

Neue 2-Azaanthrachinone und
Isochinolin-5,8-dione mit Bipyridineinheit –
Verwendung als Dark Quencher

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomchemiker
Thomas Welzel
Geboren am 17.11.1980 in Jena

Gutachter:

1. Prof. Dr. Rainer Beckert, Jena
2. PD Dr. Dieter Weiß, Jena
3. PD Dr. Steffen Albrecht, Dresden

Tag der öffentlichen Verteidigung: 13.01.2010

Meiner Familie.

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Zielsetzung	5
1.3. Theoretische Grundlagen RTq-PCR	7
2. Spezieller Teil	12
2.1. 2-Azaanthrachinone	12
2.1.1. Substitution an 5- bzw. 8-Position	12
2.1.1.1. 5-/8-Nitro-2-azaanthrachinone	12
2.1.1.2. 5-/8-Amino-2-azaanthrachinone	14
2.1.1.3. Funktionalisierung der Amino-2-azaanthrachinone: Einführung einer Carboxylgruppe	17
2.1.1.4. Funktionalisierung der Amino-2-azaanthrachinone: Einführung einer Hydroxylgruppe	20
2.1.1.5. 5-/8-Iod-2-azaanthrachinone	22
2.1.1.6. Umsetzungen mit Iod-2-azaanthrachinonen.....	23
2.1.1.7. 5,8-Dihydroxy-2-azaanthrachinone.....	25
2.1.2. Substitution an 6- bzw. 7-Position	27
2.1.2.1. 6-/7-Methyl-2-azaanthrachinone	27
2.1.2.2. 6-/7-Brommethyl-2-azaanthrachinone	28
2.1.2.3. 6-/7-Hydroxymethyl-2-azaanthrachinone	29
2.1.2.4. Funktionalisierungsversuche an Hydroxymethyl-2-azaanthrachinonen ..	29
2.1.2.5. 6-/7-Carboxyl- bzw. Formyl-2-azaanthrachinone.....	30
2.1.2.6. 6,7-Dimethyl-2-azaanthrachinon und Folgereaktionen.....	31
2.1.2.7. 6-/7-(4-Methylpent-3-enyl)-2-azaanthrachinone.....	31
2.1.2.8. 6,7-Diphenyl-2-azaanthrachinone	33
2.1.3. Diazachinone (aus Chinolin-5,8-dionen)	34
2.2. Isochinolin-5,8-dione	36
2.2.1. 6,7-unsubstituierte Isochinolin-5,8-dione	36
2.2.1.1. Umsatz an 6,7-unsubstituierten Isochinolin-5,8-dionen.....	37
2.2.1.2. Asymmetrische Diazachinone.....	37
2.2.2. 6-/7-Alkyl- und Brommethylisochinolin-5,8-dione	38
2.2.3. 6-/7-(6-Hydroxyhexan-3-yl)-isochinolin-5,8-dione.....	39
2.2.4. 6-/7-Pentancarbonsäure-isochinolin-5,8-dione	40

2.2.5.	6,7-Dichlor-isochinolin-5,8-dione.....	41
2.2.6.	6-/7-anilinosubstituierte Isochinolin-5,8-dione	44
2.2.7.	6-/7-Diethylaminoisochinolin-5,8-dione.....	45
2.2.8.	Isochinolin-5,8-dione mit <i>N</i> -Methylethanolamin- und Diethanolaminsubstituenten	46
2.2.9.	6-/7-Ethanthiol-isochinolin-5,8-dione.....	47
2.2.10.	2-Methylpyrrolo-isochinolin-4,9-dion	48
2.2.11.	Umsetzung von Pyrido[1,2- <i>a</i>]pyrazinen mit Biphenyldichinon	49
2.2.12.	Umsetzung von Pyrido[1,2- <i>a</i>]pyrazinen mit 2-(2'- Hydroxyphenyl)- benzochinon	51
2.2.13.	Umsetzung von Pyrido[1,2- <i>a</i>]pyrazinen mit Naphthodichinon	52
2.2.14.	Umsatz von Indol mit 1,4-Benzochinon	53
2.3.	Weitere Arbeiten	55
2.3.1.	Darstellung eines 2-Azaanthrachinons mit Phenanthrolineinheit	55
2.3.2.	Umsetzung der 2-Azaanthrachinone mit Lawessons Reagenz	56
2.3.3.	Aminolyse von Esterfunktionen.....	57
2.3.4.	Berechnungen zur Voraussage der Regioisomerenverteilung.....	58
2.3.5.	Umaminierung von 4 <i>H</i> -Imidazolen	60
2.4.	Metallkomplexe.....	62
3.	Substanztestung bei Roche Diagnostics GmbH.....	65
4.	Übersicht aller dargestellten Verbindungen.....	68
5.	Zusammenfassung.....	72
6.	Experimenteller Teil	75
6.1.	2-Azaanthrachinone	77
6.1.1.	Substitution in 5-/8-Position.....	78
6.1.1.1.	Nitro-2-azaanthrachinone 6 :.....	78
6.1.1.2.	Amino-2-azaanthrachinone 7 :	81
6.1.1.3.	Funktionalisierung der Amino-2-azaanthrachinone: Einführung einer Carboxylgruppe	84
6.1.1.4.	Funktionalisierung der Amino-2-azaanthrachinone: Einführung einer Hydroxylgruppe	88
6.1.1.5.	5-/8-Iod-2-azaanthrachinone 14 :	92
6.1.1.6.	6,7-Dihydroxy-2-azaanthrachinone 16 :	96
6.1.2.	Substitution in 6-/7-Position.....	99

6.1.2.1.	6-/7-Methyl-2-azaanthrachinone 17 :	99
6.1.2.2.	6-/7-Brommethyl-2-azaanthrachinone 18 :	101
6.1.2.3.	6-/7-Hydroxymethyl-2-azaanthrachinone 19 :	104
6.1.2.4.	6-/7-Formyl-2-azaanthrachinon 20 :	106
6.1.2.5.	6,7-Dimethyl-2-azaanthrachinone 21 :	111
6.1.2.6.	7-/8-(4-Methyl-pent-3-enyl)-2-azaanthrachinone 23 :	112
6.1.2.7.	6,7-Diphenyl-2-azaanthrachinone 24 :	117
6.1.2.8.	Diazachinone (aus Chinolin-5,8-dionen) 25, 26, 27, 28 :	119
6.2.	Isochinolin-5,8-dione	128
6.2.1.1.	6,7-unsubstituierte Isochinolin-5,8-dione 29 :	128
6.2.1.2.	Asymmetrische Diazachinone 4 :	130
6.2.1.3.	6-/7-Alkyl- und Brommethylisochinolin-5,8-dione 30 – 33 :	132
6.2.1.4.	6/7-(1-Ethyl-4-hydroxy-butyl)-isochinolin-5,8-dione 34 :	138
6.2.1.5.	6-/7-Pentancarbonsäureisochinolin-5,8-dione 35 :	142
6.2.1.6.	6,7-Dichloroisochinolin-5,8-dion 36 :	145
6.2.1.7.	6-/7-anilinosubstituierte Isochinolin-5,8-dione 39 – 45 :	148
6.2.1.8.	6-/7-Diethylaminoisochinolin-5,8-dion 46 :	152
6.2.1.9.	6-/7-Ethylsulfanylisochinolin-5,8-dion 48 :	153
6.2.1.10.	2-Methylpyrroloisochinolin-4,9-dione 49 :	156
6.2.1.11.	Umsetzung von Pyrido[1,2- <i>a</i>]pyrazinen mit Biphenyldichinon:	158
6.2.1.12.	Umsetzung von Pyrido[1,2- <i>a</i>]pyrazinen mit 2-(2'-Hydroxyphenyl)- benzochinon	160
6.3.	Weitere Arbeiten	162
6.4.	4 <i>H</i> - Imidazole	164
6.5.	Metallkomplexe	166
6.6.	Kristallographische Daten	167
7.	Abbildungsverzeichnis	170
8.	Danksagung	173
9.	Selbstständigkeitserklärung	174
10.	Lebenslauf	175
11.	Literaturverzeichnis	176

Abkürzungsverzeichnis

A,C,G,T	Adenin, Cytosin, Guanin, Thymin (DNA-Basen)
Ar	Arylrest
ATR	attenuated total reflection
ber.	berechnet
BINAP	2,2'- <i>Bis</i> -(Diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BHQ	Black Hole Quencher
δ	chemische Verschiebung (in ppm)
d	Dublett
DBA	Dibenzylidenaceton
dd	Doppeldublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
EA	Elementaranalyse
EI	electron-impact
ESI	electron-spray-ionisation
FAB	fast-atom-bombardment
FAM	Carboxy-fluoreszein
FRET	fluorescence resonance energy transfer
gef.	gefunden
HRMS	high-resolution-mass-spectrometry
J	Kopplungskonstante (NMR)
m	Multipllett
MS	Massenspektrometrie
NBA	3-Nitrobenzylalkohol
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PCR	Polymerase-Ketten-Reaktion
PIFA	Iodosobenzol- <i>bis</i> -(trifluoracetat)
Ph	Phenylrest
PPP	Pariser-Parr-Pople

q	Quartett
qu	Quintett
RKSA	Röntgenkristallstrukturanalyse
RTq-PCR	real-time-quantitative-polymerase-chain-reaction
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
TAMRA	Carboxytetramethylrhodamin
tbtpy	4,4',4''-Tri- <i>tert</i> -Butyl-[2,2':6',2'']terpyridin
TD-DFT	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Tolylrest
TsOH	<i>p</i> -Toluensulfonsäure

Konvention der Stoffabkürzungen

Die Zahl X steht jeweils für die zugrunde liegende Verbindung. Der Buchstabe kennzeichnet hierbei die Arylreste, die durch das jeweils verwendete *Bis*-Imidoylchlorid der Oxalsäure eingeführt wurden.

Xa	C_6H_5
Xb	<i>p</i> - $CH_3C_6H_4$
Xc	<i>p</i> - $(CH_3)_3CC_6H_4$
Xd	<i>p</i> - BrC_6H_4
Xe	<i>m</i> - $CF_3C_6H_4$
Xf	<i>p</i> - $C_8H_{17}OC_6H_4$

Im Falle von zwei möglichen Regioisomeren werden diese durch ein oder zwei Striche gekennzeichnet. Dabei gilt für das jeweils verwendete, im Experimentellen Teil angegebene, Laufmittelgemisch:

X´	zuerst eluiertes Regioisomer
X´´	zuletzt eluiertes Regioisomer

1. Einführung

1.1. Einleitung

Chinoide Verbindungen sind in der belebten Natur ubiquitär. Sie sind integraler Bestandteil der Atmungskette von höheren Lebewesen^[1], der Photosynthese von grünen Pflanzen^[2], sind als Farbstoffe bei Pilzen und Pflanzen weit verbreitet^{[3][4]}, spielen eine wichtige Rolle bei der Verteidigungsstrategie der Insekten^[5] und sind essentielle Vitamine für den Menschen, beispielsweise zur Zellwachstumsregulierung^[6], zur Blutgerinnung^[7] und zum Knochenaufbau^[8].

Hauptmerkmal der Chinone ist ihre Fähigkeit, reversibel Elektronen aufzunehmen und wieder abzugeben. Diese Redoxreaktionen laufen komplex über Zwischenprodukte ab, den so genannten Semichinonen. Diese können je nach Verbindung sehr stabil sein, im Normalfall werden sie aber sofort weiterreduziert bzw. oxidiert.

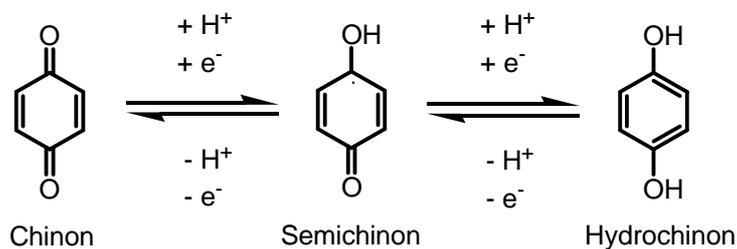


Abbildung 1: Oxidation/Reduktion eines Chinons über Semichinonzwischenstufe

Hauptsächlich handelt es sich bei den in der Natur vorkommenden Chinonen um Abkömmlinge des 1,4-Benzochinons, des 1,4-Naphthochinons und des 9,10-Anthrachinons. Jedoch gibt es auch Verbindungen, bei denen eine Methingruppe durch Stickstoff ersetzt wurde und so elektronisch verzerrte Analoga der entsprechenden Chinone bilden. Diese Azachinone kommen in der Natur beispielsweise bei vielen Pilzarten^[9], in Magnolienarten^{[10][11]}, in Bakterien^[12], sowie in einigen Rötengewächsen (*Rubiaceae*, *Mitracarpus scaber*)^[13] vor.

Bei Untersuchungen haben sich natürliche und synthetisch hergestellte Azachinone als herbizid^[14], antibakteriell und fungizid^{[15][16]}, sowie als antiparasitär erwiesen^[13].

In der Arbeitsgruppe BECKERT wurde ein synthetisch einfacher und mit hohen Ausbeuten verbundener Weg entwickelt, um hochsubstituierte und damit vielfältig einsetzbare

Azaanthrachinone darzustellen.^[17] Als Ausgangsverbindungen dienen hierbei Pyrido[1,2-*a*]pyrazine **2**, welche wiederum aus arylsubstituierten *Bis*-Imidoylchloriden der Oxalsäure **1** dargestellt werden. Die Bicyclen vom Typ **2**^[18] liefern schließlich in einer Cycloadditions-Ringtransformationskaskade mit 1,4-Naphthochinon 2-Azaanthrachinone **3** oder mit 1,4-Benzochinon Diazachinone **4**.

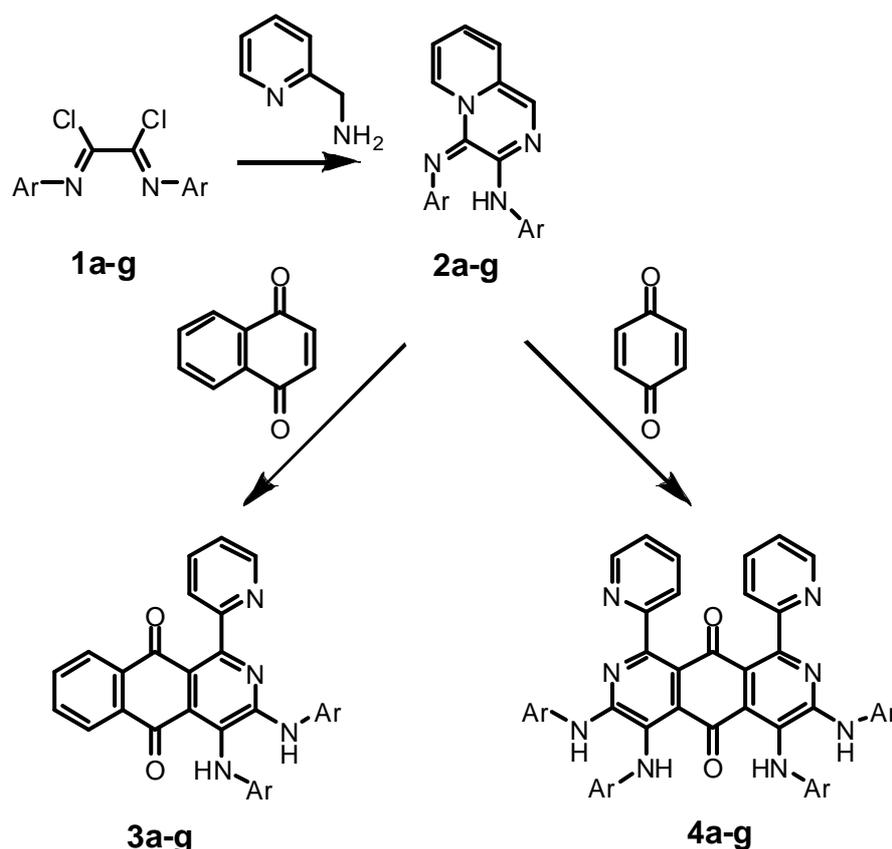


Abbildung 2: Darstellung der 2-Azaanthrachinone und Diazachinone

BILLERT schlägt dafür folgenden Mechanismus vor^[17]: in einer initialen [4+2]-Cycloaddition mit anschließender Ringtransformationskaskade findet eine Spaltung der Pyridin-N,C-Bindung statt. Das dabei entstandene Produkt ist nicht isolierbar und wird sofort vom Luftsauerstoff oder überschüssigem Chinon zum entsprechenden Endprodukt oxidiert (Abbildung 3).

Das entstandene Azachinon zeichnet sich durch seine zentrale Chinonfunktion, die benachbarte Bipyridineinheit, sowie die beiden Arylaminoreste aus. Letztere können in einem gewissen Rahmen durch Verwendung verschiedener *Bis*-Imidoylchloride variiert werden.

In ihren UV/Vis-Spektren weisen die 2-Azaanthrachinone eine breite Absorptionsbande im Bereich von 450-600 nm auf, die entsprechenden Diazachinone absorbieren ca. 50-100 nm bathochromer. Dieser Bereich kann durch die Wahl geeigneter Arylaminoreste um ca. 50 nm

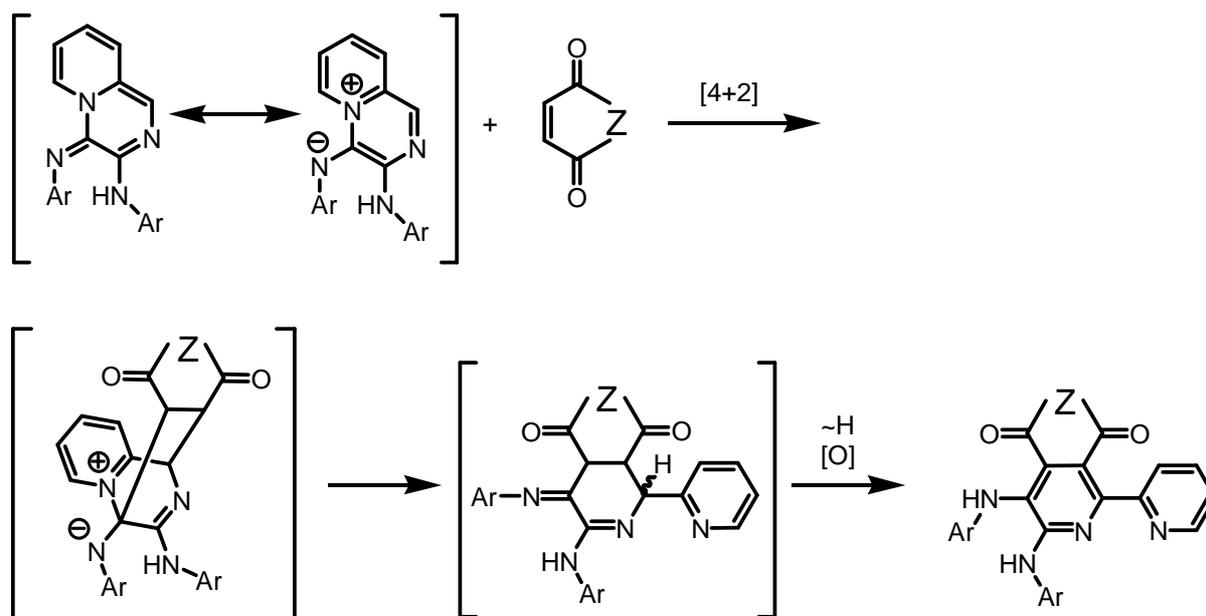


Abbildung 3: Mechanismus der Cycloadditions-Ringtransformationskaskade zu Azachinonen

variiert werden. Die Extinktion ist mit Werten von etwa $\lg \epsilon = 4,0$ relativ groß. Gleichzeitig sind diese Verbindungen trotz ihrer Planarität nicht fluoreszent, solange sie die beiden freien Arylaminwasserstoffatome besitzen.

Werden die NH-Wasserstoffe durch Ringschlussreaktionen entfernt, ist Fluoreszenz im Bereich von etwa 600 nm mit Quantenausbeuten von bis zu 45 % detektierbar.^[19]

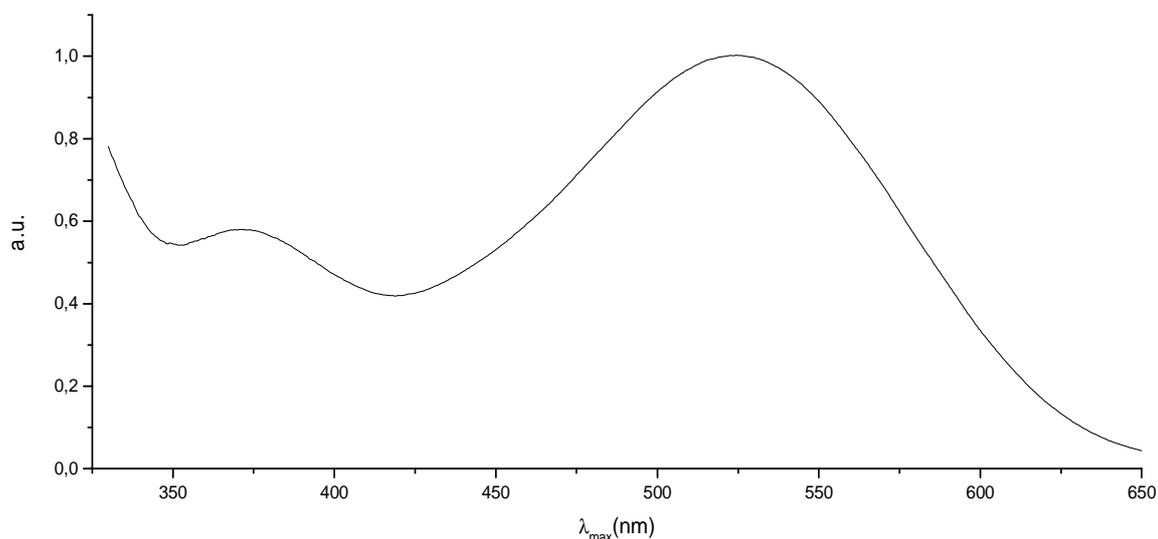


Abbildung 4: Absorptionsspektrum von 3b

Diese Eigenschaften veranlassten uns in Zusammenarbeit mit der Firma Roche Diagnostics die 2-Azaanthrachinone auf ihre Eignung als Dark Quencher für die Real-Time-quantitative-

Polymerase-Chain-Reaction (RTq-PCR) zu untersuchen. Viele der bisher in dieser Technologie eingesetzten Quencher basieren auf Anthrachinonderivaten und sind entsprechend patentiert, so dass Azachinone, welche über gleiche oder sogar bessere Quenchingeigenschaften verfügen, diese Patentlücke ausnutzen könnten.

1.2. Zielsetzung

Für den Einsatz als Dark Quencher bei der RTq-PCR ist es nötig, dass die Quencher-moleküle kopplungsfähige Gruppen enthalten. An diese werden dann über standardisierte Linker entsprechende Sondenoligonukleotide angekoppelt. Die industriell verwendeten Linker sind dabei auf Hydroxyl- bzw. Carboxylfunktionen ausgelegt, so dass ein Ziel dieser Arbeit die Einführung dieser Gruppen in die Azachinone war. Weiterhin sollten neben 1,4-Naphthochinonen auch substituierte 1,4-Benzochinone als Dienophile für den Umsatz mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen verwendet werden, um zu neuartigen Isochinolin-5,8-dionen zu gelangen. Diese werden ebenfalls auf ihre Eignung als Dark Quencher getestet, da sie eine noch bessere Umgehung des bisherigen Patentschutzes bieten würden. Eine Variation der Arylreste zur Optimierung der Abspaltbarkeit durch Enzyme war ebenfalls ein Teil dieser Arbeit. Gleichzeitig haben die verschiedenen Arylreste Einfluss auf die Löslichkeit, die Kristallisation und bieten weitere Substitutionsmöglichkeiten.

Zu Vergleichszwecken sollten einige hydroxylfunktionalisierte Vertreter der 4*H*-Imidazole^[20] synthetisiert werden, um auch diese langwellig und stark absorbierenden Derivate auf ihre Verwendbarkeit als Dark Quencher zu testen. 4*H*-Imidazole können ebenfalls aus *Bis*-Imidoylchloriden der Oxalsäure dargestellt werden, sind redoxaktiv und weisen ähnliche spektrale Eigenschaften wie die Azachinone auf.

Eine wichtige Aufgabenstellung dieser Arbeit war außerdem, neben Hydroxyl- und Carboxylfunktionen weitere neue Substitutionsmuster sowohl in Azaanthrachinone als auch in Isochinolindione einzuführen, um einerseits eine Beeinflussung der spektralen Eigenschaften zu untersuchen, andererseits weitere kopplungsfähige Gruppen für Folgereaktionen zur Verfügung zu haben.

Ein weiteres Ziel war es, Untersuchungen über die Komplexierungsmöglichkeiten der 2-Azaanthrachinone durchzuführen. In Gestalt von Ru-Komplexen könnten somit neue Modelle für die artifizielle Photosynthese geschaffen werden. Nach Photonenabsorption sollten über den Antennenteil des Moleküls Elektronen emittiert werden, die in den Chinonsubstrukturen gespeichert werden. Diese könnten dann bei Bedarf in einer zweiten Reaktion wieder freigesetzt werden, so dass die Azachinone als eine Art

„Elektronenschwamm“ dienen. Hierbei kommt die Multifunktionalität der 2-Azaanthrachinone zum Tragen: Sie sind eine der wenigen Ligandenklassen, die gleichzeitig chromophore und redoxaktive Eigenschaften aufweisen.

Im Zuge dieser Forschung stand auch die Kopplung zweier oder mehrerer Azachinoneinheiten untereinander im Focus, um so zu Oligomeren zu gelangen, welche dann ebenfalls als „Elektronenschwamm“ fungieren können.

1.3. Theoretische Grundlagen RTq-PCR

Bei den modernen Methoden zur Bestimmung des genetischen Fingerabdrucks zur Überführung von Straftätern oder für Vaterschaftsnachweise, aber auch beim Auffinden von Erbkrankheiten oder der Detektion von Virusinfektionen genügen heute geringste Mengen an DNA. Diese wird dann mittels der Polymerase-Ketten-Reaktion (PCR) millionenfach vervielfältigt, um so zu Mengen zu gelangen, mit denen die entsprechenden Untersuchungen durchgeführt werden können. Die PCR wurde im Jahr 1983 von MULLIS in den USA entwickelt.^[21] Nur 10 Jahre später bekam er für seine Forschungen den Nobelpreis verliehen, was die Wichtigkeit seiner Entdeckung unterstreicht. Das Prinzip der PCR ist dabei folgendes (vgl. Abbildung 5):

1. Zunächst wird die DNA auf etwa 95°C erhitzt, um die Wasserstoffbrückenbindungen, welche die beiden Einzelstränge der DNA zusammenhalten, zu spalten. Dieser Prozess heißt Denaturieren oder „Schmelzen“.
2. Die nächste Phase ist die Primerhybridisierung, in welcher die Primer, die den Startpunkt des zu vervielfältigenden DNA-Abschnitts festlegen, angelagert werden. Die Temperatur dieses Schrittes hängt maßgeblich von dem verwendeten Primer ab und liegt bei etwa 55-65°C.
3. Anschließend wird bei etwa 70°C die Elongation durchgeführt, bei welcher eine Polymerase die fehlenden Basenpaare mit freien Nukleotiden auffüllt.
4. Somit findet nach der Rekombination zur doppelsträngigen Helix eine Verdopplung der DNA-Menge statt.

Allerdings ist die entstandene DNA nicht exakt gleich mit der Ausgangs-DNA, da nur der Abschnitt ab dem Primer in 3'-Richtung vervielfältigt wurde. Dieser gibt allerdings nur den Startpunkt an, der Endpunkt der Elongation ist nicht festgelegt. Dieser wird spätestens mit dem erneuten Denaturieren der DNA erreicht. Durch das neuerliche Hybridisieren mit dem Primer entstehen in diesem Zyklus kürzere DNA-Stücke, welche der durch den Primer vorgegebenen Länge entsprechen. Aufgrund ihrer exponentiellen Amplifikation bilden sie im Gegensatz zur linearen Vervielfältigung der längeren DNA-Stücke am Ende der PCR das Hauptprodukt.

Die Dauer eines Zyklus beträgt nur wenige Minuten, so dass innerhalb weniger Stunden eine millionenfache Vermehrung des vorhandenen DNA-Materials möglich ist. Aufgrund von Hybridisierungsfehlern, die mit steigender Zyklenzahl zunehmen, wird in der Praxis meist eine Anzahl von 30 Zyklen nicht überschritten.

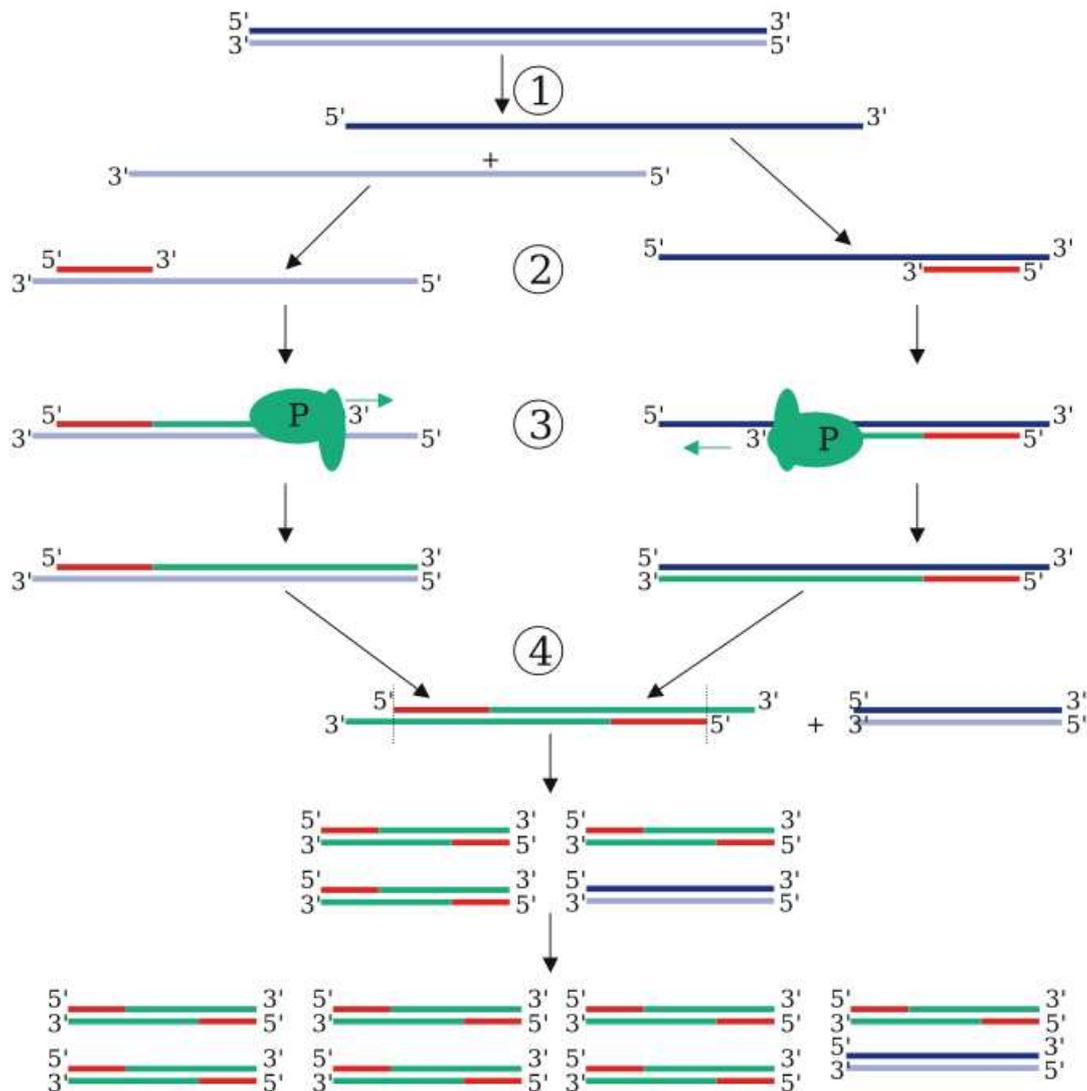


Abbildung 5: Prinzip der Polymerasekettenreaktion

Zur PCR werden folgende Komponenten benötigt: die Ursprungs-DNA, Primer, Puffer, Nukleotide, Magnesiumionen und Polymerase. Die ursprünglich von MULLIS verwendete Polymerase von *E.coli* war nicht hitzestabil, so dass nach jedem Zyklus neue Polymerase zugegeben werden musste. Erst die Verwendung der so genannten Taq-Polymerase, die aus hitzeresistenten Tiefseebakterien *Thermus aquaticus* gewonnen wurde, beseitigte diesen Nachteil, so dass nun die einmalige Zugabe von Polymerase ausreicht, um sämtliche Zyklen durchzuführen.

Nachteilig bei der Durchführung der PCR ist, dass man während des Ablaufes keine Quantifizierung der Amplifikation durchführen kann. Erst nach Abschluss aller Zyklen wird eine Bestimmung der Kopienanzahl vorgenommen. Zur Vermeidung dieses Nachteils wurden verschiedene Varianten entwickelt, um eine Bestimmung während der Amplifikation zu ermöglichen. Die meisten Varianten basieren dabei auf einer Messung der Fluoreszenz,

welche mit fortschreitender Reaktion zunimmt. Dies erreicht man beispielsweise durch interkalierende Farbstoffe wie Ethidiumbromid oder SYBR Green. Diese fluoreszieren in Lösung nicht, erst durch die Interkalation in DNA beginnen sie Licht zu emittieren. Da die Intensität der Fluoreszenz mit der Menge der vorhandenen DNA korreliert, kann so eine Quantifizierung vorgenommen werden. Nachteile diese Methoden sind unter anderem die große Karzinogenität der verwendeten Farbstoffe, sowie eine geringe Spezifität.

Daher wurden weitere Verfahren der Quantifizierung entwickelt. Die wichtigsten davon sind die Fluorescence Energy Resonance Transfer (FRET) Sonden. Diese nutzen die strahlungslose Energieübertragung von einem angeregten Fluorophor, dem Donor (Reporter) zu einem sich in der Nähe befindlichen Akzeptorfarbstoff (Quencher). Solange sich also ein Akzeptor in der Nähe des Donors befindet, wird die Fluoreszenz des Donors gequencht und es ist gegebenenfalls nur die Fluoreszenz des Akzeptors sichtbar.

Es werden nun Sonden, d.h. kurze Nukleotidsequenzen der gewünschten DNA, an einem Ende (meist dem 3'-Ende) mit einem Reporter, am anderen Ende mit einem Quencher synthetisiert. Diese zeigen keine Fluoreszenz, da der nahe Quencher die Fluoreszenz des Reporters löscht.

Während der PCR hybridisiert die Sonde mit dem komplementären DNA Strang.

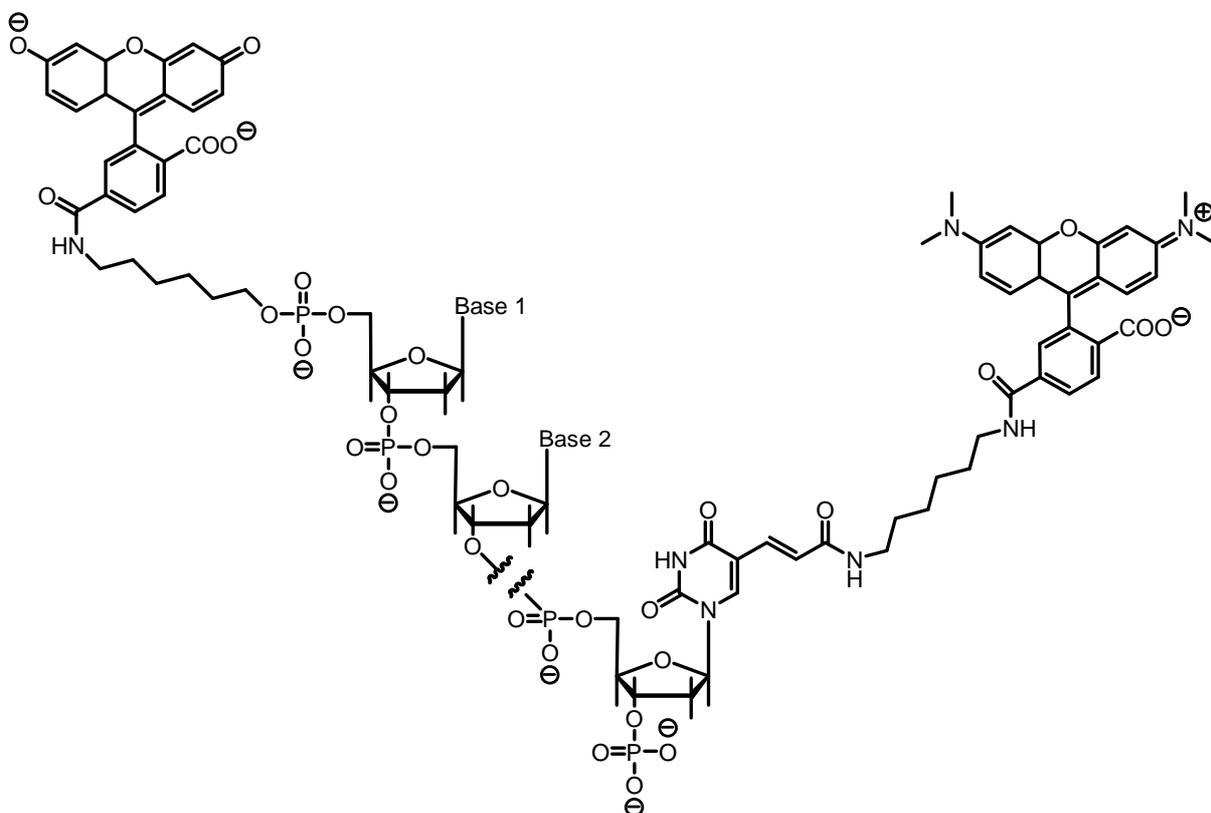


Abbildung 6: Aufbau einer Hydrolysesonde mit 6-FAM als Reporter und TAMRA als Quencher

Bei der Elongation baut die Taq-Polymerase aufgrund 5'-3'-Exonukleaseaktivität die Sonde ab und der Reporter wird freigesetzt. Dieser befindet sich nun nicht mehr in der Nähe des Quenchers, somit wird die Fluoreszenz nicht mehr gelöscht und kann detektiert werden. Da die Intensität der Fluoreszenz in Korrelation mit der Menge an amplifizierter DNA steht, kann über verschiedene Rechenmodelle eine relative oder absolute Quantifizierung vorgenommen werden.

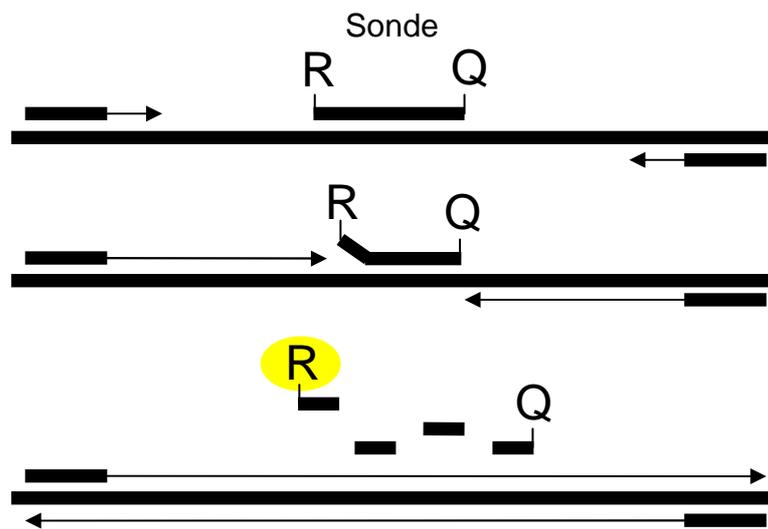


Abbildung 7: Funktionsprinzip einer RTq-PCR Hydrolysesonde mit einem Dark Quencher

Sowohl bei den Reporterfarbstoffen, als auch den Quenchern gibt es mittlerweile eine sehr große Vielfalt an Verbindungen. Typische Reporterfarbstoffe sind beispielsweise 6-Carboxyfluoreszein (6-FAM), 2,7-Dimethoxy-4,5-dichloro-6-carboxyfluoreszein (JOE) und LC Red 640, wobei die Zahl für die Wellenlänge der Emission steht. Häufig verwendete Quencher sind 6-Carboxytetramethylrhodamin (TAMRA) und Methylorange (DABCYL). Diese haben jedoch trotz ihrer großen Marktdurchdringung auch einige gravierende Nachteile. So ist TAMRA selbst ein Fluorophor, was eine starke Hintergrundfluoreszenz bedingt, die sich störend auf die Messungen auswirken kann. DABCYL hat eine relativ schmale Absorptionsbande und überlappt so relativ schlecht mit vielen üblichen Reporterfluorophoren, was ein schlechtes Signal/Rausch Verhältnis bewirkt. Aus diesen Gründen wurden weitere Quencher entwickelt, die diese Nachteile nicht besitzen, d.h. eine breite Absorptionsbande und hohe Extinktionskoeffizienten besitzen und selbst keine Fluorophore sind – so genannte Dark Quencher. Bekannte Vertreter dieser Klasse von Quenchern sind z.B. die Black Hole Quencher der Firma Biosearch Technologies. Diese sind polyaromatische Azofarbstoffe, welche durch entsprechende Akzeptor- oder Donor-Substituenten auf die gewünschte Absorptionswellenlänge eingestellt werden.

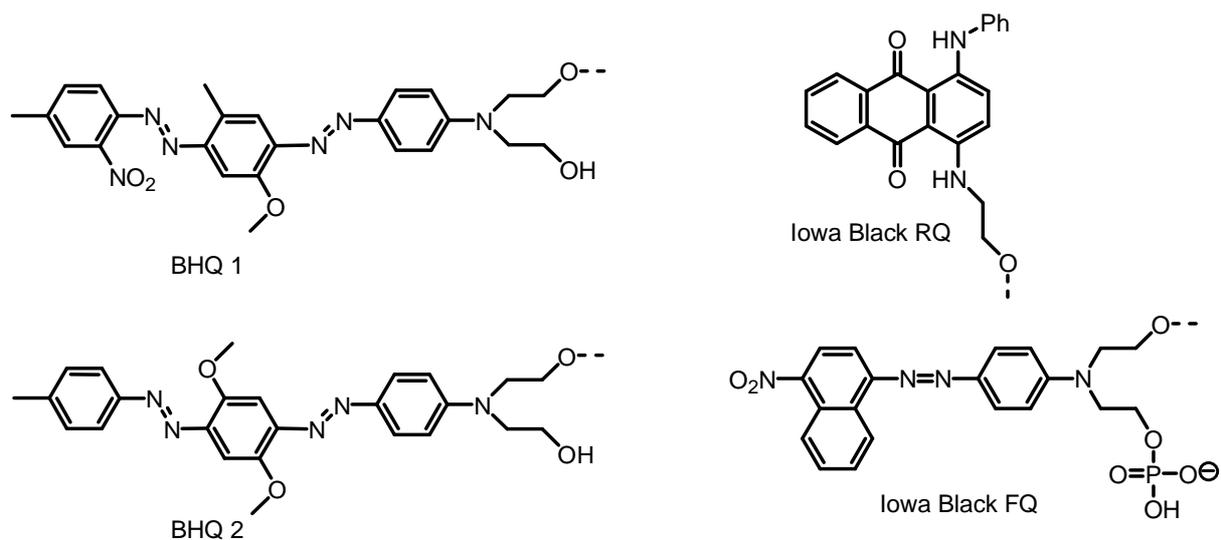


Abbildung 8: Strukturen weiterer Dark Quencher

Weitere bekannte Dark Quencher-Produktlinien sind die QXL Quencher von Anaspec, Iowa Black FQ bzw. RQ von Integrated DNA Technologies und QSY von Molecular Probes. Aufgrund ihres Patentschutzes sind diese nur unter hohen Lizenzzahlungen erhältlich.

Die Entwicklung neuartiger Dark Quencher war daher eine starke Motivation für die vorliegende Arbeit.

2. Spezieller Teil

2.1. 2-Azaanthrachinone

2.1.1. Substitution an 5- bzw. 8-Position

2.1.1.1. 5-/8-Nitro-2-azaanthrachinone

Setzt man Pyrido[1,2-*a*]pyrazine **2** mit 1,4-Naphthochinon in Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Toluol um, so bilden sich in Ausbeuten zwischen 77 % und 87 % die bordeauxfarbenen 2-Azaanthrachinone **3** mit einem Absorptionsmaximum zwischen 478 nm bei Verwendung des 3,5-bis-trifluormethylphenylsubstituierten Pyrido[1,2-*a*]pyrazins **2e** und 524 nm beim tolylsubstituierten Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **2b**. Die Extinktionskoeffizienten liegen jeweils im Bereich von $\lg \epsilon = 4,0$. Durch die Einführung von Substituenten in den Grundkörper des 1,4-Naphthochinons kann man nun einerseits das Absorptionsmaximum der 2-Azaanthrachinone variieren, ohne die Arylreste zu verändern, was bei bestimmten Substituenten zu einer verminderten Löslichkeit oder veränderten Reaktivität führt.

Andererseits gelingt es auf diese Weise, synthetisch wertvolle Gruppen in das Molekül einzuführen welche eine weitere Umsetzung bzw. Kopplung der 2-Azaanthrachinone erlauben.

Bei der Verwendung von in 5- oder 6-Position substituierten 1,4-Naphthochinonen bildet sich im Allgemeinen kein einheitliches Produkt, sondern es entsteht eine Mischung von zwei Regioisomeren in je nach Substituent wechselndem Verhältnis. Dabei befindet sich der Substituent bei dem entstandenen 2-Azaanthrachinon einmal in 5-Position, bei dem anderen Regioisomer in 8-Position. So wurde beim Umsatz von 6-Nitro-1,4-naphthochinon^[22], welches durch eine Nitrierung von 1,4-Naphthochinon leicht zugänglich ist, mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **2** jeweils ein Produktgemisch der beiden Regioisomeren **6a,c,d'** und **6a,c,d''** im Verhältnis von etwa 2:1 bei einer Gesamtausbeute von etwa 75 % erhalten. Das unter den jeweiligen Chromatographiebedingungen zuerst eluierte Produkt **6'** war dabei das bevorzugt gebildete Isomer. Eine NMR-spektroskopische Zuordnung der Position des Substituenten bei den jeweiligen Isomeren konnte hierbei trotz umfangreicher Versuche mit den zur Verfügung stehenden NMR-Methoden nicht getroffen werden. Von dem *p*-bromphenylsubstituierten Derivat **6d''** konnten jedoch röntgenfähige Einkristalle erhalten

werden, so dass durch Röntgenkristallstrukturanalyse die Substitution in 5-Position nachgewiesen werden konnte.

Eine allgemeine Aussage bezüglich der anderen Derivate lässt sich damit jedoch nicht mit letzter Sicherheit treffen. Allerdings liegt die Annahme nahe, dass es sich bei den jeweils später eluierten Produkten ebenfalls um die in 5-Position substituierten Derivate handelt.

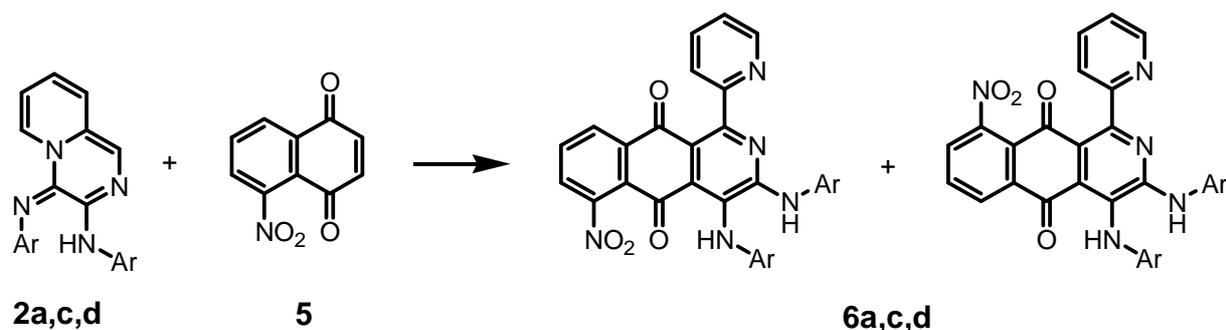


Abbildung 9: Darstellung der 5-/8-Nitro-2-azaanthrachinone 6

Die Abstände und Winkel in diesem 2-Azaanthrachinon entsprechen den Erwartungen. Das zentrale Anthrachinongerüst ist planar, der Pyridyrling in 1-Position ist um 135° aus der Ebene gedreht. Der Arylaminring in 3-Position liegt fast in einer Ebene mit dem Anthrachinongerüst, während der Arylaminring in 4-Position deutlich aus dieser herausragt. Dies liegt an der Wasserstoffbrückenbindung, welche sich zwischen dem Aminproton und

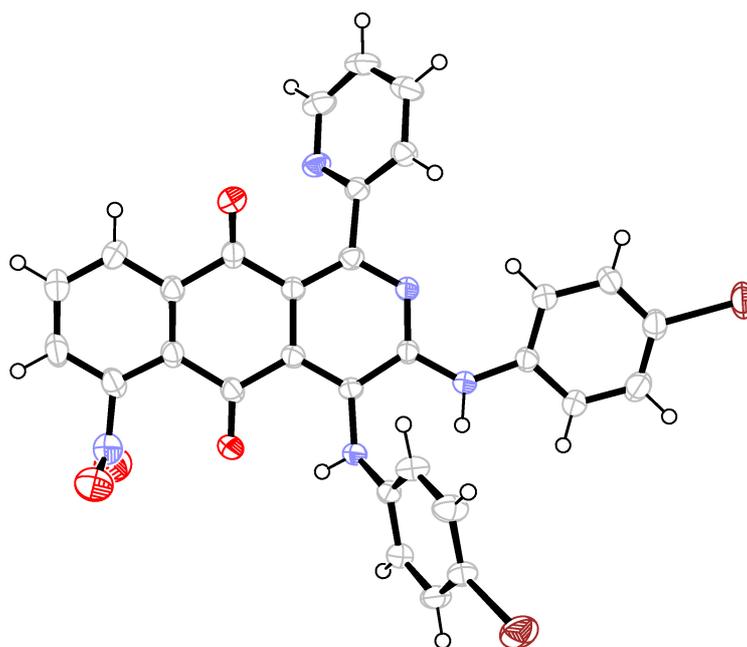


Abbildung 10: Röntgenkristallstruktur von 6d''

dem Carbonylsauerstoff ausbildet. Diese ist 2,01 Å lang und für die relativ langwellige Absorption der 2-Azaanthrachinone verantwortlich.

Die jeweiligen Absorptionsmaxima haben sich im Vergleich zu den in 5-/8-Position unsubstituierten 2-Azaanthrachinonen **3** deutlich in den langwelligeren Bereich verschoben und liegen zwischen 540 nm (**6d'**) und 569 nm (**6c''**). Daraus ergibt sich eine durchschnittliche bathochrome Verschiebung von etwa 40 nm. Offenbar erhöht die Nitrogruppe die Akzeptorstärke der Carbonylfunktion, so dass es zu einer Verstärkung des push-pull-Chromophors zwischen der Arylaminofunktion in 4-Position und der Carbonylfunktion in 9-Position kommt.

PPP-Rechnungen von donorsubstituierten 1,4-Naphthochinonen belegen eine Zunahme der Elektronendichte in 5- und 8-Position im ersten angeregten Zustand, so dass es bei der Einführung einer Nitrogruppe in diese Positionen zu einer bathochromen Verschiebung um etwa 30 nm kommt.^[23]

Die jeweiligen Regioisomere unterscheiden sich in ihrem Absorptionsmaximum kaum, die jeweils später eluierten Isomere **6''** absorbieren etwa 5-10 nm längerwellig als die zuerst eluierten. Die Extinktionskoeffizienten unterscheiden sich nicht und liegen im Bereich von $\lg \epsilon = 4,0$.

LABHARD, welcher sich umfassend mit der Vorhersage der Absorptionswellenlängen von substituierten Anthrachinonen aufgrund von empirischen Faktoren beschäftigte, wies nach, dass das 1-Aminophenyl-8-nitroanthrachinon längerwellig absorbiert als das 1-Aminophenyl-5-nitroanthrachinon.^[24] Dies deckt sich mit der Tatsache, dass es sich bei dem längerwellig absorbierenden Derivat **6d''** um das in 5-Position substituierte 2-Azaanthrachinon handelt (die elektronenschiebende Aminophenylgruppe befindet sich in diesem Fall in der 4-Position).

2.1.1.2. 5-/8-Amino-2-azaanthrachinone

Bei der Verwendung von 5-Amino-1,4-naphthochinon^[22] als Chinonkomponente, welches durch eine Reduktion des 5-Nitro-1,4-naphthochinons mit Zinn(II)chlorid und anschließende Oxidation mit Eisen(III)chlorid Hexahydrat zugänglich ist, tritt die Präferenz für die Bildung eines Regioisomers deutlicher zu Tage. Das Verhältnis von **7a-e'** zu **7a-e''** liegt bei über 10:1, bei einer Gesamtausbeute von etwa 65 %. Bei den meisten synthetisierten Derivaten konnte ein zweites Isomer lediglich dünnschichtchromatographisch detektiert werden. Auch in

diesem Fall konnte mit den vorhandenen NMR-Methoden eine genaue Zuordnung der Regioisomere nicht erfolgen, allerdings gelang es, vom Derivat **7a'** eine Röntgenkristallstruktur anzufertigen. Diese belegt, dass sich die Aminfunktion in 5-Position befindet. Die deutliche Bevorzugung eines Regioisomers kann mehrere Ursachen haben. Es ist bekannt, dass bei Diels-Alder-Reaktionen vor der eigentlichen Bindungsbildung eine Präfixierung durch Wasserstoffbrückenbindungen stattfinden kann. Die Aminofunktion wäre hierbei in der Lage als Wasserstoffbrückendonator zu wirken.

Es sind jedoch auch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden, etwa von der Aminofunktion in 5-Position zu dem Carbonylsauerstoff mit einer Länge von 1,98 Å und zwischen dem Arylaminoproton in 4-Position und dem Carbonylsauerstoff. Diese Bindung hat eine Länge von 1,96 Å und schließt einen Sechsring, der durch die erzwungene Konjugation des freien Elektronenpaares in den Azaanthrachinonring mitverantwortlich für die langwellige Absorption dieser Verbindungen ist.^[25]

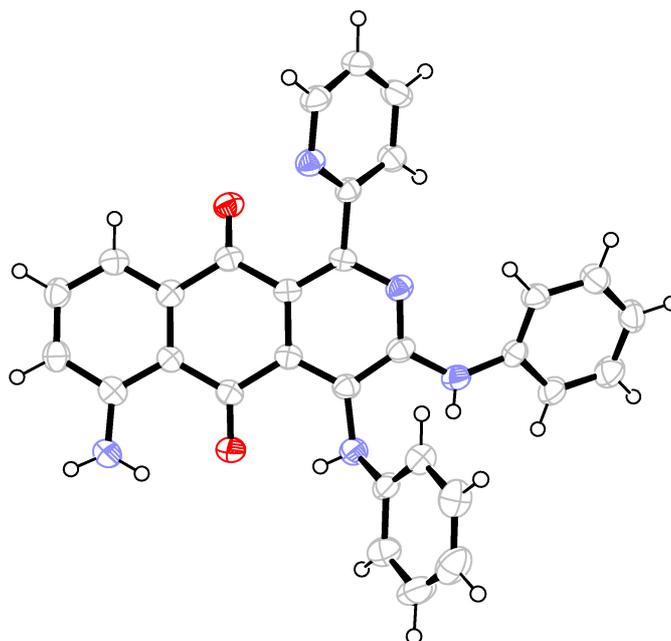


Abbildung 11: Röntgenkristallstruktur von 7a'

Eine weitere Ursache der Bevorzugung eines Regioisomers könnte eine sekundäre Orbitalwechselwirkung der Aminfunktion mit Orbitalen des Pyrido[1,2-*a*]pyrazins sein. Diese sekundären Orbitalwechselwirkungen bewirken ebenfalls eine Präfixierung vor der eigentlichen Bindungsbildung und sind so beispielsweise verantwortlich für die Bevorzugung des *endo*-Isomers gegenüber dem thermodynamisch günstigeren *exo*-Isomers bei vielen Diels-Alder-Reaktionen.

Der Einfluss sterischer Faktoren auf die Verteilung der Regioisomere wird noch ausführlicher in Kapitel 2.2.2. untersucht. Dieser sollte jedoch in diesem Fall relativ klein sein, da sowohl Nitro- als auch Aminofunktion keinen großen sterischen Anspruch haben und trotzdem deutliche Unterschiede bei der Bildung der Regioisomere zu beobachten sind.

