

2-Azaanthrachinone
Synthesen und Folgechemie

Dissertation

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

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

von Diplom-Chemikerin
Birgit Antonia Frank
geboren am 07. Juni 1976 in Burghausen

„Darin besteht das Wesen der Wissenschaft:
Zuerst denkt man an etwas, das wahr sein könnte,
dann sieht man nach und im Allgemeinen ist es nicht der Fall.“

Bertrand Russel (1872-1970)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Synthese der Ausgangsstoffe	9
2.1 2-Azaanthrachinone mit Bipyridinsubstruktur (9)	9
2.2 2-Azaanthrachinone mit Terpyridinsubstruktur (15)	12
3. Cyclisierungsversuche am 2-Azaanthrachinon 9	17
3.1 Cyclisierung mit Kohlensäurederivaten	17
3.2 Cyclisierungsversuche mit Oxalsäurederivaten	19
3.3 Umsetzung mit 2,3-Dichloro-5,6-dicyanopyrazin	20
3.4 Cyclisierung mit Diiodmethan	23
3.5 Cyclisierung mit Trialkylorthoformiaten	25
3.6 Intramolekulare Cyclisierung (NASH)	27
4. Versuche zur Synthese N-heterocyclischer Carbene	30
4.1 Synthese der Imidazoliumsalze 27	31
4.2 Versuche zur Synthese des N-heterocyclischen Carbens 29	34
4.3 Komplexierungsversuche des Imidazoliumsalzes mit Quecksilber- und Palladiumacetat	36
4.4 Abfangreaktion mit Schwefel	38
5. Metallkatalysierte Kreuzkupplungen	39
5.1 Hartwig-Buchwald-Reaktion	39
5.2 Heck-Kupplung	41
5.3 Sonogashira-Reaktion	42
6. Komplexierungsversuche mit Ruthenium	44
6.1 Direkte Komplexierung der Bipyridineinheit in 24 mit (tbbpy) ₂ RuCl ₂	45
6.2 Direkte Komplexierung der Terpyridineinheit in 15 mit (tbtpy)RuCl ₃	46
6.3 Fixierung der Rutheniumeinheit über Acetylenbrücken	47
7. Zusammenfassung	51

8. Experimenteller Teil	53
8.1 Verwendete Chemikalien und Geräte	53
8.2 Beschreibung der durchgeführten Versuche	55
8.2.1 Experimente aus Abschnitt 2	55
8.2.2 Experimente aus Abschnitt 3	65
8.2.3 Experimente aus Abschnitt 4	78
8.2.4 Experimente aus Abschnitt 5	83
8.2.5 Experimente aus Abschnitt 6	88
Abkürzungsverzeichnis	96
Literaturverzeichnis	98
Abbildungsverzeichnis	102
Anhang	
Strukturübersicht (ausklappbar)	

1. Einleitung

Arylsubstituierte Oxalsäure-bis-imidoylchloride **1** bilden die Basis der in unserer Arbeitsgruppe untersuchten Heterocyclen. Diese sehr variabel einsetzbaren Grundstrukturen können, ausgehend vom Oxalylchlorid, durch Aminolyse mit Anilinen und anschließende Chlorierung mit Phosphorpentachlorid erhalten werden.^{[1][2][3]}

Die Umsetzung mit aromatischen Amidinen zu den *4H*-Imidazolen **2** und deren Folgechemie wurde bereits eingehend untersucht.^{[4][5][6]} Die cyclisch-konjugierten Neutrocyanine verdienen Interesse aus farbttheoretischer Sicht und sind, wie Gebauer erst kürzlich durch Cyclovoltammetriemessungen bewies, reversible Zweielektronen-Redoxsysteme.^[7]

