



**Palladium-katalysierte Funktionalisierung und Zyklisierung
sowie Säure-vermittelte Zykloisomerisierung
von Chinolin-Derivaten**



vorgelegt von

M.Sc. Sophie Janke

geboren am 19.07.1990 in Schwerin

Rostock, 17.04.2019

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01.03.16 bis 31.03.19 am Institut für Chemie der Universität Rostock sowie am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock am Lehrstuhl für Organische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Prof. h.c. Dr. Dr. h.c. mult. Peter Langer unter der Betreuung von Dr. Peter Ehlers angefertigt.

Erster Gutachter: Prof. Dr. Peter Langer
Institut für Chemie
Universität Rostock

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

Eingereicht am: 17.04.2019

Tag der Verteidigung: 22.10.2019

Doktorandinnen/ Doktoranden-Erklärung gemäß § 4 Absatz 1 Buchstaben g und h der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock.

Name: Sophie Janke

Anschrift: Tschaikowskistraße 23, 18069 Rostock

Ich habe eine Dissertation zum Thema „Palladium-katalysierte Funktionalisierung und Zyklisierung sowie Säure-vermittelte Zykloisomerisierung von Chinolin-Derivaten“ an der Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Rostock angefertigt. Dabei wurde ich von Herrn Prof. Prof. h.c. Dr. Dr. h.c. mult. 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, 17.04.2019

.....
Sophie Janke

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Peter Langer für die Bereitstellung der interessanten und herausfordernden Themen, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis bedanken.

Dr. Peter Ehlers danke ich für die tolle Betreuung vor Ort und für die wertvollen Anregungen zu den einzelnen Themen. Besonders bedanke ich mich bei ihm für die Unterstützung bei den UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzmessungen, die doch sehr zeitaufwändig und nicht immer leicht waren.

Großer Dank gilt der gesamten Arbeitsgruppe Langer für die angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, den Ideenaustausch und die schöne Zeit. Insbesondere Julia Janke, Lars Ohlendorf, Anika Flader, Sebastian Boldt, Anna Frey und Maryam Sobhani möchte ich für die zahlreichen Gespräche und die Unterstützung während meiner Labor- und Schreibzeit danken. Bei Jana Unger und Maximilian Quasdorf bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Messung der Schmelzpunkte.

Bei der gesamten Analytikabteilung der Universität Rostock und des Likat's bedanke ich mich für das zuverlässige und schnelle Messen der NMR-, MS-, X-Ray- und IR-Proben. Ein besonderer Dank gilt hierbei Dr. Michalik für die Unterstützung bei der Auswertung der NMR-Spektren sowie Dr. Fischer für die schnellen Messungen meiner Proben, vor allem zum Ende der Promotion.

Weiterhin danke ich all meinen Freunden für die tolle Unterstützung und den vielen Unternehmungen. Insbesondere Jana Marielle Modenbach hat viel zum Ausgleich zur Universität beigetragen. Timo Broese, Christoph Wulf und Christoph Grimmer danke ich für die tollen Mittagspausen, bei denen nicht selten auch chemische Probleme diskutiert und gelöst wurden sowie für viele außeruniversitäre Aktivitäten.

Besonders meinen Eltern und meiner Schwester Julia danke ich für jede einzelne Aufmunterung und Ablenkung sowie für ihre bedingungslose Unterstützung und Motivation in den letzten Jahren. Ohne euch wäre vieles schwieriger gewesen.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Palladium-katalysierten sowie der Brønsted-Säure-vermittelten Zyklisierung funktionalisierter Chinoline. In diesem Zusammenhang konnten verschiedene, funktionalisierte 10*H*-Indolo[3,2-*b*]chinolin-, 11*H*-Indolo[3,2-*c*]chinolin-, Benzo[*c*]acridin-, Benzo[*a*]acridin-, Benzo[*j*]phenanthridin-, Benzo[*k*]phenanthridin- und Benzo[*g*]indolizino[6,5,4,3-*ja*][1,5]naphthyridin-Derivate hergestellt werden.

Die Indolochinolin-Derivate konnten durch eine Palladium-katalysierte Suzuki-Miyaura-Reaktion, gefolgt von einer Buchwald-Hartwig-Aminierung synthetisiert werden.

Weiterhin erfolgte die Synthese der Benzoacridin- und Benzophenanthridin-Derivate sowie der Benzoindolizinonaphthyridin-Derivate durch die Palladium-katalysierte Funktionalisierung mittels Kreuzkupplungsreaktionen und der sich anschließenden Brønsted-Säure-vermittelten Zyklisomerisierung. Die optischen Eigenschaften ausgewählter Verbindungen wurden mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht.

Abstract

The present thesis deals with palladium-catalyzed as well as Brønsted acid mediated cyclization of functionalized quinolines. Thereby different functionalized 10*H*-indolo[3,2-*b*]quinoline, 11*H*-indolo[3,2-*c*]quinoline, benzo[*c*]acridine, benzo[*a*]acridine, benzo[*j*]phenanthridine, benzo[*k*]phenanthridine und benzo[*g*]indolizino[6,5,4,3-*ja*][1,5]-naphthyridine derivatives were synthesized.

The indoloquinoline derivatives were synthesized via palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura-reaction, followed by Buchwald-Hartwig Amination.

Furthermore, the syntheses of benzoacridine and benzophenanthridine derivatives as well as the benzoindolizinonaphthyridine derivatives were carried out via palladium-catalyzed cross-coupling reactions and a following Brønsted acid mediated cyclisomerization. The optical properties of selected compounds were examined by absorption and emission spectroscopy.

Inhaltsverzeichnis

I Verzeichnisse	iii
1 Einleitung	1
1.1 Vorkommen und Bedeutung von Chinolin	1
1.2 Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen.....	3
1.2.1 Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion	7
1.2.2 Sonogashira-Reaktion	9
1.2.3 Buchwald-Hartwig-Reaktion	11
1.2.4 Zykloisomerisierungsreaktion	13
1.3 Ziel der Arbeit	15
2 Synthese von 10H-Indolo[3,2-<i>b</i>]chinolin- und 11H-Indolo[3,2-<i>c</i>]chinolin-Derivaten	17
2.1 Einleitung	17
2.2 Synthese von 10H-Indolo[3,2- <i>b</i>]chinolin-Derivaten.....	19
2.2.1 Synthese des Startmaterials	19
2.2.2 Buchwald-Hartwig-Reaktion zu 10H-Indolo[3,2- <i>b</i>]chinolin-Derivaten	19
2.3 Synthese von 11H-Indolo[3,2- <i>c</i>]chinolin-Derivaten.....	22
2.3.1 Synthese des Startmaterials	22
2.3.2 Buchwald-Hartwig-Reaktion zu 11H-Indolo[3,2- <i>c</i>]chinolin-Derivaten	23
2.4 Zusammenfassung	25
3 Synthesen von Benzoacridine und Benzophenanthridine	26
3.1 Einleitung	26
3.2 Synthese von Benzo[<i>c</i>]acridin-Derivaten.....	29
3.2.1 Synthese des Startmaterials	29
3.2.2 Zykloisomerisierung des Startmaterials	32
3.2.3 UV/Vis-Absorptions- und Emissions-Messungen.....	36
3.3 Synthese von Benzo[<i>a</i>]acridin-Derivaten.....	39
3.3.1 Synthese des Startmaterials	39
3.3.2 Zykloisomerisierung des Startmaterials	41
3.3.3 UV/Vis-Absorptions- und Emissions-Messungen.....	42
3.4 Synthese von Benzo[<i>J</i>]phenanthridin-Derivaten.....	44
3.4.1 Synthese des Startmaterials	44
3.4.2 Zykloisomerisierung des Startmaterials	46
3.5 Synthese von Benzo[<i>k</i>]phenanthridin-Derivaten.....	48
3.5.1 Synthese des Startmaterials	48
3.5.2 Zykloisomerisierung des Startmaterials	49
3.6 Zusammenfassung	50

4 Synthese von Benzo[<i>g</i>]indolizino[6,5,4,3-<i>ija</i>][1,5]naphthyridin-Derivaten	51
4.1 Einleitung	51
4.2 Synthese des Startmaterials	53
4.3 Doppelte Zykloisomerisierung des Startmaterials.....	55
4.4 UV/Vis-Absorptions- und Emissions-Messungen	59
5 Zusammenfassung der Arbeit	62
II Anhang.....	65
II.1 Allgemeine Informationen	65
II.2 Synthesevorschriften und Produktcharakterisierung	66
II.3 Röntgenkristallstrukturanalyse	124
III Literaturverzeichnis	128

I Verzeichnisse

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Natürliches bioaktives Chinolin-Derivat.	2
Abbildung 2: Synthetische bioaktive Chinolin-Derivate.	2
Abbildung 3: Verschiedene Phosphan-Liganden.	6
Abbildung 4: Pharmakologisch relevante Indolochinoline.	17
Abbildung 5: Röntgenkristallstruktur von 3d (Draufsicht und Seitenansicht).	22
Abbildung 6: Einheitszelle von 3d .	22
Abbildung 7: Konstitutionsisomere <i>10H</i> -Indolo[3,2- <i>b</i>]chinolin 3 und <i>11H</i> -Indolo[3,2- <i>c</i>]chinolin 6 .	22
Abbildung 8: Pharmakologisch relevante Acridine und Phenenthridine.	26
Abbildung 9: Isomerengemisch der Verbindung 9l .	34
Abbildung 10: Röntgenkristallstruktur von 9n (Draufsicht und Seitenansicht).	35
Abbildung 11: Einheitszelle von 9n .	36
Abbildung 12: Auswahl der Verbindungen zur Bestimmung der optischen Eigenschaften.	36
Abbildung 13: Normalisierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissions- spektren (gestrichelte Linie) der Acridine 9a , 9b , 9e und 9h .	37
Abbildung 14: Normalisierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissions- spektren (gestrichelte Linie) der Acridine 9a , 9i , 9j und 9e .	37
Abbildung 15: Normalisierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissions- spektren (gestrichelte Linie) für Verbindungen 9a und 12a .	43
Abbildung 16: Röntgenkristallstruktur von 16b (Draufsicht und Seitenansicht).	47
Abbildung 17: Einheitszelle von 16b .	47
Abbildung 18: Mögliche mono-zyklisierte Produkte.	56
Abbildung 19: Röntgenkristallstruktur von 23e (Draufsicht und Seitenansicht).	58
Abbildung 20: Einheitszelle von 23e .	59
Abbildung 21: Auswahl der Verbindungen zur Bestimmung der optischen Eigenschaften.	59
Abbildung 22: Normalisierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissions- spektren (gestrichelte Linie) der Derivate 23a , 23c , 23d und 23e .	60

Schemataverzeichnis

Schema 1: Zwei klassische Syntheseverfahren zur Darstellung von Chinolin-Derivaten.....	3
Schema 2: Allgemeine Synthesereaktion Pd-katalysierter Kupplungsreaktionen.....	4
Schema 3: Übersicht der bekanntesten Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen.....	4
Schema 4: Vereinfachter Mechanismus der Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen..	5
Schema 5: Allgemeine Synthesereaktion der Suzuki-Miyaura-Reaktion.....	7
Schema 6: Mechanismus der Suzuki-Miyaura-Reaktion.....	8
Schema 7: Allgemeine Synthesereaktion der Sonogashira-Reaktion.....	9
Schema 8: Mechanismus der Sonogashira-Reaktion.....	10
Schema 9: Allgemeine Synthesereaktion der Buchwald-Hartwig-Reaktion.....	11
Schema 10: Mechanismus der Buchwald-Hartwig-Reaktion.....	12
Schema 11: Metall-katalysierte Zykloisomerisierung von Trost.....	13
Schema 12: Fürstners 6- <i>endo</i> - <i>dig</i> Zyklisierung zu Phenanthren.....	14
Schema 13: In dieser Arbeit synthetisierte Verbindungen.....	15
Schema 14: Erste Totalsynthese von 5-Methyl-5 <i>H</i> -indolo[3,2- <i>c</i>]chinolin (Isokryptolepin)....	18
Schema 15: Strategie zur Synthese von Indolochinolin-Derivaten 3 und 6	18
Schema 16: Synthese von 3-Brom-2-(2-bromphenyl)chinolin (2).....	19
Schema 17: Synthese von 10 <i>H</i> -Indolo[3,2- <i>b</i>]chinolin-Derivaten 3	19
Schema 18: Synthese von 4-Brom-3-(2-bromophenyl)chinolin-Derivaten 5a-c	23
Schema 19: Synthese von 11 <i>H</i> -Indolo[3,2- <i>c</i>]chinolin-Derivaten 6a-k	24
Schema 20: Beispiele für Zyklisierungsreaktionen mit alkinylierten Vorstufen.....	27
Schema 21: Strategie zur Synthese von Benzoacridin-Derivaten.	28
Schema 22: Strategie zur Synthese von Benzophenanthridin-Derivaten.	28
Schema 23: Synthese von 3-Brom-2-phenylchinolin-Derivaten 7a-f	29
Schema 24: Synthese der Derivate 8a-o	31
Schema 25: Synthese der Benzo[<i>c</i>]acridine 9	33
Schema 26: Synthese von 3-Brom-2-(phenylethynyl)chinolin-Derivat 10	39
Schema 27: Synthese der Derivate 10a-c	40
Schema 28: Synthese von Benzo[<i>a</i>]acridin-Derivaten 12a-d	41
Schema 29: Synthese von 4-Brom-2-methyl-3-phenylchinolin-Derivaten 14a-b	44
Schema 30: Synthese der Derivate 15	45
Schema 31: Synthese des Kupplungsproduktes 17	48
Schema 32: Synthese der Kupplungsprodukte 18	49
Schema 33: Synthese der Zyklisierungsprodukte 19a-b	49
Schema 34: Bisher publizierte Synthesen der Aza-Ullazine.....	52
Schema 35: Strategie zur Synthese von Benzophenanthridin-Derivaten.	52

Schema 36: Synthese von 2,4-Dichlor-3-(1 <i>H</i> -pyrrol-1-yl)chinolin (21).....	53
Schema 37: Synthese der Sonogashira-Kupplungsprodukte 22	53
Schema 38: Zykloisomerisierung von 23	55
Schema 39: Zusammenfassung der synthetisierten Verbindungen.....	62

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Optimierung der Synthese von 3d	20
Tabelle 2: Synthese von 10 <i>H</i> -substituierten 10 <i>H</i> -Indolo[3,2- <i>b</i>]chinolin-Derivaten 3a-n	21
Tabelle 3: Synthese von 11 <i>H</i> -substituierten 11 <i>H</i> -Indolo[3,2- <i>c</i>]chinolin-Derivaten 6a-k	25
Tabelle 4: Optimierung der Synthese von 7a	29
Tabelle 5: Synthese von 3-Brom-2-arylchinolin-Derivaten 7a-f	30
Tabelle 6: Synthese der Derivate 8a-o	32
Tabelle 7: Optimierung der Synthese von 9a	33
Tabelle 8: Synthese von Benz[c]acridin-Derivaten 9a-o	34
Tabelle 9: Spektroskopische Daten von 9a , 9b , 9e , 9h , 9i , 9j und 9k im Vergleich	38
Tabelle 10: Optimierung der Sonogashira-Reaktion von 1	40
Tabelle 11: Synthese der Derivate 11a-d	41
Tabelle 12: Synthese der Benz[a]acridin-Derivate 12a-d	42
Tabelle 13: Spektroskopische Daten von 9a und 12a im Vergleich	43
Tabelle 14: Synthese von Derivaten 15a-c	45
Tabelle 15: Synthese der Derivate 16a-c	46
Tabelle 16: Optimierung der Synthese von 22a	54
Tabelle 17: Synthese von Derivaten 22a-f	54
Tabelle 18: Optimierung der Synthese von 23a	55
Tabelle 19: Synthese der Derivate 23a-f	57
Tabelle 20: Spektroskopische Daten von 23a , 23c , 23d und 23e im Vergleich	60
Tabelle 21: Röntgenkristallstrukturanalyse von 3d	124
Tabelle 22: Röntgenkristallstrukturanalyse von 9n	125
Tabelle 23: Röntgenkristallstrukturanalyse von 16b	126
Tabelle 24: Röntgenkristallstrukturanalyse von 23e	127

Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalent
abs	Absorption
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphano)-1,1'-binaphthyl
bzw.	beziehungsweise
cy	zyklo
DC	Dünnschichtchromatographie
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DIPA	Diisopropylamin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DNA	desoxyribonucleic acid (Desoxyribonukleinsäure)
Dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen
Dppe	1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan
DTBPF	Di- <i>tert</i> -butylphosphanoferrocen
ϵ	Extinktionskoeffizient
em	Emission
GC	Gaschromatographie
Hept	Heptyl-Rest
Hex	Hexyl-Rest
I-Effekt	induktiver Effekt
IR	Infrarot
JohnPhos	2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphano)biphenyl
λ	Wellenlänge
LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid
max	Maximum
Me	Methyl
M-Effekt	mesomerer Effekt
MS	Massenspektrometrie
MsOH	Methansulfonsäure
NOESY	nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy (2-dimensionale NMR-Methode)
NMR	nuclear magnetic resonance (magnetische Kernresonanz)
<i>o</i>	ortho
OMe	Methoxy
<i>p</i>	para

PAK	polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
Pent	Pentyl-Rest
<i>p</i> TsOH	<i>para</i> -Toluensulfonsäure
φ	Quantenausbeute
R	Rest
Rev.	HIV-Protein
RNA	ribonucleic acid (Ribonukleinsäure)
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
S _E AR	elektrophile, aromatische Substitution
SPhos	2-Dicyclohexylphosphano-2',6'-dimethoxybiphenyl
TFA	Trifluoressigsäure
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
u. a.	unter anderem
UV	Ultravioletter Spektralbereich
VIS	Visueller Spektralbereich
Xantphos	4,5-Bis(diphenylphosphano)-9,9-dimethylxanthen
XPhos	2-Dicyclohexylphosphano-2',4',6'-triisopropylbiphenyl
z. B.	zum Beispiel

1 Einleitung

Die Entwicklung moderner und effizienter Synthesemethoden nimmt in der heutigen Zeit einen großen Stellenwert ein. Früher wurden oft Reaktionen mit vielen Syntheseschritten, toxischen Reagenzien und harschen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Heutzutage ist es möglich auch komplexe Strukturen mit ungiftigen Reagenzien unter milden Bedingungen in nur wenigen Schritten zu synthetisieren. Die Entdeckung von katalysierten Reaktionen hat zu dieser Entwicklung beigetragen. Dies ermöglicht eine einfachere Synthese verschiedenster Naturstoffe, pharmakologisch relevanter Verbindungen sowie Funktionsmaterialien.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausgehend von halogenierten Chinolin-Derivaten verschiedene poliaromatische Stickstoffheterozyklen unter Verwendung moderner Palladium-katalysierter oder Säure-vermittelter Synthesemethoden hergestellt sowie die optischen Eigenschaften ausgewählter Derivate untersucht.

1.1 Vorkommen und Bedeutung von Chinolin

Stickstoffhaltige Heterozyklen sind in der Natur weit verbreitet und bestehen aus verschiedensten Grundstrukturen. Bekannte Vertreter in der Natur vorkommender Heterozyklen sind zum einen die in der DNA enthaltenden Basen Cytosin, Thymin, Adenin, Guanin sowie einige Aminosäuren (Prolin, Histidin, Tryptophan), welche die Bausteine der Proteine darstellen. Beide Vertreter sind in jedem Lebewesen zu finden. Einige Heterozyklen sind pharmakologisch aktiv. Typische Beispiele sind das Koffein und Nicotin.

Eine Grundstruktur von stickstoffhaltigen Heterozyklen ist das Chinolin, bestehend aus zwei anillierten, aromatischen Ringeinheiten, einem Pyridin- und einem Benzenring. Die Chinolin-Grundstruktur ist in vielen Naturstoffen und synthetischen, bioaktiven Verbindungen zu finden. Sie ist daher eine bedeutende Grundstruktur in der chemischen und pharmazeutischen Industrie. Es ist seit langem bekannt, dass Chinolin-Derivate als Arzneimittel, Herbizide oder Fungizide eingesetzt werden können.^[1,2,3] In der Natur kommen Chinoline häufig als Alkaloide in Pflanzen wie den Chinarindenbäumen vor. Eines der bekanntesten Beispiele ist das Chinin, welches nicht nur als Bitterstoff in Getränken eingesetzt wird, sondern auch eine pharmakologische Wirkung aufweist, u. a. gegen Malaria (s. Abbildung 1).^[2,4]

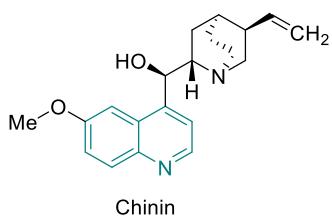


Abbildung 1: Natürliches bioaktives Chinolin-Derivat.

Es existieren eine ganze Reihe von synthetisch hergestellten Chinolin-Derivaten, die eine biologische Wirkung aufweisen (s. Abbildung 2). Beispiele hierfür sind das Chloroquin^[2,5] (Handelsname Resochin®), Ciprofloxacin^[6] und das Topotecan^[3,7] (Handelsname Hycamtin®). Hierbei wird das Chloroquin u. a. gegen Malaria eingesetzt und das Ciprofloxacin als Antibiotika gegen bakterielle Entzündungen verwendet. Das Topotecan ist ein Arzneimittel zur Behandlung von Krebserkrankungen. Quinoxyfen (im Pflanzenschutzmittel Fortress™ enthalten) wird in der Landwirtschaft als Herbizid und Fungizid genutzt.^[8]

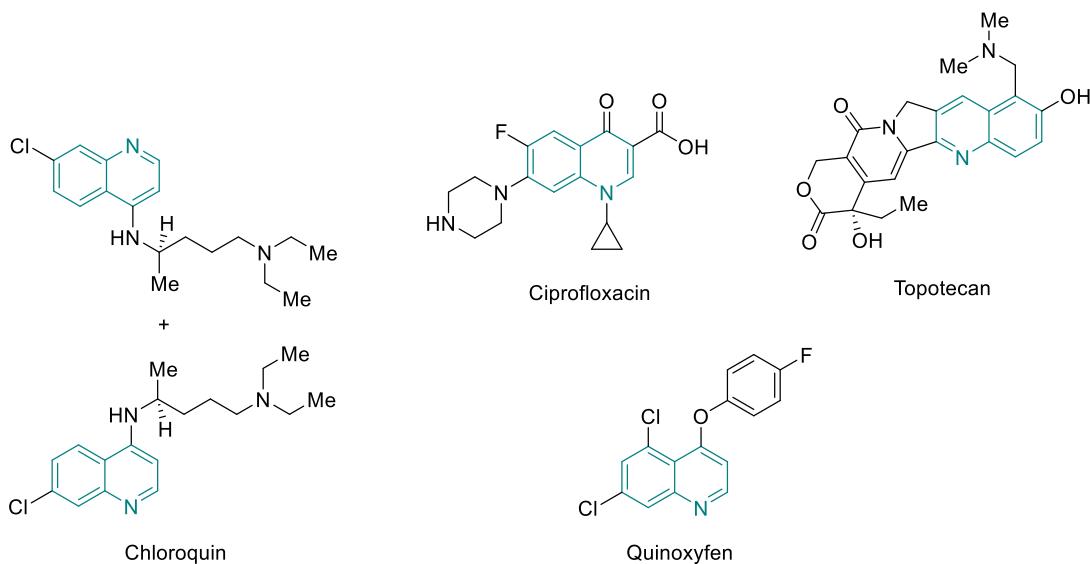
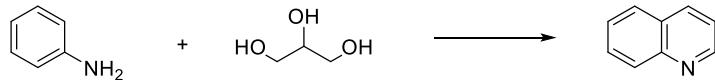


Abbildung 2: Synthetische bioaktive Chinolin-Derivate.

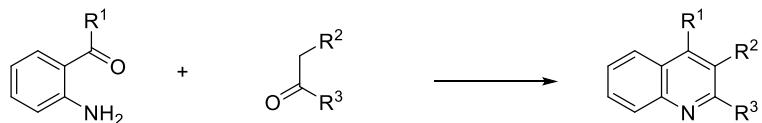
Das unsubstituierte Chinolin wurde bereits im Jahr 1834 aus Steinkohlenteer gewonnen. Diese Methode wird heute noch verwendet, um das Chinolin zu gewinnen. Es gibt aber auch eine Vielzahl verschiedener synthetischer Möglichkeiten Chinoline darzustellen. Im Jahr 1879 wurde von Koenigs das erste Chinolin aus Allylanilin hergestellt.^[9] Bereits ein Jahr später publizierte Skraup eine zweite Möglichkeit der Chinolinsynthese. Hierbei wird Anilin mit Glycerin, Schwefelsäure und einem Oxidationsmittel umgesetzt.^[10] Eine weitere Möglichkeit ist die Friedländer-Synthese, bei der o-Aminobenzaldehyde oder Ketone mit enolisierbaren Carbonylverbindungen zyklisiert werden (s. Schema 1).^[11]

Es sind aber auch viele weitere klassische Methoden zur Darstellung von Chinolinen bekannt. Dazu zählen u. a. die Doebner-Miller-Reaktion und die Pfitzinger Reaktion.^[12] Neben den klassischen Synthesemethoden existieren ebenfalls moderne Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen (z. B. mit Ag, Au, Cu, In, Pd, Rh, Ru, Zr), die eine größere Bandbreite an Funktionalisierungen am Chinolin-Grundgerüst erlauben.^[13]

Skraup-Reaktion



Friedländer-Reaktion



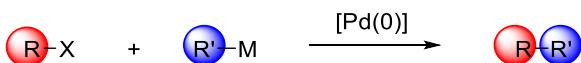
Schema 1: Zwei klassische Syntheseverfahren zur Darstellung von Chinolin-Derivaten.

1.2 Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen

Wie bereits am Beispiel der Chinolinsynthese gezeigt werden konnte, können katalysierte Reaktionen zur Synthese verschiedener Verbindungen genutzt werden. In biologischen Prozessen finden katalysierte Reaktionen überall statt. Zum Beispiel katalysieren Enzyme verschiedenste Stoffwechselreaktionen im menschlichen Körper, aber auch die Photosynthese ist ein bekanntes Beispiel für eine katalysierte Reaktion. Nicht nur in biologischen Prozessen kommen katalysierte Reaktionen vor. Eine wichtige industriell genutzte, katalytische Synthesemethode stellt die Ammoniaksynthese im Haber-Bosch-Verfahren dar, welcher aus seinen Elementen Stickstoff und Wasserstoff synthetisiert wird. Auch die Ziegler-Natta-Synthese ist ein katalytisches Verfahren, welches in der Polymerchemie angewandt wird. Besonders in den letzten Jahren gewannen die Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen zunehmend an Interesse. Mit ihnen können sowohl C–C und C–N als auch C–H und C–O Bindungen geknüpft werden. Für die verschiedenen Bindungsbildungen wurden eine Vielzahl an Reaktionsmethoden entwickelt. Eine Möglichkeit der Realisierung der Knüpfung neuer Bindungen sind Reaktionen mit Palladiumkomplexen.

Palladium-katalysierte Reaktionen sind eine weit verbreitete und wirkungsvolle Methode zur einfachen und effizienten Bildung neuer Kohlenstoff-Kohlenstoff- sowie Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen (s. Schema 2). Durch die Verwendung von Palladiumkatalysatoren können auch strukturell kompliziertere Verbindungen hergestellt werden, wodurch diese Reaktionen eine große Bedeutung für die

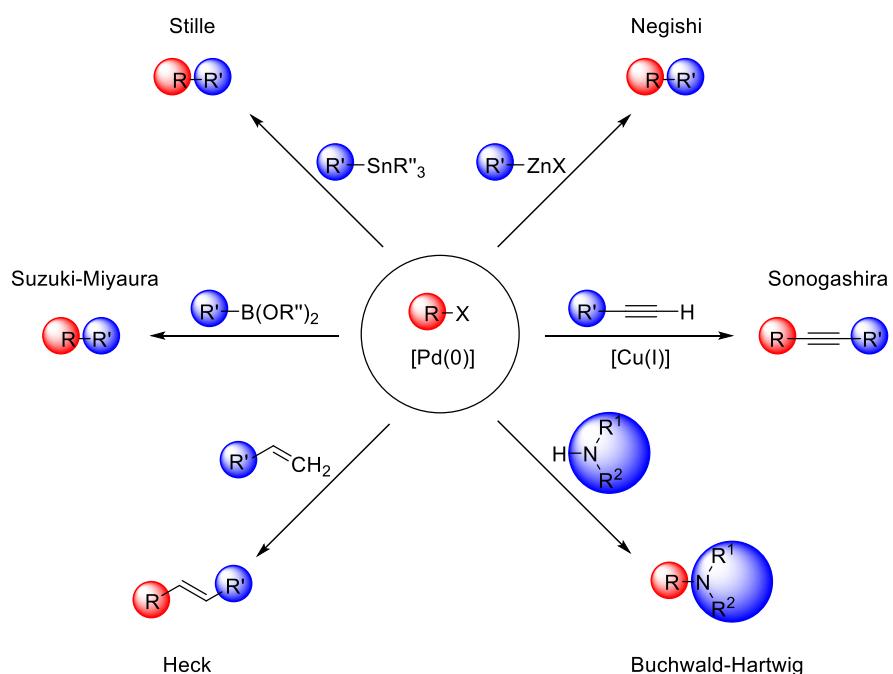
Anwendung im Labor und in der Industrie gewonnen hat. Viele Naturstoffe und pharmakologisch relevante Verbindungen können so einfacher und eleganter synthetisiert werden.^[14,15]



Schema 2: Allgemeine Synthesereaktion Pd-katalysierter Kupplungsreaktionen.

R-X = Organohalogenid, R'-M = Organometallverbindung.

Zu den am häufigsten verwendeten Palladium-katalysierten Reaktionen gehören die Suzuki-Miyaura, Stille, Negishi, Sonogashira, Heck und Buchwald-Hartwig Reaktion (s. Schema 3). Für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen haben Ei-Ichi Negishi, Richard Fred Heck und Akira Suzuki im Jahr 2010 den Nobelpreis für Chemie erhalten.^[16]



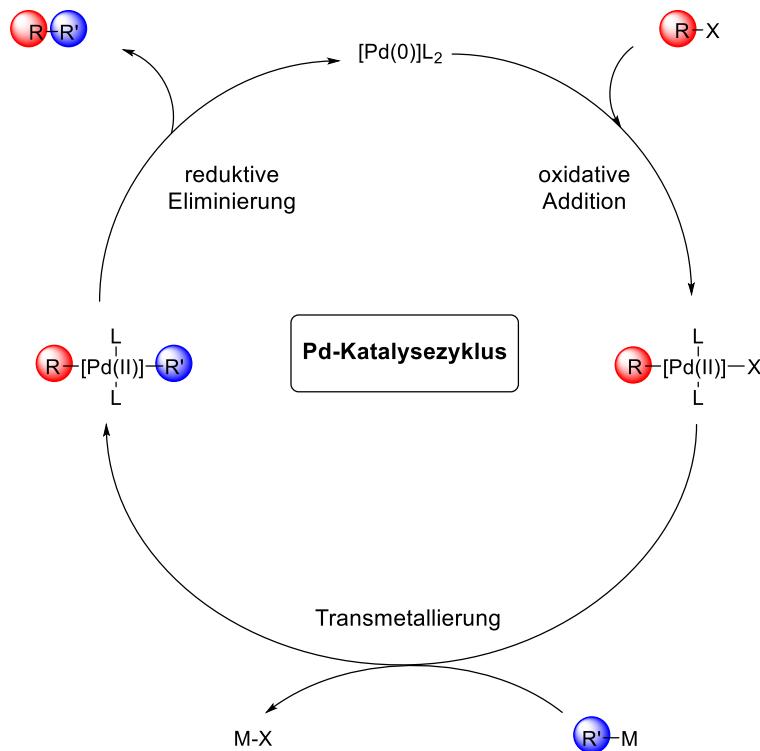
Schema 3: Übersicht der bekanntesten Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen.

Als Palladiumkatalysatoren können Pd(0)- und Pd(II)-Verbindungen eingesetzt werden. Einerseits kann der Katalysator *in situ* gebildet werden, wobei der Katalysator aus einer Palladium(II)quelle, wie Pd(OAc)_2 und einem benötigten Liganden hergestellt wird. Diese Pd(II)-Verbindungen weisen 16 Valenzelektronen auf und werden erst im Laufe der Reaktion in die katalytisch aktiven 14 Valenzelektronen-Pd(0)-Spezien überführt.^[17] Dies geschieht u. a. durch eine Redoxreaktion mit dem Liganden.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Pd(0)-Katalysatoren, die bereits Liganden enthalten, z. B. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Diese 18-Valenzelektronen-Pd(0)-Verbindungen werden durch Dissoziation in die aktive Katalysatorform überführt.

Mechanistisch gesehen verlaufen diese Reaktionen, mit Ausnahme der Heck-Reaktion, nach einem ähnlichen Katalysezyklus. Dieser beinhaltet eine oxidative Addition, eine Transmetallierung und eine reduktive Eliminierung (s. Schema 4).

Zunächst erfolgt die oxidative Addition, in der die nukleophile, katalytisch aktive Pd(0)-Spezies mit einem elektrophilen Organohalogenid $\text{R}-\text{X}$ reagiert. Palladium insertiert hierbei in die C-X-Bindung des Organohalogenids, sodass ein Organopalladium(II)-halogenid-Komplex mit 16 Valenzelektronen entsteht. Der entstandene Komplex reagiert während der Transmetallierung mit einer Organometallverbindung $\text{R}'-\text{M}$, wobei der organische Rest R' auf den Palladiumkomplex übertragen wird. Die sich anschließende reduktive Eliminierung führt zum Erhalt des Kupplungsproduktes $\text{R}-\text{R}'$ und der Regenerierung der katalytisch aktiven Pd(0)-Spezies. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt unter Verwendung von sehr reaktiven Elektrophilen, wie Aryliodiden und aktivierten -bromiden, ist die Transmetallierung. Dies ändert sich bei der Verwendung von unreaktiven Arylchloriden, da hierbei die oxidative Addition der limitierende Schritt ist.^[18]



Schema 4: Vereinfachter Mechanismus der Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen.

R = organischer Rest, M = Metall, X = Halogenid, L = Ligand.

Die in der Arbeit verwendeten Kupplungsreaktionen unterscheiden sich in den eingesetzten Substraten. Auf die einzelnen Katalysezyklen der verwendeten Kreuzkupplungsreaktionen wird in den folgenden Kapiteln speziell eingegangen.

Für die einzelnen Schritte des Katalysezykluses gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Reaktionen hinsichtlich Reaktivität und Selektivität zu beeinflussen. Starke, donierende Liganden, wie zum Beispiel Trialkylphosphane, erhöhen die Elektronendichte am Metall, wodurch die oxidative Addition begünstigt wird. Die Wahl der Abgangsgruppe X beeinflusst die oxidative Addition ebenfalls, wobei Aryliodide mit einer schwächeren Bindung schneller reagieren. Die Reaktivität von X ergibt folgenden Trend: I>Br~OTf>>Cl.

Der Transmetallierungsschritt wird durch die Verwendung einer elektronenreichen Gruppe für R' begünstigt, da hierbei die Nukleophilie von R' erhöht ist. Sterisch anspruchsvolle Substituenten in *ortho*-Position an den beiden organischen Resten R und R' behindern dagegen die Transmetallierung.

Die reduktive Eliminierung wird dagegen durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Liganden wie SPhos beschleunigt. Besonders Phosphan-Liganden mit einem großen Tolman-Winkel wie bei Dppe und Xantphos sind dafür geeignet.^[19] Beispiele für sterisch anspruchsvolle Phosphan-Liganden sind in Abbildung 3 abgebildet.

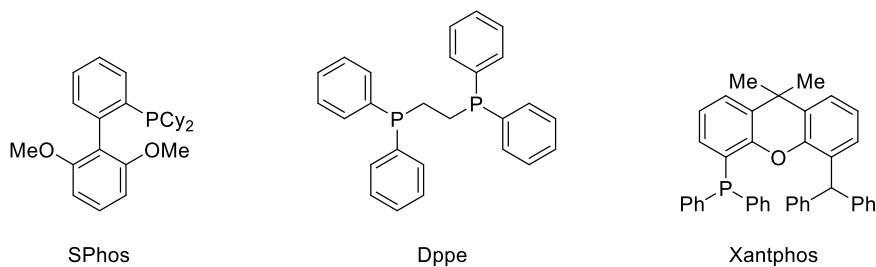
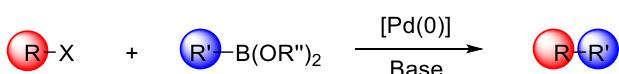


Abbildung 3: Verschiedene Phosphan-Liganden.

Die in dieser Arbeit genutzten Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen sind die Suzuki-Miyaura-, Sonogashira- und Buchwald-Hartwig Reaktionen. Auf diese wird in den nächsten Kapiteln näher eingegangen.

1.2.1 Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion

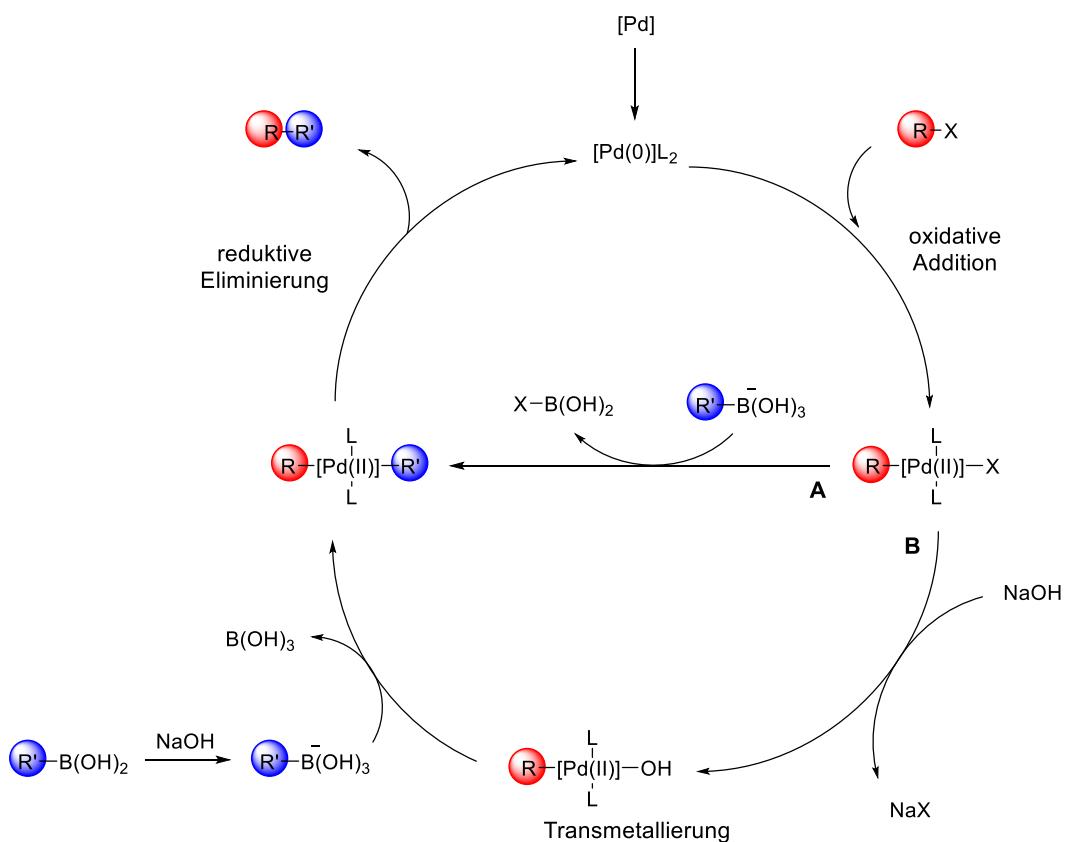
Die Suzuki-Miyaura-Reaktion ist eine oft verwendete Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion. Es werden organische (Pseudo)Halogenverbindungen (Halogenaromaten oder Halogen-substituierte Vinylverbindungen) mit organischen Borverbindungen (z. B. Boronsäuren oder -estern) unter katalytischer Verwendung von Palladium(0)-Phosphan-Komplexen und einer Base umgesetzt. Durch die Bildung einer neuen C–C-Bindung entstehen neue Biaryl-Derivate (s. Schema 5).



Schema 5: Allgemeine Synthesereaktion der Suzuki-Miyaura-Reaktion. R = Alkyl-, Alkenyl, oder Arylgruppe; R' = Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl- oder Arylgruppe; X = I, Br, Cl, OTf.

Entwickelt wurde die Synthese von Suzuki und Miyaura, die diese Kupplungsreaktion 1979 veröffentlichten.^[20] Die Reaktion wird in der Synthese von Naturstoffen oder Wirkstoffen eingesetzt.^[21] Die Suzuki-Miyaura-Reaktion toleriert eine Vielzahl an funktionellen Gruppen, wodurch eine große Bandbreite an Produkten synthetisiert werden kann. Weiterhin läuft die Reaktion durch die Verwendung von Boronsäuren bereits unter milden Bedingungen (Raumtemperatur, schwach basisch) ab. Ein großer Vorteil ist, dass viele Boronsäuren käuflich erwerblich sind oder über bekannte Synthesewege hergestellt werden können.^[22] Sie weisen eine geringe Toxizität auf und sind stabil gegenüber Luft, Wärme und Feuchtigkeit.

Während zu Beginn der Entwicklung der Suzuki-Kupplungen nur Halogenaromaten mit hoher Reaktivität (s. Kapitel 1.2) und mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) als Katalysator eingesetzt werden konnten, ist die Bandbreite der verwendbaren Halogenaromaten und Katalysatorsysteme stark gestiegen. Neue Katalysatorsysteme ermöglichen heutzutage die Verwendung von schwach reaktiven Chloraromaten und Pseudohalogeniden wie Triflaten sowie den Einsatz von unreaktiven Alkylhalogeniden, die zur Eliminierung von β -ständigen Wasserstoffatomen als Nebenreaktion neigen. Für eine asymmetrische Suzuki-Miyaura-Reaktion können chirale Liganden wie BINAP verwendet werden.

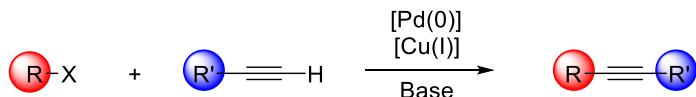


Schema 6: Mechanismus der Suzuki-Miyaura-Reaktion.

Der Mechanismus der Suzuki-Miyaura Reaktion (s. Schema 6) beginnt wie beim allgemeinen Katalysezyklus (s. Kapitel 1.2) mit einer oxidativen Addition der Halogenverbindung an den aktivierte Palladium-Katalysator, wodurch aus der Pd(0)-Spezies eine Pd(II)-Spezies wird. Für die Transmetallierung werden zwei verschiedene Reaktionswege diskutiert.^[23] Der Weg (A), von Suzuki postuliert, geht von einer direkten Reaktion des aktivierte Boronats mit dem Palladiumkomplex aus. Das aktivierte Boronat entsteht aus der Boronsäure, unter Einwirkung einer Base, wodurch ein Boronsäuresalz mit erhöhter Nukleophilie im Vergleich zur Boronsäure entsteht. Ein anderer Weg (B) wird durch die Verwendung einer Base im zweiten Schritt ermöglicht, wodurch zunächst ein elektrophiler Organopalladium-Basen-Komplex gebildet wird. Aufgrund der polareren Pd–O-Bindung, im Vergleich zur Pd–X-Bindung, wird die nachfolgende Transmetallierung erleichtert. Das ebenfalls aktivierte Boronat reagiert im Transmetallierungsschritt mit dem neu gebildeten Organopalladium-Basen-Komplex, sodass die Base des Komplexes durch den organischen Rest (R) der Boronsäure ausgetauscht wird und ein Diorganopalladium-Komplex entsteht. Eine eindeutige Aussage über den Reaktionsmechanismus der Transmetallierung kann bisher nicht getroffen werden. Die reduktive Eliminierung ist der letzte Schritt des Katalysezykluses. Hier wird die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen R und R' gebildet und der Pd-Katalysator regeneriert, sodass wieder eine Pd(0)-Spezies entsteht.

1.2.2 Sonogashira-Reaktion

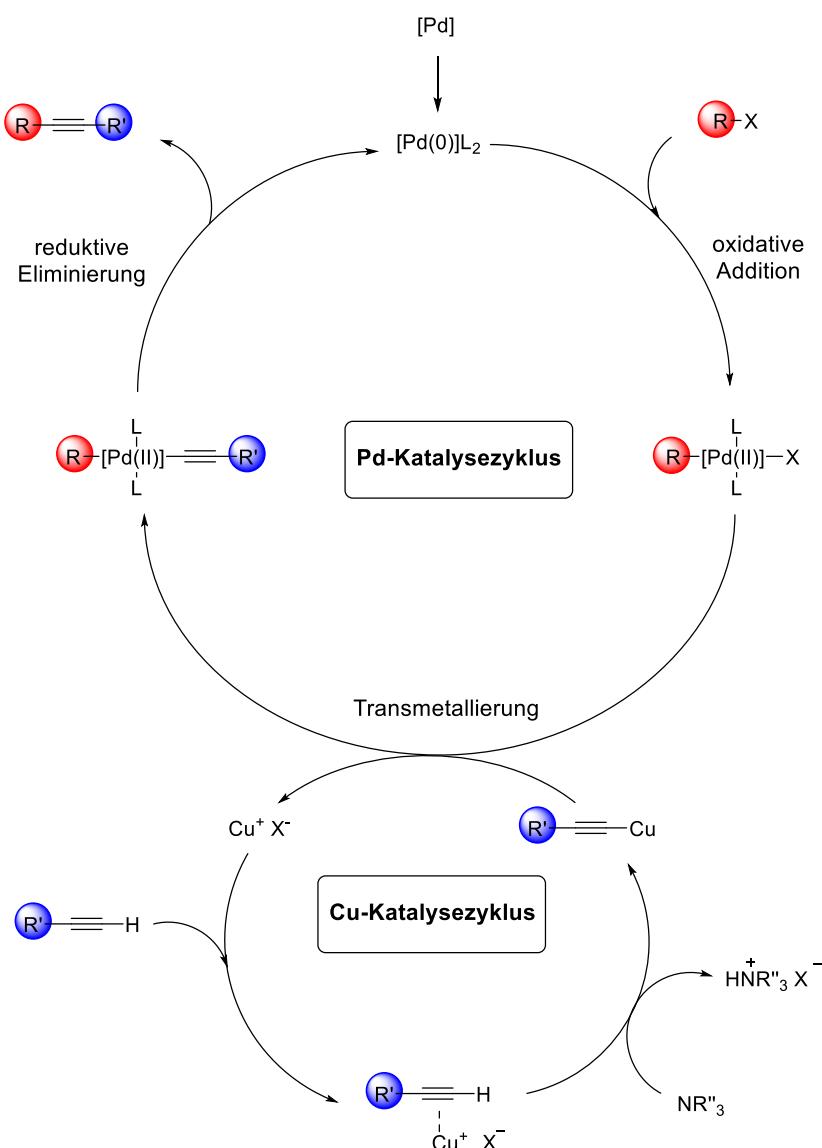
Die Sonogashira-Reaktion ist ein sehr nützlicher Weg zur Synthese von Aryl- und Alkenyl-Alkinen. Hierbei werden endständige Alkine mit Aryl-, Alkenyl- oder Alkinylhalogeniden umgesetzt (s. Schema 7). Sonogashira veröffentlichte diese Kupplungsmethode im Jahr 1975.^[24] Sie ist eine Weiterentwicklung der 1963 publizierten Stephens-Castro-Kupplung, basierend auf der Reaktion von Alkinylkupfersalzen mit Halogenaromaten in organischen Basen.^[25] Für diese Reaktionen wurden allerdings stöchiometrische Mengen Kupfer und hohe Temperaturen benötigt. Außerdem führte diese Reaktion vermehrt zur Bildung des Diacetylens als Homo-Kupplungsprodukt. Die Bildung des Diacetylens wurde bereits 1869 von Glaser entdeckt, wobei das Kupferacetylid unter Einfluss von Luftsauerstoff dimerisiert.^[26] Die entstehenden Sonogashira-Kupplungsprodukte mit ihren Dreifachbindungen können in weiteren Reaktionen eingesetzt werden, z. B. in nachfolgenden Zykлизierungsreaktionen oder zur Bildung von Alkenen und Alkinen. So können durch die Sonogashira-Reaktion verschiedene Naturstoffe oder andere relevante Verbindungen synthetisiert werden.^[27]



Schema 7: Allgemeine Synthesereaktion der Sonogashira-Reaktion. R = Alkenyl-, Alkinyl, oder Arylgruppe; R' = Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppe; X = I, Br, Cl, OTf.

Für die Sonogashira-Reaktion werden zwei Katalysatoren benötigt, eine Pd(0)-Spezies und eine Cu(I)-Spezies. Es ergeben sich dadurch zwei miteinander verknüpfte Reaktionszyklen (s. Schema 8). Durch die oxidative Addition des Arylhalogenids bzw. Aryltriflats mit der Pd(0)-Spezies, einem 14-Elektronen-Komplex, erfolgt die Bildung eines Palladium(II)-Halogenido-Komplexes. Im nächsten Schritt wird die Alkin-Einheit in Form seines Cuprates eingeführt. Dieses Kupferacetylid wird im zweiten Katalysezyklus *in situ* aus einem Cu(I)-Salz (z. B. Cul oder CuCN) und einem terminalen Alkin in Gegenwart eines Amins als Base gebildet und dient während der Transmetallierung als Überträger des Alkins. Zunächst bindet Kupfer über eine π -Bindung an die Dreifachbindung. Anschließend erfolgt die Bildung des Kupferacetylids durch Deprotonierung des Alkins mithilfe eines Amins. Die Transmetallierung wird durch die Wahl der Alkine beeinflusst. Im Vergleich zu elektronenarmen Alkinen weisen elektronenreiche Alkine, aufgrund der erhöhten Nukleophilie, eine höhere Reaktivität auf. Daher werden elektronenreiche Alkine im

Transmetallierungsschritt bevorzugt. Durch die Übertragung des Alkins vom Kupferacetylid zum Palladiumkomplex entsteht ein Diorganopalladium-Komplex und der Co-Katalysator CuX wird zurückgebildet. Die sich anschließende reduktive Eliminierung führt zum neu gebildeten Alkin und der Regenerierung des Pd(0)-Katalysators.

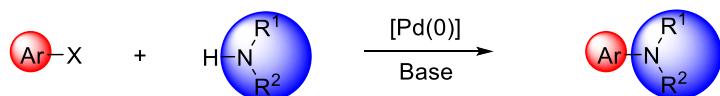


Schema 8: Mechanismus der Sonogashira-Reaktion.

Die Sonogashira-Kupplungsreaktion wird in der Regel unter Schutzgasatmosphäre (z. B. unter Argon oder Stickstoff) durchgeführt, da das Schutzgas eine sauerstoffunterstützte Dimerisierung des eingesetzten Alkins verhindert. Diese unerwünschte Glaser-Kupplung kann durch die Verwendung verschiedenster Katalysator-Liganden-Systeme und die Veränderung des eingesetzten Amins als Base verringert werden. Neue Forschungen beschäftigen sich mit Kupfer-, Amin- und Lösungsmittelfreien Sonogashira-Kupplungsreaktionen.^[28]

1.2.3 Buchwald-Hartwig-Reaktion

Zu den Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen gehört auch die Buchwald-Hartwig-Aminierung. Wie der Name schon andeutet, wird hierbei keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gebildet, sondern eine Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung. Die Buchwald-Hartwig-Reaktion ist eine einfache und effektive Möglichkeit zur Synthese von Arylaminen (s. Schema 9). Es können sowohl Arylhalogenide als auch -triflate mit primären und sekundären Aminen in Anwesenheit einer Base Palladium-katalysiert umgesetzt werden. Eine große Vielzahl an Aminen können in dieser Reaktion eingesetzt werden. Aufgrund der vielen C–N-Bindungen in Naturstoffen und pharmazeutischen Produkten, wird diese Reaktion häufig verwendet.^[15,29]



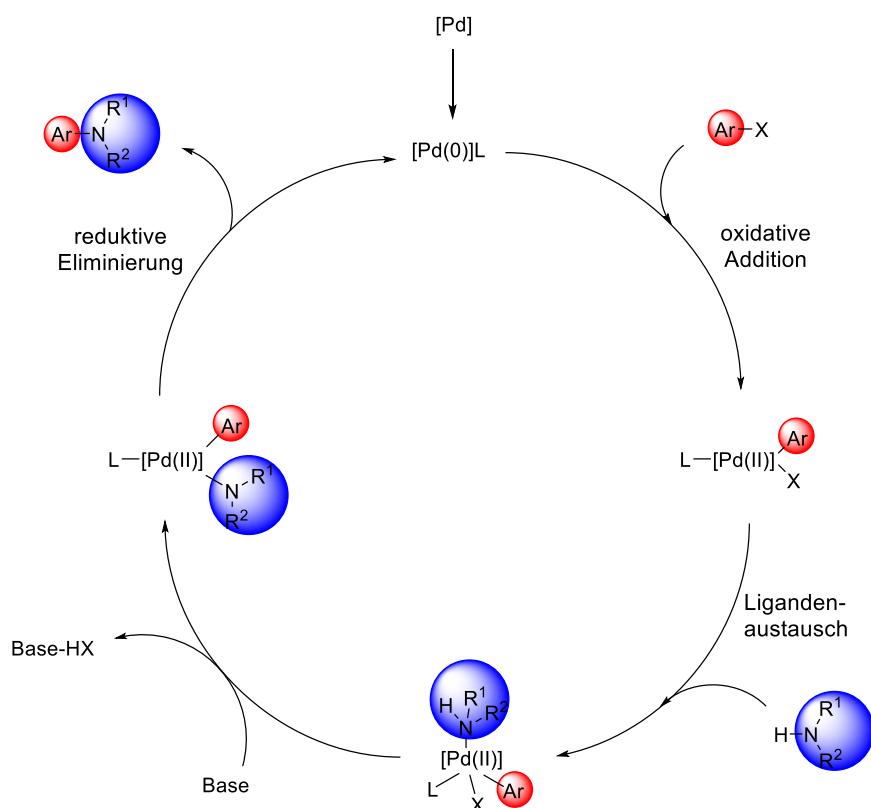
Schema 9: Allgemeine Synthesereaktion der Buchwald-Hartwig-Reaktion. $R^1 = H$ -, Alkyl- oder Arylgruppe; $R^2 = \text{Alkyl- oder Arylgruppe}$; $X = I, Br, Cl, OTf$.

Die erste Palladium-katalysierte C–N-Kupplung wurde 1983 von Magita veröffentlicht.^[30] Die Palladium-katalysierte Umsetzung von alkylsubstituierten Arylbromiden mit Aminozinnorganiken führte zur Bildung des entsprechenden Anilins. Erst 1995 erfolgte die erste Kupplung ohne Zinnamide. Buchwald und Hartwig veröffentlichten unabhängig voneinander die Palladium-katalysierte Kupplung von Arylhalogeniden mit Amin-Nukleophilen in Gegenwart einer in stöchiometrischen Mengen eingesetzten Base. Durch Zugabe der Base wurde *in situ* das entsprechende Natriumamid gebildet, welches mit dem Arylhalogenid zum Kupplungsprodukt reagierte. Buchwald verwendete $[(o\text{-Tol})_3P]_2PdCl_2$ als Katalysator und Natrium-*tert*-butanolat als Base.^[31] Hartwig publizierte eine vergleichbare Reaktion unter Verwendung von LiHMDS als Base.^[32]

Mittlerweile wurden andere Bedingungen für diese Reaktion gefunden, die es möglich machen nicht nur sekundäre Amine einzusetzen. Dazu zählen u. a. $Pd(PPh_3)_4$ als Katalysator und K_2CO_3 als Base. Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Wahl der Liganden die Reaktion beeinflusst. Es wird angenommen, dass chelatisierende, bidentate Liganden wie BINAP und Dppf die reduktive Eliminierung beschleunigen und somit die β -Hydrid-Eliminierung als Nebenreaktion, durch den Ausschluss einer freien Koordinationsstelle, verhindern. Weiterhin ermöglichen sterisch anspruchsvolle Phosphanliganden (z. B. JohnPhos, DTBPF) C–N-Kupplungsreaktionen mit einer

größeren Vielfalt an Aminen. Mit ihnen können auch elektronenarme und heterozyklische Amine eingesetzt werden, sowie Reaktionen mit Arylchloriden und Aryl triflaten durchgeführt werden.

Der Mechanismus der C–N-Bindungsknüpfung nach Hartwig^[32] ähnelt dem der C–C-Bindungsknüpfung und kann als Katalysezyklus dargestellt werden (s. Schema 10). Der erste Schritt ist die oxidative Addition eines Arylhalogenids zur aktivierte Pd(0)-Spezies. Unter Verwendung von monodentaten, sterisch anspruchsvollen Liganden ist diese aktivierte Spezies ein dreifachkoordinierter LPd(0)-Komplex. Nach der oxidativen Addition von R-X folgt eine Reaktion des gebildeten Organopalladium(II)-Komplexes mit einem Amin. Anschließend wird der Organoamino-Pd(II)-Komplex mittels Base deprotoniert und die reduktive Eliminierung findet statt, wodurch das Kupplungsprodukt gebildet und der Katalysator regeneriert wird.



Schema 10: Mechanismus der Buchwald-Hartwig-Reaktion.