Eine weitere zu diskutierende Möglichkeit ist, dass die Diels-Alder-Reaktion nicht konzertiert verläuft, sondern möglicherweise über ionische Zwischenstufen, wobei sich dann die elektronischen Eigenschaften der Substituenten bei der Verteilung der Regioisomere bemerkbar machen. Dafür spricht, dass das 2-Azaanthrachinon, welches man bei der Umsetzung eines Pyrido[1,2-*a*]pyrazins **2** mit Juglon (5-Hydroxy-1,4-naphthochinon) erhält, ebenso wie mit dem hier beschriebenen 5-Amino-1,4-naphthochinon nahezu nur ein Regioisomer bildet und dieses die Hydroxylgruppe ebenso in 5-Position trägt.^[26] Methyliert man nun das Juglon, so erhält man nach der Umsetzung zum 2-Azaanthrachinon ebenfalls nur ein Regioisomer. Dies würde gegen eine Präfixierung durch Wasserstoffbrückenbindung sprechen. Bei einer Acylierung des Juglons und anschließender Umsetzung mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen erhält man jedoch die beiden Regioisomere in nahezu gleichem Verhältnis.^[27] Im Gegensatz zur Methylierung haben sich durch die Acylierung die elektronischen Eigenschaften des Substituenten, welcher vorher zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigt war, deutlich geändert.

Die Auswirkungen der Einführung eines Aminosubstituenten auf die Lage der längstwelligsten Absorptionsbande sind geringer als bei den Nitro-2-azaanthrachinonen **6**. Es ergibt sich lediglich eine bathochrome Verschiebung von etwa 20 nm im Vergleich zu in 5-/8-Position unsubstituierten 2-Azaanthrachinonen. Die Aminofunktion in 5-Position (siehe RKSA) dürfte nach Literaturbefunden^[24] eine stärkere bathochrome Verschiebung verursachen als in 8-Position. Bei mehrfach donorsubstituierten Anthrachinonen erweist sich das Substitutionsmuster 1,8 als etwa 10-15 nm langwelliger absorbierend als die entsprechenden 1,5-substituierten Vertreter.

Die Aminogruppe erwies sich als nützlich, um weitere funktionelle Gruppen in das 2-Azaanthrachinongrundgerüst einzuführen.

2.1.1.3. Funktionalisierung der Amino-2-azaanthrachinone: Einführung einer Carboxylgruppe

An der in 5-Position befindlichen Aminofunktion wurden verschiedene weitere Derivatisierungen vorgenommen, um Carboxyl- bzw. Hydroxylfunktionen in das Molekül einzuführen, die über entsprechende Linker eine Verwendung der 2-Azaanthrachinone als Dark Quencher ermöglichen. Als geeignete Methode zur Einführung einer Carboxylgruppe erwies sich dabei der Umsatz mit einem Überschuss an Bernsteinsäureanhydrid. Optimierungen ergaben die besten Ausbeuten bei einer Reaktion in Toluol bei ca. 70°C und Reaktionszeiten von 24h. Die Aufarbeitung wurde chromatographisch durchgeführt, wobei sich die Abtrennung des nicht umgesetzten Edukts aufgrund des deutlich größeren R_f -Wertes als sehr einfach erwies. Die Ausbeuten für die Derivate **8a-d** waren mit 37 bis 45 % moderat.

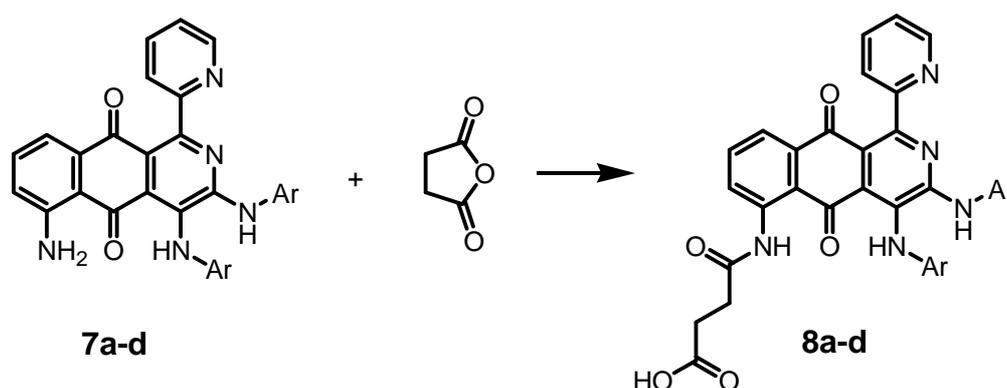


Abbildung 12: Reaktionsschema der Funktionalisierung mit Carboxylfunktion

Die erhaltenen Produkte wurden von der Firma Roche Diagnostics in Testverfahren als Dark Quencher für die RTq-PCR eingesetzt (siehe Kapitel 3).

Als weitere Variante der Einführung einer Carboxylfunktion in die Amino-2-Azaanthrachinone wurde die Umsetzung mit Propiolacton getestet. Dessen gespannter Vierring sorgt für eine hohe Reaktivität und kann somit leicht mit Nukleophilen unter Ringöffnung umgesetzt werden. Je nach Reaktionsbedingungen kann es dabei zu einer bevorzugten Spaltung der Ester- oder der Etherbindung kommen.^{[28][29]} Im ersten Fall erhält man bei Verwendung eines Amins als Nukleophil ein β -Hydroxyamid, während es im zweiten Fall zur Bildung einer β -Aminopropionsäure kommt. Um Produkte gemäß Weg A zu erhalten, muss meist eine katalytische oder stöchiometrische Menge Base, etwa Kaliumcarbonat oder Natriumhydroxid vorhanden sein.^[30] Die Ausbeuten liegen dann je nach Nukleophil bei über 80 % des 3-Hydroxypropionsäureamids. Um möglichst regioselektiv eine *N*-Alkylierung

(Weg B) durchzuführen, hat sich Acetonitril als geeignetes Lösungsmittel erwiesen, wobei dann meist auf Zugabe von Base verzichtet wird.^{[31][32][33]}

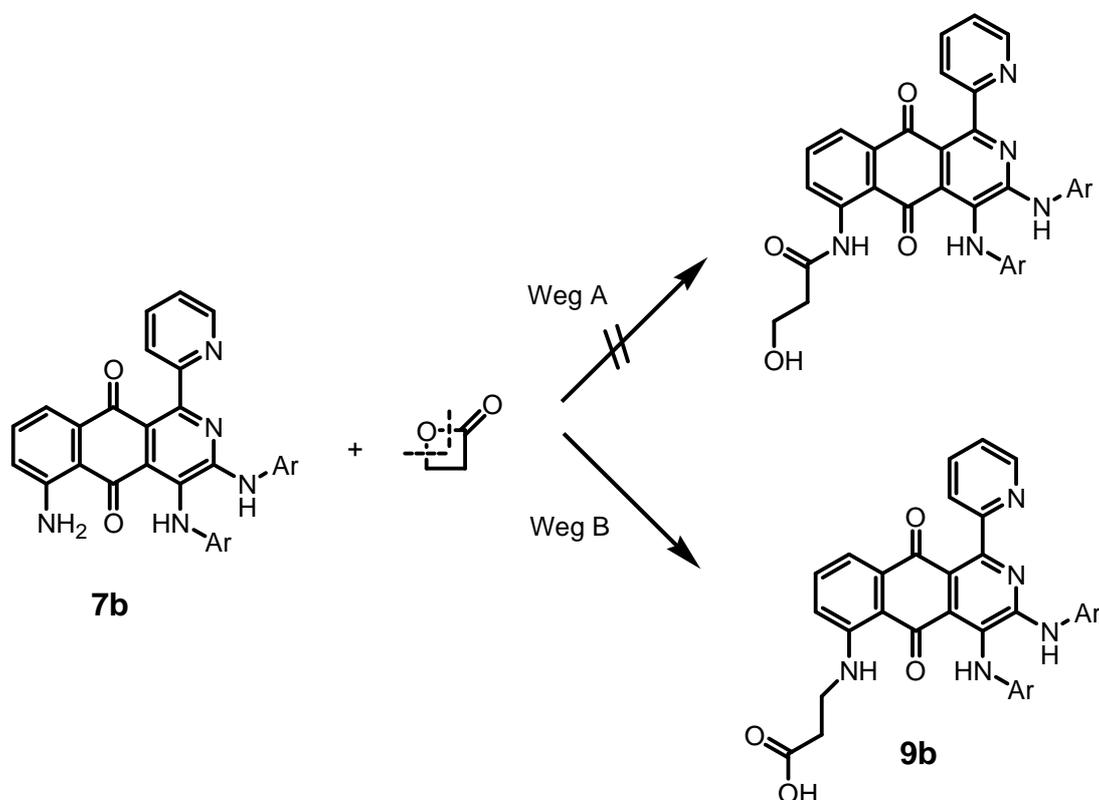


Abbildung 13: Ringöffnung von Propiolacton mit einem Amino-2-azaanthrachinon

Das 5-Amino-2-azaanthrachinon **7b** wurde mit Propiolacton in Acetonitril unter Rückfluss umgesetzt. Dabei entstand eine geringe Menge eines neuen Produktes **9b**, der Hauptteil war auch nach mehreren Tagen noch nicht umgesetzt. Die entstandene Verbindung wies im Massenspektrum ein Signal bei 583 m/z auf, was sowohl dem β -Hydroxyamid als auch der β -Aminopropionsäure entspricht. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigten ein Signal bei 11 ppm, welches dem Proton der Carboxylfunktion zugeordnet wurde. Demzufolge liegt Derivat **9b** die Struktur einer Aminopropionsäure zugrunde.

In Gegenwart von Lewisäuren wie Aluminiumchlorid oder Zirkontetrachlorid findet die Ringöffnung des Propiolactons durch Aniline schon bei Raumtemperatur und mit hohen Ausbeuten zum β -Hydroxyamid statt.^[34] Diese Reaktionsführung wurde mit den 5-Amino-2-azaanthrachinonen getestet, jedoch waren hier die Produkte teerartig und nicht identifizierbar. Als dritte Variante der Einführung einer Carboxylfunktion in das Amino-2-azaanthrachinon wurde eine Reaktion mit 3-Brompropansäureethylester durchgeführt, allerdings wurde hier auch bei verschiedenen Reaktionsbedingungen nur das Edukt zurückgewonnen.^[35]

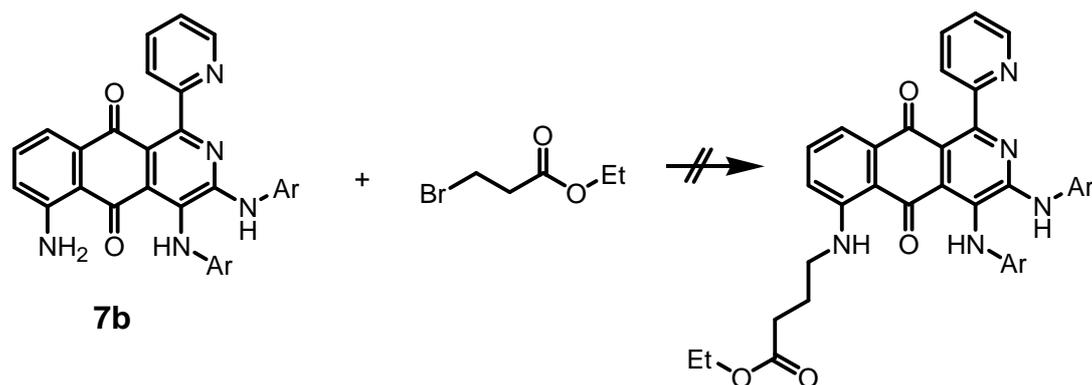


Abbildung 14: Umsetzung von Amino-2-azaanthrachinonen mit 3-Brompropansäureethylester

Ein Angriff auf die Arylamine in 3- bzw. 4-Position, sowie den Pyridinstickstoff wurde in allen Fällen nicht beobachtet. Dies ist bei den Arylaminenresten darauf zurückzuführen, dass sie offenbar als vinyloge Säureamide zu betrachten sind und somit eine herabgesetzte Nucleophilie aufweisen. Demzufolge ließen sich die in 5-/8-Position unsubstituierten 2-Azaanthrachinone **3** mit den drei eingesetzten Acylierungsmitteln (Bernsteinsäureanhydrid, Propiolacton, 3-Brompropansäure) unter den oben genannten Bedingungen nicht acylieren.

Neben der Carbonsäurefunktion wurde auch eine Sulfonsäuregruppe in das Molekül eingeführt. Dies ist insofern von Vorteil, als dass die Azaanthrachinone über die Sulfonsäuregruppe direkt an die Oligonukleotide gebunden werden könnten, ohne den Umweg über einen Linker zu gehen. Dazu wurde **7b** mit 1,3-Propansulton nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift umgesetzt.^[36]

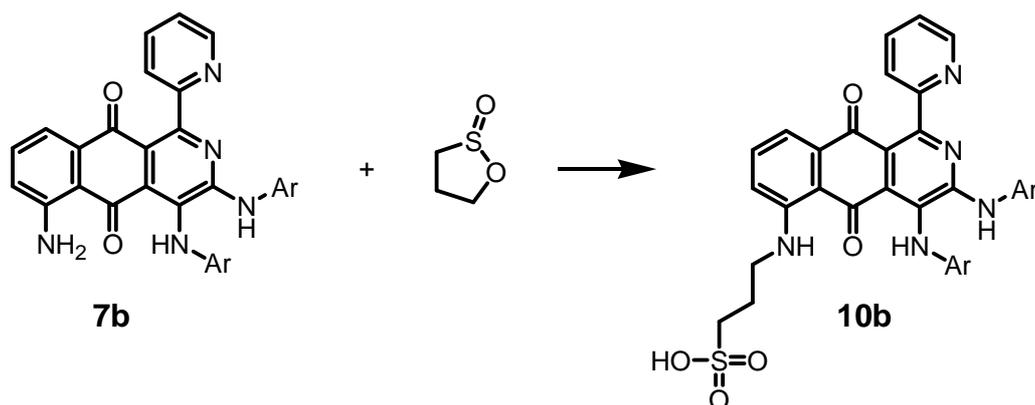


Abbildung 15: Umsetzung von Amino-2-azaanthrachinonen mit 1,3-Propansulton

Das Reaktionsgemisch wurde chromatographisch aufgearbeitet, was sich aufgrund der großen Polaritätsunterschiede trotz der geringen Ausbeute von 20 % und entsprechend großem Anteil an Edukt als sehr einfach erwies. Von dem Produkt konnte ein hochaufgelöstes Massenspektrum erhalten werden, dessen Molpeak dem des Sulfo-Derivats **10b** entspricht. Im

NMR-Spektrum sind die Signale für die beiden NH-Protonen der vicinalen Diarylamine noch vorhanden und das Integral der NH₂-Protonen in 5-Position ist halbiert. Dies sind klare Indizien für eine regioselektive Sulfoalkylierung und das Vorliegen einer Aminosulfonsäure gemäß Struktur **10b**.

Aufgrund der Einführung eines Sulfonsäurerestes wird das Azaanthrachinon wasserlöslich, jedoch ist die Löslichkeit mit etwa 5 bis 10 g/l nicht besonders groß.

2.1.1.4. Funktionalisierung der Amino-2-azaanthrachinone: Einführung einer Hydroxylgruppe

Da sich auch OH-Gruppen für Kopplungen am Oligonukleotid der Hydrolysesonde eignen, bestand ein weiteres Ziel im Rahmen der Folgereaktionen in der Einführung einer Hydroxylfunktion. Dazu wurden verschiedene Halogenalkanole sowie Propylenoxid verwendet. Zunächst wurde 2-Chlorethanol mit einem Amino-2-azaanthrachinon **7** und Kaliumcarbonat als Base umgesetzt.^[37] Die Aufarbeitung erfolgte chromatographisch, wobei die Abtrennung des unumgesetzten Ausgangsmaterials aufgrund der deutlichen Polaritätsunterschiede relativ einfach war. Die Ausbeute lag mit etwa 40 % bezogen auf eingesetztes 2-Azaanthrachinon auf einem noch akzeptablen Niveau, insbesondere da kaum Nebenreaktionen abliefen und somit ein Großteil des unverbrauchten Edukts wiedergewonnen werden konnte.

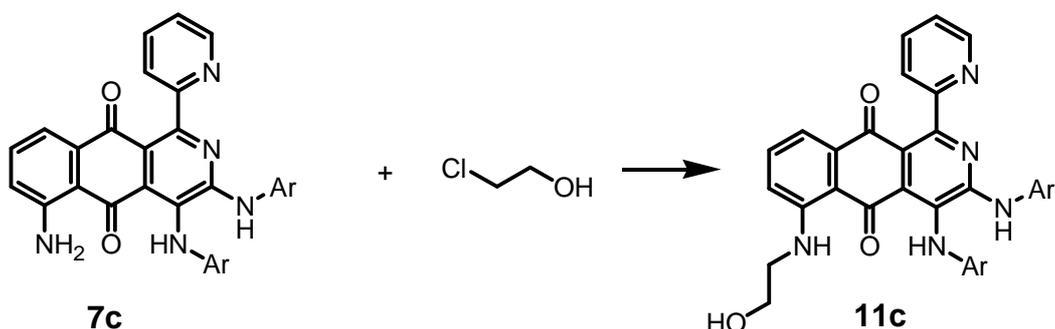


Abbildung 16: Einführung von Alkoholfunktionen mittels Halogenalkoholen

Das entstandene 2-Azaanthrachinon **11c** wurde auf sein Potential als Dark Quencher bei der Firma Roche getestet (vgl. Kapitel 3).

Bei der Synthese eines hydroxypropylsubstituierten 2-Azaanthrachinons **12b** wurden trotz der Verwendung von reaktiverem 3-Brompropanol keine höheren Ausbeuten erzielt. Der C3-Baustein wurde eingesetzt, um die Länge und damit die Flexibilität der Kohlenstoffkette, welche die Alkoholfunktion trägt, zu steigern. Zur Ausbeuteoptimierung wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet. Jedoch konnten weder durch den Wechsel der Base zu Cäsiumcarbonat, die Zugabe von Kaliumiodid, die Durchführung der Reaktion in THF, noch durch längere Reaktionszeiten signifikante Ausbeutensteigerung erzielt werden; teilweise sanken diese sogar durch eine kompliziertere Trennung.^[38]

Bei der nukleophilen Ringöffnung von racemischen Propylenoxid mit Aminen können jeweils zwei Stereoisomere zweier Regioisomere entstehen, bei Aminen wird jedoch das unsubstituierte Kohlenstoffatom bevorzugt angegriffen.^[39] Die Reaktion wurde in Substanz bei Raumtemperatur mit Lithiumbromid als Katalysator durchgeführt und man erhielt als Produkt das racemische Gemisch eines monosubstituierten Amino-2-azaanthrachinons **13b**. Da sekundäre Amine i. A. basischer sind als primäre, war eine Disubstitution zu erwarten, die aber offenbar aufgrund sterischer Wechselwirkungen unterblieb. Die Ausbeuten lagen unterhalb 20 % und ließen sich auch nicht durch Zugabe anderer Katalysatoren wie Lithiumperchlorat oder Scandiumtriflat steigern.

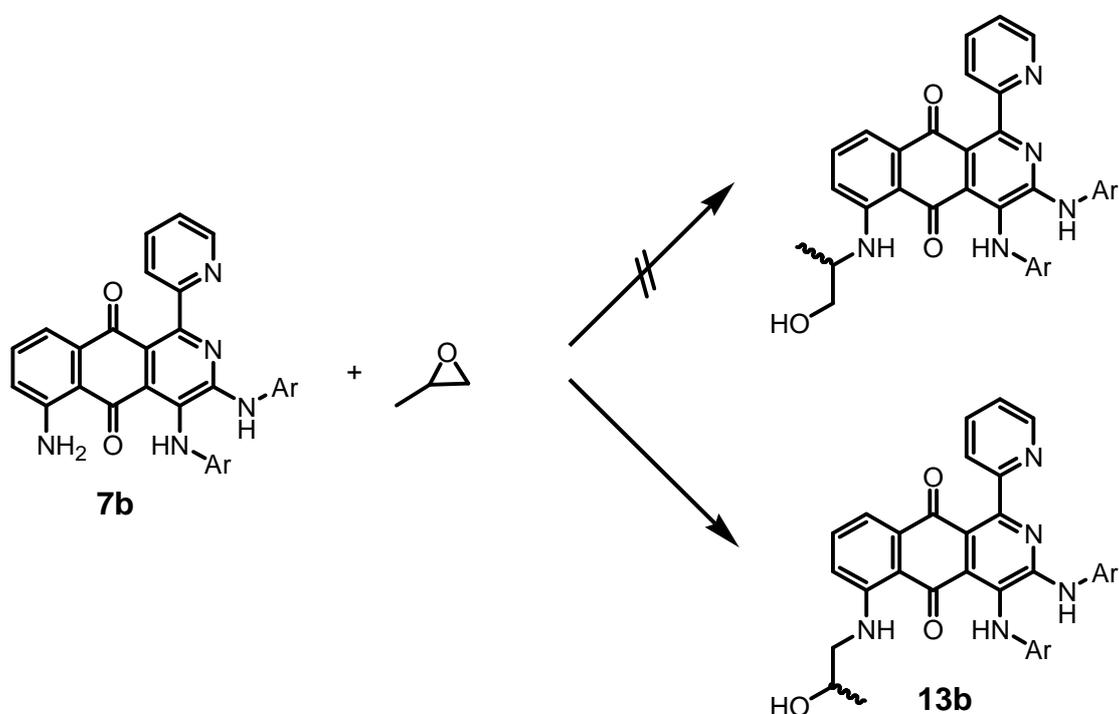


Abbildung 17: Umsetzung der Amino-2-azaanthrachinone mit Propylenoxid

Versuche, Propylenoxid auch an den in 5- und 8-Position unsubstituierten 2-Azaanthrachinonen **3** zu addieren, blieben erfolglos.

2.1.1.5. 5-/8-Iod-2-azaanthrachinone

Durch Diazotierung und anschließende Zugabe des Diazoniumsalzes zu einer Kaliumiodidlösung erhält man aus dem 5-Aminonaphthochinon das 5-Iodnaphthochinon.^[22] Dieses kann man analog zu den 2-Azaanthrachinonen **6** und **7** durch Ringtransformation zu den entsprechenden Azaanthrachinonen **14a-d'** bzw. **14a-d''** in Ausbeuten bis zu 85 % umsetzen.

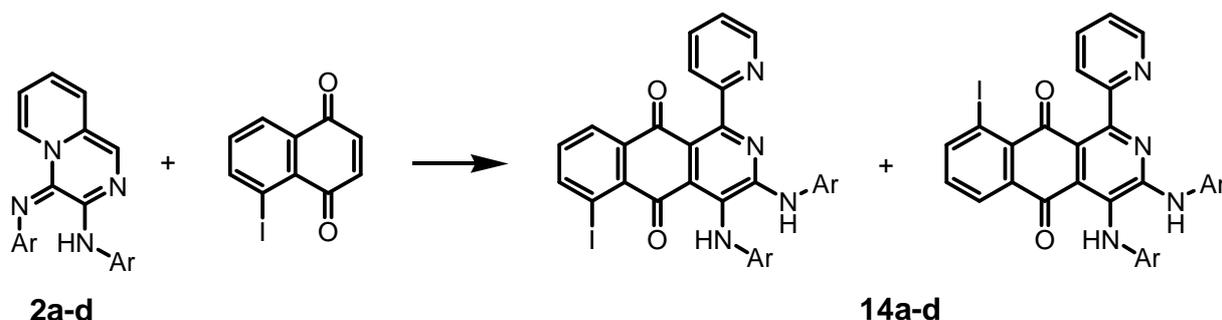


Abbildung 18: Darstellung der 5-/8-Iod-2-azaanthrachinone

Die entsprechenden Regioisomere bilden sich hierbei im Verhältnis von etwa 3:1, wobei die jeweils zuerst eluierenden Vertreter die bevorzugten Isomere darstellen. Die Präferenz eines Regioisomers war relativ gering und somit vergleichbar mit der der Nitro-2-azaanthrachinone. Es gelang, vom zuerst eluierten Regioisomer **14a'** (Ar = Ph) röntgenfähige Einkristalle zu erhalten, so dass in diesem Fall eine Zuordnung des Iod-Substituenten in die 8-Position ermöglicht wurde.

Bei der Analyse der Kristallstruktur des 2-Azaanthrachinons **14a'** fällt auf, dass die drei sonst planaren Ringe des 2-Azaanthrachinons deutlich aus der Ebene herausragen. So ergibt sich für die Carbonylgruppe in 9-Position ein Torsionswinkel von 143° , was auf den großen sterischen Anspruch des Iodatoms zurückzuführen ist. Die sonst existente Wasserstoffbrückenbindung zwischen Arylaminproton in 4-Position und Carbonylsauerstoff ist hier mit einem Abstand von $3,0 \text{ \AA}$ fast nicht mehr vorhanden.

Die längstwelligsten Absorptionsbanden der 5-/8-Iod-2-azaanthrachinone liegen zwischen 522 nm für das *p*-Bromphenylderivat **14d'** und 539 nm für das Tolylderivat **14b'** und sind

damit etwa 15 nm bathochrom verschoben im Vergleich zu den in 5-/8-Position unsubstituierten 2-Azaanthrachinonen **3**. Die jeweiligen Regioisomere unterscheiden sich dabei kaum in ihren spektralen Eigenschaften.

Durch die etablierten Kreuzkupplungsreaktionen sollte der Iodsubstituent eine Reihe weiterer Funktionalisierungen an den 2-Azaanthrachinonen ermöglichen.

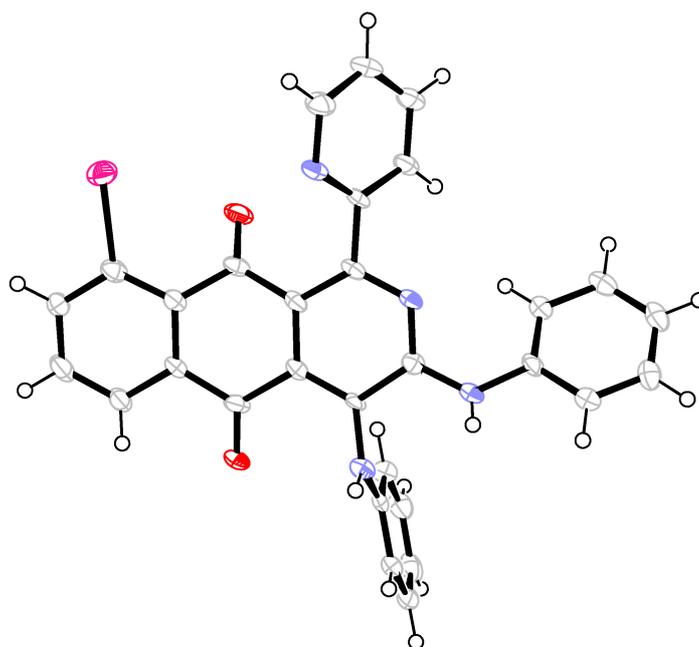


Abbildung 19: Röntgenkristallstruktur von 14a'

2.1.1.6. Umsetzungen mit Iod-2-azaanthrachinonen

Es wurden verschiedene Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen mit Iod-2-azaanthrachinonen durchgeführt, jedoch blieben sowohl die Sonogashira-Reaktion (Trimethylsilylacetylen/ $(\text{PPh}_3)_2\text{-PdCl}_2$) als auch eine Hartwig-Buchwald-Reaktion (Morpholin/ $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3/\text{BINAP}$) erfolglos. Offenbar wirkt das 2-Azaanthrachinon als effektiver Ligand für Palladium, so dass dieses nicht mehr für katalytische Zwecke zur Verfügung steht.

Alternativ wurde eine palladiumfreie Ullmann-Aminierung mit Kupferiodid und *n*-Butylamin in Ethylenglykol als Modellverbindung durchgeführt, hierbei konnte jedoch auch kein identifizierbares Produkt isoliert werden.

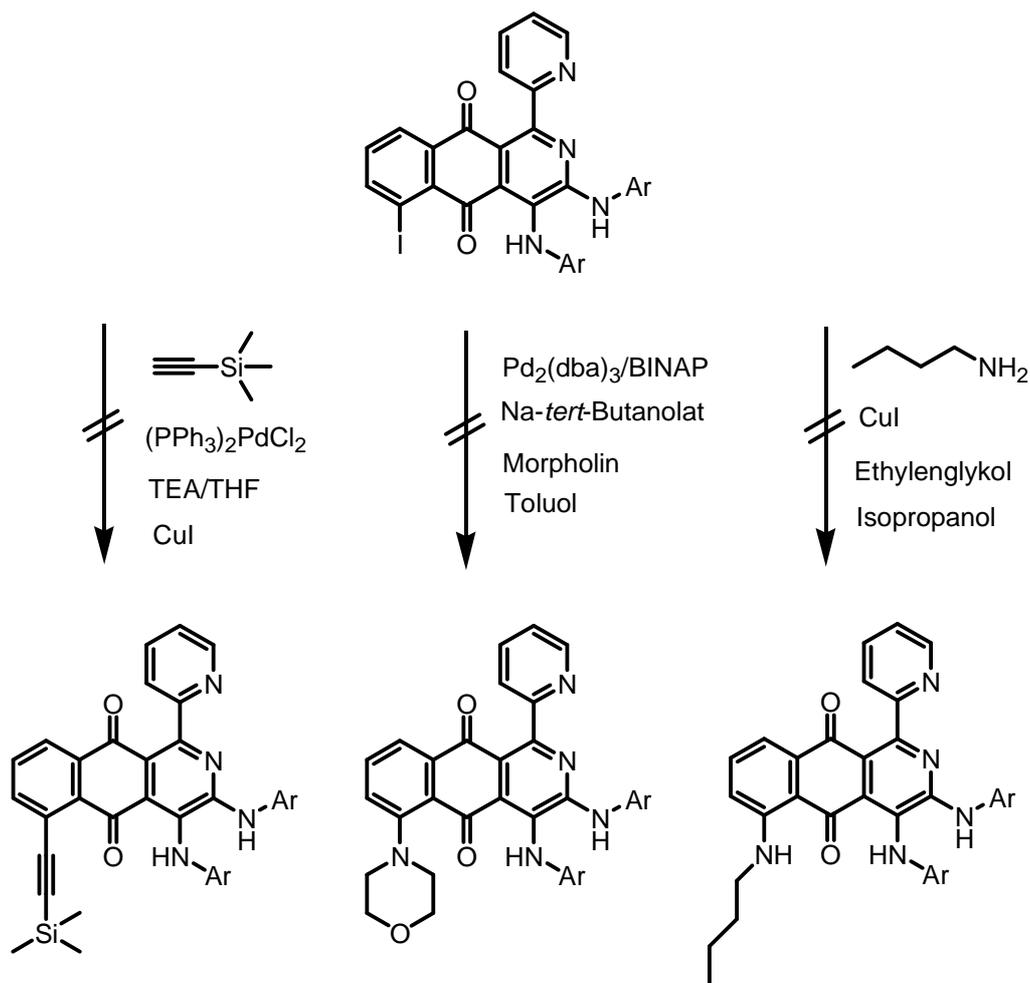
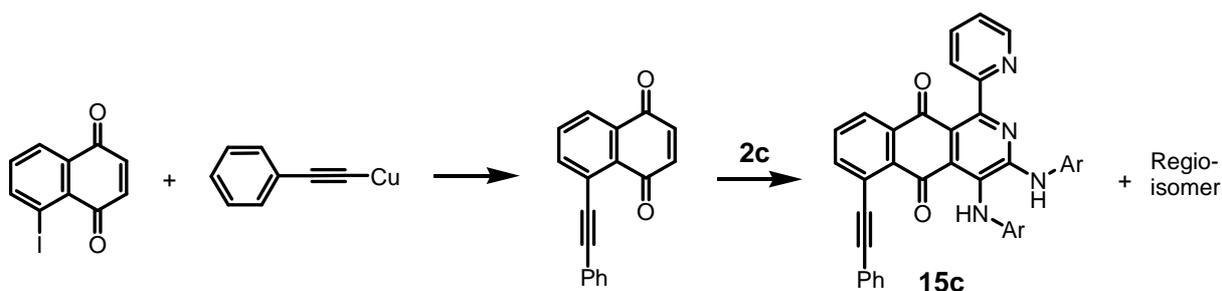


Abbildung 20: Umsetzungen an Iod-2-azaanthrachinonen

Da sich die Sonogashira-Reaktion erfolglos erwies, wurde am 5-Iodnaphthochinon eine Stephens-Castro-Reaktion mit Kupferphenylacetylid getestet.^[22]

Das dabei gebildete Kopplungsprodukt wurde mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **2c** zum entsprechenden 2-Azaanthrachinon **15c** umgesetzt. Allerdings konnte aufgrund der geringen Ausbeute das Produkt nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden, es wurde daher auf Reaktionen mit weiteren Acetylenen verzichtet.

Abbildung 21: Umsetzung eines phenylacetylen-substituierten 1,4-Naphthochinons mit **2**

2.1.1.7. 5,8-Dihydroxy-2-azaanthrachinone

Die Umsetzung von Juglon (5-Hydroxynaphthochinon) mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **2** wurde schon von BILLERT beschrieben.^[26] Dabei entsteht selektiv nur das Regioisomer mit der Hydroxylgruppe in 5-Position.

Es wurde nun auch in Betracht gezogen, Naphthazarin (5,8-Dihydroxynaphthochinon) mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen umzusetzen. Dieses ist in guten Ausbeuten aus einer Reaktion von Hydrochinon mit Maleinsäureanhydrid (Schmelzreaktion mit AlCl₃/NaCl) zugänglich.^[40] Das entsprechende Azaanthrachinon **16a-d** konnte nach Ringtransformation in Ausbeuten zwischen 60 und 70 % erhalten werden. Hierbei entsteht aufgrund der symmetrischen Substitution stets nur ein Isomer. Von der Verbindung **16a** (Ar = Ph) konnten röntgenfähige Einkristalle erhalten werden.

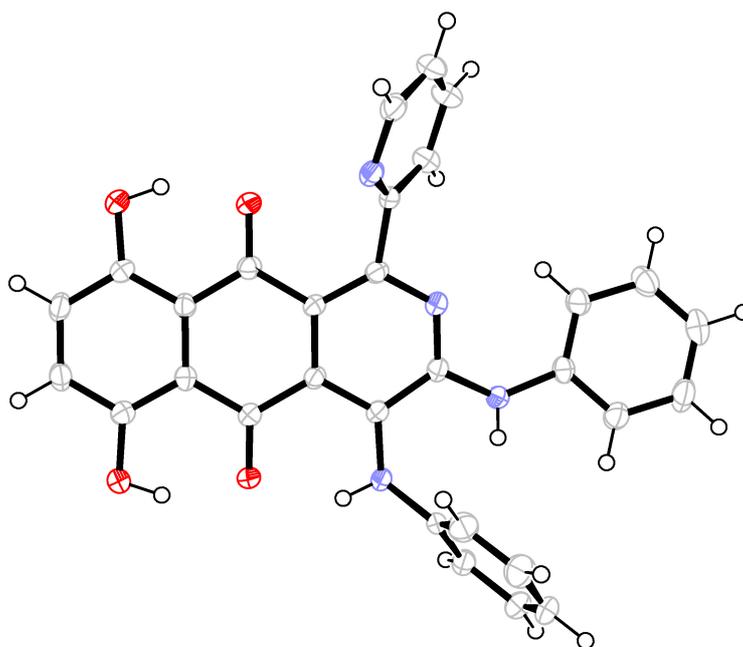


Abbildung 22: Röntgenkristallstruktur von **16a**

Die Struktur zeigt zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Länge von jeweils 1,74 Å zwischen den OH-Funktionen und dem lone-pair der benachbarten Carbonylfunktion. Die Wasserstoffbrückenbindung des Protons der Arylaminfunktion in 4-Position zur Carbonylgruppe weist demgegenüber eine Länge von 1,92 Å auf. Die Länge der Carbonylbindung ist mit 1,25 Å etwas länger als bei den anderen 2-Azaanthrachinonen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Werten des Chinizarins (1,4-Dihydroxyanthrachinon).^{[41][42]} Gleichzeitig verkürzen sich die Bindungslängen der

beiden Sauerstoff-Wasserstoff Einfachbindungen von 1,37 Å im Hydrochinon auf 1,35 Å im 5,8-Dihydroxy-2-azaanthrachinon. Im Naphthazarin führt dies dazu, dass die beiden Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen zwischen dem Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe und dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe lokalisiert sind. Dies führt zu einer permanenten Interkonversion beider Tautomere für die eine feste Zuordnung nicht möglich ist.^{[43][44]} Auch im Fall des 5,8-Dihydroxy-2-azaanthrachinons **16** dürfte es sich in Lösung um ein Gleichgewicht handeln, in welchem eine Tautomerie zwischen dem 9,10- und dem 5,8-Dion stattfindet, obwohl das Gleichgewicht stark auf der Seite des Ersteren liegt. Die spektralen Eigenschaften der 5,8-Dihydroxy-2-azaanthrachinone sind gekennzeichnet von einer deutlichen bathochromen Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande um etwa 55 nm gegenüber den entsprechenden unsubstituierten Vertretern. Dies ist auf die zweifache Substitution mit Donorgruppen in 5- und 8-Position zurückzuführen.

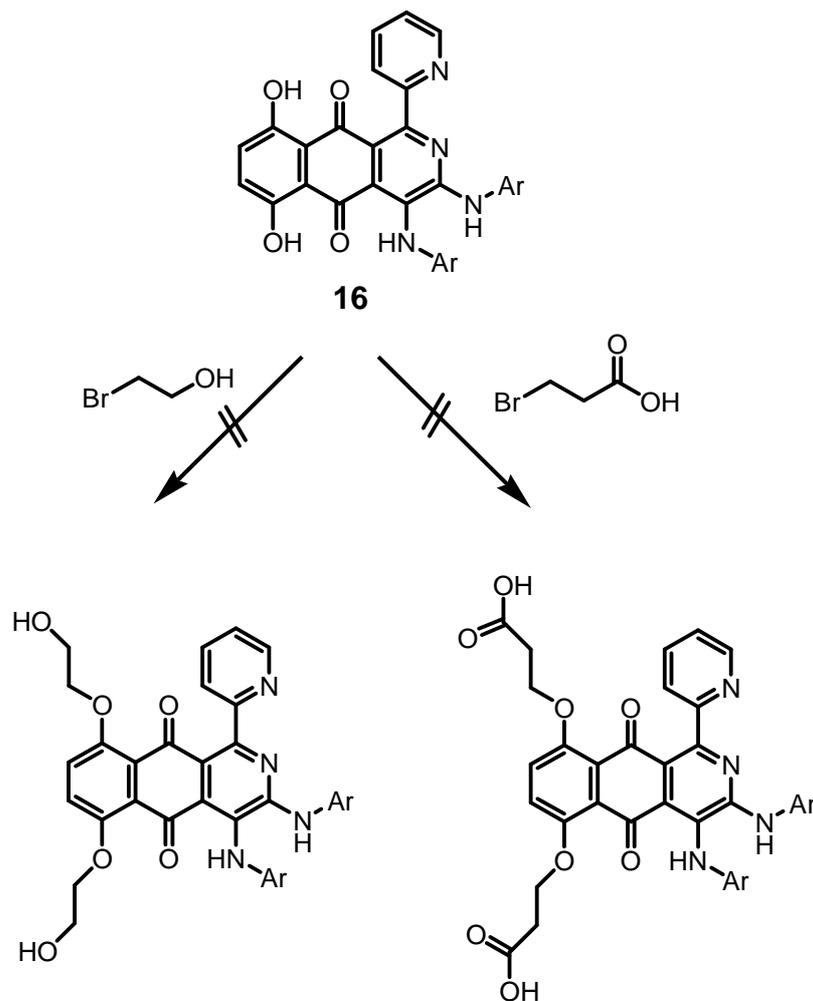


Abbildung 23: Umsatz von 5,8-Dihydroxy-2-azaanthrachinonen mit Halogenalkoholen und Halogenalkansäuren

Hierbei ist stets ein besonders starker bathochromer Shift zu erwarten, da jeweils Wasserstoffbrückenbindungen zu den beiden Chinoneinheiten ausgebildet werden, welche für eine verstärkte Konjugation der Donor lone-pair-Elektronen mit dem Azaanthrachinonring sorgen. Dieser Unterschied prägt bereits die Farbe der Edukte: während Juglon eine gelbe Verbindung darstellt, ist Naphthazarin tiefrot. Der Ige-Wert der 2-Azaanthrachinone liegt hier bei etwa 4,2 und ist somit gegenüber den unsubstituierten 2-Azaanthrachinonen leicht erhöht. In die Azaanthrachinone **16a-d** sollten durch zweifache Veretherung für Kopplungen geeignete, flexible Hydroxyl- bzw. Carboxylfunktionen in das Molekül eingeführt werden (siehe Abbildung 23). Dazu wurden Umsetzungen mit 2-Bromethanol^[45] bzw. ω -Halogenalkansäuren^{[46][47]} durchgeführt. Trotz verschiedener getesteter Reaktionsbedingungen konnte jedoch kein Umsatz nachgewiesen werden.

2.1.2. Substitution an 6- bzw. 7-Position

2.1.2.1. 6-/7-Methyl-2-azaanthrachinone

Um zu substituierten Naphthochinonen zu gelangen, kann man entweder das 1,4-Naphthochinon durch entsprechende Reaktionen an den gewünschten Positionen modifizieren oder man geht vom 1,4-Benzochinon aus und baut den zweiten Ring über eine Diels-Alder-Reaktion mit einem entsprechend substituierten Dien auf. So bildet Isopren im Verhältnis 1:1 eingesetzt mit 1,4-Benzochinon zunächst das entsprechende Diels-Alder-Addukt, welches anschließend mittels Jones-Oxidation in guten Ausbeuten zum 6-Methyl-1,4-naphthochinon umgesetzt werden kann.^[48] Dieses wurde mit den Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen **2c,d** zu den entsprechenden 2-Azaanthrachinonen umgesetzt. Aufgrund der asymmetrischen Substitution entstanden jeweils zwei Regioisomere **17c,d'** bzw. **17c,d''** im Verhältnis ca. 1:1 bei einer Gesamtausbeute zwischen 65 und 80 %.

Von keinem der Regioisomere konnte eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden, so dass eine Zuordnung der entsprechenden Strukturen nicht mit Sicherheit getroffen werden kann. In den spektralen Eigenschaften unterscheiden sich beide Regioisomere kaum, die Werte der langwelligen Absorptionen im UV/Vis-Spektrum liegen um etwa 5-10 nm bathochrom verschoben gegenüber den entsprechenden in 6/7-Position unsubstituierten 2-Azaanthrachinonen **3**.

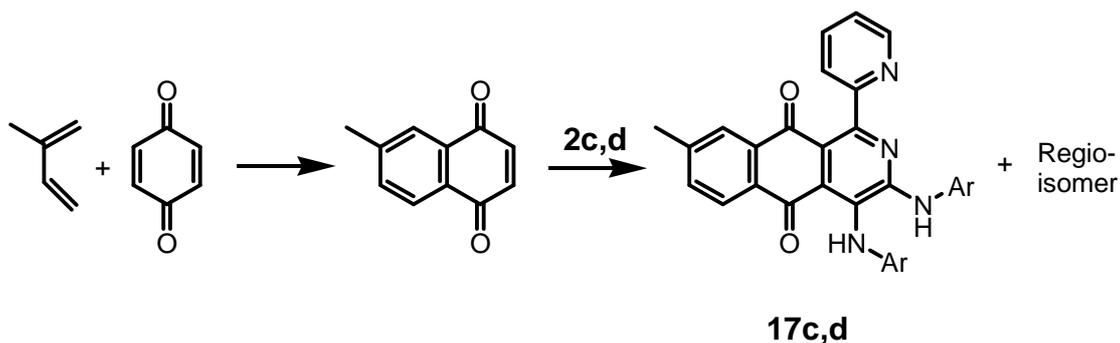


Abbildung 24: Darstellung der 6-/7-Methyl-2-azaanthrachinone

2.1.2.2. 6-/7-Brommethyl-2-azaanthrachinone

Das 6-Brommethyl-1,4-naphthochinon lässt sich in zwei Varianten herstellen: Zum einen durch Bromierung von 6-Methyl-1,4-naphthochinon mittels NBS in Essigsäureanhydrid^[50] oder Tetrachlorkohlenstoff^[49], andererseits durch eine Oxidation von 2-(Brommethyl)naphthalin^[50]. Die Ausbeuten liegen laut Literatur zwischen 17 und 94 %. Nach mehreren Versuchen erwies sich eine modifizierte Reaktionsführung mit NBS/CCl₄ als die geeignetste Methode, jedoch waren die Ausbeuten etwas geringer als die in der Literatur beschriebenen.

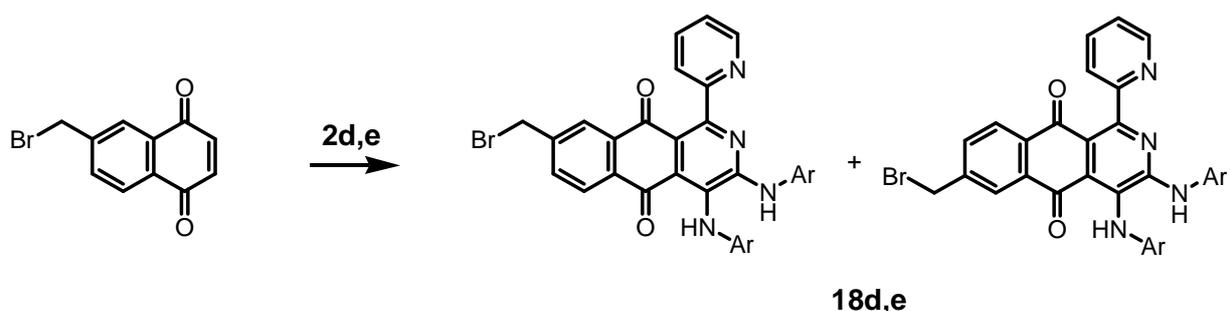


Abbildung 25: Darstellung der 6-/7-Brommethyl-2-azaanthrachinone

Die Umsetzung mit den entsprechenden Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen **2** lieferte die brommethylsubstituierten Azaanthrachinone **18d,e'** bzw. **18d,e''** mit einem Regioisomerenverhältnis von ca. 1:1. Es konnten keine röntgenfähige Einkristalle erhalten werden, so dass keine sichere Aussage über die Strukturzuordnung getroffen werden kann. Die spektralen Eigenschaften entsprechen weitestgehend denen der methylsubstituierten Derivate **17**.

2.1.2.3. 6-/7-Hydroxymethyl-2-azaanthrachinone

Das 6-Brommethyl-1,4-naphthochinon lässt sich in einem Dioxan-Wasser-Gemisch in kurzen Reaktionszeiten und mit guten Ausbeuten in das 6-Hydroxymethyl-1,4-naphthochinon überführen.^[50] Setzt man dieses nun mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen **2** zu den entsprechenden Azaanthrachinonen um, so fällt auf, dass statt zwei Regioisomeren wie bei **17** und **18** nur noch ein Regioisomer **19a-e** in Ausbeuten zwischen 57 und 72 % entsteht. Ein möglicher Grund dafür könnte eine Präfixierung über das Sauerstoffatom der Alkoholfunktion vor der eigentlichen Diels-Alder-Reaktion sein. Eine ähnliche Bevorzugung eines Regioisomers wurde schon bei der Verwendung von Juglon (5-Hydroxy-1,4-naphthochinon) beobachtet.^[26]

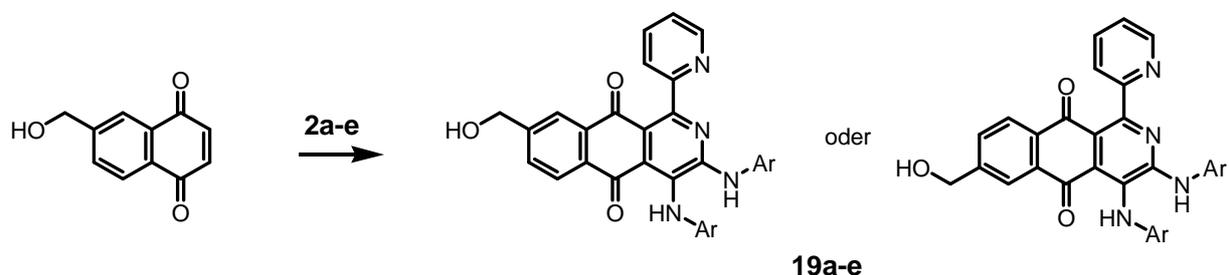
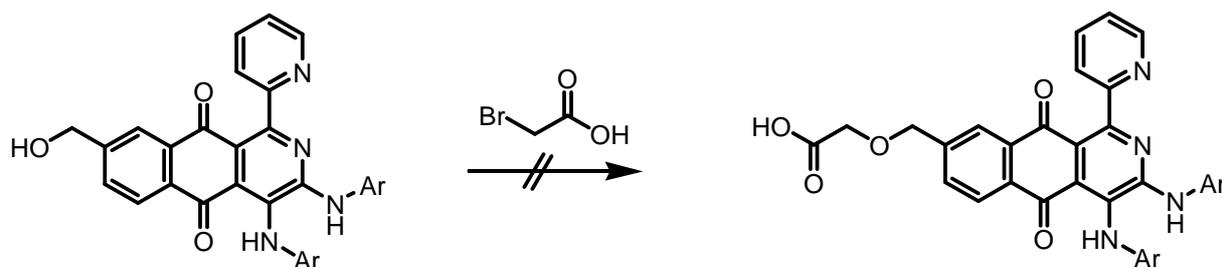


Abbildung 26: Darstellung der 6-/7-Hydroxymethyl-2-azaanthrachinone

Da keine RKSA erhältlich war, kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob sich die Hydroxymethylgruppe in 6- oder 7-Position befindet. Die erhaltenen Hydroxymethyl-2-azaanthrachinone wurden von der Firma Roche Diagnostics auf ihre Tauglichkeit als Dark Quencher getestet (vgl. Kapitel 3).

2.1.2.4. Funktionalisierungsversuche an Hydroxymethyl-2-azaanthrachinonen

Versuche, Hydroxymethyl-2-azaanthrachinon mit Bromessigsäure zu einem säurefunktionalisierten 2-Azaanthrachinon^[51] umzusetzen, scheiterten. Trotz weitgehender Variation von Lösungsmittel und Temperatur konnte nicht das gewünschte Produkt isoliert werden. Eine Tosylierung der Hydroxylfunktion und nachfolgende Umsetzung mit Hydroxyalkansäuren lieferte derart geringe Ausbeuten, dass auf weitere Umsetzungsversuche verzichtet wurde.^[52]

Abbildung 27: Veretherung von **19**

2.1.2.5. 6-/7-Carboxyl- bzw. Formyl-2-azaanthrachinone.

Das 6-Hydroxymethyl-1,4-naphthochinon sollte weiter zum 6-Carboxynaphthochinon oxidiert werden. Bisher war nur eine Oxidation des 2-Methyl-6-hydroxymethyl-1,4-naphthochinons zur entsprechenden Säure unter Verwendung von Chrom-(VI)-oxid bekannt.^[53] Eine Übertragung dieser Reaktionsbedingungen lieferte keine verwertbaren Produkte. Eine Verlängerung der Reaktionszeiten sowie ein veränderter Aufarbeitungsmodus brachten ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg. Erst bei Verwendung von Pyridiniumchlorochromat (PCC) gelang eine Oxidation der Hydroxymethylgruppe zum Aldehyd.^[54] Dieses 6-Formyl-1,4-naphthochinon wurde mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **2** umgesetzt. Dabei entstanden interessanterweise im Gegensatz zum hydroxymethylsubstituierten 2-Azaanthrachinon **19** jeweils zwei Regioisomere **20a-c,e'** bzw. **20a-c,e''** im Verhältnis von etwa 2:1. Versuche, diese 2-Azaanthrachinone mit verschiedenen Oxidationsmitteln (Chrom-(VI)-oxid, Kaliumpermanganat) zum carboxylsubstituierten 2-Azaanthrachinon weiter zu oxidieren, waren nicht erfolgreich.

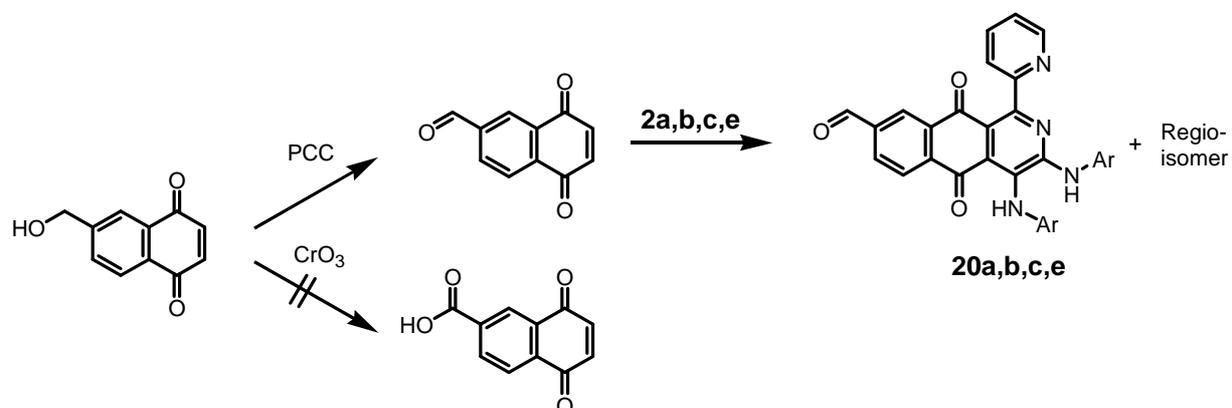


Abbildung 28: Darstellung der Carboxyl- und Formyl-2-azaanthrachinone

2.1.2.6. 6,7-Dimethyl-2-azaanthrachinon und Folgereaktionen

Analog zum methylierten 1,4-Naphthochinon und dessen Folgereaktionen wurde ausgehend von 2,3-Dimethylbutadien 6,7-Dimethyl-1,4-naphthochinon dargestellt.^[55] Von Vorteil ist hierbei, dass das daraus dargestellte 2-Azaanthrachinon aufgrund des symmetrischen 1,4-Naphthochinons in Form nur eines Regioisomers entsteht. 6,7-Dimethyl-2-azaanthrachinon wurde bereits von BILLERT beschrieben, er erhielt es aber durch eine Oxidation des Produktes aus 6,7-Dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon und Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **2** mittels Luftsauerstoff.^[26] Entsprechend der Umsetzung von Isopren mit 1,4-Benzochinon erhält man 6,7-Dimethyl-1,4-naphthochinon in guten Ausbeuten.

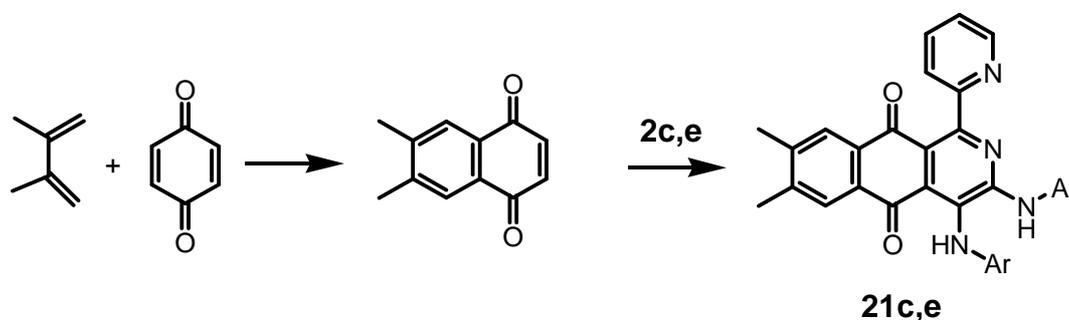


Abbildung 29: Darstellung der 6,7-Dimethyl-2-azaanthrachinone **21**

Das ringtransformierte 2-Azaanthrachinon **21c,e** ist in Ausbeuten von etwa 75 % problemlos darstellbar. Analog zur Reaktion am 6-Methyl-1,4-naphthochinon sollte via Bromierung/ S_N -Reaktion 6,7-Di-(Hydroxymethyl)-2-azaanthrachinon erhalten werden, wobei sich zwei Hydroxymethylfunktionen in ein 2-Azaanthrachinon einführen ließen. Eine Auswertung der MS-Daten vom Produktgemisch ergab, dass zwar eine Bromierung des 1,4-Naphthochinons stattfand, jedoch waren mittels TLC zahlreiche Nebenprodukte detektierbar, so dass auf eine Isolierung verzichtet wurde.

2.1.2.7. 6-/7-(4-Methylpent-3-enyl)-2-azaanthrachinone

Zur Einführung einer Carboxylfunktion in 6- bzw. 7-Position der 2-Azaanthrachinone wurde zunächst aus Myrcen **22** und 1,4-Benzochinon das entsprechende Hydrochinon dargestellt, welches anschließend durch Oxidation mit Mangan(IV)oxid zum 6-(4-Methylpent-3-enyl)-1,4-naphthochinon mit 65 % Ausbeute umgesetzt wurde.^[56] Eine anschließende Reaktion mit

Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen **2** lieferte zwei Regioisomere der Azaanthrachinone **23a-d'** bzw. **23a-d''**. Die Regioisomere entstehen etwa im Verhältnis 1:1; die Ausbeuten liegen zwischen 60 und 70 %.