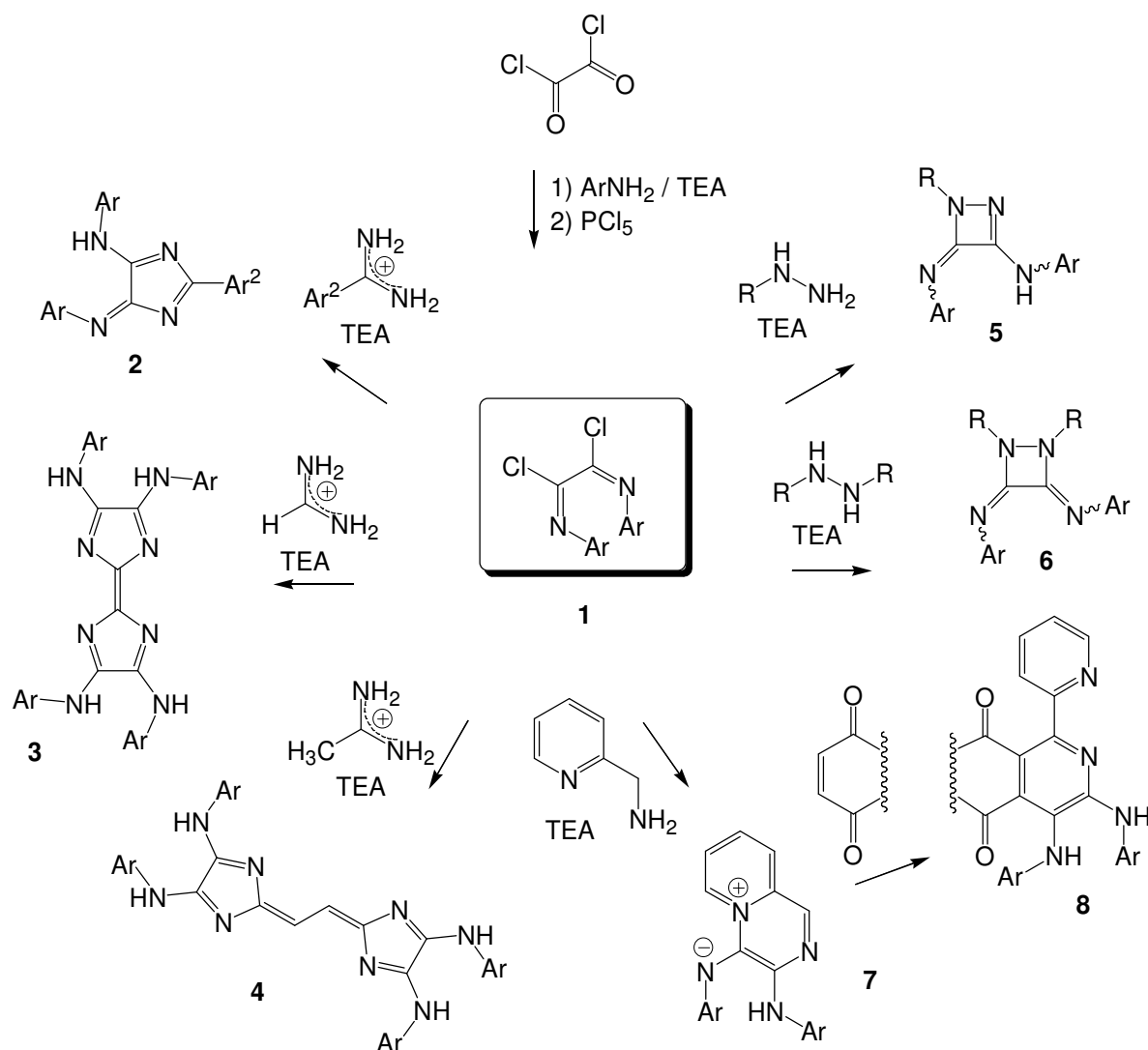


Abb. 1.1: Synthese von Heterocyclen aus Bis-imidoylchloriden der Oxalsäure

Durch Verwendung von Formamidin bzw. Acetamidin sind bei der Umsetzung mit Oxalsäure-bis-imidoylchloriden die tiefvioletten Tetraazafulvalene **3**^[8] bzw. ihre bisvinylogenen Vertreter **4**^[9] erhältlich. Hierbei handelt es sich im Vergleich zu den Strukturverwandten Tetrathiafulvalenen um Elektronenakzeptoren, die durch Cyclisierung der exocyclischen Aminstickstoffe in hochfluoreszente Verbindungen umgewandelt werden können.^{[10][11]}

Bei der Reaktion mit einfach substituierten Hydrazinen bekommt man Δ^2 -1,2-Diazetine **5**, wohingegen zweifach substituierte Hydrazine 1,2-Diazetidine **6** liefern. Derartig substituierte Vierringe öffnen durch zahlreiche Folgereaktionen den Weg zu vielen neuartigen Produkten.^{[12][13]}

Schließlich liefert die Umsetzung von α -Picolyamin mit den Oxalsäure-bis-imidoylchloriden die bicyclischen Pyrido[1,2-*a*]pyrazine **7**.^[14] Diese tiefroten Verbindungen können mit elektronenarmen Dienophilen eine Diels-Alder-Reaktion eingehen und ermöglichen so, bei Verwendung von Naphthochinonen als Reaktionspartner, den Aufbau von hochsubstituierten 2-Azaanthrachinonen **8**.^[15] Diese hochfunktionalisierten Derivate besitzen als markante Substrukturen die redoxaktive Chinongruppe und ein ankondensiertes 2,2'-Bipyridin.

Chinone, vor allem die ringfusionierten Vertreter, sind in vielerlei Hinsicht sehr interessant. In der Natur sind sie als redoxaktive Substanzen weit verbreitet. Viele natürliche Vertreter und synthetische Analoga weisen biologische Aktivität auf und finden auch in der chemischen Synthese ein großes Anwendungsspektrum. Zum Beispiel zählen Carbonylfarbstoffe, die auf Chinonen basieren, zu den ältesten genutzten Färbemitteln in der Textilindustrie. Ein neueres Forschungsgebiet befasst sich mit der Verwendung von Chinonen als Substrukturen in Systemen für die Untersuchung von künstlichem Energie- und Elektronentransfer.^[16]

Der Ersatz von Kohlenstoff durch Stickstoff im Anthrachinongerüst ergibt die Azaanthrachinone, die als elektronisch verzerrte Kopien der Stammverbindung angesehen werden können. 1- und 2-Azaanthrachinone wurden ebenfalls als in der Natur vorkommende Produkte identifiziert.^{[17][18][19]} Viele Vertreter zeigen interessante biologische Wirkungen. Einige Azaanthrachinone sind Teratogene für Insekten^[20], andere werden als Antitumorreagenzien^{[21][22]} getestet. Einfache 1- und 2-Azaanthrachinone sind synthetisch nach mehreren Methoden zugänglich.^{[23][24][25]}

Die Chemie der Oligopyridine, speziell der Bipyridine bzw. Terpyridine, nimmt einen großen Teil innerhalb der Stickstoff-Ligandchemie ein. Diese Verbindungen haben sich vor allem in der Koordinationschemie etabliert. So stellt 2,2'-Bipyridin den am häufigst genutzten Liganden in der Koordinationschemie dar.^[26] Die Umsetzung des Liganden mit

verschiedensten Metallen wurde im Hinblick auf die Kinetik und den Mechanismus der Komplexbildung untersucht. Besonders aber durch ihre photochemischen Eigenschaften beanspruchen diese Komplexe ständig wachsendes Interesse.^{[27][28][29]}

Zielstellung:

Die Zielstellung dieser Arbeit war die Synthese neuer Modellverbindungen am Grundgerüst des 2-Azaanthrachinons. Dabei sollte im Besonderen überprüft werden, wie die sekundären acyclischen Arylaminogruppen modifiziert werden können. Hierfür bieten sich eine Reihe von Cyclisierungen an. Darauf aufbauend war die Folgechemie der so gewonnen Derivate ein weiterer Bestandteil der Untersuchungen. Zur Modifizierung der „einfachen“ Reste an den Aromaten sollten verschiedene metallkatalysierte Reaktionen getestet werden.