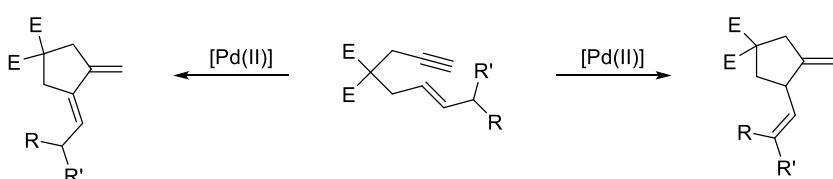
Bei der Verwendung von bidentaten Liganden zeigt dieser Mechanismus einen anderen Verlauf. Die oxidative Addition, Amidbildung und reduktive Eliminierung erfolgt am L₂Pd-Komplex und nicht am dreifachkoordinierten Komplex wie bei monodentaten Liganden. Der Organopalladium(II)-Komplex aus der oxidativen Addition reagiert zunächst mit der Base und nachfolgend mit dem Amin, wodurch der Amidokomplex entsteht. Eine anschließende reduktive Eliminierung führt zum Kupplungsprodukt.

1.2.4 Zykloisomerisierungsreaktion

Eine Möglichkeit der Bildung von Ringsystemen ist die Zykloisomerisierung. Zu den Zykloisomerisierungsreaktionen zählen alle intramolekular verlaufenden Reaktionen zur Bildung zyklischer Konstitutionsisomere. Klassische Zykloisomerisierungsreaktionen sind zum Beispiel intramolekular verlaufende Diels-Alder-Reaktionen^[33] oder Michael-Additionen^[34]. Auch thermische Ringschlüsse wie die Reaktionen von Hopf^[35] und Bergmann^[36] sind bekannt, sowie katalysierte Methoden mit Übergangsmetallkomplexen^[37], Lewis-^[38] und Brønsted-Säuren^[39,40] können zur Bildung zyklischer Verbindungen eingesetzt werden.

Zykloisomerisierungen sind atomökonomische und selektive Methoden zur Synthese polykondensierter Ringstrukturen durch Umlagerung von nicht-zyklischen, ungesättigten Startmaterialien. Da die Reaktion sehr selektiv ist, ist es möglich mithilfe der Baldwin-Regeln^[41], aus mehreren möglichen intramolekularen Ringschlüssen die favorisierte Ringschließung vorherzusagen. Bei der Zykloisomerisierung ist die Bildung fünf- und sechsgliedriger Ringsysteme thermodynamisch begünstigt.

Trost ebnete den Weg der Metall-katalysierten Zykloisomerisierungsreaktionen, indem er 1985 beobachtete, dass Pd(II)-Salze die Zyklisierungen mittels Isomerisierung katalysieren (s. Schema 11).^[42] Er fand heraus, dass Pd(II)-Komplexe aufgrund der Wirkung als Lewis-Säure dafür geeignet sind. Seitdem wurden viele weitere Metalle hinsichtlich ihrer Katalysatoreigenschaft für Enin-Isomerisierungen untersucht und identifiziert. Durch die Wahl des Katalysators und der Substrate können eine Vielzahl an Produkten ausgehend von 1,*n*-Eninen (*n* = 4-8) hergestellt werden.

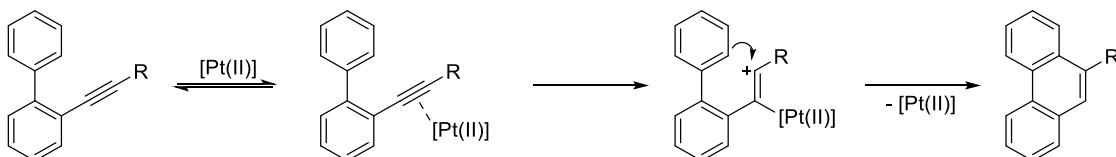


Schema 11: Metall-katalysierte Zykloisomerisierung von Trost.

Dazu zählen u. a. die Gold-katalysierten Zykloisomerisierungen von Echavarren, Fürstner und Toste.^[43] Heutzutage gibt es eine ganze Reihe an Metallen, die in Zykloisomerisierungsreaktionen eingesetzt werden, dazu zählen Komplexe mit Rh, Ru, Ir, Co, Ni und In.^[44] Es konnte gezeigt werden, dass funktionelle Gruppen an der Verbindung das Verhalten der 1,*n*-Enine beeinflussen, wodurch die Zykloisomerisierung zu einer sehr vielseitigen Methode wird.

Unter Verwendung bestimmter Substituenten an der Verbindung und bestimmter Katalysatoren ist das 6-*endo*-zyklisierte Produkt gegenüber dem 5-*exo*-zyklisierten Produkt bevorzugt.^[45,46]

Bekannt sind auch Zyklisierungen von Alkinylbiarylen. Fürstner verwendete *o*-Alkinylbiaryle, die einen elektronenreichen Arylring besitzen, zur Metall-katalysierten Synthese von Phenanthrenen mittels 6-*endo*-dig Zyklisierung. (s. Schema 12).^[46,47]



Schema 12: Fürstners 6-*endo*-dig Zyklisierung zu Phenanthren.

Mechanistisch wird vermutet, dass es sich um eine Friedel-Crafts analoge elektrophile, aromatische Substitution ($S_E\text{AR}$) handelt (s. Schema 12).^[48,38] Der Arylring agiert als Nukleophil und die Dreifachbindung des Alkins als Elektrophil. Hierbei wird zunächst die Dreifachbindung der Verbindung durch die Lewis-Säure aktiviert. Es entsteht ein kationischer Übergangszustand, der durch elektronenreiche Substituenten an den Alkinen stabilisiert wird. Nach einer elektrophilen, aromatischen Substitution am nukleophilen Phenyrring sowie Rearomatisierung des Ringsystems, entsteht das Produkt.

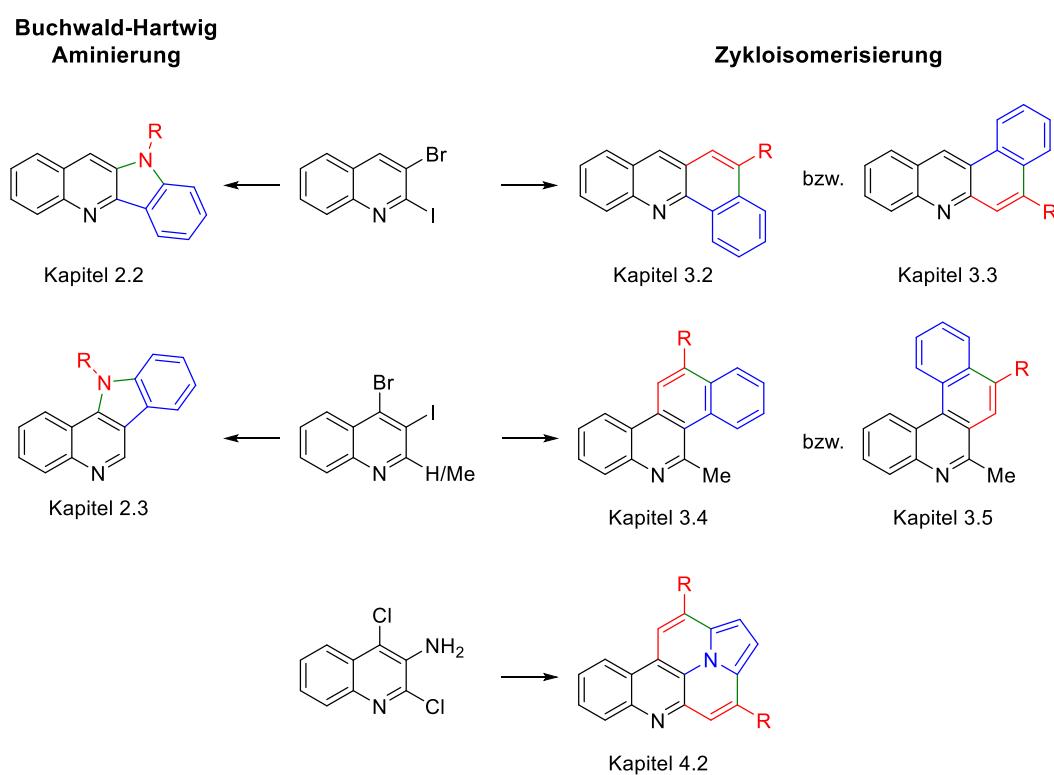
Wie bereits erwähnt, sind nicht nur Metall-katalysierte Zykloisomerisierungen bekannt. Fast zeitgleich zu der Zykloisomerisierungsreaktion von Trost publizierte Barluenga 1988 eine Iod-vermittelte Zyklisierungsreaktion zur Synthese von Zyklohexan- und Zyklohexen-Derivaten.^[49] Swager griff die Zyklisierungsreaktion mit $\text{I}(\text{py})_2\text{BF}_4$ auf und verwendete 1994 *p*-Alkoxyphenylethynyl-substituierte Vorstufen, die er mit starken Elektrophilen wie TFA als Brønsted-Säure oder $\text{I}(\text{py})_2\text{BF}_4$ zu polykondensierten Verbindungen zyklisierte.^[50] Weitere Brønsted-Säure-vermittelte Zykloisomerisierungsreaktionen folgten.^[39,40] Diese „metallfreien“ Reaktionen wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet, um Biaryl-Derivate zu zyklisieren.

1.3 Ziel der Arbeit

Mit den in der Einleitung genannten modernen Synthesemethoden der Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen und der Zykloisomerisierung, können über kurze Synthesewege aus einfachen Startmaterialien polykondensierte, aromatische Verbindungen hergestellt werden. Dies ermöglicht die effiziente Entwicklung von neuen, pharmakologisch relevanten Wirkstoffen oder neuen Funktionsmaterialien.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen polyhalogenierte Chinoline mittels Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen funktionalisiert und anschließend zyklisiert werden. Die Zyklyserungsreaktionen können dabei entweder eine Palladium-katalysierte Buchwald-Hartwig-Aminierung oder eine Brønsted-Säure-vermittelte Zykloisomerisierung sein.

In den Kapiteln 2 bis 4 soll gezeigt werden, dass die verwendeten Ausgangsstoffe für verschiedene Arten von Kupplungs- und Zyklyserungsreaktionen verwendet werden können, um so eine große Bandbreite unterschiedlich funktionalisierter poliaromatischer Heterozyklen zu synthetisieren (s. Schema 13). Hierfür sollen die Synthesestrategien hinsichtlich der Reaktionsbedingungen optimiert werden.



Schema 13: In dieser Arbeit synthetisierte Verbindungen.

In Kapitel 2 wird zunächst die Palladium-katalysierte Funktionalisierung mittels Suzuki-Miyaura-Reaktion betrachtet. Die sich anschließende C-N-Kupplungsreaktion führt zu einem polyaromatischen Heterozyklus. Durch die Verwendung der Palladium-katalysierten Suzuki-Miyaura-Reaktion und Buchwald-Hartwig-Aminierung sollen so zwei verschiedene Indolochinolin-Derivate mit unterschiedlichen Substituenten synthetisiert werden.

In den beiden folgenden Kapiteln werden die Palladium-katalysierte Funktionalisierung der polyhalogenierten Chinoline durch Kreuzkupplungsreaktionen und die sich anschließende Brønsted-Säure-vermittelte Zykloisomerisierung thematisiert.

In Kapitel drei wird die Funktionalisierung durch Suzuki-Miyaura- und Sonogashira-Reaktion sowie die Zykloisomerisierung des funktionalisierten Chinolins betrachtet, wodurch die Synthese von verschiedenen Benzoacridinen und Benzophenanthridinen möglich gemacht wird. Von ausgewählten Verbindungen sollen daraufhin Absorptions- und Emissionsmessungen durchgeführt werden.

Im anschließenden Kapitel wird die doppelte Zykloisomerisierung in den Fokus der Betrachtung gestellt und die Synthese verschieden substituierter Indolizino-naphthyridin-Derivate beschrieben. Abschließend sollen die optischen Eigenschaften ausgewählter Verbindungen betrachtet werden.

2 Synthese von 10H-Indolo[3,2-*b*]chinolin- und 11H-Indolo[3,2-*c*]chinolin-Derivaten

2.1 Einleitung

Aufgrund der sehr großen Bedeutung von Verbindungen, die Chinolin im Grundgerüst enthalten, ist das Interesse groß, neue und verschieden funktionalisierte Chinolin-Derivate zu synthetisieren. Hierzu zählt auch das Indolochinolin, welches aus einer Chinolin- und einer Indol-Einheit besteht, die miteinander verknüpft sind.

Natürlich vorkommende Indolochinoline sind relativ selten und kommen vorwiegend in *Cryptolepis sanguinolenta*, einem Strauch aus Westafrika, vor. Darin enthalten ist vor allem das 5-Methyl-5H-indolo[3,2-*b*]chinolin (Kryptolepin), aber auch das 5-Methyl-5H-indolo[3,2-*c*]chinolin (Isokryptolepin) wurde gefunden^[51]. Aufgrund ihrer biologischen Aktivitäten wurden viele synthetische Derivate hergestellt, die ebenfalls eine biologische Wirkung aufweisen. Dazu zählen u. a. die Wirkung gegen Malaria^[52] oder Antitumoreigenschaften^[53,54]. In dem Sinne beruhen die Antitumoreigenschaften auf die DNA-Interkalation.^[55] Sie weisen weiterhin hemmende Eigenschaften^[56], u. a. als Inhibitoren für DYRK1A (Tyrosin-Phosphorylierungs-regulierte Kinase 1A mit dualer Spezifität)^[57] und NQO1 (NAD(P)H Dehydrogenase)^[58], auf. Als Beispiele können hier das IQDMA^[59], das SYUIQ-5^[60] und das DIMIQ^[54,61] genannt werden (s. Abbildung 4). Das IQDMA unterdrückt die STAT5-Phosphorylierung, wodurch es die Apoptose in HL-60-Zelle induziert und das SYUIQ-5 hemmt die Telomeraseaktivität in menschlichen Leukämiezellen (K562). Das DIMIQ ist ein zytotoxischer DNA-Topoisomerase II Inhibitor.

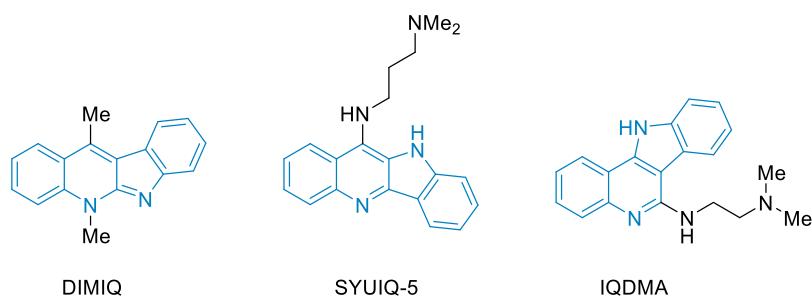
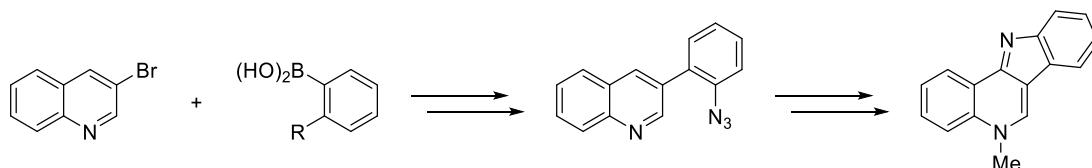


Abbildung 4: Pharmakologisch relevante Indoloquinoline.

Um die Struktur-Wirkungs-Beziehungen verstärkt untersuchen zu können, wurden verschiedene Synthesestrategien zum Aufbau des tetrazyklischen Grundgerüsts entwickelt. Zu den klassischen Synthesestrategien zählen zum Beispiel die Fischer-Indol-Synthese^[62], die Curtius-Umlagerung^[63] und die Pictet-Sprengler-Zyklisierung^[64].

Eine weitere Möglichkeit der Synthese sind Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen^[65,66]. Diese dienen einerseits dem Aufbau der Zyklierungsvorstufen, zum Beispiel durch die Suzuki-^[67] und Sonogashira-Reaktion^[68]. Dies nutzte bereits Timári^[69], dessen Gruppe die erste Totalsynthese von Isokryptolepin durch eine Suzuki-Reaktion, gefolgt von einer thermischen Zyklierung veröffentlichte (s. Schema 14).

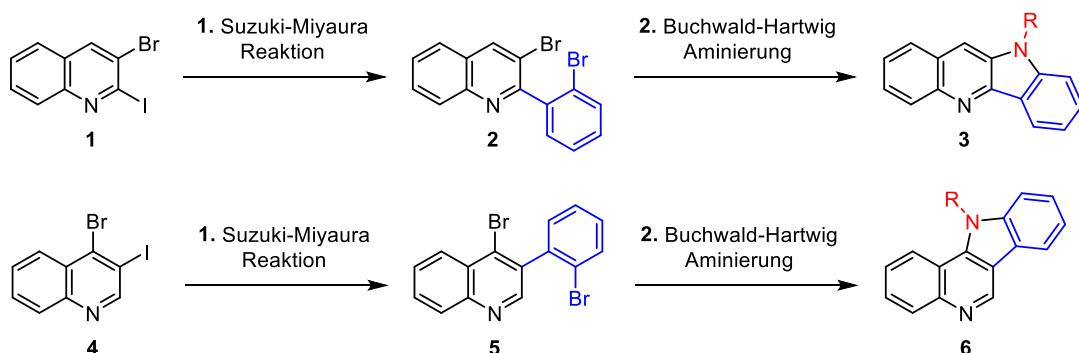
Timári 1997



Schema 14: Erste Totalsynthese von 5-Methyl-5H-indolo[3,2-c]chinolin (Isokryptolepin).

Zum anderen können Metall-katalysierte Reaktionen für den direkten Aufbau des Indolochinolingußgrundgerüsts genutzt werden. Dazu zählen u. a. C–N-Kupplungsreaktionen/C–H-Aktivierungen^[70] und die Isocyanideinführungen^[71]. Es ist aber auch möglich übergangsmetallfreie, elektrophile Aminierungen zu verwenden.^[72]

Die im Folgenden dargestellten Projekte thematisieren die Synthese von zwei verschiedenen Indolochinolin-Derivaten. Der gewählte Syntheseweg enthält Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen. Die Strategie beinhaltet zwei Synthesestufen, ausgehend von dihalogenierten Chinolinen. Zunächst erfolgt eine chemoselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion mit *ortho*-Bromphenylboronsäure, gefolgt von einer doppelten Buchwald-Hartwig-Aminierung mit primären Aminen (s. Schema 15).

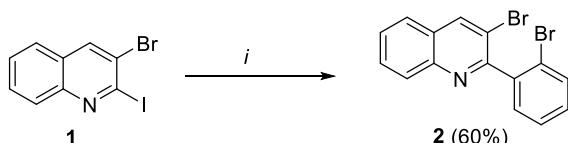


Schema 15: Strategie zur Synthese von Indolochinolin-Derivaten **3** und **6**.

2.2 Synthese von 10*H*-Indolo[3,2-*b*]chinolin-Derivaten

2.2.1 Synthese des Startmaterials

Für die Startmaterialsynthese wurde zunächst 3-Brom-2-iodchinolin (**1**) nach der Methode von Kámán hergestellt.^[66] Anschließend wurde die Suzuki-Miyaura-Reaktion von **1** mit *ortho*-Bromphenylboronsäure betrachtet. Diese erfolgte chemoselektiv an der C-I Bindung des dihalogenierten Chinolins. Das Kupplungsprodukt 3-Brom-2-(2-bromphenyl)chinolin (**2**) konnte in einer Ausbeute von 60% erhalten werden (s. Schema 16).

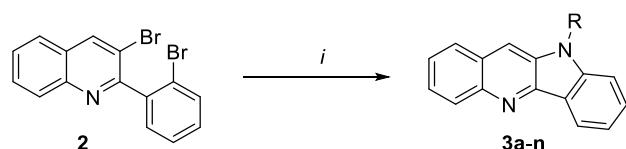


Schema 16: Synthese von 3-Brom-2-(2-bromophenyl)chinolin (**2**).

Reaktionsbedingungen (i): **1** (1.0 Äq.), *ortho*-Bromphenylboronsäure (1.2 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (5mol%), CsF (2.0 Äq.), CuI (10mol%) und 3 mL 1,4-Dioxan, 60 °C, 24 h.^[73]

2.2.2 Buchwald-Hartwig-Reaktion zu 10*H*-Indolo[3,2-*b*]chinolin-Derivaten

Nach erfolgter Eduktsynthese wurde anschließend die doppelte Buchwald-Hartwig-Aminierung untersucht. Im Arbeitskreis wurden bereits ähnliche Substrate hergestellt. Die dabei verwendeten Reaktionsbedingungen wurden auf die Synthese der 10*H*-Indolo[3,2-*b*]chinolin-Derivate übertragen.^[74] Die Reaktion mit den gewählten Bedingungen ist in Schema 17 dargestellt.



Schema 17: Synthese von 10H-Indolo[3,2-*b*]chinolin-Derivaten 3.

Reaktionsbedingungen (i): **2** (1.0 Äq.), Amin (1.5 Äq.), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (5mol%), $\text{HP}(t\text{Bu})_3\text{BF}_4$ (10mol%), NaOtBu (2.4 Äq.) und 2 mL Toluen, 100 °C, 24 h.

Unter Verwendung dieser Reaktionsbedingungen konnte beobachtet werden, dass die Ausbeuten beim Einsatz von elektronenarmen Anilinen sowie aliphatischen Aminen geringer ausfielen. Da bekannt ist, dass bidentate Liganden in der Lage sind, die reduktive Eliminierung zu beschleunigen und somit die konkurrierende β -Hydrid-Eliminierung zu unterdrücken (s. Einleitung 1), wurden für diese Amine die Reaktionsbedingungen hinsichtlich des Liganden optimiert (s. Tabelle 1). Es wurde die Reaktion von **2** mit 4-Fluoranilin untersucht. Als bidentater Ligand wurde BINAP ausgewählt, da die Anwendung des Liganden für diese Amine bei der doppelten C–N-Kupplungsreaktion bereits in der Vergangenheit gute Ergebnisse gezeigt hat.^[75]

Tabelle 1: Optimierung der Synthese von **3d**.

Eintrag	Ligand	Äquivalente	Ausbeute ^[a]
1	HP(<i>t</i> Bu) ₃ BF ₄	10mol%	51%
2	BINAP	5mol%	95%

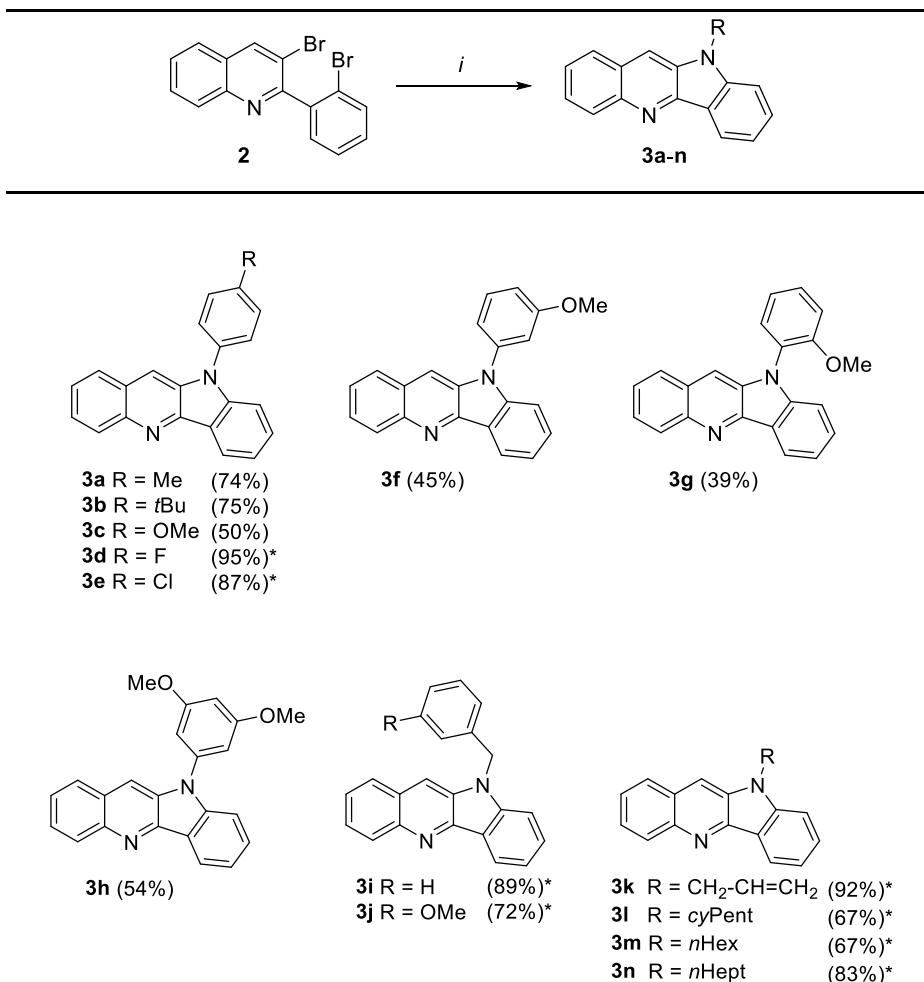
^[a] Isolierte Ausbeuten.

Die Optimierung zeigt deutlich, dass der bidentate Ligand BINAP sehr gut für diese Reaktion geeignet ist. Die Ausbeute der Verbindung **3d** konnte von 51% mit HP(*t*Bu)₃BF₄ auf 95% mit BINAP gesteigert werden.

Mithilfe der optimierten Reaktionsbedingungen und unter Verwendung von elektronenreichen sowie elektronenarmen Anilinen, benzylischen und aliphatischen Aminen konnten 14 Indolochinolin-Derivate in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden (s. Tabelle 2).

Die Ausbeuten der *para*-substituierten Anilin-Derivate folgen keinem speziellen Trend. Mit dem bidentaten Liganden konnten die Fluor- und Chlor-enthaltenden Derivate in sehr guten Ausbeuten von 95% (**3d**) bzw. 87% (**3e**) erhalten werden. Aufgrund von Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung der Methoxy-Derivate, fallen deren Ausbeuten geringer aus. Ein Trend ist bei der Betrachtung der Positionen der Methoxy-Substituenten hinsichtlich der Ausbeute zu beobachten. Durch die sterische Hinderung ist für einen Substituenten in *ortho*-Position eine deutliche Verringerung der Ausbeute zu erkennen.

Tabelle 2: Synthese von 10H-substituierten 10H-Indolo[3,2-*b*]chinolin-Derivaten **3a-n**.



Reaktionsbedingungen (i): **2** (1.0 Äq.), Amin (1.5 Äq.), Pd₂(dba)₃ (5mol%), HP(*t*Bu)₃BF₄ (10mol%), *BINAP (5mol%), NaOtBu (2.4 Äq.) und 2 mL Toluen, 100 °C, 24 h.

Mit den optimierten Bedingungen konnten zwei Derivate unter Verwendung von Benzylaminen in guten Ausbeuten hergestellt werden. Weiterhin war es möglich, Derivate durch die Verwendung von sowohl aliphatischen als auch zyklischen Alkylaminen sowie Allylamin zu erhalten. Ein klarer Trend zwischen den verwendeten Aminen und erhaltenen Ausbeuten ist hierbei nicht ersichtlich.

Die synthetisierten Produkte wurden spektroskopisch charakterisiert. Das Produkt **3d** wurde zusätzlich mithilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt. Die Verbindung ist in der Draufsicht und in der Seitenansicht des Moleküls (s. Abbildung 5) sowie in der Einheitszelle (s. Abbildung 6) dargestellt. Das Indolochinolin-Grundgerüst zeigt eine planare Grundstruktur, bei der der 4-Fluorphenyl-Substituent aus der Ebene herausgedreht ist. Der Diederwinkel beträgt hierbei 55.4°. Die Einheitszelle besteht aus vier Molekülen. Zwei der vier Moleküle befinden sich in einem Abstand von 3.516 Å, wobei die 4-Fluorphenyl-Substituenten gegenüber voneinander angeordnet sind.

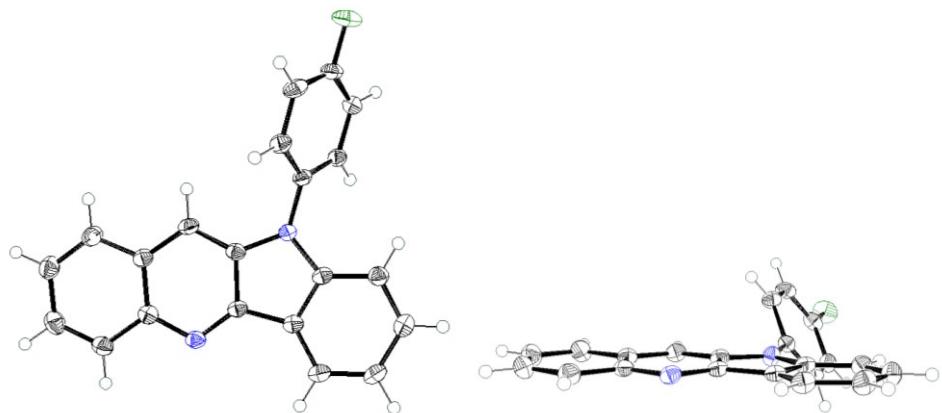


Abbildung 5: Röntgenkristallstruktur von **3d** (Draufsicht und Seitenansicht).

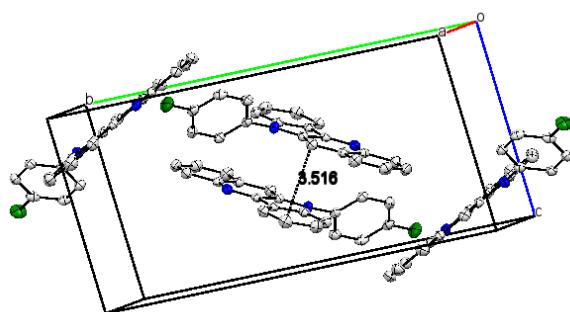


Abbildung 6: Einheitszelle von **3d**.

2.3 Synthese von 11*H*-Indolo[3,2-*c*]chinolin-Derivaten

2.3.1 Synthese des Startmaterials

Die in diesem Abschnitt der 11*H*-Indolo[3,2-*c*]chinoline synthetisierten Derivate sind Konstitutionsisomere zu den im vorherigen Abschnitt behandelten 10*H*-Indolo[3,2-*b*]chinolinen. Konstitutionsisomere sind durch eine gleiche Summenformel, aber unterschiedliche Strukturformeln bzw. Konstitutionen gekennzeichnet. Dies zeigt auch ein Vergleich der beiden Grundstrukturen. Beide Strukturen unterscheiden sich durch ihren Aufbau, besitzen aber die gleiche Summenformal (s. Abbildung 7).

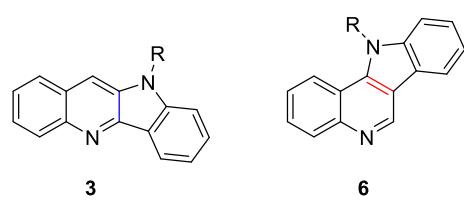
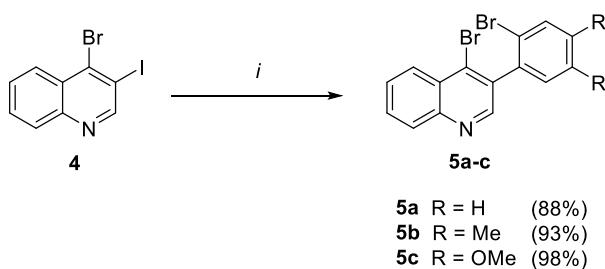


Abbildung 7: Konstitutionsisomere 10*H*-Indolo[3,2-*b*]chinolin **3** und 11*H*-Indolo[3,2-*c*]chinolin **6**.

Um das Konstitutionsisomer zu synthetisieren, sollte ein dihalogeniertes Chinolin mit Substituenten in den Positionen drei und vier verwendet werden. Der dafür gewählte Ausgangsstoff 4-Brom-3-iodchinolin (**4**) wurde ebenfalls nach der bekannten Synthesevorschrift von Kámán synthetisiert.^[66] Auch hier ist der erste Syntheseschritt eine chemoselektive Suzuki-Miyaura-Kupplungsreaktion. Für die Synthese der drei Derivate **5a-c** wurden verschiedene substituierte *ortho*-Bromphenylboronsäuren verwendet. Die Reaktion ist in Schema 18 dargestellt.



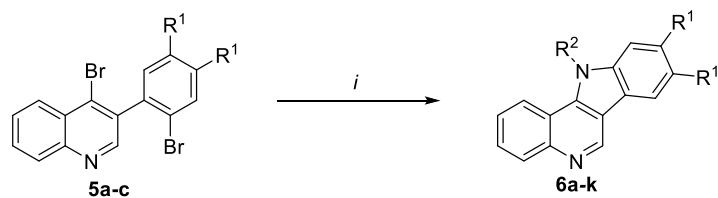
Schema 18: Synthese von 4-Brom-3-(2-bromophenyl)chinolin-Derivaten **5a-c**.

Reaktionsbedingungen (i): **4** (1.0 Äq.), Boronsäure (1.4 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (5mol%), Na₂CO₃ (2.0 Äq.) und DMF/Wasser (10:1), 100 °C, 24 h.

Unter Verwendung der unsubstituierten sowie 4,5-disubstituierten *ortho*-Bromphenylboronsäuren, konnten verschiedene 4-Brom-3-(2-bromophenyl)-chinolin-Derivate **5** in sehr guten Ausbeuten hergestellt werden. Somit können die Synthesebedingungen sowohl für die unsubstituierte als auch für *ortho*-Bromphenylboronsäuren mit Methyl- bzw. Methoxy-Substituenten angewendet werden, wodurch sich die Bandbreite an Kupplungsprodukten erweitern lässt.

2.3.2 Buchwald-Hartwig-Reaktion zu 11*H*-Indolo[3,2-*c*]chinolin-Derivaten

Im Anschluss an die Eduktsynthese wurde die Zyklierung mittels Buchwald-Hartwig-Aminierung betrachtet. Hierfür wurden die bereits optimierten Bedingungen für Indolochinoline (s. Kapitel 2.2.2) verwendet. Die Reaktion ist in Schema 19 dargestellt.



5a $R^1 = H$, **5b** $R^1 = Me$, **5c** $R^1 = OMe$

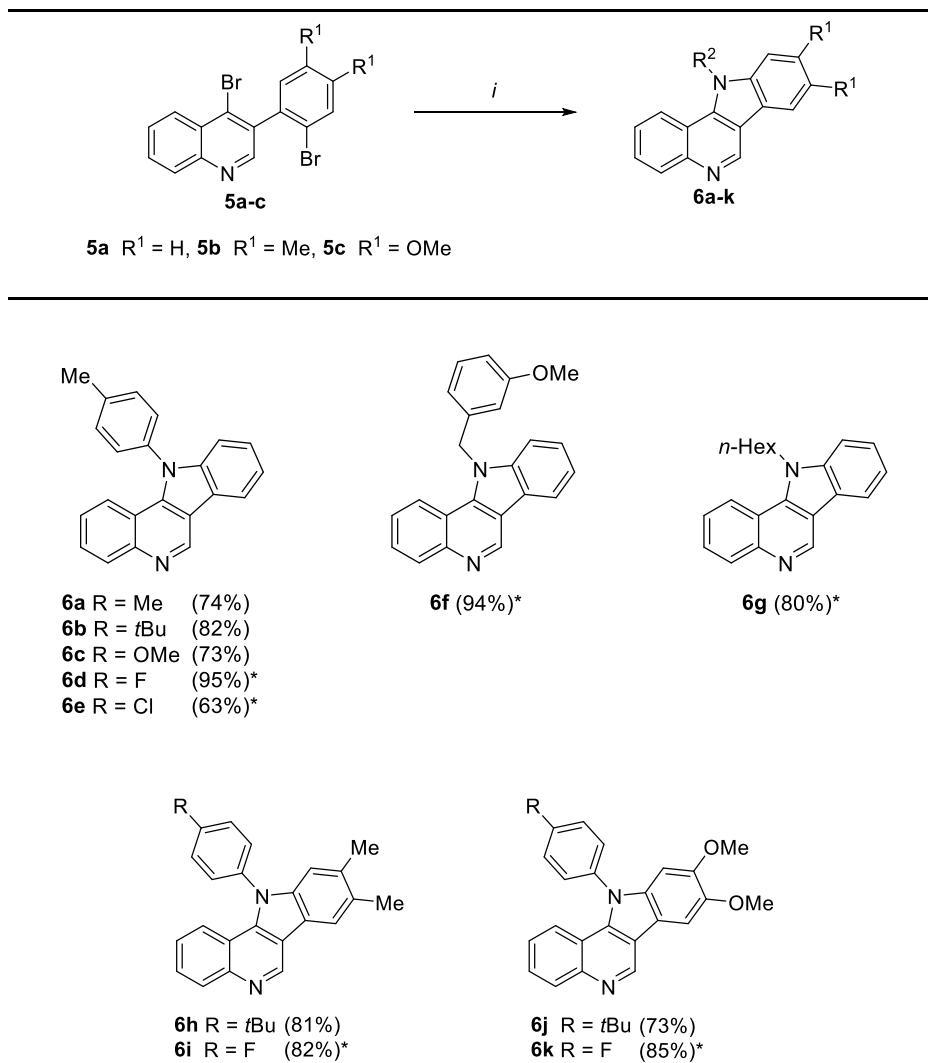
Schema 19: Synthese von 11*H*-Indolo[3,2-c]chinolin-Derivaten **6a-k**.

Reaktionsbedingungen (i): **5** (1.0 Äq.), Amin (1.5 Äq.), $Pd_2(dba)_3$ (5mol%), $HP(tBu)_3BF_4$ (10mol%) oder BINAP (5mol%), $NaOtBu$ (2.4 Äq.) und 3 mL Toluen, 100 °C, 24 h.

Wie schon bei der Herstellung der Indolo[3,2-*b*]chinoline **3** zeigt sich, dass $Pd_2(dba)_3$ mit $HP(tBu)_3BF_4$ bzw. BINAP als Ligand in Toluol ideale Reaktionsbedingungen für die Buchwald-Hartwig Reaktion darstellen. Es konnten Produkte sowohl unter Verwendung von elektronenreichen als auch von elektronenarmen Anilinen, einem Benzylamin und einem aliphatischen Amin erhalten werden. Für die elektronenreichen Aniline wurde $HP(tBu)_3BF_4$ als Ligand gewählt und für alle anderen Aniline, das Benzylamin und das *n*-Hexylamin wurde BINAP verwendet. Die Ausbeuten der Produkte liegen im Bereich von 63% (**6e**) bis 95% (**6d**) (s. Tabelle 3).

Es ist kein Trend für die Ausbeuten der Produkte mit Anilinen festzustellen. Sowohl elektronenreiche, als auch elektronenarme Derivate konnten mit den optimierten Bedingungen in sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Ein Vergleich der Ausbeuten der Derivate mit unsubstituierten sowie substituierten Boronsäuren als Ausgangsstoff zeigt, dass diese Substituenten keinen erkennbaren Einfluss auf die Ausbeute der Produkte der doppelten Buchwald-Hartwig-Reaktion ausüben. Ebenfalls in sehr guten Ausbeuten konnten das benzylische und das *n*-Hexyl-Derivat **6f** (94%) bzw. **6g** (80%) erhalten werden. Somit können die Bedingungen für eine große Bandbreite an Derivaten verwendet werden. Die synthetisierten Produkte wurden jeweils mit den gängigen spektroskopischen und spektrometrischen Methoden charakterisiert.

Tabelle 3: Synthese von 11H-substituierten 11H-Indolo[3,2-c]chinolin-Derivaten **6a-k**.



Reaktionsbedingungen (i): **5** (1.0 Äq.), Amin (1.5 Äq.), Pd₂(dba)₃ (5mol%), HP(tBu)₃BF₄ (10mol%), *BINAP (5mol%), NaOtBu (2.4 Äq.) und 3 mL Toluen, 100 °C, 24 h.

2.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden vierzehn 10H-substituierte 10H-Indolo[3,2-b]chinolin-Derivate und elf 11H-substituierte 11H-Indolo[3,2-c]chinolin-Derivate mittels Buchwald-Hartwig-Aminierung hergestellt. Ein Vergleich der Ausbeuten zeigt, dass die verwendeten Reaktionsbedingungen für beide Isomere anwendbar sind. Es wurden Produkte sowohl mit elektronenreichen und elektronenarmen Anilinen, als auch mit benzylischen, aliphatischen und zyklischen Aminen erfolgreich synthetisiert. Während die Ausbeuten für Verbindungen **3** zwischen 39% und 95% lagen, konnte das Isomer **6** mit Ausbeuten von 63% bis 95% synthetisiert werden.

3 Synthesen von Benzoacridine und Benzophenanthridine

3.1 Einleitung

Neben der Buchwald-Hartwig-Aminierung, als Beispiel einer Palladium-katalysierten Zyklosierungsreaktion in Kapitel 2 gezeigt, können auch Säure-vermittelte Zykloisomerisierungsreaktionen zu polyzyklischen aromatischen Heterozyklen führen. Dies wird in diesem Kapitel anhand der Zykloisomerisierung von funktionalisierten Chinolinen zu verschiedenen Benzoacridinen und Benzophenanthridinen gezeigt.

Das Interesse an polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) und deren Stickstoff-haltigen Analoga (aza-PAKs) wächst stetig an. Polyaromatische N-Heterozyklen wie Acridin und Phenanthridin bestehen aus drei aromatischen Ringen, einer Pyridin-Einheit und zwei Benzen-Einheiten. Dabei ist das Acridin linear und das Phenanthridin gewinkelt aufgebaut.

Diese Verbindungen werden u. a. in der Industrie als Pigmente oder Farbstoffe, z. B. als DNA-Marker oder Redoxindikatoren, eingesetzt und sind vielversprechende Verbindungen für organische Halbleitermaterialien.^[76] Sie sind allerdings auch pharmakologisch relevante Verbindungen und weisen Wirkungen gegen Bakterien, Malaria und Krebs auf.^[77] Die Antitumorwirkung entsteht vor allem durch die Interkalation in die DNA und RNA.^[78] Proflavin (rev. Inhibitor)^[79,80], Aminacrin (antibakterielle Wirkung)^[79,80], und Ethacridin (antibakterielle Wirkung)^[81] sind Acridin-Derivate, die eine biologische Aktivität aufweisen. Beispiele für Phenanthridine sind NK109^[82], Ethidium^[80] und Fagaronin^[83], wobei NK109 und Fagaronin eine Antitumorwirkung besitzen und Ethidium zum Anfärben von Nukleinsäuren verwendet wird (s. Abbildung 8).

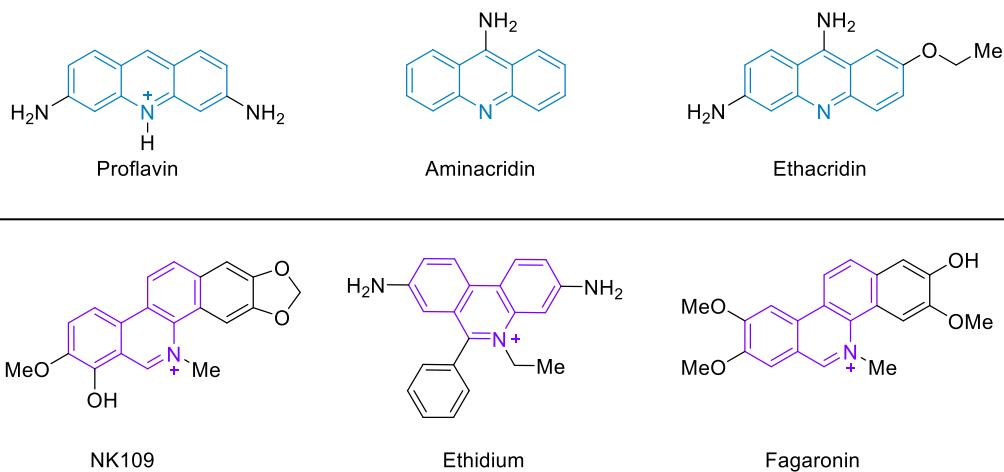
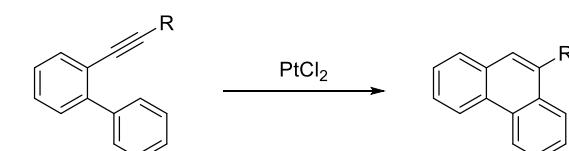


Abbildung 8: Pharmakologisch relevante Acridine und Phenanthridine.

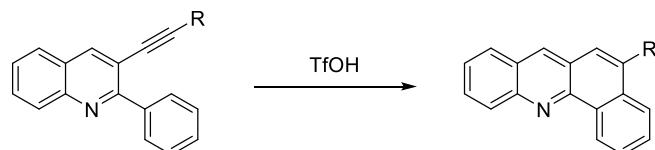
Aufgrund der vielfältigen Anwendung von Acridinen, Phenanthridinen und deren Benzo-Derivate, wurde sich vermehrt mit der Synthese dieser Verbindungen beschäftigt. Bereits im Jahr 1884 synthetisierte Bernthsen das Acridin durch die Umsetzung von Diphenylamin mit Ameisensäure in Gegenwart von Zinkchlorid.^[84] Morgan und Walls optimierten die Pictet-Hubert-Reaktion^[85] und führten 1931 die Synthese des Phenanthridins durch einen intramolekularen Ringschluss eines *N*-Acyl-2-aminobiphenyls unter Verwendung von Phosphoroxychlorid durch.^[86] In den darauffolgenden Jahren folgten verschiedene andere Methoden zur Darstellung der Acridine bzw. Phenanthridine und deren Benzo-Derivaten. Hauptsächlich können sie durch C–H Funktionalisierungen^[87], intermolekulare Annillierung^[88] und intramolekulare Zyklisierung^[89] synthetisiert werden. Es sind noch viele weitere Methoden bekannt.^[90]

Die in der Arbeit verwendeten Zyklisierungsreaktionen von alkylierten Vorstufen können sowohl Metall-katalysiert, als auch Säure-vermittelt sein (s. Schema 20).^[91] Fürstner beschrieb die Synthese von Phenanthrenen durch eine *6-endo-dig* Zyklisierung von *ortho*-alkylierten Biphenylen mithilfe von Übergangsmetallen. Später folgten von ihm Synthesen von Heterozyklen.^[46,92] Eine Brønsted-Säure-vermittelte Zyklisierung wurde 2017 von Langer zur Synthese von Aza-Ullazinen publiziert^[93]. Bereits im gleichen Jahr wurden ähnliche Reaktionsbedingungen von Kuznetsov verwendet, um Benzo[*h*]chinoline und Benzo[*c*]acridine durch die Umsetzung mit PtCl₂ als Lewis-Säure oder Trifluormethansulfonsäure als Brønsted-Säure zu synthetisieren.^[94] In deren Produktspektrum wurde das 5-Phenylbenzo[*c*]acridin synthetisiert, sowie Benzoacridine mit Substituenten in den Position 9 und 11 des Acridin-Grundgerüsts, sodass die Benzo[*c*]acridin-Derivate **9b-o** im Rahmen dieser Arbeit erstmalig hergestellt wurden.

Fürstner 2002

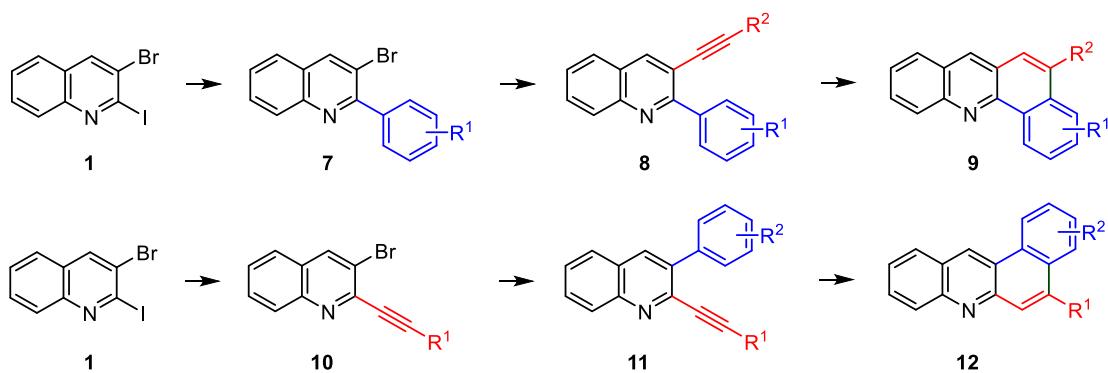


Kuznetsov 2017

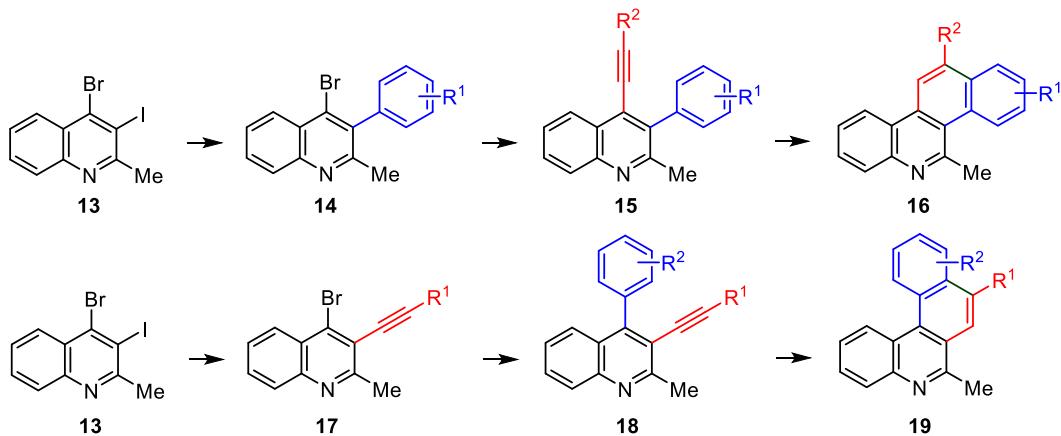


Schema 20: Beispiele für Zyklisierungsreaktionen mit alkylierten Vorstufen.

Für die Synthese der Benzoacridin- und Benzophenanthridin-Derivate wurde ein dreistufiger Syntheseweg entwickelt. Dieser enthält eine Kombination aus Palladium-katalysierten Sonogashira- und Suzuki-Miyaura-Reaktionen. Abschließend erfolgte eine Brønsted-Säure-vermittelte Zykloisomerisierungsreaktion (s. Schema 21 und Schema 22).



Schema 21: Strategie zur Synthese von Benzoacridin-Derivaten.



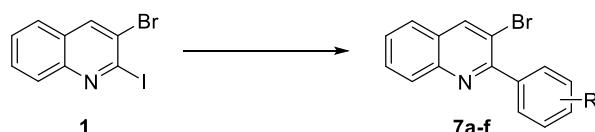
Schema 22: Strategie zur Synthese von Benzophenanthridin-Derivaten.

3.2 Synthese von Benzo[c]acridin-Derivaten

3.2.1 Synthese des Startmaterials

Zunächst wurde die Synthese des Startmaterials untersucht. Es sollten Verbindungen generiert werden, die sowohl unterschiedliche Alkinyl-, als auch Arylgruppen aufweisen. Realisiert werden sollte dies durch die Einführung eines Phenylsubstituenten sowie von substituierten Arylgruppen im ersten Schritt der Suzuki-Miyaura-Reaktion. Anschließend soll in der nachfolgenden Sonogashira-Reaktion Verbindung **7a** mit verschiedenen substituierten Alkinen umgesetzt werden und die Derivate **7b-f** mit Phenylacetylen. Um die Bandbreite weiter zu erhöhen, sollten abschließend zwei Verbindungen mit substituierten Aryl- und Alkinylgruppen synthetisiert werden.

Im ersten Schritt wurde das bereits in Kapitel 2.2 als Ausgangsstoff verwendete 3-Brom-2-iodchinolin (**1**) mit verschiedenen Arylborationen umgesetzt. Die Reaktion ist in Schema 23 dargestellt. Die Reaktionsbedingungen wurden hinsichtlich des Katalysators, des Liganden, der Base und des Lösungsmittels optimiert. Die Ergebnisse der Optimierung sind in Tabelle 4 dargestellt.



Schema 23: Synthese von 3-Brom-2-phenylchinolin-Derivaten **7a-f**.

Tabelle 4: Optimierung der Synthese von **7a**.

Eintrag	Katalysator	Ligand	Base	Lösungsmittel	Ausbeute ^[a]
1	Pd(PPh ₃) ₄	-	CsF	1,4-Dioxan	65%
2	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	dppf	Cs ₂ CO ₃	THF	71%
3	Pd(dppf)Cl ₂	-	Cs ₂ CO ₃	THF	74%

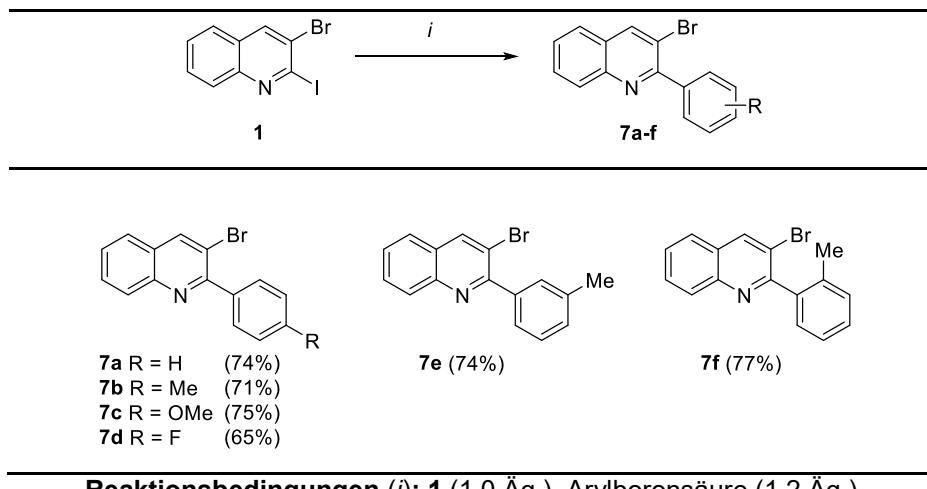
^[a] Isolierte Ausbeuten.

Zunächst wurden die Reaktionsbedingungen aus Kapitel 2.2 verwendet, was zu einer Ausbeute von 65% führte (s. Eintrag 1). Um die Ausbeute zu steigern, wurden andere bekannte Reaktionsbedingungen getestet.

Die Veränderung des Katalysators zu $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, der Base zu Cs_2CO_3 und die Verwendung von THF als Lösungsmittel sowie der Einsatz des Liganden dppf führte zu einer Steigerung der Ausbeute um 6% (s. Eintrag 2). Der Einsatz von $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ als Katalysator führte anschließend zu einer weiteren Steigerung der Ausbeute, sodass das Produkt **7a** in einer Ausbeute von 74% erhalten werden konnte (s. Eintrag 3).

Die Suzuki-Miyaura-Reaktion erfolgte wieder chemoselektiv an der C-I-Bindung, wodurch verschiedene substituierte 3-Brom-2-arylchinoline **7a-f** erfolgreich hergestellt werden konnten. Das Produktspektrum ist in Tabelle 5 zusammengefasst.

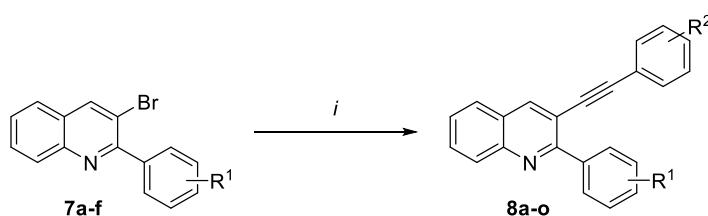
Tabelle 5: Synthese von 3-Brom-2-arylchinolin-Derivaten **7a-f**.



Reaktionsbedingungen (i): **1** (1.0 Äq.), Arylboronsäure (1.2 Äq.), $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (10mol%), Cs_2CO_3 (2.0 Äq.), THF, 60 °C, 17 h.

Ein Vergleich der Ausbeuten der Produkte zeigt, dass die Reaktionsbedingungen der Suzuki-Miyaura-Kupplungsreaktion sowohl für Reaktionen mit elektronenschiebenden als auch für Reaktionen mit elektronenziehenden Substituenten an der Arylboronsäure angewendet werden können. Die etwas geringere Ausbeute von **7d** kann durch die geringere Nukleophilie und die damit verbundene geringere Reaktivität der elektronenärmeren 4-Fluorbenzenboronsäure erklärt werden. Ein Einfluss der Positionen der Methyl-Substituenten auf die Ausbeuten war nicht zu beobachten. Ein Substituent in *ortho*-Position führte zu keiner Verringerung der Ausbeute.

Die arylierten Produkte **7a-f** konnten für die Synthese der Sonogashira-Kupplungsprodukte eingesetzt werden. Die Sonogashira-Reaktion findet an der C-Br-Bindung der Kupplungsprodukte statt (s. Schema 24).



Schema 24: Synthese der Derivate 8a-o.

Reaktionsbedingungen (i): 7 (1.0 Äq.), Alkin (1.5 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5mol%), CuI (10mol%) und 6 mL NEt₃, 80 °C, 24 h.