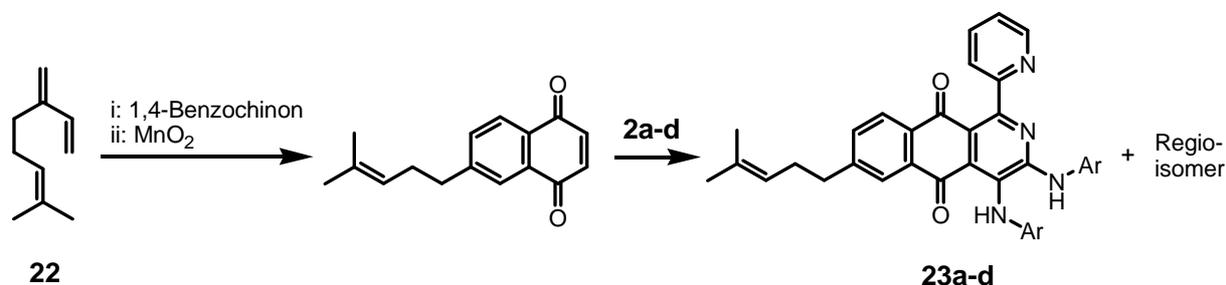


Abbildung 30: Darstellung der 6-/7-(4-Methylpent-3-enyl)-2-azaanthrachinone

Die Chinone kristallisierten nur sehr schwer, daher konnte keine Röntgenkristallstrukturanalyse zur Regioisomerenzuordnung durchgeführt werden. Das längstwellige Absorptionsmaximum liegt bei etwa 535 nm ($\lg \epsilon = 4,0$). Die UV/Vis-Daten beider Regioisomere unterscheiden sich dabei kaum. Mit diesen 2-Azaanthrachinonen wurden mehrere Versuche unternommen, die Doppelbindung oxidativ zu spalten. Je nach Aufarbeitung sollten dabei 2-Azaanthrachinone mit Alkohol-, Aldehyd- oder Säurefunktion isolierbar sein. Dazu wurde in Methylenchlorid bei -20°C eine Ozonolyse durchgeführt. Um zunächst den Aldehyd zu erhalten, wurden der Reaktionslösung einige Tropfen Dimethylsulfid zugesetzt.^[57] Unter den angewandten Bedingungen sollte das Chinongerüst intakt bleiben.^[58] Eine schnelle Orangefärbung und Aufhellung der violetten Lösung, welche sich trotz Absenken der Temperatur auf -80°C und kürzerer Reaktionsdauer bei Stickstoffspülung nicht vermeiden ließ, signalisierte eine Zerstörung des Chromophors.

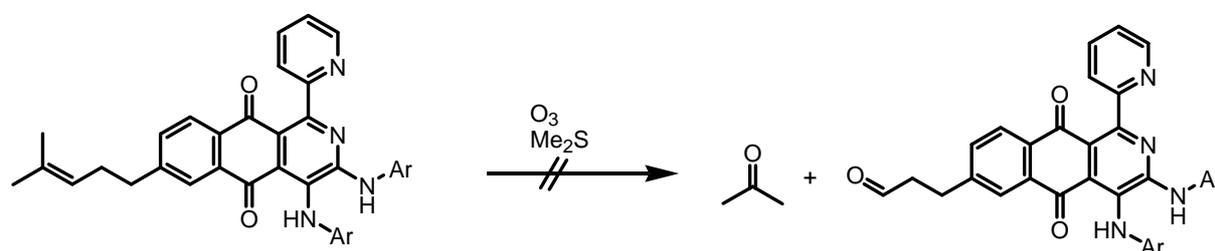


Abbildung 31: Ozonolyse-Versuch von **23**

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung lieferte ein komplexes Stoffgemisch, welches sich nicht vollständig durch chromatographische Verfahren auftrennen ließ. Eine

massenspektrometrische Analyse zeigte jedoch nur Signale bei deutlich kleineren m/z -Werten, als für das Zielprodukt zu erwarten war.

2.1.2.8. 6,7-Diphenyl-2-azaanthrachinone

Die doppelte Aldolkondensation von Benzil mit Aceton ergibt 4-Hydroxy-3,4-diphenylcyclopent-2-enon.^[59] Dieses kann *in situ* mittels katalytischen Mengen *p*-Toluensulfonsäure zum hochreaktiven Cyclopentadienon dehydratisiert werden, welches ein hochreaktives Dien für die Diels-Alder-Reaktion mit 1,4-Benzochinon darstellt. Unter Freisetzung von CO wird schließlich das 6,7-Diphenylnaphthochinon^[60] in guten Ausbeuten erhalten. Dieses wurde mit den Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen **2** zu den entsprechenden 2-Azaanthrachinonen **24a-d** umgesetzt. Eine derartige Darstellung von 6,7-arylsubstituierten 1,4-Naphthochinonen ist auch mit einer Reihe von substituierten Benzilen bekannt, so dass sich hier weitere Möglichkeiten zur Einführung von Substituenten in die 2-Azaanthrachinone ergaben.^[60] Exemplarisch ist diese Reaktion anhand der 6,7-Diphenyl-2-azaanthrachinone dargestellt (Abb.32) und wurde experimentell durchgeführt.

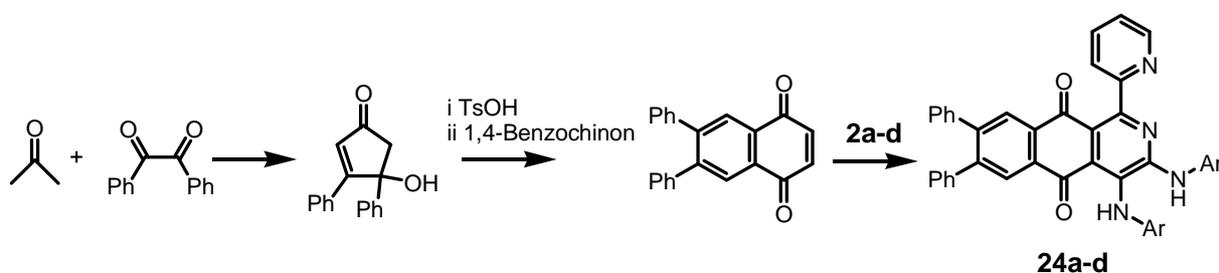


Abbildung 32: Darstellung der 6,7-Diphenyl-2-azaanthrachinone

Die dabei erhaltenen Derivate weisen gegenüber den unsubstituierten Vertretern **3** jeweils eine bathochrome Verschiebung von etwa 20 nm auf.

Die Darstellung von 5,6,7,8-Tetraphenyl-1,4-naphthochinon aus Tetracyclon analog der Synthese von 1,2,3,4,5,6,7,8-Octaphenyl-9,10-anthrachinon war nicht erfolgreich.^[61]

2.1.3. Diazachinone (aus Chinolin-5,8-dionen)

1,6-Diazaanthrachinone wurden von MÜLLER bereits 2002 mittels einer Reaktion von 2,5,8(1H)-Chinolintrienonen mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen dargestellt.^[62] Von den Chinolintrienonen ist bekannt, dass sie starke cytostatische Eigenschaften besitzen und somit potentielle Vertreter für die Krebstherapie darstellen.^[63] Es wurden nun weitere Derivate substituierter Chinolin-5,8-dione mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen umgesetzt, einerseits um deren Einfluss auf die spektralen Eigenschaften zu untersuchen, andererseits um neue Azaanthrachinone mit pharmazeutisch interessanten Eigenschaften darzustellen. Dabei fällt insbesondere eine Strukturanalogie zum A- und B-Ring des Streptonigrins bzw. Lavendamycins auf, beides aus Bakterien isolierte Naturstoffe mit nachgewiesener cytostatischer Wirkung. Dem A- und B-Ring kommen dabei für die Wirkung offenbar besondere Bedeutung zu: Studien zeigten, dass beispielsweise das Fehlen des D-Rings eine deutlich erhöhte Wirksamkeit zur Folge hat.^[64]

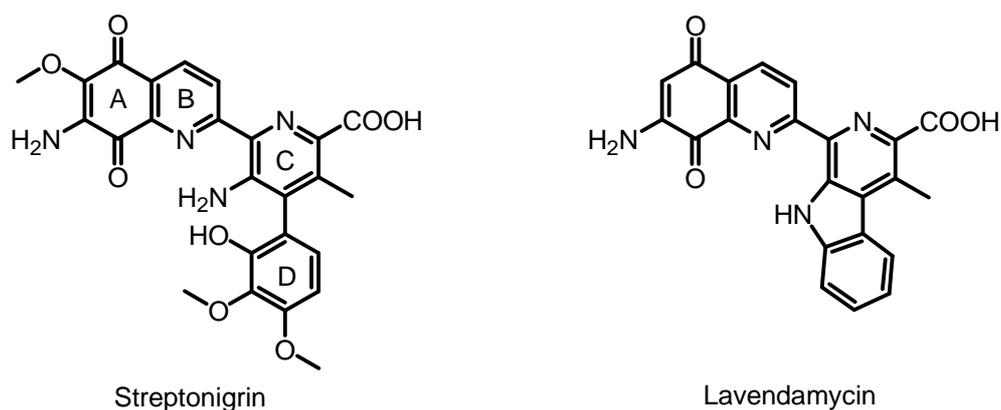


Abbildung 33: Streptonigrin und Lavendamycin

Weiterhin scheinen Aminfunktionen im Molekül wichtig für die Wirksamkeit gegen Krebszellen zu sein. Streptonigrinanaloge Modellsubstanzen mit Isochinolin- oder Chinolindionen, sowie Bipyridinfunktion wirken sehr gut als Wurzelwachstumshemmer bei *Lepidium sativum*, teilweise besser als das natürlich vorkommende Streptonigrin.^[64]

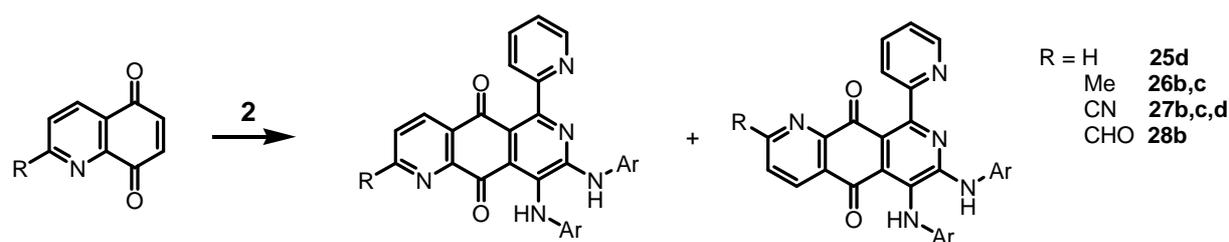


Abbildung 34: Darstellung der Diazachinone

In unsere Versuche einbezogen wurden das unsubstituierte 5,8-Chinolindion, sowie die in 2-Position mit Methyl-, Nitril- und Carbaldehyd-substituierten Vertreter. Letzterer wurde in Ausbeuten von bis zu 70 % aus den entsprechenden 8-Hydroxychinolinen durch eine Oxidation mittels Iodosobenzol-*bis*-(trifluoracetat) (PIFA) dargestellt^[65]. Die Synthese mittels Photooxygenierung von 8-Hydroxychinolinen durch Singulett-Sauerstoff konnte nicht wie in der Literatur beschrieben mit über 80 %, sondern maximal mit etwa 20 %iger Ausbeute realisiert werden^[66]. Die Ringtransformation mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen **2** ergab jeweils zwei Regioisomere im Verhältnis 3:1, wobei dieses Verhältnis kaum von der Natur der Substituenten beeinflusst wurde. Eine Zuordnung der Regioisomere konnte nicht getroffen werden, da von keiner der synthetisierten Verbindungen röntgenfähige Kristalle erhalten werden konnten.

Die spektralen Eigenschaften wurden durch die Substituenten stark beeinflusst. So absorbiert das unsubstituierte Diazachinon **25d** bei einer Wellenlänge von 524 nm, die methylsubstituierten Vertreter **26b,c** bei etwa 555 nm und die Nitrilderivate **27b,c,d** zwischen 570 und 600 nm.

2.2. Isochinolin-5,8-dione

2.2.1. 6,7-unsubstituierte Isochinolin-5,8-dione

Setzt man 1,4-Benzochinon mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen **2** im Verhältnis 1:2 um, so erhält man Diazachinone **4a-e**. Diese absorbieren im Vergleich zu den 2-Azaanthrachinonen mit gleichen Arylresten um etwa 50 nm bathochromer. Bei der Verwendung von 1,4-Benzochinon im Verhältnis 1:1 oder 2:1 wird lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, da der finale Oxidationsschritt dann mit überschüssigem 1,4-Benzochinon und nicht mit Luftsauerstoff erfolgt. Eine signifikante Ausbeutesteigerung oder Änderung des Produktgemischs ist jedoch nicht zu verzeichnen. In dieser Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, dass entgegen den bisherigen Erkenntnissen ein 1:1 Umsatz von 1,4-Benzochinon mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen unter bestimmten Bedingungen möglich ist und sich die Produkte in moderaten bis guten Ausbeuten isolieren lassen. Dazu wurde ein 5facher Überschuss von 1,4-Benzochinon mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **2** in Methylenchlorid unter Rückfluss umgesetzt und die Reaktion mittels DC verfolgt. Es entstand trotz eines Überschusses an 1,4-Benzochinon etwa 15 % Diazachinon **4a,b,d,e**. Dieses und unumgesetzte Ausgangsstoffe bzw. Nebenprodukte mussten säulenchromatographisch abgetrennt werden. Man erhält je nach verwendetem Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **2a,b,d,e** das gewünschte Isochinolindion **29a,b,d,e** in Ausbeuten zwischen 50 und 60 %.

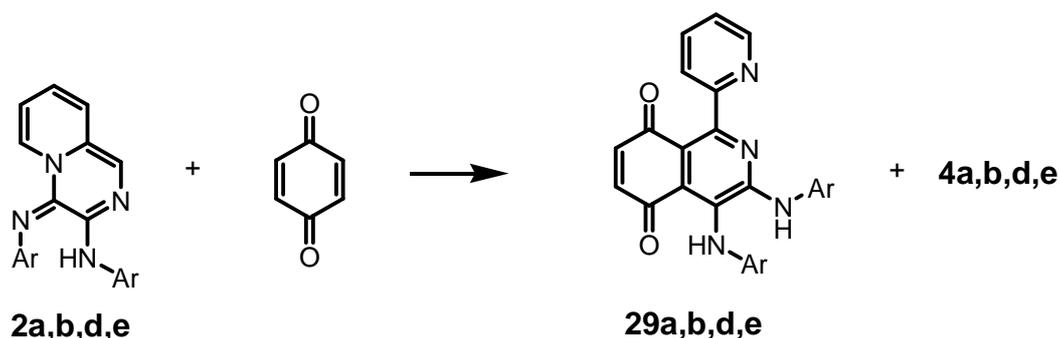


Abbildung 35: Darstellung der 6,7-unsubstituierten Isochinolin-5,8-dione

Die Absorptionsmaxima der Diazachinone liegen leicht bathochrom verschoben gegenüber den 2-Azaanthrachinonen und nehmen Werte zwischen 535 nm (**29e**) und 580 nm (**29b**) an.

2.2.1.1. Umsatz an 6,7-unsubstituierten Isochinolin-5,8-dionen

Eine Michael-Addition am Isochinolin-5,8-dion **29** mit *N*-Methylethanolamin oder Diethanolamin mit dem Ziel der Einführung einer/zweier Hydroxylfunktionen in das Molekül war nicht erfolgreich.

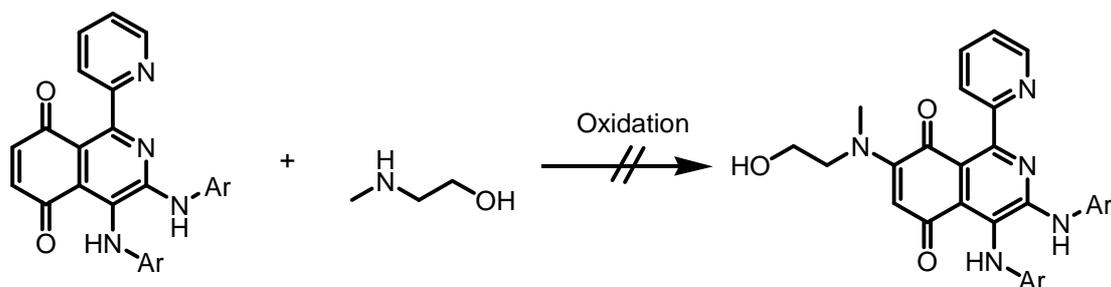


Abbildung 36: Versuch der Synthese hydroxysubstituierter Derivate mittels *N*-Methylethanolamin

Die tropfenweise Zugabe von *N*-Methylethanolamin bzw. Diethanolamin zum Isochinolindion führte zu einer schnellen Braunfärbung der Lösung, welche auch nach Zugabe eines Oxidationsmittels wie 1,4-Benzochinon oder 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) zur Reoxidation nicht wieder verschwand. Die Verfolgung des Reaktionsverlaufs mittels DC zeigte das Auftreten einer Vielzahl von unidentifizierbaren Produkten. Eine Rückgewinnung des violetten Ausgangsmaterials war nicht möglich.

2.2.1.2. Asymmetrische Diazachinone

Die Isochinolindione **29** wurden mit einem zweiten Äquivalent Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **2**, allerdings mit anderem Substituentenmuster, umgesetzt. Auf diese Weise gelangt man zu unsymmetrisch substituierten Diazaanthrachinonen **4**. Leider konnte von keinem Vertreter dieser Verbindungsklasse eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden. Das Auftreten von nur einem Produkt ist jedoch Indiz für die Bildung des Regioisomers, welches schon früher bei der Darstellung der symmetrischen Diazachinone sowohl durch den einfachen Signalsatz in den NMR-Spektren, als auch durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen wurde.^[17] Aufgrund der unterschiedlichen Arylreste ergibt sich die Möglichkeit, beide Seiten des Moleküls zu differenzieren und durch unterschiedliche sterische Einflüsse Heterobimetallkomplexe an Diazachinonen aufzubauen. Versuche zur Komplexierung von Azaanthrachinonen wurden bereits früher unternommen.^[67]

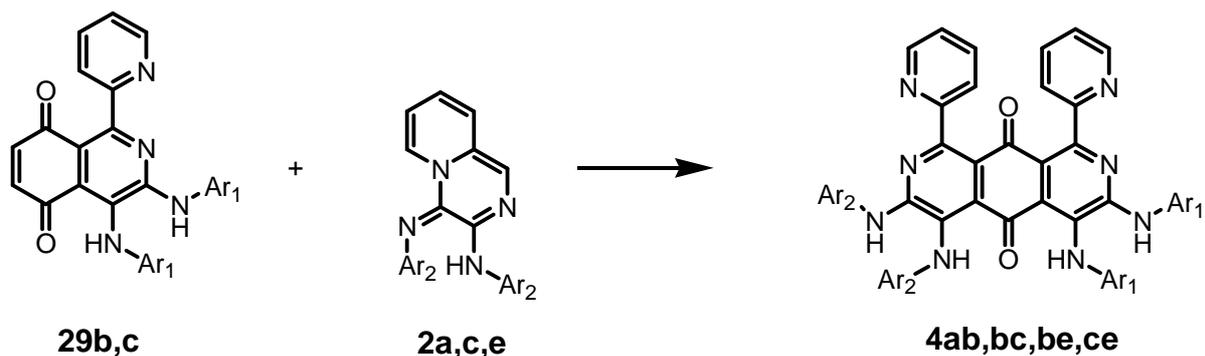


Abbildung 37: Umsatz 29 mit einem weiteren Äquivalent 2

Die spektralen Eigenschaften der unsymmetrischen Derivate entsprechen im Wesentlichen denen der symmetrischen Diazachinone. Die längstwellige Absorption liegt im Bereich von knapp 600 nm bei einem logarithmierten Extinktionskoeffizienten ϵ von etwa 4,0.

2.2.2. 6-/7-Alkyl- und Brommethylisochinolin-5,8-dione

Bei der Verwendung von in 2-Position substituierten 1,4-Benzochinonen tritt im Gegensatz zum unsubstituierten Benzochinon (bei einem 1:1 Umsatz) bzw. 2,3-disubstituierten 1,4-Benzochinonen die Bildung von zwei Regioisomeren auf. Die Beeinflussung des Regioisomerenverhältnisses wurde partiell schon bei den Azaanthrachinonen in Kapitel 2.1.1.2. diskutiert. Um einen sterischen Einfluss der Substituenten zu untersuchen, wurden 2-Alkyl-1,4-benzochinone mit unterschiedlichen Alkylresten mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen **2** umgesetzt. Dazu wurde 2-Methyl-, 2-Isopropyl-^[68], und 2-*tert*-Butyl-1,4-benzochinon^[69] verwendet. Die dabei entstandenen Isochinolindione **30b,c**, **31c** und **32c** wurden in Form ihrer Regioisomere jeweils im Verhältnis 1:1 isoliert. Demzufolge läuft auch in diesem Fall die Ringtransformationsreaktion unselektiv ab – Konstitutionszuordnungen konnten aufgrund fehlgeschlagener Kristallstrukturanalysen nicht getroffen werden.

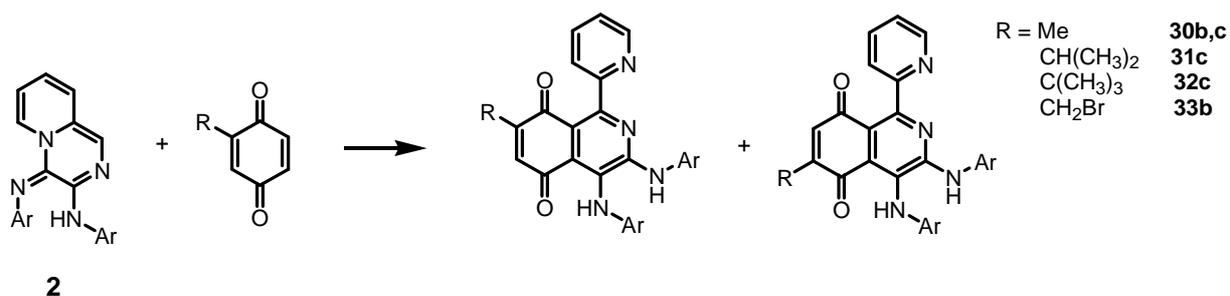


Abbildung 38: Darstellung alkylsubstituierter Isochinolin-5,8-dione

Die UV/Vis-Daten der alkylsubstituierten Isochinolin-5,8-dione liegen im Bereich derer der 6,7-unsubstituierten Isochinolin-5,8-dione, d.h. die langwelligsten Absorptionen liegen bei 560 nm ($\lg \epsilon = 4,0$) und werden kaum durch die Alkylsubstituenten beeinflusst.

Eine Bromierung des Methylbenzochinons lieferte das 2-Brommethylderivat, welches ebenfalls mit **2** umgesetzt wurde und zwei Regioisomere eines Isochinolin-5,8-dions **33b** bildete. Diese unterschieden sich nur marginal im Hinblick auf Ausbeute und spektrale Eigenschaften von den alkylsubstituierten Isochinolin-4,8-dionen, bieten jedoch in Gestalt ihrer Brommethylstruktur Möglichkeiten für weitere Folgereaktionen.

2.2.3. 6-/7-(6-Hydroxyhexan-3-yl)-isochinolin-5,8-dione

Neben den 2-Azaanthrachinonen sollten auch die Isochinolin-Derivate auf ihre Eignung als Dark Quencher untersucht werden. Dazu war es nötig, entsprechende Ankergruppen in die Verbindungen einzuführen. Die Einführung einer Hydroxylgruppe mit entsprechend langem Spacer wurde durch Einsatz von 2-(1-Ethyl-4-hydroxybutyl)-1,4-benzochinon als Chinonkomponente realisiert. Das Chinon wurde durch radikalische Substitution in etwa 35 %iger Ausbeute dargestellt (Abb. 39).^[70]

Bei der Umsetzung mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **2** erhält man jeweils 2 Regioisomere **34a-d'**, bzw. **34a-d''** (Verhältnis 1:2, Gesamtausbeute bis zu 80 %) welche durch eine chromatographische Aufarbeitung zu trennen sind. Da keine röntgenfähigen Einkristalle erhalten werden konnten, war eine Zuordnung der Isomeren nicht möglich.

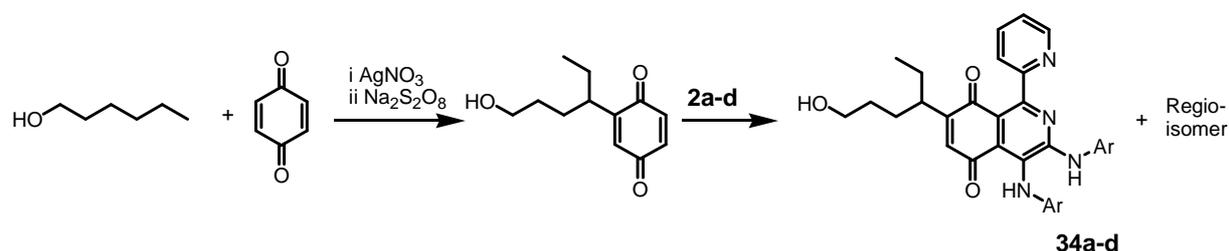


Abbildung 39: Darstellung der 6-/7-(6-Hydroxyhexan-3-yl)-isochinolin-5,8-dione

Die beiden Vertreter mit Phenyl- bzw. Tolyresten **34a** bzw. **34b** wurden von der Firma Roche auf ihre Eignung als Dark Quencher getestet (siehe Kapitel 3).

Die maximale Absorption liegt im Bereich von 544 nm (**34d'**) und 568 nm (**34b''**) wobei die Seitenkette fast keinen Einfluss auf das spektrale Verhalten ausübt.

2.2.4. 6-/7-Pentancarbonsäure-isochinolin-5,8-dione

Um die Isochinolin-5,8-dione neben dem 5'-Ende auch an das 3'-Ende eines Oligonukleotids binden zu können, ist es erforderlich, eine Säurefunktion in das Molekül einzuführen. Das 1,4-Benzochinon mit einer Carboxylgruppe ist zwar literaturbekannt, aber instabil.^[71] Das 2-(4-Carboxybutyl)-1,4-benzochinon lässt sich ausgehend von Phenol und Bernsteinsäureanhydrid über 5 Stufen mit einer Gesamtausbeute von 12 % herstellen und ist deshalb für eine Synthese in größerem Maßstab nicht geeignet.^[72] Ein weiterer Syntheseweg zu einem carboxylsubstituierten 1,4-Benzochinon verläuft über eine Oxidation von 3-(2-Hydroxyphenylpropionsäure) mit *Bis*-(Trifluoractoxy)iodobenzol, welches zwar kommerziell verfügbar, aber relativ teuer ist und deshalb für eine industrielle Anwendung nur bedingt geeignet.^[73] Einen schnellen, einfachen und preiswerten Zugang zu carboxylsubstituierten 1,4-Benzochinonen liefert die Umsetzung von Adipinsäure mit 1,4-Benzochinon.^[68] Dazu wird zunächst durch eine oxidative Decarboxylierung mittels Silbernitrat/Ammoniumperoxodisulfat das Valeriansäureradikal gebildet, welches anschließend mit 1,4-Benzochinon abgefangen werden kann.

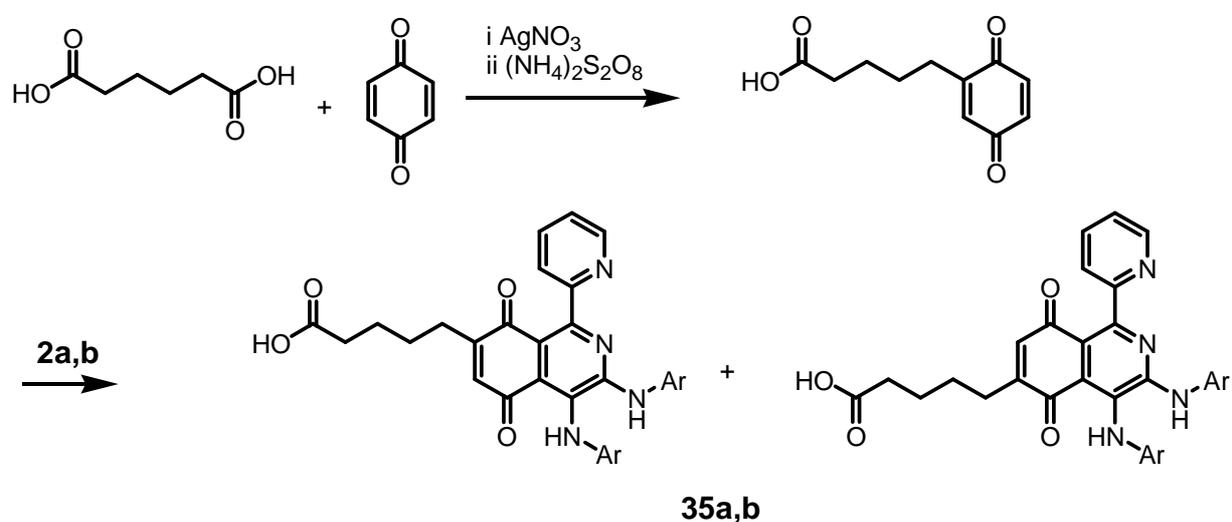


Abbildung 40: Darstellung der 6-/7-Pentancarbonsäureisochinolin-5,8-dione

Durch eine Modifikation der Reaktion konnten Ausbeuten von 45 % erreicht werden. Die Umsetzung mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen **2** lieferte die entsprechenden Isochinolin-5,8-dione mit der gewünschten Carboxylfunktion an einem genügend langen und flexiblen Spacer. Dabei entstanden zwei Regioisomere **35a,b'** und **35a,b''** (Verhältnis 1:2, Gesamtausbeute ca. 70 %).

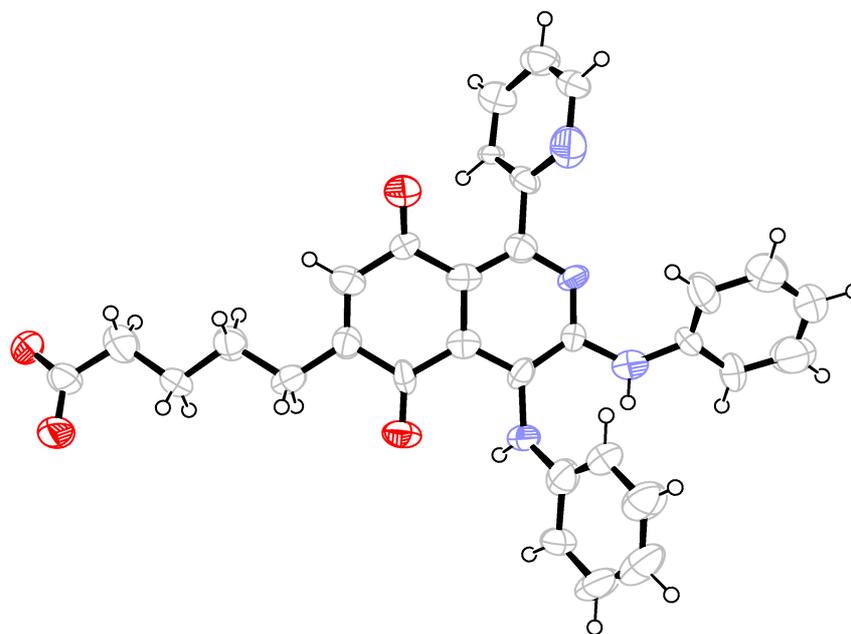


Abbildung 41 Röntgenkristallstruktur von **35a''**

Von Verbindung **35a''** konnten röntgenfähige Einkristalle erhalten werden, wodurch eine eindeutige Zuordnung des Substituenten zur 6-Position möglich war. Da es sich bei der Röntgenkristallstrukturanalyse nur um ein Motiv handelt, können keine weiteren Bindungslängen und Winkel diskutiert werden.

Die maximale Absorption liegt bei etwa 568 nm ($\lg \epsilon$ ca. 4,0) wobei sich die Regioisomere in ihren Eigenschaften kaum unterscheiden. Vergleichbar zu anderen Derivaten hat auch hier die Carboxylfunktion nur geringen Einfluss auf die spektralen Eigenschaften.

Bei Roche Diagnostics wurde diese Verbindung auf ihre Funktion als Dark Quencher an Hydrolysesonden für die RTq-PCR getestet (vgl. Kapitel 3).

2.2.5. 6,7-Dichlor-isoquinolin-5,8-dione

Die bisher eingesetzten substituierten 1,4-Benzochinone hatten den Nachteil, dass nach der Umsetzung mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen **2** stets zwei Regioisomere in unterschiedlichen Verhältnissen entstanden. Dies bedeutet zum einen zusätzlichen Trennungsaufwand (ähnliches Retentionsverhalten), zum anderen ergibt sich für das gewünschte Isomer immer ein Ausbeuteverlust. Dieses Problem kann gelöst werden indem man von symmetrisch

substituierten 1,4-Benzochinonen ausgeht. Da im Allgemeinen die Zweitsubstitution in 5-Position und nicht in 3-Position erfolgt, resultiert ein deutlich schwieriger Zugang. Ein interessanter Vertreter mit kupplungsfähigen Gruppen, welche Folgereaktionen ermöglichen, ist das 2,3-Dichlor-1,4-benzochinon. Dieses kann auf verschiedenen Wegen dargestellt werden. So lässt sich dieses durch eine Chlorierungs-Oxidationssequenz aus 1,4-Benzochinon darstellen.^[74] In mehreren getesteten Versuchen erwies sich Natriumdichromat als bestes Oxidationsmittel (Ausbeute ca. 55 %).^[75] Bei der Umsetzung mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen **2** entstanden die Isochinolin-5,8-dione **36b,f** in Ausbeuten zwischen 50 und 60 %.

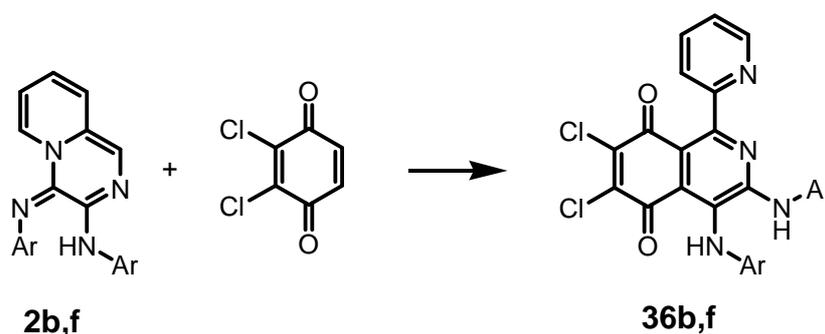


Abbildung 42: Darstellung der 2,3-Dichlor-1,4-benzochinone

Auffällig war hierbei die erhebliche bathochrome Verschiebung der Isochinolin-5,8-dione, welche blaugrüne Verbindungen darstellen. Die langwelligste Absorption liegt zwischen 604 nm (**36b**) und 635 nm (**36f**). Zurückzuführen ist dies offenbar auf die Verstärkung der Akzeptoreigenschaften der Carbonylgruppen durch die beiden Halogenatome. Substituiert man beim analogen 1,4-Naphthochinon die 2,3-Positionen mit Chlor, so kommt es zu einer bathochromen Verschiebung von 484 nm zu 498 nm.

Die Isochinolin-5,8-dione wurden weiter modifiziert, zum einen, um kopplungsfähige Gruppen für den Einsatz als Dark Quencher einzuführen, zum anderen, um durch Kopplung mehrerer Substrukturen so mehrere Chinoneinheiten in einem Molekül zu vereinen. Dazu wurde zunächst *n*-Butylamin als Modellsubstanz gewählt.^[76] Es erwies sich dabei am günstigsten, das in Ethanol gelöste *n*-Butylamin zum Isochinolin-5,8-dion **36b** zuzutropfen, um zum einfach substituierten Derivat **37b** zu gelangen (Ausbeuten etwa 95 %). Die Regioselektivität dieser Substitution konnte nicht ermittelt werden. Setzt man *n*-Butylamin im Verhältnis 2:1 oder im Überschuss ein, so erhält man disubstituierte Produkte.

2-Alkylamino-3-chloro-1,4-naphthochinone weisen thrombozytenaggregationshemmende, antiinflammatorische, antiallergische^[77] sowie antifungale^[78] Eigenschaften auf. Biologische Testungen der dargestellten Systeme sind daher geplant.

Analog wurden Umsetzungen mit *N*-Methylethanolamin und Diethanolamin getestet^[76], um auf diese Weise Hydroxylfunktionen in das Molekül einzuführen. Je nach Reaktionsbedingungen fand jedoch kein Umsatz statt oder es bildeten sich komplexe, nicht trennbare Reaktionsgemische.

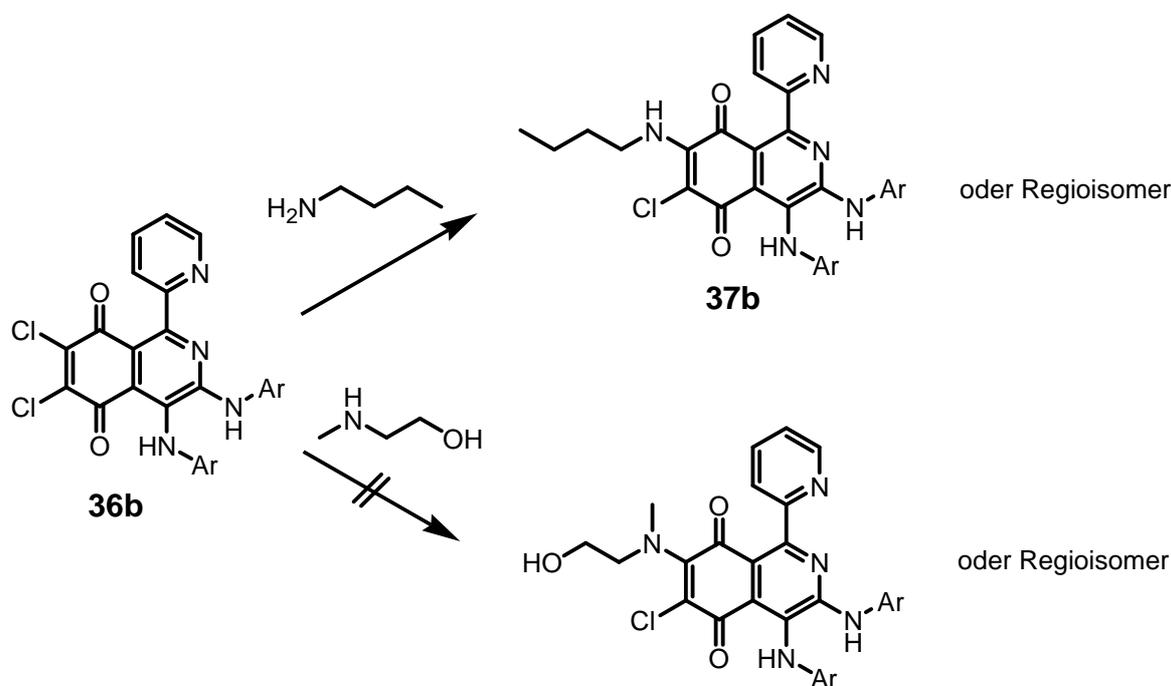


Abbildung 43: Umsetzung 6,7-Dichlorisochinolin-5,8-dion mit verschiedenen Aminen

Setzt man 6,7-Dichlorisochinolin-5,8-dion mit einem Diamin um, so konnte in moderaten Ausbeuten das entsprechende Produkt aus zwei miteinander verknüpften Isochinolin-5,8-dionen erhalten werden.

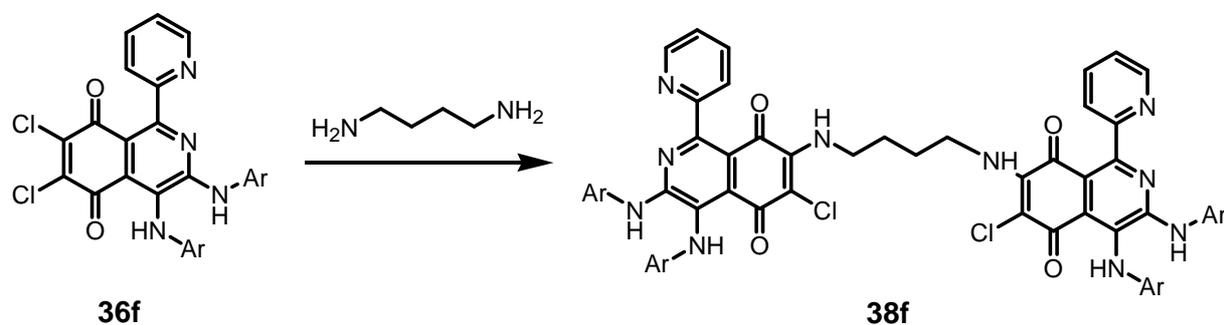


Abbildung 44: Umsetzung von 6,7-Dichlorisochinolin-5,8-dion mit 1,4-Diaminobutan (ein mögliches Regioisomer)

Dies soll als Test für eine mögliche Oligomerisierung dienen, um zu größeren Molekülen mit Chinonfunktion zu gelangen und gleichzeitig eine Komplexierungsmöglichkeit für Ruthenium

zu erhalten. Derartige Derivate sind interessant als Energiespeicher bei artifiziellen Systemen für Photosynthese-Mimetika.^[79]

Obwohl für Verbindung **38f** drei Regioisomere entstehen können, wurde nur ein Produkt isoliert – weitere Produkte waren dünnschichtchromatographisch nachweisbar. Aufgrund nur sehr geringer Substanzmengen konnte keine Zuordnung erfolgen.

2.2.6. 6-/7-anilinosubstituierte Isochinolin-5,8-dione

Unter den monosubstituierten 1,4-Benzochinonen bilden die 2-Anilino-Derivate eine große Substanzklasse. Die Darstellung dieser Verbindungen durch Addition/Oxidation von Anilinen an 1,4-Benzochinon wurde zuerst von SUIDA im Jahre 1917 durchgeführt.^[80] Problematisch bei der Synthese ist meist die Bildung des 2,5-disubstituierten Derivates als Nebenprodukt, wobei das Lösungsmittel Einfluss auf das Verhältnis von mono- und disubstituierten Produkt ausübt.^[81]

Zur Darstellung der monosubstituierten 1,4-Benzochinone erwies sich die Verwendung von Wasser unter Zusatz geringer Mengen Essigsäure oder Ethanol als vorteilhaft. Die Ausbeuten an substituierten 1,4-Benzochinonen waren in den meisten Fällen sehr gut, nur bei Einsatz von *p*-Aminobenzoesäure als Anilinkomponente lagen die Ausbeuten deutlich unter 20 %.

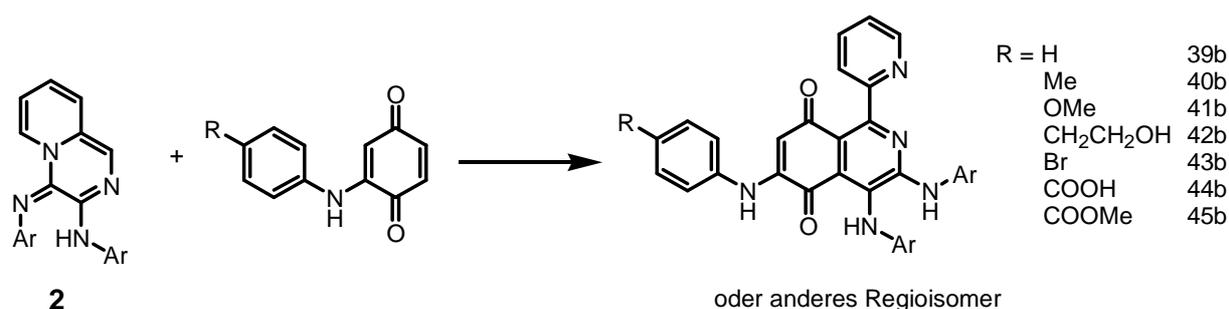


Abbildung 45: Darstellung der 2-anilinosubstituierten Isochinolin-5,8-dione

Die so synthetisierten 1,4-Benzochinone bildeten mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen **2** nur ein Regioisomer. Um Effekte bezüglich der Bildung von Regioisomeren bzw. Einflüsse auf die spektralen Eigenschaften zu studieren, wurden verschiedene Aniline eingesetzt. Des Weiteren sollten auf diese Weise kopplungsfähige Hydroxyl- und Carboxylgruppen eingeführt werden. In allen Fällen wurde nur ein Regioisomer erhalten.

Die längstwelligsten Absorptionsmaxima liegen zwischen 576 nm für Derivat **42b** und 588 nm für die bromsubstituierte Verbindung **43b**. Der am aromatischen Ring gebundene Rest hat demzufolge fast keine Auswirkung auf das chromophore System des Isochinolin-5,8-dions.

Ein Versuch, durch eine Umsetzung der anilinosubstituierten 1,4-Benzochinone mit Palladium(II)acetat zu kopplungsfähigen Carbazol-1,4-dionen zu gelangen, scheiterte.^[82] Verbindungen dieser Art sind aus patentrechtlichen Gründen sehr interessant. Es konnte jedoch auf anderem Wege ein Carbazoldion dargestellt und mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen **2** erfolgreich zum Umsatz gebracht werden (siehe Kapitel 2.2.11.).

2.2.7. 6-/7-Diethylaminoisochinolin-5,8-dione

Um den Einfluss des Aminosubstituenten auf das Absorptionsverhalten der Isochinolin-5,8-dione zu untersuchen, wurden neben Arylaminen auch Alkylamine in 1,4-Benzochinon eingeführt. Dazu wurde Diethylamin mit 1,4-Benzochinon umgesetzt^[83] und das Produkt mit verschiedenen Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen umgesetzt. Auch hier bildete sich im Gegensatz zu anderen monosubstituierten 1,4-Benzochinonen nur ein Regioisomer.

Vom phenylsubstituierten Derivat konnte eine Röntgenkristallstruktur angefertigt werden, welche belegt, dass es sich bei **46a** um das 6-diethylaminosubstituierte Derivat handelt. Eine Übertragung dieses Befunds auf die anderen Derivate ist zwar wahrscheinlich, konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden.

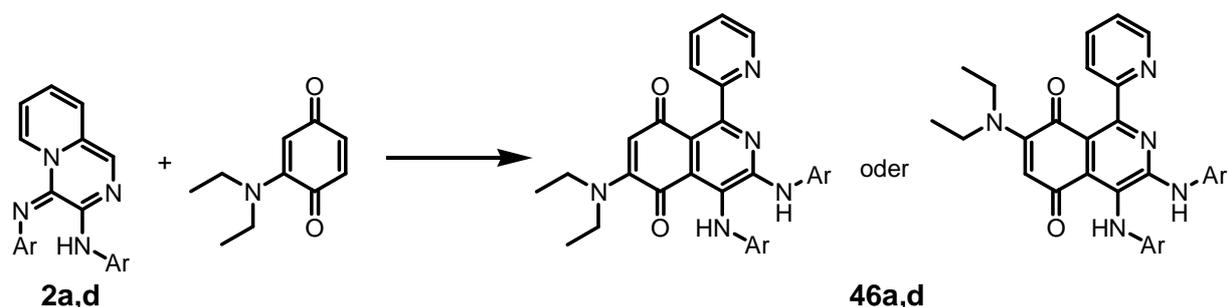


Abbildung 46: Darstellung der 6-/7-Diethylaminoisochinolin-5,8-dione

Die langwelligste Absorption liegt zwischen 490 nm (**46d**) und 509 nm (**46a**) bei einem Extinktionskoeffizienten $\lg \epsilon$ von 4,0.

Isochinolin-5,8-dione weisen sowohl eine antibiotische Wirksamkeit, als auch eine Hemmung des Wurzelwachstums bei Pflanzen auf.^[14] Dabei zeigte es sich, dass eine Substitution des

Chinonringes mit einem Aminrest, insbesondere Dialkylaminen, die Wirksamkeit deutlich erhöhte. Auch bei den hier beschriebenen neuen Chinonderivaten stehen aus Zeitgründen biologische Testungen noch aus.

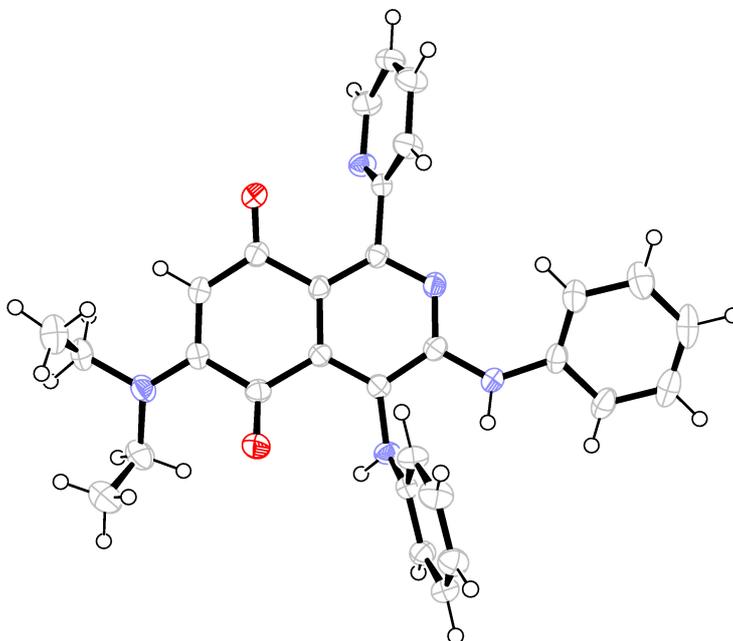


Abbildung 47: Röntgenkristallstruktur von 46a

2.2.8. Isochinolin-5,8-dione mit *N*-Methylethanolamin- und Diethanolaminsubstituenten

Analog zur Umsetzung mit Diethylamin sollte eine Umsetzung des 1,4-Benzochinons mit *N*-Methylethanolamin und Diethanolamin erfolgen, um so eine bzw. zwei kopplungsfähige Hydroxylgruppen in das Molekül einzuführen. Die Reaktionen wurden in Aceton durchgeführt und die beschriebenen Produkte in guten Ausbeuten erhalten.^[84] Die darauf folgende Umsetzung mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen **2** war jedoch nicht erfolgreich. Auch nach verlängerter Reaktionsdauer zeigte sich dünnschichtchromatographisch kein Umsatz. Nach einer genaueren Analyse des Edukts **47** stellte sich heraus, dass sich bei der Umsetzung von 1,4-Benzochinon mit *N*-Methylethanolamin zwar ein Produkt mit den in der Literatur beschriebenen Eigenschaften bildet, es aber nicht die angegebene Struktur besitzt, sondern vielmehr ein Halbacetal **47*** entsteht.^[85] Diese Form steht mit dem 2-substituierten 1,4-Benzochinon in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht, wobei das Halbacetal die

Tieftemperaturspezies und das substituierte 1,4-Benzochinon die Hochtemperaturspezies darstellt. Bei ca. 80°C liegen beide Formen im gleichen Anteil vor.

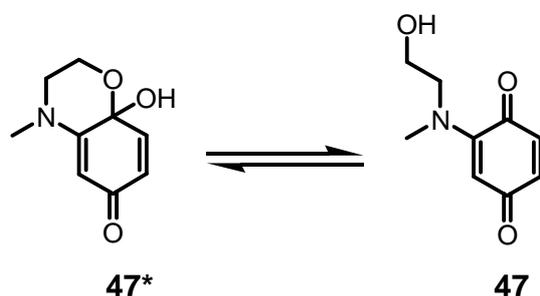


Abbildung 48: temperaturabhängiges Gleichgewicht der beiden Isomere 47 und 47*

Es wurde daher versucht, durch einen Wechsel des Lösungsmittels von Methylenchlorid zu Toluol und einer entsprechenden Erhöhung der Reaktionstemperatur die Hochtemperaturform zur Reaktion zu bringen. Trotz einer Reaktionsdauer von mehreren Tagen unter Rückfluss konnte kein Umsatz festgestellt werden.

2.2.9. 6-/7-Ethanthiol-isochinolin-5,8-dione

Analog zur Reaktion mit Diethylamin konnte Ethanthiol mit 1,4-Benzochinon in Methanol zu 2-Ethylthio-1,4-benzochinon umgesetzt werden.^[86] Dieses ergab mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **2** das Isochinolin-5,8-dion **48**. Bei dieser Umsetzung bildeten sich allerdings im Gegensatz zum diethylaminsubstituierten Isochinolin-5,8-dion wieder zwei Regioisomere im Verhältnis von etwa 1:4. Von dem phenylsubstituierten Isochinolin-5,8-dion **48a** konnten röntgenfähige Einkristalle erhalten werden, mittels derer dem zuletzt eluierten Produkt das in 6-Position substituierte Isomer zugeordnet werden konnte.

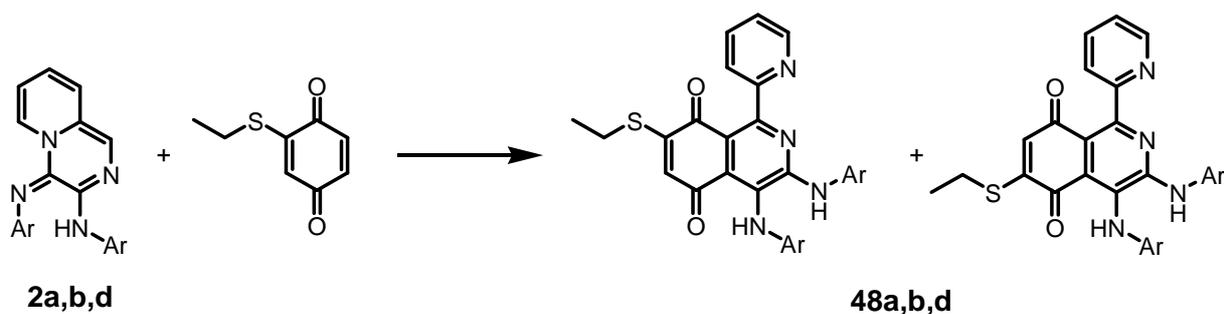


Abbildung 49: Darstellung der 6-/7-Ethanthiolisochinolin-5,8-dione

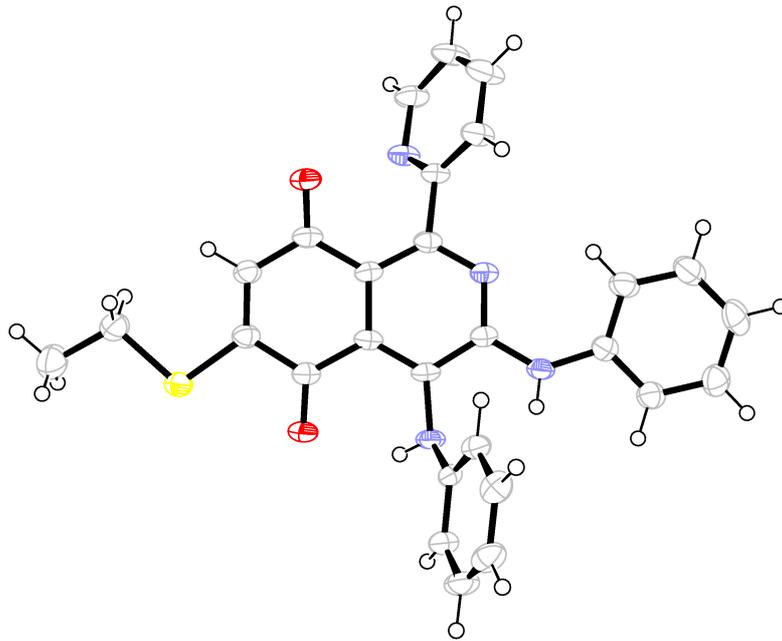


Abbildung 50: Röntgenkristallstruktur von 48a''

Die langwelligsten Absorptionen liegen zwischen 549 nm (**48a'**) und 588 nm (**48b''**) und sind damit gegenüber den 6,7-unsubstituierten Isochinolin-5,8-dionen um etwa 15 nm bathochrom verschoben.

Da 2-Alkylthio-1,4-naphthochinon eine starke antimykotische Wirkung aufweist, sollen auch hier biologische Testungen nachgeschaltet werden.^[87]

2.2.10. 2-Methylpyrrolo-isochinolin-4,9-dion

Setzt man 2-Methyl-2*H*-isoindol-4,7-dion, welches aus einer Reaktion von Sarcosin (*N*-Methylglycin) und Paraformaldehyd dargestellt werden kann^[88] mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen um, so gelangt man zu den 2-Methylpyrroloisochinolin-4,9-dionen **49**, welche ein deutlich hypsochromeres Absorptionsmaximum aufweisen als alle anderen bislang hier beschriebenen Verbindungen.

Es liegt je nach Substituent des Pyrido[1,2-*a*]pyrazins zwischen 482 nm und 497 nm und ist auf die erhöhte Elektronendichte am Chinon zurückzuführen, so dass der push-pull Effekt zwischen Arylamin und Carbonylkohlenstoff weniger stark ausgeprägt ist.