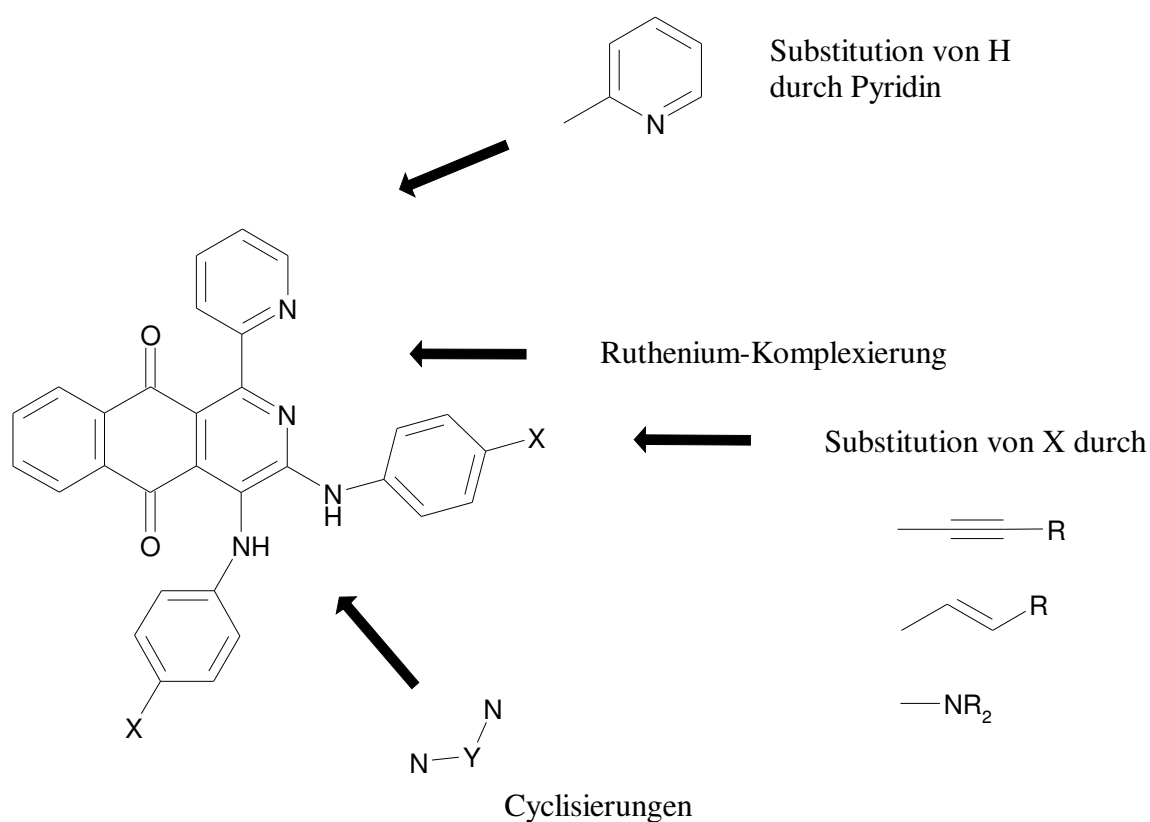


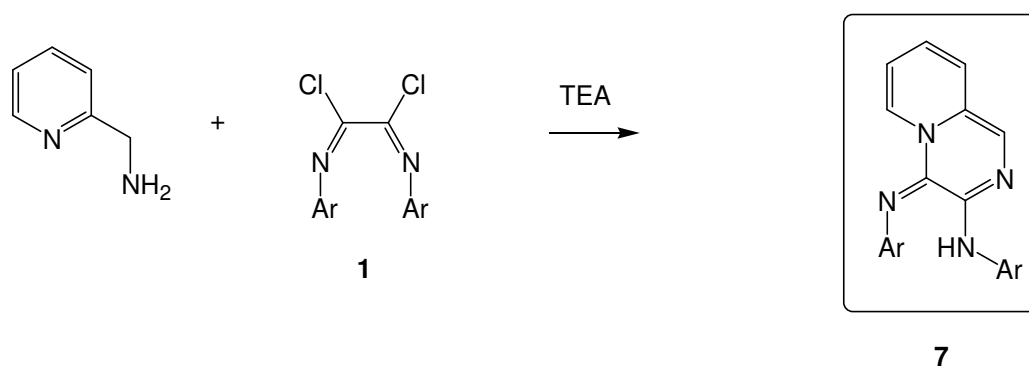
Abb. 1.2: Reaktionsmöglichkeiten am Grundgerüst des 2-Azaanthrachinons

Unser Molekül liefert nicht zuletzt durch die Bipyridin-Substruktur mit ankondensierter Chinoneinheit eine interessante Möglichkeit zur Komplexierung von Übergangsmetallen wie Ruthenium. Auch in diesem Hinblick ist die Einführung einer zusätzlichen Pyridineinheit zur Synthese eines Terpyridinliganden äußerst interessant.

2. Synthese der 2-Azaanthrachinone

2.1 2-Azaanthrachinone mit Bipyridinsubstruktur (9)

Die Synthese der Pyrido[1,2-*a*]pyrazine vom Typ **7** gelang erstmals 1995 in der Arbeitsgruppe Beckert durch Cycloacylierung von Picolylamin mit Bis-imidoylchloriden der Oxalsäure **1** in Gegenwart von Triethylamin.^[14] Anhand von Oxalsäure-bis(4-tolylimidoyl)chlorid (R = 4-CH₃C₆H₄) als Edukt konnte damals beispielhaft die Darstellung des neuartigen Heterocyclus' gezeigt werden. Im Gegensatz dazu verläuft die Umsetzung von Aminomethylpyridin mit Oxalylchlorid zu offenkettigen Produkten.



Produkt	Ar	Ausbeute
7a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	78 %
7b	4-BrC ₆ H ₄	68 %
7c	4-IC ₆ H ₄	65 %
7d	3-CF ₃ C ₆ H ₄	86 %
7e	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	77 %

Abb. 2.1: Synthese der Pyrido[1,2-*a*]pyrazine **7**

Als Strukturbeweis für die so dargestellten Heterocyclus vom Chinolizinontyp kann neben den elementaranalytischen Daten und Massenspektren die Umwandlung der Methylene- in eine cyclische Methingruppe herangezogen werden. Für diesen Wasserstoff detektiert man im ¹H-NMR ein Signal bei etwa 7,5 ppm und der Kohlenstoff absorbiert bei etwa 120 ppm im ¹³C-NMR. Alle so erhaltenen Verbindungen weisen eine intensiv rote Farbe auf. Die Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum liegen in Abhängigkeit vom Arylsubstituenten

zwischen 428 nm für **7b** und 465 nm für **7e**. Der einzige, im Molekül verbliebene Aminwasserstoff ist am exocyclischen Stickstoffatom gebunden und kann eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zum exocyclischen Iminostickstoff ausbilden.

