasStartmaterial3,5-Bis((4-(tert-butyl)-phenyl)ethinyl)-2,6-bis(4-fluorphenyl)-



pyridin 14m (0.23 mmol, 132.4 mg) lieferte vermittelt durch pTSA·H₂O (60 eq., 2.63 g) die Verbindung 15n als gelben Feststoff (75 mg, 56%); mp 305–307 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.68 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.41 (s, 1H, CH_{Acrid}), 7.67 (s, 2H, CH_{Acrid}), 7.56–7.45 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.37–7.27 (m, 4H, CH_{Ar}), 5.24 (br s, 2H, OH), 1.43 (s, 18H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 156.1, 150.7, 145.6, 138.4, 137.4, 135.1 (C_{Ar}), 134.5 (CH_{Acrid}), 129.7, 127.8, 126.7 (CH_{Ar}), 126.5 (C_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 123.9 (C_{Ar}), 116.5, 110.8 (CH_{Ar}), 34.8 (C_{fbu}), 31.6 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ 2955 (m), 2901 (m), 2864 (m), 1601 (s), 1583 (m), 1510 (m), 1467 (s), 1428 (m), 1399 (s), 1360 (s), 1265 (s), 1201 (s), 1129 (m), 1115 (s), 1096 (m), 1018 (m), 968 (m), 919 (m), 894 (m), 874 (m), 835 (vs), 793 (vs), 750 (m), 742 (m), 727 (m), 707 (m), 674 (m), 637 (m), 622 (m), 589 (vs), 552 (m), 521 (m), 486 (m), 466 (m), 439 (m), 408 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 575 ([M]⁺, 100), 561 (9), 560 (21), 544 (9), 519 (8), 518 (5), 280 (7), 273 (8), 272 (15), 258 (6), 244 (5). HRMS (EI, 70 eV) berechnet für C₄₁H₃₇NO₂ ([M]⁺) 575.28188, gefunden 575.28182.

(6) Dibenzo[a,j] acridine



Startmaterialien

Allgemeine Synthesevorschrift für die Startmaterialien 16a–b: 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (2.3 mmol, 500 mg), $Pd(PPh_3)_4$ (0.05 eq.) und CuI (0.05 eq.) wurden unter Argonatmosphäre in 1,4-Dioxan aufgelöst. Nach zusätzlicher Addition von Diisopropylamin und Acetylen (2.4 eq.) wurde die Reaktion über 20 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und das Rohprodukt mit EtOAc extrahiert. Durch Eindampfen der gesammelten organischen Phasen und Reinigung per Säulenchromatographie wurden die Substrate **16a–b** erhalten.

3,5-Dichlor-2,6-di-(ethinylphenyl)pyridin 16a.

Nach der allgemeinen Synthesevorschrift wurde mit Phenylacetylen (5.5 mmol, 364 μ l) **16a** (585 mg, 73%)



als hellbrauner Feststoff synthetisiert; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.84 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.68–7.61 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.43–7.34 (m, 6H, CH_{Ph}) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 140.5 (C_{Ar}), 137.0 (CH_{Pyr}), 133.0 (C_{Ar}), 132.4, 129.8, 128.6 (CH_{Ph}), 121.8 (C_{Ar}), 96.1, 85.0 (C_{Alkin}) ppm. MS (EI, 70 eV) m/z (%) 351 ([C₂₁H₁₁³⁷Cl₂N]⁺, 12), 350 (15), 349 ([C₂₁H₁₁³⁵Cl³⁷ClN]⁺, 65), 348 (24), 347 ([C₂₁H₁₁³⁵Cl₂N]⁺, 100), 311 (5), 277 (11), 276 (11), 275 (20), 250 (6), 249 (5), 174 (12), 160 (8), 151 (6), 150 (41), 127 (14), 125 (9), 100 (7), 99 (7), 98 (7), 75 (7), 74 (6). HRMS (EI) berechnet für C₂₁H₁₁³⁵Cl³⁷ClN ([M]⁺) 349.02336, gefunden 349.02362; berechnet für C₂₁H₁₁³⁷Cl₂N ([M]⁺) 351.02041, gefunden 351.02123.

3,5-Dichlor-2,6-bis((2-fluorphenyl)ethinyl)-

pyridin16b.NachderallgemeinenSynthesevorschriftwurdemit2-Fluorphenylacetylen



(5.5 mmol, 623 µl) **16b** (843 mg, 96%) als farbloser Feststoff synthetisiert; **mp** 158–161 °C. ¹**H NMR (500 MHz, CDCl₃)** δ 7.87 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.65–7.58 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.45–7.35 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.21–7.08 (m, 4H, CH_{Ar}) ppm. ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ –107.82 ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 163.3 (d, ¹J_{C,F} = 254.5 Hz, CF), 140.3 (C_{Pyr}), 137.1 (CH_{Pyr}), 134.1 (C_{Pyr}), 133.6 (CH_{Ar}), 131.7 (d, ³J_{C,F} = 8.0 Hz, CH_{Ar}), 124.3 (d, ⁴J_{C,F} = 3.8 Hz, CH_{Ar}), 115.9 (d, ²J_{C,F} = 20.5 Hz, CH_{Ar}), 110.5 (d, ²J_{C,F} = 15.5 Hz, C_{Ar}), 89.6 (d, ³J_{C,F} = 3.2 Hz, C_{Alkin}), 89.4 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3062 (w), 2219 (m), 1574 (w), 1531 (w), 1515 (w), 1494 (m), 1447 (m), 1407 (s), 1259 (m), 1216 (m), 1150 (m), 1100 (m), 1078 (m), 946 (w), 903 (w), 851 (w), 832 (m), 754 (vs), 579 (m), 480 (m), 443 (m). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 387 ([C₂₁H₉³⁷Cl₂FN]⁺, 12), 386 (15), 285 ([C₂₁H₉³⁷Cl³⁵ClFN], 65), 284 (25), 283 ([C₂₁H₉³⁵Cl₂FN], 100), 313 (9), 311 (9), 178 (7), 168 (25), 146 (7), 145 (34), 118 (6). **HRMS (EI)** berechnet für C₂₁H₉³⁷Cl²⁵ClFN ([M]⁺) 385.00451, gefunden 385.00456; berechnet für C₂₁H₉³⁵Cl₂FN ([M]⁺) 383.00746, gefunden 383.00700.