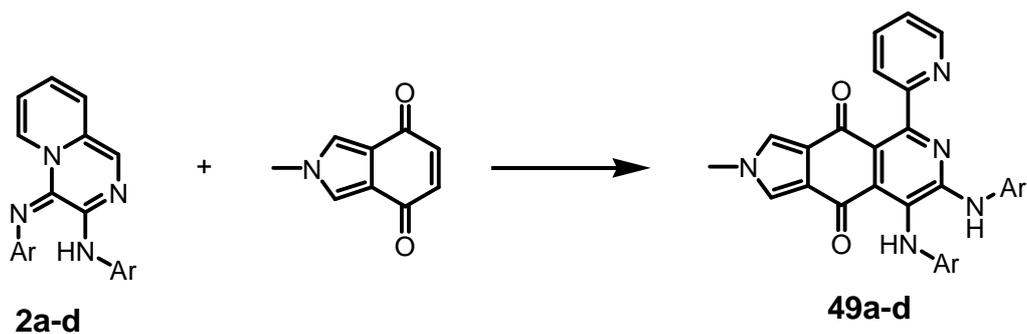


Abbildung 51: Darstellung der 2-Methylpyrrolo-isochinolin-5,8-dione

Zur genaueren Analyse der Bindungslängen wurde eine Röntgenkristallstrukturanalyse vom Derivat **49d** angefertigt. Die Struktur zeigt, dass die Bindungsverhältnisse im Wesentlichen denen der normalen 2-Azaanthrachinone entsprechen.

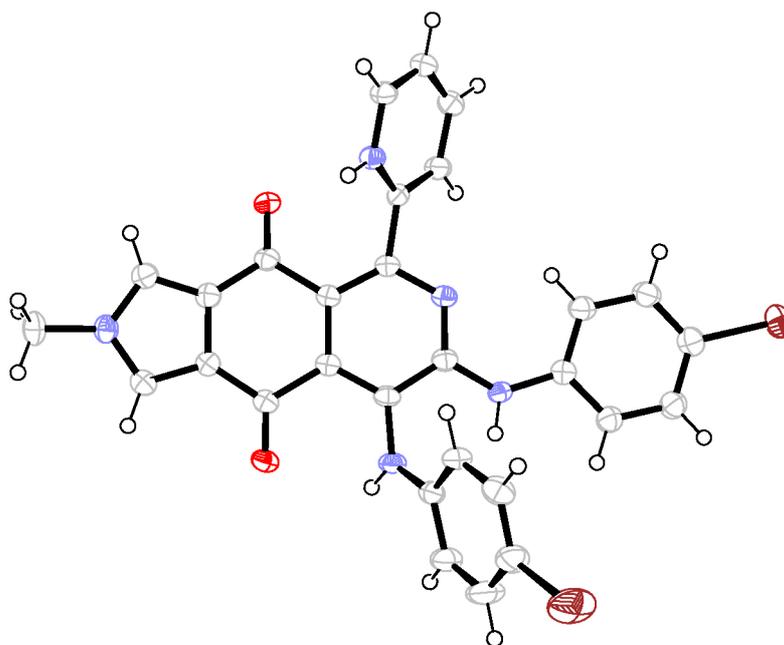


Abbildung 52: Röntgenkristallstruktur von 49d

2.2.11. Umsetzung von Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen mit Biphenyldichinon

Die bisher durch Umsetzungen mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen dargestellten 2-Azaanthrachinone und Isochinolin-5,8-dione (mit Ausnahme des Produktes aus 6,7-Dichlorisochinolin-5,8-dion und 1,4-Diaminobutan) zeichnen sich durch eine oder zwei Bipyridineinheiten und eine

Chinonfunktion aus. In Zukunft sollen diese Verbindungen auf ihre Eignung als redoxaktive und chromophortragende Liganden für Ruthenium untersucht werden, um das durch Lichtabsorption herausgelöste Elektron zu speichern und damit in chemische Energie umzuwandeln.^[79] Um nun pro Molekül mehr als eine Chinoneinheit zu erhalten, wurde ein Umsatz von **2** mit 2,2',5,5'-Biphenyldichinon **50** durchgeführt. Dieses wird durch eine Oxidation von 2,2'-Dihydroxybiphenyl erhalten. Als Oxidationsmittel dient dabei entweder Fremy's Salz (Kaliumnitrosodisulfonat) oder Blei(IV)oxid.^[89] Als zweckmäßig erwies sich dabei die Verwendung von letzterem mit einer modifizierten Aufarbeitung, da mit der in der Literatur beschriebenen Methode nur eine sehr geringe Ausbeute erreicht werden konnte.

Setzt man das 2,2',5,5'-Biphenyldichinon mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **2** um, so sind drei regioisomere Isochinolin-5,8-dione zu erwarten. Aus der Struktur des erhältlichen Produktes ging hervor, dass statt einer Umsetzung mit zwei Äquivalenten Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **2** pro Biphenyldichinon **50** jedoch nur an einem Benzochinonring eine Umsetzung stattfand. Der andere Chinonring wurde zum Hydrochinon reduziert, da offenbar der finale Oxidationsschritt bei der Ringtransformation mit Benzochinon deutlich schneller abläuft, als mit Luftsauerstoff. Das Hydrochinon steht dann für eine Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent Pyrido[1,2-*a*]pyrazin nicht mehr zur Verfügung. Eine Erhöhung des 2,2',5,5'-Biphenyldichinonanteils an der Reaktionsmischung brachte keine wesentliche Veränderung des Produktspektrums.

Mittels DC konnten noch mehrere andere violette Substanzen detektiert werden, deren geringen Mengen jedoch keine Isolierung und Strukturermittlung erlaubten.

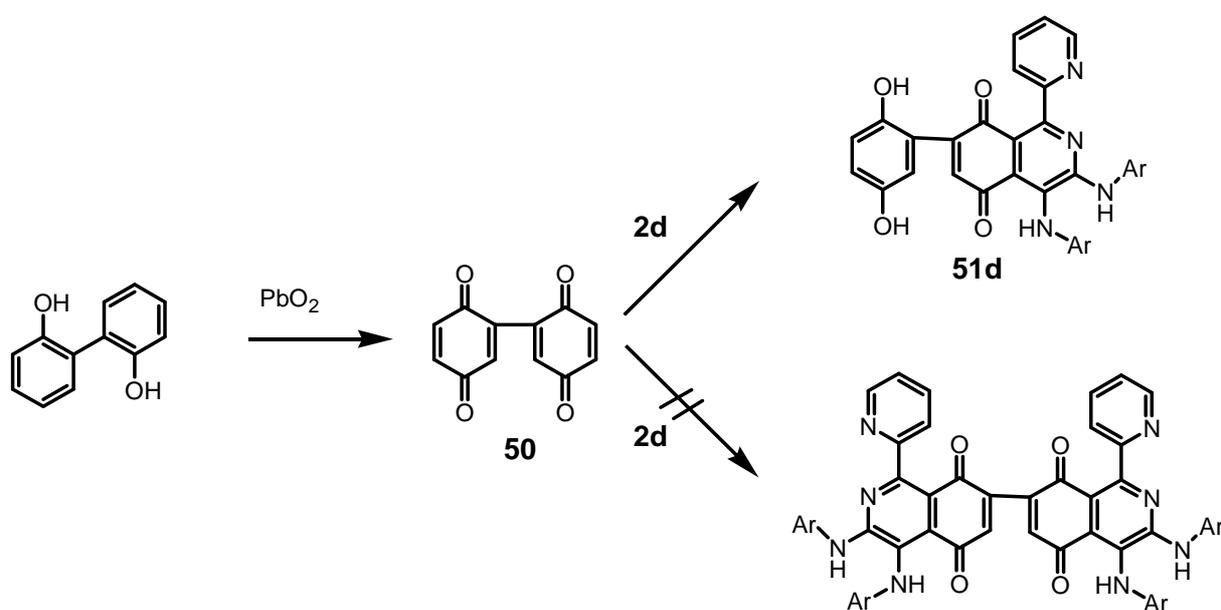


Abbildung 53: Umsetzung von Biphenyldichinon **50** mit **2**

Das längstwellige Absorptionsmaximum der Verbindung **51d** liegt bei 554 nm ($\lg \epsilon = 4.0$) und befindet sich damit im Bereich derer der 6,7-unsubstituierten Isochinolin-5,8-dione.

Das 2,2',5,5'-Biphenyldichinon **50** lässt sich mit Alkylaminen zum 9-Methyl-6-hydroxy-1,4-dihydrocarbazol-1,4(9H)dion **52** cyclisieren.^[89] Dieses lässt sich ebenfalls zum entsprechenden Azachinon **53d** umsetzen. Hierbei wird wieder nur eines der beiden möglichen Regioisomere gebildet; da jedoch keine röntgenfähigen Kristalle erhalten wurden, steht eine Strukturzuordnung aus.

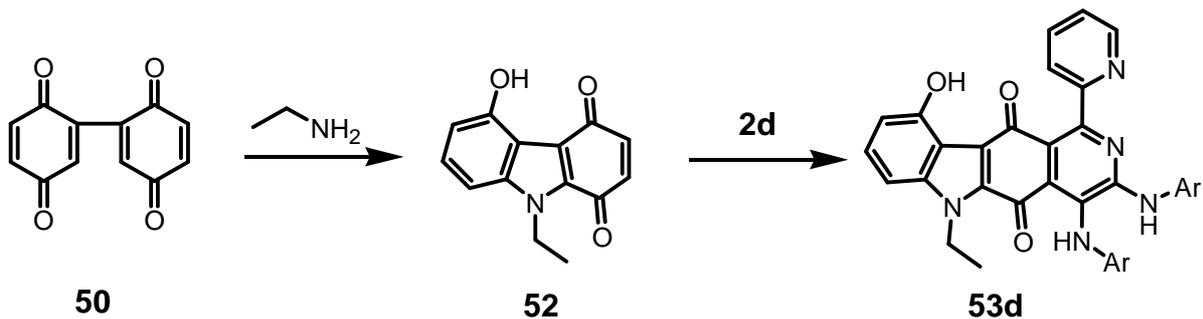


Abbildung 54: Umsetzung eines Carbazol-1,4-dions mit 2

Derivat **53d** besitzt zwar eine kopplungsfähige Hydroxyfunktion, jedoch waren die Ausbeuten relativ gering. Daher wurde auf eine Testung bei der Firma Roche verzichtet, obwohl die Verbindung aus patentrechtlicher Sicht sehr interessant ist.

Die Struktur des entstandenen Chinons ähnelt dem tetracyclischen Grundgerüst des in Pflanzen enthaltenen Ellipticin, welches seit 1967 als Antitumormittel bekannt ist.^[90]

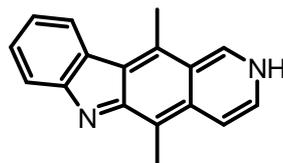


Abbildung 55: Ellipticin

2.2.12. Umsetzung von Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen mit 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzochinon

Bei der Darstellung von 2,2',5,5'-Biphenyldichinon **50** fiel als Nebenprodukt (bei der Oxidation mit Fremy's Salz sogar als Hauptprodukt) das 2-(2'-Hydroxyphenyl)-1,4-

benzochinon **54** in größeren Mengen an, welches auch der Reaktion mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen unterzogen wurde. Das dabei entstehende Isochinolin-5,8-dion **55d** trat in nur einem von zwei möglichen Regioisomeren auf. Die Ausbeuten waren mit etwa 55 % etwas schlechter als bei anderen dargestellten Isochinolin-5,8-dionen.

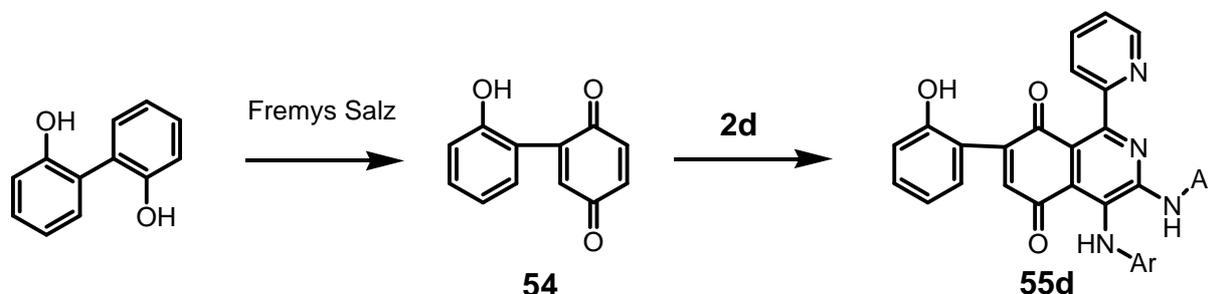


Abbildung 56: Umsetzung von 2-(2'-Hydroxyphenyl)-1,4-benzochinon mit **2**

Die langwelligste Absorption im UV/Vis-Spektrum liegt bei etwa 596 nm. Versuche, die phenolische Hydroxylgruppe zu verethern, um einen Spacer mit einer weiteren Hydroxylfunktion für die Kopplung an Oligonukleotide einzuführen, schlugen fehl. Da 2-(2'-Hydroxyphenyl)-1,4-benzochinon nur im kleinen Maßstab im Labor synthetisierbar ist, für Anwendungen als Dark-Quencher jedoch größere Mengen benötigt werden, wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.

2.2.13. Umsetzung von Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen mit Naphthodichinon

Analog zum 2,2',5,5'-Biphenyldichinon wurde durch eine Oxidation von Naphthazarin (5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon) mittels Iodosobenzol-*bis*-(trifluoacetat) (PIFA) Naphthodichinon dargestellt.^[91] Auch hier war bei der Umsetzung mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen mit der Bildung von *Bis*-Chinonen zu rechnen, die neben komplexierungsfähigen Haftgruppen über zwei Chinoneinheiten zur Speicherung von bis zu vier Elektronen verfügen. Bei der Umsetzung mit **2** wurde jedoch nicht die gewünschte Verbindung gebildet. Stattdessen verlief die Reaktion glatt zum 5,8-Dihydroxyazaanthrachinon **16**. Im Massenspektrum ist der Peak des erwarteten Produkts **56** erkennbar (ca. 2 % des Molpeaks von **16**), die Ausbeute ließ sich jedoch auch durch eine Steigerung des Anteils an Naphthodichinon im Reaktionsansatz nicht wesentlich erhöhen. Offenbar wirkt eine Chinoneinheit als Oxidationsmittel für das Diels-

Alder-Addukt, so dass das gewünschte Produkt **56** wenn überhaupt, nur in sehr geringer Ausbeute anfällt.

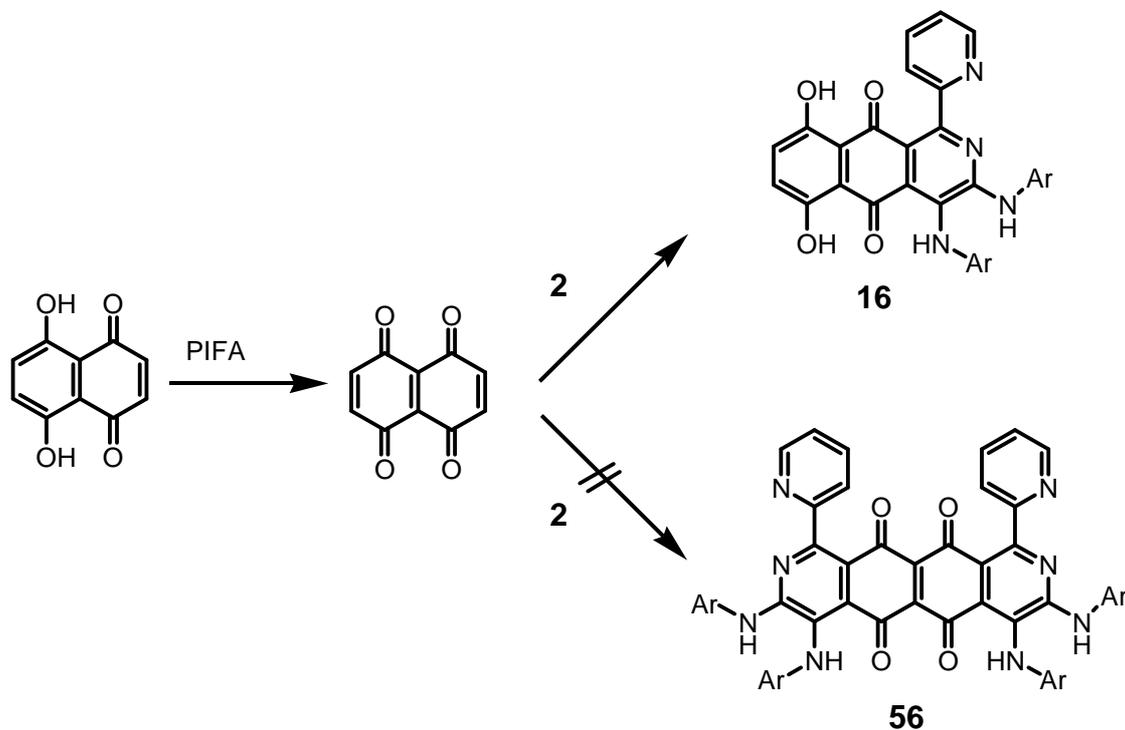


Abbildung 57: Umsetzung von Naphthodichinon mit 2

2.2.14. Umsatz von Indol mit 1,4-Benzochinon

Um dennoch zwei Chinoneinheiten und zwei Bipyridineinheiten in einem Molekül zu vereinigen, wurde Indol mit 1,4-Benzochinon zum 1'',4''-Benzochinon[2'',3''-c]1',4'-benzochinon[3',2'-e]carbazol **57** umgesetzt.^[92] Die darauf folgende Ringtransformation mit Pyrido[1,2-*a*]pyrazin war jedoch nicht erfolgreich. Ein Grund für das Scheitern dieser Reaktion dürfte in der sehr geringen Löslichkeit des Chinons bestehen. Ein 1:1 Umsatz des Indols mit 1,4-Benzochinon (Abb. 58), welcher ein weniger starres und damit leichter lösliches Produkt zur Folge gehabt hätte, gelang nicht unter den in der Literatur beschriebenen Bedingungen.

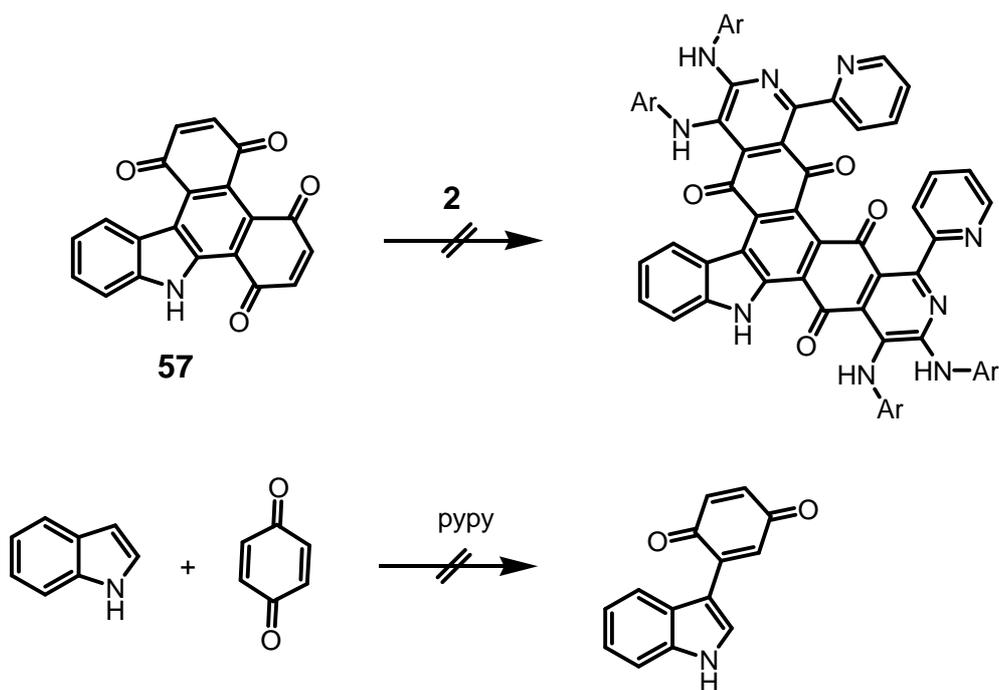


Abbildung 58: Umsetzung von 1,4-Benzochinon mit Indol

2.3. Weitere Arbeiten

2.3.1. Darstellung eines 2-Azaanthrachinons mit Phenanthrolineinheit

Durch die Umsetzung von Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen **2** mit Chinonen ist eine Vielzahl von Azachinonen mit Bipyridineinheit darstellbar. Dabei neigen die Azachinone offenbar aus sterischen, wie auch elektronischen Gründen jedoch dazu, nur mit dem Pyridinring in 1-Position ein Metallzentrum zu komplexieren. Um dennoch einen Stickstoffchelatligenanden zur Verfügung zu haben, muss man eine weitere Koordinationstelle einführen. Dies versuchte schon FRANK, indem 6-Pyridin-2-yl-pyrido[1,2-*a*]pyrazine mit 1,4-Naphthochinon zu den entsprechenden 2-Azaanthrachinonen mit Terpyridineinheit umgesetzt wurden.^[93] Komplexierungsversuche mit 4,4',4''-Tri-*tert*-Butyl-[2,2':6',2'']terpyridin-ruthenium(III)-chlorid führten jedoch nur in Spuren zu einem Produkt. Eine postulierte Struktur erscheint unsicher, da die notwendige Drehung der Pyridinringe durch die Carbonylbindung des Chinons behindert ist.

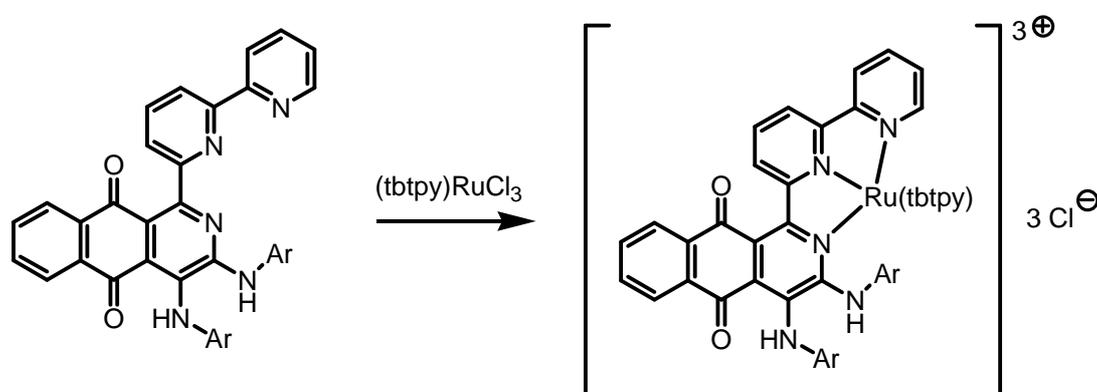


Abbildung 59: postulierte Struktur einer Komplexierung des Terpyridin-2-azaanthrachinons

Um nun eine etwas rigide Liganden-Struktur aufzubauen, sollte eine Phenanthrolineinheit in die 2-Azaanthrachinone eingebracht werden, so dass ein zweizähliger Ligand entsteht. Dazu wurde zunächst aus Phenanthrolin mittels Wasserstoffperoxid das *N*-Oxid dargestellt. Dieses wurde anschließend mit Kaliumcyanid und Benzoylchlorid zum 2-Cyano-1,10-phenanthrolin umgesetzt. Nach einer Hydrierung mittels Wasserstoff und Palladium auf Aktivkohle erhält man das 2-Aminomethylphenanthrolin **58**.^{[94][95]} Dieses wurde nun mit Oxalsäure-*bis*-(4-tolylimidoylchlorid) umgesetzt und man erhielt in mäßigen Ausbeuten eine orangerote

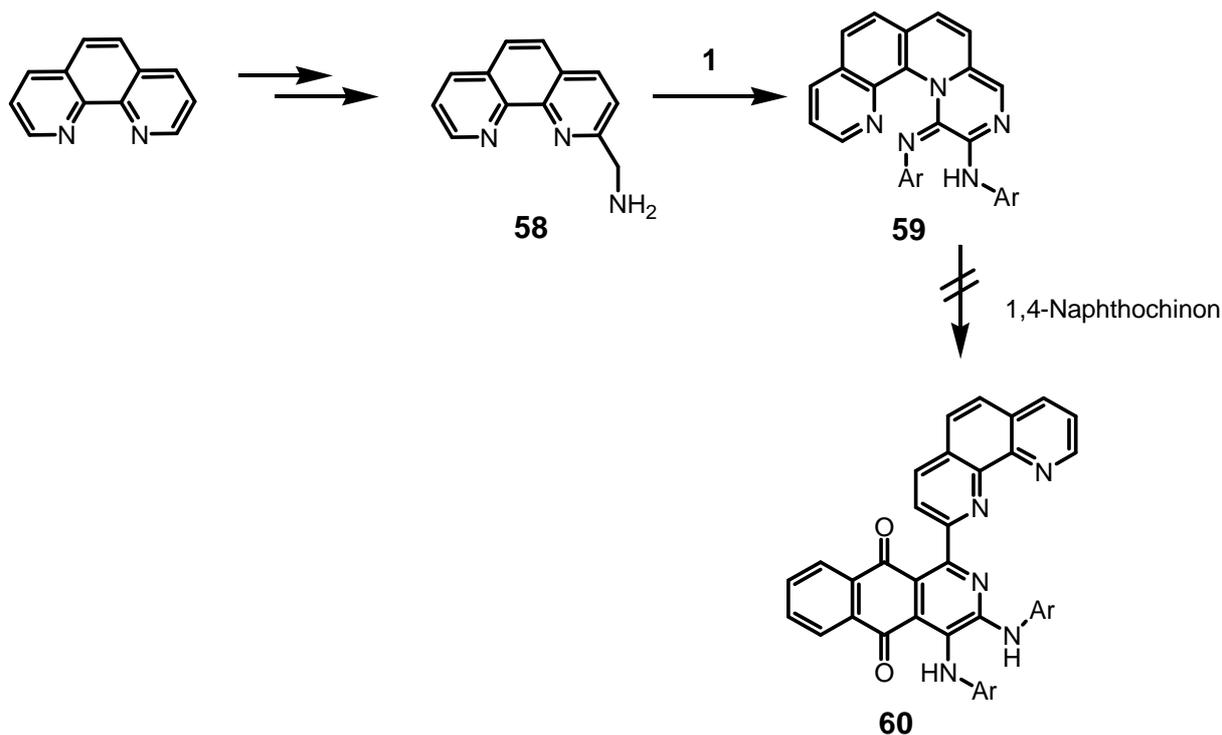


Abbildung 60: Darstellung eines Phenanthrolin-2-azaanthrachinons

Substanz, welche durch massenspektrometrische Analyse als das gewünschte anellierte Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **59** identifiziert wurde. Dieses sollte nun mit 1,4-Naphthochinon zum entsprechenden 2-Azaanthrachinon **60** umgesetzt werden. Allerdings wurde weder ein Produkt erhalten, noch konnte das Edukt zurückgewonnen werden. Offenbar ist **59** relativ instabil, eventuell ist auch die Ringtransformation zum 2-Azaanthrachinon aus sterischen Gründen behindert.

Da sich schon die Synthese von **59** als schwierig gestaltete (geringe Ausbeuten, hoher Trennaufwand), wurden keine weiteren Versuche zur Ringtransformation unternommen.

2.3.2. Umsetzung der 2-Azaanthrachinone mit Lawessons Reagenz

Eine Transformation der Carbonylgruppe in eine Thiocarbonylfunktion sollte Konsequenzen in der UV/Vis-Absorption bringen (starke Bathochromie). Auch aus patentrechtlichen Gründen erschien die Reaktion der 2-Azaanthrachinone mit Lawessons Reagenz (2,4-Bis-(4-Methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfid) als untersuchenswert. Beim Umsatz von 9,10-Anthrachinon mit Lawessons Reagenz sind sowohl die Bildung des Monothioanthrachinons^[96] als auch die Bildung des Dithioanthrachinons^[97] beschrieben.

Allerdings weisen andere Veröffentlichungen darauf hin, dass ausser geringen Mengen Monothioanthrachinon eine Vielzahl von Produkten unidentifizierbarer Zusammensetzung entsteht^[98]. Die Publikationen widersprechen sich dabei teilweise.

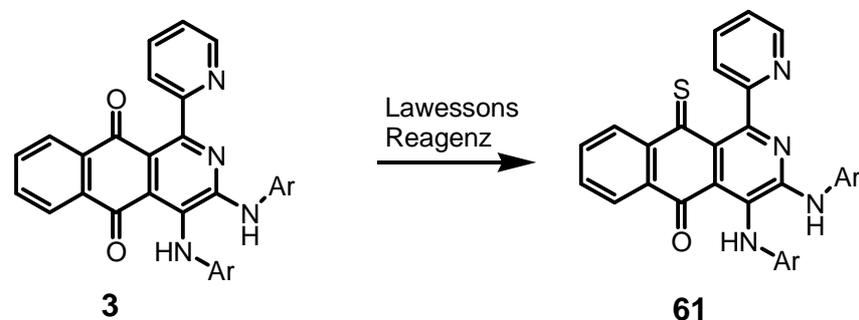


Abbildung 61: Umsetzung von 3b mit Lawessons Reagenz

Das 2-Azaanthrachinon **3** wurde mit Lawessons Reagenz im Verhältnis 1:2 in Toluol unter Rückfluss erhitzt. Die Farbe der Lösung wechselte von violett zu grün. Trotz mehrfacher Säulenchromatographie konnte das entstehende Produkt nicht rein erhalten werden. Die MS-Daten deuten darauf hin, dass sich das Monothio-2-azaanthrachinon **61** gebildet hat, wobei unklar bleibt, welcher Carbonylsauerstoff substituiert wurde. Die Verbindung erwies sich als relativ instabil und zersetzte sich rasch zu einem Spektrum verschiedener Produkte. Aufgrund der schwierigen Aufarbeitung wurde kein weiterer Reaktionsversuch unternommen.

2.3.3. Aminolyse von Esterfunktionen

Um für die Kopplungen an Linker die für die Verwendung als Dark Quencher wichtigen Hydroxylgruppen in das Molekül einzuführen, wurde neben der Substitution der Chinonkomponente auch eine Modifikation an der Oxalsäure-*bis*-imidoylchloridsubstruktur getestet. Dazu wurde ein Pyrido[1,2-*a*]pyrazin mit *p*-Carboxyethylphenylresten mit 1,4-Naphthochinon umgesetzt und das so erhaltene 2-Azaanthrachinon **62** einer Aminolyse mit *N*-Methylethanolamin unterworfen. Doch weder das direkte Erhitzen ohne Lösungsmittel^{[99][100]}, noch der Zusatz von katalytischen^{[101][102]} Mengen Natriummethanolat lieferten das gewünschte Produkt. In den meisten Fällen konnte das Edukt wieder isoliert werden, in einigen Fällen wurden nur teerartige Produktgemische erhalten.

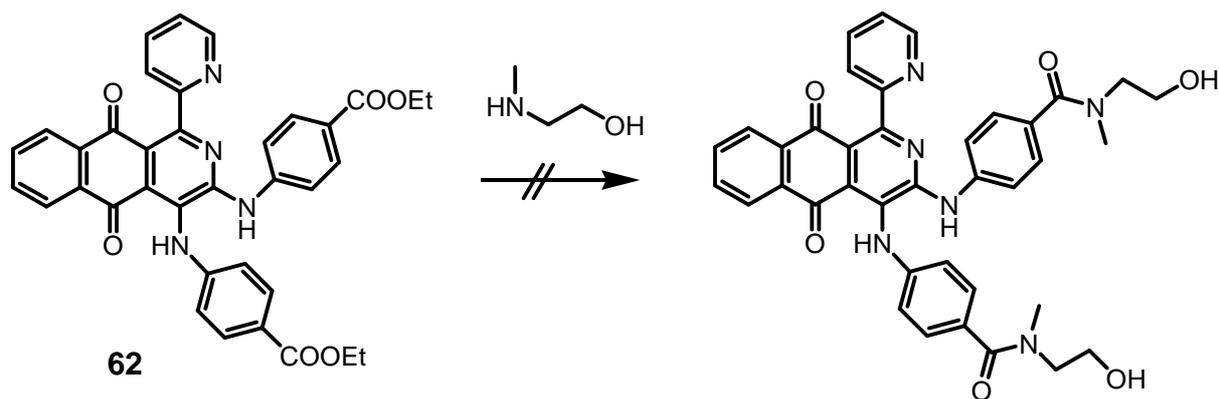


Abbildung 62: Versuch zur Aminolyse von 62

2.3.4. Berechnungen zur Voraussage der Regioisomerenverteilung

Um die Regioisomerenverteilung voraussagen zu können, wurden Berechnungen zur thermodynamischen Stabilität beider Isomere durchgeführt. Dazu wurde das Programm GAUSSIAN genutzt und mit DFT Methoden und dem Funktional B3-LYP sowie dem Basissatz 6-311+G(d,p) gerechnet. Es erwies sich als vorteilhaft, nur die jeweiligen Phenylderivate **Xa** heranzuziehen, da deren Berechnung am einfachsten ist und gleichzeitig von den meisten Derivaten die Röntgenkristallstrukturen bekannt waren.

R	Isomer A	Isomer B
NH ₂	12,2	0
NO ₂	4,9	0
OH	0	5,9
O-Me	0	0,8
O-Ac	0	0,8

Isomer A

Isomer B

Abbildung 63: Berechnete relative Energieunterschiede einiger Regioisomere in KJ/mol

Die berechneten Energieunterschiede sind mit 0,8-12,2 KJ/mol sehr gering und liegen im Fehlertoleranzbereich des Programms. Somit konnte auf diese Weise keine Vorhersage über die Regioisomerenverteilung gemacht werden. Ein rein thermodynamischer Energieunterschied kommt als Erklärung für die unterschiedliche Bildungspräferenz der Regioisomere also nicht in Frage. Es wurden daher Versuche unternommen, mit Hilfe von GAUSSIAN die jeweiligen Übergangszustände für die [4+2]-Cycloaddition zu finden, um

somit zu Aussagen über die bevorzugten Regioisomere zu gelangen. Diese Berechnungen führten jedoch zu keinem Ergebnis.

Um dennoch Informationen über die Regioisomere theoretisch zu ermitteln, wurden mit GAUSSIAN die UV/Vis-Spektren der jeweiligen Regioisomere berechnet. Dazu wurde TD-DFT genutzt, mit dem gleichen Funktional und Basissatz wie bei den Energiedifferenzberechnungen. In der Praxis unterscheiden sich die längstwelligsten maximalen Absorptionen um bis zu 15 nm. Sollten die Rechnungen die entsprechenden Ergebnisse liefern, so könnte man ohne aufwändige Verfahren (RKSA) relativ einfach Aussagen zur Natur des Regioisomers machen.

Die Berechnungen lieferten im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten. Die Abweichungen von den gemessenen λ_{\max} - Werten bewegten sich zwischen 8 und 44 nm.

R	berechnetes λ_{\max} Isomer A / B	gemessenes λ_{\max} Isomer X' / X''
NH ₂	546 / 565	535 (entspricht Isomer A)
NO ₂	589 / 594	550 / 559 (Isomere B / A)
OH	544 / 570	552 (entspricht Isomer A)
O-Me	538 / 566	Keine Daten vorhanden.

Abbildung 64: Berechnete und gemessene Werte für die längstwellige maximale Absorption in nm

Für die Zuordnung des Regioisomers aus den UV/Vis-Daten war dies ein zu großer Fehlerbereich. Ausserdem sagen die Berechnungen im Falle von Nitro-2-azaanthrachinonen ein falsches Verhältnis der Regioisomere vorher, wenn man davon ausgeht, dass sich die aus der Röntgenkristallstruktur abgeleitete Isomerenreihenfolge von dem *p*-bromphenyl- auf die phenylsubstituierten 2-Azaanthrachinone übertragen lässt. Das Verhältnis der berechneten Absorptionswerte der Regioisomere widerspricht ausserdem einigen empirisch ermittelten Daten.^[24]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die durchgeführten Berechnungen keine Aussagen über die Bildungswahrscheinlichkeiten der beiden Regioisomere erlauben.

2.3.5. Umaminierung von 4*H*-Imidazolen

Bezüglich ihrer spektralen Eigenschaften eignen sich neben den 2-Azaanthrachinonen bzw. den Isochinolin-5,8-dionen auch die 4*H*-Imidazole für eine Verwendung als Dark Quencher. Diese cyclischen Merocyanine zeichnen sich ebenfalls durch eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei etwa 500 nm aus, welches durch eine Variation der Substituenten auf den gewünschten Bereich eingestellt werden kann.^[20] Die Extinktionskoeffizienten liegen mit $\lg \epsilon = 4,3$ sogar noch etwas höher als die der 2-Azaanthrachinone. Dargestellt werden die 4*H*-Imidazole durch Umsetzung von *Bis*-Imidoylchloriden der Oxalsäure mit Amidinen, im einfachsten Fall Benzamidin. Die Ausbeuten liegen mit über 80 % sehr hoch, der synthetische Aufwand ist relativ gering.

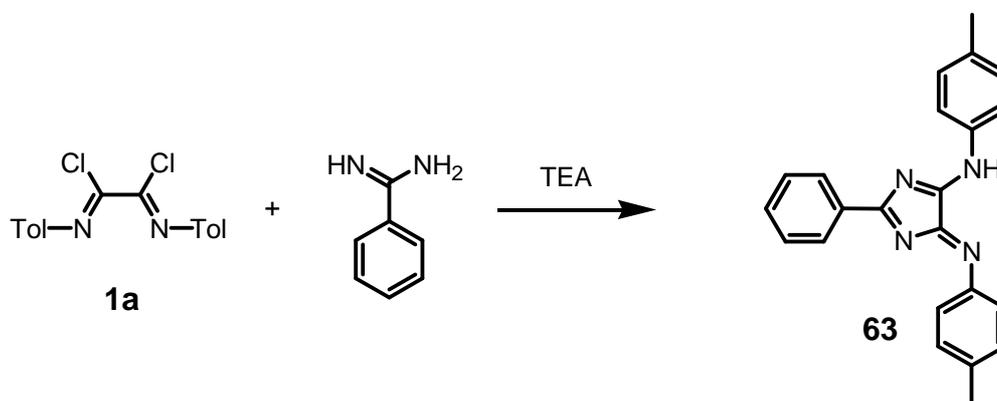


Abbildung 65: Synthese von 4*H*-Imidazolen

Zur Kopplung an die entsprechenden Oligonukleotide müssen jedoch noch Hydroxyl- oder Carboxylgruppen in das Molekül eingeführt werden. Dies kann entweder durch eine Substitution des Arylrings in 2-Position erfolgen, oder man variiert die Arylringe der peripheren Amino-Imino-Substruktur. Dies kann einerseits durch die Wahl eines entsprechenden *Bis*-Imidoylchlorids bei der Synthese des 4*H*-Imidazols geschehen, andererseits kann man 4*H*-Imidazole durch Zusatz von Anilinderivaten im Überschuss transaminieren.^[103] Die letzte Variante erwies sich dabei als die am einfachsten zu realisierende. Dazu wurde zunächst *p*-Fluornitrobenzol mit Diethanolamin umgesetzt und anschließend mit Zinn(II)chlorid reduziert.^[104] Das entstandene Phenylendiaminderivat konnte dann in einer Transaminierungsreaktion unter *p*-Toluensulfonsäurekatalyse mit dem *p*-Tolyl-4*H*-Imidazol **63** umgesetzt werden. Das entstandene 4*H*-Imidazol **64** trägt vier Hydroxylgruppen, was sich als problematisch bei der Kopplung mit dem Linker erwies. Daher wurde in einer weiteren Reaktion statt Diethanolamin das *N*-Methylethanolamin

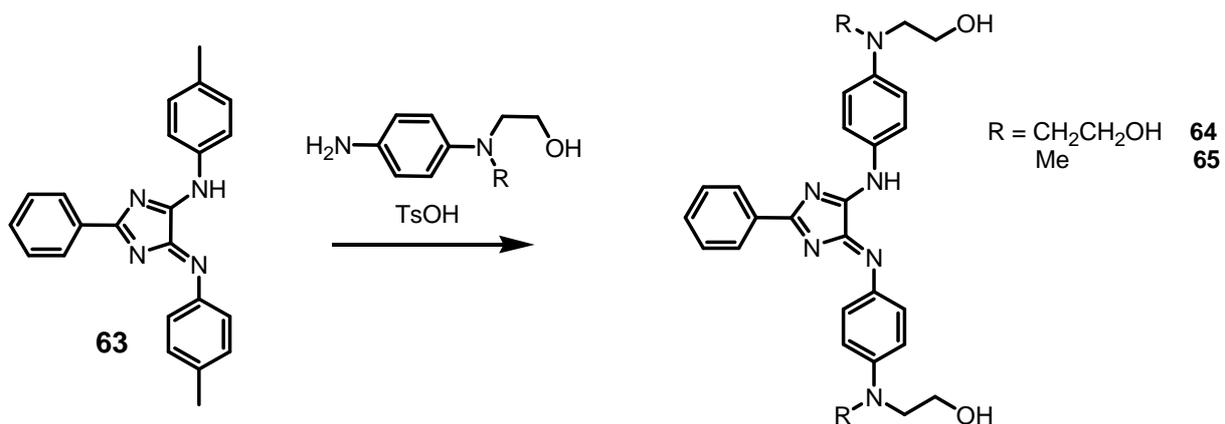


Abbildung 66: Transaminierung der 4H-Imidazole

verwendet, so dass ein 4H-Imidazol **65** mit nur zwei Hydroxylfunktionen erhalten wurde. Beide 4H-Imidazole wurden bei Roche Diagnostics auf ihre Verwendbarkeit als Dark Quencher getestet (siehe Kapitel 3).

2.4. Metallkomplexe

Azaanthrachinone sind aufgrund ihrer Polyfunktionalität, des zugrunde liegenden Chromophors sowie ihrer Redoxaktivität interessante Liganden. Sie besitzen wie die Isochinolin-5,8-dione mehrere Koordinationsstellen zur Bildung von Komplexen.

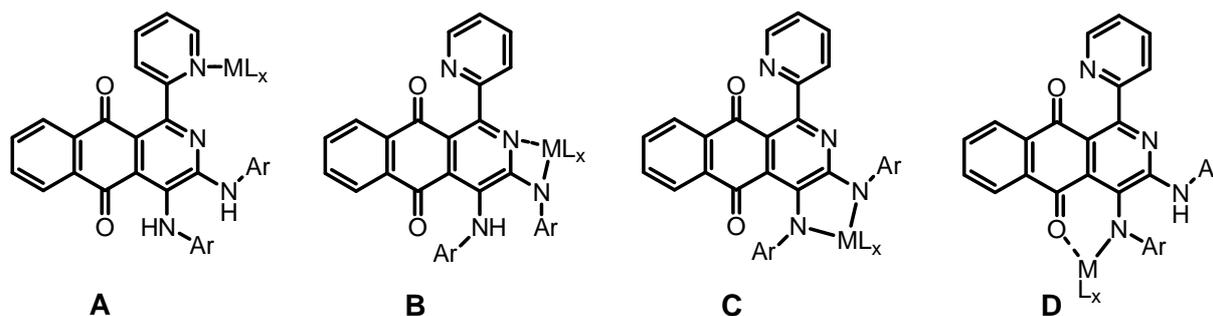


Abbildung 67: Komplexierungsmöglichkeiten an 2-Azaanthrachinonen

Die Bipyridineinheit, die von FRANK^[93] als die wahrscheinlichste Haftgruppe für einen dargestellten, jedoch nicht umfassend charakterisierbaren Rutheniumkomplex mit den 2-Azaanthrachinonen betrachtet wurde, scheint jedoch nicht dafür geeignet. Der Pyridinring in 1-Position (Abb.67) ist den Ergebnissen der RKSA zufolge sehr stark aus der Ebene verdreht, die notwendige Rotation zur Ausbildung einer *s-cis*-Anordnung wird durch den Carbonylsauerstoff behindert. Es ist jedoch denkbar, dass nur dieser Pyridinring zur Koordination genutzt wird (A), ohne dass er sich in die Ebene des 2-Azaanthrachinongrundgerüsts drehen muss.

Weiterhin könnten Komplexe gebildet werden, in denen die eine oder beide Arylaminfunktionen als Haftgruppen fungieren (B,C). Schließlich bietet sich das Carbonylsauerstoffatom in Verbindung mit einer Arylaminfunktion als Ligand für mögliche oxophile Zentralatome an (D).^[105]

In dieser Arbeit wurden mehrere 2-Azaanthrachinone modellartig mit Allylpalladium(II)chlorid (Dimer) in THF umgesetzt. Dabei findet schon bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit ein nahezu vollständiger Umsatz zu einer etwas tiefer rot gefärbten Verbindung statt. Interessanterweise übte die An-/Abwesenheit von TEA als Hilfsbase keinerlei Einfluss auf die Produktbildung aus. Die erhaltenen Verbindungen sind luftstabil und konnten mittels Säulenchromatographie an Aluminiumoxid leicht aufgereinigt werden. Die Ausbeuten sind mit über 90 % sehr gut. Mittels NMR-Spektroskopie konnten die Allylprotonen detektiert werden, die Aufklärung der genauen Bindungsverhältnisse gelang

jedoch nicht. Mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie wurde ein Molpeak mit der Summenformel $C_{33}H_{24}N_4O_2Pd$ gefunden. Im Rohprodukt ist im Massenspektrum mit ESI noch ein Signal vorhanden, welches zu der Molmasse eines Komplexes mit zwei Palladium-Metallzentren passt und ca. 20 % des Basispeaks ausmacht. Es war jedoch weder möglich, diese zweifach komplexierte Spezies zu isolieren, noch von diesem Signal ein hochaufgelöstes Massenspektrum aufzunehmen. Das Isotopenmuster für zwei Palladiumatome pro Molekül zeigt eine Intensität von 0,06 % für das Isotopolog mit zwei ^{102}Pd im Molekül und erwies sich als unzureichend für eine Analyse mittels HRMS.

Erst die Gewinnung von röntgenfähigen Einkristallen ermöglichte eine Aufklärung der Struktur. Dabei wird ersichtlich, dass das Palladium an den unsubstituierten Pyridinring der Bipyridineinheit koordiniert. Weiterhin sind die Allyleinheit und ein Chlorid-Ion noch koordinativ gebunden.

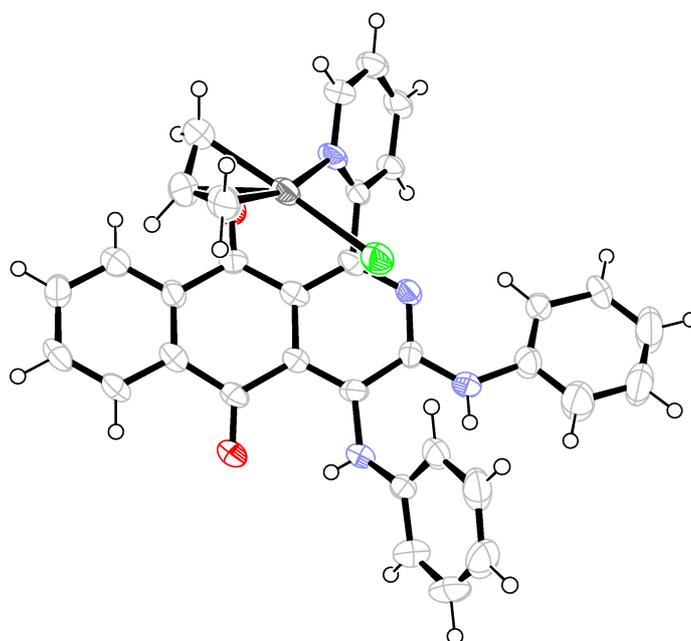


Abbildung 68: Röntgenkristallstruktur von 66

Solche Pyridinkomplexe sind literaturbekannt^[106], sie stehen in Lösung im Gleichgewicht mit dem freien Pyridin.^[107] Der Grund dafür, weshalb keine Koordination an der Bipyridineinheit stattgefunden hat, wofür jedoch Beispiele existieren,^{[108][109]} scheint sterischer Natur zu sein. Der Carbonylsauerstoff verhindert effektiv die Drehung des oberen Pyridinring zur Ausbildung einer s-cis-Konformation.

Die Länge der Pd-Cl Bindung beträgt 2,37 Å, im Vergleich zu 2,41 Å im Allylpalladium(II)chlorid. Daher ist von einer teilweise kovalenten Bindung zwischen beiden

Atomen auszugehen. Die Abstände des Palladiums zu den Kohlenstoffatomen des Allylrestes liegen zwischen 2,09 und 2,12 Å und damit im Bereich ähnlicher Verbindungen. Die Bindung zwischen Pd und dem koordinierten Stickstoffatom des Pyridinringes beträgt 2,13 Å und ist damit vergleichsweise lang. Der Abstand zwischen dem Carbonylsauerstoffatom und Palladium beträgt 3,60 Å, daher ist der Sauerstoff nicht an der Koordination beteiligt und die Koordinationszahl des Palladiums beträgt 5.

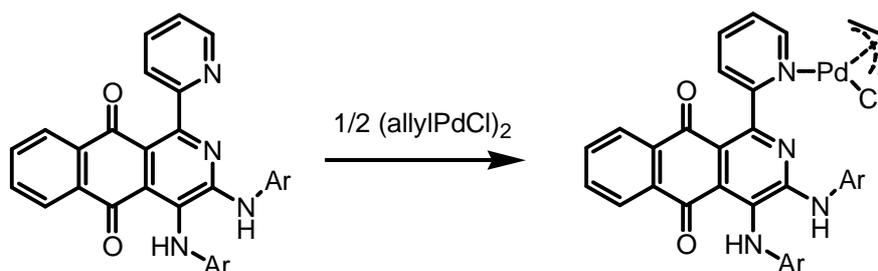


Abbildung 69: Komplexierung von 2-Azaanthrachinon mit Allylpalladium(II)chlorid

Weitere Koordinationsmöglichkeiten beispielsweise an einer der beiden exocyclischen Stickstoffatome und eine Ausbildung eines Pallada-Vier- oder Fünfringes scheinen ebenfalls aus sterischen Gründen unvorteilhafter.

3. Dark Quencher Test bei Roche Diagnostics GmbH

Von den dargestellten Verbindungen wurden einige bei der Firma Roche Diagnostics GmbH auf ihre Eignung als Dark Quencher bei der RTq-PCR getestet. Dabei wurden insbesondere die phenyl- und tolylsubstituierten Verbindungen untersucht, da es für die Abspaltung des Quenchermodküls durch die Exonukleaseaktivität der Taq-Polymerase vorteilhaft ist, möglichst kleine Verbindungen zu wählen.

Im einzelnen wurden folgende Verbindungen überprüft: die 2-Azaanthrachinone mit Hydroxylfunktion **11** und **19** sowie das mit Carboxylfunktion **8**. Von den Isochinolin-5,8-dionen wurden die Verbindung **34** und **35** getestet und von den 4*H*-Imidazolen die **64** und **65**. Sofern bei den Molekülen Regioisomere auftraten, wurden jeweils beide Regioisomere untersucht. Die Unterschiede im Quenchverhalten sind jedoch marginal.

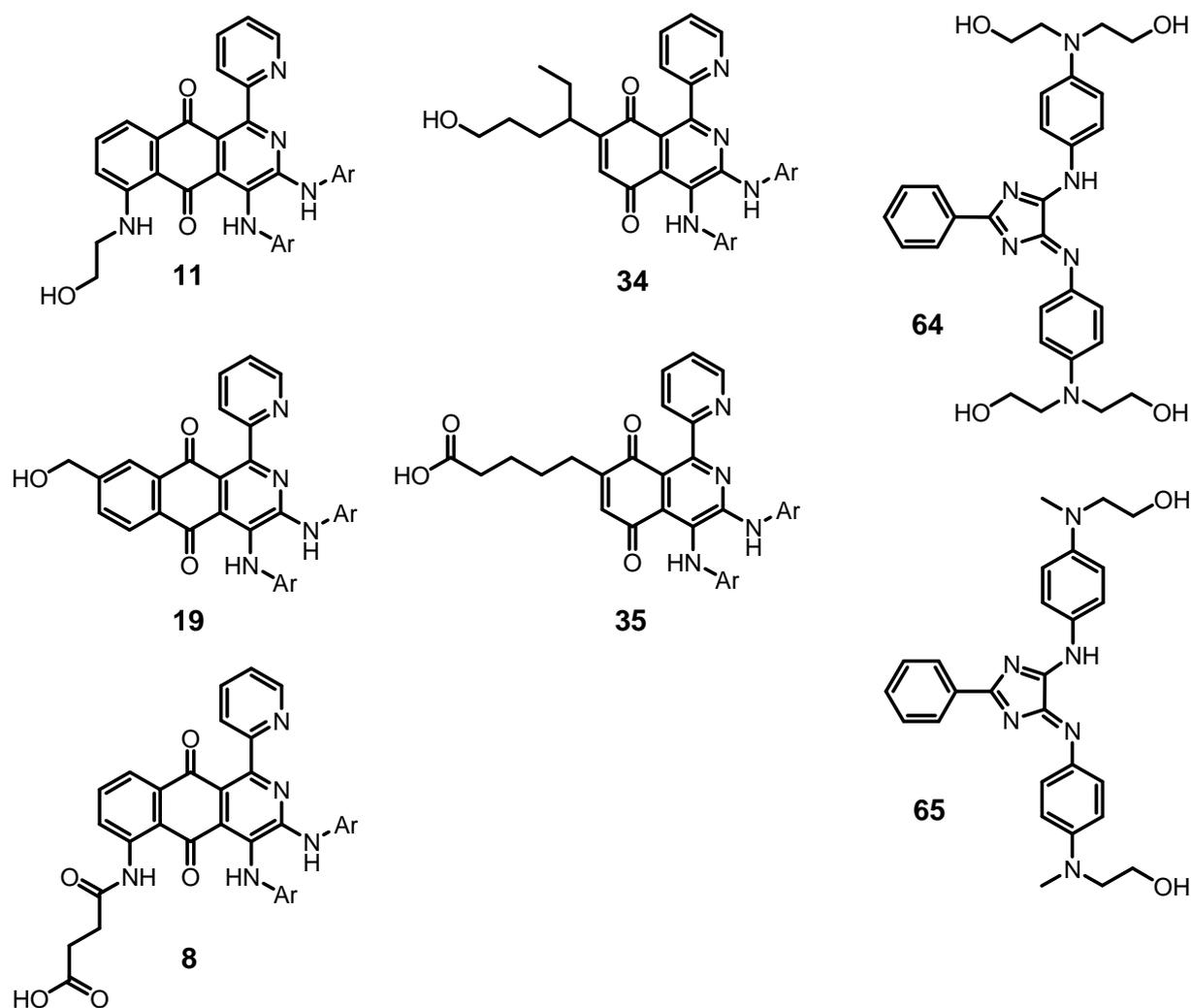


Abbildung 70: Übersicht der untersuchten Verbindungen (jeweils nur ein Regioisomer dargestellt)

Zur Testung wurden die Substanzen an ein Oligonukleotid gekoppelt, welches am anderen Ende einen Reporterfarbstoff, zum Beispiel 6-FAM oder LCRed 650 trägt. Dabei wurden die hydroxyfunktionalisierten Quencher an das 5'-Ende und die carboxylfunktionalisierten Quencher an das 3'-Ende des jeweiligen Sondenoligonukleotids gekoppelt. In Abbildung 71 ist der Aufbau der Sonde beispielhaft für die Moleküle 19 und 35 dargestellt.



X = **19b**

Y = LCRed 650



X = 6-FAM

Y = **35**

Abbildung 71: Aufbau einer Hydrolysesonde

Die untersuchten 2-Azaanthrachinone zeigten in dem verwendeten Testaufbau ein gutes Quenchverhalten, welches jedoch hinter den besten auf dem Markt erhältlichen Produkten etwas zurückbleibt. In Anbetracht der notwendigen Mehrstufensynthesen wurde daher auf eine Verwendung der 2-Azaanthrachinone als Dark Quencher verzichtet.

Die getesteten Isochinolin-5,8-dione zeigten ein deutlich besseres Quenchverhalten als die 2-Azaanthrachinone. Zusätzlich wurde die Verbindung **35** über verschiedene Linker, sogenannte Aminomodifier an das Sondenoligonukleotid gebunden, um die Quencheigenschaften weiter zu optimieren.

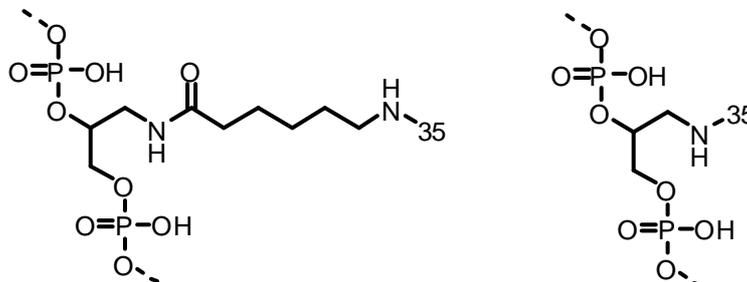


Abbildung 72: Aminomodifier

Da die Untersuchungen insgesamt erfolgversprechend waren und die Isochinolin-5,8-dione relativ leicht dargestellt werden können, wurde ein patentrechtlicher Schutz zur Verwendung dieser Verbindungen als Dark Quencher beantragt.

Die 4*H*-Imidazole erwiesen sich im Laufe der Untersuchungen als zu instabil gegenüber der bei der Kopplung verwendeten 33 %igen Ammoniaklösung.

Daher wurde zur Synthese der Hydrolysesonde ein anderes Verfahren verwendet, welches mildere Bedingungen ermöglichte. Die so mit den 4*H*-Imidazolen gekoppelten Oligonukleotide wurden unter RTq-PCR-Bedingungen getestet. Dabei erwiesen sich diese als sehr leistungsfähige Quencher, dürften jedoch wegen ihrer Instabilität gegenüber den standardisierten Kopplungsbedingungen keine industrielle Verwendung finden.