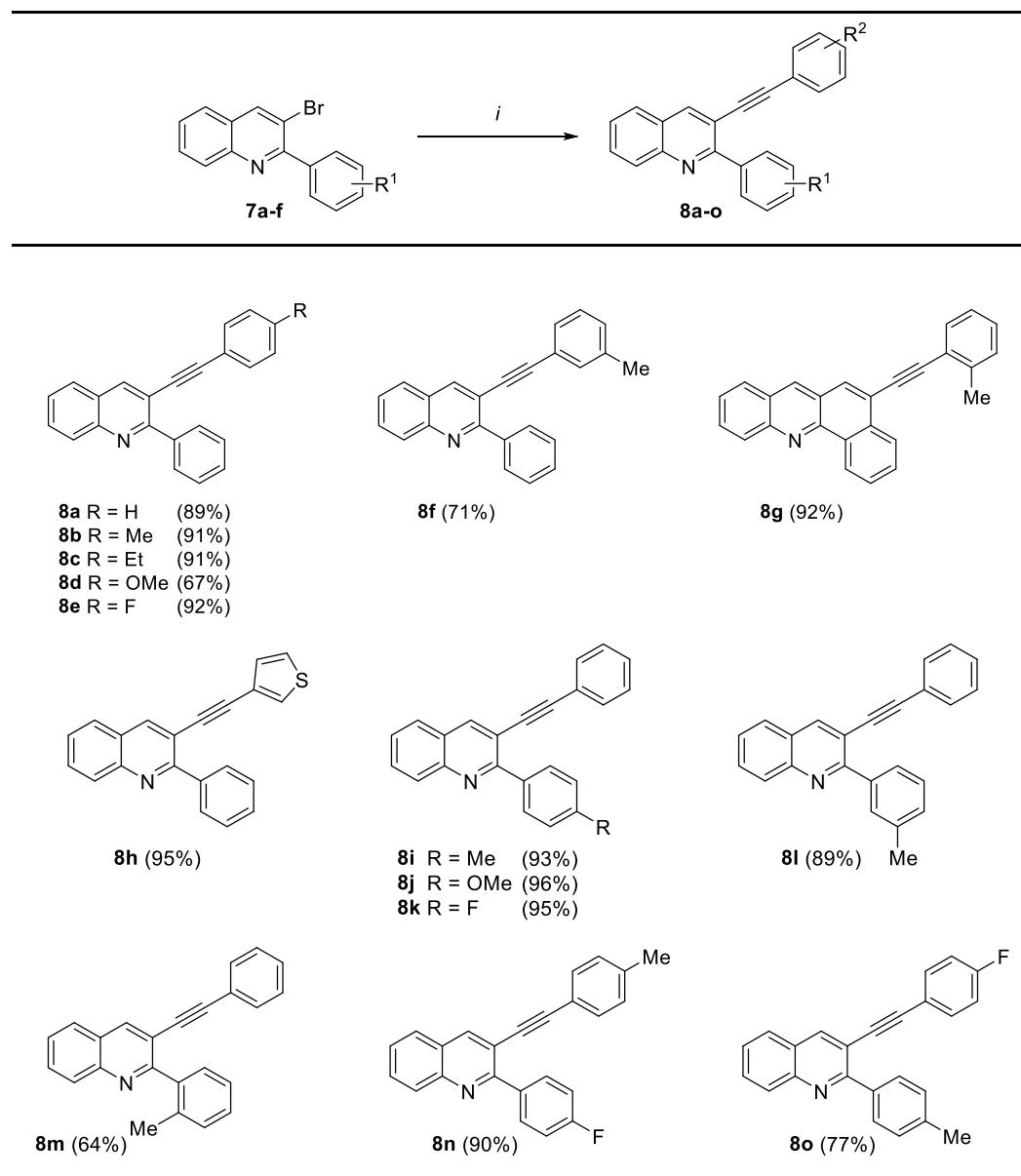
Als Testreaktion wurde die Sonogashira-Reaktion mit Kupplungsprodukt **7a** und Phenylacetylen betrachtet. Die Verbindung **8a** konnte hierbei in einer sehr guten Ausbeute von 89% erhalten werden. Von einer Optimierung wurde daraufhin abgesehen. Verbindungen **8a-o** wurden mit elektronenreichen und elektronenarmen Alkinen umgesetzt. Die synthetisierten Derivate sind in Tabelle 6 dargestellt.

Durch die Umsetzung von **7a** mit verschiedenen substituierten Arylacetylenen konnten die Kupplungsprodukte **8a-h** in guten bis sehr guten Ausbeuten von 67% bis 95% erhalten werden. Hierbei wurden sowohl elektronenreiche und -arme Alkine als auch ein Thiophen-enthaltetes Alkin toleriert. Bei einem Vergleich der Ausbeuten der Produkte **8b** und **8g**, mit Methylsubstituenten in *para*- bzw. *ortho*-Position, konnte kein Trend der Ausbeute beobachtet werden. Das sterisch anspruchsvolle *ortho*-substituierte Derivat **8g** konnte in einer sehr guten Ausbeute von 92% erhalten werden.

Die Sonogashira-Reaktion mit den Derivaten **7b-f** mit Phenylacetylen führte zu den Produkten **8i-m** in guten bis sehr guten Ausbeuten von 64% bis 96%. Die höchste Ausbeute erzielte hierbei das Derivat **8j**, während Derivat **8m** die niedrigste Ausbeute erreichte. Die geringere Ausbeute kann durch die sterische Hinderung des Methyl-Substituenten in *ortho*-Position erklärt werden.

Die Kombination aus elektronenreichen und -armen Alkinen bzw. Aryl-Gruppen führte zu den Verbindungen **8n** und **8o** in Ausbeuten von 90% bzw. 77%. Fluor ist ein elektronenziehender Substituent, der dazu führt, dass die Nukleophilie des Alkins und somit dessen Reaktivität während der Transmetallierung herabgesetzt wird (s. Kapitel 1.2). Daraus resultiert die geringere Ausbeute im Vergleich zu Verbindung **8n** mit einer Methylgruppe in der gleichen Position.

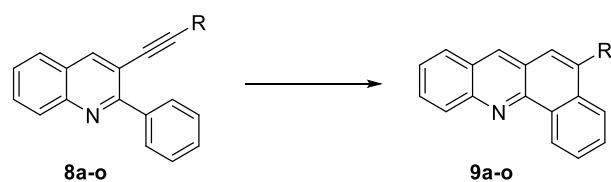
Tabelle 6: Synthese der Derivate **8a-o**.



Reaktionsbedingungen (i): 7 (1.0 Äq.), Alkin (1.5 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5mol%), Cul (10mol%) und 6 mL NEt₃, 80 °C, 24 h.

3.2.2 Zykloisomerisierung des Startmaterials

Nach der erfolgreichen Synthese des Startmaterials mittels Suzuki-Miyaura-Reaktion, gefolgt von einer Sonogashira-Reaktion, soll nun die Säure-vermittelte Zykloisomerisierungsreaktion näher untersucht werden (s. Schema 25). Da die Verwendung verschiedener Säuren möglich ist, wurde die Reaktion hinsichtlich der verwendeten Säure und weiterer Reaktionsbedingungen optimiert.



Schema 25: Synthese der Benzo[c]acridine **9**.

Zunächst wurde eine bereits bekannte Vorschrift zur Synthese stickstoffhaltiger Heterozyklen getestet.^[93] Es hat sich gezeigt, dass die Reaktion mit 60 Äquivalenten *para*-Toluensulfonsäure-Monohydrat (*p*TsOH·H₂O) und Xylen als Lösungsmittel bereits ein gutes Ergebnis mit 79% Ausbeute erreicht. Für die Optimierung der Zykloisomerisierung wurden weitere Sulfonsäuren untersucht (s. Tabelle 7). Außerdem wurde die Reaktion mit *p*TsOH ohne Lösungsmittel durchgeführt, wodurch sich höhere Ausbeuten von 98% ergaben. Somit konnte gezeigt werden, dass die Verwendung eines Lösungsmittels nicht notwendig ist, sodass die weitere Optimierung „lösungsmittelfrei“ vorgenommen wurde. Der Einsatz von Trifluormethansulfonsäure (TfOH) führte zu einer geringeren Ausbeute von 67%. Methansulfonsäure (MsOH) zeigte ein vergleichbar gutes Ergebnis wie die *p*TsOH mit einer Ausbeute von 99% (Eintrag 4). Eine Verringerung der Äquivalente der MsOH auf 30 Äq. resultierte in einer gleichen Ausbeute, sodass diese Bedingungen für die Synthese der Derivate verwendet wurden.

Tabelle 7: Optimierung der Synthese von **9a**.

Eintrag	Säure	Äquivalente	Lösungsmittel	Ausbeute ^[a]
1	<i>p</i> TsOH·H ₂ O	60	Xylen	79%
2	<i>p</i> TsOH·H ₂ O	60	-	98%
3	TfOH	60	-	67%
4	MsOH	60	-	99%
5	MsOH	30	-	99%

^[a] Isolierte Ausbeuten.

Im Zuge dieser Arbeit gelang die Synthese der Produkte **9a-o** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten. Die Zykloisomerisierungsreaktionen der elektronenreichen und elektronenarmen Verbindungen **8a-o** führten zu guten Ergebnissen, unabhängig vom Substitutionsmuster an der Alkinyl- (**9b-d**) und Arylgruppe (**9i-k**) (s. Tabelle 8). Das Benzoacridin **9I** wurde als Isomerengemisch in einem Verhältnis von 10:6.5 gebildet. Das Verhältnis konnte mittels ¹H-NMR-Spektrum bestimmt werden. Es bildete sich bevorzugt das weniger sterisch gehinderte Derivat **9I₁** (Abbildung 9). Aufgrund der sehr ähnlichen Strukturen war eine Isolierung der beiden Isomere nicht möglich.

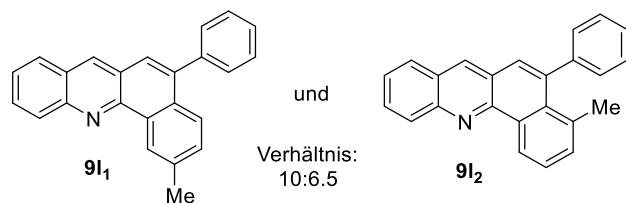
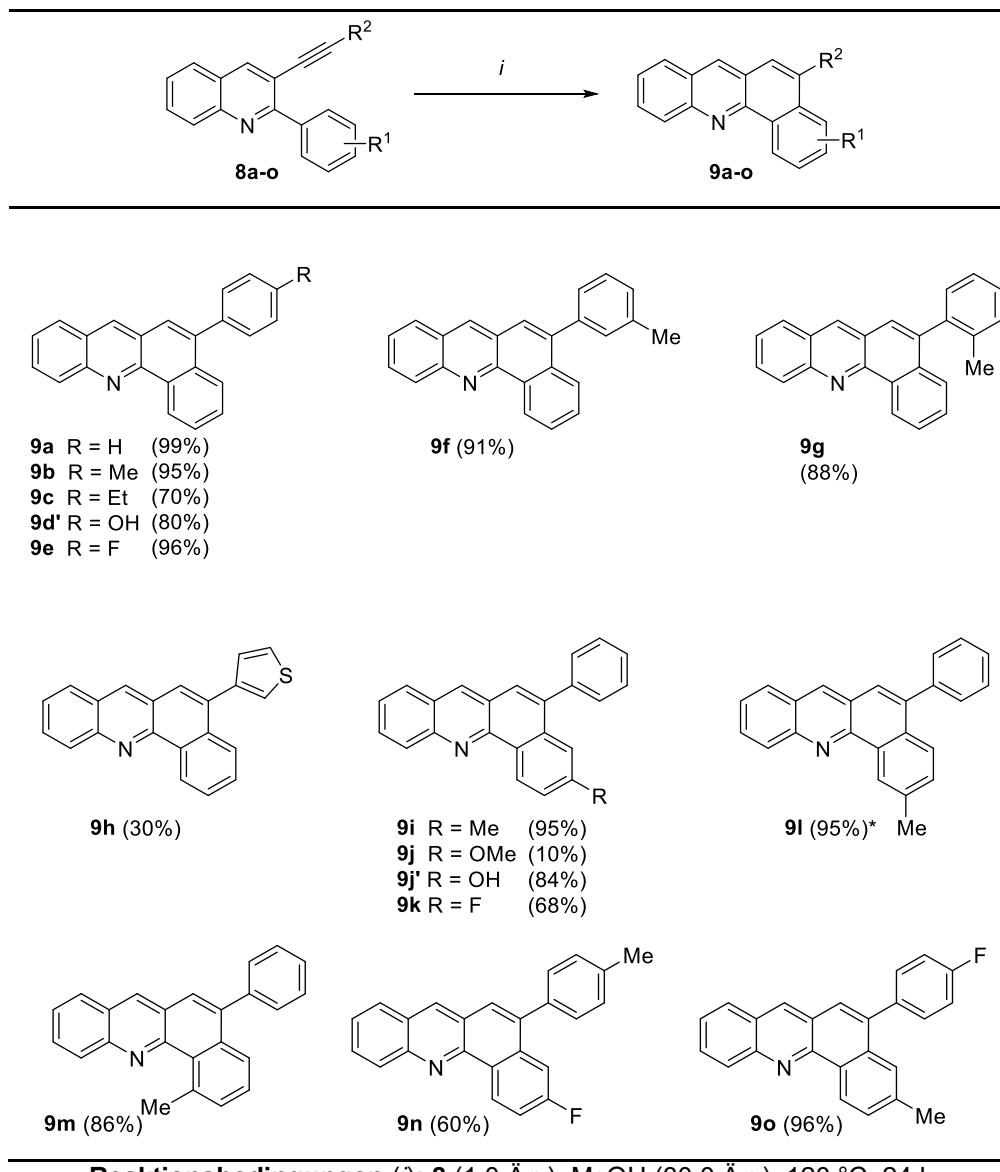


Abbildung 9: Isomerengemisch der Verbindung **9I**. Das Verhältnis wurde mittels ¹H-NMR-Spektrum nach der Aufarbeitung bestimmt.

Tabelle 8: Synthese von Benz[c]acridin-Derivaten **9a-o**.



Reaktionsbedingungen (i): **8** (1.0 Äq.), MsOH (30.0 Äq.), 120 °C, 24 h.

Etwas geringere Ausbeuten wurden bei den Verbindungen **9k** und **9n** aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Fluor-Substituenten erzielt. Diese desaktivieren den Aryl-Ring, sodass die elektrophile Substitution erschwert wird. Des Weiteren konnte ein heterozyklisches Produkt **9h** mit einem Thiophen-Substituenten synthetisiert werden. Aufgrund von Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung konnte diese Verbindung nur in

einer geringen Ausbeute von 30% isoliert werden. Auffällig ist, dass ausgehend von den Ausgangsverbindungen **8d** und **8j**, die eine Methoxygruppe enthalten, kein bzw. kaum Produkt erhalten wurde. Der Grund hierfür liegt bei der Säure-vermittelten Etherspaltung der Methoxygruppen unter den gewählten Reaktionsbedingungen, sodass die entsprechenden Phenol-Derivate **9d'** und **9j'** erhalten wurden. Nur in einer geringen Ausbeute von 10% konnte das Methoxy-substituierte Derivat **9j** erhalten und quantifiziert werden. Die Hydroxyl-substituierten Derivate sind trotzdem sehr interessante Verbindungen, die zu weiteren Funktionalisierungen verwendet werden können.

Die synthetisierten Produkte wurden jeweils mit den gängigen spektroskopischen und spektrometrischen Methoden charakterisiert. Aufgrund der gleichen Molekülmassen der jeweiligen Startmaterialien und deren Produkte, konnte insbesondere durch die NMR-Spektroskopie die Bildung des Produktes gezeigt werden. Die Startmaterialien weisen im ^{13}C -NMR-Spektrum Signale der Alkin-Kohlenstoffatome im Bereich von 86.8 bis 95.4 ppm auf. Nach der Zyklisierung sind diese Signale nicht mehr im ^{13}C -NMR-Spektrum der Produkte zu erkennen. Zusätzlich kann die Bildung eines Singulett-Signals im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Dieses entsteht durch die Bildung der Doppelbindung aus der Dreifachbindung. Die Struktur von 3-Fluor-5-(*p*-tolyl)benzo[c]acridin **9n** konnte weiterhin über Röntgenkristallstrukturmessungen an Einkristallen dieser Verbindung bestimmt werden (s. Abbildung 10 und 11). Es bildet Schichten in einem triklinischen Gitter. Die 3-Fluorbenzoacridin-Grundstruktur liegt in einer planaren Ebene, aus der die *p*-Tolyl-Gruppe in einem Diederwinkel von 54.5° herausgedreht ist. Die zwei Moleküle in der Einheitszelle sind parallel zueinander angeordnet und befinden sich in einem Abstand von 3.794 Å, wobei die *p*-Tolyl-Gruppen in entgegengesetzten Richtungen zeigen.

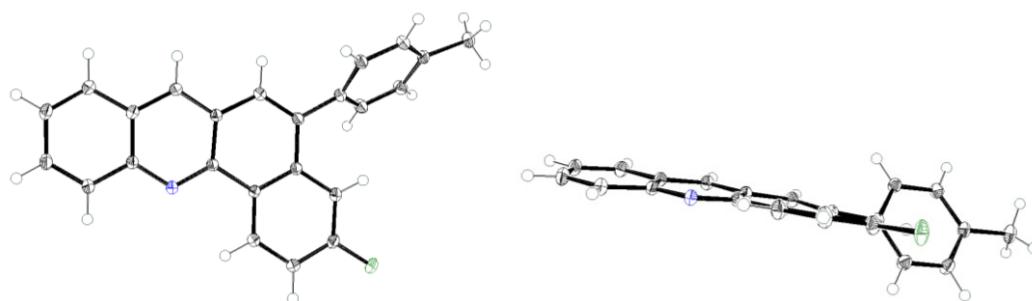


Abbildung 10: Röntgenkristallstruktur von **9n** (Draufsicht und Seitenansicht).

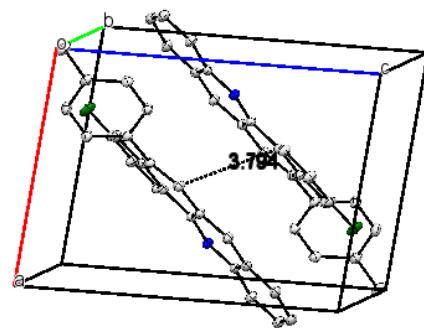


Abbildung 11: Einheitszelle von 9n.

3.2.3 UV/Vis-Absorptions- und Emissions-Messungen

Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, weisen polyzyklische, aromatische Heterozyklen interessante photochemische Eigenschaften auf. Die hier synthetisierten Zyklisierungsprodukte zeichnen sich durch eine starke Lumineszenz aus, wenn sie mit ultraviolettem Licht angeregt werden. Daraufhin wurden einige Beispiele mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen ausgewählt, bei denen sowohl UV/Vis-Absorptions-, als auch Emissionsmessungen in Dichlormethan (DCM) durchgeführt wurden (s. Abbildung 12). Die Emissionsspektren wurden dabei unter Anregung der Proben bei einer Wellenlänge von 360 nm erhalten. Anschließend wurden die Quantenausbeuten bestimmt. Die spektroskopischen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 9 aufgeführt und wurden miteinander verglichen (s. Abbildung 13 und Abbildung 14).

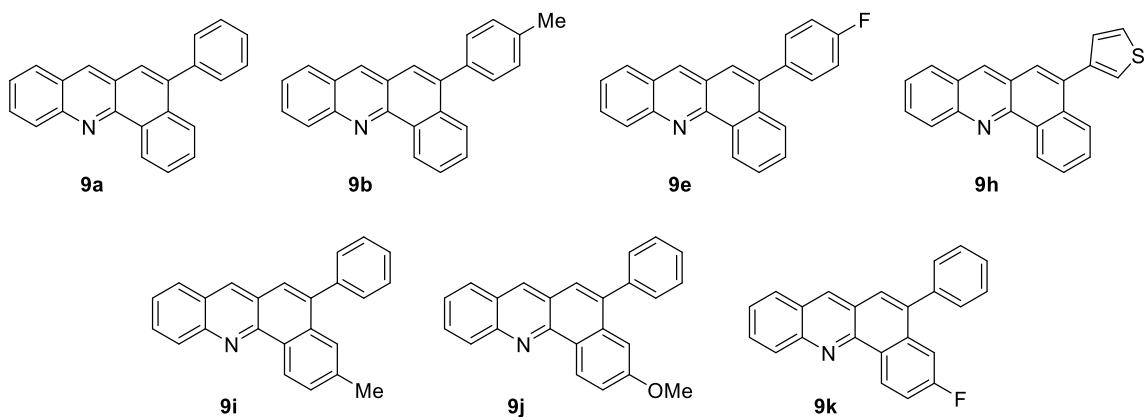


Abbildung 12: Auswahl der Verbindungen zur Bestimmung der optischen Eigenschaften.

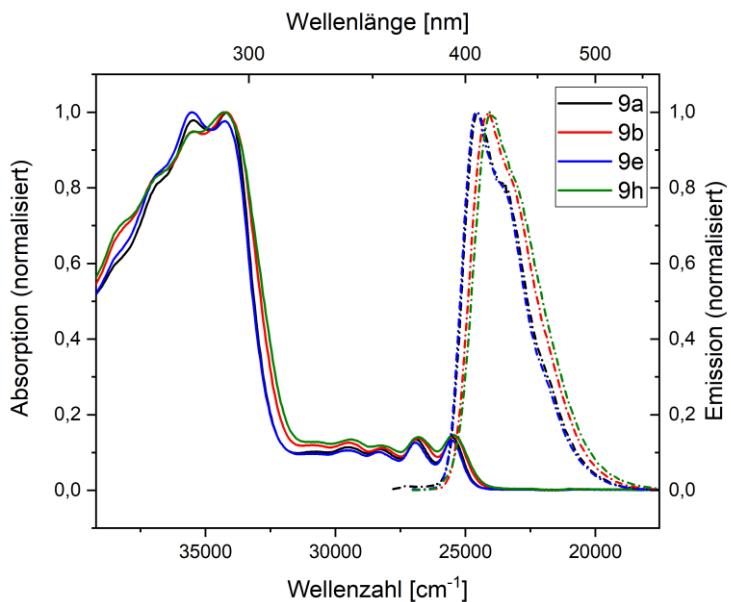


Abbildung 13: Normalisierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Acridine **9a**, **9b**, **9e** und **9h**.

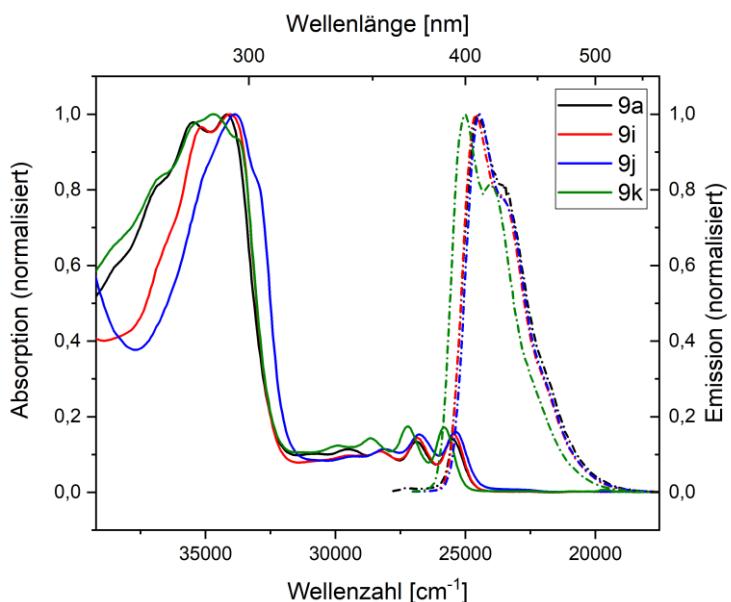


Abbildung 14: Normalisierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Acridine **9a**, **9i**, **9j** und **9k**.

Ein Vergleich der Spektren zeigt, dass die Verbindungen ähnliche optoelektronische Eigenschaften aufweisen. Die stärksten Banden befinden sich im Wellenlängenbereich zwischen 281 nm und 296 nm. Hierbei unterscheiden sich die einzelnen Strukturen zwischen einer und drei Banden in diesem Bereich. **9a**, **9b**, **9e**, **9h** und **9i** weisen zwei Banden mit ähnlichen Verschiebungen auf, wobei **9i** leicht zu höheren Wellenlängen verschoben ist. Währenddessen können für die Derivate **9j** und **9k** eine bzw. drei Banden in diesem Bereich gefunden werden. Absorptionsbanden mit geringerer Intensität befinden sich im längerwelligen Bereich zwischen 324 nm und 394 nm. Diese Bandenstruktur ist gängig für Benzoacridin-Derivate.^[95]

Tabelle 9: Spektroskopische Daten von **9a**, **9b**, **9e**, **9h**, **9i**, **9j** und **9k** im Vergleich.

Eigenschaft	9a	9b	9e	9h	9i	9j	9k
$\lambda_{\text{abs}1}$ [nm]	282	282	281	282	284	295	283
(ε_1) ^[a]	(5.7)	(4.6)	(6.4)	(4.1)	(5.8)	(6.0)	(4.9)
$\lambda_{\text{abs}2}$ [nm]	292	292	292	292	293	340	288
(ε_2) ^[a]	(5.9)	(4.9)	(6.2)	(4.3)	(6.0)	(0.6)	(4.9)
$\lambda_{\text{abs}3}$ [nm]	324	324	338	324	339	355	296
(ε_3) ^[a]	(0.6)	(0.6)	(0.7)	(0.5)	(0.6)	(0.7)	(4.6)
$\lambda_{\text{em}1}$ [nm]	407 ^[b]	415 ^[b]	408 ^[b]	418	407 ^[b]	409 ^[b]	400
$\lambda_{\text{em}2}$ [nm]	--	--	--	--	--	--	416
ϕ [%] ^[c]	21	26	23	20	28	43	26

^[a] [10^{-4} Lmol $^{-1}$ cm $^{-1}$]. ^[b] Enthält eine Schulter. ^[c] Berechnet unter Verwendung von

Chininhemisulfat-Monohydrat in 0.05 M H₂SO₄ als externer Standard (ϕ 0.51).^[96]

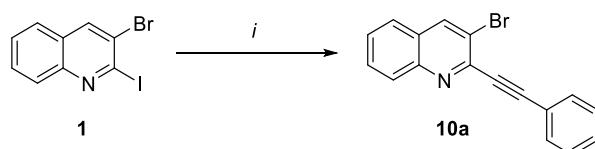
Für alle betrachteten Derivate von **9** wurde ein Emissionsmaximum zwischen 400 nm und 418 nm gefunden, welche meist eine Schulter enthalten. Im Vergleich zur Grundstruktur **9a** (407 nm) sind die Verbindungen **9b** (415 nm) und **9h** (418 nm) bathochrom und **9k** (400 nm) hypsochrom verschoben. Die anderen drei Verbindungen haben ähnliche Emissionsmaxima wie **9a**. Die Quantenausbeuten liegen zwischen 20% und 43%. Den höchsten Wert von 43% weist die Substanz **9j** mit einer elektronendonierenden Methoxygruppe auf. Der niedrigste Wert ist bei **9h** mit einem Thiophen-Substituenten zu finden.

3.3 Synthese von Benzo[*a*]acridin-Derivaten

3.3.1 Synthese des Startmaterials

Um die Anwendbarkeit der entwickelten Synthesemethode zu zeigen, wurden in den folgenden Teilkapiteln verschiedene Acridine und Phenanthridine hergestellt. Die in diesem Abschnitt synthetisierten Benzo[*a*]acridin-Derivate sind Konstitutionsisomere zu den im vorherigen Abschnitt behandelten Benzo[*c*]acridinen. Diese Verbindungen wurden in Kooperation mit Karapet Ghazargan während seiner Bachelorarbeit synthetisiert. Als Ausgangsstoff diente wieder das 3-Brom-2-iodchinolin (**1**). Für die Synthese des Isomers wurde die Reihenfolge der Reaktionen getauscht. Der erste Schritt war somit eine Sonogashira-Reaktion, gefolgt von einer Suzuki-Miyaura-Reaktion, die zu den Kupplungsprodukten **11a-d** führte.

Die Sonogashira-Reaktion wurde unter Anwendung der im Kapitel 3.2 beschriebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt (s. Schema 26). Daraufhin konnte das gewünschte Produkt nicht erhalten werden. Es hat sich gezeigt, dass die Reaktionsbedingungen zu einer doppelten Sonogashira-Reaktion an den Positionen zwei und drei führte, wodurch das 2,3-Bis(phenylethynyl)chinolin gebildet wurde. Ein möglicher Grund ist die Reaktivitätssteigerung der Verbindung mit zunehmendem Alkinierunggrad, sodass eine zweifache Sonogashira-Reaktion möglich wurde. Um dies zu vermeiden, wurden die Reaktionsbedingungen optimiert (Tabelle 10).



Schema 26: Synthese von 3-Brom-2-(phenylethynyl)chinolin-Derivat **10**.

Reaktionsbedingungen (i): **1** (1.0 Äq.), Alkin (1.5 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5mol%), Cul (10mol%) und 6 mL NEt₃, 80 °C, 24 h.

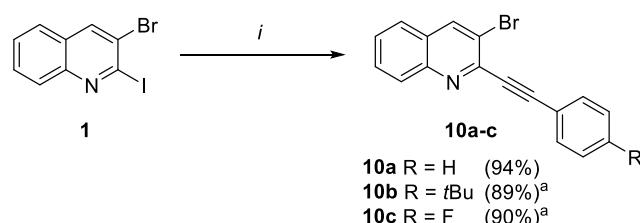
Für die Optimierung wurde **1** mit Phenylacetylen umgesetzt. Es hat sich gezeigt, dass bereits nach zwei Stunden bei Raumtemperatur das Produkt **10a** in einer sehr guten Ausbeute erhalten werden konnte. Aufgrunddessen wurden diese Bedingungen für alle weiteren Reaktionen verwendet.

Tabelle 10: Optimierung der Sonogashira-Reaktion von **1**.

Eintrag	Temperatur	Zeit	Ausbeute ^[a]
1	80 °C	24 h	0%
2	rt	2 h	94%

^[a] Isolierte Ausbeuten

Unter Einsatz der angepassten Reaktionsbedingungen wurden zwei weitere Produkte synthetisiert. Unabhängig davon, ob sich kein Substituent, eine *tert*-Butylgruppe oder ein Fluorsubstituent in Position vier der Phenylalkinyl-Gruppe befand, konnten die Kupplungsprodukte **10a-c** in sehr guten Ausbeuten von 89% bis 94% erhalten werden (s. Schema 27).



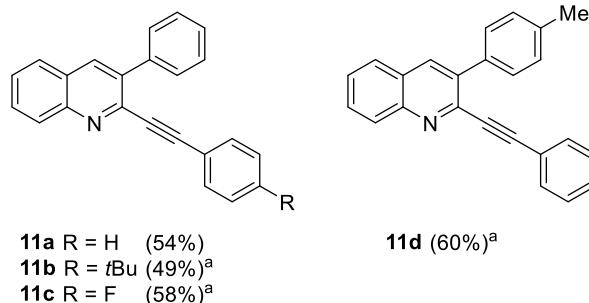
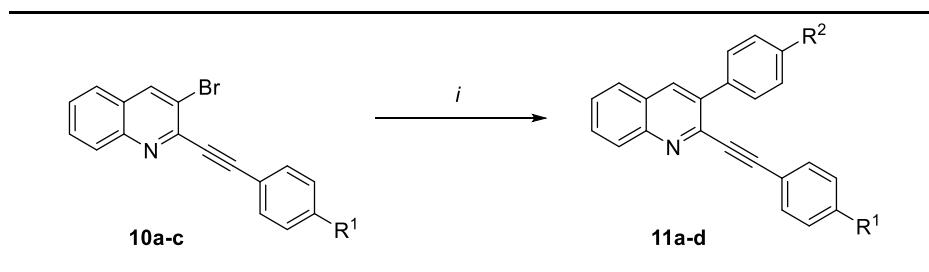
Schema 27: Synthese der Derivate **10a-c**.

Reaktionsbedingungen (i): **1** (1.0 Äq.), Alkin (1.5 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5mol%), CuI (10mol%) und 6 mL NEt₃, 25 °C, 2 h.

^a von Karapet Ghazargan synthetisiert

Als nächster Schritt wurde die Suzuki-Miyaura-Reaktion untersucht. Diese Reaktion fand an der elektronenreichen Position drei des Chinolins statt. Die hohe Elektronendichte hemmt den nukleophilen Angriff in der Kupplungsreaktion, was sich in den Ausbeuten der Produkte **11a-d** zeigte. Es wurden moderate Ausbeuten im Bereich von 49% bis 60% erhalten. Als Nebenreaktion konnte die Homokupplung der Boronsäure beobachtet werden. Die Ergebnisse der Kupplungsreaktionen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Synthese der Derivate **11a-d**.

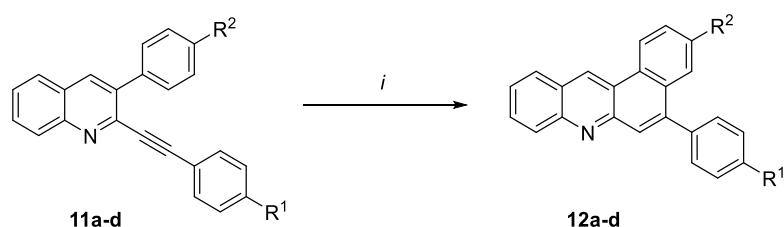


Reaktionsbedingungen (i): **10** (1.0 Äq.), Boronsäure (1.2 Äq.), Pd(dppf)Cl₂ (10mol%), Cs₂CO₃ (2.0 Äq.), THF, 60 °C, 17 h.

^a von Karapet Ghazargan synthetisiert

3.3.2 Zykloisomerisierung des Startmaterials

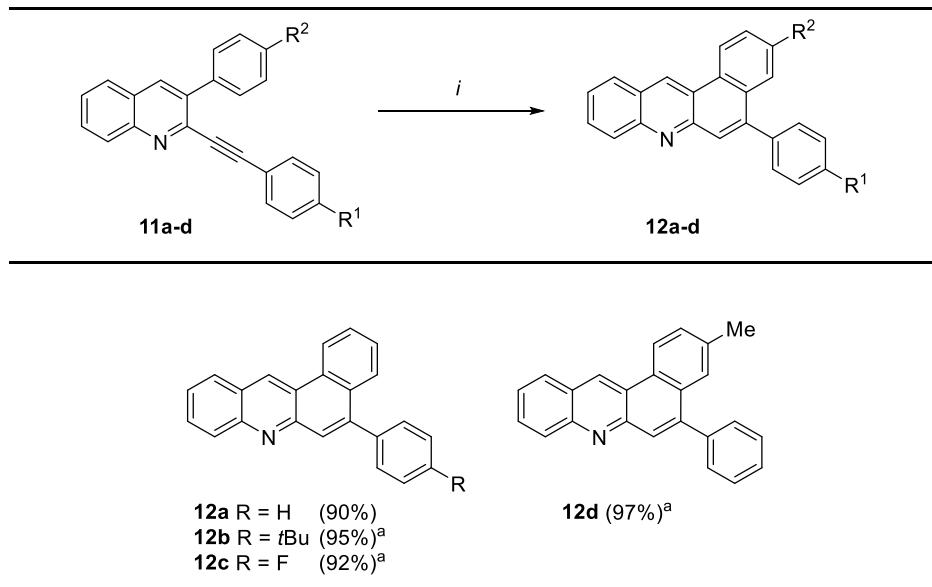
Nach der erfolgreichen Synthese des Startmaterials mittels Sonogashira- und Suzuki-Miyaura-Reaktion, wurde die Zykloisomerisierung der Kupplungsprodukte mittels elektrophiler aromatischer Substitution betrachtet. Die Reaktionsbedingungen für die Synthese der Benzo[c]acridine aus Kapitel 3.2.2 konnten auf die Synthese der Benzo[a]acridine übertragen werden und lieferten die gewünschten Produkten. Von einer Optimierung wurde daher abgesehen. Als Brønsted-Säure wurde somit die Methansulfonsäure verwendet (s. Schema 28).



Schema 28: Synthese von Benzo[a]acridin-Derivaten **12a-d**.

Reaktionsbedingungen (i): **11** (1.0 Äq.), MsOH (30.0 Äq.), 120 °C, 24 h.

Tabelle 12: Synthese der Benz[a]acridin-Derivate **12a-d**.



Reaktionsbedingungen (i): **11** (1.0 Äq.), MsOH (30.0 Äq.), 120 °C, 24 h.

^a von Karapet Ghazargan synthetisiert

Die Brønsted-Säure-vermittelte Zykloisomerisierungsreaktion führte zu den Produkten **12a-d** in sehr guten Ausbeuten. Es konnten Produkte mit Substituenten an der Aryl-**(12d)** und der Alkinylgruppe (**12b-c**) erhalten werden (s. Tabelle 12). Die Substituenten an den jeweiligen Gruppen weisen keinen Effekt auf die Ausbeute auf. Die synthetisierten Produkte wurden jeweils mit den gängigen spektroskopischen und spektrometrischen Methoden charakterisiert.

3.3.3 UV/Vis-Absorptions- und Emissions-Messungen

Für das Konstitutionsisomer **12a** wurden ebenfalls Absorptions- und Emissionsmessungen durchgeführt. Diese wurden wieder in Dichlormethan (DCM) realisiert. Die Emissionsspektren wurden dabei unter Anregung der Proben bei einer Wellenlänge von 360 nm erhalten. Anschließend wurden die Quantenausbeuten bestimmt. Die Grundstrukturen **9a** und **12a** wurden hinsichtlich ihrer Absorptions- und Emissionsspektren sowie der Quantenausbeuten verglichen. Die Daten sind in Tabelle 13 und Abbildung 15 dargestellt.

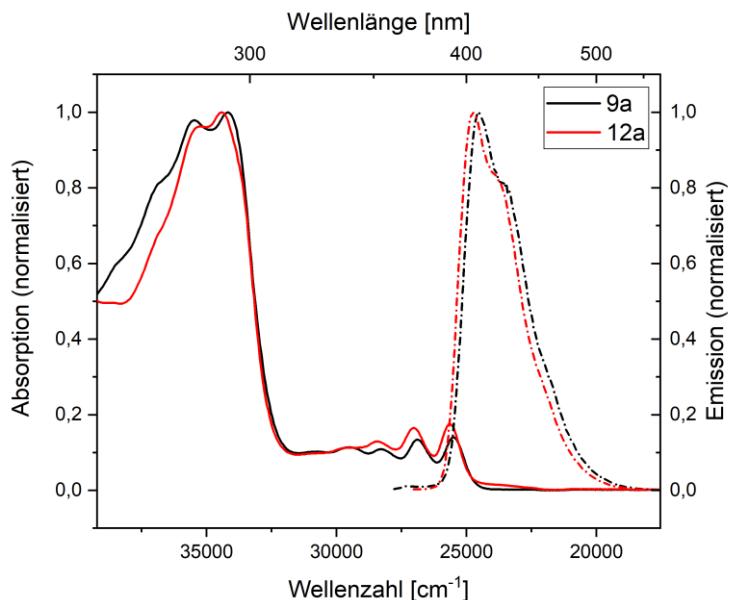


Abbildung 15: Normalisierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) für Verbindungen **9a** und **12a**.

Der Vergleich zeigt, dass die optischen Eigenschaften der Verbindung **12a** nur leicht von denen des Isomers **9a** abweichen. Beide Strukturen zeigen starke Absorptionsmaxima bei 282 nm (**9a**) bzw 283 nm (**12a**) sowie bei 292 nm (**9a**) und 290 nm (**12a**). Weiterhin weisen beide Isomere ähnliche schwache Absorptionsbanden im Bereich zwischen 324 nm und 392 m auf. Die Emissionsmaxima der Verbindungen liegen bei 407 nm (**9a**) bzw. 404 nm (**12a**). Somit zeigt das Isomer **12a** einen schwachen hypsochromen Effekt. Ein Vergleich der Quantenausbeuten zeigt, dass der Wert für das betrachtete Benzo[*a*]acridin mit 37% etwas höher liegt, als beim Benzo[*c*]acridin mit 21%.

Tabelle 13: Spektroskopische Daten von **9a** und **12a** im Vergleich.

Eigenschaft	9a	12a
$\lambda_{\text{abs}1}$ [nm] (ε_1) ^[a]	282 (5.7)	283 (4.4)
$\lambda_{\text{abs}2}$ [nm] (ε_2) ^[a]	292 (5.9)	290 (4.6)
$\lambda_{\text{em}1}$ [nm]	407 ^[b]	404 ^[b]
ϕ [%]	21	37

^[a] [10^{-4} Lmol $^{-1}$ cm $^{-1}$]. ^[b] Enthält eine Schulter. ^[c] Berechnet unter Verwendung von

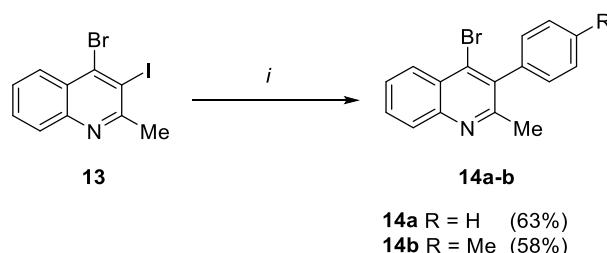
Chininhemisulfat-Monohydrat in 0.05 M H₂SO₄ als externer Standard (ϕ 0.51).^[96]

3.4 Synthese von Benzo[*i*]phenanthridin-Derivaten

3.4.1 Synthese des Startmaterials

Eine den Benzoacridinen ähnliche Verbindungsgruppe stellen die Benzophenanthridine dar. In den beiden nachfolgenden Abschnitten werden die Synthesen zweier Isomere aufgezeigt. Sie unterscheiden sich nur in den Reaktionsbedingungen von den Reaktionen zur Herstellung der Benzoacridine. Daher wurden nur wenige, ausgewählte Beispiele synthetisiert. Es wurden bereits optimierte Reaktionsbedingungen aus dem Arbeitskreis für ähnliche Substanzen verwendet.

Ähnlich zu den Benzo[c]acridinen beginnt auch die Synthesestrategie zur Herstellung verschiedener Benzo[*i*]phenanthridin-Derivate mit einer Suzuki-Miyaura-Reaktion (s. Schema 29). Hierbei wird das 4-Brom-3-iod-2-methylchinolin **13** als Ausgangsstoff verwendet, welches zunächst nach der Methode von Senanayake hergestellt wurde.^[97] Die entstehenden Kupplungsprodukte **14a-b** werden in einer folgenden Sonogashira-Reaktion eingesetzt, wodurch sich die Verbindungen **15a-c** ergeben.

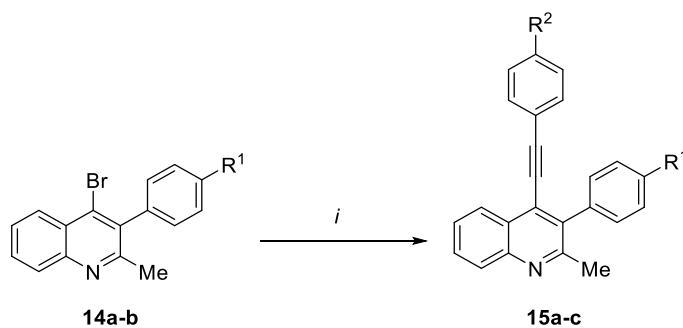


Schema 29: Synthese von 4-Brom-2-methyl-3-phenylchinolin-Derivaten **14a-b**.

Reaktionsbedingungen (i): **13** (1.0 Äq.), Boronsäure (1.4 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (5mol%), Na₂CO₃ (2.0 Äq.), DMF/Wasser (2:0.2), 100 °C, 24 h.

Die Betrachtung der Suzuki-Miyaura-Reaktion zeigt, dass die Ausbeute nicht durch eine Methyl-Gruppe in Position 4 der Aryl-Gruppe beeinflusst wird. Aufgrund der bereits in Kapitel 3.3.1 beschriebenen elektronisch ungünstigeren Position der Suzuki-Reaktion, zeigt sich auch hier eine geringere Ausbeute von 63% (**14a**) bzw. 58% (**14b**).

Die sich anschließende Sonogashira-Reaktion ist in Schema 30 dargestellt. Betrachtet wird die Reaktion der Suzuki-Kupplungsprodukte **14a-b** mit zwei verschiedenen Phenylacetylenen. Eine Testreaktion mit Verbindung **14a** und Phenylacetylen, unter Verwendung der Reaktionsbedingungen aus Kapitel 3.2, führte zum gewünschten Produkt **15a** in einer sehr guten Ausbeute von 96%. Von einer Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde daraufhin abgesehen.

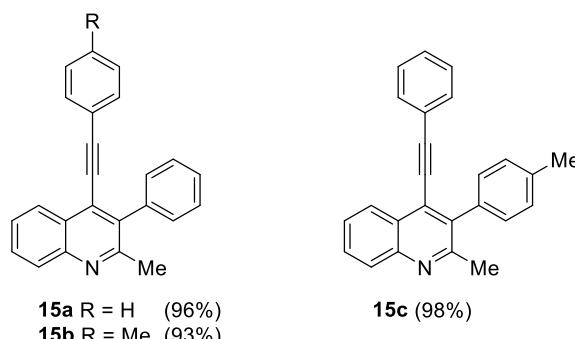
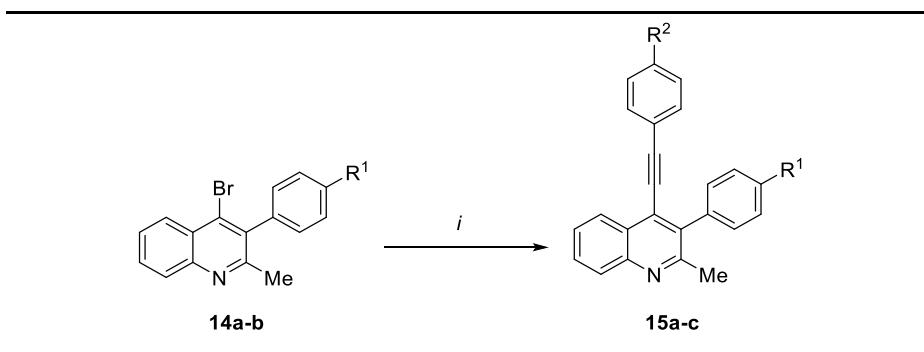


Schema 30: Synthese der Derivate **15**.

Reaktionsbedingungen (i): **14** (1.0 Äq.), Alkin (1.5 Äq.), Pd(PPh_3)₂Cl₂ (5mol%), CuI (10mol%) und 4 mL NEt₃, 80 °C, 24 h.

Um ein Produktspektrum zu erhalten, wurden zwei weitere Reaktionen durchgeführt (s. Tabelle 14). Zum einen wurde die Verbindung **14a** mit *para*-Tolylacetylen umgesetzt. Hierbei konnte das Produkt **15b** in einer sehr guten Ausbeute von 93% erhalten werden. Derivat **15c** wurde durch die Synthese von **14b** mit Phenylacetylen synthetisiert. Dieses Produkt konnte in einer sehr guten Ausbeute von 98% erhalten werden.

Tabelle 14: Synthese von Derivaten **15a-c**.

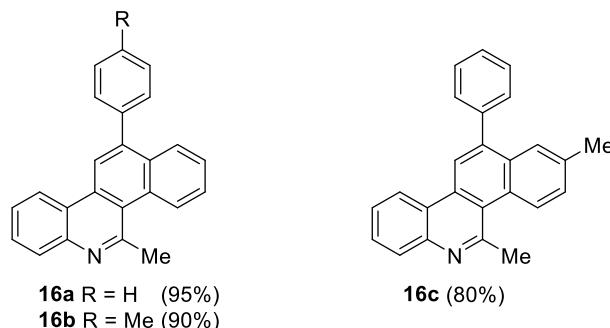
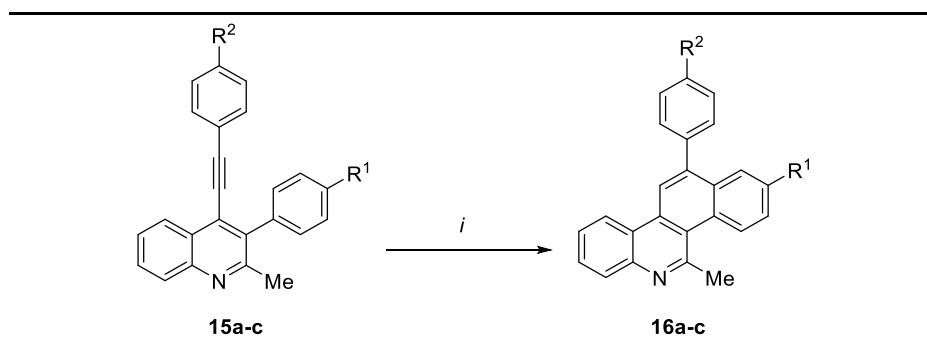


Reaktionsbedingungen (i): **14** (1.0 Äq.), Alkin (1.5 Äq.), Pd(PPh_3)₂Cl₂ (5mol%), CuI (10mol%) und 4 mL NEt₃, 80 °C, 24 h.

3.4.2 Zykloisomerisierung des Startmaterials

Das Startmaterial zur Synthese der Benzo[*j*]phenanthridine wurde erfolgreich synthetisiert. Eine abschließende Brønsted-Säure-vermittelte Zykloisomerisierungsreaktion führte zu den gewünschten Produkten. Die Reaktion und die Derivate mit den jeweiligen Ausbeuten sind in Tabelle 15 dargestellt. Es konnten drei Produkte in sehr guten Ausbeuten zwischen 80% und 95% synthetisiert werden.

Tabelle 15: Synthese der Derivate **16a-c**.



Reaktionsbedingungen (i): **15** (1.0 Äq.), MsOH (30.0 Äq.), 120 °C, 24 h.

Die synthetisierten Produkte wurden jeweils mit den gängigen spektroskopischen und spektrometrischen Methoden charakterisiert. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist das Fehlen der vorher vorhandenen Alkin-Signale zu beobachten. Weiterhin konnte die Bildung eines Singulett-Signals durch die neugebildete Doppelbindung im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden. Die Struktur von 5-Methyl-12-*p*-tolylbenzo[*j*]phenanthridine (**16b**) konnte darüberhinaus über Röntgenkristallstrukturmessungen bestätigt werden (s. Abbildung 16 und Abbildung 17).

Es bildet Schichten in einem monoklinen Kristallgitter. Die Benzophenanthridin-Grundstruktur zeigt eine planare Struktur, während die *p*-Tolyl-Gruppe in einem Diederwinkel von 56.9° aus der Ebene herausgedreht vorliegt. Die Einheitszelle besteht aus acht Molekülen. Zwei der acht Moleküle befinden sich in einem Abstand von 3.851 Å und weisen eine parallele Anordnung auf.

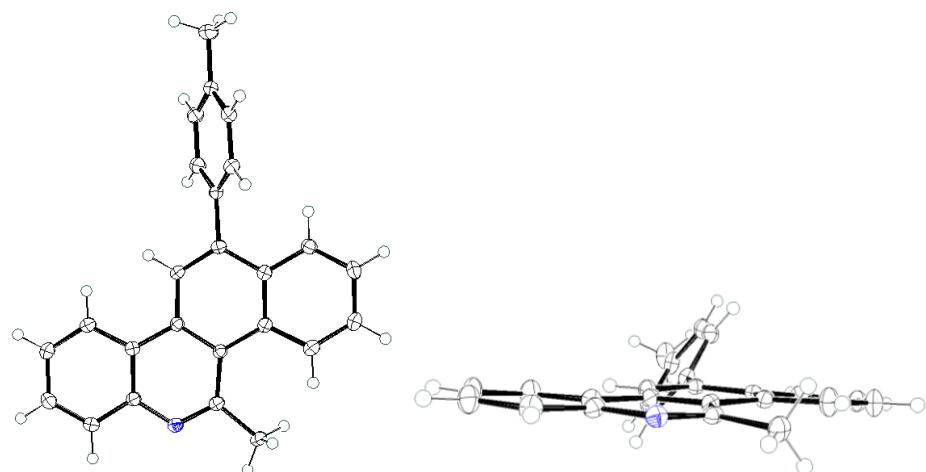


Abbildung 16: Röntgenkristallstruktur von **16b** (Draufsicht und Seitenansicht).

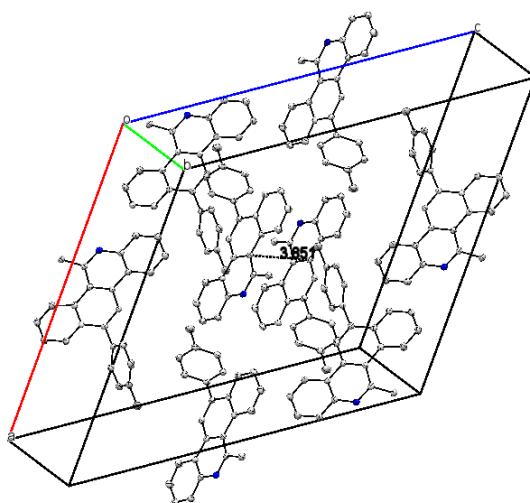


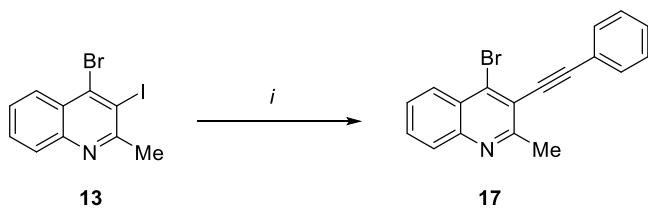
Abbildung 17: Einheitszelle von **16b**.

3.5 Synthese von Benzo[*k*]phenanthridin-Derivaten

3.5.1 Synthese des Startmaterials

Nach der Synthese ausgewählter Beispiele der Benzo[*i*]phenanthridine, wurde in diesem Abschnitt die Synthese von dessen Isomer durchgeführt. Durch eine Umkehr der Reaktionsreihenfolge war es möglich, Benzo[*k*]phenanthridin-Derivate zu synthetisieren. Das Startmaterial der Zykloisomerisierung wurde im ersten Schritt durch eine Sonogashira-Reaktion, und im zweiten Schritt durch eine Suzuki-Miyaura-Reaktion hergestellt.

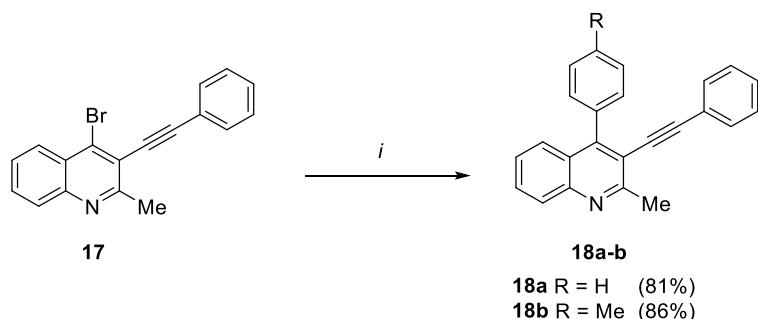
Als Ausgangsverbindung der Sonogashira-Reaktion diente wieder das 4-Brom-3-iod-2-methylchinolin **13**. Dieses wurde mit Phenylacetylen umgesetzt und ergab das gewünschte Produkt **17** in einer Ausbeute von 57% (s. Schema 31). Parallel zu der Reaktion konnte die Glaser-Kupplung als Konkurrenzreaktion beobachtet werden, was zu einer Dimerisierung des Alkins zu Bisphenylacetylen führte.



Schema 31: Synthese des Kupplungsproduktes **17**.

Reaktionsbedingungen (i): 13 (1.0 Äq.), Alkin (1.4 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (5mol%), CuI (4mol%), MeCN/NEt₃ (2:1), 25 °C, 24 h.

Das alkyinierte Produkt **17** konnte für die Synthese von zwei Suzuki-Kupplungsprodukten eingesetzt werden. Hierfür wurde die Verbindung **17** mit zwei verschiedenen Boronsäuren umgesetzt (s. Schema 32). Die Reaktion mit der Phenylboronsäure ergab die Verbindung **18a** in einer Ausbeute von 81%. Die Ausbeute ist vergleichbar mit der von Produkt **18b**. Diese Verbindung wurde durch die Reaktion von **13** mit der *p*-Tolylboronsäure in einer Ausbeute von 86% erhalten.

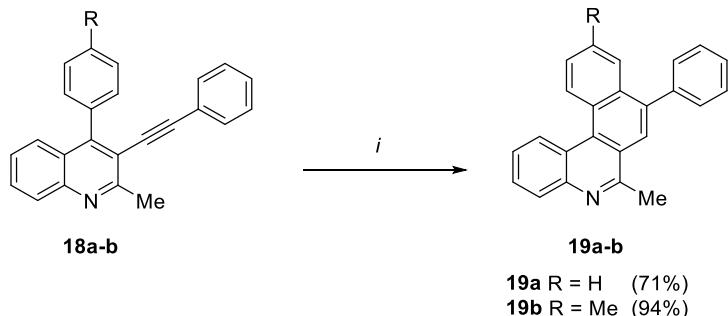


Schema 32: Synthese der Kupplungsprodukte **18**.

Reaktionsbedingungen (i): **17** (1.0 Äq.), Boronsäure (1.4 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (5mol%), Na₂CO₃ (2.0 Äq.), DMF/Wasser (3:0.3), 100 °C, 24 h.

3.5.2 Zykloisomerisierung des Startmaterials

Nach der erfolgreichen Synthese der zwei Startmaterialien **18a-b**, konnte der letzte Schritt der Synthese von Benzo[*k*]phenanthridinen betrachtet werden. Die Zykloisomerisierung wurde analog zu der vorher besprochenen Brønsted-Säure-vermittelten Zylklisierungsreaktion mit Methansulfonsäure durchgeführt. Beide Reaktionen führten zu den jeweiligen Derivaten in sehr guten Ausbeuten von 71% für **19a** und 94% für **19b**. Die Reaktion und die Produkte sind in Schema 33 dargestellt. Die synthetisierten Produkte wurden jeweils mit den gängigen spektroskopischen und spektrometrischen Methoden charakterisiert.



Schema 33: Synthese der Zylklisierungsprodukte **19a-b**.

Reaktionsbedingungen (i): **18** (1.0 Äq.), MsOH (30.0 Äq.), 120 °C, 24 h.