Synthese der Startmaterialien 17a–d: 16a (0.33 mmol, 115 mg) oder 16b (0.33 mmol, 127 mg), $Pd_2(dba)_3$ (0.025 eq.), $nBuPAd_2$ (0.1 eq.), K_3PO_4 (4 eq.) und Arylboronsäure (4 eq.) wurden unter Argon Atmosphäre in DMF aufgelöst. Die Reaktionslösung wurde über 22 h bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und mit EtOAc extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden eingedampft und das Rohprodukt per Säulenchromatographie (Heptan/EtOAc, 5:1) gereinigt, sodass die Substrate 17a–d gewonnen wurden.

2,6-Di-(ethinylphenyl)-3,5-diphenylpyridin 17a.
Startmaterial 16a und Phenylboronsäure (1.32 mmol, 161 mg) ergaben den farblosen Feststoff 17a (102 mg, 80%); mp 160–164 °C. ¹H NMR (300 MHz,



CDCl₃) δ 7.81 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.73–7.76 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.46–7.55 (m, 6H, CH_{Ph}),
7.41–7.45 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.29–7.35 (m, 6H, CH_{Ph}) ppm. ¹³C NMR (75 MHz,
CDCl₃) δ 140.4, 139.2 (C_{Ar}) 137.9 (CH_{Pyr}), 137.8 (C_{Ar}), 132.1, 129.5, 129.1, 128.7,

128.5, 128.4 (CH_{Ph}), 122.5 (C_{Ar}), 92.8, 88.4 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 3046 (w), 2920 (w), 2851 (w), 2215 (w), 1596 (w), 1488 (w), 1441 (w), 1409 (w), 1222 (w), 1156 (w), 906 (w), 787 (w), 766 (m), 754 (m), 689 (m), 548 (w), 531 (w), 519 (w), 477 (w). **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) 431 ([M]+, 100), 430 (91), 429 (10), 428 (23), 426 (7), 354 (11), 353 (7), 352 (15), 214 (14), 213 (13), 208 (8), 200 (8), 176 (8). **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für C₃₃H₂₁N ([M+H]⁺) 432.1752; gefunden 432.1748.

3,5-Bis(4-methoxyphenyl)-2,6-bis(phenyl-

ethinyl)pyridin 17b. Startmaterial 16a und 4-Methoxyphenylboronsäure (1.32 mmol, 201 mg) ergaben den orangen Feststoff 17b (123 mg, 76%);



mp 199–202 °C. ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7.75 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.70 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H, CH_{Anisyl}), 7.52–7.41 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.37–7.28 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.04 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H, CH_{Anisyl}), 3.89 (s, 6H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 160.0, 139.8, 138.8 (C_{Ar}), 137.4 (CH_{Pyr}), 132.1, 130.7 (CH_{Ar}), 130.2 (C_{Ar}), 129.0, 128.4 (CH_{Ar}), 122.7 (C_{Ar}), 113.9 (CH_{Ar}), 92.2, 88.8 (C_{Alkin}), 55.5 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 2963 (w), 2934 (w), 2837 (w), 2209 (w), 1605 (s), 1570 (w), 1510 (m), 1490 (m), 1457 (m), 1422 (m), 1403 (m), 1292 (m), 1247 (vs), 1218 (m), 1173 (s), 1111 (m), 1030 (s), 1018 (m), 997 (m), 921 (m), 830 (s), 814 (m), 756 (vs), 688 (vs), 538 (s), 530 (s). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 491 ([M]⁺, 100), 490 (26), 404 (13), 403 (11), 402 (12), 217 (11), 208 (26), 207 (23), 201 (24), 200 (21), 194 (21), 189 (24), 188 (16), 187 (13), 163 (12), 77 (13). HRMS (EI) berechnet für C₃₅H₂₅NO₂ ([M]⁺) 491.18798, gefunden 491.18768.





195 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.81 (s, 1H, CH_{Pyr}), 7.67 (d,

 ${}^{3}J = 8.1$ Hz, 4H, CH_{p-Tolyl}), 7.56–7.44 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.30 (d, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, 4H, CH_{p-Tolyl}), 7.16–7.02 (m, 6H, CH_{Ar}), 2.44 (s, 6H, CH₃) ppm. 19 **F** NMR (471 MHz, CDCl₃) δ –107.88 ppm. 13 C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 163.3 (d, ${}^{1}J_{C,F} = 253.8$ Hz, CF), 139.7, 139.5, 138.6 (C_{Ar}), 137.9 (CH_{Pyr}), 134.5 (C_{Ar}), 134.0 (d, ${}^{4}J_{C,F} = 1.1$ Hz, CH_{Ar}), 130.8 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 7.9$ Hz, CH_{Ar}), 129.3, 129.2 (CH_{p-Tolyl}), 124.1 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 3.8$ Hz, CH_{Ar}), 115.7 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 20.5$ Hz, CH_{Ar}), 111.4 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 15.4$ Hz, C_{Ar}). 85.8, 77.4 (C_{Alkin}), 21.5 (CH₃) ppm. IR (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3027 (w), 2918 (w), 2852 (w), 2217 (w), 1607 (w), 1568 (w), 1488 (m), 1447 (m), 1420 (m), 1397 (m), 1263 (m), 1218 (m), 1098 (m), 1001 (w), 942 (w), 919 (w), 820 (s), 754 (vs), 723 (m), 544 (m), 525 (m), 474 (m). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 495 ([M]⁺, 100), 494 (45), 480 (16), 477 (11), 476 (23), 474 (14), 238 (16), 232 (10), 229 (22), 228 (15), 222 (11). HRMS (ESI-TOF) berechnet für C₃₅H₂₃F₂N ([M+H]⁺) 496.1877, gefunden 496.1879.

<u>Produkte</u>

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Dibenzo[a,j]acridine: Die Startmaterialien 17a–d wurden unter Ar-Atmosphäre mit MSA (60 eq.) versetzt. Es wurde für 24 h bei 120°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter Na₂CO₃-Lösung neutralisiert und gewaschen. Es folgte die Extraktion der Rohprodukte mit EtOAc und deren Reinigung durch Säulenchromatographie (Heptan/EtOAc, 9:1), um die reinen Bizyklisierungsprodukte 18a–c zu erhalten.