4. Übersicht aller dargestellten Verbindungen

2-Azaanthrachinone:

Substanz	Ausbeute	λ_{\max} in nm (lg ϵ)	Bemerkungen
6a' ; a''	49%; 28%	550 (4,0); 559 (4,0)	
6c' ; c''	45%; 26%	564 (4,0); 570 (4,0)	
6d' ; d''	44%; 28%	545 (3,9); 548 (3,9)	RKSA
7a	60%	535 (4,0)	Nur ein Regioisomer; RKSA
7b	71%	547 (4,1)	Nur ein Regioisomer
7c	66%	546 (4,1)	Nur ein Regioisomer
7d	64%	532 (4,0)	Nur ein Regioisomer
7e	63%	519 (4,1)	Nur ein Regioisomer
8a	41%	542 (4,1)	Nur ein Regioisomer; Testung Roche
8b	45%	552 (3,9)	Nur ein Regioisomer; Testung Roche
8c	38%	551 (3,9)	Nur ein Regioisomer
8d	37%	529 (3,9)	Nur ein Regioisomer
9b	25%	552 (3,9)	
10b	20%	571 (3,9)	
11c	41%	552 (3,9)	Testung Roche
12b	39%	569 (3,9)	
13b	19%	545 (3,9)	
14a' ; a''	55%; 21%	531(3,9); 531 (4,0)	RKSA
14b' ; b''	61%; 23%	539 (4,0); 538 (4,0)	
14c' ; c''	51%; 19%	529 (5,0); 525 (3,9)	
14d' ; d''	48%; 25%	524 (3,9); 522 (4,0)	
16a	65%	570 (4,1)	RKSA
16b	72%	579 (4,0)	
16c	70%	579 (4,2)	
16d	61%	561 (4,0)	
17c' ; c''	40%; 32%	530 (4,0); 534 (4,1)	

Substanz	Ausbeute	λ_{\max} in nm (lgε)	Bemerkungen
17d' ; d''	38%; 40%	514 (4,0); 514 (4,0)	
18d' ; d''	32%; 35%	526 (4,0); 535 (4,0)	
18e' ; e''	29%; 32%	517 (3,9); 520(3,9)	
19a	69%	528 (4,0)	Nur ein Regioisomer; Testung Roche
19b	72%	538 (4,0)	Nur ein Regioisomer; Testung Roche
19c	65%	523 (4,0)	Nur ein Regioisomer
19d	65%	512 (3,9)	Nur ein Regioisomer
19e	57%	499 (4,0)	Nur ein Regioisomer
20a' ; a''	47%; 22%	554 (4,0); 545 (3,9)	
20b' ; b''	52%; 25%	571 (3,9); 559 (4,0)	
20c' ; c''	44%; 27%	561 (4,0); 559 (4,0)	
20e' ; e''	47%; 22%	522 (4,0); 525 (4,0)	
21c	77%	532 (4,0)	
21e	73%	498 (4,0)	
23a' ; a''	31%; 35%	523 (4,0); 521 (4,0)	
23b' ; b''	29%; 32%	535 (4,0); 531 (4,0)	
23c' ; c''	25%; 37%	533 (3,9); 534 (4,0)	
23d' ; d''	34%; 30%	516 (3,9); 515 (3,9)	
24a	65%	529 (4,0)	
24b	71%	544 (4,0)	
24c	68%	549 (3,9)	
24d	62%	521 (4,0)	
25d' ; d''	42%; 35%	528 (4,0); 525 (4,0)	
26b' ; b''	39%; 42%	557 (4,0); 549 (3,9)	
26c' ; c''	41%; 36%	557 (3,9); 558 (3,9)	
27b' ; b''	36%; 42%	584 (3,9); 587 (3,9)	
27c' ; c''	35%; 38%	597 (3,9); 598 (3,9)	
27d' ; d''	35%; 34%	566 (4,0); 568 (4,0)	
28b' ; b''	34%; 30%	565 (4,0); 562 (4,0)	

Isochinolin-5,8-dione:

Substanz	Ausbeute	λ_{\max} in nm (lgε)	Bemerkungen
29a	45%	573 (3,9)	
29b	47%	579 (3,9)	
29c	39%	557 (3,9)	
29e	35%	535 (3,9)	
4ab	25%	590 (3,9)	
4bc	15%	595 (3,9)	
4be	23%	593 (4,0)	
4cd	19%	598 (4,0)	
30b'; b''	50%; 30%	562 (3,9); 568 (3,9)	
30c'; c''	46%; 31%	562 (3,8); 565 (3,8)	
31c'; c''	40%; 25%	554 (3,9); 567 (3,9)	
32c'; c''	37%; 34%	555 (3,9); 556 (3,9)	
33b'; b''	37%; 33%	576 (3,9); 578 (3,9)	
34a'; a''	30%; 50%	550 (3,9); 555 (3,9)	Testung Roche
34b'; b''	25%; 52%	566 (3,9); 568 (3,9)	Testung Roche
34c'; c''	30%; 40%	553 (3,9); 550 (3,9)	
34d'; d''	20%; 45%	545 (3,9); 549 (3,9)	
35a'; a''	23%; 42%	557 (3,9); 554 (3,9)	RKSA; Testung Roche
35b'; b''	27%; 45%	557 (3,9); 567 (3,9)	Testung Roche
36b	52%	604 (3,9)	
36f	61%	635 (4,1)	
37b	95%	533 (3,9)	
38f	45%	552 (4,2)	
39b	70%	577 (4,0)	Nur ein Regioisomer
40b	75%	577 (4,0)	Nur ein Regioisomer
41b	70%	577 (4,0)	Nur ein Regioisomer
42b	67%	576 (4,0)	Nur ein Regioisomer
43b	65%	588 (4,0)	Nur ein Regioisomer
44b	62%	580 (4,0)	Nur ein Regioisomer
45b	73%	577 (3,9)	Nur ein Regioisomer
46a	59%	509 (3,9)	Nur ein Regioisomer; RKSA

Substanz	Ausbeute	λ_{\max} in nm (lg ϵ)	Bemerkungen
46d	55%	490 (3,9)	Nur ein Regioisomer
48a' ; a''	14% ; 64%	560 (4,0) ; 572 (4,0)	RKSA
48b' ; b''	12% ; 69%	570 (3,9) ; 588 (4,0)	
48d ; d''	15% ; 61%	565 (4,0) ; 562 (4,0)	
49a	77%	489 (4,0)	
49b	73%	499 (4,0)	
49c	69%	498 (4,0)	
49d	71%	483 (4,0)	RKSA
51d	49%	596 (4,0)	
53d	54%	542 (4,0)	
55d	55%	556 (3,9)	

Weitere Arbeiten:

Substanz	Ausbeute	λ_{\max} in nm (lg ϵ)	Bemerkungen
62	75%	502 (4,0)	
64	85%	615 (4,4)	Testung Roche
65	81%	609 (4,4)	Testung Roche
66	90%	526 (4,0)	RKSA

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Beitrag zur Synthese und Modifizierung von Azachinonen geleistet. Basierend auf einer in der Arbeitsgruppe entwickelten Kaskadenreaktion konnte die Anzahl bisher bekannter Azachinone mit Bipyridin-Substruktur beträchtlich erweitert werden. Als Chinonkomponenten konnten u.a. Nitro-, Amino- und Iod- sowie Hydroxyfunktionalisierte Naphthochinone erfolgreich in die Ringtransformationssequenz integriert werden.

Weiterhin wurde durch die Umsetzung mit substituierten 1,4-Benzochinonen ein Zugang zu interessanten pyridinsubstituierten Isochinolin-5,8-dionen geschaffen, von denen einige Vertreter als Dark Quencher patentiert wurden.

In sich anschließenden Modifizierungen wurden mehrere Zugänge zu hydroxyl- bzw. carboxylfunktionalisierten Azachinonen aufgezeigt, welche zum Teil bei Untersuchungen durch Roche Diagnostics sehr gute Eigenschaften für die Verwendung als Dark Quencher bei der RTq-PCR aufwiesen.

Die Bildung von Regioisomeren sowie deren Verteilung bei Verwendung von asymmetrisch substituierten Naphtho- und Benzochinonen wurde ebenfalls detailliert untersucht. In einigen Fällen gelang es, von einzelnen Regioisomeren eine Röntgenkristallstruktur zu erhalten. Im Zuge weiterer Studien wurden quantenchemische Berechnungen für den thermodynamischen Energieunterschied der Isomere durchgeführt sowie ihre spektralen Eigenschaften im UV/Vis-Bereich simuliert. Eine Vorhersage von Regioselektivitäten bei der initialen Diels-Alder-Reaktion gelang aufgrund nur geringfügiger Energiedifferenzen nicht.

Der Absorptionsbereich der bislang bekannten Azachinone im sichtbaren Teil des Spektrums konnte erheblich ausgedehnt werden. So liegt die maximale Absorption bei den kurzwellig absorbierenden Derivaten vom Typ **49** bei etwa 480 nm, was einer rotorangen Farbe entspricht, während die Azachinone vom Typ **36** bei über 630 nm absorbieren und damit eine blaugrüne Färbung aufweisen. Die maximale Absorption variiert somit in einem Bereich von 150 nm, nimmt man die Flanken des breiten Absorptionsbereiches hinzu, so wird fast das komplette sichtbare Spektrum abgedeckt. Die Extinktionswerte der längstwelligen Absorption nahezu aller dargestellten Derivate sind relativ hoch und bewegen sich im Bereich von $\lg \epsilon =$

3,8-4,2. Alle Derivate zeichnen sich durch strahlungslose Desaktivierungsprozesse aus und genügen damit den Anforderungen an Quencher.

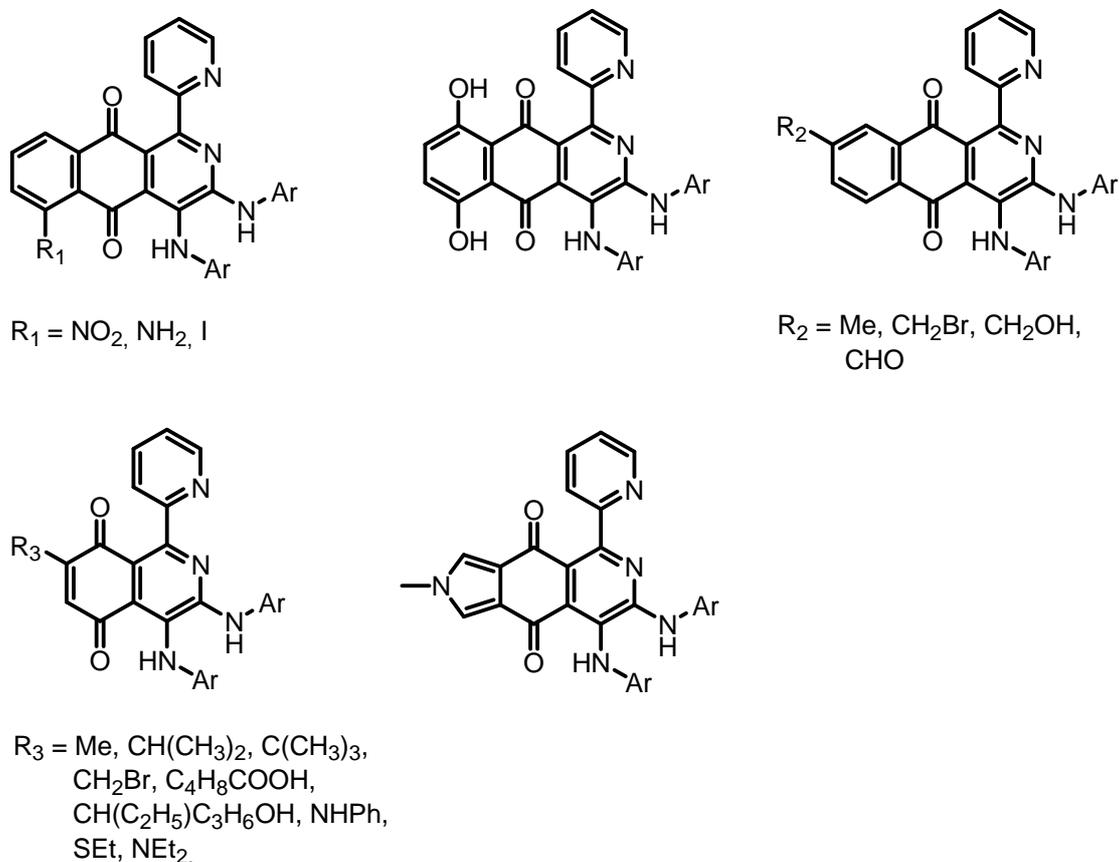


Abbildung 73: einige der dargestellten Chinone (ggfs. nur ein Regioisomer dargestellt)

Die durchgeführte Kopplung zweier Azachinone in Form eines α,ω -difunktionalisierten Diamins ist der erste Schritt auf dem Weg zu Oligomeren, welche dann in entsprechenden Systemen (Dyaden, Triaden etc.) als Multi-Elektronenspeicher dienen können. Neben den in diesem Fall verwendeten Dichlor-Derivaten wurde noch eine Vielzahl an weiteren funktionalisierbaren Gruppen in die Azachinone eingeführt, so dass eine Oligomerisierung auf vielfältige Weise durchführbar ist.

Prinzipiell eignen sich die dargestellten Azachinone auch als Komplexliganden für katalytisch relevante Metalle. So entstehen mit dimerem Allylpalladium(II)chlorid Komplexe, bei dem das Metall nur am äußeren, sterisch weniger abgeschirmten Pyridinring als Ligand lokalisiert ist. Diese in hohen Ausbeuten ablaufenden Komplexbildungen demonstrieren die grundsätzliche Möglichkeit der Verwendung von Azachinonen als redoxaktive Chromophorliganden. Unter anderen, optimierten Bedingungen sollten zukünftig auch

Komplexierungen an weiteren Substrukturen im Molekül realisierbar sein. Durch Einsatz von Edukten mit unterschiedlichen sterischen Ansprüchen, beispielsweise in Gestalt entsprechender *Bis*-Imidoylchloride sollte sich die Synthese von asymmetrisch substituierten Diazachinonen **4** ergeben, die den Aufbau heterobimetallischer Komplexe erlauben.

6. Experimenteller Teil

Alle verwendeten Chemikalien waren, falls nicht anders aufgeführt, von kommerzieller Qualität (Firmen: Aldrich, Fluka, Merck, Acros und Lancaster) und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden mittels Standardtechniken getrocknet.

Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt, wobei Fertigplatten, beschichtet mit neutralem Aluminiumoxid und Fluoreszenzindikator (Polygram ALOX N/UV₂₅₄ der Firma Marchery-Nagel) bzw. Kieselgelplatten mit Fluoreszenzindikator (Polygram SIL G/UV₂₅₄ der Firma Marchery-Nagel) verwendet wurden. Als stationäre Phase bei der präparativen Säulenchromatographie diente neutrales Aluminiumoxid (Merck, Aluminiumoxid 90, aktiv-neutral, Aktivitätsstufe V, Korngröße: 0.063-0.200 mm) bzw. Kieselgel (Fluka, Kieselgel 60, Korngröße: 0.040-0.063 mm).

Die Aufnahme von IR-Spektren erfolgte mit einem IR-Spektrometer FTS-25 der Firma BIO-RAD. UV/Vis-Spektren wurden auf einem Lambda-19-Spektrometer der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Zur Aufnahme der Routine-Massenspektren wurde ein Gerät Finnigan MAT SSQ 710 verwendet, die hochauflösenden Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 95 XL-Trap aufgenommen.

Die ¹H- bzw. ¹³C-NMR Spektren wurden mit den Geräten AC 250 (250 bzw. 62 MHz) und DRX 400 (400 bzw. 100 MHz) aufgenommen. Beide stammen von der Firma Bruker. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen.

Da die dargestellten 2-Azaanthrachinone und Isochinolin-5,8-dione keinen Schmelz-, sondern Zersetzungspunkte haben, ist diese Temperatur aufgrund der fast schwarzen Farbe der Substanzen im festen Zustand nur ungenau zu messen. Sie liegen in allen Fällen über 200°C.

Die kristallographische Strukturbestimmung und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Nonius KappaCCD Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) bei -90 °C. Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt, eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS), wodurch der größte Teil der Nichtwasserstoffatome lokalisiert wurde. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_o^2 verfeinert (SHELXL-97). Die Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfouriersynthese ermittelt und isotrop in die abschließende Verfeinerung einbezogen.

Die allgemeine Arbeitsvorschrift für die 2-Azaanthrachinone und die Isochinolin-5,8-dione gilt für alle aufgeführten Verbindungen. Abweichungen von dieser allgemeinen Vorschrift sind jeweils bei den betroffenen Substanzen angegeben.

Der in der jeweiligen Kapitelüberschrift angegebene Name der Verbindungsklasse entspricht jenem, der auch im Speziellen Teil der Arbeit verwendet wurde. Darunter ist die beschriebene Verbindungsklasse abgebildet, in den entsprechenden Fällen auch die beiden möglichen Isomere. Ein Zusammenhang zwischen der angegebenen Reihenfolge der Isomere und ihrer Konstitution besteht nicht, eine genaue Strukturaufklärung war nur in den Fällen möglich, in denen eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. Unter der Abbildung der Verbindung sind die jeweils synthetisierten Vertreter mit ihren korrekten IUPAC- bzw. Beilsteinnamen aufgeführt. Die Reihenfolge entspricht dabei den auf Seite vii verzeichneten Derivaten. Die bei vorhandenen Regioisomeren unter Verwendung des angegebenen Laufmittels zuerst eluierte Verbindung ist auch die jeweils erste, die aufgeführt wird.

6.1. 2-Azaanthrachinone

Modifizierte allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Pyrido[1,2-*a*]pyrazine:

Zu einer Lösung von 1 mmol 2-Aminomethyl-pyridin und 2 mmol Triethylamin in 20 ml THF wird eine Lösung von 1 mmol des entsprechenden *Bis*-Imidoylchlorids der Oxalsäure langsam zugetropft. Dabei wechselt die Farbe der Lösung im Verlauf der Reaktion von gelb nach orange. Danach wird entweder sofort für etwa 4 h zum Rückfluss erhitzt oder zunächst über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und nur noch bei Vorhandensein von unumgesetztem Edukt kurz zum Rückfluss erhitzt. Von der Reaktionsmischung wird das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und der Rückstand so lange mit THF gewaschen, bis er nur noch leicht gefärbt ist. Die vereinigten Filtrate werden eingeeengt und je nach Löslichkeit aus Acetonitril bzw. Acetonitril/THF umkristallisiert.

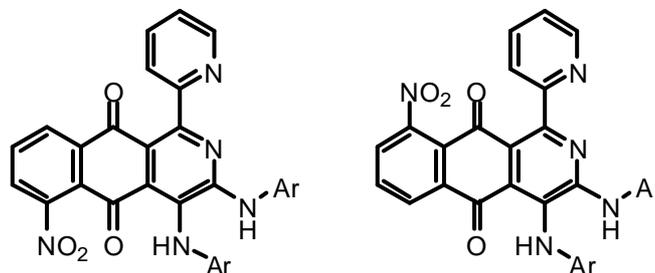
Die experimentellen Daten finden sich in der entsprechenden Literaturstellen.^[110]

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 2-Azaanthrachinone und Isochinolin-5,10-dione:

1 mmol Chinonkomponente wird mit 1 mmol des entsprechenden Pyrido[1,2-*a*]pyrazins in 30 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und zum Rückfluss erhitzt, bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachzuweisen ist. Die typischen Reaktionszeiten liegen zwischen 5 und 24 h, alternativ kann auch eine Umsetzung bei Raumtemperatur vorgenommen werden, die Reaktionszeit erhöht sich dadurch auf etwa 4 bis 6 Tage. Anschließend wird die Lösung eingeeengt und an Kieselgel chromatographisch aufgereinigt. Als Elutionsmittel haben sich insbesondere Gemische aus Chloroform/Methanol oder Toluol/Essigester als geeignet erwiesen. Bei möglichen Regioisomeren ist die verwendete Laufmittelmischung angegeben und die Einteilung der Regioisomere nach **X'** und **X''** bezieht sich auf diesen Eluenten.

6.1.1. Substitution in 5-/8-Position

6.1.1.1. Nitro-2-azaanthrachinone **6**



6/9-Nitro-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion **6a'**

Ausbeute: 49%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6,95 (s, 1H); 7,06 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,13 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,17-7,45 (m, 8H); 7,57 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,73 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,08 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,41 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,76 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,38 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 118,42; 120,74; 120,77; 123,30; 123,45; 123,63; 124,33; 125,02; 125,58; 127,04; 128,36; 128,93; 128,97; 129,20; 129,55; 134,78; 134,99; 137,85; 137,99; 139,45; 148,10; 148,80; 149,49; 158,27; 179,60; 183,44 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 513 (10, M⁺); 209 (30); 57 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 403 (3,6); 550 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3326; 2923; 1662; 1441; 1254 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₀H₂₀N₅O₄ ber.: 514,15153; gef.: 514,15284.

6/9-Nitro-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion **6a''**

Ausbeute: 28%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,97 (s, 1H); 7,00 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,07 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,17-7,45 (m, 8H); 7,70 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,81 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,96 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,30 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,76 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,38 (s, 1H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 116,10; 120,38; 121,10; 123,35; 123,45; 123,73; 124,11; 124,91; 125,58; 127,04; 128,27; 128,87; 129,61; 129,73; 130,01; 134,58; 135,80; 137,61; 137,99; 139,41; 148,14; 148,78; 149,58; 158,21; 179,28; 183,23$ ppm.

MS (EI): m/z (%) = 513 (20, M^+); 399 (15); 84 (100).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 394$ (3,6); 559 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3365; 2924; 1657; 1440; 1248$ cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_4$ ber.: 514,15153; gef.: 514,15274.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-6/9-nitro-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion

6c'

Ausbeute: 45%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,29$ (s, 9H); 1,35 (s, 9H); 6,90 (s, 1H); 7,02 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7,20-7,25 (m, 4H); 7,38-7,45 (m, 3H); 7,75-7,85 (m, 3H); 7,91 (t, $J = 8$ Hz, 1H); 8,36 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 8,70 (d, $J = 5$ Hz, 1H); 10,53 (s, 1H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 31,34; 31,38; 34,38; 34,54; 118,01; 120,11; 120,17; 120,93; 123,36; 123,47; 125,66; 125,89; 126,64; 128,18; 128,34; 128,85; 129,40; 132,90; 135,14; 135,66; 137,07; 137,12; 146,98; 148,21; 148,60; 148,77; 149,17; 157,18; 180,10; 184,38$ ppm.

MS (EI): m/z (%) = 625 (5, M^+); 568 (5); 134 (100).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 412$ (3,6); 564 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3403; 2924; 1663; 1513; 1257$ cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_4$ ber.: 626,27673; gef.: 626,27887.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-6/9-nitro-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion

6c''

Ausbeute: 26%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,28$ (s, 9H); 1,36 (s, 9H); 6,94 (s, 1H); 7,05 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7,18 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7,21 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7,39 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7,56 (t, $J = 6$ Hz,

1H); 7,67-7,73 (m, 2H); 7,81 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,96 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,34 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,67 (d, J = 5 Hz, 1H) 10,53 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 31,29; 31,35; 34,34; 34,55; 119,77; 120,06; 120,17; 121,54; 123,12; 123,30; 125,61; 126,40; 126,61; 126,90; 128,82; 129,14; 129,50; 132,36; 134,34; 135,50; 136,62; 137,27; 147,08; 148,29; 148,60; 148,83; 149,25; 157,18; 179,26; 183,07 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 625 (5, M⁺); 568 (5); 149 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 397 (3,6); 570 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3404; 2925; 1662; 1523; 1256 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₈H₃₆N₅O₄ ber.: 626,27673; gef.: 626,27870.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-9-nitro-1-pyridin-2-yl-benzo[glisochinolin-5,10-dion 6d'

Ausbeute: 44%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,88 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,90 (s, 1H); 7,20-7,31 (m, 5H); 7,34 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,43 (t, J = 5 Hz, 1H); 7,63 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,74 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,86 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,34 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,64 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,95 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 113,41; 115,71; 117,22; 119,03; 120,63; 121,73; 121,99; 122,25; 125,07; 125,67; 127,48; 128,75; 129,93; 131,90; 131,99; 132,54; 132,70; 135,25; 135,47; 137,05; 145,26; 152,46; 154,39; 157,22; 183,10; 185,24 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 671 (15, M⁺); 641 (20); 530 (50); 57 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 380 (3,6); 545 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3375; 2923; 1662; 1485; 1242 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₀H₁₈Br₂N₅O₄ ber.: 669,97257; gef.: 669,97180.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-6-nitro-1-pyridin-2-yl-benzo[glisochinolin-5,10-dion 6d''

Ausbeute: 28%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,89 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,92 (s, 1H); 7,21-7,32 (m, 5H); 7,35 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,41 (t, J = 5 Hz, 1H); 7,60 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,73 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,85 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,35 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,98 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 113,61; 115,90; 117,13; 119,25; 120,80; 121,69; 122,03; 122,31; 124,99; 125,69; 127,51; 128,88; 130,10; 131,95; 131,90; 132,55; 132,73; 135,31; 135,58; 137,23; 145,10; 152,55; 154,32; 157,47; 183,41; 185,12 ppm.

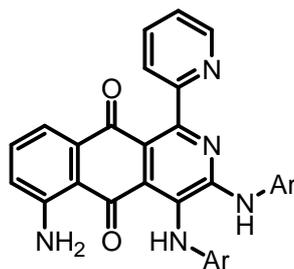
MS (EI): m/z (%) = 671 (10, M⁺); 641 (20); 530 (40); 57 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 382 (3,6); 548 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3402; 2921; 1660; 1484; 1242 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₀H₁₈Br₂N₅O₄ ber.: 669,97257; gef.: 669,97240.

6.1.1.2. Amino-2-azaanthrachinone **7**



6-Amino-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **7a**

Ausbeute: 60%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 2:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,88 (d, J = 6 Hz, 2H); 6,94 (s, 1H); 6,97 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,10-7,44 (m, 11H); 7,51 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,67 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,90 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,37 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 113,58; 115,59; 118,83; 119,32; 120,80; 120,98; 122,38; 122,77; 123,26; 123,33; 123,84; 125,87; 127,76; 128,85; 129,44; 134,26; 135,11; 136,52; 139,71; 142,58; 148,66; 151,06; 151,55; 160,49; 183,82; 186,58 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 483 (100, M⁺); 405 (40); 242 (30).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 367 (3,6); 535 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3421; 2923; 1600; 1251 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₀H₂₂N₅O₂ ber.: 484,17735; gef.: 484,17769.

6-Amino-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-benzo[g]isochinolin-5,10-dion 7b

Ausbeute: 71%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 2:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,25 (s, 3H); 2,32 (s, 3H); 6,83 (d, J = 6 Hz, 2H); 6,88 (s, 1H); 6,92 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,99 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,10 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,25 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,28 (s, J = 6 Hz, 1H); 7,33 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,36 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,47 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,64 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,87 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,63 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,51 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 20,80; 20,81; 114,66; 116,40; 118,48; 120,04; 120,34; 122,45; 123,07; 123,30; 124,65; 127,51; 129,24; 130,05; 132,79; 133,56; 133,68; 135,10; 136,20; 136,92; 137,98; 148,02; 149,12; 150,34; 160,04; 184,15; 187,34 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 511 (100, M⁺); 433 (50); 91 (40).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 375 (3,8); 547 (4,1) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3404; 2964; 1598; 1246 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₂H₂₆N₅O₂ ber.: 512,20958; gef.: 512,20870.

6-Amino-3,4-bis-(4-tert-butyl-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion 7c

Ausbeute: 66%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 2:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,26 (s, 9H); 1,31 (s, 9H); 6,81 (m, 2H); 6,97 (m, 2H); 7,20-7,31 (m, 10H); 7,34 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,65 (d, J = 8 Hz); 7,87 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,65 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,44 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 31,43; 31,50; 34,39; 34,45; 114,73; 116,78; 117,41; 119,62; 119,92; 122,16; 122,71; 123,08; 125,64; 126,47; 127,07; 127,30; 135,20; 135,75; 136,33; 136,63; 138,81; 146,32; 146,55; 148,76; 150,65; 150,93; 160,01; 182,06; 188,77 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 595 (100, M⁺); 538 (50); 517 (25).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 546 (4,1) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3415; 2963; 2903; 1519; 1248 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₈H₃₈N₅O₂ ber.: 596,30240; gef.: 596,30252.

6-Amino-3,4-bis-(4-bromo-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion 7d

Ausbeute: 64%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 3:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,83 (d, J = 6 Hz, 2H); 6,86 (s, 1H); 6,90 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,33-7,42 (m, 9H); 7,49 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,60 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,89 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,64 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,11 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 115,38; 116,33; 117,03; 118,16; 120,28; 120,59; 121,51; 122,30; 122,91; 124,11; 125,69; 128,55; 130,82; 131,78; 132,40; 135,46; 135,52; 136,58; 137,55; 137,71; 140,79; 148,78; 150,65; 150,98; 183,44; 188,33 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 641 (30, M⁺); 149 (40); 91 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 366 (3,7); 532 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3420; 2923; 1590; 1240 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₀H₂₀Br₂N₅O₂ ber.: 639,99840; gef.: 639,99935.

6-Amino-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-(3-trifluoromethyl-phenylamino)-benzo[g]isochinolin-5,10-dion 7e

Ausbeute: 63%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 2:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,53 (s, 1H); 6,93 (d, J = 8 Hz, 1H); 6,98 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,16 (s, 1H); 7,21-7,41 (m, 9H); 7,47 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,68 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,91 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,06 (s, 1H); 8,59 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,14 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 113,24; 114,05; 115,23; 115,69; 117,21; 117,29; 119,17; 120,54; 120,82; 122,94; 123,10; 123,25; 123,31; 123,89; 123,93; 124,40; 126,00; 129,64; 130,07; 130,20; 134,41; 135,00; 136,46; 140,67; 144,05; 148,69; 151,40; 151,57; 154,14; 160,13; 183,72; 185,90 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 619 (50, M⁺); 541 (40); 187 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 357 (3,8); 519 (4,1) nm.

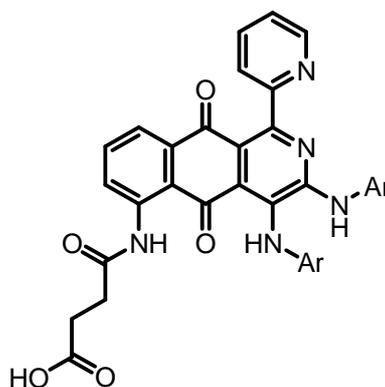
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3480; 2924; 1595; 1112 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₂H₂₀F₆N₅O₂ ber.: 620,15212 ; gef.: 620,15384.

6.1.1.3. Funktionalisierung der Amino-2-azaanthrachinone: Einführung einer Carboxylgruppe

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Amino-2-azaanthrachinone mit Bernsteinsäureanhydrid:

1 mmol des entsprechenden Amino-2-azaanthrachinone wird mit 3 mmol Bernsteinsäureanhydrid in 20 ml trockenem Toluol gelöst und zum Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach etwa 20 – 30 h ist die Umsetzung beendet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird anschließend an Kieselgel mit Toluol/Essigester chromatographisch aufgereinigt.



N-(5,10-Dioxo-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl)-5,10-dihydro-benzo[glisoquinolin-6-yl]-bernsteinsäuremonoamid 8a

Ausbeute: 41%

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 2,58 (d, J = 6 Hz, 2H); 2,66 (d, J = 6 Hz, 2H); 6,97-7,03 (m, 5H); 7,21-7,28 (m, 5H); 7,42 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,49 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,70 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,79 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,84 (d, J = 7 Hz, 1H); 7,93 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,27 (m, 1H); 8,57 (d, J = 5 Hz, 1H); 8,82 (d, J = 8 Hz, 1H); 9,63 (s, 1H); 10,81 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 29,30; 33,01; 118,76; 119,06; 119,81; 120,16; 121,23; 121,35; 121,84; 122,64; 123,42; 123,85; 126,03; 126,84; 128,90; 129,47; 134,84; 135,14; 137,01; 139,36; 140,30; 142,22; 143,07; 148,73; 151,56; 153,86; 171,22; 180,97; 185,28; 186,30 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 583 (5, M⁺); 510 (10); 482 (40); 56 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 394 (3,5); 542 (4,1) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3409; 2924; 1692; 1415 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{O}_5$ ber.: 584,19339; gef.: 584,19456.

N-(5,10-Dioxo-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-*p*-tolylamino-5,10-dihydro-benzo[*g*]isochinolin-6-yl)-bernsteinsäuremonoamid **8b**

Ausbeute: 45%

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,10$ (m, 2H); 2,27 (s, 3H); 2,32 (s, 3H); 2,52 (m, 2H); 6,87 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H); 7,02 (s, 1H); 7,04 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H); 7,22 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H); 7,32 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H); 7,43-7,74 (m, 5H) 7,83 (m, 1H); 8,60 (d, $J = 5 \text{ Hz}$, 1H); 8,84 (m, 1H); 10,47 (s, 1H); 11,83 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 20,80; 20,81; 29,21; 32,51; 114,66; 116,40; 118,48; 120,04; 120,34; 122,45; 123,07; 123,30; 124,65; 127,51; 129,24; 130,05; 132,79; 133,56; 133,68; 135,10; 136,20; 136,92; 137,98; 143,25; 148,02; 149,12; 150,34; 160,04; 171,25; 177,23; 184,15; 187,34$ ppm.

MS (EI): m/z (%) = 611 (10, M^+); 511 (20); 107 (100).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 398$ (3,4); 552 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3410; 2924; 1704; 1514; 1251 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{O}_5$ ber.: 612,22469; gef.: 612,22246.

N-[3,4-Bis-(4-*tert*-Butyl-phenylamino)-5,10-dioxo-1-pyridin-2-yl-5,10-dihydro-benzo[*g*]isochinolin-6-yl]-bernsteinsäuremonoamid **8c**

Ausbeute: 38%

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,29$ (s, 9H); 1,33 (s, 9H); 2,17 (m, 2H); 2,49 (m, 2H); 6,74 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H); 6,85 (s, 1H); 7,08 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H); 7,22-7,27 (m, 4H); 7,43 (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 1H); 7,50-7,74 (m, 4H) 7,83 (m, 1H); 8,57 (d, $J = 5 \text{ Hz}$, 1H); 8,84 (m, 1H); 10,52 (s, 1H); 11,71 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 29,31; 32,51; 31,45; 31,55; 34,39; 34,55; 114,88; 116,55; 118,60; 119,29; 120,31; 122,55; 123,15; 123,29; 124,75; 127,61; 129,31; 129,95; 132,77; 133,60; 133,75; 134,98; 136,19; 136,89; 138,20; 143,14; 148,21; 149,30; 150,60; 159,19; 170,99; 177,08; 180,25; 183,45$ ppm.

MS (EI): m/z (%) = 695 (20, M^+); 594 (50); 57 (100).

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} (lg ϵ) = 395 (3,7); 551 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924; 1739; 1462; 1152 cm^{-1} .

HRMS: für $C_{42}H_{42}N_5O_5$ ber.: 696,31859; gef.: 696,31880.

N-[3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-5,10-dioxo-1-pyridin-2-yl-5,10-dihydro-benzo[*g*]isochinolin-6-yl]-bernsteinsäuremonoamid **8d**

Ausbeute: 37%

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2,10 (m, 2H); 2,52 (m, 2H); 6,83 (d, J = 6 Hz, 2H); 6,88 (s, 1H); 6,92 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,99 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,10 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,25 (s, 1H); 7,28 (8, J = 6 Hz, 1H); 7,33 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,36 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,47 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,64 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,87 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,63 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,51 (s, 1H); 10,73 (s, 1H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 30,95; 32,93; 110,32; 117,16; 118,51; 119,87; 121,47; 121,65; 123,09; 123,38; 123,53; 125,31; 129,24; 131,62; 131,85; 131,93; 132,04; 135,10; 136,20; 137,40; 138,11; 143,07; 148,87; 149,24; 152,68; 159,07; 171,36; 173,44; 181,35; 184,87 ppm.

MS (FAB): m/z (%) = 742 (100, M^+); 642 (50).

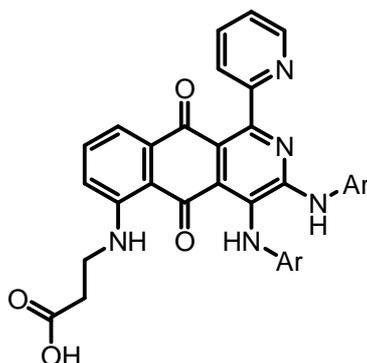
UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} (lg ϵ) = 529 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924; 1684; 1410; 1197 cm^{-1} .

HRMS: für $C_{34}H_{24}Br_2N_5O_5$ ber.: 740,01444; gef.: 740,01476.

Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Amino-2-azaanthrachinonen mit Propiolacton:

1 mmol Amino-2-azaanthrachinon wird in 20 ml trockenem Acetonitril unter Argon gelöst. Anschließend werden 2ml Propiolacton hinzugegeben und die Reaktionsmischung zum Rückfluss erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Mischung zur Trockne eingengt und an Kieselgel chromatographisch mit Toluol/Essigester als Eluent aufgearbeitet.



3-(5,10-Dioxo-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-5,10-dihydro-benzo[g]isochinolin-6-ylamino)-propansäure **9b**

Ausbeute: 25%

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 2,26 (s, 3H); 2,29 (s, 3H); 2,48 (m, 2H); 3,29 (m, 2H); 6,79 (s, 1H); 6,97 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,02 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,12 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,27 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,41 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,49 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,56 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,70-7,75 (m, 2H); 7,99 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,20 (t, J = 8 Hz, 1H); 10,51 (s, 1H); 11,03 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 20,78; 20,85; 34,42; 44,74; 114,72; 117,65; 120,06; 120,42; 122,27; 124,53; 125,75; 126,74; 128,83; 129,25; 129,70; 130,01; 130,22; 130,87; 132,86; 133,25; 133,62; 134,32; 136,24; 137,95; 148,42; 148,94; 150,94; 156,61; 176,03; 185,55; 188,21 ppm.

MS (FAB): m/z (%) = 584 (40, M^+); 511 (100).

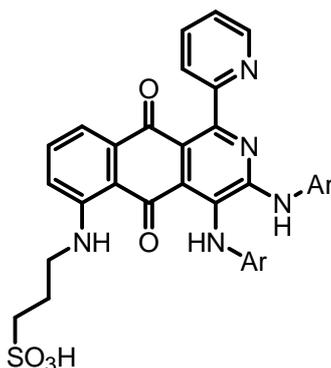
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 383 (3,5); 552 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3414; 2924; 1591; 1510; 1179 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{O}_4$ ber.: 584,22978; gef.: 584,22961.

Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Amino-2-anthrachinon mit 1,3-Propansulton:

1 mmol Amino-2-azaanthrachinon wird in trockenem Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wird 1 mmol 1,3-Propansulton gegeben, anschließend wird die Reaktionsmischung für 20 h unter Rückfluss erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel und Toluol/Essigester als Eluent aufgereinigt.



3-(5,10-Dioxo-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-5,10-dihydro-benzo[g]isochinolin-6-ylamino)-propan-1-sulfonsäure **10b**

Ausbeute: 20%

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 1,82 (m, 2H); 2,20 (s, 3H); 2,47 (m, 2H); 2,22 (s, 3H); 3,43 (m, 2H); 6,85 (d, J = 6 Hz, 2H); 7,00 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,03 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,20 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,31 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,37 (m, 1H); 7,39 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,55-7,58 (m, 2H); 7,89 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,30 (s, 1H); 8,54 (d, J = 8 Hz, 1H); 9,02 (m, 1H); 9,84 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 20,79; 20,88; 25,55; 41,66; 49,12; 113,78; 114,55; 118,55; 118,87; 121,04; 122,89; 123,25; 126,09; 126,15; 129,29; 129,78; 131,27; 132,33; 135,02; 135,48; 136,74; 137,25; 139,73; 148,80; 150,61; 150,79; 152,70; 160,34; 167,15; 184,24; 186,33 ppm.

MS (FAB): m/z (%) = 634 (30, M⁺); 205 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 383 (3,5); 571 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3414; 2924; 1591; 1510; 1179 cm⁻¹.

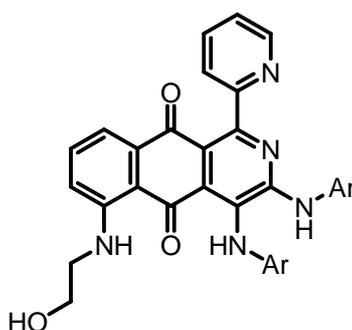
HRMS: für C₃₅H₃₂SN₅O₅ ber.: 634,21242; gef.: 634,21397.

6.1.1.4. Funktionalisierung der Amino-2-azaanthrachinone: Einführung einer Hydroxylgruppe

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Amino-2-azaanthrachinonen mit Halogenalkoholen:

Es werden 0,1 mmol des Amino-2-azaanthrachinons mit 0,07g K₂CO₃ in dem entsprechenden Halogenalkohol gelöst. Das Reaktionsgemisch wird auf 80 °C erhitzt und diese Temperatur

für 80 h gehalten. Nach Einengen der Lösung im Vakuum wird der Rückstand chromatographisch an Kieselgel gereinigt. Dazu wird zunächst eine Mischung von Toluol/Essigester im Verhältnis 1:1 genutzt, um das unumgesetzte Edukt zu eluieren, dann wird sukzessive die Polarität des Laufmittels durch Zugabe von Methanol erhöht, bis das gewünschte Produkt eluiert ist.



3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-6-(2-hydroxy-ethylamino)-1-pyridin-2-yl-benzo[gl]isochinolin-5,10-dion **11c**

Ausbeute: 41%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,22 (s, 9H); 1,34 (s, 9H); 3,35 (m, 2H); 3,86 (m, 2H); 6,87 (s, 1H); 6,95 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,07 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,18 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,33-7,51 (m, 6H); 7,70 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,93 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,43 (d, J = 8 Hz, 1H); 9,78 (s, 1H); 11,33 (s, 1H) ppm.

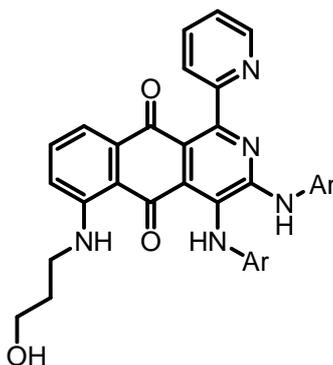
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 31,25; 31,35; 34,42; 34,66; 59,84; 60,22; 112,37; 117,17; 119,98; 121,05; 122,26; 124,02; 125,52; 126,03; 126,37; 126,80; 127,72; 131,36; 134,54; 134,97; 136,02; 137,58; 138,93; 144,42; 147,12; 147,79; 148,97; 149,43; 151,59; 156,34; 182,45; 185,97 ppm.

MS (FAB): m/z (%) = 640 (100, M⁺+1).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 392 (3,3); 552 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3404; 2957; 1604; 1512; 1286 cm⁻¹.

HRMS: für C₄₀H₄₂N₅O₃ ber.: 640,32877; gef.: 640,33011.



6-(3-Hydroxy-propylamino)-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-benzo[g]isochinolin-5,10-dion **12b**

Ausbeute: 39%

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1,88 (m, 2H); 2,26 (s, 3H); 2,29 (s, 3H); 2,78 (m, 2H); 3,59 (m, 2H); 6,79 (s, 1H); 6,95 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,00 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,11 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,24 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,38 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,46 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,55 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,70-7,75 (m, 2H); 7,92 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,21 (t, J = 8 Hz, 1H); 10,51 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 20,78; 20,85; 34,42; 44,74; 60,27; 114,72; 117,65; 120,06; 120,42; 122,27; 124,53; 125,75; 126,74; 128,83; 129,25; 129,70; 130,01; 130,22; 130,87; 132,86; 133,25; 133,62; 134,32; 136,24; 137,95; 148,42; 148,94; 150,94; 156,61; 185,55; 188,21 ppm.

MS (FAB): m/z (%) = 569 (10, M^+); 57 (100).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 569 (3,9) nm.

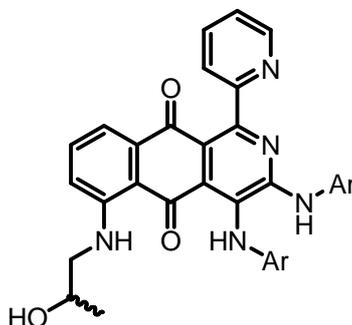
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2923; 1739; 1460; 1149 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_3$ ber.: 570,25051; gef.: 570,25306.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Amino-2-azaanthrachinonen mit Propylenoxid:

1 mmol Amino-2-azaanthrachinon wird mit einer Spatelspitze Lithiumbromid in 4 ml Propylenoxid gelöst und unter Schutzgas bei Raumtemperatur 7 Tage gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Mischung zur Trockne eingengt und der Rückstand an Kieselgel chromatographisch aufgearbeitet. Dazu wird zunächst mit Toluol/Essigester 1:1 das

unumgesetzte Edukt abgetrennt, danach wird das Laufmittel durch sukzessive Zugabe von Methanol polarer gemacht, bis das gewünschte Produkt eluiert.



6-(2-Hydroxy-propylamino)-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-benzo[glisochinolin-5,10-dion **13b**

Ausbeute: 19%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,35 (m, 3H); 2,31 (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 2,78 (m, 1H); 3,59 (m, 2H); 6,87 (s, 1H); 6,92 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,01 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,27 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,40-7,55 (m, 7H); 7,79 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,01 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,52 (d, J = 8 Hz, 1H); 9,37 (s, 1H) ppm.

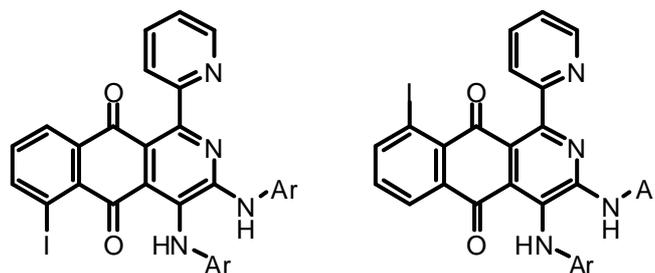
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 18,31; 20,78; 20,86; 49,75; 68,30; 114,72; 117,67; 119,98; 120,42; 122,27; 124,57; 125,75; 126,77; 128,83; 129,30; 129,70; 130,09; 130,22; 130,91; 132,86; 133,27; 133,64; 134,33; 136,24; 137,88; 148,44; 149,01; 151,08; 156,56; 185,15; 188,01 ppm.

MS (Micro-ESI): m/z (%) = 570 (100, M⁺+1).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 545 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3401; 2924; 1567; 1421; 1111 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₅H₃₂N₅O₃ ber.: 570,25051; gef.: 570,25347.

6.1.1.5. 5-/8-Iodo-2-azaanthrachinone **14**9-Iodo-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion **14a'****Ausbeute:** 55%**Laufmittelgemisch:** Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,83 (s, 1H); 7,00-7,34 (m, 11H); 7,35 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,90 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,93 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,15 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,29 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,09 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 92,11; 119,90; 120,21; 120,60; 123,27; 123,32; 123,57; 123,90; 125,64; 126,01; 127,32; 128,83; 129,63; 132,64; 135,86; 136,78; 136,95; 138,56; 140,30; 147,58; 148,62; 149,18; 152,06; 157,42; 184,10; 185,63 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 594(30, M⁺); 516 (10); 149 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 380 (3,7); 531 (3,9) nm.

IR (ATR): ν̃ = 3382; 2921; 1670; 1506; 1250 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₀H₂₀IN₄O₂ ber.: 595,06310; gef.: 595,06422.

6-Iodo-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion **14a''****Ausbeute:** 21%**Laufmittelgemisch:** Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,97 (s, 1H); 7,00-7,38 (m, 11H); 7,39 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,69 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,90 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,15 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,29 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,63 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,15 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 92,53; 119,98; 120,20; 120,60; 123,04; 123,18; 123,68; 123,80; 126,53; 126,74; 127,85; 128,81; 129,63; 133,38; 134,00; 136,80; 137,12; 138,42; 140,57; 147,63; 148,67; 150,32; 153,04; 158,86; 180,42; 185,16 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 594 (100, M^+); 516 (40); 209 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 373 (3,8); 531 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3382; 2922; 1656; 1472; 1225 cm^{-1} .

HRMS: für C₃₀H₂₀IN₄O₂ ber.: 595,06310; gef.: 595,06377.

6/9-Iodo-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **14b'**

Ausbeute: 61%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,29 (s, 3H); 2,33 (s, 3H); 6,78 (s, 1H); 6,92 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,05 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,11 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,28-7,32 (m, 3H); 7,35 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,90 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,93 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,15 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,27 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,65 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,17 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 20,83; 20,85; 92,13; 120,11; 120,29; 120,34; 123,22; 123,23; 124,74; 126,57; 127,27; 129,32; 130,15; 132,57; 133,19; 133,85; 135,90; 136,05; 136,75; 136,80; 137,62; 147,45; 148,78; 148,98; 151,82; 157,57; 184,23; 185,62 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 622 (20, M^+); 544 (10); 83 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 383 (3,8); 539 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3398; 2917; 1662; 1506; 1249 cm^{-1} .

HRMS: für C₃₂H₂₄IN₄O₂ ber.: 623,09440; gef.: 623,09657.

6/9-Iodo-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **14b''**

Ausbeute: 23%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,26 (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 6,90 (s, 1H); 6,92 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,98 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,12 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,24-7,7,30 (m, 3H); 7,37 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,67 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,87 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,15 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,30 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,62 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,25 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 20,82; 20,85; 92,23; 120,19; 120,29; 120,40; 123,18; 123,27; 124,80; 126,49; 127,32; 129,30; 130,05; 132,49; 133,25; 133,75; 135,91; 135,99; 136,60; 136,75; 137,88; 147,25; 148,54; 149,08; 152,11; 157,99; 184,30; 185,82 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 622 (10, M^+); 544 (5); 83 (50); 43 (100).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 367 (3,8); 538 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3399; 2919; 1661; 1509; 1223 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{IN}_4\text{O}_2$ ber.: 623,09440; gef.: 623,09646.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-6/9-iodo-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion

14c'

Ausbeute: 51%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1,29 (s, 9H); 1,33 (s, 9H); 6,80 (s, 1H); 6,99 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,20-7,32 (m, 7H); 7,38 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,91 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,94 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,17 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,29 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,67 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,29 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 31,34; 31,40; 34,37; 34,52; 92,20; 113,66; 114,14; 115,91; 120,01; 120,40; 123,27; 124,80; 126,49; 127,30; 129,32; 130,12; 132,53; 133,70; 135,92; 135,98; 136,61; 136,74; 137,85; 147,30; 148,54; 149,17; 152,12; 157,93; 184,32; 185,78 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 706 (20, M^+); 649 (10); 57 (100).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 373 (3,8); 529 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3420; 2961; 1665; 1514; 1247 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{IN}_4\text{O}_2$ ber.: 707,18830; gef.: 707,18955.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-6/9-iodo-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion

14c''

Ausbeute: 19%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1,26 (s, 9H); 1,34 (s, 9H); 6,96 (s, 1H); 7,03 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,23-7,32 (m, 7H); 7,39 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,73 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,97 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,17 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,32 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,65 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,41 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 31,35; 31,41; 34,38; 34,53; 92,21; 113,64; 114,15; 115,90; 120,12; 120,40; 123,31; 124,85; 126,52; 127,29; 129,43; 130,01; 132,57; 133,74; 135,91;

135,98; 136,65; 136,77; 137,89; 147,28; 148,59; 149,22; 152,19; 157,99; 184,29; 185,84 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 706 (50, M^+); 649 (40); 57 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 355 (3,8); 525 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3321; 2952; 1645; 1514; 1264 cm^{-1} .

HRMS: für C₃₈H₃₆IN₄O₂ ber.: 707,18830; gef.: 707,18980.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-6-iodo-1-pyridin-2-yl-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **14d'**

Ausbeute: 48%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,71 (s, 1H); 6,80 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,20-7,32 (m, 7H); 7,35 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,90 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,93 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,08 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,24 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,64 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,78 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 92,36; 116,21; 120,21 120,68; 121,40; 121,73; 123,90; 125,08; 126,01; 127,44; 128,83; 129,63; 131,88; 132,53; 132,82; 133,91; 134,46; 135,58; 140,30; 147,92; 148,62; 149,20; 152,06; 157,42; 183,71; 185,70 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 752 (10, M^+); 674 (10); 171 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 377 (3,7); 524 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3321; 2923; 1664; 1482; 1244 cm^{-1} .

HRMS: für C₃₀H₁₈IBr₂N₄O₂ ber.: 750,88414; gef.: 750,88499.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-6-iodo-1-pyridin-2-yl-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **14d''**

Ausbeute: 25%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,83 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,01 (s, 1H); 7,16-7,30 (m, 7H); 7,35 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,64 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,93 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,13 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,31 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,62 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,81 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 92,39; 116,24; 120,24 120,58; 121,85; 122,01; 123,80; 125,12; 126,51; 127,24; 128,81; 129,48; 131,90; 132,45; 132,91; 133,12; 134,44; 135,88; 140,34; 147,98; 148,77; 149,75; 152,22; 157,72; 183,11; 186,00 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 752 (5, M^+); 466 (20); 154 (80); 78 (100).

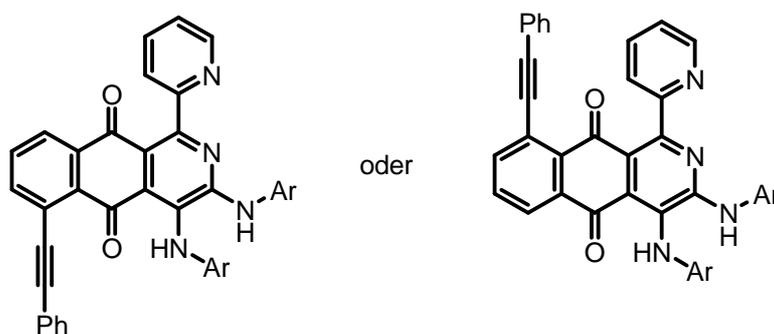
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 374 (4,0); 522 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3320; 2927; 1661; 1485; 1219 cm^{-1} .

HRMS: für C₃₀H₁₈IBr₂N₄O₂ ber.: 750,88414; gef.: 750,88407.

Umsetzung von Kupferphenylacetylen mit 5/8-Iod-2-azaanthrachinon:

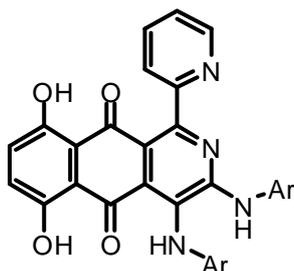
In einer Argonatmosphäre werden 0,2 mmol **14d** und 0,2 mmol Kupferphenylacetylid in 5 ml entgastem Pyridin gelöst. Die Mischung wird 12h auf 80°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit einer Laufmittelmischung Chloroform/Essigester 9:1 chromatographisch aufgearbeitet.



3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-6-phenylethynyl-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion **15**

MS (EI): m/z (%) = 680 (15, M^+); 580 (30); 134 (60); 104 (100).

6.1.1.6. 6,7-Dihydroxy-2-azaanthrachinone **16**



6,9-Dihydroxy-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **16a**

Ausbeute: 65%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7,01-7,35 (m, 13H); 7,48 (t, *J* = 6 Hz, 1H); 7,66 (d, *J* = 8 Hz, 1H); 7,99 (t, *J* = 8 Hz, 1H); 8,67 (d, *J* = 5 Hz, 1H); 10,44 (s, 1H); 12,54 (s, 1H); 12,81 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 116,12; 118,40; 119,50; 120,37; 120,45; 120,74; 121,16; 123,15; 123,73; 124,03; 124,47; 125,89; 127,79; 128,20; 128,85; 129,16; 129,74; 137,32; 138,04; 140,05; 149,56; 149,85; 157,03; 157,46; 185,07; 189,68 ppm.

MS (EI): *m/z* (%) = 500 (40, M⁺); 422 (20); 91 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 389 (3,7); 570 (4,1) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3350; 2929; 2852; 1594; 1442; 1155 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₀H₂₁N₄O₄ ber.: 501,15628; gef.: 501,15514.

6,9-Dihydroxy-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-*p*-tolylamino-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **16b**

Ausbeute: 72%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,25 (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 6,93-7,02 (m, 5H); 7,13-7,23 (m, 6H); 7,41 (t, *J* = 6 Hz, 1H); 7,60 (d, *J* = 8 Hz, 1H); 7,91 (t, *J* = 8 Hz, 1H); 8,64 (d, *J* = 5 Hz, 1H); 10,45 (s, 1H); 12,54 (s, 1H); 12,88 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 20,83; 20,86; 113,61; 114,11; 115,96; 116,14; 120,38; 120,76; 122,91; 123,09; 123,41; 127,42; 128,85; 129,33; 130,25; 133,65; 134,40; 135,63; 137,00; 137,41; 148,36; 149,61; 152,64; 156,81; 157,17; 159,47; 185,14; 189,71 ppm.