Die 2-Aza-1,3-dien-Substruktur im dipolaren 10π -Heteroaromaten **7** befähigt diesen mit elektronenarmen Dienophilen [4+2]-Cycloadditionen einzugehen. Die primären Cycloaddukte sind nicht isolierbar, da sich sofort unter Spaltung der Pyridin-N,C-Bindung eine Ringtransmutationskaskade anschließt. Mittels dieser Cycloadditions-Ringtransmutations-Sequenz sind mit geringem synthetischem Aufwand hoch substituierte Aromaten und Heteroaromaten zugänglich.

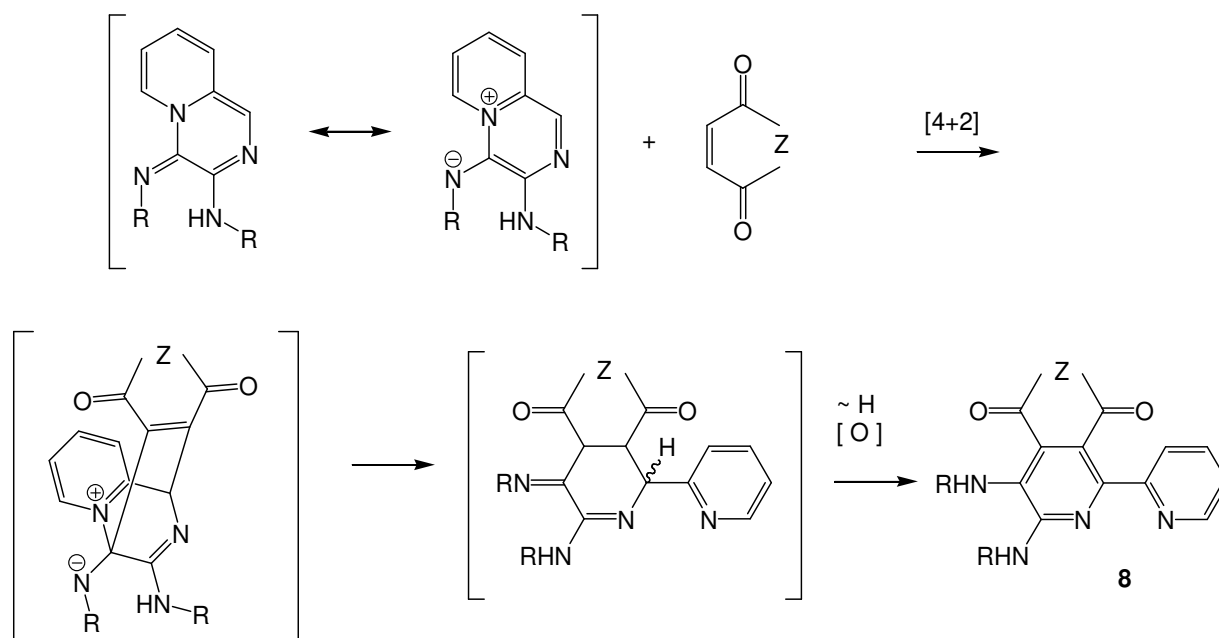


Abb. 2.2: Ringtransmutations-Kaskade von **7** mit Chinonen

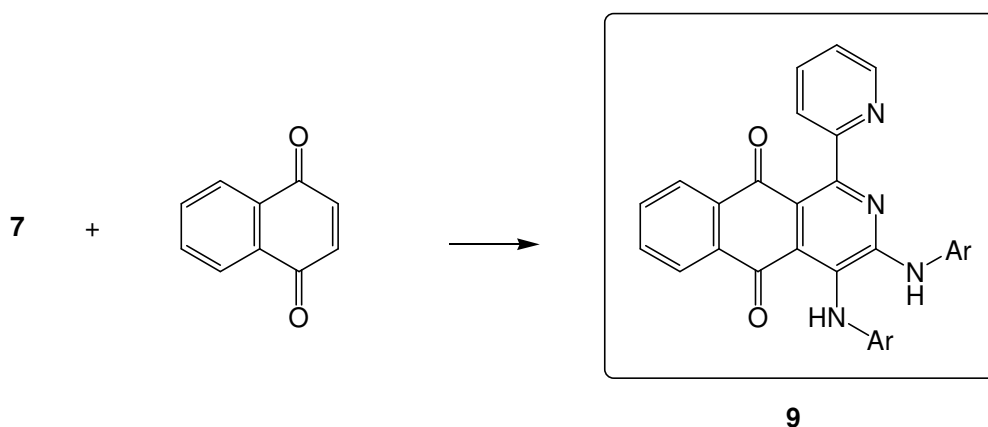
Als Reaktionspartner bei den Ringtransformationen wurden bislang folgende Dienophile erfolgreich getestet: Maleinsäurederivate^[30], Nitrosoverbindungen^[31], acyclische/cyclische Diazene^[31] und Chinone^[15]. Letztere reagieren mit den bicyclischen Edukten rasch unter Bildung tiefvioletter Azachinone **8**.

Da in erster Linie Umsetzungen an den für dieses Grundgerüst **8** spezifischen funktionellen Gruppen (Bipyridinsubstruktur, exocyclische sekundäre Amingruppen) untersucht werden sollten, wurde in der vorliegenden Arbeit das 1,4-Naphthochinon als Edukt ausgewählt.

Durch den Mangel an zusätzlichen funktionellen Gruppen beim Naphthochinon können unerwünschte Nebenreaktionen verhindert werden.

Das Produkt **9** wurde durch die Reste an den verwendeten Pyrido[1,2-*a*]pyrazinen variiert. Beim Erhitzen der beiden Komponenten in Methylenchlorid konnte eine Farbveränderung der anfangs orange farbigen Lösung zu violett beobachtet werden. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur verringert sich zwar die nötige Reaktionszeit, allerdings erhöht sich auch die Menge an Nebenprodukten.

Als Standard wurde das 2-Azaanthrachinon mit 4-Tolylgruppe dargestellt. Für spätere metallkatalysierte Reaktionen wurden als Halogenaromaten sowohl Brom- als auch Iodphenyl an das Grundgerüst geknüpft. Durch Verwendung von Gruppen wie 3-Trifluormethyl- und 3,5-Trifluormethylphenyl als Reste konnte die Löslichkeit der 2-Azaanthrachinone deutlich gesteigert werden.