5,9-Diphenyldibenzol[a,j]acridin 18a. 17a (0.224 mmol, 85 mg) reagierte zu dem gelben Feststoff 18a (84 mg, 99%); mp 234–236 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10.17 (s, 1H,



CH_{Acridin}), 8.96 (d, ${}^{3}J = 8.1$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.06 (s, 2H, CH_{Acridin}), 7.99 (d, ${}^{3}J = 7.9$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.77 (dd, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.66–7.47 (m, 12H, CH_{Ar}) ppm. 13 C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 148.3, 144.0, 140.1, 131.0,

130.6 (C_{Ar}), 130.0, 128.6 (CH_{Ph}), 128.6, 127.9, 127.6, 127.4, 127.3 (CH_{Ar}), 124.5 (CH_{Acridin}), 123.5 (C_{Ar}), 123.1 (CH_{Ar}) ppm. **IR** (ATR, cm⁻¹) \tilde{v} 3354 (w), 3228 (w), 3049 (w), 2924 (w), 1667 (w), 1599 (w), 1569 (w), 1482 (w), 1434 (w), 1397 (w), 1340 (w), 1272 (w), 1204 (w), 1153 (w), 1075 (w), 1048 (w), 1029 (w), 1001 (w), 974 (w), 893 (w), 858 (w), 787 (w), 773 (w), 735 (w), 700 (w), 638 (w), 601 (w), 527 (w), 493 (w), 459 (w), 430 (w). MS (EI, 70 eV) m/z (%) 431 ([M]⁺, 100), 430 (77), 429 (24), 428 (51), 427 (17), 426 (13), 215 (32), 214 (26), 212 (10), 157 (16), 155 (48), 143 (10), 83 (9), 73 (41), 69 (13), 44 (54), 43 (19). **HRMS** (EI) berechnet für $C_{33}H_{21}N$ ([M]⁺) 431.16685, gefunden 431.16592.

3,11-Dimethoxy-5,9-diphenyldibenzo[a,j]-

acridin 18b. 17b (0.203 mmol, 100 mg) reagierte dem roten Feststoff 18b (32 mg, 32%); $\mathbf{z}\mathbf{u}$ mp 340–342 °C. Da das Produkt sehr schwer löslich war, konnten keine ausführliche Analytik durchgeführt werden. Die Röntgenstrukturanalyse (S. XC) bestätigt.



Struktur wurde per

5,9-Bis(2-fluorphenyl)-3,11-dimethyldibenzo-[a,j]acridin 18c. 17d(0.203 mmol,101 mg

reagierte zu dem hellgeblen Feststoff 18c (94 mg, 93%): **mp** 340–343 °C. ¹**H NMR** (300 MHz,



CDCl₃) δ 10.20 (s, 1H, CH_{Acrid}), 8.91 (d, ${}^{3}J = 8.4$ Hz, 2H, CH_{Acrid}), 8.06 (s, 2H, CH_{Acrid} , 7.63 (dd, ${}^{3}J = 8.4 \text{ Hz}$, ${}^{3}J = 1.7 \text{ Hz}$, 2H, CH_{Acrid}), 7.57–7.47 (m, 6H, CH_{Acrid} , 7.36 (dd, ${}^{3}J = 7.5 \text{ Hz}$, ${}^{3}J = 1.2 \text{ Hz}$, 2H, CH_{Acrid}), 7.33–7.28 (m, 2H, CH_{Acrid}), 2.52 (s, 6H, CH₃) ppm. ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ –112.83 (1F), -113.03 (1F) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 160.3 (d, ¹J_{CF} = 247.3 Hz, CF), 147.7 (C_{Acrid}), 137.9 (d, ${}^{4}J_{C,F} = 3.5$ Hz, C_{Acrid}) 137.8 (C_{Acrid}), 132.2 (CH_{Acrid}), 130.9 (C_{Acrid}), 130.1 (d, ${}^{3}J_{C,F} = 7.9$ Hz, CH_{Ar}), 129.8 (C_{Acrid}), 129.2 (CH_{Acrid}), 128.1 (C_{Acrid}) , 127.7 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 16.5$ Hz, C_{Ar}), 127.0 (d, ${}^{5}J_{C,F} = 0.9$ Hz, CH_{Acrid}), 124.5 (d, ${}^{4}J_{\rm C.F} = 3.6 \text{ Hz}, \text{ CH}_{\rm Ar}$, 124.3 (CH_{Acrid}), 124.2 (C_{Acrid}), 123.2 (CH_{Acrid}), 116.0 (d, ${}^{2}J_{C,F} = 22.0 \text{ Hz}, \text{CH}_{Ar}$), 21.9 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)** \tilde{v} 2920 (m), 2850 (m), 1729 (w), 1611 (w), 1572 (w), 1486 (m), 1449 (m), 1370 (m), 1251 (m), 1224 (m), 1197 (m), 1094 (m), 1030 (m), 900 (m), 888 (m), 814 (s), 756 (vs), 666 (m), 655 (m), 583 (m), 521 (s), 470 (m), 424 (m). Aufgrund schlechter Löslichkeit konnte nur die HRMS vermessen werden. **HRMS (ESI-TOF)** berechnet für C₃₅H₂₃F₂N ([M+H]⁺) 496.1877, gefunden. 496.1874.

	6a	15a	18b
Summenformel	$\mathrm{C_{17}H_{11}NS}$	$\mathrm{C}_{29}\mathrm{H}_{17}\mathrm{NS}_2$	$\mathrm{C}_{35}\mathrm{H}_{27}\mathrm{NO}_2$
Molmasse [g mol^{-1}]	261.33	443.55	517.57
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Beschreibung	Block	Nadeln	Block
Raumgruppe	C 2/c $(-C 2yc)$	C 2/c $(-C 2yc)$	P 21/c $(-P 2ybc)$
Farbe	farblos	farblos	orange
a [Å]	14.9976(17)	19.530(3)	4.9179(10)
b [Å]	7.1287(8)	8.1658(14)	36.977(8)
c [Å]	24.006(3)	12.994(2)	14.702(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	104.798(3)	93.882(5)	91.214(7)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	2481.4(5)	2067.5(6)	2672.9(10)
Z	8	4	4
$N_{ m ref}$	4509	2664	4689
θ [°]	32.499	25.242	24.998
$h,k,l_{ m max}$	22, 10, 36	26, 10, 17	5, 43, 17
$D_{ m c}~[{ m g~cm^{-3}}]$	1.399	1.425	1.286
$\mu \; [\mathrm{mm}^{-1}]$	0.243	0.276	0.083
$\lambda_{ m MoK \setminus lpha} ~[{ m \AA}]$	0.71073	0.71073	0.71073
$T [\mathrm{K}]$	123	123	123
F(000)	1088	920.0	1088
Npar	172	146	353
R	0.0361(4057)	0.0503(1746)	0.0665
$\mathbf{w}R$	0.1021(4509)	0.1303(2664)	0.1655
S	1.072	1.029	1.047