MS (EI): *m/z* (%) = 528 (40, M⁺); 450 (30); 106 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 392 (3,5); 579 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3404; 2923; 2854; 1592; 1394; 1205 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₂H₂₅N₄O₄ ber.: 529,18758 ; gef.: 529,18886.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-6,9-dihydroxy-1-pyridin-2-yl-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **16c**

Ausbeute: 70%

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1,28 (s, 9H); 1,35 (s, 9H); 7,01 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,03 (s, 1H); 7,15-7,22 (m, 6H); 7,39 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,41 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,63 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,89 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,65 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,52 (s, 1H); 12,54 (s, 1H); 12,90 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 31,34; 31,40; 34,37; 34,52; 113,66; 114,14; 115,91; 120,01; 120,79; 122,81; 123,03; 123,35; 125,62; 126,59; 127,49; 129,02; 129,38; 134,62; 135,69; 136,88; 137,35; 146,93; 147,99; 148,48; 149,54; 156,90; 157,25; 159,47; 185,15; 189,71 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 612 (10, M⁺); 190 (50); 134 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 396 (3,7); 579 (4,2) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3413; 2963; 2863; 1591; 1390; 1160 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₈H₃₇N₄O₄ ber.: 613,28148 ; gef.: 613,27941.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-6,9-dihydroxy-1-pyridin-2-yl-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **16d**

Ausbeute: 61%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7,09 (s, 1H); 7,24-7,31 (m, 5H); 7,41 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,51-7,55 (m, 3H); 7,70-7,75 (m, 2H); 7,94 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,68 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,10 (s, 1H); 12,46 (s, 1H); 12,79 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 114,26; 116,65; 117,01; 119,56; 121,01; 121,77; 123,02; 123,18; 123,69; 125,62; 128,06; 128,82; 130,24; 130,87; 131,86; 132,34; 132,58; 137,09; 139,53; 140,14; 150,02; 152,09; 157,18; 157,78; 184,94; 186,42 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 658 (100, M⁺); 580 (40); 149 (50).

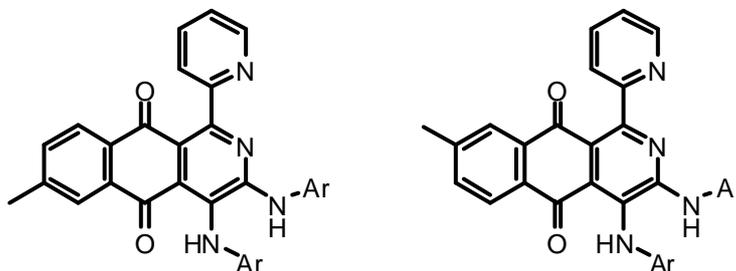
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 382 (3,5); 561 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3317; 2924; 1592; 1394; 1255 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₀H₁₉Br₂N₄O₄ ber.: 656,97733 ; gef.: 656,97754.

6.1.2. Substitution in 6-/7-Position

6.1.2.1. 6-/7-Methyl-2-azaanthrachinone **17**



3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-7/8-methyl-1-pyridin-2-yl-benzoglisoquinolin-5,10-dion **17c'**

Ausbeute: 40%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,28 (s, 9H); 1,34 (s, 9H); 2,46 (s, 3H); 6,99 (s, 1H); 7,02 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,14-7,37 (m, 7H); 7,50 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,69 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,82-7,90 (m, 2H); 8,10 (s, 1H); 8,63 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,58 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 21,90; 31,36; 31,42; 34,44; 34,47; 117,01; 118,22; 119,86; 120,36; 121,03; 122,94; 123,63; 125,57; 126,01; 127,23; 128,11; 131,77; 134,04; 134,75; 136,08; 136,51; 138,04; 145,55; 148,82; 149,59; 153,22; 156,50; 159,88; 160,27; 181,80; 186,85 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 594 (100, M⁺); 537 (40); 282 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 378 (3,7); 530 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3312; 2959; 1686; 1516; 1260 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₉H₃₉N₄O₂ ber.: 595,30730; gef.: 595,30756.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-7/8-methyl-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion
17c''

Ausbeute: 32%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆): δ = 1,21 (s, 9H); 1,22 (s, 9H); 2,32 (s, 3H); 6,86 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,14-7,40 (m, 8H); 7,56 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,65 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,82-7,90 (m, 2H); 8,46 (s, 1H); 8,52 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,75 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 21,95; 31,38; 31,43; 34,45; 34,48; 117,01; 118,25; 119,89; 120,36; 121,03; 122,94; 123,63; 125,57; 126,01; 127,23; 128,11; 131,77; 134,04; 134,75; 136,08; 136,51; 138,04; 145,55; 148,82; 149,59; 153,22; 156,50; 159,88; 160,27; 181,80; 186,85 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 594 (30, M⁺); 537 (40); 134 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 378 (3,8); 534 (4,1) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3223; 2958; 1657; 1514; 1264 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₉H₃₉N₄O₂ ber.: 595,30730; gef.: 595,30761.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-7/8-methyl-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion
17d'

Ausbeute: 38%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,46 (s, 3H); 6,83 (s, 1H); 6,88 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,14-7,55 (m, 8H); 7,77 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,90 (s, 1H); 8,06 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,14 (m, 1H); 8,73 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,38 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 21,98; 116,64; 119,20; 121,36; 122,12; 127,16; 127,49; 128,16; 128,84; 131,33; 131,90; 132,06; 132,36; 132,55; 132,90; 134,34; 135,91; 139,40; 140,50; 141,60; 143,57; 146,29; 149,94; 153,16; 157,68; 181,84; 184,55 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 639 (30, M⁺); 398 (50); 91 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 514 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3260; 2923; 1652; 1484; 1260 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₁H₂₁Br₂N₄O₂ ber.: 639,00315; gef.: 639,00496.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-7/8-methyl-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion
17d''

Ausbeute: 40%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,48 (s, 3H); 6,81 (s, 1H); 6,90 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,10-7,50 (m, 8H); 7,72 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,92 (s, 1H); 8,04 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,15 (m, 1H); 8,75 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,45 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 22,02; 116,68; 119,21; 121,46; 122,08; 127,21; 127,55; 128,17; 128,99; 131,29; 131,82; 132,12; 132,40; 132,59; 132,94; 134,43; 135,98; 139,45; 140,55; 141,65; 143,61; 146,34; 150,02; 153,08; 157,76; 181,99; 184,43 ppm.

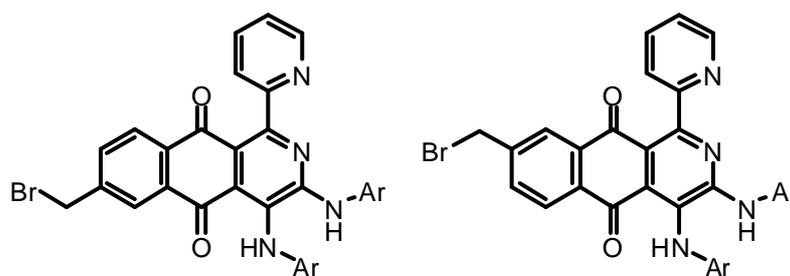
MS (EI): m/z (%) = 639 (30, M⁺); 398 (40); 91 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 514 (4,0) nm.

IR (ATR): ν̃ = 3253; 2922; 1653; 1484; 1261 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₁H₂₁Br₂N₄O₂ ber.: 639,00315; gef.: 639,00527.

6.1.2.2. 6-/7-Bromomethyl-2-azaanthrachinone **18**



7/8-Bromomethyl-3,4-bis-(4-bromo-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-
dio 18d'

Ausbeute: 32%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 4,51 (s, 2H); 6,85 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,99 (s, 1H); 7,16-7,33 (m, 4H); 7,41 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,44 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,61 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,73 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,91 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,12 (s, 1H); 8,15 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,67 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,16 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 29,70; 116,21; 120,81; 121,64; 122,87; 125,29; 126,44; 127,59; 129,02; 131,84; 132,52; 133,84; 134,89; 136,72; 137,31; 139,79; 140,97; 142,98; 144,83; 148,91; 158,55; 183,06; 188,41 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 718 (10, M⁺); 149 (60); 57 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 369 (3,7); 526 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3245; 2923; 1653; 1484; 1263 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₁H₂₀Br₃N₄O₂ ber.: 716,91367; gef.: 716,91418.

7/8-Bromomethyl-3,4-bis-(4-bromo-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dio **18d''**

Ausbeute: 35%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 4,55 (s, 2H); 6,86 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,00 (s, 1H); 7,25-7,39 (m, 6H); 7,62 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,75 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,91 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,09 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,18 (s, 1H); 8,32 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,65 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,16 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 30,12; 116,28; 120,78; 121,53; 122,90; 124,90; 126,51; 127,63; 129,01; 131,80; 132,40; 133,77; 134,80; 136,95; 136,89; 138,40; 141,12; 142,88; 144,45; 148,81; 158,12; 183,26; 187,87 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 718 (15, M⁺); 654 (20); 57 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 378 (3,6); 535 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3245; 2922; 1651; 1485; 1263 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₁H₂₀Br₃N₄O₂ ber.: 716,91367; gef.: 716,91420.

7/8-Bromomethyl-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-(3-trifluoromethyl-phenylamino)-benzo[g]isochinolin-5,10-dion **18e'**

Ausbeute: 29%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 4,51 (s, 2H); 7,02 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,16 (s, 1H); 7,19-7,45 (m, 7H); 7,71 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,93 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,02 (s, 1H); 8,10-8,13 (m, 2H); 8,60 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,16 (s, 1H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 29,69; 115,70; 116,97; 118,28; 119,72; 120,20; 121,58; 123,06; 123,26; 125,28; 125,57; 127,40; 127,63; 128,21; 129,02; 129,25; 129,32; 130,02; 130,91; 131,43; 133,06; 133,90; 134,83; 136,79; 138,65; 141,21; 144,96; 148,78; 149,99; 154,18; 158,62; 180,90; 186,18$ ppm.

MS (EI): m/z (%) = 696 (10, M^+); 149 (60); 28 (100).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 517$ (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2924; 1660; 1450; 1329; 1118$ cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{BrF}_6\text{N}_4\text{O}_2$ ber.: 697,06739; gef.: 697,06879.

7/8-Bromomethyl-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-(3-trifluoromethyl-phenylamino)-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **18e''**

Ausbeute: 32%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 4,53$ (s, 2H); 7,01 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7,19 (s, 1H); 7,24-7,36 (m, 6H); 7,41 (t, $J = 6$ Hz, 1H); 7,67 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 7,75 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 7,92 (t, $J = 8$ Hz, 1H); 8,02 (s, 1H); 8,07-8,13 (m, 1H); 8,58 (d, $J = 5$ Hz, 1H); 10,11 (s, 1H) ppm.

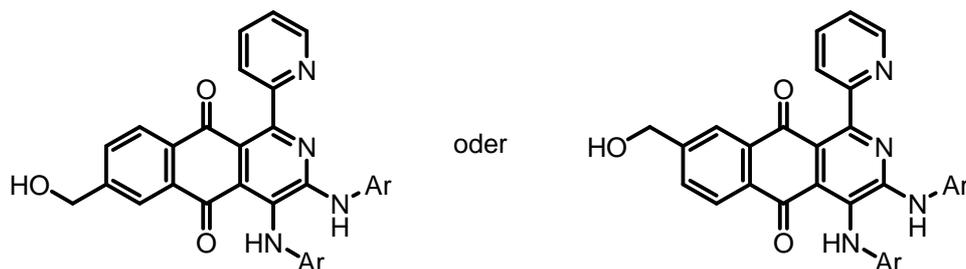
^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 29,69; 115,70; 116,92; 118,24; 119,68; 120,20; 121,53; 123,02; 123,24; 125,27; 125,53; 127,07; 127,36; 127,88; 128,21; 129,02; 129,22; 130,00; 130,88; 131,40; 133,77; 134,12; 135,22; 136,77; 138,69; 141,24; 143,57; 148,76; 150,01; 154,15; 158,65; 180,74; 186,28$ ppm.

MS (EI): m/z (%) = 696 (10, M^+); 618 (30); 149 (50); 28 (100).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 520$ (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2923; 1658; 1438; 1329; 1116$ cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{BrF}_6\text{N}_4\text{O}_2$ ber.: 697,06739; gef.: 697,06926.

6.1.2.3. 6-/7-Hydroxymethyl-2-azaanthrachinone **19**7/8-Hydroxymethyl-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **19a****Ausbeute:** 69%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 4,69 (s, 2H); 6,98 (s, 1H); 7,05 (d, *J* = 8 Hz, 2H); 7,17-7,45 (m, 9H); 7,48 (t, *J* = 6 Hz, 1H); 7,62-7,70 (m, 2H); 7,90-7,99 (m, 2H); 8,66 (d, *J* = 5 Hz, 1H); 10,50 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 70,58; 120,03; 120,19; 120,44; 123,02; 123,76; 124,04; 125,24; 126,97; 127,97; 128,22; 128,85; 129,03; 129,65; 130,96; 132,02; 137,80; 138,33; 140,31; 147,45; 148,03; 149,00; 149,82; 149,92; 158,94; 180,91; 186,45 ppm.

MS (FAB): *m/z* (%) = 499 (100, M⁺+1).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 373 (3,7); 528 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3408; 2922; 1651; 1517; 1258; 1046 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₁H₂₃N₄O₃ ber.: 499,17702; gef.: 499,17574.

7/8-Hydroxymethyl-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-*p*-tolylamino-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **19b****Ausbeute:** 72%

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2,27 (s, 3H); 2,35 (s, 3H); 4,67 (s, 2H); 6,94 (s, 1H); 6,99 (d, *J* = 8 Hz, 2H); 7,04 (d, *J* = 8 Hz, 2H); 7,14 (d, *J* = 8 Hz, 2H); 7,25 (d, *J* = 8 Hz, 2H); 7,37 (t, *J* = 6 Hz, 1H); 7,47 (d, *J* = 8 Hz, 1H); 7,52 (d, *J* = 8 Hz, 1H); 7,81 (m, 2H); 8,01 (d, *J* = 8 Hz, 1H); 8,67 (d, *J* = 5 Hz, 1H); 10,57 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 20,81; 20,87; 63,40; 116,39; 120,20; 120,80; 122,72; 123,19; 123,49; 126,91; 128,25; 128,51; 129,33; 130,15; 132,62; 133,10; 133,26; 133,55; 133,96; 136,01; 136,84; 137,79; 148,18; 148,48; 149,74; 151,98; 159,65; 180,81; 186,51 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 526 (60, M^+); 448 (40); 44 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 380 (3,7); 538 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3409; 2920; 1658; 1508; 1252; 1041 cm^{-1} .

HRMS: für C₃₃H₂₇N₄O₃ ber.: 527,20865; gef.: 527,20832.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-7/8-hydroxymethyl-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion **19c**

Ausbeute: 65%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,26 (s, 9H); 1,34 (s, 9H); 4,73 (s, 2H); 6,92 (s, 1H); 7,03 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,21-7,27 (m, 4H); 7,37 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,55 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,68-7,72 (m, 2H); 7,91 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,06 (m, 2H); 8,71 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,50 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 31,35; 31,38; 34,35; 34,49; 63,41; 116,45; 120,23; 120,79; 122,69; 123,25; 123,52; 126,89; 128,29; 128,49; 129,29; 130,18; 132,59; 133,09; 133,29; 133,51; 133,99; 135,99; 136,81; 137,81; 148,21; 148,51; 149,58; 152,02; 159,68; 180,79; 186,49 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 610 (10, M^+); 134 (40); 57 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 373 (3,8); 523 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3406; 2959; 1656; 1513; 1255; 1046 cm^{-1} .

HRMS: für C₃₉H₃₉N₄O₃ ber.: 611,30222; gef.: 611,30235.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-7/8-hydroxymethyl-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion **19d**

Ausbeute: 65%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 4,77 (s, 2H); 5,30 (s, 1H); 6,84 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,97 (s, 1H); 7,23-7,64 (m, 9H); 7,95-7,99 (m, 2H); 8,05 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,67 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,12 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 63,62; 116,71; 120,09; 121,01; 121,61; 122,04; 123,09; 123,92; 126,12; 126,71; 127,07; 131,82; 132,17; 132,47; 132,82; 133,28; 137,17; 137,39; 139,78; 147,98; 148,31; 149,82; 149,94; 152,73; 159,12; 180,76; 186,47 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 656 (5, M^+); 397 (40); 171 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 512 (3,9) \text{ nm}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3409; 2927; 1645; 1485; 1258; 1070 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: für C₃₁H₂₁Br₂N₄O₃ ber.: 654,99800; gef.: 654,99783.

7/8-Hydroxymethyl-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-(3-trifluoromethyl-phenylamino)-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **19e**

Ausbeute: 57%

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 4,67 \text{ (d, } J = 6 \text{ Hz, 2H); } 5,16 \text{ (s, 1H); } 7,07 \text{ (d, } J = 8 \text{ Hz, 1H); } 7,15 \text{ (d, } J = 8 \text{ Hz, 1H); } 7,22 \text{ (s, 1H); } 7,31 \text{ (d, } J = 8 \text{ Hz, 1H); } 7,36 \text{ (d, } J = 8 \text{ Hz, 1H); } 7,39\text{--}7,47 \text{ (m, 2H); } 7,64 \text{ (t, } J = 6 \text{ Hz, 1H); } 7,78 \text{ (m, 2H); } 7,90\text{--}7,94 \text{ (m, 2H); } 8,07\text{--}8,12 \text{ (m, 2H); } 8,55 \text{ (d, } J = 5 \text{ Hz, 1H); } 9,30 \text{ (d, } J = 7 \text{ Hz, 1H); } 9,45 \text{ (s, 1H) ppm}$.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 62,69; 113,91; 117,00; 117,73; 119,05; 119,54; 120,42; 123,37; 123,84; 124,25; 124,88; 126,09; 126,72; 127,11; 129,42; 129,78; 130,12; 130,71; 131,73; 132,73; 133,93; 134,37; 136,81; 140,47; 144,24; 148,89; 149,59; 150,71; 152,60; 154,74; 159,51; 181,34; 185,19 \text{ ppm}$.

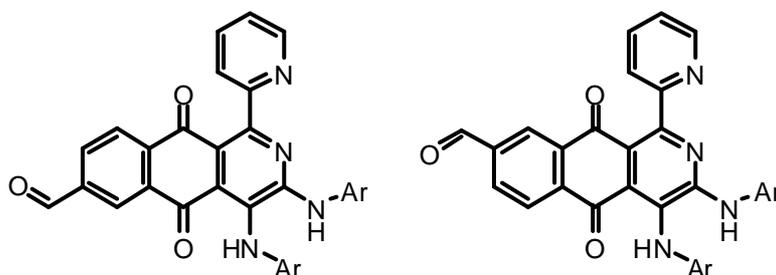
MS (EI): $m/z (\%) = 634 (60, M^+); 556 (40); 79 (100)$.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 351 (3,9); 499 (4,0) \text{ nm}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3422; 2924; 1658; 1450; 1330; 1119 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: für C₃₃H₂₁F₆N₄O₃ ber.: 635,15178; gef.: 635,15285.

6.1.2.4. 6-/7-Formyl-2-azaanthrachinon **20**



5,10-Dioxo-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-5,10-dihydro-benzo[g]isochinolin-7/8-carbaldehyd **20a'**

Ausbeute: 47%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,99 (s, 1H); 7,00 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,08 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,16-7,42 (m, 7H); 7,67 (d, J = 8 Hz; 1H); 7,90 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,21 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,36 (d, J = 8Hz, 1H); 8,62 (s, 1H); 8,67 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,14 (s, 1H); 10,59 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 116,77; 119,25; 120,25; 120,42; 122,93; 123,01; 123,92; 124,41; 124,77; 127,58; 127,88; 128,87; 129,74; 129,89; 131,68; 135,52; 136,73; 137,33; 138,21; 139,99; 140,06; 148,92; 149,88; 159,17; 180,41; 186,15; 190,83 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 496 (50, M⁺); 418 (20); 119 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 382 (3,7); 554 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3413; 2923; 1657; 1445; 1256; 1042 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₁H₂₁N₄O₃ ber.: 497,16137; gef.: 497,16021.

5,10-Dioxo-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-5,10-dihydro-benzo[g]isochinolin-7/8-carbaldehyd **20a''**

Ausbeute: 22%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,99 (s, 1H); 7,00 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,08 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,17-7,44 (m, 7H); 7,67 (d, J = 8 Hz; 1H); 7,92 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,21 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,28 (d, J = 8Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 8,71 (s, 1H); 10,18 (s, 1H); 10,57 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 116,80; 119,30; 120,21; 120,49; 122,92; 123,05; 124,02; 124,78; 124,90; 127,44; 127,78; 128,95; 129,88; 129,96; 131,55; 135,54; 136,79; 137,34; 138,21; 139,99; 140,12; 148,99; 149,70; 159,25; 180,44; 186,24; 190,99 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 496 (20, M⁺); 418 (20); 119 (50); 91 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 387 (3,5); 545 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3413; 2923; 1658; 1442; 1261; 1043 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₁H₂₁N₄O₃ ber.: 497,16137; gef.: 497,16003.

5,10-Dioxo-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-5,10-dihydro-benzo[g]isochinolin-7/8-carbaldehyd **20b'**

Ausbeute: 52%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2,27 (s, 3H); 2,36 (s, 3H); 6,97 (s, 1H); 7,00 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,02 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,16 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,25 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,40 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,67 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,91 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,19 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,36 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,61 (s, 1H); 8,67 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,14 (s, 1H); 10,69 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 20,82; 20,86; 116,36; 120,35; 120,90; 122,91; 122,99; 123,78; 127,52; 128,66; 129,36; 129,89; 130,27; 131,52; 133,59; 134,48; 135,62; 135,76; 136,67; 137,37; 137,46; 139,91; 148,87; 149,67; 153,27; 159,37; 180,37; 186,01; 190,87 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 524 (20, M⁺); 446 (10); 83 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 387 (3,6); 571 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410; 2922; 1653; 1510; 1257; 1041 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₃H₂₄NaN₄O₃ ber.: 547,17461; gef.: 547,17471.

5,10-Dioxo-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-5,10-dihydro-benzo[g]isochinolin-7/8-carbaldehyd **20b''**

Ausbeute: 25%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2,28 (s, 3H); 2,36 (s, 3H); 6,99 (s, 1H); 7,01 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,02 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,16 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,25 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,41 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,66 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,91 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,20 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,28 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,67 (d, J = 5 Hz, 1H); 8,71 (s, 1H); 10,19 (s, 1H); 10,68 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 20,83; 20,86; 116,59; 120,39; 120,86; 122,91; 122,96; 123,70; 127,98; 128,61; 129,04; 129,36; 130,27; 133,21; 133,62; 134,42; 134,56; 135,75; 136,68; 137,45; 138,54; 139,20; 148,87; 149,74; 153,43; 159,38; 180,55; 185,84; 190,80 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 524 (10, M⁺); 149 (30); 91 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 405 (3,5); 559 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3406; 2923; 1649; 1510; 1287; 1042 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{NaN}_4\text{O}_3$ ber.: 547,17461; gef.: 547,17444.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-5,10-dioxo-1-pyridin-2-yl-5,10-dihydro-benzo[g]isochinolin-7/8-carbaldehyd **20c'**

Ausbeute: 44%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1,27 (s, 9H); 1,34 (s, 9H); 6,97 (s, 1H); 7,03 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,23 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,24 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,37 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,38 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,69 (d, J = 8 Hz; 1H); 7,94 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,19 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,35 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,62 (s, 1H); 8,68 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,13 (s, 1H); 10,76 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 31,31; 31,38; 34,35; 34,52; 116,33; 119,97; 120,39; 120,85; 122,95; 123,64; 125,64; 126,61; 127,51; 128,78; 129,91; 131,53; 135,58; 135,70; 136,73; 137,23; 137,47; 139,87; 146,89; 148,04; 148,89; 149,56; 153,19; 159,38; 180,43; 185,99; 190,91 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 608 (40, M^+); 551 (40); 160 (100).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 398 (3,7); 561 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3403; 2956; 1658; 1514; 1257 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_3$ ber.: 609,28657; gef.: 609,28723.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-5,10-dioxo-1-pyridin-2-yl-5,10-dihydro-benzo[g]isochinolin-7/8-carbaldehyd **20c''**

Ausbeute: 27%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1,26 (s, 9H); 1,34 (s, 9H); 6,99 (s, 1H); 7,04 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,23 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,24 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,36 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,40 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,70 (d, J = 8 Hz; 1H); 7,93 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,19 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,27 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,65 (d, J = 5 Hz, 1H); 8,70 (s, 1H); 10,18 (s, 1H); 10,74 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 31,31; 31,38; 34,35; 34,51; 116,56; 119,98; 120,82; 122,91; 123,55; 123,78; 125,64; 126,61; 127,97; 128,73; 129,05; 133,19; 134,56; 135,70;

136,73; 137,31; 138,52; 139,17; 146,91; 147,98; 148,90; 149,62; 153,37; 159,38; 180,59; 185,81; 190,84 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 608 (30, M^+); 551 (20); 57 (100).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$ = 412 (3,6); 559 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3414; 2924; 1660; 1514; 1256 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_3$ ber.: 609,28657; gef.: 609,28637.

5,10-Dioxo-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-(3-trifluoromethyl-phenylamino)-5,10-dihydro-benzo[g]isochinolin-7/8-carbaldehyd **20e'**

Ausbeute: 47%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7,07 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,22 (s, 1H); 7,26-7,31 (m, 4H); 7,34 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,40 (d, J = 8 Hz, 1); 7,45 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,71 (d, J = 8 Hz; 1H); 7,95 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,01 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,22-8,27 (m, 2H); 8,61-8,63 (m, 2H); 10,16 (s, 1H); 10,19 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 115,91; 117,05; 118,06; 120,03; 120,40; 121,83; 123,07; 123,43; 125,78; 127,03; 127,69; 128,10; 129,30; 129,64; 130,09; 131,09; 132,02; 132,33; 133,89; 135,31; 136,86; 138,10; 138,56; 139,42; 140,28; 140,94; 148,84; 149,94; 154,32; 158,39; 180,57; 186,07; 190,56 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 632 (30, M^+); 554 (20); 57 (100).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$ = 369 (3,7); 522 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410; 2922; 1657; 1449; 1328; 1120 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_3$ ber.: 633,13613; gef.: 633,13707.

5,10-Dioxo-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-(3-trifluoromethyl-phenylamino)-5,10-dihydro-benzo[g]isochinolin-7/8-carbaldehyd **20e''**

Ausbeute: 22%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7,06 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,21 (s, 1H); 7,24-7,30 (m, 4H); 7,33 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,40 (d, J = 8 Hz, 1); 7,46 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,69 (d, J = 8 Hz; 1H);

7,97 (t, $J = 8$ Hz, 1H); 8,00 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 8,21-8,27 (m, 2H); 8,60-8,64 (m, 2H); 10,19 (s, 1H); 10,20 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 115,99; 117,20; 117,99; 120,13; 120,41; 121,82; 123,14; 123,33; 125,78; 127,01; 127,72; 128,04; 129,19; 129,67; 130,15; 130,99; 131,98; 132,30; 133,95; 135,33; 136,90; 138,01; 138,44; 139,49; 140,33; 140,99; 148,80; 149,97; 154,45; 158,47; 180,65; 186,27; 190,67$ ppm.

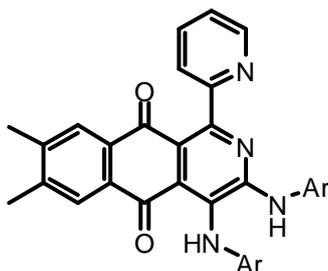
MS (EI): m/z (%) = 632 (25, M^+); 554 (20); 57 (100).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 370$ (3,6); 525 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3412; 2923; 1660; 1450; 1331; 1119$ cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_3$ ber.: 633,13613; gef.: 633,13641.

6.1.2.5. 6,7-Dimethyl-2-azaanthrachinone **21**



3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-7,8-dimethyl-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion **21c**

Ausbeute: 77%

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,27$ (s, 9H); 1,33 (s, 9H); 2,32 (s, 3H); 2,35 (s, 3H); 7,00-7,35 (m, 9H); 7,39 (t, $J = 6$ Hz, 1H); 7,65 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 7,85 (s, 1H); 7,90 (t, $J = 8$ Hz, 1H); 7,91 (s, 1H); 8,66 (d, $J = 5$ Hz, 1H); 10,54 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 20,12; 20,21; 31,36; 31,43; 34,31; 34,42; 116,98; 119,77; 120,15; 122,59; 122,99; 124,86; 125,31; 125,54; 126,40; 127,50; 127,87; 128,01; 131,90; 132,69; 136,53; 138,07; 142,92; 144,38; 146,27; 146,99; 148,70; 149,87; 152,77; 159,99; 181,60; 186,95$ ppm.

MS (EI): m/z (%) = 608 (40, M^+); 551 (40); 160 (80); 134 (100).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 532$ (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3249; 2954; 1661; 1513; 1289; 1113$ cm^{-1} .

HRMS: für C₄₀H₄₁N₄O₂ ber.: 609,32295; gef.: 609,32298.

7,8-Dimethyl-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-(3-trifluoromethyl-phenylamino)-benzo[glisochinolin-5,10-dion **21e**

Ausbeute: 73%

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2,36 (s, 3H); 2,37 (s, 3H); 7,00-7,35 (m, 9H); 7,44 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,69 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,84 (s, 1H); 7,95 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,00 (s, 1H); 8,59 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,13 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 20,11; 20,25; 115,65; 116,84; 118,82; 119,40; 119,93; 121,43; 122,37; 122,87; 123,20; 123,32; 125,27; 125,62; 127,60; 127,70; 128,02; 128,22; 129,03; 129,15; 129,88; 131,44; 131,77; 132,37; 137,22; 138,91; 141,48; 143,44; 145,15; 148,08; 149,95; 158,57; 181,51; 186,65 ppm.

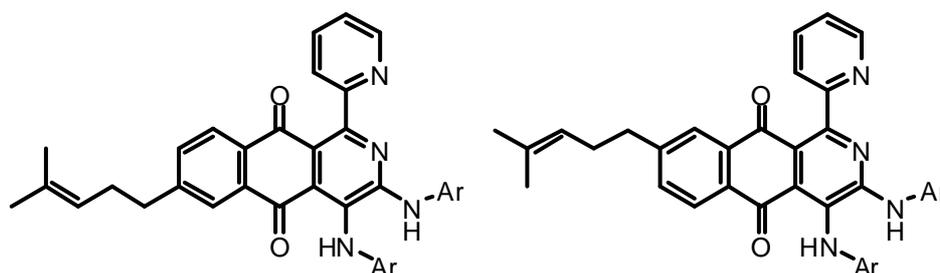
MS (EI): m/z (%) = 632 (100, M⁺); 554 (40); 175 (80).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 343 (4,0); 498 (4,0) nm.

IR (ATR): ν̃ = 3254; 2984; 1656; 1333; 1113 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₄H₂₃F₆N₄O₂ ber.: 633,17252; gef.: 633,17446.

6.1.2.6. 7-/8-(4-Methyl-pent-3-enyl)-2-azaanthrachinone **23**



7/8-(4-Methyl-pent-3-enyl)-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-benzo[glisochinolin-5,10-dion **23a'**

Ausbeute: 31%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,53 (s, 3H); 1,68 (s, 3H); 2,35 (q, J = 7 Hz, 2H); 2,72 (t, J = 8 Hz, 2H); 5,12 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,00-7,38 (m, 11H); 7,40 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,47 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,64 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,90 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,95 (s, 1H); 8,07 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,46 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 17,71; 25,66; 29,30; 36,39; 119,96; 120,13; 122,76; 122,75; 122,81; 123,56; 123,76; 126,67; 126,77; 126,88; 127,20; 127,44; 128,81; 129,05; 129,16; 129,60; 131,85; 133,00; 133,67; 134,63; 136,93; 138,57; 140,76; 148,56; 150,16; 159,55; 181,75; 186,81 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 550 (30, M⁺); 472 (10); 93 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 523 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3412; 2923; 1660; 1494; 1255 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₆H₃₁N₄O₂ ber.: 551,24470; gef.: 551,24257.

7/8-(4-Methyl-pent-3-enyl)-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-benzo[glisochinolin-5,10-dion **23a''**

Ausbeute: 35%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,56 (s, 3H); 1,70 (s, 3H); 2,35 (q, J = 7 Hz, 2H); 2,77 (t, J = 8 Hz, 2H); 5,15 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,00-7,40 (m, 11H); 7,42 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,51 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,66 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,90 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,99 (s, 1H); 8,05 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,44 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 17,26; 25,21; 28,84; 35,68; 119,97; 120,10; 122,73; 122,86; 123,18; 123,56; 123,80; 126,40; 127,14; 127,49; 128,25; 128,66; 128,81; 129,05; 129,15; 129,61; 132,63; 133,07; 133,77; 134,91; 138,57; 140,68; 148,44; 148,66; 150,10; 159,58; 181,39; 187,20 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 550 (30, M⁺); 472 (10); 93 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 364 (3,7); 521 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3412; 2922; 1658; 1494; 1261 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₆H₃₁N₄O₂ ber.: 551,24470; gef.: 551,24284.

7/8-(4-Methyl-pent-3-enyl)-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **23b'**

Ausbeute: 29%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,53 (s, 3H); 1,68 (s, 3H); 2,24 (s, 3H); 2,32 (s, 3H); 2,35 (q, J = 7 Hz, 2H); 2,72 (t, J = 8 Hz, 2H); 5,12 (t, J = 8 Hz, 1H); 6,92 (s, 1H); 6,96 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,98 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,10 (d, J = 8 Hz, 2 Hz); 7,26 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,40 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,47 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,64 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,90 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,95 (s, 1H); 8,07 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,53 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 17,71; 20,78; 20,81; 25,67; 29,31; 36,37; 117,03; 120,15; 120,32; 122,67; 122,78; 123,04; 124,73; 126,71; 126,80; 128,03; 129,26; 130,09; 131,91; 132,95; 133,05; 133,53; 133,58; 134,70; 136,08; 136,63; 138,05; 148,61; 149,89; 149,92; 152,81; 159,79; 181,71; 186,73 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 578 (100, M⁺); 500 (50); 106 (90).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 535 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3249; 2915; 1654; 1508; 1260 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₈H₃₅N₄O₂ ber.: 579,27600; gef.: 579,27769.

7/8-(4-Methyl-pent-3-enyl)-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **23b''**

Ausbeute: 32%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,54 (s, 3H); 1,68 (s, 3H); 2,25 (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 2,36 (q, J = 7 Hz, 2H); 2,74 (t, J = 8 Hz, 2H); 5,14 (t, J = 8 Hz, 1H); 6,92 (s, 1H); 6,94 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,99 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,10 (d, J = 8 Hz, 2 Hz); 7,25 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,40 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,47 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,64 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,88 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,95 (s, 1H); 8,00 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,52 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 17,71; 20,80; 20,81; 25,67; 29,33; 36,19; 117,12; 120,20; 120,34; 122,26; 122,80; 123,26; 124,44; 126,20; 127,05; 128,13; 129,28; 130,11; 131,37; 132,65; 133,11; 133,53; 133,64; 134,65; 136,05; 137,02; 137,94; 148,17; 148,42; 149,81; 152,01; 159,63; 181,33; 187,04 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 578 (100, M^+); 500 (50); 106 (40).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 531$ (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3410; 2916; 1657; 1510; 1259$ cm⁻¹.

HRMS: für C₃₈H₃₅N₄O₂ ber.: 579,27600; gef.: 579,27794.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-7/8-(4-methyl-pent-3-enyl)-1-pyridin-2-yl-
benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **23c'**

Ausbeute: 25%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1,26$ (s, 9H); 1,34 (s, 9H); 1,52 (s, 3H); 1,66 (s, 3H); 2,29 (q, $J = 7$ Hz, 2H); 2,71 (t, $J = 8$ Hz, 2H); 5,10 (t, $J = 8$ Hz, 1H); 6,97 (s, 1H); 7,02 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7,21-7,35 (m, 6H); 7,42 (t, $J = 6$ Hz, 1H); 7,51 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 7,65 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 7,92 (s, 1H); 8,02 (t, $J = 8$ Hz, 1H); 8,09 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 8,67 (d, $J = 5$ Hz, 1H); 10,60 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): $\delta = 17,68; 25,64; 29,29; 31,25; 31,40; 34,19; 34,42; 36,35; 117,06; 119,88; 120,27; 122,54; 122,75; 122,87; 123,34; 124,16; 125,58; 126,23; 126,45; 127,10; 128,24; 131,92; 132,94; 133,61; 133,78; 134,01; 134,61; 135,99; 137,90; 146,49; 146,85; 147,22; 148,56; 149,94; 181,88; 186,77$ ppm.

MS (EI): m/z (%) = 662 (10, M^+); 605 (10); 134 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 533$ (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3411; 2962; 1660; 1516; 1260$ cm⁻¹.

HRMS: für C₄₄H₄₇N₄O₂ ber.: 663,36990; gef.: 663,37076.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-7/8-(4-methyl-pent-3-enyl)-1-pyridin-2-yl-
benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **23c''**

Ausbeute: 37%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1,26$ (s, 9H); 1,33 (s, 9H); 1,54 (s, 3H); 1,61 (s, 3H); 2,36 (q, $J = 7$ Hz, 2H); 2,76 (t, $J = 8$ Hz, 2H); 5,14 (t, $J = 8$ Hz, 1H); 6,94 (s, 1H); 6,98 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7,20-7,25 (m, 6H); 7,43 (t, $J = 6$ Hz, 1H); 7,48 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 7,67 (d, $J = 8$ Hz, 1H);

7,88 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,95 (s, 1H); 8,00 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,67 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,58 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 17,75; 25,70; 29,25; 31,32; 31,40; 34,32; 34,44; 37,48; 117,15; 119,86; 120,31; 122,24; 122,75; 122,87; 123,34; 124,16; 125,58; 126,23; 126,47; 127,06; 128,34; 131,57; 132,58; 133,04; 133,78; 134,01; 134,70; 135,98; 137,84; 146,49; 146,85; 147,29; 148,50; 149,81; 181,39; 187,09 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 662 (30, M⁺); 605 (10); 224 (60); 175 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 369 (3,7); 534 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3411; 2927; 1656; 1514; 1260 cm⁻¹.

HRMS: für C₄₄H₄₇N₄O₂ ber.: 663,36990; gef.: 663,37040.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-7/8-(4-methyl-pent-3-enyl)-1-pyridin-2-yl-
benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **23d'**

Ausbeute: 34%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,52 (s, 3H); 1,66 (s, 3H); 2,36 (q, J = 7 Hz, 2H); 2,74 (t, J = 8 Hz, 2H); 5,10 (t, J = 8 Hz, 1H); ; 6,86 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,95 (s, 1H); 7,16-7,43 (m, 6H); 7,50 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,62 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,67 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,94 (s, 1H); 8,02 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,08 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,69 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,25 (s, 1H) ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 17,72; 25,55; 29,30; 36,44; 116,11; 116,27; 117,92; 120,86; 121,17; 121,66; 122,66; 125,20; 126,87; 127,07; 127,23; 128,12; 131,63; 131,83; 132,58; 133,05; 133,93; 135,21; 137,71; 139,91; 147,94; 148,64; 150,08; 153,43; 181,56; 186,64 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 707 (30, M⁺); 638 (10); 171 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 516 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3247; 2959; 1652; 1485; 1259 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₆H₂₉Br₂N₄O₂ ber.: 707,06575; gef.: 707,06743.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-7/8-(4-methyl-pent-3-enyl)-1-pyridin-2-yl-benzo[g]lisoquinolin-5,10-dion **23d''**

Ausbeute: 30%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 10:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,54 (s, 3H); 1,68 (s, 3H); 2,33 (q, J = 7 Hz, 2H); 2,76 (t, J = 8 Hz, 2H); 5,12 (t, J = 8 Hz, 1H); 6,84 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,99 (s, 1H); 7,26-7,40 (m, 6H); 7,47 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,56 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,62 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,97 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,99 (s, 1H); 8,00 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,52 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 17,61; 25,65; 29,69; 36,15; 116,09; 116,15; 117,92; 120,75; 121,60; 122,59; 123,07; 123,34; 126,42; 126,54; 126,78; 127,23; 131,34; 131,79; 132,46; 133,15; 133,51; 135,21; 137,40; 139,89; 147,94; 148,97; 150,05; 158,71; 181,07; 187,12 ppm.

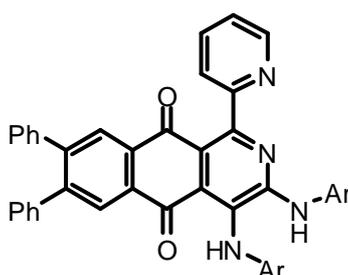
MS (EI): m/z (%) = 707 (80, M⁺); 630 (10); 171 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 363 (3,7); 515 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3247; 2923; 1652; 1485; 1268 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₆H₂₉Br₂N₄O₂ ber.: 707,06575; gef.: 707,06842.

6.1.2.7. 6,7-Diphenyl-2-azaanthrachinone **24**



7,8-Diphenyl-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-benzo[g]lisoquinolin-5,10-dion **24a**

Ausbeute: 65%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7,00-7,37 (m, 21H); 7,40 (t, J = 6Hz, 1H); 7,70 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,91 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,17 (s, 1H); 8, 23 (s, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,50 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 117,48; 120,05; 120,11; 121,33; 122,31; 123,25; 123,60; 123,85; 125,47; 127,59; 127,62; 128,07; 128,19; 128,55; 128,80; 129,14; 129,43; 129,59; 129,65; 132,53; 133,34; 137,01; 138,48; 139,56; 139,73; 140,52; 145,58; 146,77; 148,36; 150,03; 152,81; 159,32; 181,25; 186,57 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 620 (60, M⁺); 542 (50); 310 (50); 77 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 354 (4,6); 529 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3406; 2923; 1656; 1441; 1237 cm⁻¹.

HRMS: für C₄₂H₂₉N₄O₂ ber.: 621,22905; gef.: 621,22640.

7,8-Diphenyl-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-benzo[g]isochinolin-5,10-dion **24b**

Ausbeute: 71%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,27 (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 6,99-7,30 (m, 12H); 7,41 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,67 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,93 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,20 (s, 1H); 8,27 (s, 1H); 8,67 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,66 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 20,83; 20,85; 120,25; 120,48; 122,75; 123,12; 124,69; 125,30; 127,57; 127,74; 128,05; 128,17; 128,23; 128,29; 129,03; 129,07; 129,30; 129,43; 129,59; 129,65; 130,16; 132,67; 133,25; 133,51; 133,84; 135,98; 136,79; 137,88; 139,63; 139,81; 145,50; 146,66; 148,51; 149,92; 181,29; 186,74 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 647 (5, M⁺); 310 (30); 106 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 544 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410; 2965; 1658; 1510; 1259 cm⁻¹.

HRMS: für C₄₄H₃₃N₄O₂ ber.: 649,26035; gef.: 649,26135.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-7,8-diphenyl-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isochinolin-5,10-dion **24c**

Ausbeute: 68%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,27 (s, 9H); 1,34 (s, 9H); 6,99-7,40 (m, 19H); 7,41 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,68 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,91 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,20 (s, 1H); 8,26 (s, 1H); 8,67 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,68 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 30,39; 30,42; 33,43; 33,47; 118,45; 118,94; 119,43; 119,76; 121,96; 122,25; 124,61; 124,72; 124,96; 125,49; 126,10; 126,56; 127,06; 127,18; 127,45; 128,08; 128,42; 128,67; 131,69; 132,48; 133,51; 134,98; 136,52; 136,78; 138,65; 138,82; 144,52; 145,56; 146,38; 147,54; 148,86; 159,73; 180,32; 185,63$ ppm.

MS (EI): m/z (%) = 732 (20, M^+); 675 (30); 57 (100).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 549$ (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3410; 2959; 1656; 1515; 1229$ cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{O}_2$ ber.: 733,35425; gef.: 733,35158.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-7,8-diphenyl-1-pyridin-2-yl-benzo[glisochinolin-5,10-dion

24d

Ausbeute: 62%

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 6,85$ (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7,06 (s, 1H); 7,15-7,43 (m, 16H); 7,50 (t, $J = 6$ Hz, 1H); 7,67 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 8,00 (t, $J = 8$ Hz, 1H); 8,17 (s, 1H); 8,21 (s, 1H); 8,66 (d, $J = 5$ Hz, 1H); 10,24 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 116,21; 116,36; 120,93; 121,72; 123,33; 125,30; 127,69; 127,73; 128,12; 128,22; 129,03; 129,26; 129,53; 129,60; 131,84; 132,28; 132,35; 132,48; 133,07; 137,31; 139,40; 139,55; 139,75; 145,93; 147,16; 150,10; 181,13; 186,53$ ppm.

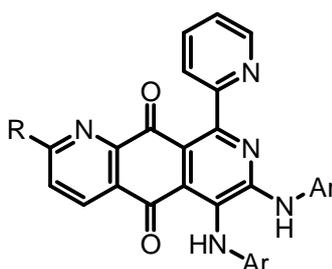
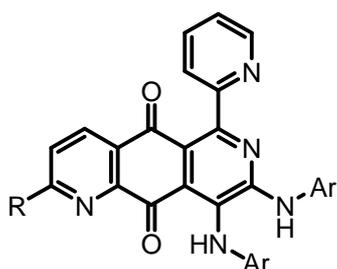
MS (EI): m/z (%) = 778 (60, M^+); 700 (30); 171 (100).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 375$ (4,1); 521 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3410; 2923; 1659; 1485; 1227$ cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ ber.: 777,05010; gef.: 777,04866.

6.1.2.8. Diazachinone (aus Chinolin-5,8-dionen) **25, 26, 27, 28**



R = H	25d
Me	26b,c
CN	27b,c,d
CHO	28b

7,8-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-5-pyridin-2-yl-1,6-diazaanthrachinon / 5,6-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-8-pyridin-2-yl-1,7-diazaanthrachinon 25d'

Ausbeute: 42%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,88 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,05 (s, 1H); 7,29-7,36 (m, 4H); 7,41 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,51 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,68 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,69 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,02 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,44 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,03 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,40 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 116,52; 116,62; 120,97; 121,77; 122,88; 123,21; 126,26; 126,91; 128,35; 130,85; 131,63; 131,90; 132,58; 135,39; 136,78; 137,14; 139,49; 148,69; 148,97; 150,17; 154,12; 154,59; 158,76; 180,51; 185,25 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 627 (100, M⁺); 546 (100); 78 (30).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 378 (3,7); 528 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3234; 2923; 1652; 1485; 1269 cm⁻¹.

HRMS: für C₂₉H₁₈Br₂N₅O₂ ber.: 625,98275; gef.: 625,98456.

7,8-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-5-pyridin-2-yl-1,6-diaza-anthrachinon / 5,6-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-8-pyridin-2-yl-1,7-diazaanthrachinon 25d''

Ausbeute: 35%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,85 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,14 (s, 1H); 7,31-7,36 (m, 4H); 7,41 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,45 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,65 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,68 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,93 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,46 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,61 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,04 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,08 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 113,17; 115,62; 119,44; 120,01; 123,64; 123,68; 124,30; 124,71; 122,66; 128,32; 131,22; 131,65; 131,85; 134,97; 135,25; 138,85; 139,70; 142,31; 146,86; 149,61; 152,35; 155,48; 157,39; 180,24; 184,56 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 627 (100, M⁺); 546 (40); 273 (40); 78 (30).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 383 (3,7); 525 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410; 2927; 1666; 1483; 1239 cm⁻¹.

HRMS: für C₂₉H₁₈Br₂N₅O₂ ber.: 625,98275; gef.: 625,98509.

2-Methyl-5-pyridin-2-yl-7,8-bis-p-tolylamino-1,6-diazaanthrachinon / 2-Methyl-8-pyridin-2-yl-5,6-bis-p-tolylamino-1,7-diazaanthrachinon 26b'

Ausbeute: 39%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:1

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2,28 (s, 3H); 2,35 (s, 3H); 2,78 (s, 3H); 6,99-7,04 (m, 5H); 7,14 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,27 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,36 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,48 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,62 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,86 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,34 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,64 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 20,82; 20,84; 25,28; 115,82; 120,37; 120,60; 122,84; 122,98; 124,14; 128,13; 128,77; 129,34; 129,63; 130,20; 133,52; 134,13; 135,50; 135,81; 136,62; 137,52; 148,53; 148,82; 149,94; 152,96; 159,47; 164,50; 180,71; 185,49 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 511 (15, M⁺); 496 (20); 223 (40); 149 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 390 (3,7); 557 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3407; 2920; 1673; 1510; 1267 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₂H₂₆N₅O₂ ber.: 512,20865; gef.: 512,20949.

2-Methyl-5-pyridin-2-yl-7,8-bis-p-tolylamino-1,6-diaza-anthrachinon / 2-Methyl-8-pyridin-2-yl-5,6-bis-p-tolylamino-1,7-diazaanthrachinon 26b''

Ausbeute: 42%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:1

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2,28 (s, 3H); 2,35 (s, 3H); 2,76 (s, 3H); 6,95 (s, 1H); 7,00 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,03 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,15 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,27 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,35 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,50 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,67 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,86 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,42 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,65 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,52 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 20,83; 20,85; 25,29; 115,92; 120,42; 120,61; 122,95; 123,05; 123,98; 128,32; 128,55; 129,44; 129,40; 130,52; 133,43; 133,98; 135,57; 135,80; 136,88; 137,41; 148,70; 148,88; 150,11; 152,88; 159,40; 164,51; 180,79; 185,62 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 511 (20, M⁺); 496 (20); 223 (50); 106 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 387 (3,7); 549 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3406; 2921; 1651; 1508; 1287 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₂H₂₆N₅O₂ ber.: 512,20865; gef.: 512,20939.

7,8-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-2-methyl-5-pyridin-2-yl-1,6-diazaanthrachinon / 5,6-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-2-methyl-8-pyridin-2-yl-1,7-diazaanthrachinon 26c'

Ausbeute: 41%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,26 (s, 9H); 1,34 (s, 9H); 2,77 (s, 3H); 6,98 (s, 1H); 7,03 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,20-7,30 (m, 4H); 7,36 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,45 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,50 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,75 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,06 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,33 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,70 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,98 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 25,12; 31,64; 31,69; 34,41; 34,48; 116,79; 119,29; 120,89; 122,45; 123,18; 123,51; 124,35; 125,57; 126,17; 127,02; 127,32; 127,81; 129,05; 131,08; 132,78; 135,29; 138,51; 139,48; 143,48; 145,74; 148,37; 152,39; 159,69; 180,32; 185,47 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 595 (30, M⁺); 582 (35); 283 (50); 57 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 389 (3,5); 557 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410; 2923; 1462; 1262 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₈H₃₈N₅O₂ ber.: 596,30255; gef.: 596,302233.

7,8-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-2-methyl-5-pyridin-2-yl-1,6-diazaanthrachinon / 5,6-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-2-methyl-8-pyridin-2-yl-1,7-diazaanthrachinon 26c''

Ausbeute: 36%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,28 (s, 9H); 1,36 (s, 9H); 2,76 (s, 3H); 6,96 (s, 1H); 7,07 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,20-7,36 (m, 4H); 7,39 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,41 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,47 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,72 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,96 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,43 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,67 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,61 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 25,11; 31,63; 31,70; 34,38; 34,47; 116,81; 119,30; 120,86; 122,48; 123,13; 123,47; 124,39; 125,54; 126,21; 126,95; 127,29; 127,76; 129,08; 131,05; 132,73; 135,31; 138,48; 139,50; 143,51; 145,77; 148,31; 152,36; 159,70; 180,22; 185,54 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 595 (40, M⁺); 582 (40); 283 (50); 57 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 389 (3,5); 558 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410; 2923; 1462; 1262 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_2$ ber.: 596,30255; gef.: 596,30230.

9,10-Dioxo-5-pyridin-2-yl-7,8-bis-*p*-tolylamino-9,10-dihydro-1,6-diazaanthracen-2/3-carbonitril / 9,10-Dioxo-8-pyridin-2-yl-5,6-bis-*p*-tolylamino-9,10-dihydro-1,7-diazaanthracen-2-carbonitril **27b'**

Ausbeute: 36%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:1

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 2,26 (s, 3H); 2,36 (s, 3H); 6,99-7,03 (m, 3H); 7,15-7,20 (m, 6H); 7,38 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,66 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,91 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,60-8,66 (m, 3H); 10,74 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 20,84; 20,92; 116,02; 117,07; 120,43; 121,44; 121,91; 123,18; 129,14; 129,32; 129,42; 129,76; 130,27; 130,37; 130,85; 131,84; 134,03; 135,30; 136,51; 137,05; 137,15; 138,32; 148,76; 149,10; 150,49; 158,22; 178,05; 184,05 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 522 (15, M^+); 507 (10); 106 (100).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 411 (3,8); 584 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3405; 2923; 1674; 1510; 1270 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_2$ ber.: 523,18825; gef.: 523,18897.

9,10-Dioxo-5-pyridin-2-yl-7,8-bis-*p*-tolylamino-9,10-dihydro-1,6-diazaanthracen-2/3-carbonitril / 9,10-Dioxo-8-pyridin-2-yl-5,6-bis-*p*-tolylamino-9,10-dihydro-1,7-diazaanthracen-2-carbonitril **27b''**

Ausbeute: 42%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:1

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 2,25 (s, 3H); 2,35 (s, 3H); 7,00-7,04 (m, 3H); 7,11-7,22 (m, 6H); 7,43 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,68 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,95 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,55-8,62 (m, 3H); 10,80 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 20,85; 20,91; 116,03; 117,10; 120,56; 121,39; 122,02; 123,18; 129,20; 129,39; 129,52; 129,98; 130,20; 130,40; 130,73; 132,05; 133,93; 135,35; 136,55; 137,14; 137,25; 138,38; 148,80; 149,19; 150,78; 158,55; 178,35; 184,45 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 522 (20, M^+); 507 (10); 106 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 412 (3,8); 587 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3405; 2923; 1674; 1510; 1270 cm^{-1} .

HRMS: für C₃₂H₂₃N₆O₂ ber.: 523,18825; gef.: 523,18885.

7,8-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-9,10-dioxo-5-pyridin-2-yl-9,10-dihydro-1,6-diazaanthracen-2-carbonitril / 5,6-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-9,10-dioxo-8-pyridin-2-yl-9,10-dihydro-1,7-diazaanthracen-2-carbonitril 27c'

Ausbeute: 35%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,26 (s, 9H); 1,37 (s, 9H); 6,92 (s, 1H); 7,05 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,19-7,25 (m, 4H); 7,42 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,50 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,89 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,98 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,06 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,48 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,71 (d, J = 5 Hz, 1H); 11,38 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 30,40; 30,43; 33,38; 33,45; 116,03; 117,10; 120,56; 121,39; 121,98; 123,18; 129,20; 129,39; 129,52; 130,00; 130,21; 130,44; 130,73; 131,98; 134,01; 135,45; 136,60; 137,01; 137,29; 138,35; 148,81; 149,22; 150,81; 158,60; 180,40; 184,42 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 606 (20, M^+); 549 (30); 134 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 422 (3,5); 597 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3384; 2924; 1602; 1460; 1268 cm^{-1} .

HRMS: für C₃₈H₃₅N₆O₂ ber.: 607,28215; gef.: 607,28256.

7,8-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-9,10-dioxo-5-pyridin-2-yl-9,10-dihydro-1,6-diazaanthracen-2-carbonitril / 5,6-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-9,10-dioxo-8-pyridin-2-yl-9,10-dihydro-1,7-diazaanthracen-2-carbonitril 27c''

Ausbeute: 38%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,27 (s, 9H); 1,35 (s, 9H); 6,98 (s, 1H); 7,03 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,15-7,27 (m, 4H); 7,43 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,52 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,90 (d, J = 8 Hz, 1H);

7,99 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,08 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,45 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,70 (d, J = 5 Hz, 1H); 11,40 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 30,40; 30,43; 33,38; 33,45; 116,03; 117,10; 120,56; 121,39; 122,14; 123,25; 129,15; 129,31; 129,50; 129,82; 130,19; 130,38; 130,65; 131,95; 133,87; 135,37; 136,58; 137,03; 137,19; 138,29; 148,79; 149,12; 150,68; 158,55; 180,35; 184,55 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 606 (25, M⁺); 549 (30); 134 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 423 (3,5); 598 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3394; 2923; 1602; 1461; 1269 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₈H₃₅N₆O₂ ber.: 607,28215; gef.: 607,28243.

7,8-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-9,10-dioxo-5-pyridin-2-yl-9,10-dihydro-1,6-diazaanthracen-2-carbonitril / 5,6-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-9,10-dioxo-8-pyridin-2-yl-9,10-dihydro-1,7-diazaanthracen-2-carbonitril 27d'

Ausbeute: 35%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,98 (s, 1H); 7,00 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,23 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,35 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,48 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,51 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,94 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,01 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,32 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,65 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,70 (d, J = 5 Hz, 1H); 11,59 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-d₆): δ = 112,85; 115,58; 117,16; 118,78; 119,75; 122,34; 123,66; 123,76; 124,99; 128,67; 131,64; 131,73; 132,42; 132,87; 136,97; 137,29; 137,80; 138,78; 142,16; 148,50; 148,89; 150,35; 152,34; 158,44; 178,88; 183,25 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 652 (20, M⁺); 173 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 410 (3,7); 566 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3365; 2925; 1671; 1485; 1268 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₀H₁₇Br₂N₆O₂ ber.: 650,97799; gef.: 650,97945.