Produkt	Ar	Ausbeute
9a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	82 %
9b	4-BrC ₆ H ₄	83 %
9c	4-IC ₆ H ₄	87 %
9d	3-CF ₃ C ₆ H ₄	82 %
9e	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	77 %

Abb. 2.3: Synthese der 2-Azaanthrachinone **9**

Die erhaltenen Produkte weisen sowohl die Strukturmerkmale eines Chinons als auch eines 2,2'-Bipyridins auf. Allen 2-Azaanthrachinonen gemeinsam ist ihre intensive rote bis violette Farbe. Diesen ausgeprägten Farbstoffcharakter geben die UV/Vis-Spektren gut wieder. Man erhält Absorptionsmaxima zwischen 478 nm für das Bis-trifluormethyl-Derivat **9e** bis hin zu

524 nm beim Tolylderivat **9a**, wobei die Extinktionskoeffizienten ($\lg \epsilon$) konstante Werte um 4.0 aufweisen. Durch NMR-Untersuchungen konnte die Struktur der Verbindung gesichert werden. Im ^{13}C -NMR absorbieren die beiden Chinonkohlenstoffe aller Derivate bei etwa 181 und 185 ppm. Für den in 2-Stellung substituierten Pyridinring sind die aufgespalteten Signale im ^1H -NMR zuordenbar, auch konnten für die beiden NH-Wasserstoffe zwei separierte Signale detektiert werden. Im Massenspektrum tritt bei desorptionschemischer Ionisation (DCI) mit Wasser der Molpeak des Azaanthrachinon auf.

Eine interessante Fragestellung im Verlauf dieser Arbeit war, ob es möglich ist in wenigen Schritten durch die Reduktion der Chinoneinheiten eine arylkondensierte Bipyridin-Grundstruktur zu erhalten. Hierfür haben wir analog zu einer Vorschrift der Arbeitsgruppe Chen^[32], die aus Alkoxy-9,10-anthrachinonen Alkoxyanthracene herstellte, gearbeitet. Zu einer Suspension des 2-Azaanthrachinons in Eisessig wurde im Überschuss Zinkstaub gegeben. Dabei konnte eine Farbaufhellung bis hin zum Erhalt einer gelben Lösung beobachtet werden. Bei der folgenden Hydrolyse und Extraktion mit Methylenchlorid wurde die Lösung kurzzeitig tintenblau und verfärbte sich schließlich nach einigen Minuten rötlich. Dem nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen roten Feststoff konnte bisher noch keine Struktur zugeordnet werden.

2.2 2-Azaanthrachinone mit Terpyridin-Substruktur (**15**)

Frühere Versuche zeigten, dass die Pyrido[1,2-*a*]pyrazine in der Ringtransformationskaskade (**Abb. 2.2**) mit einer Vielzahl an En-Komponenten leicht reagiert. Unsere Idee, war es nun, auch die Dien-Komponente auf ihre Variabilität zu testen. Durch Anbringen eines zusätzlichen Pyridinrings in α' -Position des α -Picolyamins vor der Synthese des Pyrido[1,2-*a*]pyrazins sollte es möglich sein bei der Ringtransformation mit 1,4-Naphthochinon eine 2,2':6',2''-Terpyridineinheit zu generieren.

Solche Oligopyridinliganden haben einen großen Anwendungsbereich in der supramolekularen Chemie gefunden. Sie dienen zum Aufbau von Netzen, Leitern und Gittern^[33], Catenanen^{[34][35]}, Knoten^[36] und Dendrimeren^{[37][38]}. Die Pyridinringe liegen im festen Zustand in der transoiden Konfiguration vor. Diese Konfiguration minimiert elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den lone pairs der Stickstoffatome und die van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen in 3-Position.

In der Literatur finden sich zwei geeignete Synthesewege zur Herstellung des 6-Aminomethyl-2,2'-bipyridins, das in einem weiteren Reaktionsschritt zu den pyridinsubstituierten Pyrido-[1,2-*a*]pyrazinen umgesetzt werden kann.

Ausgehend vom 2,2'-Bipyridin ließ sich mittels Methyllithium selektiv eine Methylgruppe in das Molekül einbringen.^[39]

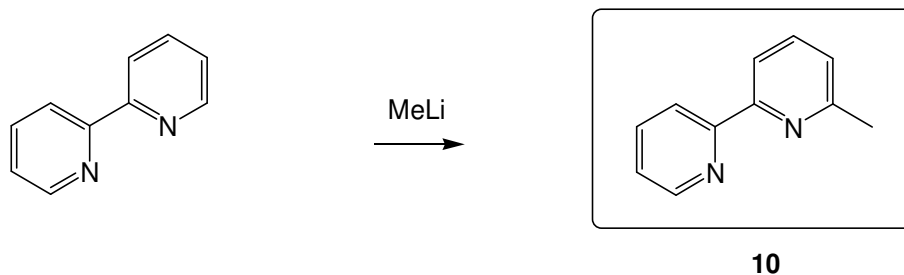


Abb. 2.4: Synthese von 6-Methyl-2,2'-Bipyridin **10**

Die Umsetzung verlief zwar nahezu selektiv zum einfach methylierten Produkt **10**, dafür aber nicht quantitativ. So wurde ein Produktgemisch, bestehend aus sehr geringen Mengen des Dimethylierungsprodukt, dem Monomethylierungsprodukt **10** und dem Edukt, 2,2'-Bipyridin, erhalten. Nach Säulenchromatographischer Reinigung konnte Verbindung **10** mit 57%iger Ausbeute als farbloses Öl isoliert werden.

An der Methyleinheit von Verbindung **10** konnte auf zwei verschiedenen Wegen Brom eingeführt werden. Bei der ersten Methode wurde dazu das Standardbromierungsreagenz *N*-Bromsuccinimid (NBS) verwendet. Das als ölige Flüssigkeit angefallenen **10** wurde mit Dibenzoylperoxid und der äquimolaren Menge an NBS versetzt und in Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluss erhitzt.^[40] Da das Brom in Allylstellung, aufgrund des radikalischen Mechanismus, nicht selektiv nur einmal angreift, wurde neben dem gewünschten 6-Brommethyl-2,2'-bipyridin **12** auch das Dibromierungsprodukt 6,6'-Dibrommethyl-2,2'-bipyridin erhalten. Beide Reaktionsprodukte konnten mittels NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden.