c. Röntgenkristallstrukturdaten
d. DFT Berechnungen

Die DFT-Rechnungen wurden für das 4,8-Diphenyldithieno[2,3-c:3',2'h]acridin **15a** durchgeführt. Es wurde mit Gaussian09³, Revision E.01, gearbeitet. Dabei wurde das B3LYP-Hybridfunktional mit einem 6-311G(d,p) Basissatz verwendet. Zusätzlich wurde eine Geometrieoptimierung ohne Symmetriebeschränkungen mit einem BERNY-Algorithmus vorgenommen.

	Tabelle 12. Übersicht der Ergebnisse der DFT-Berechnungen von ${\bf 15a}$			
	$E_{ m LUMO}{}^{calc}~[m eV]$	${E_{ m HOMO}}^{calc}~[{ m eV}]$	$E_{ m gap}{}^{calc}~[{ m eV}]$	
15a	-2.172	-5.667	3.495	

Ausgabe der optimierten Strukturparameter:

 $1\1\GINC-NODE239\Freq\RB3LYP\6-311G(d,p)\C29H17N1S2$ 21-Jun-2018\0\\#N Geom=AllCheck Guess=TCheck SCRF=Check GenChk RB3LYP/6-311G(d,p) Freq\\15a\\0,1 \C, 5.3553058072, 0.189987779, 0.0060161754 \C, 5.4176342408, -1.244848027, -0.0658664097 \N, 6.5697452279, -1.9241202127, -0.1013726931 ∖C, 7.7204916511, -0.0649176849 -1.2426197781, ∖C, 7.7799595871, 0.1919145965, 0.0150976155 \C, 6.5669591306, 0.8821113425, 0.0471672729 \C, 4.087771221, 0.8503177907, 0.0412186747 \C, 2.8967158934, \C,2.9648649507, 0.1677396662, 0.0145686813 -1.2606810759, -0.0643483535 \C, 4.1733358434, -1.9620684857, -0.1100215472 \C, 8.9661811255, -1.9580480633, -0.0969016895 \C, 10.1732196677,

³ Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

XCII |

-1.2533413048, -0.0683989204 \C, 10.2385849373, 0.1754954856, 0.0038851305 \C, 9.046234229, 0.8547924948, 0.0498212286 \S, 1.6079531869, -2.3597677816, -0.1899786958 \C, 2.6823116081, -3.7300448815, -0.2826781476 \C, 3.9918775347, -3.3756935312, -0.22922361 \C, 9.1504868845, -3.3760155517, -0.1284550207 \C, 10.4607610036, -3.7314084787, -0.1135729647 \s, 11.5324929257, -2.3569257699, -0.0608177543 \C, 1.6015899396, 0.8969762781, 0.0575102705 \c, 11.5322729643, 0.9077149902, 0.0381916148 \c, 0.6156419142, 0.5734106157, 1.0004942616 \C, −0.580791239, 1.2833244254, 1.0488019015 \C, -0.8160401266, 2.3257903759, 0.1548462479 \C, 0.1555605915, 2.6563253234, -0.7871439147 \C, 1.3533989363, 1.948915909, -0.835122279 \C, 12.5184245558, 0.6876941463, -0.9340456573 \C, 13.7134603361, 1.4010160165, -0.9072098194 \C, 13.9471128878, 2.343479224, 0.0920381046 \C, 12.9752928648, 2.5706313756, 1.0638815854 \C, 11.7788294447, 1.8597234765, 1.0370565908 \H, 6.5658936575, 1.9667125677, 0.1046380108 \H, 4.0758147151, 1.932261959, 0.1178824669 \H, 9.0561664451, 1.9387878957, 0.0880954912 \H, 2.2620475974, -4.7204909809, -0.3702697492 \H, 4.8173291345, -4.0708156644, -0.2756721186 \H, 8.326455519, -4.0738406864, -0.1555105578 \H, 10.8829177107, -4.7247578042, -0.1316251711 \H, 0.7970310499, -0.2212724305, 1.7143342109 \H, -1.3276670538, 1.0247896874, 1.7910506557 \H, -1.7496358019, 2.8755947844, 0.1918017784 \H, -0.0212143046, 3.4618711137, -1.491122786 \H, 2.099435588, 2.1976727253, -1.5813385544 \H, 12.3381822023, -0.0274263081, -1.7278352339 \H, 14.4605166187, 1.2240173845, -1.6728310222 \H, 14.8796552419, 2.895897883, 0.11324975 \H, 13.1508382496, 3.2974980426, 1.8491140523 \H, 11.032593705, 2.0267214615, \\Version=ES64L-G09RevE.01\Stat 1.8055185825 e=1-A \RMSD=6.136e-09 \HF=-1966.811835 $\RMSF=2.172e-05$ \ZeroPoint=0.3688717 \Thermal=0.3927201 \Dipole=-0.000722, 0.551007, 0.0288923 \\\Polar=700.9090773, 1.0736089, 378.5724546, -14.3131432, 10.3516446, 183.7311606 \PG=C01 [X(C29H17N1S2)] $\NImag=0$