7,8-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-9,10-dioxo-5-pyridin-2-yl-9,10-dihydro-1,6-diazaanthracen-2-carbonitril / 5,6-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-9,10-dioxo-8-pyridin-2-yl-9,10-dihydro-1,7-diazaanthracen-2-carbonitril **27d''**

Ausbeute: 34%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,97 (s, 1H); 7,01 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,25 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,37 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,45 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,50 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,91 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,01 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,35 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,67 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,71 (d, J = 5 Hz, 1H); 11,55 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-d₆): δ = 112,89; 115,63; 117,24; 118,81; 119,78; 122,37; 123,70; 123,76; 125,03; 128,67; 131,72; 131,79; 132,31; 132,90; 137,01; 137,25; 137,79; 138,81; 142,25; 148,67; 148,97; 150,25; 152,35; 158,38; 179,05; 183,45 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 652 (25, M⁺); 173 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 405 (3,7); 568 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3364; 2923; 1665; 1483; 1265 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₀H₁₇Br₂N₆O₂ ber.: 650,97799; gef.: 650,97912.

7,8-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-9,10-dioxo-5-pyridin-2-yl-9,10-dihydro-1,6-diazaanthracen-2/3-carbaldehyd / 5,6-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-9,10-dioxo-8-pyridin-2-yl-9,10-dihydro-1,7-diazaanthracen-2-carbaldehyd **28b'**

Ausbeute: 34%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,25 (s, 3H); 2,35 (s, 3H); 6,99 (s, 1H); 7,03 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,27 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,41 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,47 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,51 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,92 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,00 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,36 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,65 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,72 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,92 (s, 1H) 10,45 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 20,84; 20,92; 116,23; 117,18; 120,35; 121,51; 121,81; 123,18; 129,14; 129,32; 129,42; 129,76; 130,27; 130,85; 131,85; 134,00; 135,32; 136,49; 137,16; 137,22; 138,38; 148,81; 149,25; 150,51; 158,28; 179,12; 184,22; 189,32 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 525 (50, M⁺); 324 (100); 78 (30).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 378 (3,7); 565 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3234; 2923; 1652; 1485; 1269 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: für $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_3$ ber.: 525,18009; gef.: 525,17982.

7,8-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-9,10-dioxo-5-pyridin-2-yl-9,10-dihydro-1,6-diaza-anthracen-2/3-carbaldehyd / 5,6-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-9,10-dioxo-8-pyridin-2-yl-9,10-dihydro-1,7-diazaanthracen-2-carbaldehyd **28b''**

Ausbeute: 30%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:1

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,24$ (s, 3H); 2,36 (s, 3H); 6,99 (s, 1H); 7,02 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H); 7,26 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H); 7,40 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H); 7,46 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H); 7,55 (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 1H); 7,95 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H); 8,04 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H); 8,40 (t, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H); 8,67 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H); 8,75 (d, $J = 5 \text{ Hz}$, 1H); 9,97 (s, 1H) 10,38 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 20,85; 20,90; 116,24; 117,20; 120,40; 121,52; 121,81; 123,18; 129,14; 129,32; 129,42; 129,76; 130,27; 130,85; 131,85; 134,00; 135,32; 136,49; 137,16; 137,22; 138,22; 148,71; 149,30; 150,50; 158,45; 180,17; 184,00; 189,28$ ppm.

MS (EI): m/z (%) = 525 (40, M^+); 324 (100); 108 (40).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 378$ (3,7); 563 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3234; 2923; 1652; 1485; 1269 \text{ cm}^{-1}$.

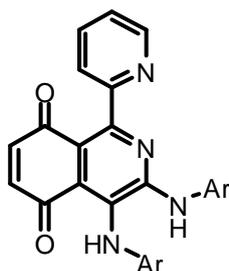
HRMS: für $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_3$ ber.: 525,18009; gef.: 525,17984.

6.2. Isochinolin-5,8-dione

6.2.1.1. 6,7-unsubstituierte Isochinolin-5,8-dione **29**

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der 6,7-unsubstituierten Isochinolin-5,8-dione:

1 mmol des entsprechenden Pyrido[1,2-*a*]pyrazins und 5 mmol 1,4-Benzochinon werden in 40 ml getrocknetem Methylenchlorid gelöst und zum Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung zur Trockne eingengt und an Kieselgel chromatographisch aufgereinigt. Es ist zu beachten, dass bei längeren Reaktionszeiten der Anteil an Diazachinon **4** zunimmt.



3,4-Bis-Phenylamino-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion **29a**

Ausbeute: 45%

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6,84 (s, 1H); 6,86 (s, 1H); 7,00-7,36 (m, 11H); 7,37 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,63 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,84 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,69 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,32 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 115,91; 120,20; 120,57; 123,06; 123,21; 123,46; 123,83; 124,37; 127,54; 128,85; 129,70; 136,93; 137,95; 138,32; 140,14; 140,79; 148,53; 149,81; 158,57; 183,05; 188,46 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 418 (20); 340 (10); 91 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 359 (3,7); 573 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3414; 2924; 1646; 1596; 1090 cm⁻¹.

HRMS: für C₂₆H₁₉N₄O₂ ber.: 419,15080; gef.: 419,15139.

1-Pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-isochinolin-5,8-dion 29b

Ausbeute: 47%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,26 (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 6,84 (s, 1H); 6,86 (s, 1H); 6,90 (s, 1H); 6,96 (d, J = 8 Hz; 2H); 7,00 (d, J = 8 Hz; 2H); 7,13 (d, J = 8 Hz; 2H); 7,21 (d, J = 8 Hz; 2H); 7,37 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,60 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,88 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,63 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,46 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 20,82; 20,85; 115,49; 120,27; 121,00; 122,47; 122,90; 123,11; 128,23; 129,32; 130,21; 133,47; 134,40; 135,78; 136,72; 137,36; 137,99; 140,78; 148,65; 149,55; 158,82; 183,05; 188,43 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 446 (50); 431 (50); 91 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 363 (3,7); 579 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410; 2922; 1639; 1506; 1090 cm⁻¹.

HRMS: für C₂₈H₂₂NaN₄O₂ ber.: 469,16405; gef.: 469,16477.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion 29d

Ausbeute: 39%

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6,86 (s, 1H); 6,88 (s, 1H); 6,97 (s, 1H); 7,28-7,42 (m, 8H); 7,43 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,58 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,89 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,65 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,96 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 116,30; 116,47; 116,55; 121,15; 121,67; 123,06; 123,21; 124,84; 126,27; 131,89; 132,56; 136,86; 137,26; 137,82; 139,53; 140,87; 148,72; 149,91; 158,19; 182,85; 188,44 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 576 (5); 255 (30); 57 (100).

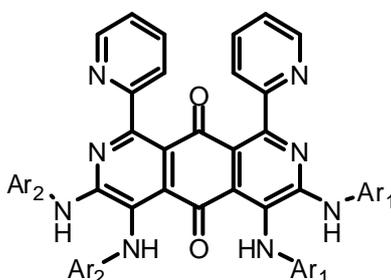
UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 358 (3,6); 557 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410; 2924; 1654; 1485; 1074 cm⁻¹.

HRMS: für C₂₆H₁₇Br₂N₄O₂ ber.: 574,97184; gef.: 574,97328.

1-Pyridin-2-yl-3,4-bis-(3-trifluoromethyl-phenylamino)-isochinolin-5,8-dion 29e**Ausbeute:** 35%**¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 6,85 (s, 1H); 6,86 (s, 1H); 7,00-7,39 (m, 8H); 7,37 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,62 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,85 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,92 (s, 1H); 8,54 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,95 (s, 1H) ppm.**¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 115,98; 116,77; 116,97; 119,90; 120,24; 121,46; 121,98; 120,24; 121,46; 121,98; 122,94; 123,13; 123,36; 125,42; 125,50; 125,79; 129,23; 129,96; 130,85; 131,72; 136,79; 137,74; 138,60; 140,78; 140,92; 148,76; 149,84; 153,11; 158,01; 182,94; 188,30 ppm.**MS (FAB in NBA):** m/z (%) = 554 (100); 485 (50).**UV/Vis (CHCl₃):** λ_{\max} (lg ϵ) = 349 (3,9); 535 (3,9) nm.**IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3249; 3092; 1661; 1456; 1113 cm⁻¹.**HRMS:** für C₂₈H₁₇F₆N₄O₂ ber.: 555,12557; gef.: 555,12341.

6.2.1.2. Asymmetrische Diazachinone 4

3,4-Bis-Phenylamino-1,8-di-pyridin-2-yl-5,6-bis-p-tolylamino-2,7-diaza-anthrachinon 4ab**Ausbeute:** 25%**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 2,26 (s, 3H); 2,31 (s, 3H); 6,70 (s, 1H); 6,77 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,92-7,37 (m, 17H); 7,40 (m, 2H); 7,62-7,87 (m, 4H); 8,70 (m, 2H); 10,04 (s, 1H); 10,11 (s, 1H) ppm.**¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 20,71; 20,79; 119,25; 119,72; 119,89; 119,94; 120,13; 120,31; 122,68; 123,19; 123,67; 123,86; 125,82; 126,58; 126,68; 128,76; 128,80; 129,06; 129,16; 129,25; 129,56; 129,70; 130,01; 130,12; 132,88; 133,77; 136,21; 138,81; 140,48;

141,11; 145,54; 148,42; 149,09; 149,19; 149,63; 156,12; 158,96; 159,15; 183,02; 189,97 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 756 (5); 604 (20); 44 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 374 (3,7); 590 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924; 1656; 1463; 1244 cm⁻¹.

HRMS: für C₅₀H₃₅N₈O₂F₆ ber.: 757,30394; gef.: 757,30422.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-1,8-di-pyridin-2-yl-5,6-bis-p-tolylamino-2,7-diaza-anthrachinon 4bc

Ausbeute: 15%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,28 (s, 9H); 1,32 (s, 9H); 2,29 (s, 3H); 2,32 (s, 3H); 6,87 (m, 2H); 7,04-7,06 (m, 4H); 7,4-7,18 (m, 8H); 7,20-2,24 (m, 6H); 7,41 (m, 2H); 7,53-7,60 (m, 2H); 8,02-8,13 (m, 2H); 8,31 (m, 2H); 8,73 (m, 2H); 10,11 (s, 1H); 9,12 (s, 1H); 10,81 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR: konnte aufgrund zu geringer Löslichkeit nicht angefertigt werden

MS (EI): m/z (%) = 868 (10); 251 (20); 78 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 595 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3418; 2923; 1648; 1514 cm⁻¹.

HRMS: für C₅₆H₅₃N₈O₂ ber.: 869,42915; gef.: 869,42967.

1,8-Di-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-5,6-bis-(3-trifluoromethyl-phenylamino)-2,7-diaza-anthrachinon 4be

Ausbeute: 23%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,25 (s, 3H); 2,28 (s, 3H); 6,71 (s, 1H); 6,78 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,86 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,98-7,30 (m, 12H); 7,32 (m, 2H); 7,52(d, J = 8 Hz, 1H); 7,84 (m, 3H); 8,00 (s, 1H); 8,62 (m, 2H); 9,71 (s, 1H); 10,05 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 20,79; 20,82; 115,74; 116,56; 116,63; 119,08; 119,40; 120,08; 120,70; 120,97; 121,23; 122,67; 123,00; 123,18; 124,33; 125,00; 125,92; 126,17; 127,30; 128,22; 128,98; 129,28; 129,61; 129,70; 130,04; 130,54; 131,05; 131,84; 133,10;

134,16; 136,00; 136,83; 137,11; 139,22; 141,30; 144,11; 147,67; 148,79; 149,25; 157,43; 157,65; 182,35; 188,51 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 893 (5); 111 (40); 57 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 593 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3425; 2924; 1651; 1332; 1117 cm⁻¹.

HRMS: für C₅₀H₃₅N₈O₂F₆ ber.: 893,27872; gef.: 893,27870.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-5,6-bis-(4-tert-butyl-phenylamino)-1,8-di-pyridin-2-yl-2,7-diaza-anthrachinon **4cd**

Ausbeute: 19%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,26 (s, 9H); 1,31 (s, 9H); 6,45 (s, 1H); 6,77 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,88 (s, 1H); 6,94 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,23 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,28-7,44 (m, 10H); 7,45 (m, 2H); 7,76-7,81 (m, 2H); 7,94-7,99 (m, 2H); 8,65 (d, J = 5 Hz, 1H); 8,67 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,68 (s, 1H); 10,19 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR: konnte aufgrund zu geringer Löslichkeit nicht angefertigt werden

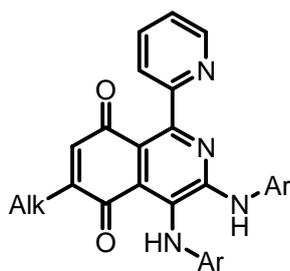
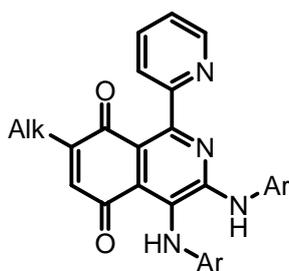
MS (EI): m/z (%) = 998 (5); 248 (40); 69 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 598 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3421; 2924; 1654; 1596; 1363 cm⁻¹.

HRMS: für C₅₄H₄₇Br₂N₈O₂ ber.: 997,21889; gef.: 997,21941.

6.2.1.3. 6-/7-Alkyl- und Brommethylisochinolin-5,8-dione **30 – 33**



Alk = Me	30b,c
CH(CH ₃) ₂	31c
C(CH ₃) ₃	32c
CH ₂ Br	33b

6/7-Methyl-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-isoquinolin-5,8-dion 30b'

Ausbeute: 50%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 2:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,12 (s, 3H); 2,25 (s, 3H); 2,33 (s, 3H); 6,68 (s, 1H); 6,92 (s, 1H); 6,96 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,02 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,11 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,24 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,34 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,57 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,84 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,62 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,38 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 16,09; 20,80; 20,82; 115,91; 120,19; 120,54; 122,79; 123,07; 123,24; 127,93; 129,29; 130,17; 133,26; 133,98; 135,95; 136,52; 137,70; 137,86; 146,88; 148,72; 149,77; 151,85; 159,03; 182,99; 188,98 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 460 (20, M⁺); 119 (30); 84 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 360 (3,6); 562 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3412; 2918; 1646; 1509; 1258 cm⁻¹.

HRMS: für C₂₉H₂₄NaN₄O₂ ber.: 483,17970; gef.: 483,18038.

6/7-Methyl-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-isoquinolin-5,8-dion 30b''

Ausbeute: 30%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 2:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,07 (s, 3H); 2,25 (s, 3H); 2,33 (s, 3H); 6,75 (s, 1H); 6,92 (d, J = 9 Hz, 2H); 6,97 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,02 (s, 1H); 7,12 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,23 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,36 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,56 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,85 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,63 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,36 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 16,65; 20,80; 20,82; 115,66; 120,17; 120,76; 122,75; 122,91; 123,17; 127,88; 129,29; 130,15; 133,27; 134,03; 135,41; 135,93; 136,60; 137,69; 148,75; 149,67; 150,51; 152,38; 159,35; 183,44; 188,17 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 460 (20, M⁺); 149 (60); 57 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 360 (3,6); 568 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3411; 2920; 1641; 1508; 1259 cm⁻¹.

HRMS: für C₂₉H₂₄N₄O₂ ber.: 461,19973; gef.: 461,19775.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-6/7-methyl-1-pyridin-2-yl-isoquinolin-5,8-dion 30c'

Ausbeute: 46%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 4:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,27 (s, 9H); 1,34 (s, 9H); 2,06 (s, 3H); 6,67 (s, 1H); 6,90 (s, 1H); 6,96 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,15-7,29 (m, 4H); 7,35 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,40 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,66 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,92 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,61 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,44 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 16,58; 31,33; 31,40; 34,33; 34,48; 116,11; 119,86; 120,93; 122,67; 123,08; 123,43; 125,60; 126,50; 128,27; 135,30; 135,88; 137,40; 137,45; 146,63; 147,72; 148,02; 149,44; 150,34; 150,93; 158,99; 183,68; 188,01 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 544 (80, M⁺); 487 (100); 257 (80).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 361 (4,1); 562 (3,8) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3414; 2962; 2906; 1639; 1511; 1256 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₅H₃₇N₄O₂ ber.: 545,29165; gef.: 545,29199.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-6/7-methyl-1-pyridin-2-yl-isoquinolin-5,8-dion 30c''

Ausbeute: 31%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 4:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,27 (s, 9H); 1,34 (s, 9H); 2,10 (s, 3H); 6,67 (s, 1H); 6,96 (s, 1H); 6,98 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,19-7,29 (m, 4H); 7,35 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,40 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,65 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,85 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,65 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,41 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 16,12; 31,34; 31,40; 34,32; 34,46; 116,00; 119,82; 120,51; 122,83; 123,11; 123,18; 125,58; 126,50; 128,08; 135,97; 135,97; 137,60; 137,81; 146,53; 146,93; 147,51; 148,57; 149,67; 151,54; 158,95; 183,01; 188,89 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 544 (100, M⁺); 487 (80); 257 (20).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 360 (3,7); 565 (3,8) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3415; 2962; 2905; 1651; 1513; 1260 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₅H₃₇N₄O₂ ber.: 545,29165; gef.: 545,29156.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-6/7-isopropyl-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion **31c'**

Ausbeute: 40%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,13-1,20 (m, 6H); 1,27 (s, 9H); 1,35 (s, 9H); 3,16 (m, 1H); 6,67 (s, 1H); 6,88 (s, 1H); 6,97 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,24-7,40 (m, 6H); 7,41 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,66 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,92 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,64 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,38 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 22,53; 27,10; 31,34; 31,41; 34,33; 34,48; 112,90; 119,82; 120,88; 122,75; 123,24; 125,59; 126,49; 127,94; 132,29; 135,95; 137,02; 137,58; 146,71; 147,68; 148,40; 149,38; 149,79; 151,61; 159,20; 159,61; 183,37; 188,68 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 572 (20, M⁺); 515 (30); 134 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 356 (3,7); 554 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3406; 2962; 2867; 1638; 1512; 1259 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₇H₄₁N₄O₂ ber.: 573,32295; gef.: 573,32431.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-6/7-isopropyl-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion **31c''**

Ausbeute: 25%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,15-1,18 (m, 6H); 1,26 (s, 9H); 1,33 (s, 9H); 3,18 (m, 1H); 6,63 (s, 1H); 6,90 (s, 1H); 6,98 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,22-7,30 (m, 6H); 7,41 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,66 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,88 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,62 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,50 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 21,53; 26,68; 31,32; 31,39; 34,32; 34,46; 112,85; 115,99; 119,83; 120,50; 122,85; 123,11; 123,51; 125,58; 126,50; 128,00; 134,81; 135,94; 136,65; 137,60; 146,56; 147,50; 148,71; 149,67; 156,07; 159,01; 183,63; 188,31 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 572 (60, M⁺); 515 (40); 152 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 567 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410; 2962; 2866; 1634; 1514; 1260 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₇H₄₁N₄O₂ ber.: 573,32295; gef.: 573,32440.

6/7-tert-Butyl-3,4-bis-(4-tert-butyl-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion 32c'

Ausbeute: 37%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,29 (s, 9H); 1,33 (s, 9H); 1,34 (s, 9H); 6,68 (s, 1H); 6,72 (s, 1H); 6,98 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,08 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,23-7,35 (m, 4H); 7,48 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,64 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,83 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,65 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,21 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 29,35; 29,72; 31,30; 31,43; 34,35; 34,48; 115,97; 119,95; 120,52; 122,95; 123,02; 123,30; 124,99; 125,69; 126,32; 127,67; 128,20; 136,03; 136,70; 137,78; 146,45; 147,40; 148,75; 150,00; 157,18; 158,92; 184,15; 188,60 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 586 (30, M⁺); 529 (30); 293 (60); 134 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 555 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3312; 2959; 1679; 1514; 1460 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₈H₄₃N₄O₂ ber.: 587,33860; gef.: 587,33961.

6/7-tert-Butyl-3,4-bis-(4-tert-butyl-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion 32c''

Ausbeute: 34%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,28 (s, 9H); 1,34 (s, 9H); 1,35 (s, 9H); 6,73 (s, 1H); 6,92 (s, 1H); 7,00 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,22-7,35 (m, 6H); 7,43 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,67 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,88 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,64 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,46 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 29,34; 29,71; 31,34; 31,41; 34,33; 34,46; 115,85; 119,89; 120,44; 122,89; 123,18; 123,37; 124,88; 125,58; 126,48; 127,77; 128,34; 135,96; 136,63; 137,83; 146,55; 147,36; 148,73; 150,01; 157,20; 158,90; 184,04; 188,87 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 586 (30, M⁺); 529 (30); 149 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 354 (3,6); 556 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3413; 2958; 1647; 1514; 1248 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₈H₄₃N₄O₂ ber.: 587,33860; gef.: 587,34069.

6/7-Bromomethyl-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-isoquinolin-5,8-dion 33b'

Ausbeute: 37%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 2:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,25 (s, 3H); 2,30 (s, 3H); 4,02 (s, 2H); 6,54 (s, 1H); 6,90 (s, 1H); 6,93 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,99 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,13 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,19 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,43 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,60 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,89 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,61 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,46 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 19,81; 19,86; 28,68; 111,74; 114,32; 116,67; 119,47; 120,15; 120,27; 122,33; 124,00; 128,00; 128,34; 129,25; 132,77; 133,67; 134,48; 135,78; 135,98; 140,08; 146,71; 148,53; 149,75; 179,26; 183,56 ppm.

MS (FAB in NBA): m/z (%) = 539 (100, M⁺+1).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 354 (3,7); 576 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3404; 2923; 1648; 1509; 1257 cm⁻¹.

HRMS: für C₂₉H₂₄BrN₄O₂ ber.: 539,10824; gef.: 539,10843.

6/7-Bromomethyl-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-isoquinolin-5,8-dion 33b''

Ausbeute: 33%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 2:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,24 (s, 3H); 2,31 (s, 3H); 4,00 (s, 2H); 6,55 (s, 1H); 6,91 (s, 1H); 6,94 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,00 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,13 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,19 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,43 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,60 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,92 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,61 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,50 (s, 1H) ppm.

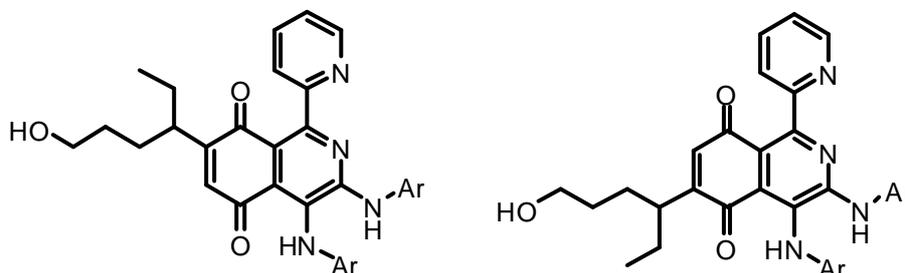
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 19,85; 19,89; 28,70; 111,79; 114,30; 116,61; 119,50; 120,15; 120,29; 122,33; 124,00; 128,00; 128,35; 129,27; 132,80; 133,61; 134,49; 135,78; 135,98; 140,08; 146,73; 148,58; 149,75; 179,21; 183,59 ppm.

MS (FAB in NBA): m/z (%) = 539 (100, M⁺+1).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 355 (3,7); 578 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3404; 2924; 1647; 1510; 1256 cm⁻¹.

HRMS: für C₂₉H₂₄BrN₄O₂ ber.: 539,10824; gef.: 539,10831.

6.2.1.4. 6/7-(1-Ethyl-4-hydroxy-butyl)-isochinolin-5,8-dione **34**6/7-(1-Ethyl-4-hydroxy-butyl)-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion **34a'****Ausbeute:** 30%**Laufmittelgemisch:** Toluol/Essigester 1:2

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,83 (t, J = 7 Hz, 3H); 1,26-1,66 (m, 6H); 2,36 (s, 1H); 2,85 (qu, J = 7 Hz, 1H); 3,49 (t, J = 6 Hz, 2H); 6,64 (s, 1H); 6,90 (s, 1H); 7,00-7,36 (m, 10H); 7,39 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,67 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,91 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,55 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,27 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 11,65; 26,87; 28,66; 30,13; 38,79; 62,37; 117,12; 120,13; 120,50; 123,25; 123,44; 123,71; 124,20; 127,21; 128,83; 129,63; 132,87; 133,77; 137,48; 138,37; 140,16; 147,78; 148,04; 149,55; 149,96; 157,47; 183,85; 188,32 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 518 (5, M⁺); 210 (80); 123 (100).**UV/Vis (CHCl₃):** λ_{max}(lg ε) = 360 (3,8); 550 (3,9) nm.**IR (ATR):** ν̃ = 3410; 2931; 1637; 1445; 1056 cm⁻¹.**HRMS:** für C₃₂H₃₁N₄O₃ ber.: 519,23962; gef.: 519,24091.6/7-(1-Ethyl-4-hydroxy-butyl)-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion **34a''****Ausbeute:** 50%**Laufmittelgemisch:** Toluol/Essigester 1:2

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0,86 (t, J = 7 Hz, 3H); 1,36-1,66 (m, 6H); 2,36 (s, 1H); 2,95 (qu, J = 7 Hz, 1H); 3,53 (t, J = 6 Hz, 2H); 6,61 (s, 1H); 6,99 (s, 1H); 7,02-7,36 (m, 10H); 7,38 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,63 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,86 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,64 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,35 (s, 1H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 11,77; 27,22; 30,21; 30,38; 38,48; 62,37; 115,88; 120,11; 120,17; 122,98; 123,15; 123,67; 124,01; 127,21; 128,84; 129,65; 132,87; 133,77; 136,47; 136,71; 140,16; 147,78; 148,66; 149,55; 149,96; 157,47; 183,17; 188,60$ ppm.

MS (EI): m/z (%) = 518 (15, M^+); 97 (80); 57 (100).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 357$ (3,8); 555 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2924; 1649; 1463; 1017$ cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_3$ ber.: 519,23962; gef.: 519,24146.

6/7-(1-Ethyl-4-hydroxy-butyl)-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-isochinolin-5,8-dion **34b'**

Ausbeute: 25%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:2

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,89$ (t, $J = 7$ Hz, 3H); 1,39-1,70 (m, 6H); 2,26 (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 2,36 (s, 1H); 2,89 (qu, $J = 7$ Hz, 1H); 3,62 (t, $J = 6$ Hz, 2H); 6,64 (s, 1H); 6,83 (s, 1H); 6,95-7,29 (m, 8H); 7,40 (t, $J = 6$ Hz, 1H); 7,67 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 7,93 (t, $J = 8$ Hz, 1H); 8,58 (d, $J = 5$ Hz, 1H); 10,41 (s, 1H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 11,69; 20,81; 20,84; 26,88; 29,71; 30,23; 38,87; 62,45; 116,56; 120,25; 120,94; 122,78; 123,00; 123,25; 127,78; 129,32; 130,16; 133,33; 133,70; 134,18; 135,95; 136,94; 137,57; 148,45; 149,40; 151,86; 157,50; 158,95; 183,95; 188,35$ ppm.

MS (EI): m/z (%) = 546 (5, M^+); 163 (60); 123 (100).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 363$ (3,8); 566 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3410; 2854; 1635; 1508; 1017$ cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_3$ ber.: 547,27092; gef.: 547,27062.

6/7-(1-Ethyl-4-hydroxy-butyl)-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-isochinolin-5,8-dion **34b''**

Ausbeute: 52%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:2

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,85$ (t, $J = 7$ Hz, 3H); 1,48-1,70 (m, 6H); 2,26 (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 2,36 (s, 1H); 2,88 (qu, $J = 7$ Hz, 1H); 3,60 (t, $J = 6$ Hz, 2H); 6,59 (s, 1H); 6,90 (s,

1H); 6,94-7,25 (m, 8H); 7,36 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,60 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,86 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,63 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,47 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 11,77; 20,78; 20,80; 27,24; 29,70; 30,40; 38,46; 62,60; 115,50; 120,25; 120,67; 122,83; 123,09; 123,44; 128,14; 129,31; 130,20; 133,33; 134,08; 135,96; 136,54; 136,59; 137,72; 148,68; 149,85; 151,74; 153,50; 159,11; 183,12; 188,63 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 546 (5, M⁺); 163 (30); 123 (60); 57 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 363 (3,8); 568 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410; 2856; 1646; 1509; 1258; 1016 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₄H₃₅N₄O₃ ber.: 547,27092; gef.: 547,27081.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-6/7-(1-ethyl-4-hydroxy-butyl)-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion **34c'**

Ausbeute: 30%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:2

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,83 (t, J = 7 Hz, 3H); 1,27 (s, 9H); 1,32 (s, 9H); 1,40-1,69 (m, 6H); 2,31 (s, 1H); 2,80 (qu, J = 7 Hz, 1H); 3,61 (t, J = 6 Hz, 2H); 6,63 (s, 1H); 6,85-7,29 (m, 9H); 7,43 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,67 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,90 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,56 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,41 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 11,70; 27,21; 29,38; 29,68; 29,72; 30,35; 31,32; 31,39; 38,52; 62,67; 116,29; 119,78; 120,92; 121,65; 123,21; 125,61; 126,58; 131,79; 132,55; 135,90; 136,52; 136,86; 137,65; 139,77; 147,63; 148,66; 149,67; 150,01; 153,64; 159,09; 183,01; 188,51 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 630 (5, M⁺); 530 (20); 210 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 356 (3,6); 553 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410; 2924; 1647; 1460; 1292 cm⁻¹.

HRMS: für C₄₀H₄₇N₄O₃ ber.: 631,36482; gef.: 631,36605.

3,4-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-6/7-(1-ethyl-4-hydroxy-butyl)-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion **34c''**

Ausbeute: 40%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:2

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,82 (t, J = 7 Hz, 3H); 1,21 (s, 9H); 1,33 (s, 9H); 1,41-1,68 (m, 6H); 2,30 (s, 1H); 2,80 (qu, J = 7 Hz, 1H); 3,67 (t, J = 6 Hz, 2H); 6,65 (s, 1H); 6,80-7,25 (m, 9H); 7,40 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,64 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,93 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,54 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,49 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 11,73; 27,19; 29,36; 29,66; 29,70; 30,33; 31,31; 31,38; 38,49; 62,56; 116,32; 119,85; 120,87; 121,64; 123,16; 125,59; 126,52; 131,84; 132,53; 135,87; 136,49; 136,86; 137,45; 139,74; 147,69; 148,59; 149,65; 150,09; 153,60; 159,06; 182,99; 188,49 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 630 (5, M⁺); 530 (20); 57 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 356 (3,6); 550 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410; 2924; 1647; 1460; 1292 cm⁻¹.

HRMS: für C₄₀H₄₇N₄O₃ ber.: 631,36482; gef.: 631,36652.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-6/7-(1-ethyl-4-hydroxy-butyl)-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion **34d'**

Ausbeute: 20%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:2

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0,83 (t, J = 7 Hz, 3H); 1,42-1,69 (m, 6H); 2,36 (s, 1H); 2,86 (qu, J = 7 Hz, 1H); 3,53 (t, J = 6 Hz, 2H); 6,62 (s, 1H); 6,80 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,90 (s, 1H); 6,95-7,29 (m, 6H); 7,40 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,60 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,90 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,55 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,90 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 11,66; 26,88; 29,78; 30,14; 38,92; 62,41; 116,26; 121,09; 121,62; 123,29; 125,30; 125,82; 128,22; 129,03; 131,82; 132,45; 133,51; 137,05; 137,38; 139,57; 147,80; 148,57; 149,58; 149,91; 157,86; 158,40; 183,86; 188,25 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 676 (5, M⁺); 210 (60); 123 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 357 (3,7); 545 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3404; 2933; 1645; 1458; 1204 cm⁻¹.

HRMS: für $C_{32}H_{28}NaBr_2N_4O_3$ ber.: 697,04260; gef.: 697,04258.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-6/7-(1-ethyl-4-hydroxy-butyl)-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion **34d''**

Ausbeute: 45%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 1:2

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,83 (t, J = 7 Hz, 3H); 1,40-1,79 (m, 6H); 2,36 (s, 1H); 2,91 (qu, J = 7 Hz, 1H); 3,56 (t, J = 6 Hz, 2H); 6,59 (s, 1H); 6,82 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,01 (s, 1H); 7,15-7,29 (m, 6H); 7,41 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,55 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,87 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,62 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,94 (s, 1H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 11,72; 27,13; 30,09; 30,32; 38,47; 62,44; 116,14; 121,09; 121,63; 123,18; 125,31; 125,71; 128,23; 129,04; 131,81; 132,47; 133,51; 136,82; 137,38; 139,79; 147,80; 148,66; 149,58; 150,10; 157,86; 158,45; 182,99; 188,56 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 676 (10, M^+); 91 (80); 86 (100).

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} (lg ϵ) = 355 (3,8); 549 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3272; 2923; 1645; 1485; 1286 cm^{-1} .

HRMS: für $C_{32}H_{28}NaBr_2N_4O_3$ ber.: 697,04260; gef.: 697,04346.

6.2.1.5. 6-/7-Pentancarbonsäureisochinolin-5,8-dione **35**

Darstellung von 2-(4-Carboxy-butyl)-1,4-benzochinon:

Zu einer Lösung von 20 mmol 1,4-Benzochinon, 40 mmol Adipinsäure und 6 mmol Silbernitrat in 40 ml Wasser wird bei 60°C eine Lösung von 27 mmol Ammoniumperoxodisulfat in 25 ml Wasser innerhalb von 45 min hinzugetropft. Nach weiteren 45 min wurde die Reaktionsmischung auf 0°C abgekühlt, filtriert und der Niederschlag im Soxhlet-Extraktor etwa 2 h mit Benzol extrahiert. Der Rückstand der eingedampften Benzollösung wurde aus Wasser umkristallisiert.

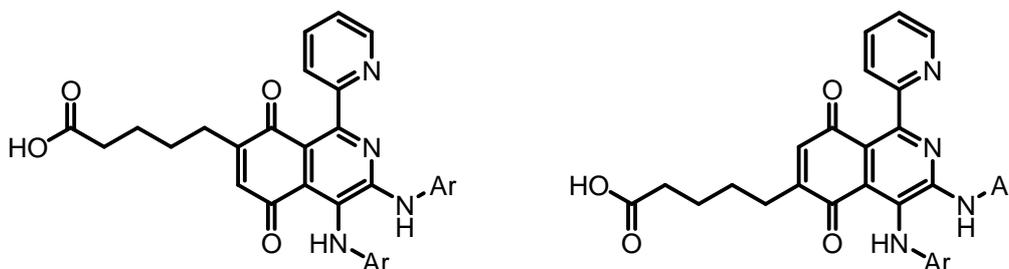
Ausbeute: 45%

Schmelzpunkt: 108-109°C

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,70$ (m, 4H); 2,42 (m, 4H); 6,58 (m, 1H); 6,79 (m, 2H); 10,32 (s, 1H) ppm.

MS (FAB): m/z (%) = 209 (100, $\text{M}^+ + 1$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2800\text{-}3200$; 1710; 1660; 1245 cm^{-1} .



5-(5,8-Dioxo-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-5,8-dihydro-isochinolin-7-yl)-pentansäure
35a'

Ausbeute: 23%

Laufmittelgemisch: Chloroform/Methanol 20:1

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,50$ (m, 2H); 1,64 (m, 2H); 2,31 (m, 2H); 2,42 (m, 2H); 6,44 (s, 1H); 6,59 (s, 1H); 6,90 (s, 1H); 7,03-7,33 (m, 10H); 7,41 (t, $J = 6$ Hz, 1H); 7,67 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 7,93 (t, $J = 8$ Hz, 1H) 8,67 (d, $J = 5$ Hz, 1H); 10,38 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 24,59$; 27,27; 28,64; 33,82; 116,25; 120,25; 120,33; 123,31; 123,54; 123,76; 123,90; 127,41; 128,62; 129,70; 136,90; 137,30; 138,44; 140,35; 148,12; 149,74; 150,04; 150,19; 150,88; 158,39; 177,35; 183,62; 188,36 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 518 (30, M^+); 445 (20); 110 (100).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 354 (3,7); 557 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3411$; 2923; 1593; 1449; 1215 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_4$ ber.: 519,20323; gef.: 519,20382.

5-(5,8-Dioxo-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-5,8-dihydro-isochinolin-6-yl)-pentansäure
35a''

Ausbeute: 42%

Laufmittelgemisch: Chloroform/Methanol 20:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,51 (m, 2H); 1,65 (m, 2H); 2,31 (m, 2H); 2,44 (m, 2H); 6,48 (s, 1H); 6,56 (s, 1H); 6,92 (s, 1H); 7,00-7,31 (m, 10H); 7,40 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,66 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,90 (t, J = 8 Hz, 1H) 8,65 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,30 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 24,51; 27,21; 28,86; 33,77; 116,18; 120,15; 120,28; 123,27; 123,58; 123,86; 124,10; 127,51; 128,82; 129,64; 136,77; 137,44; 138,36; 140,22; 147,92; 149,64; 149,84; 150,13; 150,68; 158,28; 177,30; 183,26; 188,42 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 518 (40, M⁺); 445 (10); 110 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 356 (3,7); 554 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410; 2924; 1596; 1446; 1214 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₁H₂₇N₄O₄ ber.: 519,20323; gef.: 519,20421.

5-(5,8-Dioxo-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-5,8-dihydro-isochinolin-6/7-yl)-pentansäure
35b'

Ausbeute: 27%

Laufmittelgemisch: Chloroform/Methanol 20:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,27 (m, 2H); 1,64 (m, 2H); 2,29 (s, 3H); 2,32 (m, 2H); 2,34 (s, 3H); 2,47 (m, 2H); 6,70 (s, 1H); 6,83-7,23 (m, 9H); 7,43 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,71 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,95 (t, J = 8 Hz, 1H) 8,76 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,45 (s, 1H); 11,21 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 20,79; 20,83; 23,31; 26,20; 29,12; 34,36; 116,90; 120,27; 121,06; 122,65; 123,40; 123,90; 128,11; 129,32; 130,15; 133,40; 134,28; 134,82; 135,84; 137,35; 138,08; 147,51; 149,29; 149,64; 153,75; 157,88; 176,63; 183,96; 188,12 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 547 (15, M⁺+1); 272 (20); 106 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 370 (3,7); 557 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920; 2850; 1509; 1249; 812 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₃H₃₁N₄O₄ ber.: 547,23453; gef.: 543,23394.

5-(5,8-Dioxo-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-5,8-dihydro-isochinolin-6/7-yl)-pentansäure
35b''

Ausbeute: 45%

Laufmittelgemisch: Chloroform/Methanol 20:1

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1,25 (m, 2H); 1,60 (m, 2H); 2,24 (s, 3H); 2,29 (m, 2H); 2,31 (s, 3H); 2,46 (m, 2H); 6,60 (s, 1H); 6,90-7,26 (m, 9H); 7,36 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,60 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,84 (t, J = 8 Hz, 1H) 8,63 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,42 (s, 1H); 11,23 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 20,78; 20,80; 24,58; 27,38; 28,92; 36,57; 115,94; 120,22; 120,67; 120,85; 123,04; 123,45; 128,13; 129,28; 130,14; 133,28; 134,02; 135,90; 136,92; 137,05; 137,55; 148,13; 149,64; 150,15; 150,77; 158,53; 177,12; 183,18; 188,43 ppm.

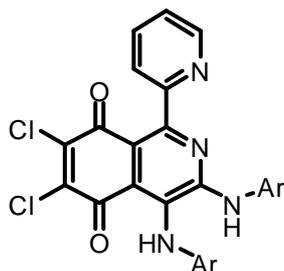
MS (DEI): m/z (%) = 547 (8, $\text{M}^+ + 1$); 106 (100).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 361 (3,7); 567 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921; 2859; 1520; 1280; 811 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_4$ ber.: 547,23453; gef.: 543,23455.

6.2.1.6. 6,7-Dichloroisochinolin-5,8-dion **36**



6,7-Dichloro-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-*p*-tolylamino-isochinolin-5,8-dion **36b**

Ausbeute: 52%

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 2,25 (s, 3H); 2,36 (s, 3H); 6,98 (s, 1H); 6,99-7,02 (m, 4H); 7,14-7,20 (m, 4H); 7,44 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,60 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,94 (t, J = 8 Hz, 1H) 8,62 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,74 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 20,85; 20,93; 115,06; 119,78; 120,62; 121,82; 123,46; 126,22; 129,42; 129,76; 130,41; 134,28; 135,17; 135,58; 136,30; 137,99; 138,66; 142,18; 145,24; 116,40; 149,15; 153,30; 173,73; 178,60 ppm.

MS (FAB in NBA): m/z (%) = 515 (100, $\text{M}^+ + 1$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 358 (3,6); 604 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3399; 2923; 1654; 1510; 1259 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$ ber.: 515,10416; gef.: 515,10530.

6,7-Dichloro-3,4-bis-(4-octyloxy-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion **36f****Ausbeute:** 61%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,88 (m, 3H); 0,89 (m, 3H); 1,29 (m, 20H); 1,76 (m, 4H); 3,86 (t, J = 6 Hz, 2H); 3,96 (t, J = 6 Hz, 2H); 6,70 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,90 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,02 (s, 1H); 7,06 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,15 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,40 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,55 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,89 (t, J = 8 Hz, 1H) 8,63 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,93 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 14,09; 22,64; 22,65; 26,00; 29,22; 29,32; 29,35; 31,79; 31,80; 68,30; 68,55; 113,69; 114,71; 115,70; 118,46; 121,28; 122,27; 123,39; 123,50; 124,07; 130,66; 131,25; 131,30; 138,02; 142,24; 145,23; 147,80; 148,70; 156,21; 157,48; 157,62; 173,68; 178,47 ppm.

MS (Micro-ESI): m/z (%) = 743 (100, M⁺+1).

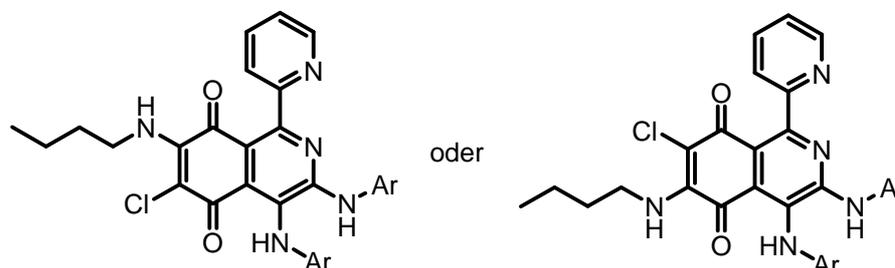
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 370 (3,8); 635 (4,1) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3374; 2918; 1655; 1505; 1229 cm⁻¹.

HRMS: für C₄₂H₄₉Cl₂N₄O₄ ber.: 743,31309; gef.: 743,31468.

Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von **36 mit *n*-Butylamin:**

1 mmol des 6,7-Dichlorisochinolin-5,8-dion **36** wird mit 3 mmol *n*-Butylamin in Ethanol gelöst und für 1 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographisch aufgearbeitet.



6-/7-Butylamino-6-chloro-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-isochinoline-5,8-dion **37b**

Ausbeute: 95%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,93 (m, 3H); 1,27 (m, 2H); 1,69 (m, 2H); 2,05 (m, 2H); 2,26 (s, 3H); 2,31 (s, 3H); 6,88 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,92 (s, 1H); 7,0 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,08 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,25-7,32 (m, 3H); 7,40 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,61 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,91 (t, J = 8 Hz, 1H) 8,65 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,61 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 13,45; 20,22; 20,77; 20,82; 35,32; 43,20; 118,69; 118,73; 119,70; 119,99; 120,43; 121,78; 123,50; 123,79; 124,00; 129,87; 131,55; 131,70; 138,47; 142,01; 144,95; 147,75; 148,65; 156,74; 157,88; 157,44; 174,02; 178,96 ppm.

MS (FAB in NBA): m/z (%) = 552 (100, M⁺+1).

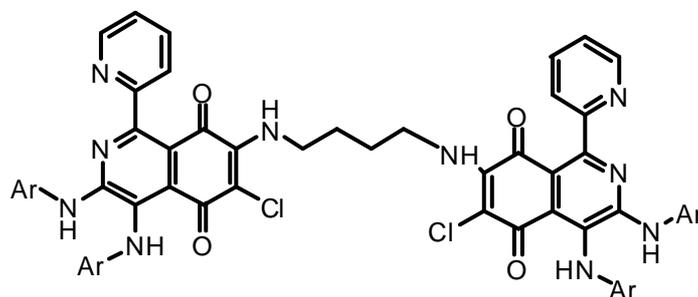
UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 364 (3,5); 533 (3,9) nm.

IR (ATR): ν̃ = 3309; 2921; 1600; 1457; 1364 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₂H₃₁ClN₅O₂ ber.: 552,21663; gef.: 552,21403.

Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von 6,7-Dichlorisochinolin-5,8-dion mit 1,4-Diaminobutan:

1 mmol des 6,7-Dichlorisochinolin-5,8-dion **36** wird mit 2 mmol 1,4-Diaminobutan in Ethanol gelöst und für 1 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographisch aufgearbeitet.



Umsetzungsprodukt von 6,7-Dichlorisochinolin-5,8-dion mit 1,4-Diaminobutan **38f****Ausbeute:** 45%

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0,87-0,90 (m, 12H); 1,28-1,33 (m, 40H); 1,40-1,48 (m, 4H); 1,70-1,80 (m, 12H); 3,86-3,90 (m, 4H); 3,92-3,95 (m, 4H); 6,73 (d, J = 8 Hz, 4H); 6,83 (d, J = 8 Hz, 4H); 6,96 (d, J = 8 Hz, 4H); 7,05 (s, 2H); 7,24 (d, J = 8 Hz, 4H); 7,36 (t, J = 6 Hz, 2H); 7,57 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,85 (t, J = 8 Hz, 2H) 8,63 (d, J = 5 Hz, 2H); 10,69 (s, 2H) ppm.

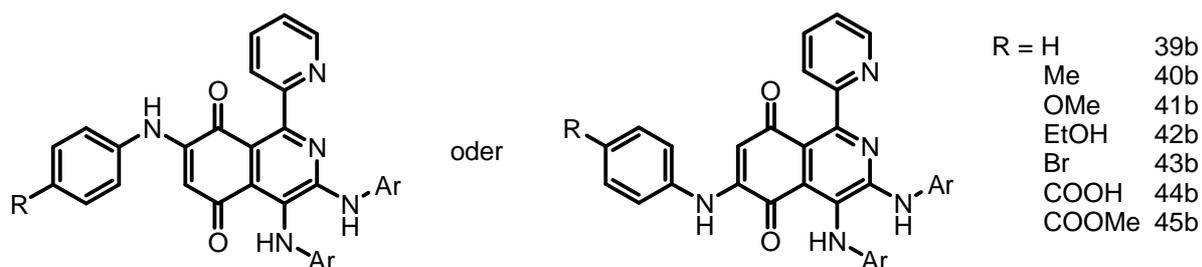
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14,07; 14,08; 22,64; 22,65; 26,02; 26,04; 28,13; 29,22; 22,24; 29,26; 29,30; 29,33; 29,38; 31,80; 31,82; 44,22; 68,32; 68,52; 114,68; 115,05; 115,55; 121,31; 122,11; 122,14; 122,32; 122,88; 128,55; 128,65; 129,34; 131,26; 133,69; 136,62; 138,69; 148,79; 150,71; 155,89; 156,15; 159,17; 176,58; 179,55 ppm.

MS (Micro-ESI): m/z (%) = 1502 (100, M⁺+1).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 373 (4,1); 552 (4,2) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3407; 2923; 1656; 1504; 1224 cm⁻¹.

HRMS: für C₈₈H₁₀₇Cl₂N₁₀O₈ ber.: 1501,76504; gef.: 1501,76642.

6.2.1.7. 6-/7-anilinosubstituierte Isochinolin-5,8-dione **39 – 45**6/7-Phenylamino-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-isochinolin-5,8-dion **39b****Ausbeute:** 70%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,26 (s, 3H); 2,36 (s, 3H); 6,31 (s, 1H); 6,85 (s, 1H); 6,98 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,00 (d, J = 8 Hz, 11H); 7,14-7,38 (m, 2H); 7,58 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,82 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,64 (d, J = 8 Hz, 1H); 10,22 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 20,79; 20,86; 106,26; 115,50; 119,96; 120,88; 121,79; 122,15; 122,46; 123,08; 125,01; 128,60; 129,27; 129,60; 130,23; 132,96; 134,41; 136,20; 136,25; 137,49; 137,92; 144,23; 148,66; 148,78; 150,74; 159,66; 182,81; 184,26 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 537 (100, M⁺); 459 (50).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 577 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3408; 2919; 1615; 1509; 1262 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₄H₂₈N₅O₂ ber.: 538,22430; gef.: 538,22427.

1-Pyridin-2-yl-3,4,6/7-tris-*p*-tolylamino-isochinolin-5,8-dion 40b

Ausbeute: 75%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,25 (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 2,36 (s, 3H); 6,24 (s, 1H); 6,82 (s, 1H); 6,96-7,26 (m, 13H); 7,31 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,58 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,81 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,63 (d, J = 8 Hz, 1H); 10,22 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 20,79; 20,86; 20,93; 105,79; 115,52; 119,90; 120,81; 121,84; 122,26; 122,43; 123,05; 128,51; 129,26; 130,12; 130,21; 132,91; 134,35; 134,95; 135,16; 136,17; 136,24; 137,48; 144,47; 148,64; 148,71; 150,66; 159,68; 182,79; 184,36 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 551 (100, M⁺); 473 (50).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 577 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3409; 2917; 1592; 1511; 1261 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₅H₃₀N₅O₂ ber.: 552,23995; gef.: 552,23731.

6/7-(4-Methoxy-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-*p*-tolylamino-isochinolin-5,8-dion 41b

Ausbeute: 70%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,25 (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 3,81 (s, 3H); 6,10 (s, 1H); 6,82 (s, 1H); 6,89 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,96-7,01 (m, 4H); 7,12-7,15 (m, 4H); 7,24-7,30 (m, 3H); 7,31 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,56 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,81 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,64 (d, J = 8 Hz, 1H); 10,21 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 20,79; 20,85; 55,53; 105,20; 114,81; 115,59; 119,89; 120,80; 121,90; 122,41; 123,05; 124,48; 128,50; 129,26; 130,21; 130,48; 132,89; 134,33;

136,19; 136,23; 137,50; 145,17; 148,62; 148,68; 150,61; 157,28; 159,71; 182,72; 184,39 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 567 (100, M^+); 489 (40).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 577$ (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3409; 2961; 1591; 1508; 1242$ cm⁻¹.

HRMS: für C₃₅H₃₀N₅O₃ ber.: 568,23486; gef.: 568,23727.

6/7-[4-(2-Hydroxy-ethyl)-phenylamino]-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-*p*-tolylamino-isochinolin-5,8-dion **42b**

Ausbeute: 67%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 2,17$ (s, 1H); 2,25 (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 2,85 (t, $J = 7$ Hz, 2H); 3,85 (t, $J = 7$ Hz, 2H); 6,26 (s, 1H); 6,81 (s, 1H); 6,97 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7,01 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7,13 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7,15 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7,21-7,26 (m, 4H); 7,35 (t, $J = 6$ Hz, 1H); 7,56 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 7,82 (t, $J = 8$ Hz, 1H); 8,62 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 10,24 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): $\delta = 20,79; 20,85; 38,58; 63,46; 106,02; 115,47; 119,94; 120,86; 121,72; 122,34; 122,47; 123,08; 128,60; 129,25; 130,14; 130,23; 132,98; 134,44; 135,62; 136,11; 136,20; 136,31; 137,42; 144,30; 148,55; 148,72; 150,58; 159,58; 182,75; 184,27$ ppm.

MS (EI): m/z (%) = 581 (10, M^+); 566 (10); 223 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 576$ (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3408; 2920; 1591; 1508; 1262$ cm⁻¹.

HRMS: für C₃₆H₃₂N₅O₃ ber.: 582,25051; gef.: 582,25146.

6/7-(4-Bromo-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-*p*-tolylamino-isochinolin-5,8-dion **43b**

Ausbeute: 65%

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2,25$ (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 6,22 (s, 1H); 6,83 (s, 1H); 6,95-7,24 (m, 10H); 7,37 (t, $J = 6$ Hz, 1H); 7,44-7,60 (m, 4H); 7,83 (t, $J = 8$ Hz, 1H); 8,64 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 10,25 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 20,81; 20,88; 106,62; 115,32; 117,71; 118,36; 119,96; 120,78; 120,99; 122,59; 123,08; 123,48; 125,30; 128,23; 129,04; 129,29; 129,70; 130,24; 132,63; 133,08; 134,58; 136,41; 137,24; 143,81; 148,63; 159,51; 182,72; 183,83 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 615 (10, M⁺); 600 (10); 223 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 588 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3413; 2920; 1611; 1511; 1267 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₄H₂₇BrN₅O₂ ber.: 616,13482; gef.: 616,13216.

4-(5,8-Dioxo-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-*p*-tolylamino-5,8-dihydro-isochinolin-7-ylamino)-benzoesäure **44b**

Ausbeute: 62%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,25 (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 6,24 (s, 1H); 6,82 (s, 1H); 6,96-7,26 (m, 13H); 7,31 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,58 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,81 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,63 (d, J = 8 Hz, 1H); 10,22 (s, 1H); 10,56 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 20,79; 20,86; 105,79; 115,52; 119,90; 120,81; 121,84; 122,26; 122,43; 123,05; 128,51; 129,26; 130,12; 130,21; 132,91; 134,35; 134,95; 135,16; 136,17; 136,24; 137,48; 144,47; 148,64; 148,71; 150,66; 159,68; 173,87; 182,79; 184,36 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 581 (5, M⁺); 566 (5); 210 (20); 110 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 580 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3406; 2921; 1707; 1591; 1509; 1263 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₅H₂₈N₅O₄ ber.: 582,21413; gef.: 582,21572.

4-(5,8-Dioxo-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-*p*-tolylamino-5,8-dihydro-isochinolin-7-ylamino)-benzoesäureethylester **45b**

Ausbeute: 73%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,40 (t, J = 7 Hz, 3H); 2,32 (s, 3H); 2,35 (s, 3H); 4,36 (m, 2H); 6,24 (s, 1H); 6,82 (s, 1H); 6,99 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,13-7,58 (m, 10H); 7,37 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,84 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,02 (d, J = 8 Hz, 2H); 8,64 (d, J = 8 Hz, 1H); 10,32 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 14,34; 20,81; 20,87; 60,98; 108,14; 116,84; 119,95; 120,06; 120,16; 121,10; 122,67; 123,22; 126,13; 126,71; 129,30; 129,44; 130,29; 130,81; 131,26; 133,19; 134,77; 135,94; 137,14; 142,23; 142,95; 148,22; 148,70; 152,55; 165,80; 182,70; 183,80$ ppm.

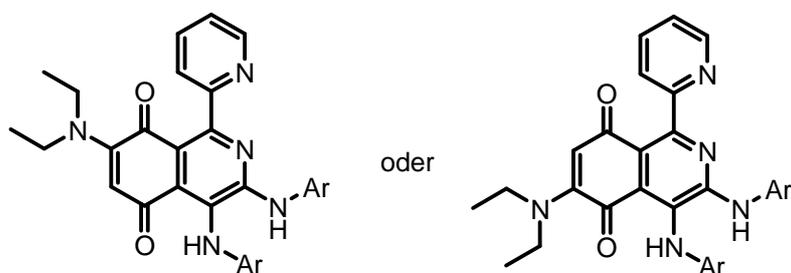
MS (EI): m/z (%) = 609 (15, M^+); 594 (10); 120 (100).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 577 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3407; 2920; 1707; 1591; 1509; 1262$ cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_4$ ber.: 610,24543; gef.: 610,24644.

6.2.1.8. 6-/7-Diethylaminoisochinolin-5,8-dion **46**



6-Diethylamino-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion **46a**

Ausbeute: 59%

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,18$ (t, $J = 7$ Hz, 3H); 3,29 (q, $J = 7$ Hz, 2H); 5,68 (s, 1H); 6,94 (s, 1H); 6,96 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7,04-7,30 (m, 6H); 7,42 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 7,61 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 7,82 (t, $J = 8$ Hz, 1H); 8,65 (d, $J = 5$ Hz, 1H); 9,27 (s, 1H) ppm.

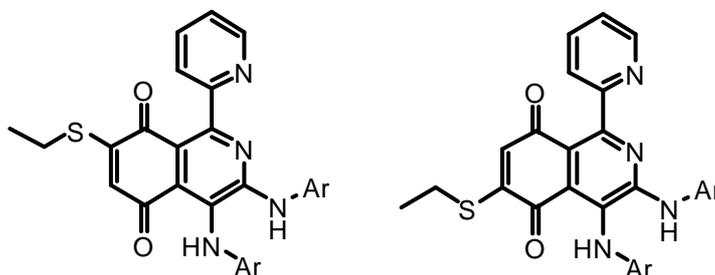
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 12,76; 46,03; 107,39; 116,54; 118,94; 119,67; 122,50; 122,93; 123,26; 125,14; 128,42; 128,72; 129,05; 129,54; 136,25; 139,13; 141,66; 148,43; 150,36; 151,03; 152,07; 159,54; 181,90; 186,21$ ppm.