3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden 16 Benzo[c]acridine und vier Benzo[a]acridine, sowie drei Benzo[j]phenanthridine und zwei Benzo[k]phenanthridine mittels Zykloisomerisierung hergestellt. Ein Vergleich der Benzoacridine und Benzophenanthridine zeigt, dass beide Derivate durch eine Brønsted-Säure-vermittelte Zykloisomerisierung synthetisiert werden können. Die Reaktionsbedingungen unterscheiden sich leicht, führten aber zu gleich guten Ausbeuten. Bei den Benzoacridinen konnten verschiedene Alkine und Arylboronsäuren eingesetzt werden, wodurch elektronenziehende und elektronenschiebende Substituenten in die Grundstruktur eingeführt werden konnten. Die Reaktionsbedingungen sind somit kompatibel, um eine große Bandbreite an Produkten zu ermöglichen. Nur die Synthese Methoxy-substituierter Produkte konnten durch die Spaltung der Ether- zu Hydroxyl-Gruppen nicht realisiert werden. Die Festkörperstrukturen von **9n** und **16b** konnten über Röntgenkristallstrukturmessungen an Einkristallen dieser Verbindungen bestimmt werden.

Von ausgewählten Beispielen der Verbindung **9** sowie von **12a** wurden UV/Vis-Absorptions- und Emissions-Messungen durchgeführt. Ein Vergleich der optischen Eigenschaften zeigte, dass sich diese bei allen untersuchten Verbindungen ähnelten. Starke Absorptionsbanden befanden sich im Bereich zwischen 281 nm und 296 nm und Banden geringerer Intensität zwischen 324 nm und 394 nm. Die Emissionsmaxima lagen im Bereich zwischen 400 nm und 418 nm und die Quantenausbeuten von 20% bis 43%.

4 Synthese von Benzo[g]indolizino[6,5,4,3-*ja*][1,5]naphthyridin-Derivaten

4.1 Einleitung

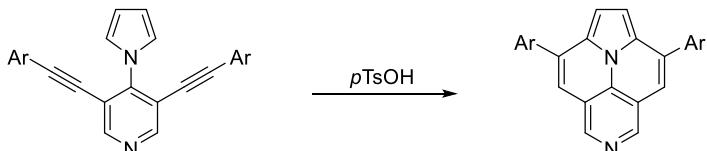
Während zuvor die einfache Zyklisierung zwischen Aryl- und Alkinylgruppen im Fokus stand, sollten in diesem Projekt neue Erkenntnisse über die komplexere, doppelte Zykloisomerisierung zwischen Pyrrolyl- und Alkinylgruppen erhalten werden.

Benzo[g]indolizino[6,5,4,3-*ja*][1,5]naphthyridine wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig hergestellt. Die strukturähnlichen Verbindungen der Ullazine (Indolizino[6,5,4,3-*ai*]chinolin) sind bereits seit längerem bekannt. Anfänglich wurde nach synthetischen Farbstoffen^[98] geforscht, weitere Untersuchungen der Ullazine zeigten allerdings, dass sie auch in Farbstoffstoffsolarzellen (Grätzel-Zellen), eingesetzt werden können.^[99,100]

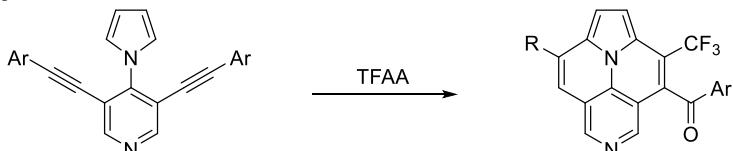
Die erste Synthese der Ullazine wurde von Balli und Zeller im Jahr 1983 veröffentlicht. Hierbei erfolgte eine Quecksilber-vermittelte elektrophile aromatische Substitution.^[98] Erst 2005 wurde eine neue Reaktionsmethode von Takahashi veröffentlicht, bei der die Chrom-vermittelte Zyklisierung durch die Umsetzung einer Organolithiumverbindung mit verschiedenen Alkinen stattfand.^[101] Ren veröffentlichte 2012 eine mildere Methode, indem er Diazoniumsalze in einer Friedel-Crafts analogen Reaktion einsetzte.^[102] Ein Jahr später führte Grätzel die zweifache Zyklisierung des 1-(2,6-Bisalkinylphenyl)-[1*H*]pyrrols mit InCl₃ als Lewis-Säure durch.^[100] Viele Weitere der publizierten Synthesemethoden gehen ebenfalls vom 1-Phenylpyrrol-Grundgerüst aus.^[103] Bisher sind wenige andere Synthesemethode bekannt, die u. a. eine Zykloaddition beinhalten.^[104]

Die Verbindungen der Aza-Ullazine sind bisher nur wenig erforscht und stellen daher einen interessanten Themenbereich dar. Die erste Synthese symmetrischer (2017) und unsymmetrischer Aza-Ullazine (2018) wurde von Langer publiziert.^[93,105] Die Synthese erfolgte durch eine *para*-Toluensulfonsäure (*p*TsOH)-vermittelte Zyklisierung des 3,5-Dialkinyl-4-pyrrolopyridins. Eine weitere Synthese symmetrischer Aza-Ullazine wurde von Gros im gleichen Jahr veröffentlicht und beinhaltet eine Mikrowellen-unterstützte Zyklisierung mit Indiumchlorid (s. Schema 34).^[106]

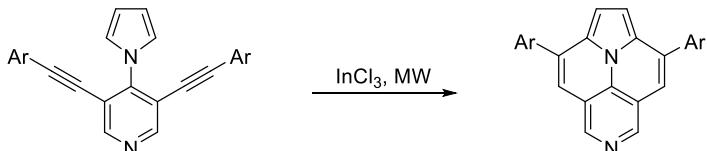
Langer 2017



Langer 2018



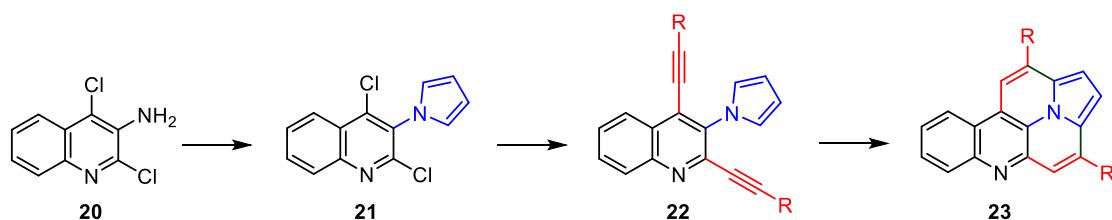
Gros 2017



Schema 34: Bisher publizierte Synthesen der Aza-Ullazine.

Für die Synthese der Indolizino[6,5,4,3-*ja*][1,5]naphthyridine und deren Benzo-Derivaten sind bisher keine Synthesen bekannt. Die synthetisierten Benzo[g]indolizino[6,5,4,3-*ja*][1,5]naphthyridine sind die ersten hergestellten Derivate dieser Verbindung.

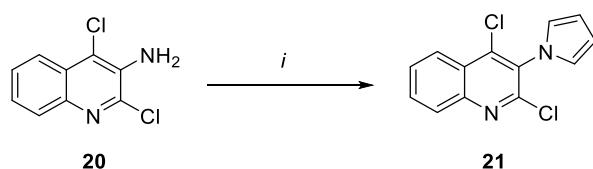
Das im Folgenden dargestellte Projekt befasst sich mit der Säure-vermittelten Synthese von Benzo[g]indolizino[6,5,4,3-*ja*][1,5]naphthyridinen (s. Schema 35). Ausgehend von 3-Amino-2,4-dichlorchinolin, wurde ein dreistufiger Syntheseweg entwickelt. Zunächst erfolgt die Bildung eines Pyrrolrings in Position drei mittels Clauson-Kaas Reaktion. Eine doppelte Sonogashira-Kupplung an den Positionen zwei und vier ermöglicht die Bildung der Startmaterialien. Die Kupplungsprodukte werden mittels doppelter Zykloisomerisierung Säure-vermittelt umgesetzt und führen so zum gewünschten Produkt.



Schema 35: Strategie zur Synthese von Benzophenanthridin-Derivaten.

4.2 Synthese des Startmaterials

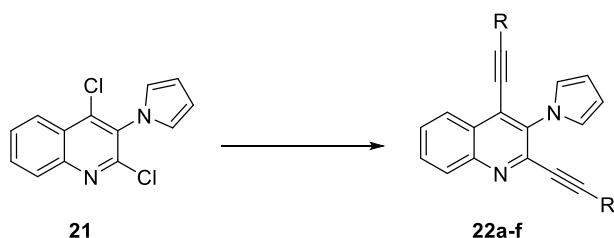
Ausgehend von 3-Amino-2,4-dichlorchinolin (**20**) erfolgte im ersten Schritt die Bildung eines Pyrrolyl-Substituenten in Position drei mittels Clauson-Kaas Reaktion.^[107] Realisiert wurde die Reaktion durch die Umsetzung eines Amin-enthaltenden Ausgangsstoffes mit 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran und Essigsäure in 1,2-Dichlorethan (s. Schema 36). Das Produkt **21** konnte in einer Ausbeute von 84% erhalten werden.



Schema 36: Synthese von 2,4-Dichlor-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)chinolin (**21**).

Reaktionsbedingungen (i): **20** (1.0 Äq.), 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran (1.05 Äq.), 1.5 mL 1,2-Dichlorethan (DCE) und 1.5 mL Essigsäure (HOAc), 80 °C, 4 h.

Im nächsten Reaktionsschritt erfolgte die Einführung von zwei Dreifachbindungen mittels doppelter Sonogashira-Reaktion in den Positionen zwei und vier des Chinolins (s. Schema 37). Hierfür wurde in einer ersten Testreaktion Verbindung **21** mit Phenylacetylen umgesetzt. Es wurden die Bedingungen aus Kapitel 3.4.1 getestet, da in diesem Kapitel bereits Sonogashira-Reaktionen in Position vier gezeigt wurden. Das Produkt konnte hierbei in einer Ausbeute von 65% erhalten werden. Durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen sollte eine Steigerung der Ausbeute erfolgen. Für die Optimierung wurden ähnliche Reaktionsbedingungen verwendet, die für ein anderes heterozyklisches System bereits in der Arbeitsgruppe optimiert wurde.^[108] Das Ergebnis der Optimierung ist in Tabelle 16 zusammengefasst.



Schema 37: Synthese der Sonogashira-Kupplungsprodukte **22**.

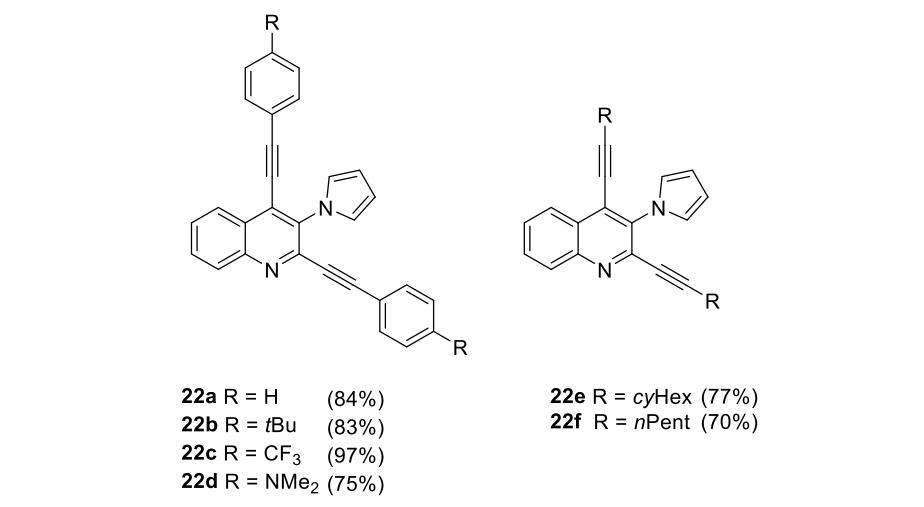
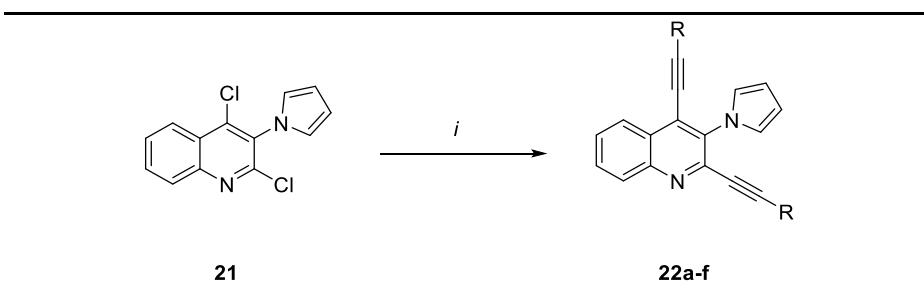
Tabelle 16: Optimierung der Synthese von **22a**.

Eintrag	Katalysator	Ligand	Base	Lösungsmittel	Ausbeute ^[a]
1	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	--	NEt ₃	--	65%
2	Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂	X-Phos	DIPA	1,4-Dioxan	84%

[a] Isolierte Ausbeuten.

Mit den optimierten Bedingungen von $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ als Katalysator, Kupferiodid als Co-Katalysator, XPhos als Ligand und der Base Diisopropylamin (DIPA) in 1,4-Dioxan für 24 h bei 80 °C konnten sechs Derivate in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden (s. Tabelle 17). Für die Synthese wurden sowohl elektronenreiche und -arme Arylalkine, als auch zyklische und aliphatische Alkylalkine verwendet. Die höchste Ausbeute konnte bei Verbindung **22c** (97%) beobachtet werden, die niedrigste Ausbeute dagegen bei Produkt **22f** (70%).

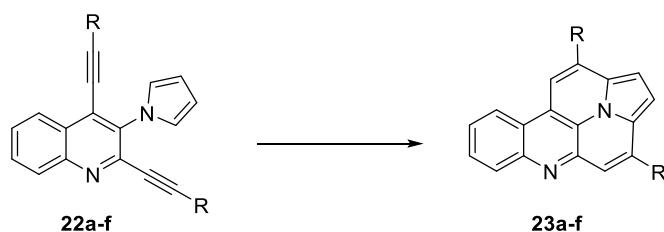
Tabelle 17: Synthese von Derivaten **22a-f**.



Reaktionsbedingungen (i): **21** (1.0 Äq.), Phenylacetylen (4.0 Äq.),
 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (6mol%), X-Phos (12mol%), Cul (4mol%), DIPA (4.0 Äq.)
und 2 mL 1,4-Dioxan, 80 °C, 24 h.

4.3 Doppelte Zykloisomerisierung des Startmaterials

Nach der erfolgten Eduktsynthese wurde im Anschluss die doppelte Säure-vermittelte Zykloisomerisierung des Startmaterials in den Fokus der Betrachtung gestellt (s. Schema 38). Die Reaktion wurde hinsichtlich der verwendeten Säure und der anderen Reaktionsbedingungen optimiert. Tabelle 18 fasst die Ergebnisse der Optimierung zusammen.



Schema 38: Zykloisomerisierung von **23**.

Tabelle 18: Optimierung der Synthese von **23a**.

Eintrag	Säure	Lösungsmittel	Zeit	Temperatur	Ausbeute ^[a]
1	<i>p</i> TsOH·H ₂ O	Xylen	24 h	120 °C	40%
2	<i>p</i> TsOH·H ₂ O	-	24 h	120 °C	35%
3	MsOH	-	24 h	120 °C	4%
4	MsOH	Xylen	24 h	120 °C	12%
5	<i>p</i> TsOH·H ₂ O	Toluol	24 h	100 °C	0%
6	TFA	Toluol	24 h	100 °C	0%
7	<i>p</i> TsOH·H ₂ O	Xylen	24 h	140 °C	62%
8	<i>p</i> TsOH·H ₂ O	Xylen	6 h	140 °C	68%

^[a] Isolierte Ausbeuten.

Eine Testreaktion mit *para*-Toluensulfonsäure und Xylen bei einer Temperatur von 120 °C über 24 h führte zum Produkt **23a** mit einer Ausbeute von 40% (s. Eintrag 1). Zur möglichen Steigerung wurde die Reaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt, was allerdings zu einer geringeren Ausbeute führte (s. Eintrag 2). Da in Kapitel 3 bereits die einfache Zyklisierungsreaktion mit Methansulfonsäure durchgeführt wurde, wurden die Reaktionsbedingungen anschließend auch bei diesem System getestet. Das Produkt wurde allerdings nur in einer geringen Ausbeute von 4% erhalten (s. Eintrag 3). Der Einsatz der gleichen Bedingungen mit Xylen als Lösungsmittel erbrachte eine Steigerung der Ausbeute von 4% auf 12% (s. Eintrag 4). Da der Trend auf eine Zersetzung des Produkts bei Verwendung der Methansulfonsäure hinwies, wurde für die weitere Optimierung erneut die Brønsted-Säure geändert. Unter der Verwendung von *p*TsOH · H₂O und der Verringerung der Temperatur auf 100 °C sowie die Änderung

des Lösungsmittels zu Toluuen konnte das Produkt nicht synthetisiert werden (s. Eintrag 5). Die Bildung des Benzoindolizinonaphthyridins **23a** konnte bei der Verwendung der Trifluoressigsäure (TFA) ebenfalls nicht beobachtet werden (s. Eintrag 6). In beiden Fällen wurde ein monozyklisiertes Produkt erhalten, was zeigt, dass diese Bedingungen nicht für eine doppelte Zyklisierung ausreichen.

Die beiden möglichen monozyklisierten Produkte sind in Abbildung 18 dargestellt. Mittels eines zweidimensionalen NOESY-NMR-Spektrums wurde die Wechselwirkung des vorhandenen Protons der entstehenden Doppelbindung mit dem räumlich am nächsten stehenden Proton des Chinolins untersucht. Aufgrund der fehlenden räumlichen Korrelation im NOESY-Spektrum der markierten Protonen, ist die Bildung von Verbindung **23a'** wahrscheinlicher. Ein Vergleich der Spektren des einfach und doppelt zyklisierten Produkts verstärkt diese Vermutung, da im doppelt zyklisiertem Produkt eine Wechselwirkung zu erkennen ist.

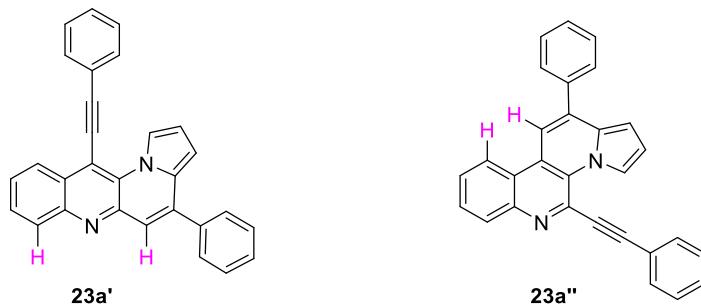
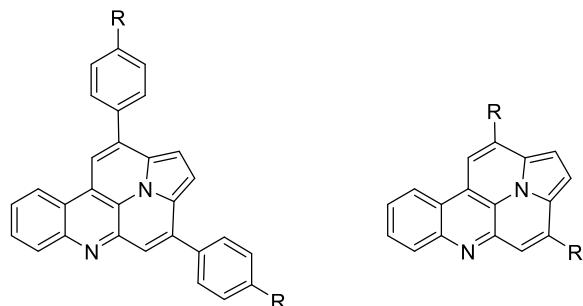
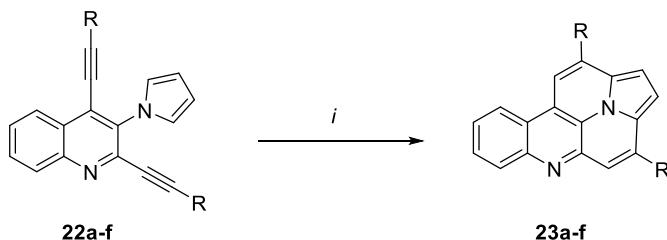


Abbildung 18: Mögliche mono-zyklisierte Produkte.

Da die bisher untersuchten Bedingungen keine Erhöhung der Ausbeuten zeigten, wurde die Reaktion anschließend bei höherer Temperatur getestet. Daraufhin konnte die Ausbeute um 22% gesteigert werden, wodurch das Produkt in einer guten Ausbeute von 62% erhalten wurde (s. Eintrag 7). Abschließend wurde die Zyklisierung hinsichtlich der Reaktionszeit untersucht. Bereits nach sechs Stunden war die Reaktion vollständig abgelaufen, sodass das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 68% erhalten wurde (s. Eintrag 8). Diese optimierten Reaktionsbedingungen wurden für die Synthese weiterer Derivate angewendet (s. Tabelle 19).

Tabelle 19: Synthese der Derivate **23a-f**.



23a R = H (68%)
23b R = *t*Bu (70%)
23c R = CF₃ (62%)
23d R = NMe₂ (71%)

23e R = cyHex (50%)
23f R = *n*Pent (51%)

Reaktionsbedingungen (i): **22** (1.0 Äq.), *p*TsOH (30.0 Äq.), Xylen, 140 °C, 6 h.

Unter Verwendung von 30 Äquivalenten *para*-Toluensulfonsäure in Xylen für sechs Stunden bei 140 °C konnten die sechs Kupplungsprodukte **22a-f** zu den Produkt-Derivaten **23a-f** zykliert werden. Im Vergleich der Produkte mit elektronenschiebenden und -ziehenden aromatischen Substituenten konnte ein Einfluss der unterschiedlichen Substituenten auf die Ausbeute beobachtet werden. Diese liegen im Bereich von 62% (**23c**) bis 71% (**23d**). Hierbei ist die Ausbeute der 4-CF₃-Phenyl-enthaltenden Verbindung etwas geringer, da die CF₃-Gruppe, als stark elektronenziehender Substituent, die Reaktivität durch die geringere Stabilisierung des kationischen Übergangszustands herabsetzt. Elektronenreiche Substituenten am Alkin wie bei **23b** und **23d** stabilisieren dagegen den kationischen Übergangszustand. Die Verbindungen **23e** und **23f** mit alkylischen Gruppe konnten in guten Ausbeuten von 50% (**23e**) und 51% (**23f**) erhalten werden. Überraschenderweise lieferten die Reaktion mit der Zyklohexylgruppe und das aliphatische Derivat vergleichbare Ausbeuten. Erwartet wurde eine höhere Ausbeute des Zyklohexylderivats, da es durch einen doppelten, positiven, induktiven Effekt und der somit besseren Hyperkonjugation reaktiver sein müsste und der Übergangszustand besser stabilisiert wird. Bei der Durchführung der Zykklisierung konnte weiterhin die Bildung von Nebenprodukten beobachtet werden. Die säulenchromatographische Trennung der Produktgemische war aufgrund der sehr ähnlichen R_f-Werte nur schwer realisierbar.

Die synthetisierten Produkte wurden jeweils mit den gängigen spektroskopischen und spektrometrischen Methoden charakterisiert. Mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie kann die Vollständigkeit der Umsetzung bestätigt werden. Die vier Signale der Alkin-Kohlenstoffatome können im Produktspektrum nicht mehr beobachtet werden. Weiterhin ist die Bildung von zwei Singulett-Signalen der neu gebildeten Doppelbindungen im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen. Die Struktur von Verbindung **23e** wurde weiterhin mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt (s. Abbildung 19 und Abbildung 20). Das Benzo[g]indolizino[6,5,4,3-*ja*][1,5]naphthyridin-Grundgerüst ist planar angeordnet, mit den Zyklohexyl-Substituenten in Winkeln von 22.34° und 53.83° aus der Ebene herausgedreht. Die Einheitszelle besteht aus vier Molekülen. Je zwei der vier Moleküle liegen in einer Ebene. Diese Moleküle sind zueinander um 180° verdreht, sodass die sterisch anspruchsvollen und aus der Ebene herausgedrehten Zyklohexyl-Substituenten eine möglichst große Entfernung zueinander haben. Die anderen beiden Moleküle sind dazu in einem Winkel von 70.78° angeordnet, wobei sich auch hier die Zyklohexyl-Substituenten im größtmöglichen Abstand voneinander befinden.

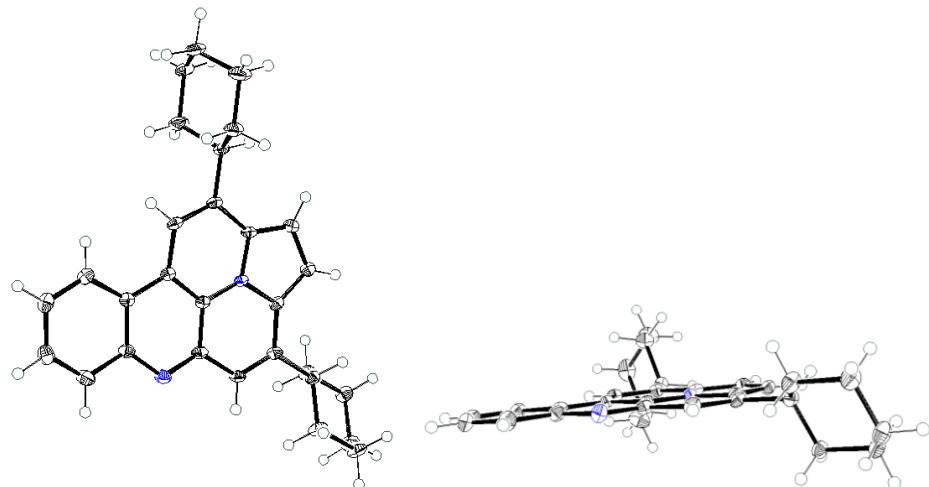


Abbildung 19: Röntgenkristallstruktur von **23e** (Draufsicht und Seitenansicht).

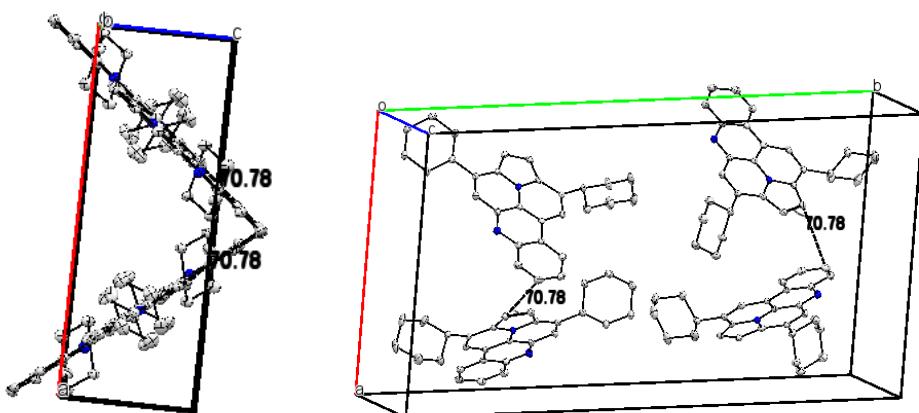


Abbildung 20: Einheitszelle von 23e.

4.4 UV/Vis-Absorptions- und Emissions-Messungen

Die hier synthetisierten Zyklisierungsprodukte zeichnen sich durch eine starke Lumineszenz aus, wenn sie mit Licht angeregt werden. Daher wurden einige Beispiele mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen ausgewählt, bei denen sowohl UV/Vis-Absorptions-, als auch Emissionsmessungen in Dichlormethan (DCM) durchgeführt wurden (s. Abbildung 21). Die Phenyl-substituierten Proben wurden zur Messung der Emissionsspektren bei einer Wellenlänge von 470 nm und die alkylische Probe bei 430 nm angeregt. Anschließend wurden die Quantenausbeuten bestimmt. Die spektroskopischen Daten der Verbindungen sind in der Tabelle 20 aufgeführt und wurden miteinander verglichen (s. Abbildung 22).

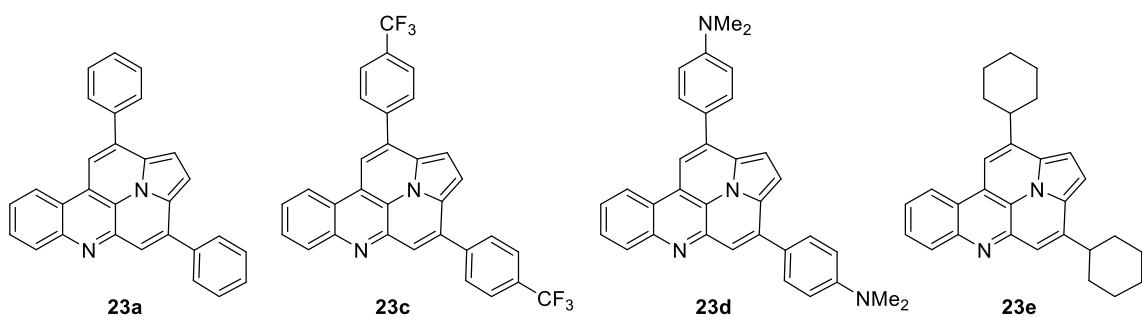


Abbildung 21: Auswahl der Verbindungen zur Bestimmung der optischen Eigenschaften.

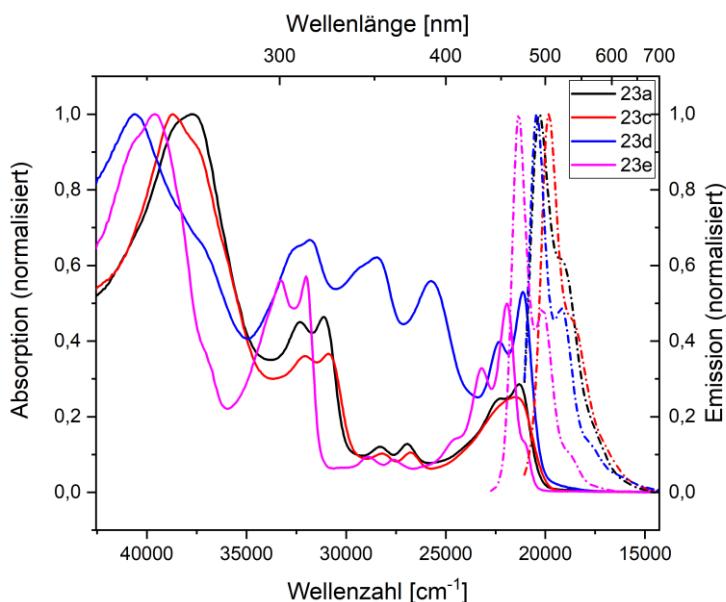


Abbildung 22: Normalisierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Derivate **23a**, **23c**, **23d** und **23e**.

Tabelle 20: Spektroskopische Daten von **23a**, **23c**, **23d** und **23e** im Vergleich.

Eigenschaft	23a ^[b]	23c ^[b]	23d ^[b]	23e ^[c]
$\lambda_{\text{abs}1}$ [nm]; (ϵ_1) ^[a]	266 (8.1)	259 (8.1)	247 (6.6)	253 (5.1)
$\lambda_{\text{abs}2}$ [nm]; (ϵ_2) ^[a]	310 (3.6)	312 (2.9)	315 (4.4)	301 (2.8)
$\lambda_{\text{abs}3}$ [nm]; (ϵ_3) ^[a]	322 (3.7)	324 (2.9)	352 (4.1)	313 (2.9)
$\lambda_{\text{abs}4}$ [nm]; (ϵ_4) ^[a]	354 (1.0)	355 (0.8)	389 (3.7)	346 (0.5)
$\lambda_{\text{abs}5}$ [nm]; ($\epsilon_{2.5}$) ^[a]	372 (1.0)	374 (0.8)	449 (2.6)	363 (0.4)
$\lambda_{\text{abs}6}$ [nm]; (ϵ_6) ^[a]	450 (2.0)	465 (2.0)	474 (3.5)	431 (1.7)
$\lambda_{\text{abs}7}$ [nm]; (ϵ_7) ^[a]	469 (2.3)			456 (2.5)
$\lambda_{\text{em}1}$ [nm]	493 ^[d]	504 ^[d]	489	469 ^[d]
$\lambda_{\text{em}2}$ [nm]			521	
ϕ [%] ^[e]	14	16	14	43

^[a] [10^{-4} Lmol $^{-1}$ cm $^{-1}$]. ^[b] Emissionsmessung bei 470 nm. ^[c] Emissionsmessung bei 430 nm.

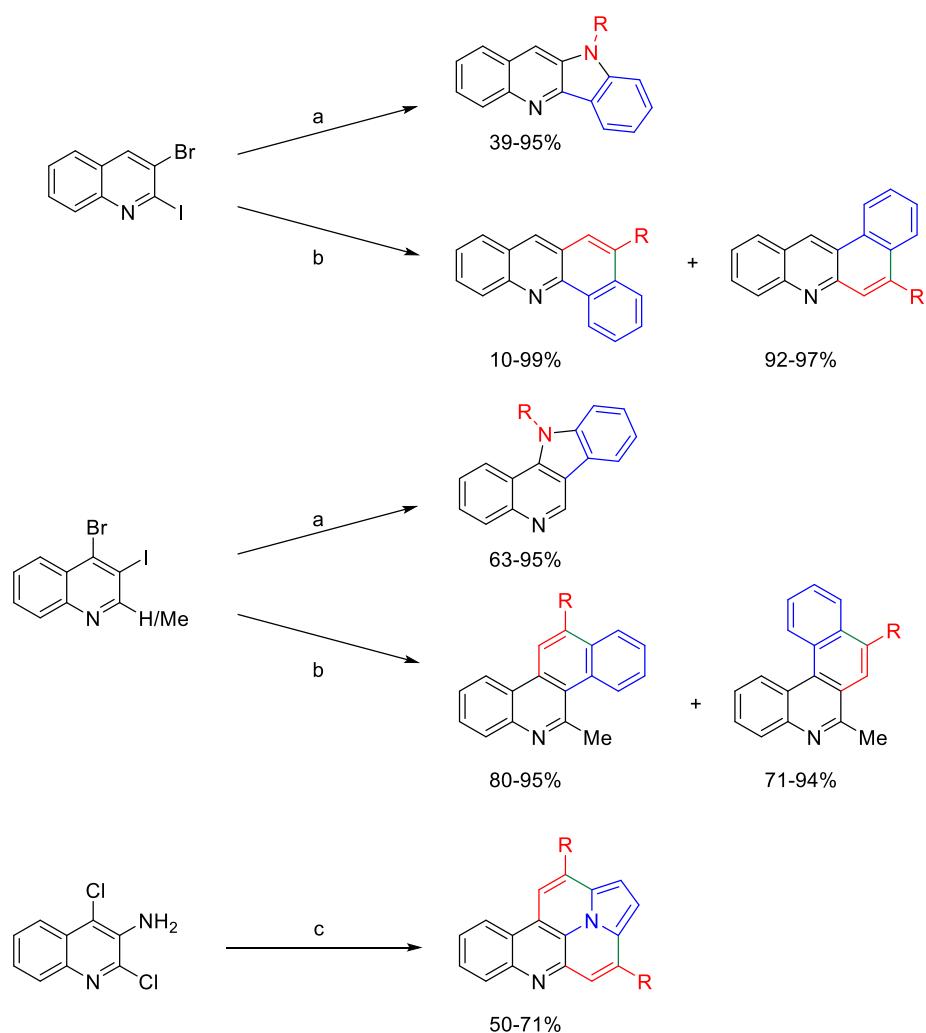
^[d] Enthält eine Schulter. ^[e] Berechnet unter Verwendung von Coumarin 153 in EtOH als externer Standard (ϕ 0.544)^[109].

Ein Vergleich der Spektren zeigt, dass sie ähnliche optoelektronische Eigenschaften aufweisen. Die Absorptionsbanden befinden sich in gleichen Wellenlängenbereichen, unterscheiden sich allerdings in den Intensitäten der einzelnen Banden. Die stärksten Banden befinden sich im Wellenlängenbereich zwischen 247 nm und 266 nm. Im Vergleich zur Grundstruktur **23a** (266 nm) sind die Verbindungen **23c** (259 nm), **23d** (247 nm) und **23e** (253 nm) hypsochrom verschoben, wobei der stark elektronenschiebende *N,N*-Dimethylanilin-Substituent am weitesten blauverschoben ist. Die Derivate **23a**, **23c** und **23d** weisen anschließend je zwei Absorptionsbanden mit mittlerer Intensität (301-324 nm) und mit kleiner Intensität (346-374 nm) auf. Hierbei sind die Werte für das Phenyl-substituierte Derivat und des 4-Trifluorphenyl-substituierten Derivats sehr ähnlich und das Zyklohexyl-Derivat ist hypsochrom verschoben. Die Intensitäten der Banden in diesem Wellenlängenbereich bei der elektronenreichen Verbindung **23d** ist gleichbleibend im Bereich der mittleren Intensität. Alle vier untersuchten Derivate zeigen eine bis zwei weitere Absorptionsbanden mittlerer Intensität im Bereich von 431 nm bis 474 nm.

Die Emissionsspektren wurden unter Verwendung von zwei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen. Die Aryl-enthaltenden Derivate wurden mit einer Wellenlänge von 470 nm angeregt. Diese Wellenlänge konnte für das Zyklohexyl-Derivat nicht verwendet werden, da bei dieser Wellenlänge die Emission bereits auftritt. Daher wurde eine kleinere Anregungswellenlänge von 430 nm verwendet. Daran ist zu erkennen, dass die Substituenten einen Einfluss auf die Emissionsmaxima haben. Im Vergleich zur Zyklohexyl-Verbindung ist bei elektronenreichen Aryl-enthaltenden Substituenten eine bathochrome Verschiebung der Bande zu beobachten. Verglichen mit der Grundstruktur **23a** (493 nm) zeigt die stark elektronenziehende Verbindung **23c** einen bathochromen (504 nm) und die stark elektronenschiebende Verbindung **23d** einen leichten hypsochromen Effekt (489 nm), wobei die Verbindung **23d** eine weitere Emissionsbande bei 521 nm aufweist. Große Unterschiede ergeben sich hinsichtlich der Quantenausbeuten der Verbindungen. Diese liegen zwischen 14% und 43%, wobei die aromatischen Aryl-enthaltenden Derivate Quantenausbeuten von 14% und 16% aufweisen und das Zyklohexyl-Derivat von 43%. Die Quantenausbeuten scheinen somit stark von der Art der Substituenten abzuhängen.

5 Zusammenfassung der Arbeit

Mithilfe moderner Synthesemethoden können aus einfachen Startmaterialien verschiedene, poliaromatische Verbindungen hergestellt werden, was im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte. In den drei behandelten Projekten konnten die Synthesen von verschiedenen Chinolin-enthaltenden poliaromatischen Verbindungen mittels Palladium-katalysierter sowie Säure-vermittelter Reaktion realisiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl Indolochinolin-, Benzoacridin- und Benzophenanthridin-Derivate, als auch Indolizinonaphthyridine mithilfe von katalysierten Synthesemethoden aus halogenierten Chinolin-Derivaten hergestellt werden können (s. Schema 39).



Schema 39: Zusammenfassung der synthetisierten Verbindungen.

- a) Suzuki- und Buchwald-Hartwig-Reaktion; b) Suzuki-, Sonogashira-Reaktion und Zykloisomerisierung; c) Clauson-Kaas-, Sonogashira-Reaktion und Zykloisomerisierung.

Aus vier verschiedenen Startmaterialien konnten sieben divers funktionalisierte polykondensierte Heterozyklen hergestellt werden. Das zeigt die große Bandbreite an Produkten, welche durch die Auswahl der Ausgangsstoffe und der hierbei genutzten Derivat-spezifisch optimierten Kupplungsreaktionen entstehen können.

Die Synthese der Indolochinolin-Derivate in Kapitel 2 erfolgte zunächst durch eine Palladium-katalysierte Suzuki-Miyaura-Reaktion. Eine doppelte Buchwald-Hartwig-Aminierung führte anschließend zu den poliaromatischen Verbindungen. Die Bedingungen der einzelnen Syntheseschritte wurden gegebenfalls optimiert. Es konnten zwei unterschiedliche Konstitutionsisomere synthetisiert werden, die verschiedene Substituenten, sowohl am Stickstoffatom als auch am Indolochinolin-Grundgerüst, tragen. So konnten vierzehn Derivate der 10*H*-substituierten 10*H*-Indolo[3,2-*b*]chinoline **3a-n** und elf Derivate der 11*H*-substituierten 11*H*-Indolo-[3,2-*c*]chinoline **6a-k** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden.

Im nächsten Kapitel wurde der Fokus auf eine Säure-vermittelte Zykloisierungsreaktion gelegt. Die hierfür benötigte Funktionalisierung der halogenierten Chinoline wurde mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen realisiert. Die anschließende Brønsted-Säure-vermittelte Zykloisomerisierung mit Methansulfonsäure führte zum Erhalt von jeweils zwei Benzoacridin- und Benzophenanthridin-Derivaten in moderaten bis sehr guten Ausbeuten. Es konnten somit 16 Verbindungen der Benzo[c]acridine **9a-o** und vier der Benzo[a]acridine **12a-d** sowie drei Derivate der Benzo[i]phenanthridine **16a-c** und zwei der Benzo[k]phenanthridine **19a-b** erfolgreich synthetisiert werden.

Die optischen Eigenschaften ausgewählter Verbindungen wurden mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht. Die Quantenausbeuten der untersuchten Benzo[c]acridin-Derivate liegen zwischen 20% und 43% und des Benzo[a]acridin-Derivats **12a** bei 37%.

Um noch höher kondensierte Verbindungen zu synthetisieren, wurde im nächsten Kapitel eine doppelte Zykloisomerisierung durchgeführt. Es wurde erneut auf die Verwendung eines metallbasierten Katalysators verzichtet. Ausgehend von einem Aminochinolin wurde zunächst ein Pyrrolyl-Substituent eingeführt und anschließend eine doppelte Sonogashira-Reaktion durchgeführt. Daraufhin folgte die doppelte Brønsted-Säure-vermittelte Zykloisomerisierung mit *para*-Toluensulfonsäure-Monohydrat, wodurch sechs verschiedenen substituierte Indolizinonaphthyridin-Derivate **23a-f** synthetisiert werden konnten.

Die optischen Eigenschaften ausgewählter Verbindungen wurden durch die Verwendung von Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht. Die Quantenausbeuten der ausgewählten Benzo[g]indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridine liegen zwischen 14% und 43%.

Die Produkte der einzelnen polycyclischen Verbindungen wurden bereits im Laufe dieser Arbeit zu biologischen Tests gegeben, um deren mögliche Anwendbarkeit als Wirkstoff zu untersuchen. Die Ergebnisse liegen beim Schreiben der Arbeit noch nicht vor.

II Anhang

II.1 Allgemeine Informationen

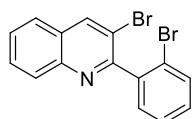
Alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und wasserfreien Lösungsmittel wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung in den Synthesen eingesetzt. Die für die Extraktion und Säulenchromatographie verwendeten Lösungsmittel wurden vor der Verwendung destilliert. Die säulenchromatographischen Trennungen wurde mit Kieselgel der Marke Merck Silica Gel 60 (Partikelgröße 63 - 200 µm) durchgeführt. Dünnschichtchromatographien erfolgten auf Merck DC-Fertigfolien Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminiumfolie. Die Detektion wurde unter UV-Strahlung mit Wellenlängen von 254 nm und 366 nm vorgenommen. Für die Schmelzpunktbestimmung (**mp**) wurde das Gerät Micro-Hot-Stage GalenTM III (Cambridge Instrument) verwendet. Bei der magnetischen Kernresonanzspektroskopie (**NMR**) wurden ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektren an den Spektrometern Bruker AVANCE 250 II, Bruker AVANCE 300 III und AVANCE 500 bei Raumtemperatur aufgenommen. ¹³C-NMR-Spektren wurden unter ¹H-Breitbandentkopplung gemessen. Als Referenzsignale wurden die Standardsignale von Chloroform (7.260 ppm für ¹H und 77.160 ppm für ¹³C) und Dimethylsulfoxid (2.500 ppm für ¹H und 39.520 ppm für ¹³C) verwendet. Folgende Signalbezeichnung wurde für die Auswertung der NMR-Spektren verwendet: Singulett (s), Dublett (d), Triplet (t), Dublett von Dublett (dd), Triplet von Dublett (td), Dublett von Triplet (dt), Doublett von Doublett von Doublett (ddd), Doublett von Doublett von Triplet (ddt), Triplet von Dublett von Dublett (tdd), Triplet von Triplet (tt), Quartett (q), Quintett (p) und Multiplett (m). Infrarotspektroskopische Messungen (**IR**) wurden mit einem Nicolet 380, 550 oder 6700 FT-IR, sowie einem Bruker Alpha-II Spektroskop mittels Totalreflexionsexperiment (ATR) durchgeführt. Als Signalbezeichnung wurden schwach (w), medium (m) und stark (s) verwendet. Einfache und hochauflösende Massenspektren (**MS/HRMS**) wurden 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 Röntgenstrukturanalyse (**X-Ray**) von Einkristallen erfolgte durch ein Bruker Apex Kappa II Diffraktometer mit CCD Kamera. Absorptionsspektren (**UV/VIS**) wurden mit einem Agilent Cary 60 UV-Vis Spektrophotometer und Emissionsspektren (**Fluoreszenz**) mit einem Agilent Cary Eclipse Fluorescence Spektrophotometer aufgenommen. Quantenausbeuten wurden unter Verwendung von Chininhemisulfat in 0.05 M H₂SO₄ ($\phi = 0.51^{[1]}$) und Coumarin 153 in EtOH ($\phi = 0.544^{[2]}$) als Fluoreszenzstandard bestimmt.

II.2 Synthesevorschriften und Produktcharakterisierung

Die Synthese der Startmaterialien wurde mittels in der Literatur beschriebenen Methoden durchgeführt. Dazu zählen die Synthesen von 3-Brom-2-iodchinolin^[66] (**1**), 4-Brom-3-iodchinolin^[66] (**4**), 4-Brom-3-iod-2-methylchinolin^[97] (**13**) und 3-Amino-2,4-dichlorchinolin^[110] (**20**).

(1) 10H-Indolo[3,2-b]chinoline

Synthesevorschrift für das 3-Brom-2-(2-bromphenyl)chinolin (2)

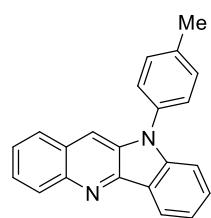


3-Brom-2-iodchinolin (**1**) (0.6 mmol, 200.0 mg), *ortho*-Bromphenylboronsäure (0.7 mmol, 145.0 mg), Pd(PPh₃)₄ (0.03 mmol, 35.0 mg), CsF (1.2 mmol, 183.0 mg) und Cul (0.06 mmol, 11.4 mg) wurden in einem mit Argon gefüllten Druckrohr in trockenem 1,4-Dioxan (3.0 mL/0.6 mmol **1**) gelöst. Anschließend wurde das Gefäß ein weiteres Mal mit Argon gefüllt und mit einem Teflondeckel verschlossen. Das Gemisch wurde für 24 Stunden bei 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit destilliertem Wasser verdünnt und dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/Essigsäureethylester 20:1). Das Produkt **2** wurde als gelber Feststoff (131.0 mg, 60%) erhalten, **mp.** 123 - 125 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.51 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.16 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.88 - 7.81 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.78 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.70 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, ⁵J = 0.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.62 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.53 - 7.43 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.43 - 7.39 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.34 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 158.4 (C_{Ar}), 146.3 (C_{Ar}), 141.3 (C_{Ar}), 139.4 (CH_{Ar}), 132.8 (CH_{Ar}), 130.35 (3CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 126.8 (CH_{Ar}), 122.7 (C_{Ar}), 118.1 (C_{Ar}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3056 (w), 2917 (w), 1573 (m), 1476 (m), 1432 (m), 1396 (m), 1367 (m), 1084 (m), 1034 (m), 1023 (m), 954 (m), 909 (m), 859 (m), 754 (s), 725 (m). **MS (EI, 70 eV)**: *m/z* (%) = 365 ([M]⁺, 17), 363 ([M]⁺, 35), 361 ([M]⁺, 17), 285 (16), 284 (98), 283 (17), 282 (100), 204 (15), 203 (91), 202 (25), 201 (16), 176 (15), 175 (12), 142 (15), 141 (13), 102 (14), 101 (31), 75 (36), 74 (16), 51 (14), 50 (13). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₁₅H₉Br₂N 360.90963, gefunden 360.90927, berechnet für C₁₅H₉⁸¹BrN 362.90758, gefunden 362.90717, berechnet für C₁₅H₉⁸¹Br₂N 364.90553, gefunden 364.90548.

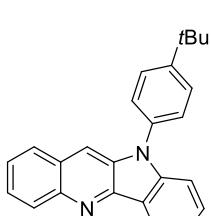
Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Indolochinoline 3a-n

3-Brom-2-(2-bromphenyl)chinolin (**2**) (1.0 Äq.), Amin (1.5 Äq.), Pd_2dba_3 (5.0mol%), $\text{PtBu}_3\cdot\text{HBF}_4$ (10.0mol%) oder BINAP (5.0mol%) und NaOtBu (2.4 Äq.) wurden in einem mit Argon gefüllten Druckrohr in trockenem Toluol (2.0 mL/0.14 mmol **2**) gelöst und mit einem Teflondeckel verschlossen. Das Gemisch wurde für 24 Stunden auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionslösung mit destilliertem Wasser verdünnt sowie dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Das erhaltene Gemisch wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/Essigsäureethylester 20:1).

10-(*p*-Tolyl)-10*H*-indolo[3,2-*b*]chinolin (3a)

 **2** (0.14 mmol, 50.0 mg), Amin (0.21 mmol, 22.5 mg), Pd_2dba_3 (0.007 mmol, 6.4 mg), $\text{PtBu}_3\cdot\text{HBF}_4$ (0.014 mmol, 4.1 mg) und NaOtBu (0.33 mmol, 32.0 mg) in 2.0 mL trockenem Toluol ergibt **3a** als gelben Feststoff (31.5 mg, 74%), **mp.** 132 - 133 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 8.63 (d, ³J = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.97 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.87 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.68 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.63 - 7.34 (m, 8H, CH_{Ar}), 2.52 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 146.3 (C_{Ar}), 145.1 (C_{Ar}), 144.6 (C_{Ar}), 138.0 (C_{Ar}), 134.5 (C_{Ar}), 134.3 (C_{Ar}), 130.9 (2CH_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.3 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 127.1 (C_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.8 (2CH_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 122.3 (CH_{Ar}), 122.1 (C_{Ar}), 120.7 (CH_{Ar}), 112.5 (CH_{Ar}), 109.9 (CH_{Ar}), 21.4 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3052 (w), 2917 (w), 2853 (w), 1603 (m), 1514 (m), 1457 (m), 1325 (m), 1213 (m), 821 (m), 742 (s). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 309 (26), 308 ([M]⁺, 100), 307 (11), 91 (10), 89 (12), 65 (10). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₂H₁₆N₂ 308.13080, gefunden 308.13063.

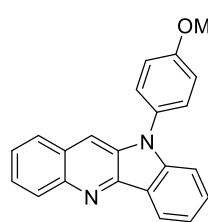
10-(4-(tert-Butyl)phenyl)-10*H*-indolo[3,2-*b*]chinolin (3b)

 **2** (0.14 mmol, 50.0 mg), Amin (0.21 mmol, 0.02 mL), Pd_2dba_3 (0.007 mmol, 6.4 mg), $\text{PtBu}_3\cdot\text{HBF}_4$ (0.014 mmol, 4.1 mg) und NaOtBu (0.33 mmol, 32.0 mg) in 2.0 mL trockenem Toluol ergibt **3b** als gelbes Öl (36.0 mg, 75%). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 8.69 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.42 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.05 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.94 - 7.85 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.75 - 7.63 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.60 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.57 - 7.51 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.47 (dt, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.40 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 1.46 (s, 9H, 3CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 151.2 (C_{Ar}), 145.1 (C_{Ar}), 134.3 (C_{Ar}), 134.2 (C_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 127.9 (C_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 127.2 (2CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.5 (2CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 122.7 (CH_{Ar}), 122.4 (C_{Ar}), 120.9

(CH_{Ar}), 113.1 (C_{Ar}), 110.1 (C_{Ar}), 100.1 (CH_{Ar}), 35.0 (C(CH₃)₃), 31.6 (3CH₃) ppm.

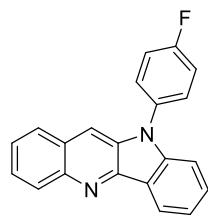
IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3048 (w), 2958 (w), 2902 (w), 2865 (w), 1604 (m), 1512 (m), 1457 (m), 1416 (m), 1391 (m), 1324 (m), 1217 (m), 847 (m), 740 (s). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 351 (25), 350 ([M]⁺, 100), 336 (17), 335 (76), 320 (14), 293 (11), 217 (27), 190 (20), 167 (11), 153 (28), 90 (12), 89 (21), 41 (15), 39 (11). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₂₅H₂₂N₂ [M+H]⁺ 351.18558, gefunden 351.18577.

10-(4-Methoxyphenyl)-10H-indolo[3,2-*b*]chinolin (3c)



2 (0.14 mmol, 50.0 mg), Amin (0.21 mmol, 25.9 mg), Pd₂dba₃ (0.007 mmol, 6.4 mg), PtBu₃·HBF₄ (0.014 mmol, 4.1 mg) und NaOtBu (0.33 mmol, 32.0 mg) in 2.0 mL trockenem Toluol ergibt **3c** als gelben Feststoff (22.5 mg, 50%), **mp.** 128 - 129 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 8.52 (d, ³J = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.27 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.79 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.74 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.56 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.5 - 7.33 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.27 (d, ³J = 7.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.04 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.81 (s, 3H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 159.2 (C_{Ar}), 146.0 (C_{Ar}), 145.3 (C_{Ar}), 144.4 (C_{Ar}), 134.5 (C_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.6 (C_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.4 (2CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 127.0 (C_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 122.3 (CH_{Ar}), 121.8 (C_{Ar}), 120.6 (CH_{Ar}), 115.5 (2CH_{Ar}), 112.4 (CH_{Ar}), 109.8 (CH_{Ar}), 55.7 (OCH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 3004 (w), 2952 (w), 2930 (w), 2903 (w), 2833 (w), 1606 (m), 1511 (m), 1457 (m), 1413 (m), 1325 (m), 1246 (m), 1215 (m), 1179 (m), 1032 (m), 832 (m), 742 (s). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 325 (29), 324 ([M]⁺, 100), 309 (32), 281 (22), 280 (26), 279 (26), 140 (11), 64 (10), 63 (13). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₂₂H₁₆N₂O [M+H]⁺ 325.13354, gefunden 325.13388.

10-(4-Fluorophenyl)-10H-indolo[3,2-*b*]chinolin (3d)

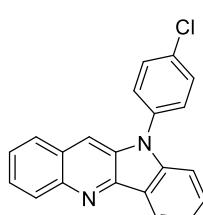


2 (0.14 mmol, 50.0 mg), Amin (0.21 mmol, 0.02 mL), Pd₂dba₃ (0.007 mmol, 6.4 mg), BINAP (0.007 mmol, 4.4 mg) und NaOtBu (0.33 mmol, 32.0 mg) in 2.0 mL trockenem Toluol ergibt **3d** als gelben Feststoff (41.0 mg, 95%), **mp.** 160 - 161 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 8.46 (dt, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.22 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (d, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.69 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.53 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.47 - 7.32 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.27 - 7.15 (m, 4H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 161.8 (d, ¹J_{C,F} = 248.1 Hz, CF), 146.1 (C_{Ar}), 144.8 (C_{Ar}), 144.6 (C_{Ar}), 134.1 (C_{Ar}), 133.1 (d, ⁴J_{C,F} = 3.1 Hz, C_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 128.9 (d, ³J_{C,F} = 8.6 Hz, 2CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 126.9 (C_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 122.3 (CH_{Ar}), 122.1 (C_{Ar}),

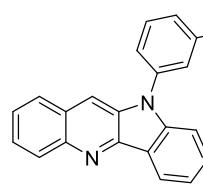
120.9 (CH_{Ar}), 117.2 (d, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 22.8 \text{ Hz}$, 2 CH_{Ar}), 112.2 (CH_{Ar}), 109.6 (CH_{Ar}) ppm.

$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -112.80$ (CF) ppm. **IR (ATR, cm $^{-1}$):** $\tilde{\nu} = 3043$ (w), 1608 (m), 1510 (m), 1412 (m), 1325 (m), 1217 (m), 1135 (m), 840 (m), 808 (m), 734 (s). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 313 (25), 312 ([M] $^+$, 100), 311 (19), 310 (12), 156 (10), 95 (11), 75 (16). **HRMS (ESI):** Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{FN}_2$ 312.10573, gefunden 312.10549.

10-(4-Chlorophenyl)-10H-indolo[3,2-b]chinolin (3e)

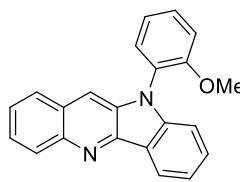
 **2** (0.14 mmol, 50.0 mg), Amin (0.21 mmol, 0.02 mL), Pd_2dba_3 (0.007 mmol, 6.4 mg), BINAP (0.007 mmol, 4.4 mg) und NaOtBu (0.33 mmol, 32.0 mg) in 2.0 mL trockenem Toluol ergibt **3e** als gelben Feststoff (31.5 mg, 87%), **mp.** 159 - 160 °C. **$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):** $\delta = 8.45$ (dd, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, $^4J = 1.1 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 8.21 (d, $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.75 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.68 (dd, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J = 1.4 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.58 - 7.32 (m, 7H, CH_{Ar}), 7.28 - 7.18 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):** $\delta = 146.1$ (C_{Ar}), 144.6 (C_{Ar}), 144.4 (C_{Ar}), 135.7 (C_{Ar}), 133.7 (C_{Ar}), 133.4 (C_{Ar}), 130.5 (2 CH_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 128.1 (2 CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 126.9 (C_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 122.3 (C_{Ar}), 122.2 (CH_{Ar}), 121.1 (CH_{Ar}), 112.3 (CH_{Ar}), 109.6 (CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR, cm $^{-1}$):** $\tilde{\nu} = 3084$ (w), 3054 (w), 2955 (w), 2928 (w), 2856 (w), 1606 (m), 1493 (m), 1472 (m), 1388 (m), 1325 (m), 1217 (m), 1086 (m), 831 (m), 742 (s). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 330 ([M] $^+$, 32), 329 (24), 328 ([M] $^+$, 100), 292 (19), 190 (18), 164 (13), 146 (24), 113 (13), 111 (25), 89 (28), 76 (12), 75 (46), 74 (11), 63 (19). **HRMS (ESI):** Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{ClN}_2$ [M+H] $^+$ 329.08401, gefunden 329.08437, berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{13}^{37}\text{ClN}_2$ [M+H] $^+$ 331.08177, gefunden 331.08235.