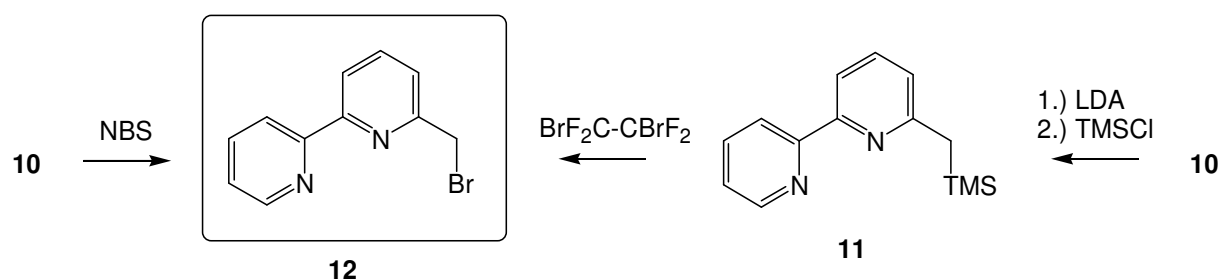


Abb. 2.5: Synthese von 6-Bromomethyl-2,2'-bipyridin **12**

Alternativ zu dem oben genannten Weg besteht die Möglichkeit, durch Einbau eines weiteren Schrittes, die Ausbeute deutlich zu erhöhen. Das Bipyridinderivat **10** ließ sich mit Lithiumdiisopropylamid selektiv an der Methylgruppe deprotonieren und das entstehende Anion kann mit Trimethylsilylchlorid abgefangen werden.^[41] So erhielt man in nahezu quantitativen Ausbeuten 6-Trimethylsilylmethyl-2,2'-bipyridin **11**. Bei der nun folgenden Substitution der Trimethylsilylgruppe gegen ein Bromatom mit Dibromotetrafluoroethan (Halon 2402) konnte in sehr guten Ausbeuten Derivat **12** synthetisiert werden.^[40]

Das Bipyridinderivat **12** wurde zur weiteren Umsetzung mit Urotropin in Methylenchlorid (**Abb. 2.6**) versetzt, um das Hydrochlorid des 6-Aminomethyl-2,2'-bipyridins **13** zu liefern.^[41] Die Charakterisierung erfolgte durch NMR-Spektroskopie.

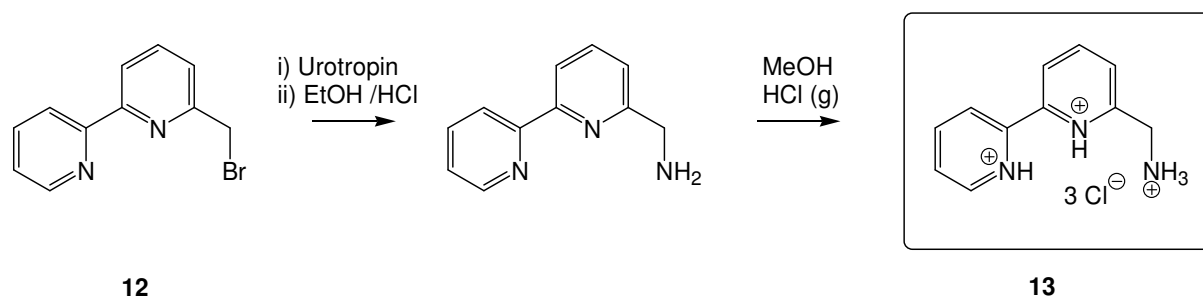
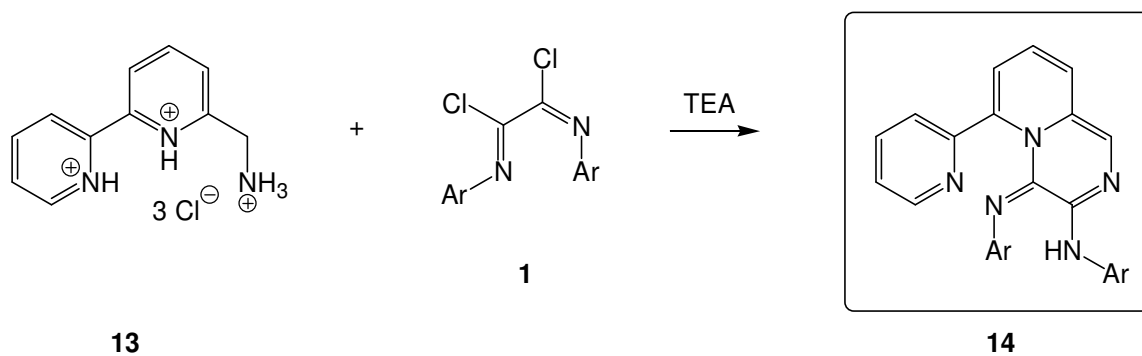


Abb. 2.6: Darstellung von 6-Aminomethyl-2,2'-bipyridin Hydrochlorid **13**

Verbindung **13** wurde, analog zu der Synthese der unsubstituierten Pyrido[1,2-*a*]pyrazine, mit dem Oxalsäure-bis-imidoylchlorid **1** in Gegenwart von TEA in THF umgesetzt. Der Reaktionsfortschritt ließ sich durch die Farbänderung der Lösung von gelb nach dunkelrot gut beobachten.