B. Literaturverzeichnis

- Thomas Thomson, *The History of Chemistry*, H. Colburn and R. Bentley, London, 1830.
- [2] B. Trost, Science **1991**, 254, 1471.
- [3] a) P. T. Anastas, J. C. Warner, Green chemistry. Theory and practice, Oxford Univ. Press, Oxford, 2000; b) E. Raviña, The evolution of drug discovery. From traditional medicines to modern drugs, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [4] a) J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* 1953, 171, 737 EP -; b) M. H. F. Wilkins, J. T. Randall, *Biochim. Biophys. Acta* 1953, 10, 192; c) R. Langridge, H. R. Wilson, C. W. Hooper, M. H. F. Wilkins, L. D. Hamilton, *J. Mol. Biol.* 1960, 2, 19-IN11; d) M. Spencer, W. Fuller, M. H. F. Wilkins, G. L. Brown, *Nature* 1962, 194, 1014 EP -.
- [5] J. Clayden, Organic Chemistry, Oxford Univ. Press, Oxford, 2001.
- [6] E. Breitmaier, G. Jung, Organische Chemie. Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur ; zahlreiche Formeln, Tabellen, Thieme, Stuttgart, 2005.
- [7] N. E. Calcaterra, J. C. Barrow, ACS Chem. Neurosci. 2014, 5, 253.
- [8] WHO Model List of Essential Medicines 20th edition (March 2017, amended August 2017), can be found under http://www.who.int/medicines/publications/essentialmedicines/en/, 2017, zuletzt geprüft 18.11.2018.
- [9] a) W. Herbst, K. Hunger, Industrielle Organische Pigmente, Wiley-VCH, Hoboken, 2009; b) E. D. Głowacki, M. Irimia-Vladu, M. Kaltenbrunner, J. Gsiorowski, M. S. White, U. Monkowius, G. Romanazzi, G. P. Suranna, P. Mastrorilli, T. Sekitani, Adv. Mater. (Deerfield Beach, Fla.) 2013, 25, 1563;
 c) G. Zhou, N. Pschirer, J. C. Schöneboom, F. Eickemeyer, M. Baumgarten, K. Müllen, Chem. Mater. 2008, 20, 1808.
- [10] M. Hanani, J. Cell. Mol. Med. 2012, 16, 22.
- [11] a) M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta, Chem. Rev. 2017, 117, 3479;
 b) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Chem. Rev. 2010, 110, 6595; c) C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, Chem. Rev. 2012, 112, 2208; d) H. Tian, X. Yang, R. Chen, A. Hagfeldt, L. Sun, Energy Environ. Sci. 2009, 2, 674.
- [12] a) G. Zimmermann, Eur. J. Org. Chem. 2001, 2001, 457; b) R. R. Jones, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 660; c) I. Dix, C. Doll, H. Hopf, P. G. Jones, Eur. J. Org. Chem. 2002, 2002, 2547.
- [13] M. B. Goldfinger, T. M. Swager, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7895.

- [14] M. B. Goldfinger, K. B. Crawford, T. M. Swager, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 4578.
- [15] M. B. Goldfinger, K. B. Crawford, T. M. Swager, J. Org. Chem. 1998, 63, 1676.
- [16] a) T. Yao, M. A. Campo, R. C. Larock, Organic Lett. 2004, 6, 2677; b) A.
 K. Verma, S. P. Shukla, J. Singh, V. Rustagi, J. Org. Chem. 2011, 76, 5670.
- [17] C. A. Merlic, M. E. Pauly, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 11319.
- [18] A. Fürstner, V. Mamane, J. Org. Chem. 2002, 67, 6264.
- [19] A. Fürstner, Acc. Chem. Res. 2014, 47, 925.
- [20] J.-F. Gal, C. Iacobucci, I. Monfardini, L. Massi, E. Duñach, S. Olivero, J. Phys. Org. Chem. 2013, 26, 87.
- [21] S. Antoniotti, V. Dalla, E. Duñach, Angew. Chem., Int Ed. Engl. 2010, 49, 7860.
- [22] R. Pirwerdjan, P. Becker, C. Bolm, Organic Lett. 2016, 18, 3307.
- [23] E. Aguilar, R. Sanz, M. A. Fernández-Rodríguez, P. García-García, Chem. Rev. 2016, 116, 8256.
- [24] D. M. Hitt, J. M. O'Connor, Chem. Rev. 2011, 111, 7904.
- [25] C. Nevado, A. M. Echavarren, Chem. Inform. 2005, 36, 167.
- [26] T. Otani, X. Jiang, K. Cho, R. Araki, N. Kutsumura, T. Saito, Adv. Synth. Catal. 2015, 357, 1483.
- [27] a) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, Angew. Chem. 2005, 117, 4516;
 b) M. García-Melchor, A. A. C. Braga, A. Lledós, G. Ujaque, F. Maseras, Acc. Chem. Res. 2013, 46, 2626.
- [28] a) R. F. Heck, J. P. Nolley, J. Org. Chem. 1972, 1972, 2320; b) R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., 1968, 5518.
- [29] a) S. Baba, E. Negishi, J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 6729; b) A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 683; c) E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, J. Org. Chem. 1977, 42, 1821.
- [30] N. Miyaura, A. Suzuki, Chem. Rev. 1995, 95, 2457.
- [31] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, Tetrahedron Lett. 1979, 20, 3437.
- [32] H. M. Senn, T. Ziegler, Organometallics 2004, 23, 2980.
- [33] a) C. Amatore, A. Jutand, Coord. Chem. Rev. 1998, 178-180, 511; b) C. Amatore, G. Broeker, A. Jutand, F. Khalil, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 5176; c) L. J. Goossen, D. Koley, H. L. Hermann, W. Thiel, Organometallics 2005, 24, 2398.
- [34] M. Beller, C. Bolm, Transition metals for organic synthesis. Building blocks and fine chemicals, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