10-(3-Methoxyphenyl)-10H-indolo[3,2-b]chinolin (3f)

 **2** (0.14 mmol, 50.0 mg), Amin (0.21 mmol, 0.02 mL), Pd_2dba_3 (0.007 mmol, 6.4 mg), $\text{PrBu}_3\cdot\text{HBF}_4$ (0.014 mmol, 4.1 mg) und NaOtBu (0.33 mmol, 32.0 mg) in 2.0 mL trockenem Toluol ergibt **3f** als gelbes Öl (20.0 mg, 45%). **$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):** $\delta = 8.61$ (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 8.34 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.99 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.81 (dd, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J = 1.4 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.62 (ddd, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.56 - 7.38 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.33 (ddd, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, $^4J = 1.0 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.16 - 7.11 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.08 (t, $^4J = 2.2 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 6.99 (ddd, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, $^4J = 2.5 \text{ Hz}$, $^4J = 0.9 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 3.82 (s, 3H, OCH_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** $\delta = 161.2$ (C_{Ar}), 144.9 (C_{Ar}), 138.2 (C_{Ar}), 134.1 (C_{Ar}), 131.1 (CH_{Ar}), 130.3 (CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 122.7 (CH_{Ar}), 121.9 (C_{Ar}), 121.7 (C_{Ar}), 121.1 (CH_{Ar}), 119.1 (CH_{Ar}), 113.6 (CH_{Ar}), 113.3 (C_{Ar}), 113.2 (C_{Ar}), 112.7 (CH_{Ar}), 110.1 (CH_{Ar}), 55.7 (OCH_3) ppm. **IR (ATR, cm $^{-1}$):**

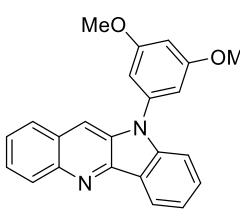
$\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 2924 (w), 1594 (m), 1497 (m), 1458 (m), 1388 (m), 1319 (m), 1254 (m), 1223 (m), 1212 (m), 1127 (m), 1035 (m), 785 (m), 730 (s), 675 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 325 (23), 324 ([M]⁺, 100), 281 (18), 280 (17), 279 (16), 140 (10), 92 (11), 89 (10), 64 (11), 63 (12). **HRMS (ESI)**: Berechnet für C₂₂H₁₆N₂O [M+H]⁺ 325.13354, gefunden 325.13396.

10-(2-Methoxyphenyl)-10H-indolo[3,2-b]chinolin (3g)

 **2** (0.14 mmol, 50.0 mg), Amin (0.21 mmol, 0.02 mL), Pd₂dba₃ (0.007 mmol, 6.4 mg), PtBu₃·HBF₄ (0.014 mmol, 4.1 mg) und NaOtBu (0.33 mmol, 32.0 mg) in 2.0 mL trockenem Toluol ergibt **3g** als gelben Feststoff (17.2 mg, 39%), **mp.** 198 - 199 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.58 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.33 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.78 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.67 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.58 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.53 - 7.38 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.29 (ddd, ³J = 7.9 Hz, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.19 - 7.06 (m, 3H, CH_{Ar}), 3.62 (s, 3H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 156.0 (C_{Ar}), 146.0 (C_{Ar}), 145.4 (C_{Ar}), 144.0 (C_{Ar}), 134.5 (C_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 127.1 (C_{Ar}), 126.8 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 125.1 (C_{Ar}), 122.4 (CH_{Ar}), 121.7 (C_{Ar}), 121.5 (CH_{Ar}), 120.6 (CH_{Ar}), 113.4 (CH_{Ar}), 113.0 (CH_{Ar}), 110.4 (CH_{Ar}), 55.8 (OCH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 3015 (w), 2954 (w), 2930 (w), 2835 (w), 1606 (m), 1499 (m), 1460 (m), 1390 (m), 1325 (m), 1245 (m), 1217 (m), 1178 (m), 1018 (m), 762 (m), 738 (s). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 325 (19), 324 ([M]⁺, 100), 309 (45), 308 (10), 280 (15), 279 (25), 140 (11), 63 (11), 51 (13). **HRMS (ESI)**: Berechnet für C₂₂H₁₆N₂O [M+H]⁺ 325.13354, gefunden 325.13387.

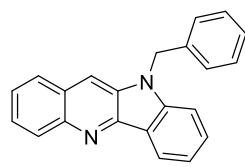
10-(3,5-Dimethoxyphenyl)-10H-indolo[3,2-b]chinolin (3h)

 **2** (0.14 mmol, 50.0 mg), Amin (0.21 mmol, 0.02 mL), Pd₂dba₃ (0.007 mmol, 6.4 mg), PtBu₃·HBF₄ (0.014 mmol, 4.1 mg) und NaOtBu (0.33 mmol, 32.0 mg) in 2.0 mL trockenem Toluol ergibt **3h** als gelben Feststoff (26.0 mg, 54%), **mp.** 182 - 183 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.65 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.39 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.09 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.90 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.74 - 7.49 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.40 (ddd, ³J = 7.9 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.78 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.62 (dd, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 3.87 (s, 6H, 2OCH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 162.1 (2C_{Ar}), 144.7 (C_{Ar}), 144.4 (C_{Ar}), 138.8 (C_{Ar}), 134.0 (C_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 127.0 (C_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 122.5 (CH_{Ar}), 122.1 (C_{Ar}), 121.0 (CH_{Ar}), 113.1 (CH_{Ar}), 113.1 (C_{Ar}), 110.3 (CH_{Ar}), 105.2 (2CH_{Ar}), 100.0 (CH_{Ar}), 55.8 (2OCH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 3053

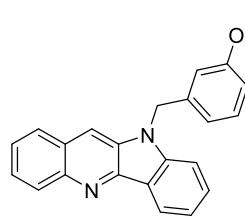
(w), 2999 (w), 2928 (w), 2834 (w), 1594 (m), 1459 (m), 1408 (m), 1203 (m), 1152 (m), 1056 (m), 822 (m), 750 (m), 733 (s), 694 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 355 (23), 354 ([M]⁺, 100), 295 (11), 279 (4), 267 (7), 177 (4), 140 (5), 89 (4), 79 (5), 63 (4). **HRMS (ESI)**: Berechnet für C₂₃H₁₈N₂O₂ [M+H]⁺ 355.14410, gefunden 355.14440.

10-Benzyl-10H-indolo[3,2-b]chinolin (3i)



2 (0.14 mmol, 50.0 mg), Amin (0.21 mmol, 0.02 mL), Pd₂dba₃ (0.007 mmol, 6.4 mg), BINAP (0.007 mmol, 4.4 mg) und NaOtBu (0.33 mmol, 32.0 mg) in 2.0 mL trockenem Toluol ergibt **3i** als gelben Feststoff (38.0 mg, 89%), **mp.** 142 - 143 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.48 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.23 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.67 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.62 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.51 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.42 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.34 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.24 - 7.06 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.03 - 6.93 (m, 2H, CH_{Ar}), 5.24 (s, 2H, CH₂) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃)**: δ = 145.9 (C_{Ar}), 144.6 (C_{Ar}), 144.1 (C_{Ar}), 136.4 (C_{Ar}), 133.7 (C_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.9 (2CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 126.8 (C_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 126.4 (2CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 122.3 (CH_{Ar}), 121.7 (C_{Ar}), 120.1 (CH_{Ar}), 111.5 (CH_{Ar}), 109.0 (CH_{Ar}), 46.6 (CH₂) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 3083 (w), 3057 (w), 3030 (w), 3004 (w), 2922 (w), 1604 (m), 1490 (m), 1474 (m), 1398 (m), 1343 (m), 1326 (m), 1200 (m), 1118 (m), 850 (m), 767 (m), 746 (s), 732 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 309 (11), 308 ([M]⁺, 44), 217 (22), 190 (12), 91 (100), 89 (13), 65 (15). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₂H₁₆N₂ 308.13080, gefunden 308.13072.

10-(3-Methoxybenzyl)-10H-indolo[3,2-b]chinolin (3j)

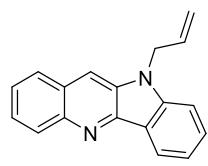


2 (0.14 mmol, 50.0 mg), Amin (0.21 mmol, 0.02 mL), Pd₂dba₃ (0.007 mmol, 6.4 mg), BINAP (0.007 mmol, 4.4 mg) und NaOtBu (0.33 mmol, 32.0 mg) in 2.0 mL trockenem Toluol ergibt **3j** als gelben Feststoff (33.7 mg, 72%), **mp.** 120 - 121 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.49 (dt, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.25 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.72 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.70 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.54 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.50 - 7.42 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.38 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.25 - 7.18 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.06 (t, ³J = 7.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.71 - 6.55 (m, 3H, CH_{Ar}), 5.29 (s, 2H, CH₂), 3.55 (s, 3H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃)**: δ = 160.1 (C_{Ar}), 145.9 (C_{Ar}), 144.7 (C_{Ar}), 144.1 (C_{Ar}), 138.1 (C_{Ar}), 133.8 (C_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 126.9 (C_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 122.3 (CH_{Ar}), 121.7 (C_{Ar}), 120.2 (CH_{Ar}), 118.7 (CH_{Ar}), 112.7

(CH_{Ar}), 112.5 (CH_{Ar}), 111.6 (CH_{Ar}), 109.0 (CH_{Ar}), 55.2 (OCH₃), 46.7 (CH₂) ppm.

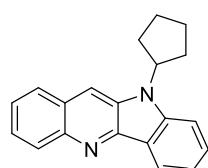
IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3089 (w), 3040 (w), 2959 (w), 2930 (w), 2834 (w), 1606 (m), 1583 (m), 1474 (m), 1397 (m), 1333 (m), 1322 (m), 1270 (m), 1195 (m), 1148 (m), 1040 (m), 740 (s), 704 (m). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 339 (25), 338 ([M]⁺, 100), 217 (11), 121 (67), 91 (12). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₂₃H₁₈N₂O [M+H]⁺ 339.14919, gefunden 339.14947.

10-Allyl-10H-indolo[3,2-*b*]chinolin (3k)



2 (0.14 mmol, 50.0 mg), Amin (0.21 mmol, 0.02 mL), Pd₂dba₃ (0.007 mmol, 6.4 mg), BINAP (0.007 mmol, 4.4 mg) und NaOtBu (0.33 mmol, 32.0 mg) in 2.0 mL trockenem Toluol ergibt **3k** als gelbes Öl (33.0 mg, 92%). **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 8.46 (dt, ³J = 7.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.23 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.75 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.67 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.61 - 7.33 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.26 - 7.11 (m, 2H, CH_{Ar}), 5.84 (ddt, ³J = 17.0 Hz, ³J = 10.0 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H, CH-allyl), 5.04 (dd, ³J = 10.3 Hz, ²J = 1.3 Hz, 1H, CH-allyl (cis)), 4.92 (dd, ³J = 17.2 Hz, ²J = 1.5 Hz, 1H, CH-allyl (trans)), 4.67 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, CH₂-allyl) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 145.9 (C_{Ar}), 144.4 (C_{Ar}), 144.0 (C_{Ar}), 133.4 (C_{Ar}), 131.7 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 126.8 (C_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 125.3 (CH_{Ar}), 122.2 (CH_{Ar}), 121.6 (C_{Ar}), 119.9 (CH_{Ar}), 117.2 (CH=CH₂), 111.3 (CH_{Ar}), 108.9 (CH_{Ar}), 45.3 (CH₂-allyl) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3375 (w), 3054 (w), 2980 (w), 2918 (w), 2745 (w), 2602 (w), 2495 (w), 1605 (m), 1474 (m), 1397 (m), 1326 (m), 1201 (m), 1120 (m), 744 (s). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 259 (19), 258 ([M]⁺, 100), 257 (18), 231 (22), 218 (13), 217 (77), 216 (11), 190 (51), 89 (18). **HRMS (EI):** Berechnet für C₁₈H₁₄N₂ 258.11515, gefunden 258.11507.

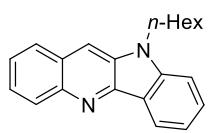
10-Zyklopentyl-10H-indolo[3,2-*b*]chinolin (3l)



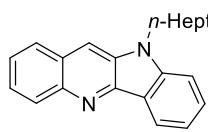
2 (0.14 mmol, 50.0 mg), Amin (0.21 mmol, 0.02 mL), Pd₂dba₃ (0.007 mmol, 6.4 mg), BINAP (0.007 mmol, 4.4 mg) und NaOtBu (0.33 mmol, 32.0 mg) in 2.0 mL trockenem Toluol ergibt **3l** als gelben Feststoff (26.6 mg, 67%), **mp.** 132 - 133 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 8.50 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.24 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.91 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.84 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.61 - 7.34 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.21 (ddd, ³J = 7.9 Hz, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 5.03 (p, ³J = 8.8 Hz, 1H, CH), 2.37 - 2.17 (m, 2H, CH₂), 2.15 - 1.89 (m, 4H, 2CH₂), 1.87 - 1.62 (m, 2H, CH₂) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 146.2 (C_{Ar}), 143.9 (C_{Ar}), 143.7 (C_{Ar}), 132.6 (C_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 125.3 (CH_{Ar}), 122.4 (CH_{Ar}), 122.1 (C_{Ar}), 119.6 (CH_{Ar}), 112.4 (CH_{Ar}), 109.9

(CH_{Ar}), 56.1 (CH), 28.9 (2CH₂), 25.4 (2CH₂) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 2951 (w), 2869 (w), 1600 (m), 1473 (m), 1455 (m), 1407 (m), 1321 (m), 1209 (m), 1139 (m), 1119 (m), 742 (s). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 287 (11), 286 ([M]⁺, 67), 257 (14), 256 (11), 219 (17), 218 (100), 117 (39), 216 (28), 190 (30), 89 (17), 69 (44), 67 (10), 41 (56), 39 (22). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₂₀H₁₈N₂ [M+H]⁺ 287.15428, gefunden 287.15404.

10-n-Hexyl-10H-indolo[3,2-b]chinolin (3m)

 **2** (0.14 mmol, 50.0 mg), Amin (0.21 mmol, 0.02 mL), Pd₂dba₃ (0.007 mmol, 6.4 mg), BINAP (0.007 mmol, 4.4 mg) und NaOtBu (0.33 mmol, 32.0 mg) in 2.0 mL trockenem Toluol ergibt **3m** als gelbes Öl (28.0 mg, 67%). **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 8.59 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.36 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.93 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.87 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.64 (tdd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.53 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.42 - 7.29 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.24 (t, ³J = 7.2 Hz, 2H, CH₂), 1.98 - 1.78 (m, 2H, CH₂), 1.51 - 1.13 (m, 6H, CH₂), 0.97 - 0.76 (m, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 145.9 (C_{Ar}), 144.5 (C_{Ar}), 143.8 (C_{Ar}), 133.6 (C_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 126.9 (C_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 125.3 (CH_{Ar}), 122.3 (CH_{Ar}), 121.5 (C_{Ar}), 119.7 (CH_{Ar}), 111.1 (CH_{Ar}), 108.8 (CH_{Ar}), 43.3 (CH₂), 31.6 (CH₂), 28.6 (CH₂), 27.1 (CH₂), 22.6 (CH₂), 14.1 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 2953 (w), 2925 (w), 2854 (w), 1604 (m), 1474 (m), 1399 (m), 1342 (m), 1325 (m), 1193 (m), 1118 (m), 743 (s). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 302 ([M]⁺, 46), 232 (17), 231 (100). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₂₁H₂₂N₂ [M+H]⁺ 303.18558, gefunden 303.18578.

10-n-Heptyl-10H-indolo[3,2-b]chinolin (3n)

 **2** (0.14 mmol, 50.0 mg), Amin (0.21 mmol, 0.02 mL), Pd₂dba₃ (0.007 mmol, 6.4 mg), BINAP (0.007 mmol, 4.4 mg) und NaOtBu (0.33 mmol, 32.0 mg) in 2.0 mL trockenem Toluol ergibt **3n** als gelbes Öl (43.3 mg, 83%). **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 8.45 (dt, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.23 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.77 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.69 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.56 - 7.50 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.50 - 7.44 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.38 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.25 - 7.11 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.05 (t, ³J = 7.2 Hz, 2H, CH₂), 1.79 - 1.62 (m, 2H, CH₂), 1.29 - 1.04 (m, 8H, CH₂), 0.84 - 0.66 (m, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 145.9 (C_{Ar}), 144.5 (C_{Ar}), 143.9 (C_{Ar}), 133.5 (C_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.9 (C_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 125.2 (CH_{Ar}), 122.2 (CH_{Ar}), 121.6 (C_{Ar}), 119.6 (CH_{Ar}), 110.9 (CH_{Ar}), 108.7 (CH_{Ar}), 43.2 (CH₂), 31.8 (CH₂), 29.1 (CH₂), 28.6 (CH₂), 27.3 (CH₂),

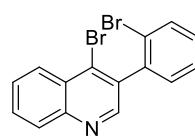
22.6 (CH₂), 14.1 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 2952 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1605 (m), 1474 (m), 1399 (m), 1342 (m), 1325 (m), 1118 (m), 742 (s). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 316 ([M]⁺, 36), 232 (19), 231 (100), 43 (14), 41 (17), 29 (14). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₂₂H₂₄N₂ [M+H]⁺ 317.20123, gefunden 317.20139.

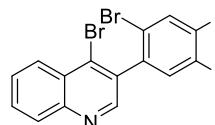
(2) 11H-Indolo[3,2-c]chinoline

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der 4-Brom-3-(2-bromphenyl)-chinoline 5a-c

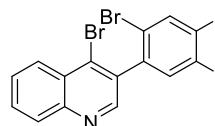
In einem mit Argon gefüllten Druckrohr wurden 4-Brom-3-iodchinolin (**4**) (1.0 Äq.), Boronsäure (1.4 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (5.0 mol%) und Na₂CO₃ (2.0 Äq.) gegeben, gefolgt von einem Gemisch aus trockenem DMF und destilliertem Wasser (10.0 mL:1.0 mL/0.3 mmol **4**). Die Lösung wurde für 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit destilliertem Wasser verdünnt, die wässrige Phase dreimal mit Essigsäureethylestern extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Heptan/ Essigsäureethylester 20:1).

4-Brom-3-(2-bromphenyl)chinolin (5a)


4 (0.3 mmol, 100.0 mg), *ortho*-Bromphenylboronsäure (0.42 mmol, 84.0 mg), Pd(PPh₃)₄ (0.015 mmol, 17.0 mg) und Na₂CO₃ (0.6 mmol, 63.6 mg) in 1.0 mL trockenem DMF und 0.1 mL destilliertem Wasser ergibt **5a** als weißen Feststoff (96.0 mg, 88%), **mp.** 94 - 96 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 8.70 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.33 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.21 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.82 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.77 - 7.68 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.50 - 7.32 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.39 - 7.28 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 150.4 (CH_{Ar}), 147.7 (C_{Ar}), 139.2 (C_{Ar}), 136.0 (C_{Ar}), 135.2 (C_{Ar}), 133.1 (CH_{Ar}), 131.6 (CH_{Ar}), 130.7 (CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 127.9 (C_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 123.9 (C_{Ar}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 2924 (w), 2852 (w), 1551 (m), 1479 (m), 1429 (m), 1338 (m), 1254 (w), 1024 (m), 864 (m), 808 (m), 754 (s), 717 (m). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 365 ([M]⁺, 16), 363 ([M]⁺, 36), 361 ([M]⁺, 21), 284 (29), 282 (41), 204 (22), 203 (100), 202 (14), 176 (38), 175 (14), 150 (20), 110 (10), 101 (10), 99 (15), 98 (17), 88 (31), 87 (16), 75 (21), 74 (26), 63 (18), 62 (14), 51 (23), 50 (29), 39 (27). **HRMS (EI):** Berechnet für C₁₅H₉NBr₂ [M]⁺ 360.90963, gefunden 360.90906, berechnet für C₁₅H₉NBr⁸¹Br [M]⁺ 362.90758, gefunden 362.90699, berechnet für C₁₅H₉N⁸¹Br₂ [M]⁺ 364.90553, gefunden 364.90526.

4-Brom-3-(2-brom-4,5-dimethylphenyl)chinolin (5b)

4 (0.3 mmol, 100.0 mg), Boronsäure (0.42 mmol, 96.1 mg), Pd(PPh₃)₄ (0.015 mmol, 17.0 mg) und Na₂CO₃ (0.6 mmol, 63.6 mg) in 1.0 mL trockenem DMF und 0.1 mL destilliertem Wasser ergibt **5b** als roten Feststoff (109.0 mg, 93%), **mp.** 102 - 104 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.69 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.32 - 8.27 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.20 - 8.14 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.76 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.65 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 6.7 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.49 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.11 (s, 1H, CH_{Ar}), 2.30 (s, 3H, CH₃), 2.26 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 150.9 (CH_{Ar}), 147.9 (C_{Ar}), 139.2 (C_{Ar}), 136.4 (C_{Ar}), 136.1 (C_{Ar}), 135.9 (C_{Ar}), 134.7 (C_{Ar}), 133.5 (CH_{Ar}), 132.3 (CH_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 127.7 (C_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 120.2 (C_{Ar}), 19.5 (CH₃), 19.4 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3065 (w), 2966 (w), 2941 (w), 2917 (w), 2856 (w), 1551 (m), 1481 (m), 1442 (m), 1331 (m), 933 (m), 841 (m), 752 (s), 683 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 393 (43), 391 ([M]⁺, 100), 389 ([M]⁺, 49), 313 (25), 312 (46), 310 (25), 231 (90), 230 (37), 216 (48), 214 (20), 203 (24), 202 (70), 189 (29), 151 (19), 127 (20), 126 (18), 115 (24), 101 (45). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₁₇H₁₃NBr₂ [M]⁺ 388.94093, gefunden 388.94076, berechnet für C₁₇H₁₃NBr⁸¹Br [M]⁺ 390.93888, gefunden 390.93918.

4-Brom-3-(2-brom-4,5-dimethoxyphenyl)chinolin (5c)

4 (0.3 mmol, 100.0 mg), Boronsäure (0.42 mmol, 109.6 mg), Pd(PPh₃)₄ (0.015 mmol, 17.0 mg) und Na₂CO₃ (0.6 mmol, 63.6 mg) in 1.0 mL trockenem DMF und 0.1 mL destilliertem Wasser ergibt **5c** als gelben Feststoff (124.0 mg, 98%), **mp.** 120 - 122 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.68 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.28 - 8.22 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.15 - 8.10 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.62 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.14 (s, 1H, CH_{Ar}), 6.82 (s, 1H, CH_{Ar}), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 3.82 (s, 3H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 151.0 (CH_{Ar}), 149.8 (C_{Ar}), 148.3 (C_{Ar}), 147.8 (C_{Ar}), 135.7 (C_{Ar}), 135.0 (C_{Ar}), 131.0 (C_{Ar}), 130.3 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 127.6 (C_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 115.3 (CH_{Ar}), 113.9 (CH_{Ar}), 113.9 (C_{Ar}), 56.2 (OCH₃), 56.1 (OCH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3057 (w), 3011 (w), 2957 (w), 2935 (w), 2904 (w), 2833 (w), 1603 (m), 1589 (m), 1549 (m), 1512 (m), 1499 (m), 1460 (m), 1437 (m), 1385 (m), 1331 (s), 1244 (w), 1209 (m), 1175 (m), 1032 (m), 785 (m), 752 (s), 675 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 426 (16), 425 ([M]⁺, 48), 424 (22), 423 ([M]⁺, 100), 421 ([M]⁺, 56), 380 (15), 301 (21), 299 (20), 248 (19), 220 (19), 219 (25), 205 (17), 190 (20), 177 (48), 176 (17), 163 (16), 150 (36), 111 (22). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₁₇H₁₃O₂NBr₂ [M]⁺ 420.93076, gefunden 420.93051,

berechnet für $C_{17}H_{13}O_2NBr^{81}Br [M]^+$ 422.92871, gefunden 422.92869, berechnet für $C_{17}H_{13}O_2N^{81}Br_2 [M]^+$ 424.92666, gefunden 424.92697.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Indolochinoline 6a-k

Chinoline **5a-c** (1.0 Äq.), Amin (1.5 Äq.), Pd_2dba_3 (5.0mol%), $PtBu_3\cdot HBF_4$ (10.0mol%) oder BINAP (5.0mol%) und $NaOtBu$ (2.4 Äq.) wurden in einem mit Argon gefüllten Druckrohr in trockenem Toluol (3.0 mL/0.3 mmol **5**) gelöst. Das Gefäß wurde ein weiteres Mal mit Argon gefüllt und mit einem Teflondeckel verschlossen. Das Gemisch wurde für 24 Stunden auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit destilliertem Wasser verdünnt und dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Heptan/Essigsäureethylester 2:1).

11-(4-Tolyl)-11H-indolo[3,2-c]chinolin (6a)

5a (0.28 mmol, 100.0 mg), Amin (0.41 mmol, 44.3 mg), Pd_2dba_3 (0.014 mmol, 12.6 mg), $PtBu_3\cdot HBF_4$ (0.028 mmol, 8.0 mg) und $NaOtBu$ (0.66 mmol, 63.0 mg) in 3.0 mL trockenem Toluol ergibt **6a** als gelben Feststoff (63.0 mg, 74%), **mp.** 195 - 197 °C. **1H NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.63 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.32 - 8.21 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.62 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.50 - 7.37 (m, 7H, CH_{Ar}), 7.31 - 7.26 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.22 - 7.17 (m, 1H, CH_{Ar}), 2.58 (s, 3H, CH_3) ppm. **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 146.8 (C_{Ar}), 144.6 (CH_{Ar}), 142.1 (C_{Ar}), 140.1 (C_{Ar}), 139.8 (C_{Ar}), 135.9 (C_{Ar}), 131.1 (2 CH_{Ar}), 130.3 (CH_{Ar}), 128.6 (2 CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 122.1 (CH_{Ar}), 121.9 (C_{Ar}), 121.8 (CH_{Ar}), 119.7 (CH_{Ar}), 117.8 (C_{Ar}), 115.5 (C_{Ar}), 110.9 (CH_{Ar}), 21.6 (CH_3) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 3051 (w), 3034 (w), 2962 (w), 2918 (w), 2858 (w), 1562 (m), 1510 (m), 1435 (m), 1360 (m), 1269 (m), 1221 (m), 1107 (m), 918 (m), 823 (m), 758 (m), 735 (s), 706 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 309 (24), 308 ([M]⁺, 100), 307 (31), 305 (10), 293 (15), 292 (17), 147 (11), 91 (10), 89 (16), 65 (19), 39 (11). **HRMS (EI)**: Berechnet für $C_{22}H_{16}N_2$ [M]⁺ 308.13080, gefunden 308.13087.

11-(4-(tert-Butyl)phenyl)-11H-indolo[3,2-c]chinolin (6b)

5a (0.28 mmol, 100.0 mg), Amin (0.41 mmol, 61.6 mL), Pd_2dba_3 (0.014 mmol, 12.6 mg), $PtBu_3\cdot HBF_4$ (0.028 mmol, 8.0 mg) und $NaOtBu$ (0.66 mmol, 63.0 mg) in 3.0 mL trockenem Toluol ergibt **6b** als gelben Feststoff (79.0 mg, 82%), **mp.** 249 - 251 °C. **1H NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.52 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.20 - 8.10 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.55 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 1.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.49 (dd, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H,

CH_{Ar}), 7.35 - 7.25 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.16 (dd, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, $^4J = 1.4 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.12 - 7.07 (m, 1H, CH_{Ar}), 1.37 (s, 9H, 3CH_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** $\delta = 152.9$ (C_{Ar}), 146.7 (C_{Ar}), 144.5 (CH_{Ar}), 142.0 (C_{Ar}), 140.0 (C_{Ar}), 135.7 (C_{Ar}), 130.3 (CH_{Ar}), 128.5 (2 CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.2 (2 CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.3 (CH_{Ar}), 122.0 (CH_{Ar}), 121.8 (C_{Ar}), 121.6 (CH_{Ar}), 119.6 (CH_{Ar}), 117.7 (C_{Ar}), 115.4 (C_{Ar}), 110.9 (CH_{Ar}), 35.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.5 (3 CH_3) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu} = 3051$ (w), 2960 (w), 2903 (w), 2868 (w), 1560 (m), 1510 (m), 1462 (m), 1435 (m), 1412 (m), 1358 (m), 1269 (m), 1225 (m), 1014 (m), 926 (m), 741 (s). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 351 (35), 350 ([M]⁺, 100), 336 (25), 335 (73), 319 (11), 317 (12), 305 (10), 293 (37), 292 (14), 291 (12), 153 (21), 152 (20), 115 (11), 57 (24), 41 (18), 39 (16). **HRMS (EI):** Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2$ [M]⁺ 350.17775, gefunden 350.17742.

11-(4-Methoxyphenyl)-11*H*-indolo[3,2-*c*]chinolin (6c)

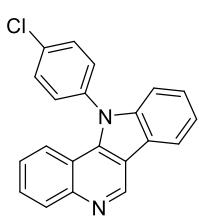
5a (0.28 mmol, 100.0 mg), Amin (0.41 mmol, 50.9 mg), Pd_2dba_3 (0.014 mmol, 12.6 mg), $\text{PtBu}_3\cdot\text{HBF}_4$ (0.028 mmol, 8.0 mg) und NaOtBu (0.66 mmol, 63.0 mg) in 3.0 mL trockenem Toluol ergibt **6c** als gelben Feststoff (65.0 mg, 73%), **mp.** 165 - 167 °C. **$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):** $\delta = 9.52$ (s, 1H, CH_{Ar}), 8.21 - 8.13 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.53 (ddd, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, $^3J = 5.6 \text{ Hz}$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.36 - 7.30 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.20 (dd, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, $^4J = 1.3 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.12 - 7.05 (m, 3H, CH_{Ar}), 3.88 (s, 3H, OCH_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):** $\delta = 160.3$ (C_{Ar}), 146.6 (C_{Ar}), 144.4 (CH_{Ar}), 142.2 (C_{Ar}), 140.2 (C_{Ar}), 130.9 (C_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 130.0 (2 CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 121.9 (CH_{Ar}), 121.8 (C_{Ar}), 121.7 (CH_{Ar}), 119.6 (CH_{Ar}), 117.7 (C_{Ar}), 115.5 (2 CH_{Ar}), 115.3 (C_{Ar}), 110.8 (CH_{Ar}), 55.7 (OCH_3) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu} = 3051$ (w), 3007 (w), 2960 (w), 2935 (w), 2839 (w), 1562 (m), 1510 (m), 1433 (m), 1358 (m), 1246 (m), 1223 (m), 1024 (m), 764 (m), 739 (s). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 325 (27), 324 ([M]⁺, 100), 309 (12), 281 (14), 180 (41), 279 (25), 140 (18), 63 (10). **HRMS (EI):** Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ [M]⁺ 324.12571, gefunden 324.12568.

11-(4-Fluorophenyl)-11*H*-indolo[3,2-*c*]chinolin (6d)

5a (0.28 mmol, 100.0 mg), Amin (0.41 mmol, 0.04 mL), Pd_2dba_3 (0.014 mmol, 12.6 mg), BINAP (0.014 mmol, 8.6 mg) und NaOtBu (0.66 mmol, 63.0 mg) in 3.0 mL trockenem Toluol ergibt **6d** als gelben Feststoff (82.0 mg, 95%), **mp.** 223 - 225 °C. **$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):** $\delta = 9.60$ (s, 1H, CH_{Ar}), 8.28 (d, $^3J = 5.4 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 8.25 (d, $^3J = 5.2 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.67 - 7.49 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.55 - 7.48 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.47 - 7.40 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.38 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.35 - 7.25 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.19 - 7.13 (m, 1H, CH_{Ar}) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):** $\delta = 161.9$ (d, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 250.3 \text{ Hz}$, CF), 145.6 (C_{Ar}),

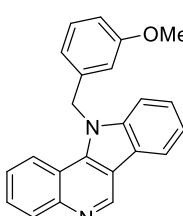
143.3 (CH_{Ar}), 140.9 (C_{Ar}), 138.9 (C_{Ar}), 133.4 (d, ⁴J_{C,F} = 3.4 Hz, C_{Ar}), 129.7 (d, ³J_{C,F} = 8.8 Hz, 2CH_{Ar}), 129.3 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 125.0 (CH_{Ar}), 124.5 (CH_{Ar}), 120.9 (CH_{Ar}), 120.8 (C_{Ar}), 120.6 (CH_{Ar}), 118.7 (CH_{Ar}), 116.4 (d, ²J_{C,F} = 22.8 Hz, 2CH_{Ar}), 116.4 (C_{Ar}), 114.4 (C_{Ar}), 109.5 (CH_{Ar}) ppm. **¹⁹F NMR (235 MHz, CDCl₃)**: δ = -110.5 (CF) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3061 (w), 3038 (w), 2953 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1562 (w), 1504 (m), 1433 (m), 1360 (m), 1221 (m), 1151 (m), 1090 (m), 816 (m), 758 (m), 737 (s). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 313 (23), 312 ([M]⁺, 100), 311 (55), 310 (14), 156 (9), 95 (9), 75 (16). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₁H₁₃N₂F [M]⁺ 312.10573, gefunden 312.10532.

11-(4-Chlorphenyl)-11H-indolo[3,2-c]chinolin (6e)



5a (0.28 mmol, 100.0 mg), Amin (0.41 mmol, 0.04 mL), Pd₂dba₃ (0.014 mmol, 12.6 mg), BINAP (0.014 mmol, 8.6 mg) und NaOtBu (0.66 mmol, 63.0 mg) in 3.0 mL trockenem Toluol ergibt **6e** als gelben Feststoff (57.2 mg, 63%), **mp.** 235 - 237 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)**: δ = 9.59 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.31 - 8.21 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.69 - 7.60 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.51 - 7.41 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.40 - 7.27 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.20 - 7.14 (m, 1H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃)**: δ = 146.6 (C_{Ar}), 144.4 (CH_{Ar}), 141.7 (C_{Ar}), 139.8 (C_{Ar}), 137.0 (C_{Ar}), 135.6 (C_{Ar}), 130.7 (2CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 130.2 (2CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 122.0 (CH_{Ar}), 121.9 (C_{Ar}), 121.7 (CH_{Ar}), 119.8 (CH_{Ar}), 117.4 (C_{Ar}), 115.6 (C_{Ar}), 110.5 (CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3055 (w), 3034 (w), 1614 (w), 1562 (m), 1493 (m), 1433 (m), 1360 (m), 1269 (m), 1223 (m), 1086 (m), 760 (m), 737 (s), 716 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 330 ([M]⁺, 25), 329 (32), 328 ([M]⁺, 100), 327 (27), 292 (20), 291 (10), 147 (20), 146 (14), 75 (27). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₁H₁₃N₂Cl [M]⁺ 328.07618, gefunden 328.07519, berechnet für C₂₁H₁₃N₂³⁷Cl [M]⁺ 330.07323, gefunden 330.07272.

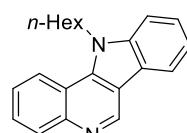
11-(3-Methoxybenzyl)-11H-indolo[3,2-c]chinolin (6f)



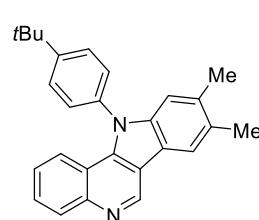
5a (0.28 mmol, 100.0 mg), Amin (0.41 mmol, 0.04 mL), Pd₂dba₃ (0.014 mmol, 12.6 mg), BINAP (0.014 mmol, 8.6 mg) und NaOtBu (0.66 mmol, 63.0 mg) in 3.0 mL trockenem Toluol ergibt **6f** als gelben Feststoff (88.0 mg, 94%), **mp.** 132 - 134 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)**: δ = 9.47 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.17 (dd, ³J = 11.0 Hz, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.08 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.55 (dd, ³J = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.43 - 7.27 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.12 (dd, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.70 (dd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.66 - 6.59 (m, 2H, CH_{Ar}), 5.78 (s, 2H, CH₂), 3.57 (s, 3H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃)**: δ = 160.3 (C_{Ar}), 146.7 (C_{Ar}), 144.3 (CH_{Ar}), 140.8 (C_{Ar}), 139.8 (C_{Ar}), 138.0 (C_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 130.3 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 121.9 (C_{Ar}), 121.8 (CH_{Ar}), 121.6 (CH_{Ar}), 119.8 (CH_{Ar}), 118.0 (CH_{Ar}), 117.7 (C_{Ar}), 115.4 (C_{Ar}),

112.7 (CH_{Ar}), 111.9 (CH_{Ar}), 109.7 (CH_{Ar}), 55.2 (OCH₃), 49.2 (CH₂) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3061 (w), 3001 (w), 2958 (w), 2930 (w), 2833 (w), 1597 (m), 1491 (m), 1458 (m), 1427 (m), 1333 (m), 1286 (m), 1256 (m), 1196 (m), 1157 (m), 1040 (m), 912 (m), 854 (m), 775 (m), 741 (s), 689 (m). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 339 (10), 338 ([M]⁺, 51), 217 (23), 216 (10), 190 (13), 121 (100), 91 (39), 78 (23), 77 (24), 65 (10). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₃H₁₈ON₂ [M]⁺ 338.14136, gefunden 338.14129.

11-*n*-Hexyl-11*H*-indolo[3,2-*c*]chinolin (6g)

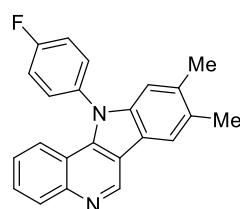
 **5a** (0.28 mmol, 100.0 mg), Amin (0.41 mmol, 0.04 mL), Pd₂dba₃ (0.014 mmol, 12.6 mg), BINAP (0.014 mmol, 8.6 mg) und NaOtBu (0.66 mmol, 63.0 mg) in 3.0 mL trockenem Toluol ergibt **6g** als gelben Feststoff (66.7 mg, 80%), **mp.** 69 - 71 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 9.53 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.39 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.34 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.22 (dt, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.64 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.57 - 7.54 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.40 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 5.3 Hz, ⁴J = 2.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 4.71 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H, CH₂), 2.03 (p, ³J = 7.6 Hz, 2H, CH₂), 1.61 - 1.46 (m, 2H, CH₂), 1.44 - 1.30 (m, 4H, CH₂), 0.90 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 146.3 (C_{Ar}), 144.0 (CH_{Ar}), 140.2 (C_{Ar}), 139.0 (C_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 121.7 (C_{Ar}), 121.6 (CH_{Ar}), 121.2 (CH_{Ar}), 119.8 (CH_{Ar}), 117.8 (C_{Ar}), 115.2 (C_{Ar}), 109.6 (CH_{Ar}), 45.8 (CH₂), 31.5 (CH₂), 29.7 (CH₂), 26.7 (CH₂), 22.5 (CH₂), 14.0 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 2958 (w), 2937 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1560 (m), 1514 (m), 1466 (m), 1441 (m), 1352 (m), 1333 (m), 1223 (m), 928 (m), 743 (s). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 303 (12), 302 ([M]⁺ 47), 232 (17), 231 (100), 218 (15), 190 (10), 43 (23), 41 (25), 29 (34). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₁H₂₂N₂ [M]⁺ 302.17775, gefunden 302.17791.

11-(4-(tert-Butyl)phenyl)-8,9-dimethyl-11*H*-indolo[3,2-*c*]chinolin (6h)

 **5b** (0.26 mmol, 100.0 mg), Amin (0.39 mmol, 58.0 mg), Pd₂dba₃ (0.013 mmol, 11.9 mg), PtBu₃·HBF₄ (0.026 mmol, 7.5 mg) und NaOtBu (0.62 mmol, 60.0 mg) in 3.0 mL trockenem Toluol ergibt **6h** als gelben Feststoff (84.6 mg, 81%), **mp.** 237 - 239 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 9.52 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.30 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.07 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.75 - 7.69 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.65 (dd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 6.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.50 - 7.44 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.39 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.32 - 7.26 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.02 (s, 1H, CH_{Ar}), 2.52 (s, 3H, CH₃), 2.43 (s, 3H, CH₃), 1.54 (s, 9H, 3CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 152.7 (C_{Ar}), 146.2 (C_{Ar}), 144.1 (CH_{Ar}), 141.1 (C_{Ar}), 139.8 (C_{Ar}), 135.9 (C_{Ar}), 135.4 (C_{Ar}), 130.6 (C_{Ar}), 130.0

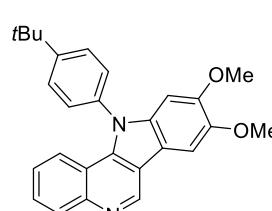
(CH_{Ar}), 128.2 (2CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 127.2 (2CH_{Ar}), 125.2 (CH_{Ar}), 121.9 (CH_{Ar}), 119.9 (C_{Ar}), 119.8 (CH_{Ar}), 117.8 (C_{Ar}), 115.4 (C_{Ar}), 111.3 (CH_{Ar}), 35.0 (C(CH₃)₃), 31.5 (3CH₃), 20.8 (CH₃), 20.1 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 3061 (w), 3034 (w), 2958 (w), 2858 (w), 1558 (m), 1510 (m), 1433 (m), 1352 (m), 1327 (m), 1263 (m), 1238 (m), 1182 (m), 1022 (m), 872 (m), 754 (s), 692 (m). **MS (EI, 70 eV)**: *m/z* (%) = 379 (34), 378 ([M]⁺, 100), 364 (13), 363 (45), 348 (11), 347 (13), 335 (12), 333 (10), 244 (10), 243 (10), 229 (11), 160 (15), 159 (11), 115 (13), 91 (11), 57 (42), 41 (27), 39 (16). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₇H₂₆N₂ [M]⁺ 378.20905, gefunden 378.20893.

11-(4-Fluorphenyl)-8,9-dimethyl-11H-indolo[3,2-c]chinolin (6i)



5b (0.26 mmol, 100.0 mg), Amin (0.39 mmol, 0.04 mL), Pd₂dba₃ (0.013 mmol, 11.9 mg), BINAP (0.013 mmol, 8.1 mg) und NaOtBu (0.62 mmol, 60.0 mg) in 3.0 mL trockenem Toluol ergibt **6i** als gelber Feststoff (76.8 mg, 82%), **mp.** 204 - 206 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)**: δ = 9.56 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.27 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.02 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.61 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.5 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.51 (ddd, ³J = 9.7 Hz, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.43 - 7.35 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.33 - 7.27 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.93 (s, 1H, CH_{Ar}), 2.48 (s, 3H, CH₃), 2.40 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃)**: δ = 162.9 (d, ¹J_{C,F} = 250.1 Hz, CF), 146.2 (C_{Ar}), 144.1 (CH_{Ar}), 141.0 (C_{Ar}), 139.7 (C_{Ar}), 135.7 (C_{Ar}), 134.7 (d, ⁴J_{C,F} = 3.3 Hz, C_{Ar}), 130.9 (C_{Ar}), 130.7 (d, ³J_{C,F} = 8.8 Hz, 2CH_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 121.5 (CH_{Ar}), 120.0 (CH_{Ar}), 119.9 (C_{Ar}), 117.6 (C_{Ar}), 117.4 (d, ²J_{C,F} = 22.8 Hz, 2CH_{Ar}), 115.5 (C_{Ar}), 111.0 (CH_{Ar}), 20.8 (CH₃), 20.1 (CH₃) ppm. **¹⁹F NMR (235 MHz, CDCl₃)**: δ = -110.8 (CF) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 3061 (w), 2964 (w), 2916 (w), 2854 (w), 1558 (w), 1506 (m), 1435 (m), 1354 (m), 1223 (m), 1146 (m), 1086 (m), 1013 (m), 924 (m), 870 (m), 851 (m), 833 (m), 812 (m), 760 (s), 717 (m). **MS (EI, 70 eV)**: *m/z* (%) = 341 (19), 340 ([M]⁺, 100), 339 (19), 325 (18), 324 (11), 162 (20), 75 (17). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₃H₁₇N₂F [M]⁺ 340.13703, gefunden 340.13706.

11-(4-(tert-Butyl)phenyl)-8,9-dimethoxy-11H-indolo[3,2-c]chinolin (6j)



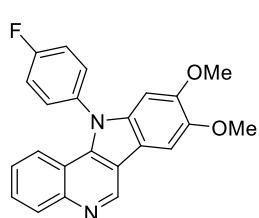
5c (0.24 mmol, 100.0 mg), Amin (0.36 mmol, 53.7 mg), Pd₂dba₃ (0.012 mmol, 11.0 mg), PtBu₃·HBF₄ (0.024 mmol, 7.0 mg) und NaOtBu (0.58 mmol, 55.7 mg) in 3.0 mL trockenem Toluol ergibt **6j** als gelben Feststoff (83.0 mg, 73%), **mp.** 210 - 212 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)**: δ = 9.53 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.24 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.71 - 7.64 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.57 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.3 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.44 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.30 - 7.19 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.65 (s, 1H, CH_{Ar}), 4.07 (s, 3H, OCH₃), 3.87 (s, 3H, OCH₃), 1.49 (s, 9H, 3CH₃) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 152.9 (C_{Ar}), 149.7 (C_{Ar}), 146.4 (C_{Ar}), 145.6 (C_{Ar}), 143.6 (CH_{Ar}), 139.3 (C_{Ar}), 136.8 (C_{Ar}), 135.8 (C_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 128.2 (2CH_{Ar}), 127.3 (2CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 125.2 (CH_{Ar}), 121.5 (CH_{Ar}), 117.8 (C_{Ar}), 115.6 (C_{Ar}), 114.0 (C_{Ar}), 101.3 (CH_{Ar}), 94.2 (CH_{Ar}), 56.6 (OCH₃), 56.4 (OCH₃), 35.1 (C(CH₃)₃), 31.5 (3CH₃) ppm.

IR (ATR, cm⁻¹): ̄ = 3059 (w), 3005 (w), 2960 (w), 2904 (w), 2868 (w), 2829 (w), 1713 (w), 1512 (m), 1479 (m), 1454 (m), 1427 (m), 1356 (m), 1335 (m), 1311 (m), 1263 (m), 1196 (m), 1138 (m), 1076 (m), 1020 (m), 906 (m), 843 (m), 756 (s). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 411 (26), 410 ([M]⁺, 100), 395 (14), 367 (13), 337 (18), 309 (14), 307 (10), 184 (11), 153 (12), 117 (10), 115 (12), 90 (10), 57 (22), 41 (34), 39 (10), 29 (17).

HRMS (EI): Berechnet für C₂₇H₂₆O₂N₂ [M]⁺ 410.19888, gefunden 410.19947.

11-(4-Fluorophenyl)-8,9-dimethoxy-11H-indolo[3,2-c]chinolin (6k)



5c (0.24 mmol, 100.0 mg), Amin (0.36 mmol, 0.04 mL), Pd₂dba₃ (0.012 mmol, 11.0 mg), BINAP (0.012 mmol, 7.5 mg) und NaOtBu (0.58 mmol, 55.7 mg) in 3.0 mL trockenem Toluol ergibt **6k** als gelben Feststoff (87.0 mg, 85%), **mp.** 175 - 177 °C.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.42 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.16 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.57 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.51 (dd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.45 (dd, ³J = 8.9 Hz, ⁴J = 4.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.35 – 7.27 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.20 - 7.16 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.50 (s, 1H, CH_{Ar}), 3.98 (s, 3H, OCH₃), 3.78 (s, 3H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 163.0 (d, ¹J_{C,F} = 250.4 Hz, CF), 149.8 (C_{Ar}), 146.5 (C_{Ar}), 145.7 (C_{Ar}), 143.7 (CH_{Ar}), 139.1 (C_{Ar}), 136.7 (C_{Ar}), 134.6 (d, ⁴J_{C,F} = 3.3 Hz, C_{Ar}), 130.8 (d, ³J_{C,F} = 8.8 Hz, 2CH_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 121.1 (CH_{Ar}), 117.6 (d, ²J_{C,F} = 22.8 Hz, 2CH_{Ar}), 117.5 (C_{Ar}), 115.7 (C_{Ar}), 114.0 (C_{Ar}), 101.4 (CH_{Ar}), 93.7 (CH_{Ar}), 56.6 (OCH₃), 56.3 (OCH₃) ppm. **¹⁹F NMR (235 MHz, CDCl₃):** δ = -110.4 (CF) ppm.

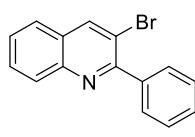
IR (ATR, cm⁻¹): ̄ = 3063 (w), 2980 (w), 2958 (w), 2930 (w), 2825 (w), 1626 (w), 1556 (w), 1506 (m), 1464 (m), 1412 (m), 1337 (m), 1313 (m), 1229 (m), 1198 (m), 1157 (m), 1136 (m), 1092 (m), 1011 (m), 864 (m), 814 (m), 750 (s), 650 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 373 (22), 372 ([M]⁺, 100), 358 (26), 357 (25), 330 (13), 329 (32), 314 (13), 299 (12), 297 (14), 286 (17), 285 (16), 284 (25), 231 (14), 186 (36), 165 (12), 157 (13), 137 (10), 128 (10), 107 (10). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₃H₁₇O₂N₂F [M]⁺ 372.12686, gefunden 372.12669.

(3) *Benzo[c]acridine***Allgemeine Vorschrift für die Synthese der 3-Brom-2-phenylchinoline 7a-f**

3-Brom-2-iodchinolin **1** (1.0 Äq.), Arylboronsäure (1.2 Äq.), Pd(dppf)Cl₂ (10.0 mol%) und Cs₂CO₃ (2.0 Äq.) wurden in einem mit Argon gefüllten Druckrohr in trockenem THF (2.0 mL/0.6 mmol **1**) gelöst. Daraufhin wurde das Gemisch für 17 Stunden auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die gesammelten DCM-Phasen wurden mit destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/ Essigsäureethylester 40:1).

3-Brom-2-phenylchinolin 7a

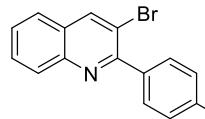
1 (0.6 mmol, 200.0 mg), Arylboronsäure (0.72 mmol, 88.0 mg), Pd(dppf)Cl₂ (0.06 mmol, 44.0 mg) und Cs₂CO₃ (1.2 mmol, 391.0 mg) in 2.0 mL trockenem THF ergibt **7a** als weißen Feststoff (125.0 mg, 74%), mp. 99 - 101 °C. **1H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.50 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.14 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.79 - 7.70 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.58 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.53 - 7.46 (m, 3H, CH_{Ar}) ppm. **13C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 159.8 (C_{Ar}), 146.7 (C_{Ar}), 140.1 (CH_{Ar}), 140.0 (C_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.5 (2CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.3 (C_{Ar}), 128.1 (2CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 117.0 (C_{Ar}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3056 (w), 3049 (w), 2920 (w), 2850 (w), 1577 (m), 1480 (m), 1443 (m), 1396 (m), 950 (m), 897 (m), 761 (m), 742 (s), 708 (m), 687 (s), 590 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 285 ([M]⁺, 15), 283 ([M]⁺, 15), 205 (17), 204 (100), 203 (21), 202 (8), 177 (8), 176 (13), 102 (10), 101 (8), 75 (14), 51 (8). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₁₅H₁₀BrN 282.99911, gefunden 282.99892, berechnet für C₁₅H₁₀⁸¹BrN 284.99707, gefunden 284.99691.

3-Brom-2-(p-tolyl)chinolin 7b

1 (0.6 mmol, 200.0 mg), Arylboronsäure (0.72 mmol, 97.7 mg), Pd(dppf)Cl₂ (0.06 mmol, 43.8 mg) und Cs₂CO₃ (1.2 mmol, 390.0 mg) in 2.0 mL trockenem THF ergibt **7b** als hellgelben Feststoff (127.0 mg, 71%), mp. 91 - 93 °C. **1H NMR (250 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.48 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.14 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.80 - 7.64 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.56 (d, ³J = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.32 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.45 (s, 3H, CH₃) ppm. **13C NMR (63 MHz, CDCl₃)**: δ = 158.3 (C_{Ar}), 146.7 (C_{Ar}), 140.0 (CH_{Ar}), 139.0 (C_{Ar}), 137.2 (C_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 129.5 (2CH_{Ar}), 128.8 (2CH_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 117.1 (C_{Ar}), 21.5 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3055 (w), 2911 (w), 2852 (w),

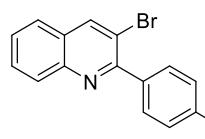
1955 (w), 1928 (w), 1905 (w), 1795 (w), 1581 (m), 1542 (m), 1482 (m), 1395 (m), 1067 (m), 950 (m), 893 (m), 881 (m), 819 (m), 779 (m), 748 (s), 724 (m), 587 (m), 513 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 300 (4), 299 ($[M]^+$, 23), 297 ($[M]^+$, 23), 219 (18), 218 (100), 217 (25), 216 (13), 203 (9), 109 (13). **HRMS (ESI):** Berechnet für $C_{16}H_{12}BrN$ $[M+H]^+$ 298.02259, gefunden 298.02279, berechnet für $C_{16}H_{12}^{81}BrN$ $[M+H]^+$ 300.02067, gefunden 300.02079.

3-Brom-2-(4-methoxyphenyl)chinolin 7c



1 (0.6 mmol, 200.0 mg), Arylboronsäure (0.72 mmol, 109.4 mg), Pd(dppf)Cl₂ (0.06 mmol, 43.8 mg) und Cs₂CO₃ (1.2 mmol, 390.0 mg) in 2.0 mL trockenem THF ergibt **7c** als gelben Feststoff (141.0 mg, 75%), **mp.** 124 - 126 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 8.48 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.12 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.80 - 7.69 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.61 - 7.51 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.08 - 6.95 (m, 2H, CH_{Ar}), 3.88 (s, 3H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 160.2 (C_{Ar}), 157.7 (C_{Ar}), 146.6 (C_{Ar}), 140.0 (CH_{Ar}), 132.3 (C_{Ar}), 131.0 (2CH_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 128.1 (C_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 117.1 (C_{Ar}), 113.4 (2CH_{Ar}), 55.4 (OCH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3049 (w), 2934 (w), 2838 (w), 2048 (w), 1963 (w), 1607 (m), 1581 (m), 1514 (m), 1481 (m), 1451 (m), 1396 (m), 1371 (m), 1302 (m), 1289 (m), 1248 (m), 1174 (m), 1108 (m), 1070 (m), 1029 (m), 950 (m), 897 (m), 880 (m), 856 (m), 825 (s), 798 (m), 778 (m), 744 (s), 732 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 316 (9), 315 ($[M]^+$, 54), 314 (10), 313 ($[M]^+$, 53), 235 (19), 234 (100), 219 (28), 192 (8), 191 (55), 190 (36), 164 (10), 163 (10), 96 (13), 75 (8). **HRMS (ESI):** Berechnet für $C_{16}H_{12}BrNO$ $[M+H]^+$ 314.01750, gefunden 314.01757, berechnet für $C_{16}H_{12}^{81}BrNO$ $[M+H]^+$ 316.01560, gefunden 316.01560.

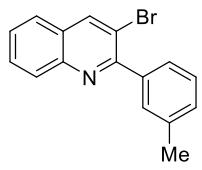
3-Brom-2-(4-fluorophenyl)chinolin 7d



1 (0.6 mmol, 200.0 mg), Arylboronsäure (0.72 mmol, 100.5 mg), Pd(dppf)Cl₂ (0.06 mmol, 43.8 mg) und Cs₂CO₃ (1.2 mmol, 390.0 mg) in 2.0 mL trockenem THF ergibt **7d** als weißen Feststoff (117.0 mg, 65%), **mp.** 142 - 144 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 8.50 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.12 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.89 - 7.65 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.65 - 7.47 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.32 - 7.06 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 163.2 (d, ¹J_{C,F} = 248.6 Hz, CF), 157.1 (C_{Ar}), 146.5 (C_{Ar}), 140.1 (C_{Ar}), 135.9 (d, ⁴J_{C,F} = 3.3 Hz, C_{Ar}), 131.5 (d, ³J_{C,F} = 8.4 Hz, 2CH_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 116.7 (C_{Ar}), 115.1 (d, ²J_{C,F} = 21.7 Hz, 2CH_{Ar}) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** δ = -112.38 (CF) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2923 (w), 1598 (m), 1581 (m), 1510 (m), 1483 (m), 1394 (m), 1218 (m), 1162 (m), 1100 (m), 1069 (m), 953 (m), 900 (m), 881 (m), 835 (s), 780 (m), 747 (s), 729 (m), 587 (m), 151 (m), 479 (m).

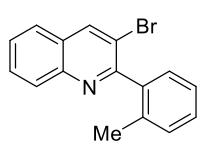
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 303 ([M]⁺, 24), 301 ([M]⁺, 24), 223 (17), 222 (100), 221 (17), 194 (7), 111 (10). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₁₅H₉BrFN [M+H]⁺ 301.99752, gefunden 301.99742, berechnet für C₁₅H₉⁸¹BrFN [M+H]⁺ 303.99558, gefunden 303.99556.