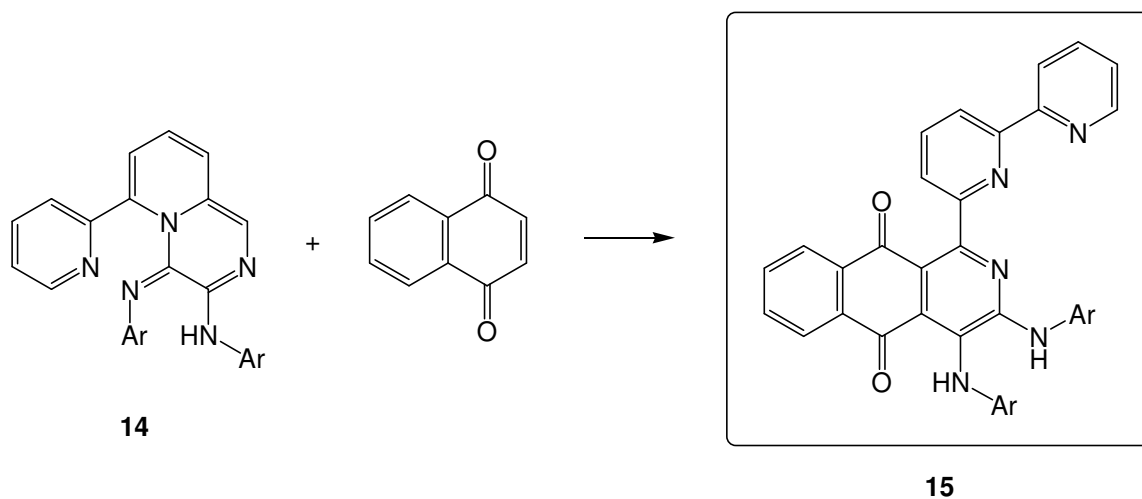


Produkt	Ar
14a	4-CH ₃ C ₆ H ₄
14b	4-IC ₆ H ₄
14c	3-CF ₃ C ₆ H ₄

Abb. 2.7: Darstellung der 6-Pyridin-2-yl-pyrido[1,2-*a*]pyrazine **14**

Bei der Auftrennung der Reaktionsprodukte der oben beschriebenen Synthese durch Dünnschichtchromatographie konnte deutlich ein rotes Hauptprodukt detektiert werden. Eine Reinigung durch Säulenchromatographie scheiterte allerdings an der Instabilität der roten Substanz während der chromatographischen Aufarbeitung. Da nur eine geringe Menge der Rohprodukte vorhanden war, wurden keine weiteren Versuche unternommen **14** rein zu erhalten. Jedoch kann durch den Molpeak bei massenspektroskopischen Untersuchungen und die Farbveränderung der Reaktionslösung die Umsetzung als erwiesen angesehen werden. In den folgenden Synthesen wurden die 6-Pyridin-2-yl-pyrido[1,2-*a*]pyrazine **14** jeweils als Rohprodukte eingesetzt.

In anfänglichen Versuchen wurde das Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **14**, analog zu der Herstellung der schon bekannten 2-Azaanthrachinone **9**, mit Naphthochinon in Methylenchlorid erhitzt. Die erhöhte sterische Hemmung, verursacht durch den zusätzlichen Pyridinring, behinderte eine glatte Reaktion und erst durch gleichzeitiges Behandeln mit Ultraschall konnte das violette Produkt **15** erhalten werden.



Produkt	Ar
15a	4-CH ₃ C ₆ H ₄
15b	4-IC ₆ H ₄

Abb. 2.8: Synthese der 2-Azaanthrachinone mit Terpyridineinheit **15**

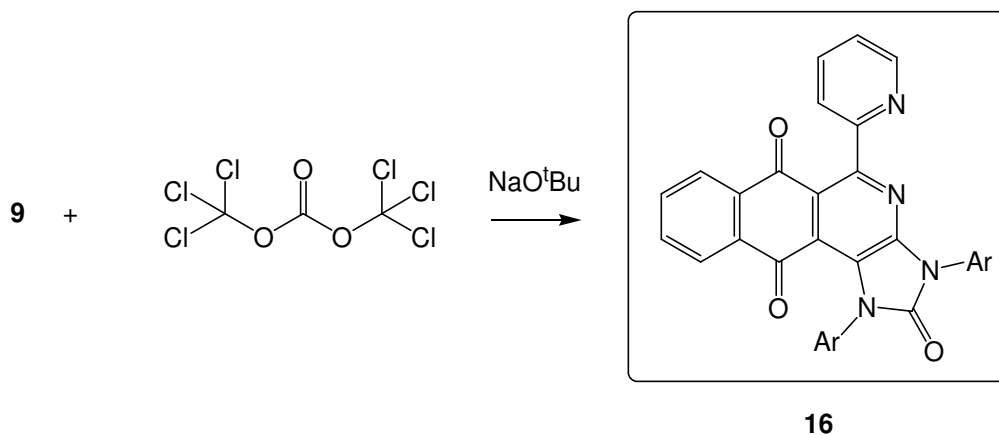
Im UV/Vis-Spektrum liegt das Absorptionsmaximum der Verbindung **15b** bei etwa 508 nm. Die beiden exocyclischen Aminwasserstoffe wurden im ¹H-NMR bei 9.36 und 8.79 ppm als separierte Signale detektiert.

3. Cyclisierungsversuche am 2-Azaanthrachinon 9

Die in den Derivaten 9 in Position 3 und 4 befindlichen sekundären Arylamino-Reste erwiesen sich für Metallkomplexierungen an der Bipyridinsubstruktur störend. Einerseits kann durch sterische Wechselwirkungen die Komplexierung behindert werden, andererseits besteht eine Konkurrenz zwischen den chelatisierenden Wirkungen. Durch Einbindung in heterocyclische Ringsysteme wurde versucht, eine Planarisierung der Aminstickstoffe verbunden mit einer Delokalisierung der lone pairs zu realisieren.

3.1 Cyclisierung mit Kohlensäurederivaten

Als C1-Baustein wurde aus Triphosgen *in situ* generiertes Phosgen eingesetzt. Mit Natrium-*tert*-butanolat als Base erhält man durch Erhitzen des 2-Azaanthrachinons 9 unter Rückfluss in moderaten Ausbeuten das gelbe Harnstoffderivat 16.



Produkt	Ar	Ausbeute
16a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	26 %
16b	4-BrC ₆ H ₄	23 %
16c	3-CF ₃ C ₆ H ₄	18 %

Abb. 3.1: Synthese des Harnstoffderivats 16

Durch Einbau dieser elektronenziehenden Gruppe verschiebt sich das Absorptionsmaximum der Verbindung um 100 nm hypsochrom. Im UV/Vis Spektrum liegt das Maximum nun bei 409 nm, was sich auch mit der Farbveränderung von violett zu zitronengelb deckt. Neben den

im Massenspektrum gefundenen Molmassen, konnte durch NMR-spektroskopische Daten auf die Struktur geschlossen werden. Wichtigstes Indiz für die Cyclisierung ist das Fehlen der beiden Singulets der NH-Wasserstoffe im $^1\text{H-NMR}$. Im $^{13}\text{C-NMR}$ detektiert man das $\text{C}=\text{O}$ -Signal der Harnstoff-Substruktur bei etwas 158 ppm. Letztendlich konnte die Struktur durch RKSA des Derivats **16b** eindeutig bewiesen werden.