- [35] A. d. Meijere, M. Oestreich, S. Bräse (Eds.) Metal-catalyzed cross-coupling reactions and more, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2014.
- [36] a) R. Noyori, H. Takaya, Acc. Chem. Res. 1990, 23, 345; b) B. C. Hamann,
 J. F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 12382; c) B. C. Hamann, J. F.
 Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 7369; d) U. Christmann, R. Vilar,
 Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2005, 44, 366; e) N. A. Beare, J. F. Hartwig,
 J. Org. Chem. 2002, 67, 541.
- [37] a) A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2013, 52, 7362; b) D. V. Partyka, Chem. Rev. 2011, 111, 1529; c) A. A. C. Braga, N. H. Morgon, G. Ujaque, F. Maseras, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9298.
- [38] E. Zuidema, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Bo, Organometallics 2005, 24, 3703.
- [39] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, Tetrahedron Lett. 1975, 4467.
- [40] R. D. Stephens, C. E. Castro, J. Org. Chem. 1963, 28, 3313.
- [41] a) R. Chinchilla, C. Nájera, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 5084; b) H. Doucet,
 J.-C. Hierso, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2007, 46, 834; c) R. Chinchilla,
 C. Najera, Chem. Rev. 2007, 107, 874.
- [42] M. Schilz, H. Plenio, J. Org. Chem. 2012, 77, 2798.
- [43] a) L. Cassar, J. Organomet. Chem. 1975, 93, 253; b) H. A. Dieck, F. R. Heck, J. Organomet. Chem. 1975, 93, 259; c) Y. Liang, Y.-X. Xie, J.-H. Li, J. Org. Chem. 2006, 71, 379.
- [44] A. Fürstner, Synlett 1999, 1999, 1523.
- [45] a) C. de Los Ríos, J. Egea, J. Marco-Contelles, R. León, A. Samadi, I. Iriepa, I. Moraleda, E. Gálvez, A. G. García, M. G. López, J. Med. Chem. 2010, 53, 5129; b) J. Egea, C. de los Rios, Curr. Top. Med. Chem. 2011, 11, 2807; c) H. J. Hwang, Y. J. Kang, M. A. Hossain, D. H. Kim, J. Y. Jang, S. H. Lee, J.-H. Yoon, H. R. Moon, H. S. Kim, H. Y. Chung, Int. J. Oncol. 2012, 41, 2057; d) S. H. Lee, Y. J. Kang, B. Sung, D. H. Kim, H. S. Lim, H. R. Kim, S. J. Kim, J.-H. Yoon, H. R. Moon, H. Y. Chung, Int. J. Oncol. 2014, 44, 905; e) S. H. Kim, Y. J. Kang, B. Sung, D. H. Kim, H. S. Lim, H. R. Kim, S. J. Kim, J.-H. Yoon, H. R. Moon, H. Y. Chung, Oncol. Rep. 2015, 34, 288; f) A. Madaan, R. Verma, V. Kumar, A. T. Singh, S. K. Jain, M. Jaggi, Arch. Pharm. 2015, 348, 837; g) H. Wang, S. Wang, L. Cheng, L. Chen, Y. Wang, J. Qing, S. Huang, Y. Wang, X. Lei, Y. Wu et al., ACS Med. Chem. Lett. 2015, 6, 977; h) V. Sharma, V. Kumar, Med. Chem. Res. 2014, 23, 3593; i) G. Y. Lesher, E. J. Froelich, M. D. Gruett, J. H. Bailey, R. P. Brundage, J. Med. Chem. 1962, 5, 1063.

- [46] a) J. K. Bera, N. Sadhukhan, M. Majumdar, Eur. J. Inorg. Chem. 2009, 2009, 4023; b) H. Yamazaki, T. Hakamata, M. Komi, M. Yagi, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 8846.
- [47] a) K. Tateno, R. Ogawa, R. Sakamoto, M. Tsuchiya, N. Kutsumura, T. Otani, K. Ono, H. Kawai, T. Saito, J. Org. Chem. 2018, 83, 690; b) A. J. Huckaba, A. Yella, L. E. McNamara, A. E. Steen, J. S. Murphy, C. A. Carpenter, G. D. Puneky, N. I. Hammer, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Chem. Eur. J. 2016, 22, 15536; c) E. Kim, Y. Lee, S. Lee, S. B. Park, Acc. Chem. Res. 2015, 48, 538; d) F. J. Alba, S. Bartolomé, A. Bermúdez, J.-R. Daban, Methods Mol. Biol. (Clifton, N.J.) 2009, 536, 407; e) Y. T. Tao, E. Balasubramaniam, A. Danel, B. Jarosz, P. Tomasik, Chem. Mater. 2001, 13, 1207; f) A. Fernández-Mato, J. M. Quintela, C. Peinador, New J. Chem. 2012, 36, 1634; g) C.-X. Wang, Y. Sato, M. Kudo, S. Nishizawa, N. Teramae, Chem. Eur. J. 2012, 18, 9481.
- [48] L. Li, W. K. S. Chua, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1392.
- [49] T. Otani, T. Saito, R. Sakamoto, H. Osada, A. Hirahara, N. Furukawa, N. Kutsumura, T. Matsuo, K. Tamao, Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) 2013, 49, 6206.
- [50] a) R. Morioka, K. Nobushige, T. Satoh, K. Hirano, M. Miura, Org. Lett. 2015, 17, 3130; b) S.-S. Li, C.-Q. Wang, H. Lin, X.-M. Zhang, L. Dong, Org. Lett. 2015, 17, 3018.
- [51] A. Das, I. Ghosh, B. König, Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) 2016, 52, 8695.
- [52] G.-Z. Gou, B. O. Zhou, H.-P. Yan, Y. Hong, W. E.I. Liu, S.-M. Chi C.-Y. Mang, J. Chem. Sci. 2016, 128, 1813.
- [53] V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, Chem. Eur. J. 2004, 10, 4556.
- [54] a) N. Clauson-Kaas, Z. Tyle, Acta Chem. Scand. 1952, 667; b) J.-C. Lancelot, S. Rault, D. Ladurée, M. Robba, Chem. Pharm. Bull. 1985, 2798;
 c) N. Elming, N. Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand. 1952, 867.
- [55] L. Wang, J. Yan, P. Li, M. Wang, C. Su, Chem. Inform. 2005, 36, 112.
- [56] J. H. Delcamp, A. Yella, T. W. Holcombe, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2013, 52, 376.
- [57] a) C. González-Rodríguez, L. Escalante, J. A. Varela, L. Castedo, C. Saá, Org. Lett. 2009, 11, 1531; b) W. Yang, J. H. S. K. Monteiro, A. de Bettencourt-Dias, V. J. Catalano, W. A. Chalifoux, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2016, 55, 10427.
- [58] a) G. C. Lloyd-Jones, Org. Biomol. Chem. 2003, 1, 215; b) S. Yamazaki, K. Yamada, K. Yamamoto, Chem. Inform. 2004, 35, 257.