3-Brom-2-(*m*-tolyl)chinolin 7e



1 (0.6 mmol, 200.0 mg), Arylboronsäure (0.72 mmol, 97.7 mg), Pd(dppf)Cl₂ (0.06 mmol, 43.8 mg) und Cs₂CO₃ (1.2 mmol, 390.0 mg) in 2.0 mL trockenem THF ergibt **7e** als hellgelben Feststoff (132.0 mg, 74%), **mp.** 61 - 63 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 8.49 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.19 – 8.10 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.75 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 3.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.61 – 7.51 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.42 – 7.36 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.29 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 2.46 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 158.6 (C_{Ar}), 146.7 (C_{Ar}), 140.1 (CH_{Ar}), 139.9 (C_{Ar}), 138.0 (C_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 128.4 (C_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 117.2 (C_{Ar}), 21.7 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3055 (w), 2919 (w), 1578 (m), 1543 (m), 1483 (m), 1446 (m), 1397 (m), 1385 (m), 1370 (m), 1272 (m), 1197 (m), 1082 (m), 1072 (m), 961 (m), 906 (m), 866 (m), 828 (m), 794 (m), 777 (m), 756 (s), 719 (m), 697 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 299 ([M]⁺, 19), 297 ([M]⁺, 19), 219 (18), 218 (100), 217 (28), 216 (13), 203 (7), 109 (12). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₁₆H₁₂BrN [M+H]⁺ 298.02259, gefunden 298.02263, berechnet für C₁₆H₁₂⁸¹BrN [M+H]⁺ 300.02067, gefunden 300.02065.

3-Brom-2-(*o*-tolyl)chinolin 7f

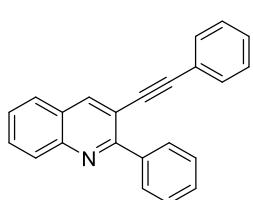


1 (0.6 mmol, 200.0 mg), Arylboronsäure (0.72 mmol, 97.7 mg), Pd(dppf)Cl₂ (0.06 mmol, 43.8 mg) und Cs₂CO₃ (1.2 mmol, 390.0 mg) in 2.0 mL trockenem THF ergibt **7f** als weißen Feststoff (138.0 mg, 77%), **mp.** 101 - 103 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 8.49 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.15 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.83 - 7.72 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.60 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.42 - 7.28 (m, 4H, CH_{Ar}), 2.18 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 159.7 (C_{Ar}), 146.6 (C_{Ar}), 140.1 (C_{Ar}), 139.2 (CH_{Ar}), 135.9 (C_{Ar}), 130.3 (CH_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 118.5 (C_{Ar}), 19.6 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3061 (w), 3047 (w), 3018 (w), 2926 (w), 1484 (m), 1398 (m), 1370 (m), 1066 (m), 1038 (m), 954 (m), 906 (m), 870 (m), 784 (m), 760 (s), 728 (m), 595 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 299 ([M]⁺, 7), 297 ([M]⁺, 7), 219 (17), 218 (100), 217 (46), 216 (21), 109 (16). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₁₆H₁₂BrN [M+H]⁺ 298.02259, gefunden 298.02266, berechnet für C₁₆H₁₂⁸¹BrN [M+H]⁺ 300.02067, gefunden 300.02073.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der 2-Phenyl-3-(phenylethinyl)-chinoline 8a-o

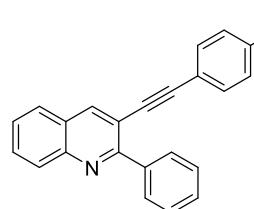
3-Brom-2-phenylchinoline **7a-f** (1.0 Äq.), Alkin (1.5 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5.0 mol%) und Cul (10.0 mol%) wurden in einem mit Argon gefüllten Druckrohr in 6.0 mL Triethylamin (6.0 mL/0.7 mmol **7**) gelöst. Das Gefäß wurde ein weiteres Mal mit Argon gefüllt und mit einem Teflondeckel verschlossen. Die Reaktionslösung wurde für 24 Stunden bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase daraufhin mit destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt nach der Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie erhalten (Heptan/ Essigsäureethylester 20:1).

2-Phenyl-3-(phenylethinyl)chinolin 8a



7a (0.7 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.0 mmol, 0.12 mL), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.035 mmol, 25.0 mg) und Cul (0.07 mmol, 13.4 mg) in 6.0 mL Triethylamin ergibt **8a** als gelben Feststoff (191.0 mg, 89%), mp. 136 - 138 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.45 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.18 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.12 - 8.08 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.82 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.74 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.61 - 7.49 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.46 - 7.38 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.37 - 7.30 (m, 3H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 159.4 (C_{Ar}), 147.0 (C_{Ar}), 140.6 (CH_{Ar}), 139.8 (C_{Ar}), 131.5 (2CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 129.7 (2CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.5 (2CH_{Ar}), 128.0 (2CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 123.0 (C_{Ar}), 116.3 (C_{Ar}), 94.7 (C_{Alkin}), 88.1 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3056 (w), 3030 (w), 2923 (w), 2212 (w), 1596 (w), 1570 (w), 1479 (m), 1442 (m), 1413 (m), 1368 (m), 911 (m), 769 (m), 750 (s), 718 (m), 695 (m), 686 (s), 533 (m), 477 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 306 (11), 305 ([M]⁺, 58), 304 (100), 303 (21), 302 (13), 301 (7), 200 (7), 152 (9), 151 (8). **HRMS (ESI)**: Berechnet für C₂₃H₁₅N [M+H]⁺ 306.12773, gefunden 306.12726.

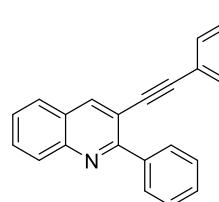
2-Phenyl-3-(p-tolyethinyl)chinolin 8b



7a (0.7 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.0 mmol, 0.13 mL), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.035 mmol, 25.0 mg) und Cul (0.07 mmol, 13.4 mg) in 6.0 mL Triethylamin ergibt **8b** als gelben Feststoff (204.0 mg, 91%), mp. 143 - 145 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.43 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.16 (d, ³J = 9.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.11 – 8.06 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.82 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (ddd,

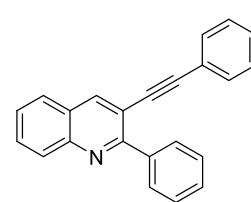
$^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.59 - 7.48 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.33 - 7.28 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.14 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.36 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** $\delta = 159.9$ (C_{Ar}), 147.4 (C_{Ar}), 140.9 (CH_{Ar}), 140.3 (C_{Ar}), 139.4 (C_{Ar}), 131.9 (2CH_{Ar}), 130.8 (CH_{Ar}), 130.2 (2CH_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 129.7 (2CH_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 128.5 (2CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 126.9 (C_{Ar}), 120.4 (C_{Ar}), 117.0 (C_{Ar}), 95.4 (C_{Alkin}), 87.9 (C_{Alkin}), 22.1 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu} = 3056$ (w), 3039 (w), 3024 (w), 2912 (w), 2851 (w), 2211 (w), 1585 (w), 1554 (w), 1509 (m), 1479 (m), 1411 (m), 1367 (m), 1182 (m), 953 (m), 913 (m), 816 (m), 768 (m), 750 (s), 719 (m), 696 (s). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 320 (19), 319 ([M]⁺, 88), 318 (100), 317 (12), 316 (16), 315 (9), 305 (9), 304 (39), 303 (25), 302 (11), 301 (6), 213 (7), 158 (14), 152 (11), 151 (7). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₂₄H₁₇N [M+H]⁺ 320.14338, gefunden 320.14282.

3-((4-Ethylphenyl)ethinyl)-2-phenylchinolin 8c



7a (0.7 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.0 mmol, 0.14 mL), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.035 mmol, 25.0 mg) und Cul (0.07 mmol, 13.4 mg) in 6.0 mL Triethylamin ergibt **8c** als gelben Feststoff (214.0 mg, 91%), **mp.** 88 - 90 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** $\delta = 8.43$ (s, 1H, CH_{Ar}), 8.19 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.15 - 8.09 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.80 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (ddd, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.60 - 7.49 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.35 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.18 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.67 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, CH₂-CH₃), 1.25 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 3H, CH₂-CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** $\delta = 158.9$ (C_{Ar}), 146.4 (C_{Ar}), 144.7 (C_{Ar}), 140.0 (CH_{Ar}), 139.3 (C_{Ar}), 131.0 (2CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.3 (2CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 127.6 (2CH_{Ar}), 127.5 (2CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.0 (C_{Ar}), 119.7 (C_{Ar}), 116.1 (C_{Ar}), 94.6 (C_{Alkin}), 87.0 (C_{Alkin}), 28.5 (CH₂-CH₃), 14.9 (CH₂-CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu} = 3056$ (w), 3041 (w), 3023 (w), 2967 (w), 2930 (m), 2872 (w), 2213 (w), 1510 (m), 1480 (m), 1413 (m), 1368 (m), 914 (m), 832 (m), 768 (m), 750 (m), 718 (m), 695 (s), 538 (m), 478 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 334 (25), 333 ([M]⁺, 100), 332 (64), 319 (14), 318 (59), 317 (38), 316 (36), 315 (20), 314 (10), 305 (12), 304 (50), 303 (16), 302 (10), 159 (13), 157 (9). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₂₅H₁₉N [M+H]⁺ 334.15903, gefunden 334.15925.

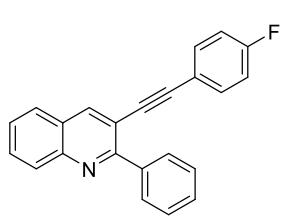
3-((4-Methoxyphenyl)ethinyl)-2-phenylchinolin 8d



7a (0.7 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.0 mmol, 0.13 mL), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.035 mmol, 25.0 mg) und Cul (0.07 mmol, 13.4 mg) in 6.0 mL Triethylamin ergibt **8d** als gelben Feststoff (169.0 mg, 67%), **mp.** 81 - 83 °C. **¹H NMR**

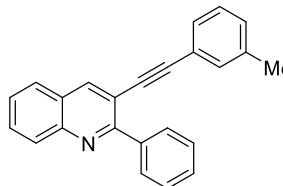
(300 MHz, CDCl₃): δ = 8.27 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.05 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.98 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.66 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.59 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.46 - 7.36 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.27 - 7.19 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.77 - 6.70 (m, 2H, CH_{Ar}), 3.68 (s, 3H, OCH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 159.9 (C_{Ar}), 159.3 (C_{Ar}), 146.7 (C_{Ar}), 140.1 (CH_{Ar}), 139.8 (C_{Ar}), 132.9 (2CH_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 129.7 (2CH_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}) 129.0 (CH_{Ar}), 127.9 (2CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 116.6 (C_{Ar}), 115.1 (C_{Ar}), 114.1 (2CH_{Ar}), 94.9 (C_{Alkin}), 86.8 (C_{Alkin}), 55.3 (OCH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3051 (w), 3010 (w), 2974 (w), 2934 (w), 2837 (w), 2540 (w), 2209 (w), 1604 (m), 1508 (m), 1480 (m), 1293 (m), 1248 (m), 1171 (m), 1106 (m), 1026 (m), 1006 (m), 909 (m), 828 (s), 767 (m), 747 (m), 720 (m), 698 (s), 535 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 336 (24), 335 ([M]⁺, 100), 334 (26), 321 (23), 320 (91), 292 (25), 291 (75), 290 (47), 289 (10), 265 (10), 264 (10), 187 (11), 146 (22). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₂₄H₁₇NO [M+H]⁺ 336.13829, gefunden 336.13844.

3-((4-Fluorophenyl)ethinyl)-2-phenylchinolin 8e



7a (0.7 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.0 mmol, 0.12 mL), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.035 mmol, 25.0 mg) und Cul (0.07 mmol, 13.4 mg) in 6.0 mL Triethylamin ergibt **8e** als weißen Feststoff (208.0 mg, 92%), **mp.** 128 - 130 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 8.43 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.16 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.09 - 8.02 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.82 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.74 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.60 - 7.48 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.41 - 7.33 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.08 - 6.98 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 162.7 (d, ¹J_{C,F} = 250.3 Hz, CF), 159.3 (C_{Ar}), 146.9 (C_{Ar}), 140.5 (CH_{Ar}), 139.7 (C_{Ar}), 133.3 (d, ³J_{C,F} = 8.4 Hz, 2CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 129.6 (2CH_{Ar}), 129.0 (2CH_{Ar}), 127.9 (2CH_{Ar}), 127.1 (2CH_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 119.1 (d, ⁴J_{C,F} = 3.5 Hz, C_{Ar}), 116.1 (C_{Ar}), 115.1 (d, ²J_{C,F} = 22.2 Hz, 2CH_{Ar}), 93.5 (C_{Alkin}), 87.7 (C_{Alkin}) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** δ = -110.10 (CF) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3051 (w), 3038 (w), 2922 (w), 2852 (w), 2216 (w), 1899 (w), 1584 (w), 1505 (m), 1480 (m), 1234 (m), 1223 (m), 1155 (m), 915 (m), 836 (m), 768 (m), 750 (m), 719 (m), 696 (s), 534 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 324 (12), 323 (61), 322 ([M]⁺, 100), 321 (19), 320 (11), 218 (6), 161 (7). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₃H₁₃FN 322.10265, gefunden 322.10245.

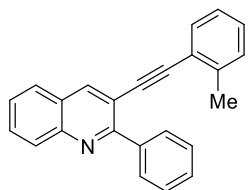
2-Phenyl-3-(m-tolylethinyl)chinolin 8f



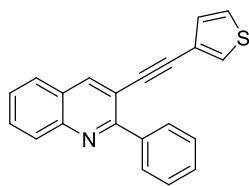
7a (0.7 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.0 mmol, 0.13 mL), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.035 mmol, 25.0 mg) und Cul (0.07 mmol, 13.4 mg) in 6.0 mL Triethylamin ergibt **8f** als gelben Feststoff

(161.0 mg, 71%), **mp.** 83 - 85 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.31 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.06 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.98 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.68 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.65 - 7.57 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.48 - 7.37 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.11 (d, ³J = 5.3 Hz, 3H, CH_{Ar}), 7.06 - 6.99 (m, 1H, CH_{Ar}), 2.22 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 158.9 (C_{Ar}), 146.4 (C_{Ar}), 140.2 (CH_{Ar}), 139.3 (C_{Ar}), 137.7 (C_{Ar}), 131.6 (CH_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.3 (2CH_{Ar}), 129.2 (2CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.6 (2CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.0 (C_{Ar}), 122.4 (C_{Ar}), 115.9 (C_{Ar}), 94.5 (C_{Alkin}), 87.3 (C_{Alkin}), 20.9 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3041 (w), 2965 (w), 2914 (w), 2852 (w), 2728 (w), 2345 (w), 2213 (w), 1956 (w), 1814 (w), 1597 (m), 1579 (m), 1480 (m), 1441 (m), 1407 (m), 906 (m), 863 (m), 785 (m), 767 (m), 752 (s), 718 (m), 688 (s), 611 (m), 603 (m), 515 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 320 (19), 319 ([M]⁺, 85), 318 (100), 317 (12), 316 (17), 315 (9), 305 (12), 304 (50), 303 (27), 302 (13), 301 (7), 213 (8), 152 (10), 151 (7). **HRMS (ESI)**: Berechnet für C₂₄H₁₇N [M+H]⁺ 320.14338, gefunden 320.14351.

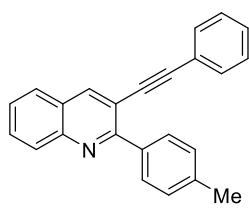
2-Phenyl-3-(o-tolylethynyl)chinolin 8g



7a (0.7 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.0 mmol, 0.13 mL), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.035 mmol, 25.0 mg) und Cul (0.07 mmol, 13.4 mg) in 6.0 mL Triethylamin ergibt **8g** als hellgelben Feststoff (207.0 mg, 92%), **mp.** 123 - 125 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.47 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.21 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.09 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.84 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.76 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.62 - 7.50 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.44 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.27 - 7.15 (m, 3H, CH_{Ar}), 2.36 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 158.9 (C_{Ar}), 146.4 (C_{Ar}), 140.3 (CH_{Ar}), 139.9 (C_{Ar}), 139.5 (C_{Ar}), 131.6 (CH_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.2 (2CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 128.3 (2CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.0 (C_{Ar}), 125.2 (CH_{Ar}), 122.3 (C_{Ar}), 116.2 (C_{Ar}), 93.4 (C_{Alkin}), 91.1 (C_{Alkin}), 20.2 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3051 (w), 3035 (w), 2921 (w), 2852 (w), 2209 (w), 1599 (w), 1575 (w), 1480 (m), 1455 (m), 1441 (m), 1410 (m), 1366 (m), 907 (m), 766 (m), 756 (m), 748 (s), 718 (m), 695 (s). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 320 (15), 319 ([M]⁺, 71), 318 (100), 317 (47), 316 (34), 315 (9), 304 (9), 213 (9), 159 (11), 152 (6), 139 (5), 77 (7), 76 (6), 51 (6). **HRMS (ESI)**: Berechnet für C₂₄H₁₇N [M+H]⁺ 320.14338, gefunden 320.14345.

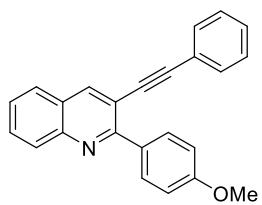
2-Phenyl-3-(thiophen-3-ylethynyl)chinolin 8h

7a (0.7 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.0 mmol, 0.10 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.035 mmol, 25.0 mg) und CuI (0.07 mmol, 13.4 mg) in 6.0 mL Triethylamin ergibt **8h** als weißen Feststoff (207.0 mg, 95%), **mp.** 117 - 119 °C. **$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):** δ = 8.34 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.09 (d, 3J = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.02 - 7.94 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.72 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.64 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.51 - 7.38 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.34 (dd, 3J = 3.0 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.22 - 7.16 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.00 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** δ = 159.2 (C_{Ar}), 146.7 (C_{Ar}), 140.4 (CH_{Ar}), 139.5 (C_{Ar}), 130.3 (CH_{Ar}), 129.6 (2 CH_{Ar}), 129.5 (2 CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 127.9 (2 CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 122.0 (C_{Ar}), 116.2 (C_{Ar}), 90.0 (C_{Alkin}), 87.4 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3105 (w), 3083 (w), 3057 (w), 3037 (w), 2922 (w), 2853 (w), 2209 (w), 1820 (w), 1586 (w), 1554 (w), 1480 (m), 1422 (m), 1400 (m), 1367 (m), 1355 (m), 912 (m), 865 (m), 769 (s), 750 (m), 696 (s), 622 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 313 (4), 312 (17), 311 ([M]⁺, 66), 310 (100), 309 (19), 308 (5), 264 (6), 163 (7), 155 (6). **HRMS (ESI):** Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{NS}$ [M+H]⁺ 312.08415, gefunden 312.08419.

3-(Phenylethynyl)-2-(p-tolyl)chinolin 8i

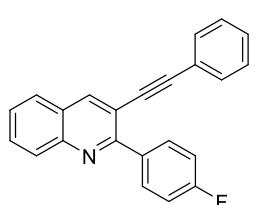
7b (0.7 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.0 mmol, 0.11 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.034 mmol, 24.0 mg) und CuI (0.07 mmol, 13.0 mg) in 6.0 mL Triethylamin ergibt **8i** als weißen Feststoff (199.0 mg, 93%), **mp.** 133 – 135 °C. **$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):** δ = 8.44 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.17 (d, 3J = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.06 - 8.00 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.81 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.55 (ddd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 7.0 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.48 - 7.41 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.37 - 7.32 (m, 5H, CH_{Ar}), 2.47 (s, 3H, CH_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):** δ = 159.3 (C_{Ar}), 147.0 (C_{Ar}), 140.9 (CH_{Ar}), 139.2 (C_{Ar}), 136.9 (C_{Ar}), 131.5 (2 CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 129.7 (2 CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 128.8 (2 CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.5 (2 CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 123.2 (C_{Ar}), 116.3 (C_{Ar}), 94.6 (C_{Alkin}), 88.3 (C_{Alkin}), 21.6 (CH_3) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 3031 (w), 2927 (w), 2213 (w), 1608 (m), 1581 (m), 1570 (m), 1489 (m), 1479 (m), 1443 (m), 1411 (m), 1367 (m), 1185 (m), 1006 (m), 952 (m), 909 (m), 859 (m), 845 (m), 816 (m), 784 (m), 754 (s), 736 (m), 688 (m), 534 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 320 (17), 319 ([M]⁺, 78), 318 (100), 317 (12), 316 (16), 315 (9), 305 (7), 304 (30), 303 (21), 302 (10), 159 (10), 158 (7), 152 (12), 151 (7). **HRMS (ESI):** Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}$ [M+H]⁺ 320.14338, gefunden 320.14359.

2-(4-Methoxyphenyl)-3-(phenylethynyl)chinolin 8j



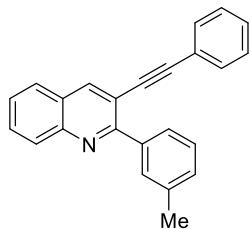
7c (0.6 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.0 mmol, 0.10 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.032 mmol, 23.0 mg) und CuI (0.06 mmol, 12.2 mg) in 6.0 mL Triethylamin ergibt **8j** als gelben Feststoff (205.0 mg, 96%), **mp.** 112 - 114 °C. **$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):** δ = 8.43 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.18 - 8.07 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.80 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.72 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.53 (ddd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 7.0 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.49 - 7.43 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.39 - 7.32 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.11 - 7.02 (m, 2H, CH_{Ar}), 3.90 (s, 3H, OCH_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):** δ = 160.6 (C_{Ar}), 158.8 (C_{Ar}), 147.0 (C_{Ar}), 141.0 (CH_{Ar}), 132.3 (C_{Ar}), 131.5 (2 CH_{Ar}), 131.3 (2 CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.6 (2 CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 123.1 (C_{Ar}), 116.1 (C_{Ar}), 113.5 (2 CH_{Ar}), 94.6 (C_{Alkin}), 88.3 (C_{Alkin}), 55.5 (OCH_3) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3048 (w), 3001 (w), 2950 (w), 2931 (w), 2836 (w), 1602 (m), 1572 (m), 1512 (m), 1480 (m), 1440 (m), 1413 (m), 1294 (m), 1243 (m), 1174 (m), 1023 (m), 1014 (m), 842 (m), 788 (m), 752 (s), 741 (m), 686 (m), 536 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 336 (24), 335 ([M]⁺, 100), 334 (54), 320 (12), 319 (18), 304 (19), 292 (19), 291 (60), 290 (24), 289 (9), 145 (37), 132 (8). **HRMS (ESI):** Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}$ [M+H]⁺ 336.13829, gefunden 336.13841.

2-(4-Fluorophenyl)-3-(phenylethynyl)chinolin 8k



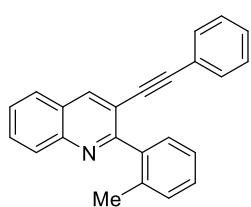
7d (0.7 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.0 mmol, 0.11 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.033 mmol, 23.0 mg) und CuI (0.07 mmol, 12.6 mg) in 6.0 mL Triethylamin ergibt **8k** als gelben Feststoff (203.0 mg, 95%), **mp.** 159 - 161 °C. **$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):** δ = 8.45 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.15 (d, 3J = 7.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.13 - 8.06 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.82 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.74 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.56 (ddd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.45 - 7.39 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.38 - 7.33 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.25 - 7.18 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** δ = 163.6 (d, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 248.5$ Hz, CF), 158.3 (C_{Ar}), 147.0 (C_{Ar}), 140.9 (CH_{Ar}), 135.9 (d, $^4J_{\text{C},\text{F}} = 3.2$ Hz, C_{Ar}), 131.8 (d, $^3J_{\text{C},\text{F}} = 8.4$ Hz, 2 CH_{Ar}), 131.5 (2 CH_{Ar}), 130.6 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 128.6 (2 CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.5 (C_{Ar}), 122.9 (C_{Ar}), 116.2 (C_{Ar}), 115.0 (d, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 21.6$ Hz, 2 CH_{Ar}), 94.9 (C_{Alkin}), 87.9 (C_{Alkin}) ppm. **$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CDCl_3):** δ = -112.52 (CF) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3059 (w), 3046 (w), 2921 (w), 2851 (w), 2213 (w), 1595 (m), 1579 (m), 1510 (m), 1480 (m), 1416 (m), 1367 (m), 1221 (m), 1158 (m), 1101 (m), 914 (m), 849 (m), 786 (m), 755 (s), 737 (s), 686 (s), 534 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 324 (16), 323 (68), 322 ([M]⁺, 100), 321 (19), 320 (8), 200 (10), 161 (10), 121 (8). **HRMS (EI):** Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{FN}$ 322.10265, gefunden 322.10245.

3-(Phenylethynyl)-2-(*m*-tolyl)chinolin 8l

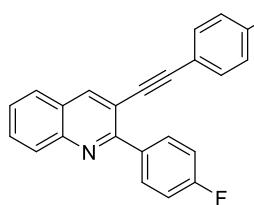


7e (0.7 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.0 mmol, 0.13 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.035 mmol, 25.0 mg) und CuI (0.07 mmol, 13.4 mg) in 6.0 mL Triethylamin ergibt **8l** als weißen Feststoff (192.0 mg, 89%), **mp.** 113 - 115 °C. **$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)**: δ = 8.45 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.18 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.90 (dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 0.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.82 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.56 (ddd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 7.0 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.46 - 7.39 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.37 - 7.28 (m, 4H, CH_{Ar}), 2.48 (s, 3H, CH_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3)**: δ = 159.6 (C_{Ar}), 147.0 (C_{Ar}), 140.7 (CH_{Ar}), 139.7 (C_{Ar}), 137.7 (C_{Ar}), 131.5 (2 CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.5 (2 CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 123.1 (C_{Ar}), 116.4 (C_{Ar}), 94.7 (C_{Alkin}), 88.2 (C_{Alkin}), 21.7 (CH_3) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 3030 (w), 2972 (w), 2915 (w), 2851 (w), 1614 (w), 1578 (w), 1557 (w), 1545 (w), 1491 (m), 1478 (m), 1442 (m), 1412 (m), 1369 (m), 913 (m), 781 (m), 754 (s), 730 (m), 687 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 320 (13), 319 (60), 318 ([M]⁺, 100), 317 (23), 316 (23), 315 (9), 304 (28), 303 (14), 200 (11), 158 (16), 152 (10). **HRMS (EI)**: Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}$ 318.12773, gefunden 318.12768.

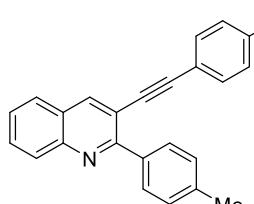
3-(Phenylethynyl)-2-(*o*-tolyl)chinolin 8m



7f (0.7 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.0 mmol, 0.13 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.035 mmol, 25.0 mg) und CuI (0.07 mmol, 13.4 mg) in 6.0 mL Triethylamin ergibt **8m** als gelbes Öl (138.0 mg, 64%). **$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3)**: δ = 8.33 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.09 (d, 3J = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.76 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.66 (ddd, 3J = 8.5 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.50 (ddd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 7.0 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.41 - 7.35 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.31 - 7.22 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.20 - 7.15 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.11 - 7.06 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.20 (s, 3H, CH_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (63 MHz, CDCl_3)**: δ = 161.8 (C_{Ar}), 146.6 (C_{Ar}), 139.9 (C_{Ar}), 139.1 (CH_{Ar}), 136.4 (C_{Ar}), 131.6 (2 CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 128.7 (2 CH_{Ar}), 128.4 (2 CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 122.9 (C_{Ar}), 117.9 (C_{Ar}), 94.7 (C_{Alkin}), 87.3 (C_{Alkin}), 19.9 (CH_3) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 3031 (w), 3020 (w), 2957 (w), 2922 (w), 2859 (w), 2212 (w), 1806 (w), 1614 (w), 1585 (w), 1490 (m), 1481 (m), 1410 (m), 908 (m), 751 (s), 729 (s), 687 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 320 (23), 319 ([M]⁺, 100), 318 (86), 317 (51), 316 (30), 315 (13), 241 (12), 217 (36), 216 (10), 200 (11), 158 (24), 157 (10), 152 (11), 145 (10), 89 (12), 63 (10), 51 (10). **HRMS (EI)**: Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}$ 319.13555, gefunden 319.13464.

2-(4-Fluorphenyl)-3-(*p*-tolylethynyl)chinolin 8n

7d (0.7 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.0 mmol, 0.11 mL), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.033 mmol, 23.0 mg) und Cul (0.07 mmol, 12.6 mg) in 6.0 mL Triethylamin ergibt **8n** als weißen Feststoff (200.0 mg, 90%), **mp.** 134 - 136 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 8.43 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.17 - 8.06 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.81 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.56 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.35 - 7.29 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.26 - 7.18 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.18 - 7.14 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.38 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 163.6 (d, ¹J_{C,F} = 248.4 Hz, CF), 158.2 (C_{Ar}), 146.9 (C_{Ar}), 140.7 (CH_{Ar}), 139.2 (C_{Ar}), 135.9 (d, ⁴J_{C,F} = 3.2 Hz, C_{Ar}), 131.8 (d, ³J_{C,F} = 8.4 Hz, 2CH_{Ar}), 131.4 (2CH_{Ar}), 130.5 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 129.4 (2CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.5 (C_{Ar}), 119.8 (C_{Ar}), 116.4 (C_{Ar}), 115.0 (d, ²J_{C,F} = 21.6 Hz, 2CH_{Ar}), 95.2 (C_{Alkin}), 87.3 (C_{Alkin}), 21.7 (CH₃) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** δ = -112.62 (CF) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3065 (w), 3047 (w), 3025 (w), 2956 (w), 2918 (w), 2866 (w), 2206 (w), 1884 (w), 1751 (w), 1597 (m), 1509 (m), 1484 (m), 1417 (m), 1225 (m), 1155 (m), 826 (m), 808 (s), 789 (s), 750 (s), 738 (m), 530 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 338 (21), 337 ([M]⁺, 100), 336 (78), 335 (11), 334 (13), 323 (9), 322 (40), 321 (19), 320 (8), 213 (9), 168 (12), 161 (10), 139 (9), 121 (8), 75 (8), 39 (9). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₄H₁₆FN 337.12613, gefunden 337.12505.

3-((4-Fluorphenyl)ethynyl)-2-(*p*-tolyl)chinolin 8o

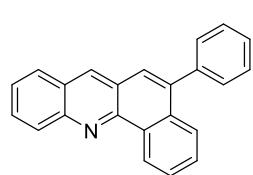
7c (0.7 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.0 mmol, 0.12 mL), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.035 mmol, 24.0 mg) und Cul (0.07 mmol, 13.0 mg) in 6.0 mL Triethylamin ergibt **8o** als weißer Feststoff (174.0 mg, 77%), **mp.** 108 - 110 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 8.42 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.16 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.00 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.80 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.54 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.46 - 7.37 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.34 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.10 - 6.98 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.46 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 162.8 (d, ¹J_{C,F} = 250.3 Hz, CF), 159.2 (C_{Ar}), 147.0 (C_{Ar}), 140.8 (CH_{Ar}), 139.2 (C_{Ar}), 136.9 (C_{Ar}), 133.4 (d, ³J_{C,F} = 8.4 Hz, 2CH_{Ar}), 130.5 (CH_{Ar}), 129.7 (2CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 128.8 (2CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 119.3 (d, ⁴J_{C,F} = 3.5 Hz, C_{Ar}), 116.1 (C_{Ar}), 115.9 (d, ²J_{C,F} = 22.1 Hz, 2CH_{Ar}), 93.5 (C_{Alkin}), 87.9 (C_{Alkin}), 21.6 (CH₃) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** δ = -110.19 (CF) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3063 (w), 3016 (w), 3001 (w), 2924 (w), 2863 (w), 1880 (w), 1600 (m), 1586 (m), 1505 (m), 1415 (m), 1370 (m), 1230 (m), 1153 (m), 1006 (m), 913 (m), 844 (m), 826 (s), 786 (m), 750 (s),

734 (m), 529 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 338 (18), 337 ($[M]^+$, 84), 336 (100), 335 (13), 334 (15), 333 (8), 322 (28), 321 (20), 320 (9), 168 (9), 161 (11), 160 (7), 158 (7). **HRMS (ESI)**: Berechnet für $C_{24}H_{16}FN$ $[M+H]^+$ 338.13395, gefunden 338.13415.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Benzo[c]acridine 9a-o

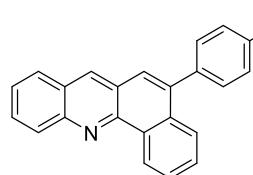
In einem mit Argon gefüllten Druckrohr wurde **8** (1.0 Äq.) in Methansulfonsäure (MsOH) (30.0 Äq.) gelöst. Das Gemisch wurde für 24 Stunden auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die gesammelten DCM-Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/ Essigsäureethylester 20:1).

5-Phenylbenzo[c]acridin 9a



8a (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.0 mmol, 0.6 mL) ergibt **9a** als gelben Feststoff (99.0 mg, 99%), **mp.** 101 - 103 °C. **1H NMR (250 MHz, CDCl₃)**: δ = 9.67 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.59 (d, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.42 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.00 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.89 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.86 - 7.76 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.72 - 7.64 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.63 - 7.49 (m, 6H, CH_{Ar}) ppm. **13C NMR (63 MHz, CDCl₃)**: δ = 147.8 (C_{Ar}), 147.6 (C_{Ar}), 140.3 (C_{Ar}), 139.6 (C_{Ar}), 135.0 (CH_{Ar}), 133.4 (C_{Ar}), 132.0 (C_{Ar}), 130.0 (2CH_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.5 (2CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.4 (C_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 124.9 (C_{Ar}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 3047 (w), 2927 (w), 1486 (m), 1376 (m), 909 (m), 759 (s), 738 (m), 696 (s), 595 (m), 534 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 306 (23), 305 ($[M]^+$, 100), 304 (57), 303 (15), 302 (13), 301 (6), 152 (10), 151 (11). **HRMS (EI)**: Berechnet für $C_{23}H_{15}N$ 305.11990, gefunden 305.11972.

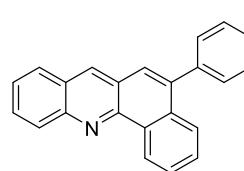
5-(*p*-Tolyl)benzo[c]acridin 9b



8b (0.31 mmol, 100 mg) und MsOH (9.4 mmol, 0.61 mL) ergibt **9b** als gelben Feststoff (95.0 mg, 95%), **mp.** 167 - 169 °C. **1H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 9.67 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.58 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.42 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.99 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.93 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.88 - 7.77 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.71 - 7.64 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.58 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 6.7 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.52 - 7.47 (m, 2H,

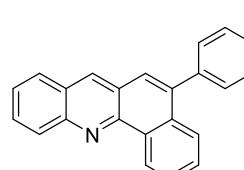
CH_{Ar}), 7.37 (d, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H, CH_{Ar}), 2.51 (s, 3H, CH_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** $\delta = 147.7$ (C_{Ar}), 147.5 (C_{Ar}), 139.5 (C_{Ar}), 137.4 (C_{Ar}), 137.3 (C_{Ar}), 134.8 (CH_{Ar}), 133.5 (C_{Ar}), 131.9 (C_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.8 (2 CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 129.2 (2 CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 125.9 (2 CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 124.9 (C_{Ar}), 21.4 (CH_3) ppm. **IR (ATR, cm^{-1}):** $\tilde{\nu} = 3054$ (w), 3035 (w), 3021 (w), 2957 (w), 2916 (w), 2853 (w), 1903 (w), 1823 (w), 1713 (w), 1563 (w), 1512 (w), 1486 (m), 1372 (m), 913 (m), 816 (m), 764 (s), 744 (m), 709 (m), 517 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 320 (25), 319 ([M] $^+$, 100), 318 (36), 317 (8), 316 (11), 304 (17), 303 (14), 159 (13), 152 (11), 41 (15), 39 (11). **HRMS (EI):** Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}$ 319.13555, gefunden 319.13547.

5-(4-Ethylphenyl)benzo[c]acridin 9c



8c (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.0 mmol, 0.60 mL) ergibt **9c** als gelben Feststoff (70.0 mg, 70%), **mp.** 107 - 109 °C. **$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):** $\delta = 9.55$ (dd, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J = 0.9 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 8.47 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.31 (d, $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.88 (dd, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J = 1.2 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.81 (dd, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J = 0.8 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.74 - 7.63 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.59 - 7.52 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.46 (ddd, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, $^4J = 1.1 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.42 - 7.36 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.26 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, CH_{Ar}), 2.68 (q, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H, CH_2CH_3), 1.26 (t, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 3H, CH_2CH_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** $\delta = 147.5$ (C_{Ar}), 147.3 (C_{Ar}), 143.7 (C_{Ar}), 139.5 (C_{Ar}), 137.4 (C_{Ar}), 134.9 (CH_{Ar}), 133.4 (C_{Ar}), 131.7 (C_{Ar}), 129.8 (2 CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 127.9 (2 CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.2 (C_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 124.8 (C_{Ar}), 28.7 (CH_2CH_3), 15.6 (CH_2CH_3) ppm. **IR (ATR, cm^{-1}):** $\tilde{\nu} = 3050$ (w), 3035 (w), 3019 (w), 2954 (w), 2927 (w), 2864 (w), 1909 (w), 1833 (w), 1687 (w), 1564 (w), 1487 (m), 1412 (m), 1372 (m), 911 (m), 830 (m), 820 (m), 763 (s), 743 (s), 707 (m), 591 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 334 (26), 333 ([M] $^+$, 100), 332 (10), 319 (9), 318 (38), 317 (13), 316 (19), 304 (15), 303 (7), 159 (10). **HRMS (EI):** Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}$ 333.15120, gefunden 333.15075.

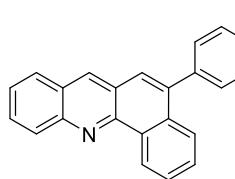
5-(4-Hydroxyphenyl)benzo[c]acridine 9d'



8d (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.0 mmol, 0.60 mL) ergibt **9d'** als gelben Feststoff (80.0 mg, 80%), **mp.** 234 - 236 °C. **$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6):** $\delta = 10.10$ (s, 1H, OH), 9.33 (d, $^3J = 8.8 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 8.88 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.24 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 8.11 (d, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.84 (ddd, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, $^4J = 1.4 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.65 - 7.44 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.28

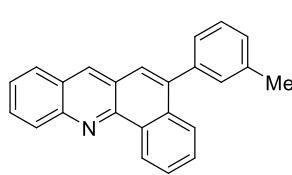
(dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.16 (d, $^3J = 2.4$ Hz, 1H, CH_{Ar}) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d₆)**: $\delta = 158.5$ (C_{Ar}), 146.8 (C_{Ar}), 146.5 (C_{Ar}), 139.4 (C_{Ar}), 138.1 (C_{Ar}), 135.3 (CH_{Ar}), 134.5 (C_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.3 (2CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 128.4 (2CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 126.1 (C_{Ar}), 125.3 (CH_{Ar}), 123.4 (C_{Ar}), 123.1 (C_{Ar}), 116.8 (CH_{Ar}), 110.2 (CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu} = 3045$ (w), 2922 (w), 1603 (w), 1487 (m), 1284 (m), 1221 (m), 1207 (m), 870 (m), 764 (m), 749 (s), 701 (s), 539 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 322 (24), 321 ([M]⁺, 100), 320 (26), 304 (8), 292 (10), 291 (22), 290 (8), 151 (14), 146 (14). **HRMS (ESI)**: Berechnet für C₂₃H₁₅NO [M+H]⁺ 322.1232, gefunden 322.1237.

5-(4-Fluorophenyl)benzo[c]acridin 9e



8e (0.31 mmol, 100.0 mg) und MsOH (0.9 mmol, 0.6 mL) ergibt **9e** als gelben Feststoff (96.0 mg, 96%), **mp.** 143 - 145 °C. **^1H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: $\delta = 9.53$ - 9.48 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.38 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.25 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.82 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 0.6$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.71 - 7.61 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.52 (ddd, $^3J = 9.0$ Hz, $^3J = 6.2$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.46 - 7.34 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.13 - 7.04 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: $\delta = 162.6$ (d, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 246.7$ Hz, CF), 147.9 (C_{Ar}), 147.5 (C_{Ar}), 138.4 (C_{Ar}), 136.2 (d, $^4J_{\text{C},\text{F}} = 3.4$ Hz, C_{Ar}), 135.0 (CH_{Ar}), 133.3 (C_{Ar}), 131.9 (C_{Ar}), 131.6 (d, $^3J_{\text{C},\text{F}} = 8.0$ Hz, 2CH_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.4 (C_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 124.7 (C_{Ar}), 115.5 (d, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 21.4$ Hz, 2CH_{Ar}) ppm. **^{19}F NMR (282 MHz, CDCl₃)**: $\delta = -114.51$ (CF) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu} = 3056$ (w), 3035 (w), 1827 (w), 1598 (w), 1506 (m), 1486 (m), 1375 (m), 1211 (m), 1161 (m), 914 (m), 845 (m), 818 (m), 767 (s), 749 (m), 709 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 324 (24), 323 ([M]⁺, 100), 322 (59), 321 (16), 320 (8), 319 (5), 161 (10), 160 (6), 151 (5). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₃H₁₄FN 323.11048, gefunden 323.11016.

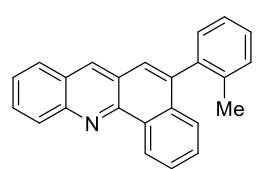
5-(*m*-Tolyl)benzo[c]acridin 9f



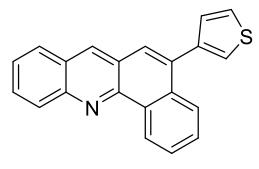
8f (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.0 mmol, 0.6 mL) ergibt **9f** als gelbes Öl (91.0 mg, 91%). **^1H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: $\delta = 9.53$ (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.43 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.29 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.84 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.76 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.72 - 7.62 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.57 - 7.51 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.50 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.43 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 6.7$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.35 - 7.22 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.21 - 7.16 (m, 1H, CH_{Ar}), 2.35 (s, 3H, CH₃) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: $\delta = 147.6$ (C_{Ar}), 147.4 (C_{Ar}), 140.1 (C_{Ar}), 139.6 (C_{Ar}), 138.0 (C_{Ar}), 134.9 (CH_{Ar}), 133.4 (C_{Ar}), 131.7 (C_{Ar}), 130.6 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}),

129.6 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.2 (C_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 124.8 (C_{Ar}), 21.5 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 3035 (w), 2953 (w), 2918 (w), 2855 (w), 2731 (w), 1944 (w), 1711 (m), 1578 (w), 1487 (m), 1371 (m), 1359 (m), 912 (m), 790 (m), 765 (s), 745 (s), 709 (s). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 320 (24), 319 ([M]⁺, 100), 318 (34), 317 (6), 316 (10), 304 (21), 303 (14), 158 (6), 152 (8). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₄H₁₇N 319.13555, gefunden 319.13514.

5-(*o*-Tolyl)benzo[*c*]acridin 9g

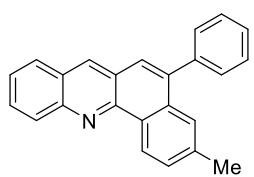
 **8g** (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.0 mmol, 0.6 mL) ergibt **9g** als gelbes Öl (88.0 mg, 88%). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 9.53 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.43 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.29 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.84 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 0.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 - 7.59 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.54 - 7.38 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.34 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.29 - 7.19 (m, 4H, CH_{Ar}), 1.98 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 147.7 (C_{Ar}), 147.5 (C_{Ar}), 139.6 (C_{Ar}), 139.2 (C_{Ar}), 137.0 (C_{Ar}), 134.9 (CH_{Ar}), 133.6 (C_{Ar}), 131.6 (C_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.2 (C_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 124.8 (C_{Ar}), 20.1 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 3017 (w), 2953 (w), 2919 (w), 2858 (w), 1944 (w), 1919 (w), 1834 (w), 1711 (m), 1627 (w), 1581 (w), 1486 (m), 1374 (m), 1358 (m), 1218 (m), 917 (m), 765 (s), 746 (m), 728 (m), 710 (m). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 320 (22), 319 ([M]⁺, 100), 318 (88), 317 (30), 316 (33), 315 (8), 304 (7), 303 (7), 158 (13), 157 (7), 152 (10). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₄H₁₇N 319.13555, gefunden 319.13471.

5-(Thiophen-3-yl)benzo[*c*]acridin 9h

 **8h** (0.32 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.0 mmol, 0.67 mL) ergibt **9h** als gelber Feststoff (30.0 mg, 30%), **mp.** 94 - 96 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 9.56 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.52 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.33 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.93 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.78 - 7.67 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.67 - 7.58 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.50 (ddd, ³J = 6.7 Hz, ³J = 5.2 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.44 - 7.41 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.32 - 7.27 (m, 1H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 147.6 (C_{Ar}), 147.3 (C_{Ar}), 140.5 (C_{Ar}), 135.0 (CH_{Ar}), 134.3 (C_{Ar}), 133.3 (C_{Ar}), 129.9 (C_{Ar}) 129.7 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.2 (2CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 126.0 (2CH_{Ar}), 125.7 (C_{Ar}) 125.6 (CH_{Ar}), 124.7 (C_{Ar}), 123.9 (CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3106 (w), 2919 (w), 2850 (w), 1948 (w), 1939 (w), 1903 (w), 1821 (w), 1721 (w), 1579 (w), 1486 (m), 909 (m), 853 (m), 791 (m), 760 (s), 742 (m), 706 (m), 652 (m), 621 (m). **MS (EI, 70 eV):**

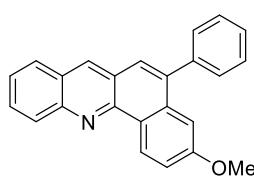
m/z (%) = 313 (7), 312 (25), 311 ([M]⁺, 100), 310 (66), 309 (16), 266 (8), 264 (5), 155 (5), 134 (10), 133 (6). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₁H₁₃NS 311.07632, gefunden 311.07556.

3-Methyl-5-phenylbenzo[c]acridin 9i



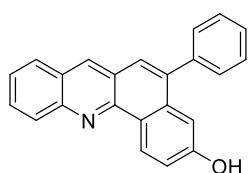
8i (0.31 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.4 mmol, 0.6 mL) ergibt **9i** als gelben Feststoff (95.0 mg, 95%), **mp.** 166 - 167 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 9.53 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.60 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.40 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.01 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 0.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.82 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.69 - 7.47 (m, 9H, CH_{Ar}), 2.52 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 147.9 (C_{Ar}), 147.7 (C_{Ar}), 140.5 (C_{Ar}), 139.5 (C_{Ar}), 139.2 (C_{Ar}), 135.0 (CH_{Ar}), 133.5 (C_{Ar}), 130.0 (C_{Ar}), 130.0 (2CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 128.6 (2CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 124.7 (C_{Ar}), 22.1 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3045 (w), 3024 (w), 2912 (w), 2852 (w), 1609 (m), 1485 (m), 1432 (m), 1365 (m), 915 (m), 792 (m), 766 (m), 744 (s), 705 (s). **MS (EI, 70 eV)**: *m/z* (%) = 320 (27), 319 ([M]⁺, 100), 318 (23), 317 (8), 316 (11), 315 (6), 305 (6), 304 (27), 303 (12), 302 (6), 160 (6), 158 (7), 157 (6), 152 (18), 151 (8). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₄H₁₇N 319.13555, gefunden 319.13558.

3-Methoxy-5-phenylbenzo[c]acridin 9j

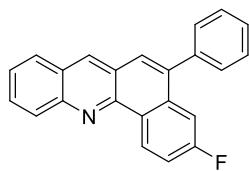


8j (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.0 mmol, 0.6 mL) ergibt **9j** als gelbes Öl (10.0 mg, 10%). **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)**: δ = 9.57 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.61 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.39 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.01 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.81 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 6.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.67 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.63 - 7.48 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.39 (dd, ³J = 9.0 Hz, ⁴J = 2.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.31 - 7.27 (m, 1H, CH_{Ar}), 3.85 (s, 3H, CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3056 (w), 2997 (w), 2961 (w), 2922 (w), 2855 (w), 1606 (m), 1487 (m), 1256 (m), 1222 (m), 1094 (m), 1072 (m), 1029 (m), 1015 (m), 915 (m), 833 (m), 802 (m), 787 (s), 764 (m), 744 (m), 697 (m), 586 (m). **MS (EI, 70 eV)**: *m/z* (%) = 336 (29), 335 ([M]⁺, 100), 320 (16), 304 (9), 292 (10), 291 (36), 290 (17), 160 (10), 146 (24), 144 (9). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₄H₁₇NO 335.13047, gefunden 335.13032.

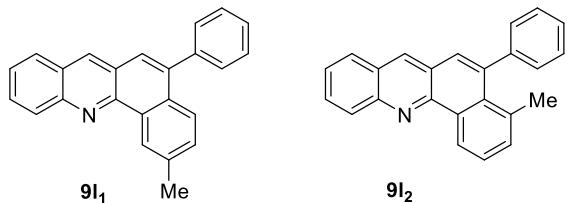
*zu wenig Produkt für ein ¹³C-NMR-Spektrum.

3-Hydroxy-5-phenylbenzo[c]acridin 9j'

8j (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.0 mmol, 0.6 mL) ergibt **9j'** als gelben Feststoff (84.0 mg, 84%), **mp.** 235 - 237 °C. **¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆)**: δ = 10.11 (s, 1H, OH), 9.34 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.90 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.25 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.12 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.86 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 6.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.74 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.65 - 7.49 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.30 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.17 (d, ³J = 2.4 Hz, 1H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆)**: δ = 159.1 (C_{Ar}), 147.4 (C_{Ar}), 147.1 (C_{Ar}), 140.0 (C_{Ar}), 138.7 (C_{Ar}), 135.8 (CH_{Ar}), 135.0 (C_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 129.9 (2CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.9 (2CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.7 (C_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 124.0 (C_{Ar}), 123.7 (C_{Ar}), 117.3 (CH_{Ar}), 110.7 (CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3045 (w), 2922 (w), 1603 (w), 1487 (m), 1284 (m), 1221 (m), 1207 (m), 870 (m), 764 (m), 749 (s), 701 (s), 539 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 322 (24), 321 ([M]⁺, 100), 320 (26), 304 (8), 292 (11), 291 (30), 290 (12), 151 (19), 146 (21), 145 (8), 131 (8). **HRMS (ESI)**: Berechnet für C₂₃H₁₅NO [M+H]⁺ 322.1232, gefunden 322.1237.

3-Fluor-5-phenylbenzo[c]acridin 9k

8k (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.0 mmol, 0.6 mL) ergibt **9k** als weißen Feststoff (68.0 mg, 68%), **mp.** 130 - 132 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 9.63 (dd, ³J = 8.8 Hz, ³J = 6.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.55 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.37 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.97 (ddd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 4.2 Hz, ⁴J = 3.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.82 (ddd, ³J = 8.6 Hz, ³J = 6.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.67 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.59 - 7.52 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.52 - 7.44 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 163.4 (d, ¹J_{C,F} = 248.0 Hz, CF), 148.0 (C_{Ar}), 147.0 (C_{Ar}), 139.7 (C_{Ar}), 138.8 (d, ⁴J_{C,F} = 3.3 Hz, C_{Ar}), 135.3 (CH_{Ar}), 135.3 (d, ³J_{C,F} = 7.5 Hz, C_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 129.9 (2CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 128.7 (2CH_{Ar}), 128.4 (d, ⁴J_{C,F} = 1.5 Hz, C_{Ar}), 128.4 (d, ³J_{C,F} = 9.0 Hz, CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 127.2 (C_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 124.3 (C_{Ar}), 115.6 (d, ²J_{C,F} = 23.1 Hz, CH_{Ar}), 111.7 (d, ²J_{C,F} = 22.9 Hz, CH_{Ar}) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃)**: δ = -110.77 (CF) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3058 (w), 3029 (w), 2923 (w), 1609 (m), 1485 (m), 1454 (m), 1441 (m), 1362 (m), 1236 (m), 1214 (m), 1191 (m), 1123 (m), 974 (m), 912 (m), 888 (m), 866 (m), 830 (m), 789 (m), 762 (m), 745 (s), 697 (s), 587 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 324 (24), 323 ([M]⁺, 46), 322 (45), 321 (14), 320 (6), 161 (8), 160 (6). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₃H₁₄FN 323.11048, gefunden 323.11045.

2-Methyl-5-phenylbenzo[c]acridin und 4-Methyl-5-phenylbenzo[c]acridin 9I

8I (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.4 mmol, 0.6 mL) ergibt das Isomerengemisch **9I** als gelbes Öl (95.0 mg, 95%).

Isomer 9I₁

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.47 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.55 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.43 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.97 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.86 – 7.81 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.81 – 7.77 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.62 – 7.44 (m, 8H, CH_{Ar}), 2.71 (s, 3H, CH₃) ppm.

Isomer 9I₂

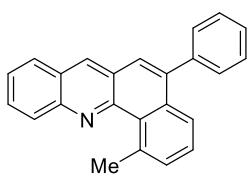
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.69 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.49 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.41 (d, ³J = 7.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.96 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.81 - 7.77 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.72 - 7.66 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.62 - 7.44 (m, 8H, CH_{Ar}), 2.06 (s, 3H, CH₃) ppm.

Isomer 9I₁ and Isomer 9I₂

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 147.9 (C_{Ar}), 147.8 (C_{Ar}), 147.6 (C_{Ar}), 147.4 (C_{Ar}), 144.8 (C_{Ar}), 140.4 (C_{Ar}), 139.7 (C_{Ar}), 139.5 (C_{Ar}), 137.3 (C_{Ar}), 135.9 (C_{Ar}), 135.0 (CH_{Ar}), 134.5 (CH_{Ar}), 133.4 (CH_{Ar}), 133.1 (C_{Ar}), 132.0 (C_{Ar}), 131.8 (C_{Ar}), 131.2 (C_{Ar}), 130.5 (CH_{Ar}), 130.0 (2CH_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.6 (2CH_{Ar}), 129.2 (2CH_{Ar}), 128.5 (2CH_{Ar}), 128.5 (2CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.4 (C_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 125.1 (CH_{Ar}), 125.1 (C_{Ar}), 124.2 (CH_{Ar}), 124.0 (C_{Ar}), 25.1 (CH₃), 21.9 (CH₃) ppm.

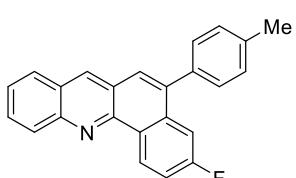
IR (ATR, cm⁻¹): ν = 3054 (w), 3023 (w), 2962 (w), 2919 (w), 2859 (w), 1711 (m), 1620 (w), 1579 (w), 1495 (m), 1484 (m), 1441 (m), 1359 (m), 1218 (m), 911 (m), 824 (m), 768 (m), 745 (s), 700 (s), 530 (m), 475 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 320 (26), 319 ([M]⁺, 100), 318 (32), 317 (11), 316 (11), 315 (7), 304 (10), 303 (9), 158 (13), 152 (14), 151 (6). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₄H₁₇N 319.13555, gefunden 319.13546.

1-Methyl-5-phenylbenzo[c]acridin 9m

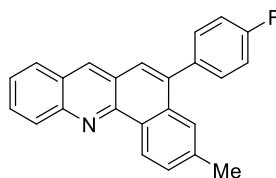


8m (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.4 mmol, 0.6 mL) ergibt **9m** als gelben Feststoff (86.0 mg, 86%), **mp.** 120 - 122 °C. **1H NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.56 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.40 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.99 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.85 - 7.73 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.64 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.63 - 7.58 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.58 - 7.48 (m, 6H, CH_{Ar}), 3.61 (s, 3H, CH₃) ppm. **13C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 150.0 (C_{Ar}), 146.9 (C_{Ar}), 141.2 (C_{Ar}), 140.2 (2C_{Ar}), 135.1 (C_{Ar}), 134.1 (CH_{Ar}), 131.8 (CH_{Ar}), 130.2 (C_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 130.1 (2CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 128.5 (2CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 126.1 (C_{Ar}), 125.8 (C_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 28.1 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3045 (w), 3020 (w), 2965 (w), 2922 (w), 1582 (m), 1563 (m), 1482 (m), 1443 (m), 1426 (m), 1378 (m), 1008 (m), 996 (m), 913 (m), 846 (m), 814 (m), 790 (m), 772 (m), 765 (m), 741 (s), 712 (m), 700 (s), 656 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 320 (23), 319 ([M]⁺, 100), 318 (48), 317 (18), 316 (9), 315 (9), 304 (8), 303 (6), 159 (6), 158 (19), 152 (12). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₄H₁₇N 319.13555, gefunden 319.13500.