MS (EI): m/z (%) = 489 (30, M^+); 460 (20); 91 (100).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 324 (4,1); 509 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3380; 2925; 1674; 1522; 1257$ cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{O}_2$ ber.: 490,22430; gef.: 490,22242.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-6/7-diethylamino-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion 46d**Ausbeute:** 55%**¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 1,19 (m, 6H); 3,34 (m, 4H); 5,67 (s, 1H); 6,78 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,01 (s, 1H); 7,24-7,35 (m, 6H); 7,38 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,56 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,84 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,63 (d, J = 5 Hz, 1H); 8,99 (s, 1H) ppm.**¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):** δ = 12,73; 46,16; 107,23; 115,22; 115,55; 116,70; 119,87; 121,23; 121,35; 122,74; 123,19; 124,10; 131,72; 132,45; 136,35; 137,93; 140,80; 148,50; 150,25; 151,60; 151,86; 159,17; 181,60; 186,30 ppm.**MS (EI):** m/z (%) = 647 (10, M⁺); 618 (10); 100 (100).**UV/Vis (CHCl₃):** λ_{\max} (lg ϵ) = 330 (4,0); 490 (3,9) nm.**IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3253; 2927; 1543; 1485; 1245 cm⁻¹.**HRMS:** für C₃₀H₂₆Br₂N₅O₂ ber.: 646,04477; gef.: 646,04453.6.2.1.9. 6-/7-Ethylsulfanylisochinolin-5,8-dion **48**:7-Ethylsulfanyl-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion 48a'**Ausbeute:** 14%**Laufmittelgemisch:** Toluol/Essigester 5:1**¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):** δ = 1,35 (t, J = 7 Hz, 3H); 2,73 (q, J = 7 Hz, 2H); 6,45 (s, 1H); 6,90-7,39 (m, 11H); 7,40 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,62 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,90 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,61 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,38 (s, 1H) ppm.**¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃):** δ = 12,37; 24,79; 115,03; 119,94; 120,51; 123,04; 123,36; 123,23; 123,98; 124,17; 128,06; 128,81; 129,64; 129,81; 137,34; 138,64; 140,25; 148,55; 149,53; 150,58; 155,52; 157,72; 179,94; 184,25 ppm.**MS (EI):** m/z (%) = 478 (20, M⁺); 445 (10); 170 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 360 (3,7); 560 (4,0) \text{ nm}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3414; 2926; 1643; 1441; 1225 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: für C₂₈H₂₃SN₄O₂ ber.: 479,15417; gef.: 479,15478.

6-Ethylsulfanyl-3,4-bis-phenylamino-1-pyridin-2-yl-isoquinolin-5,8-dion **48a''**

Ausbeute: 64%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1,36 (t, J = 7 \text{ Hz}, 3H); 2,71 (q, J = 7 \text{ Hz}, 2H); 6,42 (s, 1H); 6,94-7,32 (m, 11H); 7,37 (t, J = 6 \text{ Hz}, 1H); 7,60 (d, J = 8 \text{ Hz}, 1H); 7,84 (t, J = 8 \text{ Hz}, 1H); 8,61 (d, J = 5 \text{ Hz}, 1H); 10,23 (s, 1H) \text{ ppm}$.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): $\delta = 12,54; 24,61; 115,48; 120,00; 120,50; 122,87; 122,99; 123,19; 123,60; 124,30; 127,94; 128,79; 129,49; 129,60; 136,60; 138,44; 139,97; 148,65; 149,17; 151,98; 153,09; 158,90; 180,05; 185,29 \text{ ppm}$.

MS (EI): $m/z (\%) = 478 (100, M^+); 445 (20); 77 (60)$.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 357 (3,8); 572 (4,0) \text{ nm}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3410; 2930; 1635; 1445; 1287 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: für C₂₈H₂₃SN₄O₂ ber.: 479,15417; gef.: 479,15492.

6/7-Ethylsulfanyl-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-isoquinolin-5,8-dion **48b'**

Ausbeute: 12%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1,36 (t, J = 7 \text{ Hz}, 3H); 2,25 (s, 3H); 2,33 (s, 3H); 2,75 (q, J = 7 \text{ Hz}, 2H); 6,56 (s, 1H); 6,92 (s, 1H); 6,94 (d, J = 8 \text{ Hz}, 2H); 6,98 (d, J = 8 \text{ Hz}, 2H); 7,11 (d, J = 8 \text{ Hz}, 2H); 7,21 (d, J = 8 \text{ Hz}, 2H); 7,37 (t, J = 6 \text{ Hz}, 1H); 7,57 (d, J = 8 \text{ Hz}, 1H); 7,87 (t, J = 8 \text{ Hz}, 1H); 8,61 (d, J = 5 \text{ Hz}, 1H); 10,46 (s, 1H) \text{ ppm}$.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): $\delta = 11,40; 19,81; 19,90; 23,71; 119,35; 119,84; 121,58; 121,98; 122,19; 127,49; 128,28; 128,61; 129,13; 132,51; 133,03; 134,68; 136,03; 136,20; 136,68; 147,32; 148,66; 151,30; 156,76; 157,64; 178,76; 183,45 \text{ ppm}$.

MS (EI): $m/z (\%) = 506 (30, M^+); 491 (20); 110 (100)$.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 376 (3,8); 570 (3,9) \text{ nm}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410; 2924; 1644; 1510; 1258 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_2$ ber.: 507,18547; gef.: 507,18770.

6/7-Ethylsulfanyl-1-pyridin-2-yl-3,4-bis-p-tolylamino-isochinolin-5,8-dion **48b''**

Ausbeute: 69%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1,39 (t, J = 7 Hz, 3H); 2,25 (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 2,78 (q, J = 7 Hz, 2H); 6,46 (s, 1H); 6,87 (s, 1H); 6,94 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,97 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,12 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,20 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,35 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,58 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,84 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,62 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,41 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 11,55; 19,78; 19,83; 23,58; 119,15; 120,01; 120,93; 121,75; 122,12; 127,79; 128,27; 128,55; 129,17; 132,30; 133,46; 134,83; 135,56; 135,69; 136,17; 147,58; 147,95; 150,60; 152,03; 158,00; 179,10; 184,34 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 506 (60, M^+); 491 (40); 44 (100).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 362 (3,8); 588 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3418; 2921; 1632; 1509; 1259 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_2$ ber.: 507,18547; gef.: 507,18778.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-6/7-ethylsulfanyl-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion **48d'**

Ausbeute: 15%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1,41 (t, J = 7 Hz, 3H); 2,80 (q, J = 7 Hz, 2H); 6,47 (s, 1H); 6,80 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,95 (s, 1H); 7,10-7,40 (m, 6H); 7,43 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,55 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,85 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,63 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,92 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 12,55; 24,75; 116,29; 116,61; 121,15; 121,60; 123,09; 124,39; 126,69; 128,28; 129,11; 129,40; 131,40; 132,49; 136,76; 137,32; 139,30; 148,80; 149,35; 152,61; 153,25; 158,67; 179,95; 185,99 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 634 (25, M^+); 171 (80); 62 (100).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 352 (3,9); 565 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3244; 2932; 1631; 1486; 1293 cm^{-1} .

HRMS: für C₂₈H₂₁SBr₂N₄O₂ ber.: 634,97522; gef.: 634,97577.

3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-6/7-ethylsulfanyl-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion **48d''**

Ausbeute: 61%

Laufmittelgemisch: Toluol/Essigester 5:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,40 (t, J = 7 Hz, 3H); 2,79 (q, J = 7 Hz, 2H); 6,45 (s, 1H); 6,81 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,93 (s, 1H); 7,16-7,39 (m, 6H); 7,43 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,54 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,86 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,61 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,89 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 12,50; 24,70; 116,30; 116,58; 121,14; 121,54; 123,03; 124,42; 126,72; 128,22; 129,03; 129,48; 131,82; 132,51; 136,67; 137,30; 139,31; 148,76; 149,33; 152,59; 153,14; 158,56; 179,87; 185,53 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 634 (20, M⁺); 171 (90); 62 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 353 (3,9); 562 (4,0) nm.

IR (ATR): ν̃ = 3245; 2930; 1632; 1485; 1295 cm⁻¹.

HRMS: für C₂₈H₂₁SBr₂N₄O₂ ber.: 634,97522; gef.: 634,97588.

6.2.1.10. 2-Methylpyrroloisochinolin-4,9-dione **49**



2-Methyl-7,8-bis-phenylamino-5-pyridin-2-yl-2H-pyrrolo[3,4-g]isochinolin-4,9-dion **49a**

Ausbeute: 77%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3,68 (s, 3H); 6,93-7,37 (m, 11H); 7,39 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,58 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,86 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,37 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 37,37; 119,05; 119,37; 119,86; 122,35; 122,82; 123,09; 123,15; 123,42; 124,02; 124,50; 125,23; 127,94; 128,20; 128,73; 129,46; 136,32; 138,85; 141,57; 148,61; 150,44; 153,38; 160,44; 178,85; 183,95 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 471 (10, M⁺); 393 (10); 97 (40); 57 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 353 (3,9); 489 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3417; 2924; 1645; 1515; 1208 cm⁻¹.

HRMS: für C₂₉H₂₂N₅O₂ ber.: 472,17735; gef.: 472,17793.

2-Methyl-5-pyridin-2-yl-7,8-bis-p-tolylamino-2H-pyrrolo[3,4-g]isochinolin-4,9-dion **49b**

Ausbeute: 73%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,24 (s, 3H); 2,30 (s, 3H); 3,75 (s, 3H); 6,90 (s, 1H); 6,94 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,00-7,14 (m, 4H); 7,27 (s, 1H); 7,29 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,33 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,56 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,86 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,46 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-d₆): δ = 20,72; 20,83; 37,41; 118,70; 119,12; 120,98; 122,61; 123,11; 123,21; 125,70; 127,05; 127,81; 128,61; 129,27; 129,83; 130,61; 131,09; 132,34; 136,50; 137,09; 140,16; 148,56; 151,46; 153,41; 160,69; 178,24; 183,25 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 499 (10, M⁺); 421 (5); 44 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 356 (3,9); 499 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410; 2923; 1648; 1508; 1203 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₁H₂₆N₅O₂ ber.: 500,20865; gef.: 500,20633.

7,8-Bis-(4-tert-Butyl-phenylamino)-2-methyl-5-pyridin-2-yl-2H-pyrrolo[3,4-g]isoquinolin-4,9-dion **49c**

Ausbeute: 69%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,25 (s, 9H); 1,31 (s, 9H); 3,74 (s, 3H); 6,94 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,99 (s, 1H); 7,18-7,33 (m, 8H); 7,37 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,58 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,86 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,47 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 31,34; 31,42; 34,27; 34,33; 37,41; 119,59; 119,66; 122,27; 122,81; 123,57; 124,17; 124,35; 125,00; 125,50; 126,31; 127,38; 128,64; 136,31; 138,85; 146,02; 146,36; 148,60; 150,32; 153,08; 160,60; 178,95; 184,11 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 583 (10, M^+); 277 (40); 97 (40); 44 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 356 (3,9); 498 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3414; 2924; 1650; 1514; 1209 cm^{-1} .

HRMS: für C₃₇H₃₈N₅O₂ ber.: 584,30255; gef.: 584,30402.

7,8-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-2-methyl-5-pyridin-2-yl-2H-pyrrolo[3,4-g]isochinolin-4,9-dion **49d**

Ausbeute: 71%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3,78 (s, 3H); 6,85 (s, 1H); 6,88 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,18-7,41 (m, 6H); 7,41 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,57 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,69 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,08 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,72 (d, J = 5 Hz, 1H); 10,35 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 37,43; 112,84; 114,85; 119,89; 120,43; 122,67; 122,79; 122,99; 123,19; 123,21; 125,71; 126,26; 127,06; 131,37; 131,52; 131,90; 136,32; 139,29; 143,02; 148,60; 152,00; 154,43; 160,46; 178,17; 182,45 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 629 (50, M^+); 551 (40); 275 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 347 (4,0); 483 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3234; 2924; 1646; 1484; 1207 cm^{-1} .

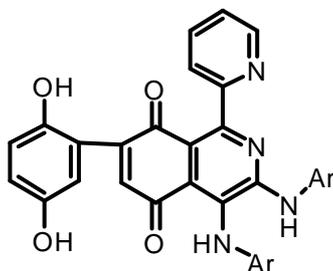
HRMS: für C₂₉H₂₀Br₂N₅O₂ ber.: 627,99840; gef.: 628,00111.

6.2.1.11. Umsetzung von Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen mit Biphenyldichinon:

Darstellung von 2,2'-5,5'-Biphenyldichinon:

Eine Lösung von 8 mmol 2,2'-Dihydroxybiphenyl in 30 ml Acetonitril wird tropfenweise unter Rühren zu einer auf -20°C gekühlten Suspension von 20 mmol Blei(IV)oxid in 10 ml 70%iger Perchlorsäure und 30 ml Acetonitril gegeben. Es wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und anschließend filtriert. Zu dem Filtrat werden 50 ml Dichlormethan und 75 ml Wasser gegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 75 ml Wasser verdünnt und ebenfalls dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen

werden über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester 95:5 chromatographisch aufgereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 50%.



3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-7-(2,5-dihydroxy-phenyl)-1-pyridin-2-yl-isoquinolin-5,8-dion **51d**

Ausbeute: 49%

Laufmittelgemisch: Chloroform/Essigester 3:1

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 6,59 (s, 1H); 6,69 (m, 2H); 6,79 (s, 1H); 6,83 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,34-7,40 (m, 5H); 7,50 (m, 2H); 7,57 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,89 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,54 (d, J = 5 Hz, 1H); 8,61 (m, 3H); 9,18 (s, 1H) ppm.

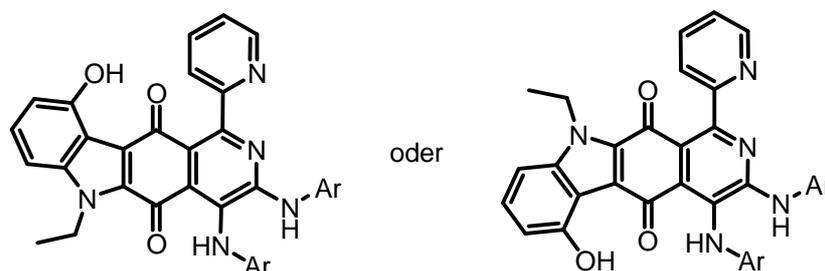
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 113,11; 115,31; 117,15; 117,35; 117,81; 120,03; 121,95; 123,28; 123,35; 123,42; 123,67; 124,97; 128,91; 131,59; 131,90; 136,71; 137,93; 139,05; 142,38; 147,54; 148,01; 148,84; 150,09; 152,37; 153,32; 159,01; 183,08; 186,02 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 682 (10, M⁺); 668 (20); 301 (50); 167 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 343 (4,0); 596 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3414; 2926; 1643; 1441; 1225 cm⁻¹.

HRMS: für C₂₉H₂₀Br₂N₅O₂ ber.: 682,99295; gef.: 682,99283.



3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-9-hydroxy-6-methyl-1-pyridin-2-yl-6H-pyrido[4,3-b]carbazol-5,11-dion **53d**

Ausbeute: 54%

Laufmittelgemisch: Chloroform/Essigester 3:1

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 3,51 (s, 3H); 6,88 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,68 (d, J = 9 Hz, 1H); 7,36-7,40 (m, 4H); 7,52-7,58 (m, 4H); 7,65 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,03 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,62 (d, J = 5 Hz, 1H); 8,90 (s, 1H); 9,50 (m, 1H); 9,53 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 32,73; 105,78; 109,97; 112,83; 113,39; 115,03; 117,17; 117,89; 118,57; 119,34; 119,91; 122,96; 123,19; 124,40; 126,72; 129,66; 131,58; 131,85; 132,09; 135,02; 135,59; 137,48; 138,23; 139,16; 142,57; 152,22; 155,58; 179,17; 180,14 ppm.

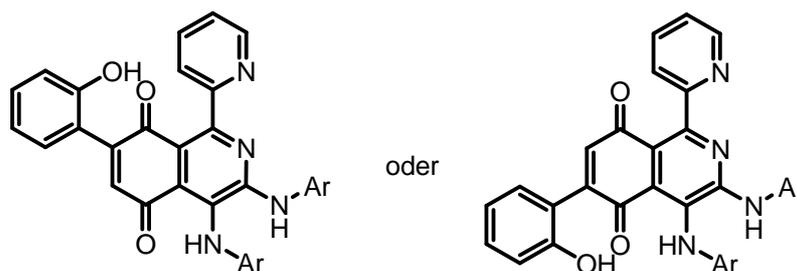
MS (Micro-ESI): m/z (%) = 595 (100, M⁺); 413 (30).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 410 (3,8); 542 (4,0) nm.

IR (ATR): ν̃ = 3425; 2923; 1635; 1484; 1207 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₃H₂₂Br₂N₅O₃ ber.: 694,00896; gef.: 694,00967.

6.2.1.12. Umsetzung von Pyrido[1,2-a]pyrazinen mit 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzochinon



3,4-Bis-(4-Bromo-phenylamino)-7-(2-hydroxy-phenyl)-1-pyridin-2-yl-isochinolin-5,8-dion **55d**

Ausbeute: 55%

Laufmittelgemisch: Chloroform/Essigester 3:1

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,64 (d, J = 8 Hz, 2H); 6,68 (s, 1H); 6,74 (s, 1H); 6,88-6,99 (m, 4H); 7,16-7,31 (m, 6H); 7,47 (t, J = 6 Hz, 1H); 7,65 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,99 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,54 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,90 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 116,21; 116,99; 117,67; 117,81; 120,25; 121,24; 121,80; 123,94; 125,15; 126,23; 126,78; 129,36; 130,58; 131,31; 131,85; 132,46; 137,11; 138,24; 138,90; 139,29; 146,52; 147,28; 150,00; 152,84; 154,17; 157,81; 182,92; 187,60 ppm.

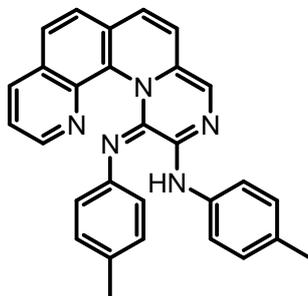
MS (EI): m/z (%) = 666 (5, M⁺); 552 (5); 202 (100).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 358 (3,6); 556 (3,9) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3560; 3254; 2920; 1639; 1485 cm⁻¹.

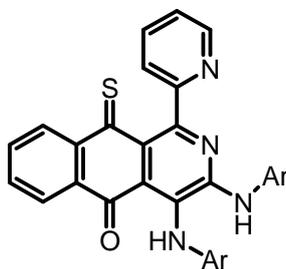
HRMS: für C₃₂H₂₁Br₂N₄O₃ ber.: 666,99806; gef.: 666,99796.

6.3. Weitere Arbeiten



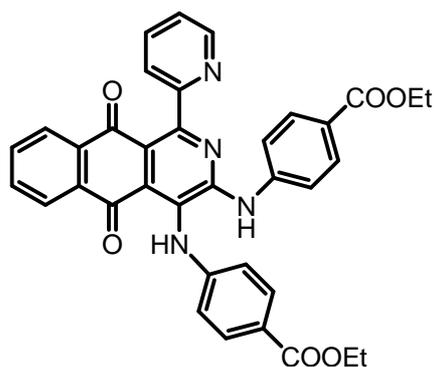
p-Tolyl-(12-*p*-tolylimino-12*H*-1,10,12*a*-triazabenzoc[*c*]phenanthren-11-yl)-amin **59**

MS (EI): m/z (%) = 441 (10, M^+); 390 (40); 133 (100).



Umsetzung von **3b** mit Lawessons Reagenz **61**

MS (EI): m/z (%) = 512 (10, M^+); 480 (90); 106 (100).



1-Pyridin-2-yl-3,4-bis-*p*-benzoesäureethylesteramino-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion **62**

Ausbeute: 75%

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 1,29 (t, J = 7 Hz, 3H); 1,31 (t, J = 7 Hz, 3H); 4,25 (q, J = 7 Hz, 2H); 4,29 (q, J = 7 Hz, 2H); 6,92 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,43 (m, 2H); 7,65 (m, 1H); 7,73-7,94 (m, 10H); 8,08 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,57 (d, J = 5 Hz, 1H); 9,53 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: konnte aufgrund zu geringer Löslichkeit nicht angefertigt werden.

MS (EI): m/z (%) = 612 (100, M^+); 534 (40).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$ = 358 (3,9); 502 (4,0) nm.

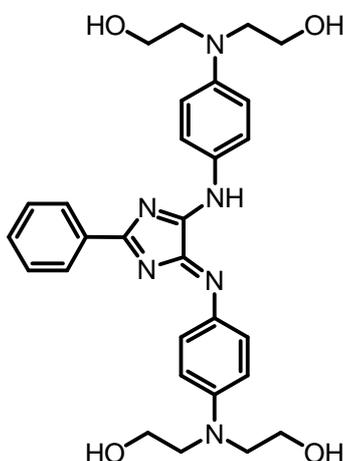
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3322; 2924; 1690; 1512; 1256 cm^{-1} .

HRMS: für $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_6$ ber.: 613,20871; gef.: 613,20678.

6.4. 4*H* - Imidazole

Allgemeine Vorschrift zur Umaminierung von 4*H*-Imidazolen mit Ethanolaminen:

1 mmol 2-Phenyl-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol werden mit 4 mmol Aryldiaminkomponente und 0,05 mmol *p*-Toluensulfonsäure in trockenem Toluol unter Schutzgas gelöst und so lange unter Rückfluss erhitzt, bis dünnschichtchromatographisch kein unumgesetztes 4*H*-Imidazol mehr nachweisbar ist. Typische Reaktionszeiten sind etwa 4 bis 10 h. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit einer Laufmittelmischung aus Aceton/Toluol chromatographiert.



2-Phenyl-5-(*p*-*N,N*-dihydroxyethylaminophenyl)-amino-4-(*p*-*N,N*-dihydroxyethylamino-phenyl)-imino-4*H*-imidazol **64**

Ausbeute: 85%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3,48 (d, J = 5 Hz, 8H); 3,56 (d, J = 5 Hz, 8H); 6,77 (d, J = 9 Hz, 4H); 7,56 (d, J = 7 Hz, 2H); 7,59 (t, J = 6 Hz, 1H); 8,07 (d, J = 9 Hz, 4H); 8,37 (d, J = 9 Hz, 2H) ppm.

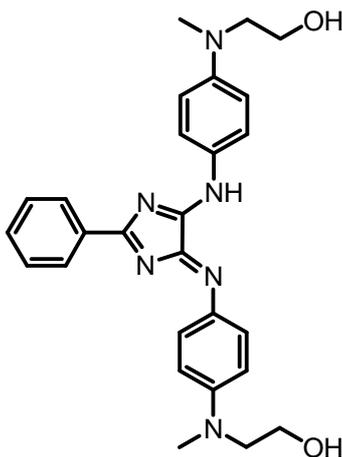
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 41,15; 61,46; 64,04; 112,93; 125,50; 127,46; 128,24; 128,83; 128,90; 132,01; 132,70; 149,69; 158,64; 186,55 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 530 (10, M⁺); 499 (20); 196 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 505 (4,1); 615 (4,4) nm.

IR (ATR): ν̃ = 3254; 2922; 1603; 1510; 1171 cm⁻¹.

HRMS: für C₂₉H₃₅N₆O₄ ber.: 531,27198; gef.: 531,27217.



2-Phenyl-5-(*p*-*N*-methyl-*N*-hydroxyethylaminophenyl)-amino-4-(*p*-*N*-methyl-*N*-hydroxyethylaminophenyl)-imino-4*H*-imidazol **65**

Ausbeute: 81%

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3,00 (s, 6H); 3,46 (d, *J* = 5 Hz, 4H); 3,57 (d, *J* = 5 Hz, 4H); 6,78 (d, *J* = 9 Hz, 4H); 7,56 (d, *J* = 7 Hz, 2H); 7,59 (t, *J* = 6 Hz, 1H); 8,09 (d, *J* = 9 Hz, 4H); 8,37 (d, *J* = 9 Hz, 2H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 61,50; 64,11; 112,99; 125,57; 127,36; 128,10; 128,95; 129,02; 131,95; 132,82; 149,73; 158,84; 186,70 ppm.

MS (EI): *m/z* (%) = 470 (20, M⁺); 439 (40); 204 (90); 135 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 502 (4,1); 609 (4,4) nm.

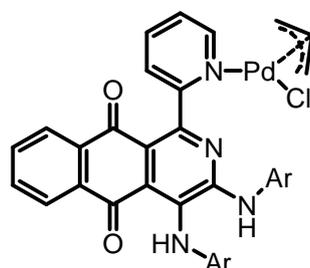
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3267; 2868; 1611; 1511; 1169 cm⁻¹.

HRMS: für C₂₇H₃₁N₆O₂ ber.: 471,25085; gef.: 471,25167.

6.5. Metallkomplexe

Allyl-Palladiumkomplex mit einem 2-Azaanthrachinon 66

Zu einer Lösung von 0,1 mmol 3,4-Bis-Phenylamino-1-pyridin-2-yl-benzo[*g*]isochinolin-5,10-dion in 5 ml trockenem THF wird eine Lösung von 0,05 mmol Allylpalladium(II)chlorid in 5 ml trockenem THF langsam zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe lässt man die Reaktionsmischung etwa 8 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit Chloroform/Methanol 10:1 chromatographisch aufgearbeitet.



Ausbeute: 90%

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2,44 (m, 2H); 3,64 (m, 2H); 4,93 (m, 1H); 7,00 (s, 1H); 7,02-7,25 (m, 8H); 7,37 (t, *J* = 7 Hz, 1H); 7,44 (d, *J* = 7 Hz, 2H); 7,65 (d, *J* = 8 Hz, 1H); 7,77 (m, 2H); 7,93 (t, *J* = 8 Hz, 1H); 8,16 (d, *J* = 8 Hz, 1H); 8,25 (d, *J* = 8 Hz, 1H); 8,91 (m, 1H); 10,72 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 29,16; 29,71; 60,42; 111,78; 117,69; 120,28; 120,41; 122,40; 123,28; 123,54; 123,94; 124,33; 125,78; 126,81; 127,23; 129,02; 129,73; 133,51; 133,80; 134,60; 134,66; 137,50; 138,11; 140,19; 149,71; 151,66; 160,21; 181,11; 186,74 ppm.

MS (FAB): *m/z* (%) = 616 (70, *M*_{Kat}⁺); 574 (60); 469 (100).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 374 (3,8); 526 (4,0) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3409; 2919; 1654; 1562; 1290 cm⁻¹.

HRMS: für C₃₃H₂₅N₄O₂¹⁰²Pd ber.: 611,10269 ; gef.: 611,10335.

6.6. Kristallographische Daten

Verbindung	6d''	7a'	14a'
Summenformel	C ₃₁ H ₁₈ Br ₂ Cl ₃ N ₅ O ₄	C ₃₁ H ₂₂ Cl ₃ N ₅ O ₂	C ₃₀ H ₁₉ IN ₄ O ₂
Molekulargewicht (g*mol ⁻¹)	790,67	602,89	594,39
a (Å)	8,8003(6)	9,664(3)	8,5103(5)
b (Å)	11,4569(6)	9,981(3)	10,5368(8)
c (Å)	15,8348(11)	15,973(5)	14,5961(9)
α (°)	106,125(3)	105,965(16)	100,603(3)
β (°)	90,978(4)	97,011(17)	104,944(4)
γ (°)	90,398(4)	105,70(2)	106,245(5)
V (Å ³)	1533,38(17)	1393,5(7)	1166,89(13)
Messtemperatur (°C)	-90	-90	-90
Z	2	2	2
Dichte (ber.) (g*cm ³)	1,712	1,437	1,692
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1, Nr.2	P-1, Nr.2	P-1, Nr.2
Kristallfarbe	braun	rot	rot-orange
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	29,52	3,68	14,11
gemessener Bereich (°)	2,95<Θ<27,46	2,21<Θ<27,48	2,22<Θ<27,47
gemessene Reflexe	10594	4495	8168
unabhängige Reflexe	6859	3408	5220
beobachtete Reflexe F ₀ ² <2σ(F ₀ ²)	5113	2452	3544
verf./fixe Parameter	414/0	390/0	338/0
GOOF	1,023	1,040	1,022
R1 _{obs}	0,0581	0,0624	0,0672
wR2 _{obs}	0,1622	0,1484	0,1438
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	97,7	53,3	97,8
R1 _{all}	0,0818	0,0927	0,1093
wR2 _{all}	0,1800	0,1719	0,1652
Restelektronendichte (max./min.)(eÅ ⁻³)	1,097/-0,894	0,382/-0,327	1,823/-1,161

Verbindung	16a	35a''	46a
Summenformel	$C_{37}H_{27}Cl_3N_4O_6$	$C_{32,5}H_{27,5}Cl_{4,5}N_4O_4$	$C_{30}H_{27}N_5O_2$
Molekulargewicht ($g \cdot mol^{-1}$)	729,98	697,61	489,57
a (Å)	10,1828(5)	15,853(2)	9,664(3)
b (Å)	22,4527(8)	7,4148(9)	9,981(3)
c (Å)	14,6117(8)	29,749(3)	15,973(5)
α (°)	90,00	90,00	105,965(16)
β (°)	100,774(2)	94,620(6)	97,011(17)
γ (°)	90,00	90,00	105,70(2)
V (Å ³)	3281,8(3)	3485,6(7)	1393,5(7)
Messtemperatur (°C)	-90	-90	-90
Z	4	4	8
Dichte (ber.) ($g \cdot cm^{-3}$)	1,477	1,329	1,303
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)/c, Nr.14	P2(1)/n, Nr.14	Pbca
Kristallfarbe	dunkelviolett	rosa	braun
Absorptionskoeffizient μ (cm^{-1})	3,35	4,19	0,84
gemessener Bereich (°)	$2,23 < \Theta < 27,47$	$2,83 < \Theta < 27,48$	$1,64 < \Theta < 27,90$
gemessene Reflexe	18624	14830	4495
unabhängige Reflexe	7425	6816	3408
beobachtete Reflexe $F_0^2 < 2\sigma(F_0^2)$	4778	1794	2452
verf./fixe Parameter	475/0	419/0	390/0
GOOF	1,008	1,024	1,040
R1 _{obs}	0,0527	0,1395	0,0624
wR2 _{obs}	0,1117	0,3361	0,1484
Vollständigkeit Θ_{max} (%)	99	85,1	5303
R1 _{all}	0,1011	0,3926	0,0927
wR2 _{all}	0,1292	0,3361	0,1719
Restelektronendichte (max./min.)($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0,319/-0,294	0,849/-0,503	0,382/-0,327

Verbindung	48a	49d	66
Summenformel	$C_{28,5}H_{22,5}Cl_{1,5}N_4$	$C_{31,25}H_{23,5}Br_2Cl_{8,5}$	$C_{33}H_{25}ClN_4O_2P$
	O ₂ S	N ₅ O _{2,5}	d
Molekulargewicht (g*mol ⁻¹)	538,24	970,20	651,42
a (Å)	11,6123(3)	40,063(8)	9,944(2)
b (Å)	13,7369(6)	9,1395(18)	23,364(5)
c (Å)	16,7727(8)	23,113(5)	12,349(3)
α (°)	93,026(2)	90,00	90,00
β (°)	103,105(3)	118,03(3)	95,65(3)
γ (°)	95,997(2)	90,00	90,00
V (Å ³)	2583,5(18)	7470(3)	2855,3(10)
Messtemperatur (°C)	-90	-90	-90
Z	4	8	4
Dichte (ber.) (g*cm ³)	1,384	1,725	1,515
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P-1, Nr.2	C2/c, Nr.15	P2(1)/c, Nr.14
Kristallfarbe	braun-rosa	rotbraun	metallisch
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	3,15	28,18	7,81
gemessener Bereich (°)	1,95<Θ<27,55	2,61<Θ<27,50	3,10<Θ<27,480
gemessene Reflexe	17855	25147	11870
unabhängige Reflexe	11719	8550	5918
beobachtete Reflexe $F_0^2 < 2\sigma(F_0^2)$	6792	5741	3407
verf./fixe Parameter	685/0	463/10	378/0
GOOF	1,012	1,024	1,101
R1 _{obs}	0,0566	0,0637	0,0829
wR2 _{obs}	0,1264	0,1622	0,1550
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	98,3	99,6	90,5
R1 _{all}	0,1214	0,1015	0,1661
wR2 _{all}	0,1531	0,1848	0,1830
Restelektronendichte (max./min.)(eÅ ⁻³)	0,448/-0,604	1,204/-1,555	0,802/-0,861

7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Oxidation/Reduktion eines Chinons über Semichinonzwischenstufe	1
Abbildung 2: Darstellung der 2-Azaanthrachinone und Diazachinone.....	2
Abbildung 3: Mechanismus der Cycloadditions-Ringtransformationskaskade zu Azachinonen	3
Abbildung 4: Absorptionsspektrum von 3b	3
Abbildung 5: Prinzip der Polymerasekettenreaktion	8
Abbildung 6: Aufbau einer Hydrolysesonde mit 6-FAM als Reporter und TAMRA als Quencher	9
Abbildung 7: Funktionsprinzip einer RTq-PCR Hydrolysesonde mit einem Dark Quencher.	10
Abbildung 8: Strukturen weiterer Dark Quencher	11
Abbildung 9: Darstellung der 5-/8-Nitro-2-azaanthrachinone 6	13
Abbildung 10: Röntgenkristallstruktur von 6d''	13
Abbildung 11: Röntgenkristallstruktur von 7a'	15
Abbildung 12: Reaktionsschema der Funktionalisierung mit Carboxylfunktion.....	17
Abbildung 13: Ringöffnung von Propiolacton mit einem Amino-2-azaanthrachinon.....	18
Abbildung 14: Umsetzung von Amino-2-azaanthrachinonen mit 3-Brompropansäureethylester	19
Abbildung 15: Umsetzung von Amino-2-azaanthrachinonen mit 1,3-Propansulton.....	19
Abbildung 16: Einführung von Alkoholfunktionen mittels Halogenalkoholen.....	20
Abbildung 17: Umsetzung der Amino-2-azaanthrachinone mit Propylenoxid.....	21
Abbildung 18: Darstellung der 5-/8-Iod-2-azaanthrachinone	22
Abbildung 19: Röntgenkristallstruktur von 14a'	23
Abbildung 20: Umsetzungen an Iod-2-azaanthrachinonen	24
Abbildung 21: Umsetzung eines phenylacetylen-substituierten 1,4-Naphthochinons mit 2.....	24
Abbildung 22: Röntgenkristallstruktur von 16a.....	25
Abbildung 23: Umsatz von 5,8-Dihydroxy-2-azaanthrachinonen mit Halogenalkoholen und Halogenalkansäuren	26
Abbildung 24: Darstellung der 6-/7-Methyl-2-azaanthrachinone	28
Abbildung 25: Darstellung der 6-/7-Brommethyl-2-azaanthrachinone	28
Abbildung 26: Darstellung der 6-/7-Hydroxymethyl-2-azaanthrachinone	29
Abbildung 27: Veretherung von 19.....	30
Abbildung 28: Darstellung der Carboxyl- und Formyl-2-azaanthrachinone	30

Abbildung 29: Darstellung der 6,7-Dimethyl-2-azaanthrachinone 21	31
Abbildung 30: Darstellung der 6-/7-(4-Methylpent-3-enyl)-2-azaanthrachinone.....	32
Abbildung 31: Ozonolyse-Versuch von 23	32
Abbildung 32: Darstellung der 6,7-Diphenyl-2-azaanthrachinone	33
Abbildung 33: Streptonigrin und Lavendamycin	34
Abbildung 34: Darstellung der Diazachinone	34
Abbildung 35: Darstellung der 6,7-unsubstituierten Isochinolin-5,8-dione	36
Abbildung 36: Versuch der Synthese hydroxysubstituierter Derivate mittels <i>N</i> - Methylethanolamin.....	37
Abbildung 37: Umsatz 29 mit einem weiteren Äquivalent 2.....	38
Abbildung 38: Darstellung alkylsubstituierter Isochinolin-5,8-dione.....	38
Abbildung 39: Darstellung der 6-/7-(6-Hydroxyhexan-3-yl)-isochinolin-5,8-dione	39
Abbildung 40: Darstellung der 6-/7-Pentancarbonsäureisochinolin-5,8-dione.....	40
Abbildung 41 Röntgenkristallstruktur von 35a''	41
Abbildung 42: Darstellung der 2,3-Dichlor-1,4-benzochinone	42
Abbildung 43: Umsetzung 6,7-Dichlorisochinolin-5,8-dion mit verschiedenen Aminen	43
Abbildung 44: Umsetzung von 6,7-Dichlorisochinolin-5,8-dion mit 1,4-Diaminobutan (ein mögliches Regioisomer).....	43
Abbildung 45: Darstellung der 2-anilinosubstituierten Isochinolin-5,8-dione	44
Abbildung 46: Darstellung der 6-/7-Diethylaminoisochinolin-5,8-dione.....	45
Abbildung 47: Röntgenkristallstruktur von 46a.....	46
Abbildung 48: temperaturabhängiges Gleichgewicht der beiden Isomere 47 und 47*	47
Abbildung 49: Darstellung der 6-/7-Ethanthiolisochinolin-5,8-dione	47
Abbildung 50: Röntgenkristallstruktur von 48a''	48
Abbildung 51: Darstellung der 2-Methylpyrrolo-isochinolin-5,8-dione.....	49
Abbildung 52: Röntgenkristallstruktur von 49d.....	49
Abbildung 53: Umsetzung von Biphenyldichinon 50 mit 2	50
Abbildung 54: Umsetzung eines Carbazol-1,4-dions mit 2	51
Abbildung 55: Ellipticin.....	51
Abbildung 56: Umsetzung von 2-(2'-Hydroxyphenyl)-1,4-benzochinon mit 2	52
Abbildung 57: Umsetzung von Naphthodichinon mit 2	53
Abbildung 58: Umsetzung von 1,4-Benzochinon mit Indol	54
Abbildung 59: postulierte Struktur einer Komplexbildung des Terpyridin-2-azaanthrachinons	55
Abbildung 60: Darstellung eines Phenanthrolin-2-azaanthrachinons	56

Abbildung 61: Umsetzung von 3b mit Lawessons Reagenz.....	57
Abbildung 62: Versuch zur Aminolyse von 62.....	58
Abbildung 63: Berechnete relative Energieunterschiede einiger Regioisomere in KJ/mol.....	58
Abbildung 64: Berechnete und gemessene Werte für die längstwellige maximale Absorption in nm.....	59
Abbildung 65: Synthese von 4 <i>H</i> -Imidazolen.....	60
Abbildung 66: Transaminierung der 4 <i>H</i> -Imidazole.....	61
Abbildung 67: Komplexierungsmöglichkeiten an 2-Azaanthrachinonen.....	62
Abbildung 68: Röntgenkristallstruktur von 66.....	63
Abbildung 69: Komplexierung von 2-Azaanthrachinon mit Allylpalladium(II)chlorid.....	64
Abbildung 70: Übersicht der untersuchten Verbindungen (jeweils nur ein Regioisomer dargestellt).....	65
Abbildung 71: Aufbau einer Hydrolysesonde.....	66
Abbildung 72: Aminomodifier.....	66

8. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung, die stets gewährte freundliche Unterstützung und die aufschlussreichen Diskussionen gilt meinem Doktorvater:

Herrn Prof. Dr. Rainer Beckert.

Weiterhin danke ich Herrn PD Dr. Dieter Weiß für die Anfertigung des Zweitgutachtens, die hilfreichen Ratschläge und die interessanten chemischen und nicht-chemischen Diskussionen. Ein großer Dank gebührt der Firma Roche Diagnostics GmbH, welche diese Arbeit zu einem Großteil finanzierte. Von den Mitarbeitern der Firma Roche Diagnostics möchte ich mich besonders bei Herrn Dr. Herrmann, Herrn Dr. Josel und Herrn Dr. Heindl bedanken, die bei unseren Treffen in Penzberg interessante Anregungen und Diskussionen beisteuerten und sich auch als gute Gastgeber zeigten.

Der gesamten Arbeitsgruppe und insbesondere meinen Laborkollegen Dr. Jörg Blumhoff, Dr. Martin Matschke, DC Gunther Bührdel, DC Svenja Herzog und DC Susann Klimas danke ich für das produktive Arbeitsklima, die nützlichen Anregungen und das angenehme Beisammensein auch nach der Arbeit.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern des Institutes für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben, insbesondere:

- Herrn Dr. Günther, Frau Sentis und Frau Friedrich für die Anfertigung der NMR-Spektren
- Frau Dr. Berg, Herrn Dr. Poppitz, Frau Heineck und Frau Schönau für die Aufnahme der Massenspektren
- Frau Sentis für die Anfertigung der UV/Vis und IR-Spektren, bei Bedarf auch in Express-Zeit
- Herrn Dr. Görls für die Durchführung der Röntgenkristallstrukturanalysen, auch wenn die Kristalle teilweise nicht lehrbuchartig waren

Ein großes Dankschön an dieser Stelle gebührt meiner Familie, die mich stets unterstützt hat und so diese Arbeit erst ermöglicht hat.

9. Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation
selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen
und Hilfsmittel angefertigt habe.

Jena, den 12.11. 2009

Thomas Welzel

10. Lebenslauf

Name	Thomas Welzel
Geboren am	17.11.1980
Geburtsort	Jena
Familienstand	verheiratet, zwei Kinder
09/1987 – 08/1991	Grundschule Dr. Friedrich Wolf Jena
09/1991 – 08/1999	Gymnasium Ernst Haeckel, Jena <i>Allgemeine Hochschulreife</i>
09/1999 – 06/2000	Ableistung Grundwehrdienst
09/2000 – 08/2005	Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena Thema der Diplomarbeit: <i>Aktivierung von Stickstoffheterocyclen mittels Bis-Imidoylchloriden der Oxalsäure</i> Abschluss: <i>Diplomchemiker</i>
ab 08/2005	Doktorand in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Beckert und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Jena, den 12.11. 2009

Thomas Welzel

11. Literaturverzeichnis

- ¹ F. L. Crane, Y. Hatefi, R. L. Lester, C. Widmer, *Biochim. Biophys Acta*, **1957**, 25, 220-221.
- ² F. L. Crane, *Plant Physiol.*, **1959**, 34, 128-131.
- ³ F. Kögl und H. Erxleben, *Liebigs Ann. Chem.*, **1930**, 479, 11-26.
- ⁴ O. Hoffmann-Ostenhof, *Cell. Mol. Life Sci.*, **1947**, 3(4), 137-148.
- ⁵ H. Schildknecht, K. Holoubek, *Angew. Chem.*, **1961**, 73, 1-7.
- ⁶ D. W. Lamson, S. M. Plaza, *Altern. Med. Rev.*, 8(3), **2003**, 303-318.
- ⁷ D. W. MacCorquodale, S. B. Binkley, S. A. Thayer, E. A. Doisy, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 1928-1929.
- ⁸ S.M. Plaza, D.W. Lamson, *Altern. Med. Rev.* **2005**, 10(1), 24-35.
- ⁹ A. Miljkovic, P.G. Mantle, D. J. Williams B. Rassing, *J. Nat. Prod.*, **2001**, 64, 1251-1253.
- ¹⁰ L. B. Din, S. M. Colegate, D. A. Razak, *Pythochemistry*, **1990**, 29, 346-348.
- ¹¹ N. Soonthornchareonnon, K. Suwanborirux, R. Bavovada, C. Patarapanich, J. M. Cassady, *J. Nat. Prod.*, **1999**, 62(10), 1390-1394.
- ¹² H.-J. Knackmuss, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1973**, 12(2), 139-145.
- ¹³ A. J. Nok, *Cell Biochemistry and Function*, **2002**, 3, 205-212.
- ¹⁴ K. V. Rao, J. W. Beach, *J. Med. Chem.*, **1991**, 34(6), 1871-1879.
- ¹⁵ M. Tišler, Heterocyclic Quinones. In: *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Ed. A. R. Katritzky, Academic Press, **1989**, 45, 37-124.
- ¹⁶ S. Radl, Mono- and Diazaquinones. In: *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Ed. A. R. Katritzky, Academic Press, **1994**, 61, 141-200.
- ¹⁷ T. Billert, R. Beckert, P. Fehling, M. Döring, H. Görls, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 5455-5462.
- ¹⁸ R. Beckert, M. Döring, H. Görls, F. Knoch, E. Uhlig, J. Wuckelt, *J. prakt. Chem.*, **1995**, 337, 38-42.
- ¹⁹ B. Frank, R. Beckert, S. Rau, H. Görls, *Z. Naturforsch.*, **2005**, 60b, 771-779.
- ²⁰ J. Atzrodt, J. Brandenburg, C. Käßlinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, J. Fabian, *J. prakt. Chem.*, **1997**, 339, 729-734.
- ²¹ J. M. S. Bartlett, D. Stirling, *Methods Mol. Biol.*, **2003**, 226, 3-6.
- ²² N. V. Ivashkina, V. S. Romanov, A. A. Moroz, M.S. Shvartsberg, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1984**, 11, 2561-2565.
- ²³ K.-Y. Chu, J. Griffiths, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1978**, 1083-1087.
- ²⁴ H. Labhardt, *Helv. Chim. Acta*, **1957**, 40, 1410-1420.
- ²⁵ J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, London, **1976**.

-
- ²⁶ T. Billert, R. Beckert, P. Fehling, M. Döring, H. Görls, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 5455-5462.
- ²⁷ Persönliche Mitteilung Prof. Dr. R. Beckert, unveröffentlichte Forschungsergebnisse
- ²⁸ T. Fujisawa, M. Shimizu, In: *Encyclopedia of Reagents for Organic Chemistry*, Wiley **1995**, Vol. 6, 4326.
- ²⁹ C. D. Hurd, S. Hayao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74(23), 5889-5893.
- ³⁰ T. Kametani, K. Kigasawa, M. Hiiragi, N. Wagatsuma, T. Kohagizawa, H. Inoue, T. Nakamura, *Yakugaku Zasshi*, **1981**, 101 (4), 336-344.
- ³¹ S. Chackal, R. Houssin, J.-P. Hnichart, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67 (10), 3502-3505.
- ³² F. Gatta, M. Tomassetti, V. Zaccari, R. Landi Vittory, *Eur. J. Med. Chem.*, **1974**, 9(2), 133-135.
- ³³ J. A. E. Pratt, I. O. Sutherland, R. F. Newton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1988**, 13-20.
- ³⁴ P. Lesimple, D. C. H. Bigg, *Synthesis*, 1991, 306-308.
- ³⁵ V.H.J. Frade, M. Sameiro, T.Goncalves, J.C.V.P. Moura, *Tetrahedron Letters*, **2005**, 46, 4949-4952.
- ³⁶ I. Zeid, I. Ismail, *Liebigs Ann.*, **1974**, 667-670.
- ³⁷ J.-H. Huang, W.-H. Wen, Y.-Y. Sun, P.-T. Chou, J.-M. Fang, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70 (15), 5827-5832.
- ³⁸ E. Arunkumar, P. Chithra, A. Ajayaghosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (21), 6590-6598.
- ³⁹ B. Koppenhoefer, K. Lohmiller, V. Schurig, In: *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, **1995**, Vol. 6, 4333-4336.
- ⁴⁰ D. B. Bruce, A. J. S. Sorrie, R. H. Thomson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2403-2406.
- ⁴¹ B. V. R. Murty, *Z. Kristallogr.*, **1960**, 111, 238-239.
- ⁴² G. D. Nigam, B. Deppisch, *Z. Kristallogr.*, **1980**, 151, 185-191.
- ⁴³ S. Bratan, F. Strohbusch, *J. Mol. Struct.*, **1980**, 61 (2) 409-414.
- ⁴⁴ J. R. de la Vega, J. H. Busch, J. H. Schauble, K. L. Kunze, B. E. Haggert, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3295-3299.
- ⁴⁵ P. C.-M. Mao, J.-F. Mouscadet, H. Leh, C. Auclair, L.-Y. Hsu, *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, 50(12), 1634-1637.
- ⁴⁶ Y. Li, Z. Li, F. Li, Q. Wang, F. Tao, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 2513-2518.
- ⁴⁷ A. R. Katritzky, C. M. Marson, S. S. Thind, J. Ellison, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1983, 487-496.
- ⁴⁸ H. O. House, J. T. Holt, D. VanDerveer, *J. Org. Chem.* 58, 1993, 7516-7523.
- ⁴⁹ E. Torres, C. A. Panetta, N. E. Heimer, B. J. Clark, C. L. Hussey, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 3737-3739.

-
- ⁵⁰ I. Antonini, T.-S. Lin, L. A. Cosby, Y.R. Dai, A.C. Sartorelli, *J. Med. Chem.*, **1982**, 25(6), 730-735.
- ⁵¹ G. Solladie, J. Hutt, *Tet. Lett.*, **1987**, 28(7), 797-800.
- ⁵² T.-S. Lin, B. A. Teicher, A. C. Sartorelli, *J. Med. Chem.* **1980**, 23, 1237-1242.
- ⁵³ F. Bergeron, D. Houde, D. J. Hunting, J. R. Wagner, *Nucleic Acids Research*, **2004**, 32(21), 6154-6163.
- ⁵⁴ B. M. Illescas, N. Martin, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65(19), 5986-5995.
- ⁵⁵ L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 3165-3174.
- ⁵⁶ J. M. M. del Corral, M. A. Castro, M. Gordaliza, M. L. Martin, A. B. Oliveira, S. A. Gualberto, M. D. Garcia-Gravalos, A. San Feliciano, *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.*, **2002**, 9, 427-437.
- ⁵⁷ J. J. Pappas, W. P. Keaveney, *Tet. Lett.*, **1966**, 36, 4273 – 4278.
- ⁵⁸ E. J. Moriconi, W. F. O'Connor, L. B. Taranko, *Arch. Biochem. Biophys.*, **1959**, 83, 283-290.
- ⁵⁹ T. L. Gilchrist, C. W. Rees, D. Tuddenham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1981**, 3221-3224.
- ⁶⁰ D. Bailey, J. N. Murphy, V. E. Williams, *Can. J. Chem.*, **2006**, 84, 659-666.
- ⁶¹ J. Lu, J. Zhang, X. Shen, D. M. Ho, R. A. Pascal, Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8035-8041.
- ⁶² D. Müller, B. Frank, R. Beckert, H. Görls, *Z. Naturforsch.*, **2002**, 57b, 471-478.
- ⁶³ C. Gesto, E. de la Cuesta, C. Avendano, F. Emling, *J. Pharm. Sci.*, 1992, 81, 815-816.
- ⁶⁴ V. Rao, J. W. Beach, *J. Med. Chem.*, **1991**, 34(6), 1871-1879.
- ⁶⁵ M. Hassani, W. Cai, D. C. Holley, J. P. Lineswala, B. R. Maharjan, G. R. Ebrahimian, H. Seradj, M. G. Stocksdales, F. Mohammadi, C. C. Marvin, J. M. Gerdes, H. D. Beall, M. Behforouz, *J. Med. Chem.*, **2005**, 48, 7733-7749.
- ⁶⁶ J. Cossy, D. Belotti, *Tet. Lett.*, **2001**, 42, 4329-4331.
- ⁶⁷ Dissertation Birgit Frank, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2005**.
- ⁶⁸ N. Jacobsen, K. Torssell, *Liebigs Ann. Chem.*, **1972**, 763, 135-147.
- ⁶⁹ analog: http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/p16_ox_hydr_brom.htm.
- ⁷⁰ A. Citterio, *Tet. Lett.*, **1978**, 30, 2701-2704.
- ⁷¹ T. J. Holmes, V. John, J. Vennerstrom, K. E. Choi, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 4736-4738.
- ⁷² L. F. Fieser, M. D. Gates, Jr, G. W. Kilmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 2966-2970.
- ⁷³ M. Eipert, C. Maichle-Mössmer, M. E. Maier, *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 8692-8695.

-
- ⁷⁴ D. Yu, D. L. Mattern, *Synth. Comm.*, **1999**, 29(5), 821-825.
- ⁷⁵ G. A. Conway, L. J. Loeffler, I. H. Hall, *J. Med. Chem.*, **1983**, 26(6), 876-884.
- ⁷⁶ B. Prescott, *J. Med. Chem.*, **1969**, 12(1), 181-182.
- ⁷⁷ J.-C. Lien, L.-J. Huang, J.-P. Wang, C.-M. Teng, K.-H. Lee, S.-C. Kuo, *Bioorg. Med. Chem.*, **1997**, 5(12), 2111-2120.
- ⁷⁸ N. G. Clark, *Pestic. Sci.*, **1985**, 16, 23-32.
- ⁷⁹ T.F. Ho, A. R. McIntosh, J.R. Bolton, *Nature*, **1980**, 286, 254-256.
- ⁸⁰ H. Suida, W. Suida, *Liebigs Ann.*, **1918**, 416, 113-163.
- ⁸¹ G. Meyer, H. Suida, *Liebigs Ann.*, **1918**, 416, 181-188.
- ⁸² P.H. Bernardo, C.L.L. Chai, M. Le Guen, G.D. Smith, P. Warring, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2007**, 17, 82-85.
- ⁸³ R. Ott, E. Pinter, *Monat. Chem.*, **1997**, 128, 901-909.
- ⁸⁴ K.-H. König, *Chem. Ber.*, **1959**, 92(2), 257-516.
- ⁸⁵ J. H. Day, A. Joachim, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30(12), 4107-4111.
- ⁸⁶ H. Grennberg, A. Gogoll, J. E. Baeckvall, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56(20), 5808 – 5811.
- ⁸⁷ N. G. Clark, *Pestic. Sci.*, **1984**, 15, 25-30.
- ⁸⁸ M. Schubert-Zsilavec, W. Likussar, D. Gusterhuber, A. Michelitsch, *Monat. Chem.*, **1991**, 122, 383-387.
- ⁸⁹ Z. Bouaziz, A. Gherardi, F. Regenier, M.-E. sarciron, X. Bertheau, B. Fenet, N. Walchshofer, H. Fillion, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1834-1838.
- ⁹⁰ M. Stiborova, C. A. Bieler, M. Wiessler, E. Frei, *Biochem Pharmacol.*, **2001**, 62(12), 1675-1684.
- ⁹¹ S. Yoshino, K. Hayakawa, K. Kanematsu, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 3841-3846.
- ⁹² M. G. Corradini, C. Constantini, G. Prota, T. M. Schultz, *Gazz. Chim. Ital.*, **1989**, 119, 153-155.
- ⁹³ Dissertation Birgit Frank, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2005**.
- ⁹⁴ J. F. J. Engbersen, A. Koudijs, M. H. A. Joosten, H. C. van der Plas, *J. Heterocyclic Chem.*, **1986**, 23, 989-990.
- ⁹⁵ E. J. Corey, A. L. Borrer, T. Foglia, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30, 288-290.
- ⁹⁶ N. M. Yousif, R. Shabana, S.-O. Lawesson, *Bull. Chem. Soc. Fr.*, **1986**, 283-287.
- ⁹⁷ A. A. El-kateb, I. T. Hennawy, R. Shabana, F. H. Osman, *Phosphorus and Sulfur*, **1984**, 20, 329-332.
- ⁹⁸ M. V. Lakshmikantham, M. Levinson, M. Menachery, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 411-412.

-
- ⁹⁹ S. Kumar, M. S. Hundal, N. Kaur, R. Singh, H. S. Geeta, H. nee Sood, M. M. Ripoll, J. S. Aparicio, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61(22), 7819-7825.
- ¹⁰⁰ M. I. Vlasova, N. A. Kogan, E. E. Lesiovszkaya, L. V. Pastushenkov, *Khim.-farmats. Zhurn.*, **1992**, 26(6), 23-26.
- ¹⁰¹ C. W. Becker, B. T. Dembofsky, J. E. Hall, R. T. Jacobs, D. E. Pivonka, C. J. Ohnmacht, *Synthesis*, **2005**, 15, 2549-2561.
- ¹⁰² Patent DE1935502.
- ¹⁰³ J. Atzrodt, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 8, 1661-1668.
- ¹⁰⁴ M.G.Ferlin, L. Dalla Via, O.M. Gia, *Bioorg. Med. Chem.*, 2004, 12, 771-777.
- ¹⁰⁵ F. Kühlwein, K. Polborn, W. Beck, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 623, 1931-1944.
- ¹⁰⁶ D. A. Cheshkov, B.A. Belyaev, A.P. Belov, V.B. Rybakov, *Acta Cryst. Sec. E*, 2004, E60, m300-m301.
- ¹⁰⁷ O.G. Levanda, G.N. Kartsev, S.I. Ignateva, I.I. Moiseev, *Russ. Chem Bull.*, **1973**, 22(8), 1850-1852.
- ¹⁰⁸ A. Albinati, R. W. Kunz, C. J. Ammann, P. S. Pregosin, *Organometallics*, **1991**, 10, 1800-1806.
- ¹⁰⁹ R. E. Rülke, D. Kliphuis, C. J. Elsevier, J. Fraanje, K. Gloubitz, P.W.N.M. van Leeuwen, K. Vrieze, *J. Chem. Soc, Chem. Comm.*, **1994**, 1817-1819.
- ¹¹⁰ R. Beckert, M. Döring, H. Görls, F. Knoch, E. Uhlig, J. Wuckelt, *J. prakt. Chem.*, **1995**, 337, 38-42.