- [59] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Bardertscher, Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [60] A. Flader, S. Parpart, P. Ehlers, P. Langer, Org. Biomol. Chem. 2017, 15, 3216.
- [61] a) R. Cruickshank, Nature 1955, 175, 663; b) J. Howie, Br. Med. J. 1986, 293, 158; c) R. Breslow, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 3719; d) D. Penso, J. C. Roujeau, J. C. Guillaume, J. Revuz, R. Touraine, J. Am. Acad. Dermatol. 1986, 14, 275; e) A. Marquet, B. Tse Sum Bui, D. Florentin in Vitamins and hormones, Vol. 61 (Ed.: G. Litwack), Acad. Press, San Diego, Calif., 2001, 51; f) K. Komossa, C. Rummel-Kluge, H. Hunger, F. Schmid, S. Schwarz, L. Duggan, W. Kissling, S. Leucht, The Cochrane database of systematic reviews 2010, CD006654; g) S. Leucht, A. Cipriani, L. Spineli, D. Mavridis, D. Örey, F. Richter, M. Samara, C. Barbui, R. R. Engel, J. R. Geddes, Lancet 2013, 382, 951; h) J. Lee, M. J. Smith, A. F. Moretto, E. D. Binnun, W. Xu, K. W. Foreman, D. M. Joseph-McCarthy, D. V. Erbe, S. Y. Tam, US20060135488 A1, 2006; i) D. R. Appleton, A. N. Pearce, B. R. Copp, Tetrahedron 2010, 66, 4977; j) P. Thapa, R. Karki, H. Y. Yoo, P.-H. Park, E. Lee, K.-H. Jeon, Y. Na, W.-J. Cho, Y. Kwon, E.-S. Lee, Bioorg. Chem. 2012, 40, 67.
- [62] a) B.-W. Park, Y.-H. Kwak, S.-Y. Lee, S.-J. Cho, EP2666768A2, 2013; b) S. Keyi, C. Hui, CN107253958 A, 2017; c) M. Sim, Y. Kim, J. Park, H. Lee, E. Jeong, S. Hwang, US20170338419 A1, 2017; d) Z. Ji, L. Zeng, US2018138427 A1, 2018; e) H. D. Pham, H. Hu, F.-L. Wong, C.-S. Lee, W.-C. Chen, K. Feron, S. Manzhos, H. Wang, N. Motta, Y. M. Lam et al., *J. Mater. Chem. C* 2018, *6*, 9017.
- [63] M. Nakano, K. Niimi, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya, J. Org. Chem. 2012, 77, 8099.
- [64] a) J. Zhu, Y. Xiao, J. Wang, K. Liu, H. Jiang, Y. Lin, X. Lu, X. Zhan, *Chem. Mater.* 2018, 30, 4150; b) H. Li, J. Fang, J. Zhang, R. Zhou, Q. Wu, D. Deng, M. Abdullah Adil, K. Lu, X. Guo, Z. Wei, *Mater. Chem. Front.* 2018, 2, 143; c) F.-Y. Cao, W.-C. Huang, S.-L. Chang, Y.-J. Cheng, *Chem. Mater.* 2018, 30, 4968; d) B. Carlotti, Z. Cai, H. Kim, V. Sharapov, I. K. Madu, D. Zhao, W. Chen, P. M. Zimmerman, L. Yu, T. Goodson, *Chem. Mater.* 2018, 30, 4263.
- [65] R. B. Araujo, A. Banerjee, P. Panigrahi, L. Yang, M. Strømme, M. Sjödin, C. M. Araujo, R. Ahuja, J. Mater. Chem. A 2017, 5, 4430.
- [66] N. P. Buu-Hoï, P. Cagniant, Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B 1943, 76, 1269.
- [67] A. Mitschker, U. Brandl, T. Kauffmann, Tetrahedron Lett. 1974, 15, 2343.

- [68] A. L. Marzinzik, P. Rademacher, Synthesis 1995, 1995, 1131.
- [69] S. Reimann, P. Ehlers, A. Petrosyan, S. Kohse, A. Spannenberg, A. E. Surkus, T. V. Ghochikyan, A. S. Saghyan, S. Lochbrunner, O. Kühn, Adv. Synth. Catal. 2014, 356, 1987.
- [70] Q.-W. Zhang, K. An, L.-C. Liu, S. Guo, C. Jiang, H. Guo, W. He, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2016, 55, 6319.
- [71] Q. Zhou, B. Zhang, L. Su, T. Jiang, R. Chen, T. Du, Y. Ye, J. Shen, G. Dai, D. Han et al., *Tetrahedron* **2013**, *69*, 10996.
- [72] S. Boldt, S. Parpart, A. Villinger, P. Ehlers, P. Langer, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2017, 56, 4575.
- [73] Louis Pasteur, Ann. Chim. Phys. 1848, 442.
- [74] a) E. J. Arins, Eur. J. Clin. Pharmacol. 1984, 26, 663; b) K.-G. Fahlbusch,
 F.-J. Hammerschmidt, J. Panten, W. Pickenhagen, D. Schatkowski, K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Wiley, Chichester, 2010, p. 36; c) A. M. Evans, Eur. J. Clin. Pharmacol. 1992, 42.
- [75] C. Graebe, H. Caro, Ann. Chem. Pharm. 1871, 158, 265.
- [76] A. Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 1884, 224, 1.
- [77] a) H. C. Waterman, D. L. Vivian, J. Org. Chem. 1949, 14, 289; b) H. Graboyes, E. L. Anderson, S. H. Levinson, T. M. Resnick, J. Heterocycl. Chem. 1975, 12, 1225; c) J. S. Baum, M. E. Condon, D. A. Shook, J. Org. Chem. 1987, 52, 2983; d) Y. Lian, J. R. Hummel, R. G. Bergman, J. A. Ellman, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 12548; e) T.-J. Wang, W.-W. Chen, Y. Li, M.-H. Xu, Org. Biomol. Chem. 2015, 13, 6580; f) M. Wang, Q. Fan, X. Jiang, Org. Lett. 2018, 20, 216; g) A. Wiseman, L. A. Sims, R. Snead, S. Gronert, R. G. A. R. Maclagan, M. Meot-Ner Mautner, J. Phys. Chem. A 2015, 119, 118; h) Y. Shan, W. Yan, Tetrahedron Lett. 2016, 57, 2905.
- [78] J. Cymerman-Craig, J. W. Loder, J. Chem. Soc. 1955, 4309.
- [79] R. E. Lehr, S. Kumar, N. Shirai, D. M. Jerina, J. Org. Chem. 1985, 50, 98.
- [80] S. F. Robertson, A. A. Leitch, I. Korobkov, D. V. Soldatov, J. L. Brusso, *Can. J. Chem.* 2014, 92, 1106.
- [81] a) Y.-K. Kim, S.-H. Hwang, H.-J. Jung, J.-O. Lim, S.-H. Han, S.-J. Cho, J.-H. Lee, EP2581365 A1, 2013; b) K.-H. Lee, M.-K. Kim, S.-G. Yang, EP2662356 A1, 2013; c) M.-S. Kim, S.-W. Kim, J.-H. Kim, C.-W. Chu, S.-I. Kho, J.-H. Im, US 20150034915 A1, 2015; d) J. Garnier, C. Rothe, V. Senkovskyy, WO2017140780 A1, 2017; e) P.-L. T. Boudreault, B. Alleyne, C. Xia, US 20180013077 A1, 2018; f) K. Takimiya, T. Yamamoto, H. Ebata, T. Izawa, Sci. Technol. Adv. Mater. 2007, 8, 273; g) F. Magnan, B.