3-Fluor-5-(p-tolyl)benzo[c]acridin 9n



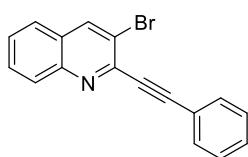
8n (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.0 mmol, 0.6 mL) ergibt **9n** als gelben Feststoff (60.0 mg, 60%), **mp.** 157 - 159 °C. **1H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.63 (dd, ³J = 8.9 Hz, ³J = 6.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.57 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.37 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.99 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.85 - 7.78 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.67 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.61 - 7.56 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.56 - 7.50 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.49 - 7.43 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.39 - 7.34 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.50 (s, 3H, CH₃) ppm. **13C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 163.4 (d, ¹J_{C,F} = 247.9 Hz, CF), 147.9 (C_{Ar}), 147.0 (C_{Ar}), 138.9 (d, ⁴J_{C,F} = 3.3 Hz, C_{Ar}), 137.9 (C_{Ar}), 136.8 (C_{Ar}), 135.5 (d, ³J_{C,F} = 8.7 Hz, C_{Ar}), 135.2 (CH_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.7 (2CH_{Ar}), 129.4 (2CH_{Ar}), 128.4 (d, ⁴J_{C,F} = 1.3 Hz, C_{Ar}), 128.3 (d, ³J_{C,F} = 9.0 Hz, CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 124.4 (C_{Ar}), 115.6 (d, ²J_{C,F} = 23.1 Hz, CH_{Ar}), 111.8 (d, ²J_{C,F} = 22.9 Hz, CH_{Ar}), 21.4 (CH₃) ppm. **19F NMR** (282 MHz, CDCl₃): δ = -110.88 (CF) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3053 (w), 3022 (w), 2960 (w), 2923 (w), 2868 (w), 1606 (m), 1485 (m), 1453 (m), 1184 (m), 917 (m), 873 (m), 852 (m), 832 (m), 821 (m), 786 (s), 745 (s), 570 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 338 (26), 337 ([M]⁺, 100), 336 (21), 335 (7), 334 (9), 322 (15), 321 (11), 167 (13), 161 (8). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₄H₁₆FN 337.12613, gefunden 337.12580.

5-(4-Fluorphenyl)-3-methylbenzo[c]acridin 9o

8o (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.0 mmol, 0.6 mL) ergibt **9o** als weißen Feststoff (96.0 mg, 96%), **mp.** 163 - 165 °C.
1H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.57 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.63 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.44 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.05 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.87 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 6.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.70 - 7.54 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.33 - 7.27 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.57 (s, 3H, CH₃) ppm.
13C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 162.6 (d, ¹J_{C,F} = 246.5 Hz, CF), 147.9 (C_{Ar}), 147.7 (C_{Ar}), 139.3 (C_{Ar}), 138.4 (C_{Ar}), 136.4 (d, ⁴J_{C,F} = 3.4 Hz, C_{Ar}), 135.1 (CH_{Ar}), 133.5 (C_{Ar}), 131.6 (d, ³J_{C,F} = 8.0 Hz, 2CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.7 (C_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 124.5 (C_{Ar}), 115.5 (d, ²J_{C,F} = 21.4 Hz, 2CH_{Ar}), 22.1 (CH₃) ppm. **19F NMR (282 MHz, CDCl₃)**: δ = -114.69 (CF) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3059 (w), 2920 (w), 2854 (w), 1599 (w), 1507 (m), 1486 (m), 1223 (m), 1159 (m), 912 (m), 838 (m), 816 (m), 798 (m), 742 (s), 571 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 338 (27), 337 ([M]⁺, 100), 336 (20), 335 (8), 334 (10), 322 (19), 321 (8), 161 (13). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₄H₁₆FN 337.12613, gefunden 337.12572.

(4) Benzo[a]acridine**Allgemeine Vorschrift für die Synthese der 3-Brom-2-(phenylethynyl)-chinoline 10a-c**

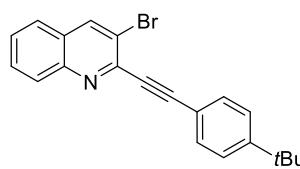
3-Brom-2-iodchinolin **1** (1.0 Äq.), Alkin (1.5 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5.0 mol%) und Cul (10.0 mol%) wurden in einem mit Argon gefüllten Druckrohr in Triethylamin (3.0 mL/mmol **1**) gelöst. Das Gefäß wurde ein weiteres Mal mit Argon gefüllt und mit einem Teflondeckel verschlossen. Das Gemisch wurde für 2 Stunden bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, mit destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/ Essigsäureethylester 20:1).

3-Brom-2-(phenylethynyl)chinolin 10a

1 (0.8 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.2 mmol, 0.13 mL), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.04 mmol, 29.0 mg) und Cul (0.08 mmol, 16.0 mg) in 3.0 mL Triethylamin ergibt **10a** als gelben Feststoff (173.0 mg, 94%), **mp.** 94 - 96 °C. **1H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.41 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.13 - 8.08 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.78 - 7.67 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.60 - 7.52 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.44 - 7.36 (m, 3H, CH_{Ar}) ppm. **13C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 146.8 (C_{Ar}), 143.5 (C_{Ar}),

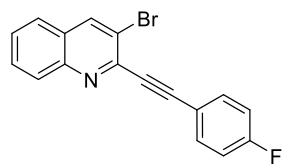
138.7 (CH_{Ar}), 132.5 (2CH_{Ar}), 130.5 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 128.6 (2CH_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 122.0 (C_{Ar}), 119.8 (C_{Ar}), 94.4 (C_{Alkin}), 88.2 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 3049 (w), 3032 (w), 2963 (w), 2919 (w), 2850 (w), 2216 (m), 1929 (w), 1892 (w), 1808 (w), 1764 (w), 1613 (w), 1593 (w), 1574 (m), 1488 (m), 1396 (m), 1373 (m), 1125 (m), 987 (m), 905 (m), 855 (m), 776 (m), 760 (s), 747 (s), 692 (m). **MS (EI, 70 eV)**: *m/z* (%) = 310 (17), 309 ([M]⁺, 99), 308 (22), 307 ([M]⁺, 100), 228 (39), 227 (62), 226 (14), 201 (16), 200 (26), 127 (42), 101 (40), 100 (23), 99 (11), 98 (10), 87 (10), 77 (10), 76 (11), 75 (42), 74 (18), 63 (13), 51 (23), 50 (14), 39 (11). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₁₇H₁₀BrN 306.99911, gefunden 306.99891, berechnet für C₁₇H₁₀⁸¹BrN 308.99707, gefunden 308.99713.

3-Brom-2-((4-(tert-butyl)phenyl)ethinyl)chinolin 10b



1 (0.8 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.2 mmol, 0.22 mL), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.04 mmol, 29.0 mg) und Cul (0.08 mmol, 16.0 mg) in 3.0 mL Triethylamin ergibt **10b** als gelben Feststoff (195.0 mg, 89%), **mp.** 135 - 137 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.40 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.10 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.76 - 7.70 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.66 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.58 - 7.52 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.42 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 1.34 (s, 9H, 3CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 153.2 (C_{Ar}), 146.7 (C_{Ar}), 143.7 (C_{Ar}), 138.6 (CH_{Ar}), 132.3 (2CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 129.3 (CH_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 125.6 (2CH_{Ar}), 119.8 (C_{Ar}), 119.0 (C_{Ar}), 95.0 (C_{Alkin}), 87.8 (C_{Alkin}), 35.1 (C(CH₃)₃), 31.3 (3CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2969 (m), 2956 (m), 2931 (w), 2903 (w), 2864 (w), 2216 (m), 1575 (m), 1504 (m), 1483 (m), 1395 (m), 1365 (m), 1104 (m), 985 (m), 912 (m), 833 (s), 778 (m), 754 (s), 559 (m). **MS (EI, 70 eV)**: *m/z* (%) = 366 (11), 365 ([M]⁺, 44), 363 ([M]⁺, 43), 351 (20), 350 (100), 349 (23), 348 (94), 322 (10), 240 (10), 228 (13), 227 (22), 161 (14), 160 (12), 140 (28), 127 (14), 101 (39), 75 (25), 51 (10), 41 (35), 39 (18). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₁H₁₈BrN 363.06171, gefunden 363.06120, berechnet für C₂₁H₁₈⁸¹BrN 365.05967, gefunden 365.05961.

3-Brom-2-((4-fluorophenyl)ethinyl)chinolin 10c



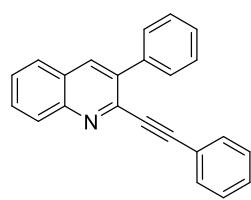
1 (0.8 mmol, 200.0 mg), Alkin (1.2 mmol, 0.14 mL), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.04 mmol, 29.0 mg) und Cul (0.08 mmol, 16.0 mg) in 3.0 mL Triethylamin ergibt **10c** als weißen Feststoff (175.0 mg, 90%), **mp.** 150 - 152 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.41 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.09 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.77 - 7.66 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.56 (ddd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 6.2 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.14 - 7.05 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 163.4 (d, ¹J_{C,F} = 251.6 Hz, CF), 146.8 (C_{Ar}),

143.4 (C_{Ar}), 138.7 (CH_{Ar}), 134.6 (d, ³J_{C,F} = 8.6 Hz, 2CH_{Ar}), 130.5 (CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 119.6 (C_{Ar}), 118.2 (d, ⁴J_{C,F} = 3.5 Hz, C_{Ar}), 116.0 (d, ²J_{C,F} = 22.2 Hz, 2CH_{Ar}), 93.2 (C_{Alkin}), 88.0 (C_{Alkin}) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** δ = -108.58 (CF) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3054 (w), 2984 (w), 2216 (m), 1596 (w), 1578 (w), 1506 (m), 1483 (m), 1226 (m), 1153 (m), 1142 (m), 1124 (m), 987 (m), 832 (s), 777 (m), 747 (s), 701 (m), 526 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 328 (17), 327 ([M]⁺, 97), 326 (21), 325 ([M]⁺, 100), 246 (30), 245 (56), 219 (11), 218 (22), 145 (51), 123 (13), 101 (39), 99 (13), 75 (45), 74 (16), 63 (10), 51 (20), 50 (13). **HRMS (EI):** Berechnet für C₁₇H₉BrFN 324.98969, gefunden 324.98932, berechnet für C₁₇H₉⁸¹BrFN 326.98765, gefunden 326.98760.

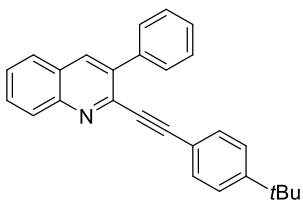
Allgemeine Vorschrift für die Synthese der 3-Phenyl-2-(phenylethynyl)-chinoline 11a-d

3-Brom-2-(phenylethynyl)chinoline **10a-c** (1.0 Äq.), Arylboronsäure (1.2 Äq.), Pd(dppf)Cl₂ (10.0 mol%), Cs₂CO₃ (2.0 Äq.) und trockenes THF (2.0 mL/mmol **10**) wurden in einem Druckrohr unter Argon für 17 Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt und mit Dichlormethan extrahiert. Die gesammelte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/ Essigsäureethylester 40:1).

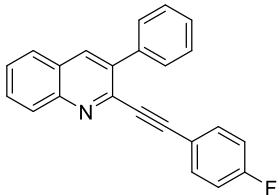
3-Phenyl-2-(phenylethynyl)chinolin 11a



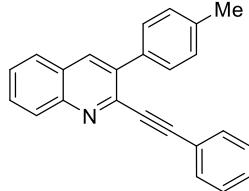
10a (0.6 mmol, 200.0 mg), Arylboronsäure (0.8 mmol, 98.0 mg), Pd(dppf)Cl₂ (0.06 mmol, 48.0 mg) und Cs₂CO₃ (1.2 mmol, 424.0 mg) in 2.0 mL trockenem THF ergibt **11a** als gelbes Öl (108.0 mg, 54%). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 8.19 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.15 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.83 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.78 - 7.70 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.60 - 7.47 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.44 - 7.39 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.35 - 7.27 (m, 3H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 147.3 (C_{Ar}), 142.6 (C_{Ar}), 138.6 (C_{Ar}), 137.4 (C_{Ar}), 136.0 (CH_{Ar}), 132.2 (2CH_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 129.8 (2CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.4 (2CH_{Ar}), 128.3 (2CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.4 (C_{Ar}), 122.4 (C_{Ar}), 93.1 (C_{Alkin}), 89.3 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3054 (w), 3033 (w), 2924 (w), 2853 (w), 2213 (m), 1950 (w), 1587 (m), 1489 (m), 1404 (m), 1371 (m), 1150 (m), 908 (m), 789 (m), 751 (s), 726 (m), 697 (s), 687 (s), 598 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 306 (14), 305 (66), 304 ([M]⁺, 100), 303 (12), 302 (17), 301 (6), 152 (12), 151 (15), 150 (6). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₃H₁₄N 304.11208, gefunden 304.11240.

2-((4-(tert-Butyl)phenyl)ethinyl)-3-phenylchinolin 11b

10b (0.6 mmol, 200.0 mg), Arylboronsäure (0.66 mmol, 80.3 mg), Pd(dppf)Cl₂ (0.08 mmol, 40.2 mg) und Cs₂CO₃ (1.6 mmol, 358.0 mg) in 2.0 mL trockenem THF ergibt **11b** als gelbes Öl (97.0 mg, 49%). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.19 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.14 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.83 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.77 - 7.69 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.59 - 7.46 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.39 - 7.31 (m, 4H, CH_{Ar}), 1.31 (s, 9H, 3CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 152.6 (C_{Ar}), 147.4 (C_{Ar}), 142.9 (C_{Ar}), 138.7 (C_{Ar}), 137.4 (C_{Ar}), 135.9 (CH_{Ar}), 132.0 (2CH_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 129.8 (2CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.2 (2CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 125.5 (2CH_{Ar}), 119.3 (C_{Ar}), 93.5 (C_{Alkin}), 88.9 (C_{Alkin}), 35.0 (C(CH₃)₃), 31.2 (3CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3056 (w), 3035 (w), 2960 (w), 2904 (w), 2867 (w), 2213 (w), 1505 (w), 1484 (w), 1404 (m), 1103 (m), 907 (m), 834 (m), 789 (m), 752 (m), 727 (s), 697 (s), 561 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 362 (24), 361 ([M]⁺, 96), 360 (42), 347 (26), 346 (100), 344 (16), 330 (24), 328 (16), 317 (14), 316 (12), 305 (11), 304 (43), 303 (12), 302 (15), 217 (11), 159 (18), 158 (10), 151 (14), 41 (23), 39 (11). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₇H₂₃N 361.18250, gefunden 361.18170.

2-((4-Fluorophenyl)ethinyl)-3-phenylchinolin 11c

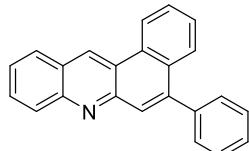
10c (0.61 mmol, 200.0 mg), Arylboronsäure (0.74 mmol, 90.0 mg), Pd(dppf)Cl₂ (0.061 mmol, 45.0 mg) und Cs₂CO₃ (1.2 mmol, 400.0 mg) in 2.0 mL trockenem THF ergibt **11c** als weißen Feststoff (116.0 mg, 58%), **mp.** 121 - 123 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.18 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.15 (d, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.86 - 7.80 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.78 - 7.69 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.60 - 7.46 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.42 - 7.34 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.04 - 6.95 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ = 163.1 (d, ¹J_{C,F} = 251.1 Hz, CF), 147.3 (C_{Ar}), 142.5 (C_{Ar}), 138.6 (C_{Ar}), 137.3 (C_{Ar}), 136.0 (CH_{Ar}), 134.2 (d, ³J_{C,F} = 8.6 Hz, 2CH_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 129.8 (2CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.1 (2CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.4 (C_{Ar}), 118.5 (d, ⁴J_{C,F} = 3.5 Hz, C_{Ar}), 115.8 (d, ²J_{C,F} = 22.1 Hz, 2CH_{Ar}), 92.0 (C_{Alkin}), 89.1 (C_{Alkin}) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃)**: δ = -109.21 (CF) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3052 (w), 3021 (w), 2209 (w), 1903 (w), 1801 (w), 1587 (w), 1504 (m), 1482 (m), 1227 (m), 1215 (m), 1146 (m), 1140 (m), 897 (m), 875 (m), 785 (m), 745 (s), 694 (s), 534 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 324 (11), 323 (61), 322 ([M]⁺, 100), 321 (11), 320 (11), 319 (6), 161 (25), 160 (24), 151 (12), 150 (8), 147 (8), 146 (6). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₃H₁₃FN 322.10265, gefunden 322.10260.

2-(Phenylethynyl)-3-(*p*-tolyl)chinolin 11d

10a (0.65 mmol, 200.0 mg), Arylboronsäure (0.8 mmol, 107.0 mg), Pd(dppf)Cl₂ (0.065 mmol, 48.0 mg) und Cs₂CO₃ (1.3 mmol, 428.0 mg) in 2.0 mL trockenem THF ergibt **11d** als gelben Feststoff (188.0 mg, 60%), **mp.** 132 - 134 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.18 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.13 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.81 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.72 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.67 - 7.62 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.55 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.48 - 7.43 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.36 - 7.28 (m, 5H, CH_{Ar}), 2.47 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 147.2 (C_{Ar}), 142.7 (C_{Ar}), 138.1 (C_{Ar}), 137.2 (C_{Ar}), 135.9 (CH_{Ar}), 135.6 (C_{Ar}), 132.1 (2CH_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.6 (2CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 129.0 (2CH_{Ar}), 128.4 (2CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 122.5 (C_{Ar}), 92.9 (C_{Alkin}), 89.5 (C_{Alkin}), 21.4 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3056 (w), 3019 (w), 2962 (w), 2913 (w), 2856 (w), 2725 (w), 2213 (w), 1585 (w), 1491 (m), 1483 (m), 1399 (m), 1371 (m), 1150 (m), 918 (m), 911 (m), 837 (m), 811 (m), 789 (m), 748 (s), 734 (m), 686 (m), 595 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 320 (15), 319 (75), 318 ([M]⁺, 100), 317 (16), 316 (11), 315 (9), 305 (7), 304 (29), 303 (11), 302 (10), 189 (6), 158 (8), 152 (11), 151 (9), 63 (54). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₄H₁₆N 318.12773, gefunden 318.12761.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Benzo[a]acridine 12a-d

3-Phenyl-2-(phenylethynyl)chinoline **11a-d** (1.0 Äq.) und Methansulfonsäure (MsOH) (30.0 Äq.) wurden in einem mit Argon gefüllten Druckrohr gegeben. Das Gefäß wurde ein weiteres Mal mit Argon gefüllt und mit einem Teflondeckel verschlossen. Das Gemisch wurde für 24 Stunden auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Lösung wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/ Essigsäureethylester 20:1).

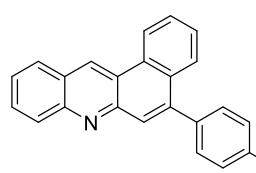
5-Phenylbenzo[a]acridin 12a

11a (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.4 mmol, 0.6 mL) ergibt **12a** als weißen Feststoff (90.0 mg, 90%), **mp.** 144 - 146 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.46 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.85 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.30 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.12 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.03 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.95 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.83 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.78 - 7.71 (m, 1H, CH_{Ar}),

7.64 - 7.58 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.57 - 7.53 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.52 - 7.48 (m, 1H, CH_{Ar}) ppm.

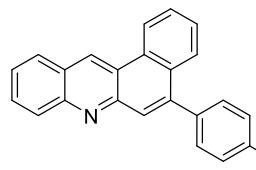
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 148.9 (C_{Ar}), 148.4 (C_{Ar}), 144.7 (C_{Ar}), 140.0 (C_{Ar}), 131.0 (C_{Ar}), 130.6 (2CH_{Ar}), 130.6 (C_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 129.9 (2CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.6 (2CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 126.7 (C_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 124.1 (C_{Ar}), 123.3 (CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3055 (w), 3024 (w), 2962 (w), 2925 (w), 2853 (w), 1922 (w), 1804 (w), 1601 (m), 1490 (m), 1440 (m), 1411 (m), 1073 (m), 902 (m), 879 (m), 775 (m), 759 (m), 743 (s), 696 (m), 592 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 306 (21), 305 ([M]⁺, 100), 304 (61), 303 (15), 302 (11), 301 (7), 152 (13), 151 (10). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₃H₁₅N 305.11990, gefunden 305.11944.

5-(4-(tert-Butyl)phenyl)benzo[a]acridin 12b



11b (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.4 mmol, 0.6 mL) ergibt **12b** als gelben Feststoff (95.0 mg, 95%), **mp.** 208 - 210 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 9.47 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.85 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.30 (dd, ³J = 8.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.12 (ddt, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.05 - 7.99 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.83 (ddd, ³J = 8.7 Hz, ³J = 6.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.74 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.66 - 7.54 (m, 6H, CH_{Ar}), 1.44 (s, 9H, 3CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 151.0 (C_{Ar}), 149.0 (C_{Ar}), 148.4 (C_{Ar}), 144.6 (C_{Ar}), 136.9 (C_{Ar}), 131.0 (C_{Ar}), 130.5 (CH_{Ar}), 130.3 (CH_{Ar}), 129.6 (2CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}) 128.4 (C_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 125.5 (2CH_{Ar}), 124.0 (C_{Ar}), 123.3 (CH_{Ar}), 34.9 (C(CH₃)₃), 31.6 (3CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3053 (w), 3025 (w), 2957 (m), 2901 (w), 2864 (w), 1611 (w), 1496 (m), 903 (m), 837 (m), 794 (m), 746 (s), 713 (m), 609 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 362 (33), 361 ([M]⁺, 100), 347 (29), 346 (96), 330 (11), 328 (6), 318 (13), 317 (13), 305 (6), 304 (16), 173 (13), 159 (34). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₇H₂₃N 361.18250, gefunden 361.18243.

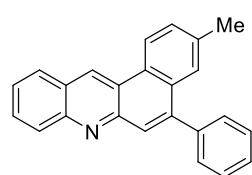
5-(4-Fluorophenyl)benzo[a]acridin 12c



11c (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.3 mmol, 0.6 mL) ergibt **12c** als weißen Feststoff (92.0 mg, 92%), **mp.** 183 - 184 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 9.42 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.82 (ddt, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, ⁴J = 0.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.27 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.10 (ddt, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.97 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.88 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.82 (ddd, ³J = 8.7 Hz, ³J = 6.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.64 - 7.53 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.31 - 7.16 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 162.7 (d, ¹J_{C,F} = 247.0 Hz, CF), 148.8 (C_{Ar}), 148.6 (C_{Ar}), 143.4 (C_{Ar}), 135.9 (d, ⁴J_{C,F} = 3.4 Hz, C_{Ar}), 131.5 (d, ³J_{C,F} = 8.1 Hz, 2CH_{Ar}), 130.8 (C_{Ar}), 130.6 (C_{Ar}), 130.5 (CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 126.7 (C_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 124.0 (C_{Ar}), 123.4 (CH_{Ar}), 115.6 (d, ²J_{C,F} = 21.5 Hz, 2CH_{Ar}) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** δ = -114.26 (CF) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3057 (w), 3041 (w), 1922 (w), 1896 (w), 1806 (w), 1770 (w), 1603 (m), 1508 (m), 1496 (m), 1227 (m), 1158 (m), 904 (m), 834 (m), 826 (m), 761 (m), 744 (s), 616 (m), 552 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 324 (31), 323 ([M]⁺, 100), 322 (75), 321 (15), 320 (9), 319 (6), 161 (18), 160 (9). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₃H₁₄FN 323.11048, gefunden 323.11018.

3-Methyl-5-phenylbenzo[a]acridin 12d



11d (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.4 mmol, 0.6 mL) ergibt **12d** als gelben Feststoff (97.0 mg, 97%), **mp.** 121 - 123 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 9.39 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.71 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.28 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.08 (ddd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.98 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.84 - 7.77 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.71 (dd, ⁴J = 1.8 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.64 - 7.49 (m, 7H, CH_{Ar}), 2.49 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 148.7 (C_{Ar}), 148.2 (C_{Ar}), 144.5 (C_{Ar}), 140.1 (C_{Ar}), 137.8 (C_{Ar}), 130.9 (C_{Ar}), 130.1 (2CH_{Ar}), 129.9 (2CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.6 (2CH_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 126.8 (C_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 124.1 (C_{Ar}), 123.3 (CH_{Ar}), 21.9 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3043 (w), 2950 (w), 2916 (w), 2849 (w), 2719 (w), 1912 (w), 1613 (m), 1599 (m), 1495 (m), 1374 (m), 900 (m), 876 (m), 809 (m), 773 (m), 765 (m), 741 (s), 712 (m), 701 (s), 589 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 321 (40), 319 ([M]⁺, 100), 318 (30), 317 (11), 316 (11), 315 (7), 305 (7), 304 (34), 303 (13), 152 (31), 151 (9). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₄H₁₇N 319.13555, gefunden 319.13527.

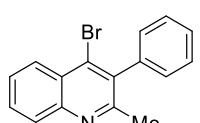
(5) Benzo[i]phenanthridine

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der 4-Brom-2-methyl-3-phenyl-chinoline 14a-b

4-Brom-3-iod-2-methylchinoline **13** (1.0 Äq.), Arylboronsäure (1.4 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (5.0mol%) und Na₂CO₃ (2.0 Äq.) wurden in einem mit Argon gefüllten Druckrohr in trockenem DMF und destilliertem Wasser (2.0 mL:0.2 mL/0.6 mmol **13**) gelöst. Das Gefäß wurde ein weiteres Mal mit Argon gefüllt und mit einem Teflondeckel verschlossen. Das Gemisch wurde für 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung mit destilliertem

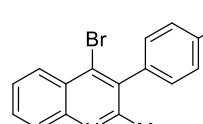
Wasser verdünnt. Das Gemisch wurde mit Dichlormethan extrahiert, mit destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/ Essigsäureethylester 10:1).

4-Brom-2-methyl-3-phenylchinolin 14a



13 (0.6 mmol, 200.0 mg), Arylboronsäure (0.8 mmol, 98.1 mg), Pd(PPh₃)₄ (0.03 mmol, 33.0 mg) und Na₂CO₃ (1.2 mmol, 121.0 mg) in 2.0 mL trockenem DMF und 0.2 mL Wasser ergibt **14a** als weißen Feststoff (108.0 mg, 63%). **mp.** 83 - 84 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.23 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.08 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.76 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.61 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.56 - 7.46 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.29 - 7.24 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.50 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃)**: δ = 158.1 (C_{Ar}), 147.5 (C_{Ar}), 139.8 (C_{Ar}), 136.9 (C_{Ar}), 135.3 (C_{Ar}), 130.3 (CH_{Ar}), 129.2 (2CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.9 (2CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 126.8 (C_{Ar}), 25.8 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3051 (w), 3026 (w), 1549 (m), 1472 (m), 1336 (m), 908 (m), 752 (s), 698 (s), 634 (m), 587 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 300 (10), 299 ([M]⁺, 62), 298 (19), 297 ([M]⁺, 63), 296 (9), 219 (17), 218 (100), 217 (54), 216 (13), 177 (12), 176 (41), 151 (16), 150 (14), 109 (25), 88 (20), 75 (8). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₁₆H₁₂BrN 297.01476, gefunden 297.01452, berechnet für C₁₆H₁₂⁸¹BrN 299.01272, gefunden 299.01292.

4-Brom-2-methyl-3-p-tolylchinolin 14b



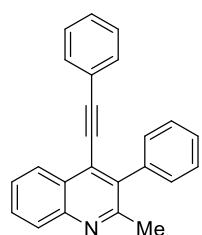
13 (0.6 mmol, 200.0 mg), Arylboronsäure (0.8 mmol, 108.8 mg), Pd(PPh₃)₄ (0.03 mmol, 33.0 mg) und Na₂CO₃ (1.2 mmol, 121.0 mg) in 2.0 mL trockenem DMF und 0.2 mL Wasser ergibt **14b** als weißen Feststoff (103.2 mg, 58%). **mp.** 94 - 96 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.21 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.05 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.59 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.36 - 7.29 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.18 - 7.11 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.49 (s, 3H, CH₃), 2.46 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃)**: δ = 158.4 (C_{Ar}), 147.6 (C_{Ar}), 137.9 (C_{Ar}), 136.9 (C_{Ar}), 136.8 (C_{Ar}), 135.3 (C_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 129.5 (2CH_{Ar}), 129.0 (2CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 126.9 (C_{Ar}), 25.9 (CH₃), 21.5 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 3027 (w), 2952 (w), 2918 (w), 1549 (m), 1472 (m), 1334 (m), 907 (m), 839 (m), 796 (m), 755 (s), 628 (m), 583 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 314 (16), 313 ([M]⁺, 86), 312 (25), 311 ([M]⁺, 88), 310 (10), 233 (18), 232 (100), 231 (21), 230 (14), 218 (11), 217 (60), 216 (14), 190 (12), 189 (40), 176 (13), 116 (29), 95 (15), 82 (11). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₁₇H₁₄BrN

311.03041, gefunden 311.03097, berechnet für $C_{17}H_{14}^{81}BrN$ 313.02837, gefunden 313.02920.

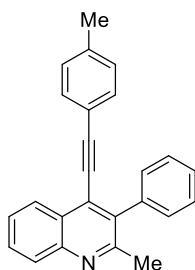
Allgemeine Vorschrift für die Synthese der 2-Methyl-3-phenyl-4-(phenylethynyl)-chinoline 15a-c

4-Brom-2-methyl-3-phenylchinoline **14a-b** (1.0 Äq.), Alkin (1.5 Äq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (5.0mol%) und CuI (10.0mol%) wurden in einem mit Argon gefüllten Druckrohr in Triethylamin (3.0 mL/0.4 mmol **14**) gelöst. Das Gefäß wurde ein weiteres Mal mit Argon gefüllt und mit einem Teflondeckel verschlossen. Das Gemisch wurde für 24 Stunden auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert, mit destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/ Essigsäureethylester 10:1).

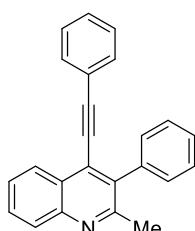
2-Methyl-3-phenyl-4-(phenylethynyl)chinolin 15a



14a (0.5 mmol, 150.0 mg), Alkin (0.75 mmol, 0.08 mL), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0.025 mmol, 17.6 mg) und CuI (0.05 mmol, 9.5 mg) in 4.0 mL Triethylamin ergibt **15a** als gelber Feststoff (154.0 mg, 96%), **mp.** 131 - 133 °C. **1H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 8.33 (dd, 3J = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.06 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.70 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.56 (ddd, 3J = 8.2 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.50 - 7.35 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.29 - 7.17 (m, 5H, CH_{Ar}), 2.54 (s, 3H, CH₃) ppm. **^{13}C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 157.5 (C_{Ar}), 146.9 (C_{Ar}), 139.0 (C_{Ar}), 137.5 (C_{Ar}), 131.9 (2CH_{Ar}), 129.8 (2CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 128.5 (2CH_{Ar}), 128.4 (2CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.2 (C_{Ar}), 122.6 (C_{Ar}), 102.0 (C_{Alkin}), 85.3 (C_{Alkin}), 25.2 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 3023 (w), 2955 (w), 2920 (w), 2851 (w), 2208 (w), 1673 (w), 1493 (m), 1442 (m), 1071 (m), 1024 (m), 755 (s), 692 (s). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 320 (23), 319 ([M]⁺, 100), 318 (73), 317 (17), 316 (10), 304 (31), 303 (9), 278 (10), 177 (9), 176 (18), 158 (11), 138 (11). **HRMS (EI):** Berechnet für $C_{24}H_{17}N$ 319.13555, gefunden 319.13484.

2-Methyl-3-phenyl-4-(*p*-tolylethynyl)chinolin 15b

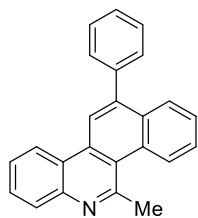
14a (0.4 mmol, 120.0 mg), Alkin (0.6 mmol, 0.08 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.02 mmol, 14.0 mg) und CuI (0.04 mmol, 7.6 mg) in 4.0 mL Triethylamin ergibt **15b** als gelben Feststoff (124.1 mg, 93%), **mp.** 149 - 151 °C. **$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):** δ = 8.37 (ddd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.5 Hz, 5J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.08 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 1.2 Hz, 5J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.74 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 5J = 6.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.60 (ddd, 3J = 8.2 Hz, 5J = 6.9 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.55 - 7.40 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.17 - 7.06 (m, 4H, CH_{Ar}), 2.57 (s, 3H, CH_3), 2.34 (s, 3H, CH_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** δ = 157.5 (C_{Ar}), 146.9 (C_{Ar}), 139.5 (C_{Ar}), 139.1 (C_{Ar}), 137.4 (C_{Ar}), 131.8 (2 CH_{Ar}), 129.9 (2 CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.3 (2 CH_{Ar}), 129.0 (C_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 128.4 (2 CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 119.6 (C_{Ar}), 102.3 (C_{Alkin}), 84.8 (C_{Alkin}), 25.2 (CH_3), 21.7 (CH_3) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 3027 (w), 2919 (w), 2853 (w), 2203 (w), 1558 (m), 1509 (m), 1482 (m), 1019 (m), 814 (s), 774 (s), 755 (m), 699 (s). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 334 (25), 333 ([M]⁺, 100), 332 (57), 331 (9), 319 (13), 318 (54), 317 (16), 316 (12), 315 (8), 289 (8), 276 (13), 159 (9), 158 (20), 138 (10). **HRMS (EI):** Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}$ 333.15120, gefunden 333.15062.

2-Methyl-4-(phenylethynyl)-3-*p*-tolylchinolin 15c

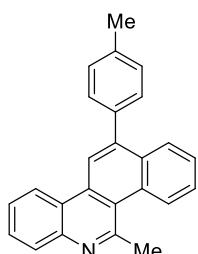
14b (0.4 mmol, 120.0 mg), Alkin (0.6 mmol, 0.06 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.02 mmol, 13.3 mg) und CuI (0.04 mmol, 7.0 mg) in 4.0 mL Triethylamin ergibt **15c** als gelben Feststoff (125.6 mg, 98%), **mp.** 122 - 125 °C. **$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):** δ = 8.36 (ddd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.5 Hz, 5J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.08 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 1.2 Hz, 5J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 5J = 6.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.60 (ddd, 3J = 8.2 Hz, 5J = 6.9 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.34 - 7.25 (m, 9H, CH_{Ar}), 2.58 (s, 3H, CH_3), 2.48 (s, 3H, CH_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** δ = 157.8 (C_{Ar}), 146.8 (C_{Ar}), 137.6 (C_{Ar}), 137.5 (C_{Ar}), 135.9 (C_{Ar}), 131.90 (2 CH_{Ar}), 129.7 (2 CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 129.1 (2 CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 128.5 (2 CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 122.8 (C_{Ar}), 101.7 (C_{Alkin}), 85.5 (C_{Alkin}), 25.2 (CH_3), 21.5 (CH_3) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2954 (w), 2916 (w), 2854 (w), 2207 (w), 1558 (m), 1490 (m), 1484 (m), 1016 (m), 813 (m), 757 (s), 686 (s), 608 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 334 (25), 333 ([M]⁺, 100), 332 (54), 331 (7), 319 (11), 318 (42), 317 (19), 316 (12), 315 (9), 289 (8), 276 (11), 159 (9), 158 (8), 138 (9). **HRMS (EI):** Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}$ 333.15120, gefunden 333.15071.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Benzo[i]phenanthridine 16a-c

2-Methyl-3-phenyl-4-(phenylethynyl)chinoline **15a-c** (1.0 Äq.) und Methansulfonsäure (MsOH) (1.0 Äq.) wurden in einem mit Argon gefüllten Druckrohr gegeben. Das Gefäß wurde ein weiteres Mal mit Argon gefüllt und mit einem Teflondeckel verschlossen. Das Gemisch wurde für 24 Stunden auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt. Nach der Extraktion mit Dichlormethan, wurde die DCM-Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/ Essigsäureethylester 5:1).

5-Methyl-12-phenylbenzo[i]phenanthridin 16a

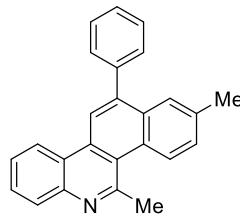
15a (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.4 mmol, 0.6 mL) ergibt **16a** als gelben Feststoff (95.0 mg, 95%), **mp.** 167 - 169 °C. **¹H NMR** (**250 MHz, CDCl₃**): δ = 8.99 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.62 - 8.56 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.54 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.19 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.05 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.80 - 7.72 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.67 - 7.52 (m, 7H, CH_{Ar}), 3.48 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR** (**63 MHz, CDCl₃**): δ = 157.0 (C_{Ar}), 144.0 (C_{Ar}), 143.8 (C_{Ar}), 140.5 (C_{Ar}), 133.3 (C_{Ar}), 132.3 (C_{Ar}), 131.3 (C_{Ar}), 130.1 (2CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 128.7 (2CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 126.8 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 123.5 (C_{Ar}), 122.8 (C_{Ar}), 122.7 (CH_{Ar}), 121.4 (CH_{Ar}), 31.2 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 3076 (w), 3043 (w), 2961 (w), 2921 (w), 2852 (w), 1565 (m), 1440 (m), 1367 (m), 1070 (m), 873 (m), 779 (m), 754 (s), 704 (m), 607 (m). **MS (EI, 70 eV)**: *m/z* (%) = 320 (23), 319 ([M]⁺, 100), 318 (82), 317 (17), 316 (9), 315 (6), 276 (7), 241 (5), 159 (12), 158 (5), 138 (11). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₄H₁₇N 319.13555, gefunden 319.13485.

5-Methyl-12-p-tolylbenzo[i]phenanthridin 16b

15b (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.4 mmol, 0.6 mL) ergibt **16b** als weißen Feststoff (90.0 mg, 90%), **mp.** 170 - 171 °C. **¹H NMR** (**250 MHz, CDCl₃**): δ = 8.97 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.57 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.52 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.17 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.08 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.81 - 7.68 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.66 - 7.54 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.53 - 7.47 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.42 - 7.36 (m, 2H, CH_{Ar}), 3.47 (s, 3H, CH₃), 2.52 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR** (**63 MHz, CDCl₃**): δ = 157.0 (C_{Ar}), 144.2 (C_{Ar}), 143.7 (C_{Ar}), 137.8 (C_{Ar}), 137.6 (C_{Ar}), 133.3 (C_{Ar}), 132.4 (C_{Ar}), 131.3 (C_{Ar}), 129.9 (2CH_{Ar}), 129.3 (2CH_{Ar}),

129.0 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 123.4 (C_{Ar}), 122.7 (C_{Ar}), 122.6 (CH_{Ar}), 121.2 (CH_{Ar}), 31.3 (CH₃), 21.4 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3061 (w), 3030 (w), 2917 (w), 2860 (w), 1563 (m), 1508 (m), 1418 (m), 1366 (m), 878 (m), 824 (m), 749 (s), 608 (m). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 334 (25), 333 ([M]⁺, 100), 332 (70), 331 (10), 318 (7), 159 (7), 158 (6), 138 (8). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₅H₁₉N 333.15120, gefunden 333.15060.

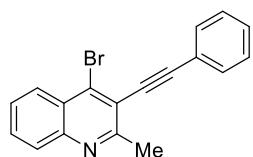
2,5-Dimethyl-12-phenylbenzo[*i*]phenanthridin 16c



15c (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.4 mmol, 0.6 mL) ergibt **16c** als gelben Feststoff (55.8 mg, 56%), **mp.** 188 - 190 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 8.87 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.50 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.17 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.81 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.74 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.65 - 7.51 (m, 7H, CH_{Ar}), 3.45 (s, 3H, CH₃), 2.50 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 156.9 (C_{Ar}), 144.0 (C_{Ar}), 143.3 (C_{Ar}), 140.7 (C_{Ar}), 136.3 (C_{Ar}), 132.6 (C_{Ar}), 132.5 (C_{Ar}), 130.1 (2CH_{Ar}), 129.2 (C_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 128.6 (2CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 123.5 (C_{Ar}), 122.8 (C_{Ar}), 122.5 (CH_{Ar}), 121.4 (CH_{Ar}), 31.3 (CH₃), 21.6 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 2917 (w), 2851 (w), 1561 (m), 1421 (m), 1372 (m), 876 (m), 822 (m), 748 (s), 699 (m), 609 (m). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 334 (25), 333 ([M]⁺, 100), 332 (53), 318 (19), 317 (19), 316 (9), 315 (6), 167 (6), 159 (8), 158 (17), 138 (10). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₅H₁₉N 333.15120, gefunden 333.15125.

(6) Benzo[*k*]phenanthridine

Synthesevorschrift für das 4-Brom-2-methyl-3-(phenylethyynyl)-chinolin 17



In einem mit Argon gefüllten Druckrohr wurde **13** (0.9 mmol, 300.0 mg) mit Phenylacetylen (1.2 mmol, 0.13 mL), Pd(PPh₃)₄ (0.043 mmol, 50.0 mg) und Cul (0.036 mmol, 6.6 mg) in trockenem MeCN und destilliertem Wasser (2.0 mL:1.0 mL/0.9 mmol **13**) gelöst. Das Gefäß wurde ein weiteres Mal mit Argon gefüllt und mit einem Teflondeckel verschlossen. Die Reaktionslösung wurde für 24 Stunden bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, mit destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/ Essigsäureethylester 10:1). Das Produkt **17** wurde als gelber Feststoff (159.0 mg, 57%) erhalten, **mp.** 93 - 95 °C.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.16 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.99 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.75 - 7.62 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.58 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.45 - 7.37 (m, 3H, CH_{Ar}), 2.95 (s, 3H, CH₃) ppm.

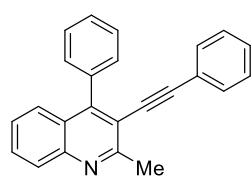
¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 159.7 (C_{Ar}), 146.6 (C_{Ar}), 137.2 (C_{Ar}), 131.8 (2CH_{Ar}), 130.7 (CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.7 (2CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 122.8 (C_{Ar}), 120.6 (C_{Ar}), 100.2 (C_{Alkin}), 86.7 (C_{Alkin}), 25.5 (CH₃) ppm.

IR (ATR, cm⁻¹): ν = 3057 (w), 3026 (w), 2995 (w), 2913 (w), 2206 (w), 1548 (m), 1475 (m), 1349 (m), 810 (m), 754 (s), 683 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 324 (18), 323 ([M]⁺, 90), 322 (22), 321 ([M]⁺, 90), 243 (19), 242 (100), 241 (63), 240 (19), 201 (15), 200 (52), 174 (11), 121 (37), 100 (25), 87 (11). **HRMS (EI):** Berechnet für C₁₈H₁₂BrN 321.01476, gefunden 321.01476, berechnet für C₁₈H₁₂⁸¹BrN 323.01272, gefunden 323.01279.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der 2-Methyl-4-phenyl-3-(phenylethynyl)-chinoline 18a-b

17 (1.0 Äq.), Arylboronsäure (1.4 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (5.0 mol%) und Na₂CO₃ (2.0 Äq.) wurden in einem mit Argon gefüllten Druckrohr in trockenem DMF und destilliertem Wasser (3.0 mL: 0.3 mL/0.4 mmol **17**) gelöst. Das Gefäß wurde ein weiteres Mal mit Argon gefüllt und mit einem Teflondeckel verschlossen. Das Gemisch wurde für 24 Stunden auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, die Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/ Essigsäureethylester 10:1).

2-Methyl-4-phenyl-3-(phenylethynyl)chinolin 18a



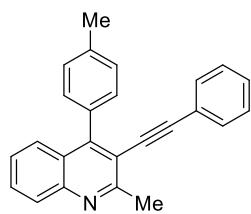
17 (0.4 mmol, 140.0 mg), Arylboronsäure (0.65 mmol, 80.0 mg), Pd(PPh₃)₄ (0.02 mmol, 25.0 mg) und Na₂CO₃ (0.8 mmol, 91.2 mg) in 3.0 mL DMF und 0.3 mL Wasser ergibt **18a** als gelben Feststoff (113.0 mg, 81%), mp. 145 - 147 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):**

δ = 7.98 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.59 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.52 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, ⁵J = 0.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.50 - 7.39 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.32 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.21 - 7.16 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.16 - 7.11 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.91 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.5 (C_{Ar}), 150.7 (C_{Ar}), 146.7 (C_{Ar}), 136.9 (C_{Ar}), 131.4 (2CH_{Ar}), 130.1 (2CH_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 128.4 (2CH_{Ar}), 128.3 (2CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 125.6 (C_{Ar}), 123.2 (C_{Ar}), 116.8 (C_{Ar}), 98.6 (C_{Alkin}), 86.9 (C_{Alkin}), 25.3 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3052 (w), 2993 (w), 2956

(w), 2919 (w), 1560 (m), 1479 (m), 1443 (m), 1069 (m), 766 (m), 749 (s), 686 (s), 603 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 320 (18), 319 ($[M]^+$, 82), 318 (100), 317 (37), 316 (14), 315 (7), 304 (10), 303 (6), 276 (9), 274 (6), 158 (11), 157 (7), 152 (8), 138 (7). **HRMS (EI):** Berechnet für $C_{24}H_{17}N$ 319.13555, gefunden 319.13485.

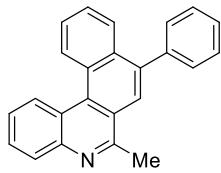
2-Methyl-3-(phenylethynyl)-4-p-tolylichinolin 18b



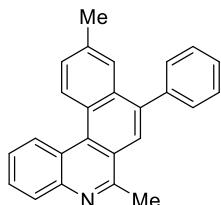
17 (0.4 mmol, 140.0 mg), Arylboronsäure (0.65 mmol, 88.4 mg), $Pd(PPh_3)_4$ (0.02 mmol, 25.0 mg) und Na_2CO_3 (0.8 mmol, 91.2 mg) in 3.0 mL DMF und 0.3 mL Wasser ergibt **18b** als hellgelben Feststoff (125.0 mg, 86%), **mp.** 151 - 153 °C. **1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$):** δ = 8.06 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.70 - 7.62 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.44 - 7.36 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.31 - 7.23 (m, 5H, CH_{Ar}), 2.99 (s, 3H, CH_3), 2.50 (s, 3H, CH_3) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$):** δ = 159.5 (C_{Ar}), 150.8 (C_{Ar}), 146.7 (C_{Ar}), 138.2 (C_{Ar}), 133.9 (C_{Ar}), 131.5 (2 CH_{Ar}), 130.1 (2 CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.9 (2 CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 128.4 (2 CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 125.7 (C_{Ar}), 123.3 (C_{Ar}), 116.7 (C_{Ar}), 98.4 (C_{Alkin}), 87.1 (C_{Alkin}), 25.3 (CH_3), 21.6 (CH_3) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 3025 (w), 2955 (w), 2919 (w), 2854 (w), 1560 (w), 1486 (m), 1370 (m), 1022 (m), 909 (m), 815 (m), 752 (s), 688 (s). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 334 (21), 333 ($[M]^+$, 94), 332 (100), 331 (21), 330 (8), 318 (25), 317 (28), 316 (14), 315 (8), 289 (7), 159 (25), 158 (9), 145 (10). **HRMS (EI):** Berechnet für $C_{25}H_{19}N$ 333.15120, gefunden 333.15077.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Benzo[k]phenanthridine 19a-b

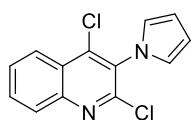
18a-b (1.0 Äq.) und Methansulfonsäure (MsOH) (30.0 Äq.) wurden in einem mit Argon gefüllten Druckrohr gegeben. Das Gefäß wurde ein weiteres Mal mit Argon gefüllt und mit einem Teflondeckel verschlossen. Das Gemisch wurde für 24 Stunden auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt. Nach der Extraktion mit Dichlormethan, wurde die DCM-Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/ Essigsäureethylester 5:1).

6-Methyl-8-phenylbenzo[k]phenanthridin 19a

18a (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.4 mmol, 0.6 mL) ergibt **19a** als hellgelben Feststoff (71 mg, 71%), **mp.** 152 - 154 °C. **¹H NMR** (**250 MHz, CDCl₃**): δ = 9.16 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.96 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.25 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.08 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.05 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.82 - 7.48 (m, 9H, CH_{Ar}), 3.11 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR** (**63 MHz, CDCl₃**): δ = 157.9 (C_{Ar}), 145.8 (C_{Ar}), 140.4 (C_{Ar}), 140.2 (C_{Ar}), 133.6 (C_{Ar}), 131.1 (C_{Ar}), 130.1 (2CH_{Ar}), 129.6 (C_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 128.6 (2CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 124.1 (C_{Ar}), 123.8 (C_{Ar}), 123.5 (CH_{Ar}), 23.9 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 2918 (w), 1564 (m), 1487 (m), 1389 (m), 879 (m), 867 (m), 775 (m), 755 (s), 739 (m), 696 (m), 600 (m). **MS (EI, 70 eV)**: *m/z* (%) = 320 (24), 319 ([M]⁺, 100), 318 (35), 317 (7), 304 (6), 277 (6), 276 (13), 159 (7), 158 (10), 138 (10). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₄H₁₇N 319.13555, gefunden 19.13673.

6,10-Dimethyl-8-phenylbenzo[k]phenanthridin 19b

18b (0.3 mmol, 100.0 mg) und MsOH (9.4 mmol, 0.6 mL) ergibt **19b** als gelben Feststoff (94 mg, 94%), **mp.** 160 - 162 °C. **¹H NMR** (**250 MHz, CDCl₃**): δ = 9.04 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.94 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.25 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.01 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.85 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.76 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.66 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.62 - 7.47 (m, 6H, CH_{Ar}), 3.10 (s, 3H, CH₃), 2.53 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C NMR** (**63 MHz, CDCl₃**): δ = 157.9 (C_{Ar}), 145.7 (C_{Ar}), 140.6 (C_{Ar}), 139.7 (C_{Ar}), 137.9 (C_{Ar}), 133.7 (C_{Ar}), 131.1 (C_{Ar}), 130.1 (2CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 128.6 (2CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.6 (C_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 123.8 (C_{Ar}), 123.7 (C_{Ar}), 123.6 (CH_{Ar}), 23.8 (CH₃), 21.9 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 2958 (w), 2921 (w), 2851 (w), 1613 (m), 1493 (m), 1397 (m), 1365 (m), 1216 (m), 837 (m), 779 (m), 768 (m), 760 (s), 700 (m), 656 (m). **MS (EI, 70 eV)**: *m/z* (%) = 334 (29), 333 ([M]⁺, 100), 332 (21), 318 (18), 317 (7), 316 (6), 289 (6), 276 (11), 167 (6), 159 (12), 158 (7), 138 (12). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₅H₁₉N 333.15120, gefunden 333.15111.

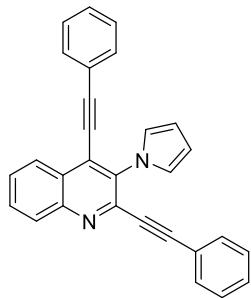
(7) Benzo[*g*]indolizino[6,5,4,3-*ja*][1,5]naphthyridine**Synthesevorschift für das 2,4-Dichlor-3-(1H-pyrrol-1-yl)chinolin 21**

Zu einer Lösung von 3-Amino-2,4-dichlorchinolin (**20**) (0.94 mmol, 200.0 mg) in DCE (1.5 mL) und HOAc (1.5 mL) wurde 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran (1.0 mmol, 0.13 mL) zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 Stunden bei 80 °C gerührt. Daraufhin wurde das Rohprodukt mit DCM extrahiert und mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach dem Eindampfen des organischen Lösungsmittels wurde das Produkt **1** durch Säulenchromatographie (Heptan/Essigsäureethylester, 5:1) als gelber Feststoff (207.1 mg, 84%) erhalten; **mp.** 88-90 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 8.23 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.09 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.85 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.72 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.0 Hz, ³J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.81 - 6.79 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 6.49 - 6.43 (m, 2H, CH_{Pyrrol}) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 149.3 (C_{Ar}), 146.6 (C_{Ar}), 142.5 (C_{Ar}), 132.0 (CH_{Ar}), 130.8 (C_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 125.7 (C_{Ar}), 125.1 (CH_{Ar}), 122.3 (2CH_{Pyrrol}), 110.2 (2CH_{Pyrrol}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3125 (w), 3104 (w), 2923 (w), 2853 (w), 1574 (m), 1493 (m), 1479 (m), 1347 (m), 1005 (m), 867 (m), 840 (m), 754 (s), 726 (s), 637 (m). **MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 266 ([M]⁺, 11), 265 (9), 264 ([M]⁺, 65), 263 (15), 262 ([M]⁺, 100), 228 (11), 227 (23), 226 (26), 202 (9), 200 (26), 192 (16), 191 (26), 165 (9), 164 (22). **HRMS (EI):** Berechnet für C₁₃H₈Cl₂N₂ 262.00591, gefunden 262.00600, berechnet für C₁₃H₈Cl³⁷CIN₂ 264.00296, gefunden 264.00327, berechnet für C₁₃H₈³⁷Cl₂N₂ 266.00001, gefunden 266.00059.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der 2,4-Bis(phenylethynyl)-3-(1H-pyrrol-1-yl)chinoline 22a-f

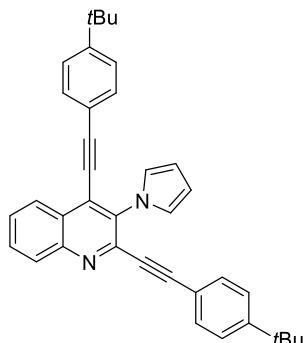
21 (1.0 Äq.), Alkin (4.0 Äq.), PdCl₂(CH₃CN)₂ (6.0 mol%), X-Phos (12.0 mol%), Cul (4.0 mol%) und Diisopropylamin (DIPA) (4.0 Äq.) wurden in einem mit Argon gefüllten Druckrohr in 1,4-Dioxan (2.0 mL/0.4 mmol **21**) gelöst. Das Gefäß wurde ein weiteres Mal mit Argon gefüllt und mit einem Teflondeckel verschlossen. Das Gemisch wurde für 24 Stunden auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, mit destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/ Essigsäureethylester 10:1).

2,4-Bis(phenylethynyl)-3-(1H-pyrrol-1-yl)chinolin 22a



21 (0.4 mmol, 100.0 mg) Alkin (1.6 mmol, 0.17 mL), $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (0.023 mmol, 6.0 mg), X-Phos (0.046 mmol, 21.7 mg), Cul (0.015 mmol, 3.0 mg) und DIPA (1.6 mmol, 0.2 mL) in 2.0 mL 1,4-Dioxan ergibt **22a** als gelben Feststoff (126.0 mg, 84%), **mp.** 165 - 168 °C. **$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):** δ = 8.23 (dd, 3J = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.06 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.66 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.54 (ddd, 3J = 8.2 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.40 - 7.31 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.27 - 7.16 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.05 - 7.01 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$), 6.40 - 6.35 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):** δ = 146.9 (C_{Ar}), 141.8 (C_{Ar}), 137.2 (C_{Ar}), 132.5 (2 CH_{Ar}), 132.2 (2 CH_{Ar}), 130.6 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 128.5 (2 CH_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 128.3 (2 CH_{Ar}), 126.9 (C_{Ar}), 126.7 (C_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 123.2 (2 $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$), 121.9 (C_{Ar}), 121.8 (C_{Ar}), 109.2 (2 $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$), 103.5 (C_{Alkin}), 94.2 (C_{Alkin}), 86.4 (C_{Alkin}), 82.1 (C_{Alkin}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 2210 (w), 1568 (w), 1493 (m), 1482 (m), 1067 (m), 750 (s), 718 (m), 685 (s). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 395 (28), 394 ([M]⁺, 100), 393 (45), 392 (18), 391 (10), 390 (6), 343 (6), 314 (9), 312 (13), 278 (13), 196 (9), 195 (9), 44 (11), 40 (69). **HRMS (EI):** Berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_2$ 394.14645, gefunden 394.14668.

2,4-Bis((4-(tert-butyl)phenyl)ethynyl)-3-(1H-pyrrol-1-yl)chinolin 22b

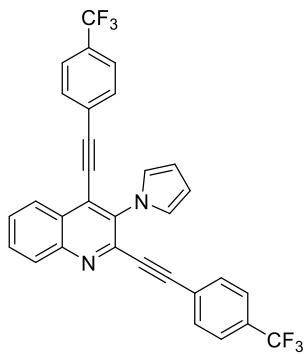


21 (0.95 mmol, 250.0 mg) Alkin (3.8 mmol, 0.7 mL), $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (0.057 mmol, 14.8 mg), X-Phos (0.12 mmol, 54.4 mg), Cul (0.038 mmol, 7.2 mg) und DIPA (3.8 mmol, 0.5 mL) in 5.0 mL 1,4-Dioxan ergibt **22b** als gelbes Öl (401.0 mg, 83%). **$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):** δ = 8.36 (dd, 3J = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.20 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.77 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.65 (ddd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.49 - 7.33 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.18 - 7.14 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$), 6.55 - 6.49 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$), 1.33 (s, 18H, 6 CH_3) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):** δ = 153.2 (C_{Ar}), 152.8 (C_{Ar}), 146.8 (C_{Ar}), 141.9 (C_{Ar}), 137.1 (C_{Ar}), 132.2 (2 CH_{Ar}), 131.9 (2 CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 127.1 (C_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 125.5 (2 CH_{Ar}), 125.4 (2 CH_{Ar}), 123.2 (2 $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$), 118.9 (C_{Ar}), 118.8 (C_{Ar}), 109.0 (2 $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$), 103.9 (C_{Alkin}), 94.6 (C_{Alkin}), 86.0 (C_{Alkin}), 81.6 (C_{Alkin}), 34.9 (2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.1 (6 CH_3) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** $\tilde{\nu}$ = 2959 (m), 2903 (w), 2866 (w), 228 (m), 1484 (m), 1361 (m), 1907 (m), 833 (m), 762 (m), 722 (s), 560 (s). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 508 (9), 507 (43), 506 ([M]⁺, 89), 505 (100), 492 (10), 491 (20), 490 (12), 489 (8), 477 (8), 476 (21), 475 (15), 460 (8), 459 (9), 449 (13),

433 (14), 246 (10), 216 (9), 210 (15), 209 (10), 203 (8), 202 (8), 196 (15), 183 (9).

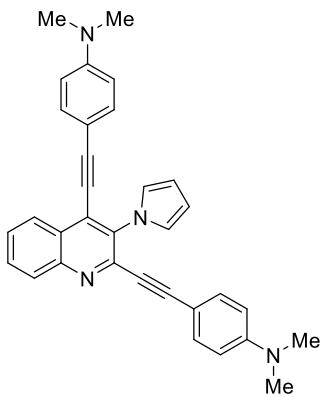
HRMS (ESI): Berechnet für C₃₇H₃₄N₂ [M+H]⁺ 507.2800, gefunden 507.2799.

3-(1H-Pyrrol-1-yl)-2,4-bis((4-(trifluormethyl)phenyl)ethinyl)chinolin 22c



21 (0.95 mmol, 250.0 mg) Alkin (3.8 mmol, 0.62 mL), PdCl₂(CH₃CN)₂ (0.057 mmol, 14.8 mg), X-Phos (0.12 mmol, 54.4 mg), Cul (0.038 mmol, 7.2 mg) und DIPA (3.8 mmol, 0.5 mL) in 5.0 mL 1,4-Dioxan ergibt **22c** als gelben Feststoff (489.3 mg, 97%), **mp.** 158 - 160 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 8.28 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.17 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.80 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.69 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.64 - 7.47 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.15 - 7.11 (m, 2H, CH_{Pyrro}), 6.52 - 6.48 (m, 2H, CH_{Pyrro}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 146.9 (2C_{Ar}), 141.2 (C_{Ar}), 137.7 (C_{Ar}), 132.6 (2CH_{Ar}), 132.4 (2CH_{Ar}), 131.3 (q, ²J_{C,F} = 32.9 Hz, C(CF₃)), 131.0 (q, ²J_{C,F} = 32.7 Hz, C(CF₃)), 130.9 (CH_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 126.7 (2C_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 125.6 (q, ³J_{C,F} = 3.8 Hz, 2CH_{Ar}), 125.4 (q, ³J_{C,F} = 3.7 Hz, 2CH_{Ar}), 124.0 (q, ¹J_{C,F} = 272.4 Hz, CF₃), 123.9 (q, ¹J_{C,F} = 272.3 Hz, CF₃), 123.3 (2CH_{Pyrro}), 109.5 (2CH_{Pyrro}), 101.6 (C_{Alkin}), 92.4 (C_{Alkin}), 88.1 (C_{Alkin}), 83.9 (C_{Alkin}) ppm. **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** δ = -63.00 (CF₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3106 (w), 3065 (w), 2214 (w), 1485 (m), 1319 (s), 1123 (m), 1105 (m), 1064 (m), 1015 (m), 840 (m), 717 (s), 595 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 531 (31), 530 ([M]⁺, 100), 529 (46), 528 (10), 511 (6), 461 (7), 460 (9), 459 (7), 195 (13). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₃₁H₁₆F₆N₂ [M+H]⁺ 531.1296, gefunden 531.1293.

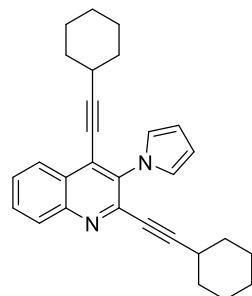
2,4-Bis(4-(N,N-dimethylanilin)ethinyl)-3-(1H-pyrrol-1-yl)chinolin 22d



21 (0.95 mmol, 250.0 mg) Alkin (3.8 mmol, 551.8 mg), PdCl₂(CH₃CN)₂ (0.057 mmol, 14.8 mg), X-Phos (0.12 mmol, 54.4 mg), Cul (0.038 mmol, 7.2 mg) und DIPA (3.8 mmol, 0.5 mL) in 5.0 mL 1,4-Dioxan ergibt nach säulenchromatographischer Trennung (n-Heptan/Essigsäureethylester 1:5) **22d** als einen gelben Feststoff (340.5 mg, 75%), **mp.** 108 - 110 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 8.35 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.13 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.74 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.61 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.38 - 7.31 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.16 - 7.13 (m, 2H, CH_{Pyrro}), 6.65 - 6.57 (m, 4H, CH_{Ar}),

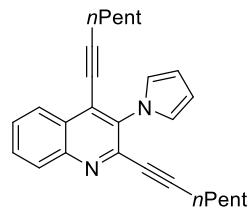
6.48 – 6.45 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 2.99 (s, 6H, 2CH₃), 2.98 (s, 6H, 2CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 151.0 (C_{Ar}), 150.9 (C_{Ar}), 147.0 (C_{Ar}), 142.6 (C_{Ar}), 136.1 (C_{Ar}), 133.9 (2CH_{Ar}), 133.6 (2CH_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 127.7 (C_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 123.3 (2CH_{Pyrrol}), 111.7 (2CH_{Ar}), 111.6 (2CH_{Ar}), 108.7 (2CH_{Pyrrol}), 108.5 (C_{Ar}), 108.4 (C_{Ar}), 106.1 (C_{Alkin}), 96.7 (C_{Alkin}), 85.7 (C_{Alkin}), 81.3 (C_{Alkin}), 40.2 (4CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 2850 (w), 2185 (m), 1604 (m), 1521 (m), 1358 (m), 805 (m), 717 (s). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 481 (39), 480 ([M]⁺, 100), 479 (30), 465 (8), 464 (17), 463 (10), 448 (7), 436 (10), 420 (6), 240 (8), 239 (7). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₃₃H₂₈N₄ [M+H]⁺ 481.2392, gefunden 481.2383.

3-(1H-Pyrrol-1-yl)-2,4-bis(zyklohexylethinyl)chinolin 22e



21 (0.95 mmol, 250.0 mg) Alkin (3.8 mmol, 0.5 mL), PdCl₂(CH₃CN)₂ (0.057 mmol, 14.8 mg), X-Phos (0.12 mmol, 54.4 mg), Cul (0.038 mmol, 7.2 mg) und DIPA (3.8 mmol, 0.5 mL) in 5.0 mL 1,4-Dioxan ergibt **22e** als gelbes Öl (297.3 mg, 77%). **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 8.22 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.09 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.71 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.58 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.98 - 6.88 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 6.34 - 6.25 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 2.72 - 2.60 (m, 1H, CH), 2.59 - 2.48 (m, 1H, CH), 1.84 - 1.22 (m, 20H, CH₂) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 146.8 (C_{Ar}), 142.4 (C_{Ar}), 137.3 (C_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.8 (C_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 122.6 (2CH_{Pyrrol}), 109.8 (C_{Alkin}), 108.8 (2CH_{Pyrrol}), 100.1 (C_{Alkin}), 77.9 (C_{Alkin}), 73.4 (C_{Alkin}), 32.1 (2CH₂), 31.8 (2CH₂), 30.1 (CH), 29.7 (CH), 25.9 (2CH₂), 24.7 (2CH₂), 24.6 (2CH₂) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 2926 (m), 2851 (m), 2221 (m), 1487 (m), 1447 (m), 762 (m), 718 (s). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 407 (30), 406 ([M]⁺, 100), 405 (42), 377 (15), 365 (18), 363 (19), 352 (26), 351 (80), 405 (42), 377 (15), 365 (18), 363 (19), 352 (26), 351 (80), 325 (17), 293 (18), 281 (16), 269 (29), 267 (16). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₂₉H₃₀N₂ [M+H]⁺ 407.2487, gefunden 407.2487.

2,4-Di(n-hept-1-inyl)-3-(1H-pyrrol-1-yl)chinolin 22f



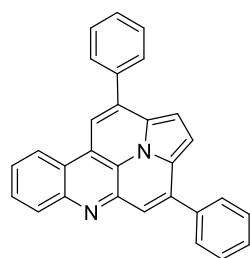
21 (0.95 mmol, 250.0 mg) Alkin (3.8 mmol, 0.5 mL), PdCl₂(CH₃CN)₂ (0.057 mmol, 14.8 mg), X-Phos (0.12 mmol, 54.4 mg), Cul (0.038 mmol, 7.2 mg) und DIPA (3.8 mmol, 0.5 mL) in 5.0 mL Dioxan ergibt **22f** als gelbes Öl (251.7 mg, 70%). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 8.22 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.08 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.71 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.58 (ddd,

$^3J = 8.2$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.97 - 6.93 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 6.33 – 6.29 (m, 2H, CH_{Pyrrol}), 2.44 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, CH₂), 2.33 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, CH₂), 1.61 - 1.43 (m, 4H, CH₂), 1.37 - 1.22 (m, 8H, CH₂), 0.96 - 0.85 (m, 6H, 2CH₃) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 146.7 (C_{Ar}), 142.1 (C_{Ar}), 137.0 (C_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.6 (C_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 122.6 (2CH_{Pyrrol}), 108.8 (2CH_{Pyrrol}), 106.0 (C_{Alkin}), 96.4 (C_{Alkin}), 77.9 (C_{Alkin}), 73.4 (C_{Alkin}), 31.0 (2CH₂), 27.9 (CH₂), 27.7 (CH₂), 22.3 (2CH₂), 19.9(CH₂), 19.6 (CH₂), 14.0 (CH₃), 14.0 (CH₃). **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 2955 (m), 2929 (m), 2858 (m), 2229 (m), 1486 (m), 762 (m), 717 (s). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 383 (22), 382 ([M]⁺, 83), 381 (36), 353 (25), 339 (46), 327 (52), 326 (88), 325 (26), 284 (28), 283 (48), 282 (35), 281 (47), 280 (34), 279 (24), 271 (25), 270 (100), 269 (76), 268 (51), 267 (65), 266 (38), 257 (20), 256 (50), 255 (74). **HRMS (EI):** Berechnet für C₂₇H₃₀N₂ 382.24035, gefunden 382.23960.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Benzo[g]indolizino-[6,5,4,3-*i*ja][1,5]naphthyridine 23a-f

In einem mit Argon gefüllten Druckrohr wurde **22** (1.0 Äq.) in Xylen (3.0 mL/0.13 mmol **22**) gelöst. Anschließend wurde pTsOH (30.0 Äq.) zugegeben und die Lösung sechs Stunden bei 140 °C gerührt. Danach wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan extrahiert, mit destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/Essigsäureethylester 5:1).

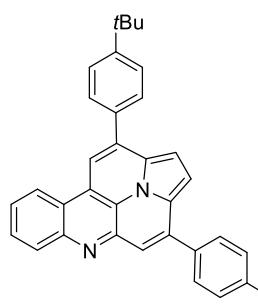
2,6-Diphenylbenzo[g]indolizino[6,5,4,3-*i*ja][1,5]naphthyridin 23a



23a (0.13 mmol, 50.0 mg) und pTsOH (3.9 mmol, 654.8 mg) in 3.0 mL Xylen ergibt **23a** als gelben Feststoff (34.0 mg, 68%), **mp.** 208 - 210 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 8.49 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.20 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.20 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.94 - 7.87 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.85 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.75 (ddd, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.66 - 7.54 (m, 7H, CH_{Ar}), 7.53 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.43 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, CH_{Pyrrol}) ppm. **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 145.7 (C_{Ar}), 145.4 (C_{Ar}), 138.3 (C_{Ar}), 138.3 (C_{Ar}), 138.1 (C_{Ar}), 137.2 (C_{Ar}), 129.8 (C_{Ar}), 129.3 (CH_{Ar}), 129.2 (3CH_{Ar}), 129.1 (2CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 129.0 (2CH_{Ar}), 128.9 (2CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 126.1 (C_{Ar}), 125.2 (C_{Ar}), 125.1 (C_{Ar}), 124.4 (CH_{Ar}), 122.4 (CH_{Ar}), 121.5 (CH_{Ar}), 120.5 (C_{Ar}), 114.1 (CH_{Ar}), 112.1 (CH_{Ar}), 108.2 (CH_{Ar}) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3055 (w), 2922 (w), 2853 (w), 1574 (m), 1413 (m), 1336 (m), 756 (m), 737 (m), 698 (s), 608 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 396 (12), 395 (81), 394 ([M]⁺, 100), 393 (32), 392 (25), 391

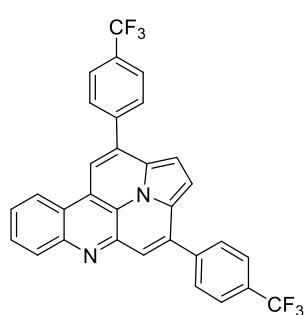
(9), 390 (9), 198 (8), 197 (41), 196 (12), 195 (18). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₉H₁₈N₂ 394.14645, gefunden 394.14661.

2,6-Bis(4-(tert-butyl)phenyl)benzo[g]indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin 23b



22b (0.65 mmol, 330.0 mg) und pTsOH (19.5 mmol, 3.7 g) in 18.0 mL Xylen ergibt **23b** als gelben Feststoff (231.0 mg, 70%), **mp.** 247 - 250 °C. **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.38 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.18 - 8.11 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.89 - 7.81 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.71 - 7.59 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.54 (d, ³J = 4.5 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.49 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.44 (d, ³J = 4.5 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 1.46 (s, 9H, 3CH₃), 1.45 (s, 9H, 3CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃)**: δ = 152.4 (C_{Ar}), 152.1 (C_{Ar}), 145.6 (C_{Ar}), 145.4 (C_{Ar}), 138.1 (C_{Ar}), 136.9 (C_{Ar}), 135.4 (C_{Ar}), 135.2 (C_{Ar}), 129.7 (C_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.7 (2CH_{Ar}), 128.6 (3CH_{Ar}), 126.1 (2CH_{Ar}), 126.0 (2CH_{Ar}), 125.9 (C_{Ar}), 125.1 (C_{Ar}), 125.0 (C_{Ar}), 124.1 (CH_{Ar}), 122.2 (CH_{Ar}), 121.1 (CH_{Ar}), 120.3 (C_{Ar}), 113.8 (CH_{Ar}), 112.1 (CH_{Ar}), 108.2 (CH_{Ar}), 34.9 (2C(CH₃)₃), 31.5 (6CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: ν = 2955 (w), 2900 (w), 2865 (w), 1418 (m), 1335 (m), 832 (m), 798 (m), 754 (m), 736 (m), 611 (m). **MS (EI, 70 eV)**: m/z (%) = 508 (8), 507 (42), 506 ([M]⁺, 100), 476 (7), 473 (7), 460 (10), 459 (7), 246 (52), 232 (7), 224 (10), 217 (11), 216 (12), 210 (13), 203 (9), 195 (9). **HRMS (ESI)**: Berechnet für C₃₇H₃₄N₂ [M+H]⁺ 507.2800, gefunden 507.2797.

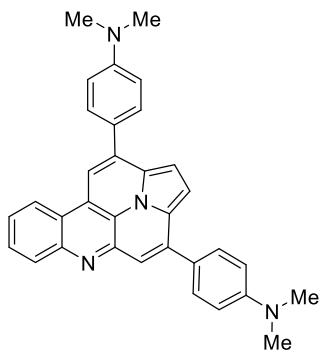
2,6-Bis(4-(trifluormethyl)phenyl)benzo[g]indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,5]naphthyridin 23c



22c (0.6 mmol, 319.0 mg) und pTsOH (18.0 mmol, 3.4 g) in 18.0 mL Xylen ergibt **23c** als gelben Feststoff (199.0 mg, 62%), **mp.** 273 - 275 °C. **¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.46 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.19 (m, 2H, CH_{Ar}), 8.02 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.98 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.89 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.87 - 7.84 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.76 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.60 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.47 (d, ³J = 4.4 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.37 (d, ³J = 4.4 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃)**: δ = 145.6 (C_{Ar}), 144.9 (C_{Ar}), 141.4 (C_{Ar}), 136.8 (C_{Ar}), 135.8 (C_{Ar}), 131.7 (C_{Ar}), 131.5 (C_{Ar}), 131.3 (q, ²J_{C,F} = 32.9 Hz, C(CF₃)), 131.0 (q, ²J_{C,F} = 32.7 Hz, C(CF₃)), 129.4 (CH_{Ar}), 129.3 (2CH_{Ar}), 129.1 (3CH_{Ar}), 126.2 (q, ³J_{C,F} = 3.7 Hz, 4CH_{Ar}), 125.9 (C_{Ar}), 125.4 (C_{Ar}), 125.1 (CH_{Ar}), 124.7 (C_{Ar}), 124.0 (q, ¹J_{C,F} = 272.4 Hz, CF₃), 123.9 (q, ¹J_{C,F} = 272.3 Hz, CF₃), 122.3 (2CH_{Ar}), 120.4 (C_{Ar}), 114.7 (CH_{Ar}), 112.0 (CH_{Ar}), 108.1 (CH_{Ar}) ppm. **¹⁹F NMR (471 MHz,**

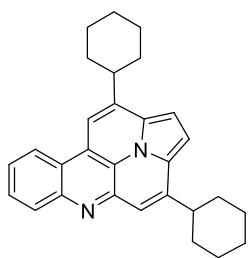
CDCl₃: δ = -62.58 (CF) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3066 (w), 2924 (w), 1322 (m), 1102 (m), 1068 (m), 839 (m), 754 (m), 736 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 532 (5), 531 (33), 530 ([M]⁺, 100), 528 (5), 511 (4), 460 (4), 265 (15), 255 (4), 220 (4), 195 (3). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₃₁H₁₆F₆N₂ [M+H]⁺ 531.1296, gefunden 531.1299.

2,6-Bis(4-(N,N-dimethylanilin)benzo[g]indolizino[6,5,4,3-ija][1,5]naphthyridin 23d



22d (0.61 mmol, 295.0 mg) und pTsOH (18.4 mmol, 3.5 g) in 18.0 mL Xylen ergibt nach säulenchromatographischer Trennung (Heptan/Essigsäureethylester 1:1) **23d** als einen roten Feststoff (209.0 mg, 71%), **mp.** 256 - 258 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 8.36 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.12 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.03 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.80 - 7.70 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.65 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.51 (d, ³J = 4.5 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.486 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.40 (d, ³J = 4.5 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 6.88 - 6.78 (m, 4H, CH_{Ar}), 3.03 (s, 6H, 2CH₃), 3.02 (s, 6H, 2CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 150.7 (2C_{Ar}), 145.4 (C_{Ar}), 145.2 (C_{Ar}), 137.9 (C_{Ar}), 136.7 (C_{Ar}), 129.6 (2CH_{Ar}), 129.5 (2CH_{Ar}), 129.3 (C_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 125.8 (C_{Ar}), 125.6 (C_{Ar}), 125.5 (C_{Ar}), 124.8 (C_{Ar}), 124.1 (C_{Ar}), 123.3 (CH_{Ar}), 122.1 (CH_{Ar}), 120.0 (C_{Ar}), 119.5 (CH_{Ar}), 112.3 (CH_{Ar}), 112.2 (2CH_{Ar}), 112.1 (2CH_{Ar}), 111.7 (CH_{Ar}), 107.9 (CH_{Ar}), 40.3 (2CH_{Ar}), 40.2 (2CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹):** ν = 3054 (w), 2885 (w), 2799 (w), 1603 (m), 1341 (m), 1195 (m), 817 (m), 794 (m), 733 (m). **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 482 (10), 481 (64), 480 ([M]⁺, 100), 466 (12), 465 (10), 464 (29), 448 (13), 240 (38), 239 (10), 232 (18), 196 (10). **HRMS (ESI):** Berechnet für C₃₃H₂₈N₄ [M+H]⁺ 481.2392, gefunden 481.2389.

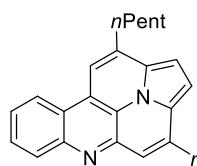
2,6-Dizyklohexylbenzo[g]indolizino[6,5,4,3-ija][1,5]naphthyridin 23e



22e (0.39 mmol, 160.0 mg) und pTsOH (11.8 mmol, 2.25 g) in 9.0 mL Xylen ergibt **23e** als gelben Feststoff (80.0 mg, 50%), **mp.** 220 - 222 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 8.49 (d, ³J = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.17 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.05 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.66 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.55 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.46 (d, ³J = 4.4 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.38 (d, ³J = 4.4 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 3.33 - 3.21 (m, 1H, CH), 3.21 – 3.09 (m, 1H, CH), 2.25 - 2.12 (m, 4H, 2CH₂), 2.05 – 1.35 (m, 16H, 8CH₂) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 145.7 (C_{Ar}), 144.3 (C_{Ar}), 143.1 (C_{Ar}), 130.1 (C_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 126.2 (C_{Ar}), 125.6 (C_{Ar}), 124.4 (C_{Ar}), 123.8 (CH_{Ar}), 123.8 (C_{Ar}), 122.4 (CH_{Ar}), 120.4 (C_{Ar}), 117.8 (CH_{Ar}), 110.3

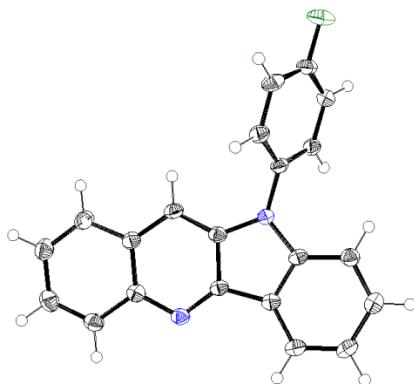
(CH_{Ar}), 109.1 (CH_{Ar}), 105.5 (CH_{Ar}), 41.7 (CH), 41.3 (CH), 33.7 (2CH₂), 33.64 (2CH₂), 27.1 (4CH₂), 26.4 (2CH₂) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 2918 (w), 2846 (w), 2167 (w), 1584 (m), 1425 (m), 1336 (m), 754 (m), 731 (s), 642 (m). **MS (EI, 70 eV)**: *m/z* (%) = 408 (5), 407 (32), 406 ([M]⁺, 100), 351 (11), 307 (4), 295 (4), 294 (4), 293 (4), 281 (4), 269 (4). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₉H₃₀N₂ 406.24035, gefunden 406.24122.

2,6-Di-*n*-penylbenzo[*g*]indolizino[6,5,4,3-*i,j*][1,5]naphthyridin 23f

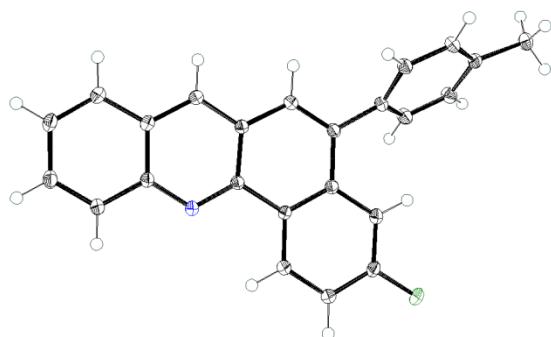


22f (0.42 mmol, 160.0 mg) und *p*TsOH (12.6 mmol, 2.4 g) in 9.0 mL Xylen ergibt **23f** als gelbes Öl (82.0 mg, 51%). **¹H NMR (250 MHz, CDCl₃)**: δ = 8.45 (d, ³J = 7.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.17 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.96 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.60 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.55 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.40 (d, ³J = 4.4 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 7.30 (d, ³J = 4.3 Hz, 1H, CH_{Pyrrol}), 3.16 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 3.07 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H, CH₂), 2.00 - 1.86 (m, 4H, 2CH₂), 1.54 - 1.35 (m, 8H, 4CH₂), 0.98 - 0.89 (m, 6H, 2CH₃) ppm. **¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃)**: δ = 145.5 (C_{Ar}), 139.0 (C_{Ar}), 138.0 (C_{Ar}), 130.4 (C_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 126.0 (C_{Ar}), 125.9 (C_{Ar}), 123.9 (CH_{Ar}), 123.9 (C_{Ar}), 122.4 (CH_{Ar}), 120.2 (C_{Ar}), 120.2 (CH_{Ar}), 112.9 (CH_{Ar}), 109.2 (CH_{Ar}), 105.6 (CH_{Ar}), 33.4 (CH₂), 32.8 (CH₂), 32.0 (CH₂), 31.8 (CH₂), 30.0 (CH₂), 29.5 (CH₂), 22.7 (2CH₂), 14.2 (CH₃), 14.2 (CH₃) ppm. **IR (ATR, cm⁻¹)**: $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2953 (m), 2924 (m), 2856 (m), 1585 (m), 1420 (m), 1335 (s), 1041 (m), 753 (m), 732 (s). **MS (EI, 70 eV)**: *m/z* (%) = 383 (36), 382 ([M]⁺, 100), 326 (15), 282 (8), 270 (22), 269 (21), 268 (15), 267 (7). **HRMS (EI)**: Berechnet für C₂₇H₃₀N₂ 382.24035, gefunden 382.24053.

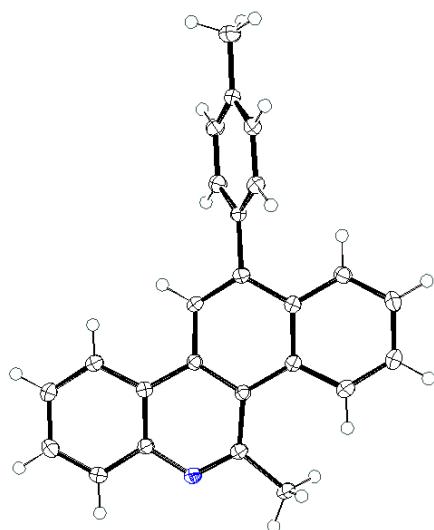
II.3 Röntgenkristallstrukturanalyse

Tabelle 21: Röntgenkristallstrukturanalyse von 3d.

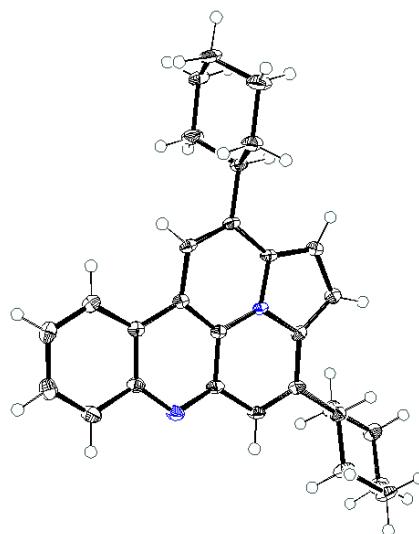
Summenformel	$C_{21}H_{13}FN_2$
$M_r [g\ mol^{-1}]$	312.33
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P\ 2_1/c$
Temperatur [K]	173
$a, b, c [\text{\AA}]$	9.8541 (10), 17.3866 (17), 9.5855 (10)
$\alpha, \beta, \gamma [^\circ]$	90, 113.501 (3), 90
$V [\text{\AA}^3]$	1506.1 (3)
Z	4
Strahlungsart	Mo $K\alpha$
$\mu (\text{mm}^{-1})$	0.090
$\lambda_{\text{Mo}K\alpha} [\text{\AA}]$	0.71073
$\rho_{\text{calc.}} [\text{g cm}^{-3}]$	1.377
F000	648
T_{\min}, T_{\max}	0.644, 0.746
$R(\text{Reflektionen})$	0.0528 (2848)
$wR2(\text{Reflektionen})$	0.1307 (3957)
S	1.054
Anzahl der Parameter	217

Tabelle 22: Röntgenkristallstrukturanalyse von **9n**.

Summenformel	C ₂₄ H ₁₆ FN
M _r [g mol ⁻¹]	337.38
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklinisch, <i>P</i> -1
Temperatur [K]	123
a, b, c [Å]	8.5474 (3), 9.0679 (3), 11.3169 (4)
α, β, γ [°]	91.056 (1), 92.401 (1), 111.291 (1)
V [Å ³]	816.02 (5)
Z	2
Strahlungsart	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	0.088
λ _{MoKα} [Å]	0.71073
ρ _{calc.} [g cm ⁻³]	1.373
F000	352
T _{min} , T _{max}	0.703, 0.747
R(Reflektionen)	0.0433 (4883)
wR2(Reflektionen)	0.1347 (5876)
S	1.041
Anzahl der Parameter	236

Tabelle 23: Röntgenkristallstrukturanalyse von **16b**.

Summenformel	C ₂₅ H ₁₉ N
M _r [g mol ⁻¹]	333.41
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C 2/c
Temperatur [K]	123
a, b, c [Å]	20.7011 (8), 7.3082 (3), 24.2718 (12)
α, β, γ [°]	90, 113.238 (1), 90
V [Å ³]	3374.1 (3)
Z	8
Strahlungsart	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	0.076
λ _{MoKα} [Å]	0.71073
ρ _{calc.} [g cm ⁻³]	1.313
F000	1408.0
T _{min} , T _{max}	0.708, 0.746
R(Reflektionen)	0.0518 (3167)
wR2(Reflektionen)	0.1397 (4468)
S	1.019
Anzahl der Parameter	237

Tabelle 24: Röntgenkristallstrukturanalyse von **23e**.

Zusammensetzung	C ₂₉ H ₃₀ N ₂ , CHCl ₃
Summenformel	C ₃₀ H ₃₁ Cl ₃ N ₂
M _r [g mol ⁻¹]	525.92
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, P 2 ₁ 2 ₁ 2
Temperatur [K]	123
a, b, c [Å]	15.2966 (11), 29.785 (2), 5.5061 (4)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å ³]	2508.6 (3)
Z	4
Strahlungsart	Mo K α
μ (mm ⁻¹)	0.389
λ _{MoKα} [Å]	0.71073
ρ _{calc.} [g cm ⁻³]	1.393
F000	1104.0
T _{min} , T _{max}	0.671, 0.746
R(Reflektionen)	0.0473 (6003)
wR2(Reflektionen)	0.1025 (7315)
S	0.997
Anzahl der Parameter	282

Aufgrund eines stark fehlgeordneten CHCl₃-Moleküls pro asymmetrischer Einheit, wird dieses Molekül zu den Daten der Verbindung **23e** zugefügt. Die Elektronendichte wurde mit Platon/SQUEEZE entfernt.

III Literaturverzeichnis

- [1] a) B. Kalluraya, S. Sreenivasa, *Farmaco* **1998**, 53, 399; b) D. L. Comins, H. Hong, G. Jianhua, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 5331; c) R. Musiol, J. Jampilek, V. Buchta, L. Silva, H. Niedbala, B. Podeszwa, A. Palka, K. Majerz-Maniecka, B. Oleksyn, J. Polanski, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 3592; d) J. Ding, D. G. Hall, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 8227; e) S. Kumar, S. Bawa, H. Gupta, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2009**, 9, 1648.
- [2] M. Foley, *Pharmacol. Ther.* **1998**, 79, 55.
- [3] O. Afzal, S. Kumar, M. R. Haider, M. R. Ali, R. Kumar, M. Jaggi, S. Bawa, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 97, 871.
- [4] J. Achan, A. O. Talisuna, A. Erhart, A. Yeka, J. K. Tibenderana, F. N. Baliraine, P. J. Rosenthal, U. D'Alessandro, *Malar. J.* **2011**, 10, 144.
- [5] a) D. Kuter, S. J. Benjamin, T. J. Egan, *J. Inorg. Biochem.* **2014**, 133, 40; b) M. Jensen, H. Mehlhorn, *Parasitol. Res.* **2009**, 105, 609.
- [6] a) R. L. Davis, J. R. Koup, J. Williams-Warren, A. Weber, L. Heggen, D. Stempel, A. L. Smith, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1987**, 31, 915; b) A. Forrest, D. E. Nix, C. H. Ballow, T. F. Goss, M. C. Birmingham, J. J. Schentag, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1993**, 37, 1073.
- [7] a) S. H. Kaufmann, D. Peereboom, C. A. Buckwalter, P. A. Svingen, L. B. Grochow, R. C. Donehower, E. K. Rowinsky, *J. Natl. Cancer Inst.* **1996**, 88, 734; b) G. J. Creemers, G. Bolis, M. Gore, G. Scarfone, A. J. Lacave, J. P. Guastalla, R. Despax, G. Favalli, R. Kreinberg, S. van Belle, *J. Clin. Oncol.* **1996**, 14, 3056.
- [8] a) I. E. Wheeler, D. W. Hollomon, G. Gustafson, J. C. Mitchell, C. Longhurst, Z. Zhang, S. J. Gurr, *Mol. Plant Pathol.* **2003**, 4, 177.
- [9] W. Koenigs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, 12, 453.
- [10] Z. H. Skraup, *Monatsh Chem* **1880**, 1, 316.
- [11] J. Wu, H.-G. Xia, K. Gao, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 126.
- [12] a) R. Camps, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, 32, 3228; b) R. H. Manske, *Chem. Rev.* **1942**, 30, 113; c) O. Doebner, W. v. Miller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, 14, 2812; d) O. Doebner, W. v. Miller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, 16, 1664; e) F. W. Bergstrom, *Chem. Rev.* **1944**, 35, 77; f) R. G. Gould, W. A. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 2890; g) L. Knorr, *Eur. J. Org. Chem.* **1888**, 245, 357; h) S. E. Denmark, S. Venkatraman, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1668; i) W. Pfitzinger, *J. Prakt. Chem.* **1888**, 38, 582.
- [13] a) F. Xiao, Y. Chen, Y. Liu, J. Wang, *Tetrahedron* **2008**, 64, 2755; b) H. Z. Syeda Huma, R. Halder, S. Singh Kalra, J. Das, J. Iqbal, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 6485; c) M. Brad Nolt, Z. Zhao, S. E. Wolkenberg, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49,

- 3137; d) G. Babu, P. T. Perumal, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5025; e) A. Marella, O. P. Tanwar, R. Saha, M. R. Ali, S. Srivastava, M. Akhter, M. Shaquiquzzaman, M. M. Alam, *Saudi Pharm. J.* **2013**, 21, 1; f) M. A. Zolfigol, P. Salehi, A. Ghaderi, M. Shiri, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1214; g) J. Barluenga, F. Rodríguez, F. J. Fañanás, *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 1036; h) C. S. Cho, B. H. Oh, J. S. Kim, T.-J. Kim, S. C. Shim, *Chem. Commun.* **2000**, 1885; i) S. Rousseaux, B. Liégault, K. Fagnou, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 244; j) H. Huang, H. Jiang, K. Chen, H. Liu, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 5476; k) H. Amii, Y. Kishikawa, K. Uneyama, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1109; l) G. Sundararajan, N. Prabagaran, B. Varghese, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1973; m) V. Kouznetsov, L. Mendez, C. Gomez, *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 141.
- [14] a) C. Torborg, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 3027; b) A. F. P. Bajoli, C. S. Schwalm, J. Limberger, T. S. Claudino, A. L. Monteiro, *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**; c) C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5062; d) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4442; e) Y. Koseki, T. Sugimura, K. Ogawa, R. Suzuki, H. Yamada, N. Suzuki, Y. Masuyama, Y. Y. Lin, T. Usuki, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 4024.
- [15] P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 12564.
- [16] X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9047.
- [17] F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *Chem. Lett.* **1992**, 21, 2177.
- [18] U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 366.
- [19] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [20] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866; b) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437.
- [21] a) P. D. Hobbs, V. Upender, J. Liu, D. J. Pollart, D. W. Thomas, M. I. Dawson, *Chem. Commun.* **1996**, 923; b) S. Yamaguchi, N. Takahashi, D. Yuyama, K. Sakamoto, K. Suzuki, T. Matsumoto, *Synlett* **2016**, 27, 1262.
- [22] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457; b) T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 390.
- [23] C. F. R. A. C. Lima, A. S. M. C. Rodrigues, V. L. M. Silva, A. M. S. Silva, L. M. N. B. F. Santos, *ChemCatChem* **2014**, 20, 1291.
- [24] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- [25] R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3313.
- [26] a) C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422; b) C. Glaser, *Eur. J. Org. Chem.* **1870**, 154, 137.

- [27] Z.-Y. Tang, Q.-S. Hu, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 846.
- [28] Y. Liang, Y.-X. Xie, J.-H. Li, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 379.
- [29] M. Mari, F. Bartoccini, G. Piersanti, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 7727.
- [30] M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Chem. Lett.* **1983**, 12, 927.
- [31] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1348.
- [32] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3609.
- [33] a) K.-I. Takao, R. Munakata, K.-i. Tadano, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4779; b) M. Kowalczyk, D. W. Lupton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5314.
- [34] W. J. Nodes, D. R. Nutt, A. M. Chippindale, A. J. A. Cobb, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16016.
- [35] I. Dix, C. Doll, H. Hopf, P. G. Jones, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2547.
- [36] R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 660.
- [37] a) L. A. Goj, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11133; b) M. M. Hansmann, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2593.
- [38] J. Pérez Sestelo, L. A. Sarandeses, M. M. Martínez, L. Alonso-Marañón, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 5733.
- [39] M. Mandal, R. Balamurugan, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 1453.
- [40] Y. Xiang, Z. Li, L.-N. Wang, Z.-X. Yu, *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 7633.
- [41] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734.
- [42] a) B. M. Trost, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1781; b) B. M. Trost, C. D. Haffner, D. J. Jebaratnam, M. J. Krische, A. P. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6183.
- [43] a) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, 446, 395; b) A. Fürstner, P. Hannen, *Chem. Commun.* **2004**, 2546; c) V. Mamane, T. Gress, H. Krause, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8654; d) C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2627; e) C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2402.
- [44] V. Michelet, P. Y. Toullec, J.-P. Genêt, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4338.
- [45] A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 925.
- [46] A. Fürstner, V. Mamane, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6264.
- [47] A. Fürstner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3208.
- [48] a) E. Soriano, J. Marco-Contelles, *Organometallics* **2006**, 25, 4542; b) M. Y. Yoon, J. H. Kim, D. S. Choi, U. S. Shin, J. Y. Lee, C. E. Song, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 1725.

- [49] J. Barluenga, J. M. González, P. J. Campos, G. Asensio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1546.
- [50] a) M. B. Goldfinger, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7895; b) M. B. Goldfinger, K. B. Crawford, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4578; c) M. B. Goldfinger, K. B. Crawford, T. M. Swager, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1676.
- [51] a) A. Paulo, E. T. Gomes, P. J. Houghton, *J. Nat. Prod.* **1995**, *58*, 1485; b) K. Cimanga, T. de Bruyne, L. Pieters, M. Claeys, A. Vlietinck, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1703.
- [52] a) C. W. Wright, J. Addae-Kyereme, A. G. Breen, J. E. Brown, M. F. Cox, S. L. Croft, Y. Gökcek, H. Kendrick, R. M. Phillips, P. L. Pollet, *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 3187; b) L. R. Whittell, K. T. Batty, R. P. M. Wong, E. M. Bolitho, S. A. Fox, T. M. E. Davis, P. E. Murray, *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 7519; c) N. Wang, K. J. Wicht, E. Shaban, T. A. Ngoc, M.-Q. Wang, I. Hayashi, M. I. Hossain, Y. Takemasa, M. Kaiser, I. El Tantawy El Sayed, *Med. Chem. Commun.* **2014**, *5*, 927; d) J. Lavrado, G. G. Cabal, M. Prudêncio, M. M. Mota, J. Gut, P. J. Rosenthal, C. Díaz, R. C. Guedes, D. J. V. A. dos Santos, E. Bichenkova, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 734.
- [53] a) F. Riechert-Krause, K. Autenrieth, A. Eick, K. Weisz, *Biochemistry* **2013**, *52*, 41; b) A. A. H. Sebeka, A. M. A. Osman, I. E.-T. El Sayed, M. E. Bahanasawy, M. A. Tantawy, *J. App. Pharm. Sci.* **2017**, *7*, 9; c) A. Beauchard, A. Jaunet, L. Murillo, B. Baldeyrou, A. Lansiaux, J.-R. Chérouvrier, L. Domon, L. Picot, C. Bailly, T. Besson, *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 3858; d) C.-M. Lu, Y.-L. Chen, H.-L. Chen, C.-A. Chen, P.-J. Lu, C.-N. Yang, C.-C. Tzeng, *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 1948.
- [54] L. Wang, M. Świtalska, N. Wang, Z.-J. Du, Y. Fukumoto, N. K. Diep, R. Kiguchi, J. Nokami, J. Wietrzyk, T. Inokuchi, *Molecules* **2014**, *19*, 19021.
- [55] a) M. Mahalingam, P. S. Mohan, K. Gayathri, R. Gomathi, P. Subhapriya, *J. Chem. Sci.* **2013**, *125*, 1015; b) S. Alcaro, C. Musetti, S. Distinto, M. Casatti, G. Zagotto, A. Artese, L. Parrotta, F. Moraca, G. Costa, F. Ortuso, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 843; c) J. Lavrado, S. A. Ohnmacht, I. Correia, C. Leitão, S. Pisco, M. Gunaratnam, R. Moreira, S. Neidle, D. J. V. A. D. Santos, A. Paulo, *ChemMedChem* **2015**, *10*, 836; d) Y. Asada, Y. Okuzawa, K. Yamaguchi, *Biochim. Biophys. Acta* **1976**, *429*, 1029.
- [56] V. Caprio, B. Guyen, Y. Opoku-Boahen, J. Mann, S. M. Gowan, L. M. Kelland, M. A. Read, S. Neidle, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 2063.
- [57] H. Falke, A. Chaikuad, A. Becker, N. Loaëc, O. Lozach, S. Abu Jhaisha, W. Becker, P. G. Jones, L. Preu, K. Baumann, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 3131.

- [58] K. A. Nolan, D. J. Timson, I. J. Stratford, R. A. Bryce, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 6246.
- [59] C.-M. Chien, S.-H. Yang, K.-L. Lin, Y.-L. Chen, L.-S. Chang, S.-R. Lin, *Chem.-Biol. Interact.* **2008**, *176*, 40.
- [60] a) J.-M. Zhou, X.-F. Zhu, Y.-J. Lu, R. Deng, Z.-S. Huang, Y.-P. Mei, Y. Wang, W.-L. Huang, Z.-C. Liu, L.-Q. Gu, *Oncogene* **2006**, *25*, 503; b) K. Selvaraj, K. C. K. Swamy, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 15043; c) J.-N. Liu, R. Deng, J.-F. Guo, J.-M. Zhou, G.-K. Feng, Z.-S. Huang, L.-Q. Gu, Y.-X. Zeng, X.-F. Zhu, *Leukemia* **2007**, *21*, 1300.
- [61] W. Luniewski, J. Wietrzyk, J. Godlewska, M. Switalska, M. Piskozub, W. Peczynska-Czoch, L. Kaczmarek, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 6103.
- [62] L. He, *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 101.
- [63] K. Hayashi, T. Choshi, K. Chikaraishi, A. Oda, R. Yoshinaga, N. Hatae, M. Ishikura, S. Hibino, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 4274.
- [64] a) G. Kraus, H. Guo, G. Kumar, G. Pollock, H. Carruthers, D. Chaudhary, J. Beasley, *Synthesis* **2010**, 1386; b) P. K. Agarwal, D. Sawant, S. Sharma, B. Kundu, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 292.
- [65] a) G. Abbiati, A. Arcadi, M. Chiarini, F. Marinelli, E. Pietropaolo, E. Rossi, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 7801; b) S. Cacchi, G. Fabrizi, P. Pace, F. Marinelli, *Synlett* **1999**, 620; c) S. Hostyn, K. A. Tehrani, F. Lemière, V. Smout, B. U.W. Maes, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 655; d) S. Hostyn, B. U.W. Maes, G. van Baelen, A. Gulevskaya, C. Meyers, K. Smits, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4676; e) L. Shi, B. Wang, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2820.
- [66] B. Bogányi, J. Kámán, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 9512.
- [67] a) F. Trécourt, F. Mongin, M. Mallet, G. Quéguiner, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 4011; b) L. N. Tumey, D. H. Boschelli, N. Bhagirath, J. Shim, E. A. Murphy, D. Goodwin, E. M. Bennett, M. Wang, L.-L. Lin, B. Press, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 2066; c) D. Csányi, G. Timári, G. Hajós, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 3959; d) S. Hostyn, B. U.W. Maes, L. Pieters, G. L.F. Lemière, P. Mátyus, G. Hajós, R. A. Dommissie, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1571.
- [68] M. Xu, Q. Hou, S. Wang, H. Wang, Z.-J. Yao, *Synthesis* **2011**, 626.
- [69] G. Timári, T. Soós, G. Hajós, *Synlett* **1997**, 1067.
- [70] a) C. Meyers, G. Rombouts, K. T. J. Loones, A. Coelho, B. U. W. Maes, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 465; b) J. Zhu, H. Xie, Z. Chen, S. Li, Y. Wu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1512; c) G. Senthil Kumar, M. A. Ali, T. S. Choon, K. J. Rajendra Prasad, *Monatsh. Chem.* **2015**, *146*, 2127; d) R. M. Gengan, P. Pandian, C. Kumarsamy, P. S. Mohan, *Molecules* **2010**, *15*, 3171; e) T. H. M. Jonckersa, B. U. W. Maes, G. L. F. Lemièrea, G. Rombouts, L. Pietersb,

- A. Haemersb, R. A. Domisse, *Synlett* **2003**, 5, 615; f) T. Dhanabal, R. Sangeetha, P. S. Mohan, *Tetrahedron* **2006**, 62, 6258; g) J. Letessier, H. Detert, *Synthesis* **2012**, 290.
- [71] a) B. Liu, H. Gao, Y. Yu, W. Wu, H. Jiang, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 10319; b) Y. Wang, Q. Zhu, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 1902; c) T. Nanjo, S. Yamamoto, C. Tsukano, Y. Takemoto, *Org. Lett.* **2013**, 15, 3754.
- [72] H. Gao, Q.-L. Xu, M. Yousufuddin, D. H. Ess, L. Kürti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2701.
- [73] Y.-F. Chen, J.-C. Hsieh, *Org. Lett.* **2014**, 16, 4642.
- [74] G. A. Salman, S. Janke, N. N. Pham, P. Ehlers, P. Langer, *Tetrahedron* **2018**, 74, 1024.
- [75] K. Nozaki, K. Takahashi, K. Nakano, T. Hiyama, H.-Z. Tang, M. Fujiki, S. Yamaguchi, K. Tamao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2051.
- [76] a) A. Goel, V. Kumar, S. P. Singh, A. Sharma, S. Prakash, C. Singh, R. S. Anand, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 14880; b) S. L. Bondarev, V. N. Knyuksho, S. A. Tikhomirov, A. N. Pyrko, *Opt. Spectrosc.* **2006**, 100, 386; c) J. Zhang, J. R. Lakowicz, *J. Phys. Chem.* **2005**, 109, 8701; d) L.-M. Tumir, M. Radić Stojković, I. Piantanida, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 2930; e) M. Hayashi, T. Sofuni, M. Ishidate, *Mutat. Res. Lett.* **1983**, 120, 241.
- [77] a) P. Belmont, I. Dorange, *Expert Opin. Ther. Pat.* **2008**, 18, 1211; b) S. Ding, U. Bierbach, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 13104; c) R. Ferreira, A. Aviñó, S. Mazzini, R. Eritja, *Molecules* **2012**, 17, 7067; d) J. R. Goodell, A. V. Ougolkov, H. Hiasa, H. Kaur, R. Remmel, D. D. Billadeau, D. M. Ferguson, *J. Med. Chem.* **2008**, 51, 179; e) A. J. Pickard, F. Liu, T. F. Bartenstein, L. G. Haines, K. E. Levine, G. L. Kucera, U. Bierbach, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 16174.
- [78] a) N. Stevens, N. O'Connor, H. Vishwasrao, D. Samaroo, E. R. Kandel, D. L. Akins, C. M. Drain, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7182; b) A. Varvaresou, K. Iakovou, *J. Mol. Model.* **2011**, 17, 2041.
- [79] E. S. DeJong, C.-e. Chang, M. K. Gilson, J. P. Marino, *Biochemistry* **2003**, 42, 8035.
- [80] E. D. Horowitz, N. V. Hud, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15380.
- [81] T.-J. Wang, W.-W. Chen, Y. Li, M.-H. Xu, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 6580.
- [82] T. Nakanishi, M. Suzuki, A. Saimoto, T. Kabasawa, *J. Nat. Prod.* **1999**, 62, 864.
- [83] L.-K. Wang, R. K. Johnson, S. M. Hecht, *Chem. Res. Toxicol.* **1993**, 6, 813.
- [84] A. Bernthsen, *Eur. J. Org. Chem.* **1884**, 224, 1.
- [85] A. Pictet, A. Hubert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, 29, 1182.
- [86] G. T. Morgan, L. P. Walls, *J. Chem. Soc.* **1931**, 0, 2447.

- [87] a) M. Barday, C. Janot, N. R. Halcovitch, J. Muir, C. Aïssa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13117; b) H.-B. Zhao, Z.-J. Liu, J. Song, H.-C. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12732; c) Y. Lian, J. R. Hummel, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12548.
- [88] a) M. Ghosh, A. Ahmed, S. Dhara, J. K. Ray, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4837; b) H.-M. Guo, R.-Z. Mao, Q.-T. Wang, H.-Y. Niu, M.-S. Xie, G.-R. Qu, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5460.
- [89] a) Q. Su, P. Li, M. He, Q. Wu, L. Ye, Y. Mu, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 18; b) X. Liu, Z. Qing, P. Cheng, X. Zheng, J. Zeng, H. Xie, *Molecules* **2016**, *21*; c) Y.-y. Chen, N.-N. Zhang, L.-M. Ye, J.-H. Chen, X. Sun, X.-J. Zhang, M. Yan, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 48046; d) A. Li, P. J. Kindelin, D. A. Klumpp, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1233; e) A. Li, T. M. Gilbert, D. A. Klumpp, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3654.
- [90] a) P. Mondal, L. Thander, S. K. Chattopadhyay, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1328; b) L. Zhang, G. Y. Ang, S. Chiba, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3682; c) J. Tummatorn, S. Krajangsri, K. Norseeda, C. Thongsornkleeb, S. Ruchirawat, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 5077; d) Y. Shan, W. Yan, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 2905; e) F. D. Popp, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2658; f) X.-D. Han, Y.-L. Zhao, J. Meng, C.-Q. Ren, Q. Liu, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5173; g) D. Ramesh, Gandhi K. Kar, Basanta G. Chatterjee, Jayanta K. Ray, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 212; h) Y. Kuninobu, T. Tatsuzaki, T. Matsuki, K. Takai, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7005.
- [91] a) E. Aguilar, R. Sanz, M. A. Fernández-Rodríguez, P. García-García, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8256; b) C. Nevado, A. M. Echavarren, *Synthesis* **2005**, 167; c) G. C. Lloyd-Jones, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 215; d) S. Yamazaki, K. Yamada, K. Yamamoto, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 257; e) J.-F. Gal, C. Iacobucci, I. Monfardini, L. Massi, E. Duñach, S. Olivero, *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 87; f) S. Antoniotti, V. Dalla, E. Duñach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7860.
- [92] V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4556.
- [93] S. Boldt, S. Parpart, A. Villinger, P. Ehlers, P. Langer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4575.
- [94] A. N. Shestakov, A. S. Pankova, M. A. Kuznetsov, *Chem Heterocycl Comp* **2017**, *53*, 1103.
- [95] a) V. Zanker, W. Schmid, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1957**, *90*, 2253; b) V. Zanker, P. Schmid, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1959**, *92*, 615.
- [96] S. R. Meech, D. Phillips, *J. Photochem.* **1983**, *23*, 193.
- [97] K. R. Fandrick, W. Li, Y. Zhang, W. Tang, J. Gao, S. Rodriguez, N. D. Patel, D. C. Reeves, J.-P. Wu, S. Sanyal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7144.
- [98] H. Balli, M. Zeller, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2135.

- [99] H. Qiao, Y. Deng, R. Peng, G. Wang, J. Yuan, S. Tan, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 70046.
- [100] J. H. Delcamp, A. Yella, T. W. Holcombe, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 376.
- [101] K.-I. Kanno, Y. Liu, A. Iesato, K. Nakajima, T. Takahashi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5453.
- [102] J. Zhou, W. Yang, B. Wang, H. Ren, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12459.
- [103] a) N. A. Drigo, S. Paek, A. J. Huckaba, P. A. Schouwink, N. Tabet, M. K. Nazeeruddin, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17209; b) A. Das, I. Ghosh, B. König, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8695; c) Y. Zhang, H. Cheema, L. McNamara, L. A. Hunt, N. I. Hammer, J. H. Delcamp, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5939; d) D. Wan, X. Li, R. Jiang, B. Feng, J. Lan, R. Wang, J. You, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2876; e) R. Li, Y. Hu, R. Liu, R. Hu, B. Li, B. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 3885.
- [104] a) Y. Tokimaru, S. Ito, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15560; b) R. Berger, M. Wagner, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 436; c) S. Ito, Y. Tokimaru, K. Nozaki, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 221.
- [105] S. Parpart, S. Boldt, P. Ehlers, P. Langer, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 122.
- [106] P. Pierrat, S. Hesse, C. Cebrián, P. C. Gros, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 8568.
- [107] a) N. Clauson-Kaas, Z. Tyle, M. Rottenberg, E. Stenhagen, S. Östling, *Acta Chem. Scand.* **1952**, *6*, 667; b) N. Elming, N. Clauson-Kaas, M. Rottenberg, E. Stenhagen, S. Östling, *Acta Chem. Scand.* **1952**, *6*, 867; c) J.-C. Lancelot, S. Rault, D. Laduree, M. A. X. Robba, *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, *33*, 2798.
- [108] P. Ehlers, A. Hakobyan, A. Neubauer, S. Lochbrunner, P. Langer, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1849.
- [109] K. Rurack, M. Spieles, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1232.
- [110] a) N. M. Shukla, S. S. Malladi, C. A. Mutz, R. Balakrishna, S. A. David, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 4450; b) A. M. Palmer, G. Münch, C. Brehm, P. J. Zimmermann, W. Buhr, M. P. Feth, W. A. Simon, *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 1511.

LEBENSLAUF

Angaben zur Person:

Vor- und Zuname: Sophie Janke
Geburtstag: 19.07.1990
Geburtsort: Schwerin
E-Mail: sophie-wk@web.de

Akademische Ausbildung:

03/2016 – 10/2019	Universität Rostock , Promotion Chemie Arbeitsgruppe Prof. Dr. Peter Langer Dissertation: „Palladium-katalysierte Funktionalisierung und Zyklisierung sowie Säure-vermittelte Zykloisomerisierung von Chinolin-Derivaten“
10/2013 – 09/2015 Chemie	Freie Universität Berlin , Masterstudiengang Abschluss: Master of Science, Note: 1.4 Masterarbeit: Studien zur Terpensynthese und Biosynthese (Note: 1.0)
10/2010 – 09/2013 Chemie	Freie Universität Berlin , Bachelorstudiengang Abschluss: Bachelor of Science, Note: 2.0 Bachelorarbeit: Synthese von fluorierten Liganden für DNA-spaltende Metallkomplexe (Note: 1.4)

Schulbildung:

08/2003 – 06/2010 1.7	Gymnasium in Wittstock/Dosse Abschluss: allgemeine Hochschulreife, Abiturnote:
--------------------------	--

Berufserfahrung:

10/2016 – 01/2017	Universität Rostock Seminargruppenleiterin in der Medizinerausbildung <ul style="list-style-type: none">• Vermitteln von allgemeinen, anorganischen und organischen Grundkenntnissen, 20 Studenten
07/2012 – 09/2012	Glatfelter Falkenhagen GmbH, Falkenhagen Betriebspraktikum, Abteilung Forschung und Entwicklung <ul style="list-style-type: none">• Charakterisierung und Untersuchung des Flüssigkeitsmanagements der Vliesstoff-Systeme• Statistische Auswertung der Faserverteilung im Airlaid-Verfahren• Untersuchung der Partikelgröße und Flüssigkeitsspeicherkapazität von SAPs (Superabsorber, SAP)

08/2008	Promix Cosmetics, Wittstock/Dosse <ul style="list-style-type: none">• Herstellen und Verpacken von pharmazeutischen und kosmetischen Produkten
<p><u>Fortbildung:</u></p>	
09/2018	Kompaktkurs Geprüfter Projektmanager Wirtschaftschemie GDCh – Unternehmensstrategien, Wettbewerbsanalyse und Innovationsmanagement in der chemischen Industrie Der Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. Zertifikat mit Abschlussprüfung
07/2011	abgelegte Prüfung der eingeschränkten Sachkunde nach § 5 der Chemikalien-Verbotsverordnung

Publikationen

Sophie Janke, Sebastian Boldt, Karapet Ghazargan, Peter Ehlers, Peter Langer*, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6177–6197. “Synthesis of benzoacridines and benzophenanthridines by regioselective Pd catalyzed cross-couplings followed by acid mediated cycloisomerizations”.

Ronja Driller, Sophie Janke, Monika Fuchs, Evelyn Warner, Anil R. Mhashal, Dan Thomas Major, Mathias Christmann, Thomas Brück, Bernhard Loll, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 3971. “Towards a comprehensive understanding of the structural dynamics of a bacterial diterpene synthase during catalysis”

Ghazwan Ali Salman, Sophie Janke, Ngo Nghia Pham, Peter Ehlers, Peter Langer*, *Tetrahedron* **2018**, 74, 1024-1032. “Convenient synthesis of 10*H*-indolo[3,2-b]quinolines and 6*H*-indolo[2,3-b]quinolines by sequential chemoselective Suzuki reaction followed by double C-N coupling”.

Ngo Nghia Pham, Sophie Janke, Ghazwan Ali Salman, Tuan Thanh Dang, Thanh Son Le, Anke Spannenberg, Peter Ehlers, Peter Langer*, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 5554–5565. “Convenient synthesis of 11*H*-indolo[3,2-c]quinolines by sequential chemoselective Suzuki reaction/double C-N coupling”.

Poster

Sophie Janke, Sebastian Boldt, Peter Ehlers, Peter Langer, Frühjahrssymposium der Jungchemiker 2018, 21. 24.03.2018, Konstanz. “Synthesis of Benzo[c]acrdines and Benzo[a]acrdines via Suzuki Reaction and Sonogashira Reaction Followed by C-C Coupling”

Sophie Janke, Ngo Nghia Pham, Peter Ehlers, Peter Langer, GDCh Wissenschaftsforum Chemie 2017, 10.-14.09.2017, Berlin. “Convenient synthesis of 10H-Indolo[3,2-*b*]quinolines and 6H-Indolo[2,3-*b*]quinolines by sequential chemoselective Suzuki reaction followed by double C-N coupling.”

Sophie Janke, Ngo Nghia Pham, Peter Ehlers, Peter Langer, Frühjahrssymposium der Jungchemiker 2017, 29.03.-01.04.2017, Mainz. “Synthesis of indoloquinolines by sequential chemoselective Suzuki reaction / double CN coupling”