Literaturverzeichnis

Gabidullin, J. L. Brusso, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 97420; h) S. Runge, C. Rothe, J. Frey, U. Goelfert, WO2018041864A1, **2018**.

- [82] S. Reimann, P. Ehlers, S. Parpart, A. Surkus, A. Spannenberg, P. Langer, *Tetrahedron* 2015, 71, 5371.
- [83] P. Ehlers, A. Petrosyan, A. Neubauer, T. Bröse, S. Lochbrunner, T. V. Ghochikyan, A. S. Saghyan, P. Langer, Org. Biomol. Chem. 2014, 12, 8627.
- [84] F. G. Bordwell, D. Algrim, J. Org. Chem. 1976, 41, 2507.
- [85] D. F. Eaton, Pure Appl. Chem. 1988, 60, 1107.
- [86] S. R. Meech, D. Phillips, J. Photochem. 1983, 23, 193.
- [87] a) V. Zanker, W. Schmid, Chem. Ber. 1957, 90, 2253; b) V. Zanker, P. Schmid, Chem. Ber. 1959, 92, 615.
- [88] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 102 Tabellen, Thieme, Stuttgart, 2005.
- [89] a) A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter, Berlin, 1995; b) B. G. Streetman, S. Banerjee, Solid state electronic devices, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2000; c) E. Vella, F. Messina, M. Cannas, R. Boscaino, Phys. Rev. B 2011, 83, 2; d) 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.
- [90] William Ramsay, Harper's Magazine 1904, 52.

C. Publikationen

- (1) A. Flader, L. Ohlendorf, P. Ehlers, A. Villinger, P. Langer, Chem Sci. to be submitted 2018. "Brønsted acid mediated synthesis and properties of bisaryl acridine derivatives"
- (2) D. Hoang, J. Janke, A. Amirijanyan, T. Ghochikyan, <u>A. Flader</u>, A. Villinger, P.Ehlers, S. Lochbrunner, A.-E. Surkus, P. Langer, Org. Biomol. Chem. submitted **2018**. "Synthesis of Furo[3,2-b:4,5-b']diindoles and their Optical and Electrochemical Properties"
- (3) A. Flader, S. Parpart, P. Ehlers, P. Langer, Org. Biomol. Chem. 2017, 15, 3216. "Synthesis of pyrrolo[1,2-a]naphthyridines by Lewis acid mediated cycloisomerization"
- (4) X.-F. Wu, S. Oschatz, M. Sharif, <u>A. Flader</u>, L. Krey, M. Beller, P. Langer, Adv. Synth. Catal. **2013**, 355, 969. "Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Phthalimides from 1,2-Dibromoarenes with Mo(CO)₆ as CO source"

Poster

A. Flader, S. Parpart, P. Ehlers, P. Langer, *GDCh Wissenschaftsforum Chemie* 2017, 10.-14.09.1017, Berlin. "Synthesis of pyrrolo[1,2-a]naphthyridines by Lewis acid mediated cycloisomerization"

A. Flader, S. Oschatz, P. Langer, Frühjahrssymposium der Jungchemiker 2015, 25.–28.03.2015, Münster. "CO-Gas free one-pot bis-Aminocarbonylation of ortho-Dibromoarenes to access Phthalimides"

D. Curriculum Vitae

Anika Flader	geboren am 17.03.1990 in Hamburg		
Studium			
seit 10/2015	Universität Rostock, Promotion Chemie Dissertation "Synthese polykondensierter, Pyridin-Hetero- zyklen durch Säure-vermittelte Zykloisomerisierung" Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)		
10/2013–09/2015	Universität Rostock, Master Chemie Masterarbeit "Selektive C-4 Substitutionen an 2,3- Dihydrochinazolin-4(1 <i>H</i>)-thionen" (1.3) Master of Science , M.ScNote: 1.7		
10/2010-09/2013	Universität Rostock, Bachelor Chemie Bachelorarbeit "Synthese Phthalimid analoger Heterozyklen über Palladium katalysierte Kreuzkupplungen" (1.0) Bachelor of Science, B.ScNote: 2.6		
Schulbildung			
06/2002–06/2009	Gymnasium Neu Wulmstorf Abitur , Abiturnote: 2.1		
Berufserfahrung			
10/2015–07/2018	Wissenschaftliche Mitarbeiterin Universität Rostock, Organische Chemie, Prof. Dr. P. Langer Anstellung im Rahmen der Promotion: Betreuung des Organisch-Chemischen Grundpraktikums im Bachelorstudium, sowie Leitung von begleitenden Seminaren zur Vorlesung "Chemie für Mediziner"		
10/2014–01/2015	Studentische Hilfskraft Universität Rostock, Organische Chemie, Dr. G. Boeck Betreuung der Testate im Rahmen der Veranstaltung "Chemie für Mediziner"		
10/2009-03/2010	Sachbearbeiterin NRS Norddeutsche Retail-Service GmbH, Dienstleistungen für Sparkassen		
Fortbildungen			
09/2018	Kompaktkurs Geprüfter Projektmanager Wirtschaftschemie GDCh - Unternehmensstrategien, Wettbewerbsanalyse und Innovationsmanagement in der chemischen Industrie der Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. Referenten: Prof. Dr. Jens Leker, Prof. Dr. Uwe Kehrel, Dr. Carsten Schaffer Zertifikat mit Abschlussprüfung		

"Progress is made by trial and failure;

the failures are generally a hundred times more numerous than the

successes; yet they are usually left unchronicled."

– William Ramsay, 1904 $^{[90]}$