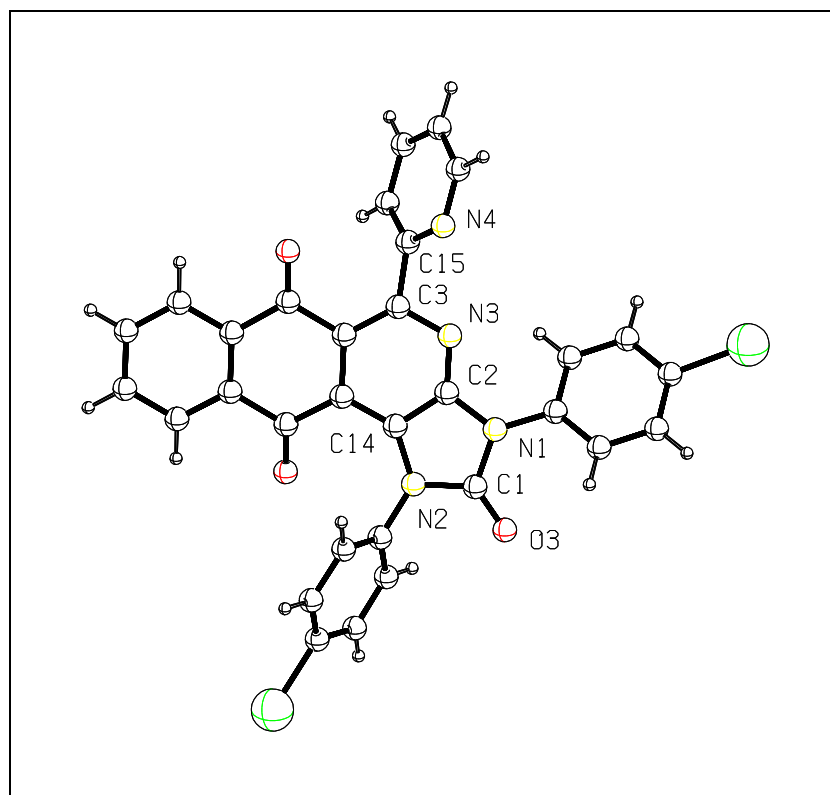


Abb. 3.2: Röntgenkristallstruktur des Harnstoffderivats **16b**

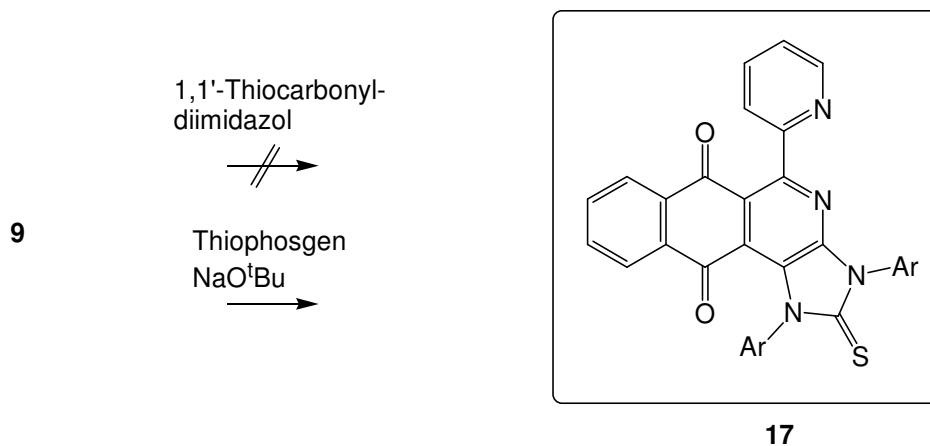
Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]:

C2-C14 1.405(7), N1-C2 1.390(6), N1-C1 1.402(6), N2-C1 1.406(6),
N2-C14 1.402(6), O3-C1 1.207(6), N4-C15-C3-N3 54,50

Durch die Delokalisierung der lone pairs der Stickstoffatome über die Harnstoffstruktur erfahren die pyramidalen NH-Aryl-Reste eine deutliche Einebnung. Dabei ist der unkondensierte Pyridinring um 54.5° aus der Ebene gedreht.

Die Synthese des zu **16** heteroanalogen Schwefelderivats ($\text{X}=\text{S}$) mit dem in der Literatur häufig genutzten $\text{C}=\text{S}$ -Transfer-Reagens 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol gelang nicht. Trotz Erhitzen der beiden Edukte in der Schmelze konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

Deswegen wurde auf das toxische und geruchsintensive Thiophosgen zurückgegriffen. Mit Natrium-*tert*-butanolat als Base bildete sich mit geringer Ausbeute das rote Thioharnstoffderivat **17**.



Produkt	Ar	Ausbeute
17a	4-BrC ₆ H ₄	10 %
17b	4-IC ₆ H ₄	8 %

Abb. 3.3: Synthese des Thioharnstoffderivats **17**

In Kapitel 4.4 wird ein wesentlich effektiverer Weg zur Synthese der Verbindungen des Typs **17** aufgezeigt.

3.2 Cyclisierungsversuche mit Oxalsäurederivaten

Als weiteres acylierendes Reagens wurde Oxalylchlorid getestet. Dafür wurde das entsprechende Azaanthrachinon **9** mit der äquimolaren Menge an Oxalylchlorid und Triethylamin in THF versetzt. Es fiel in guten Ausbeuten das gelbe Oxamid **18** an, aber auch das Harnstoffderivat **16** war als Nebenprodukt isolierbar. Die Bildung der Harnstoffderivate bei Acylierungen mit Oxalylchlorid ist als Nebenreaktion bekannt, sie beruht auf dem Zerfall des Oxalylchlorids zu Phosgen und Kohlenmonoxid.

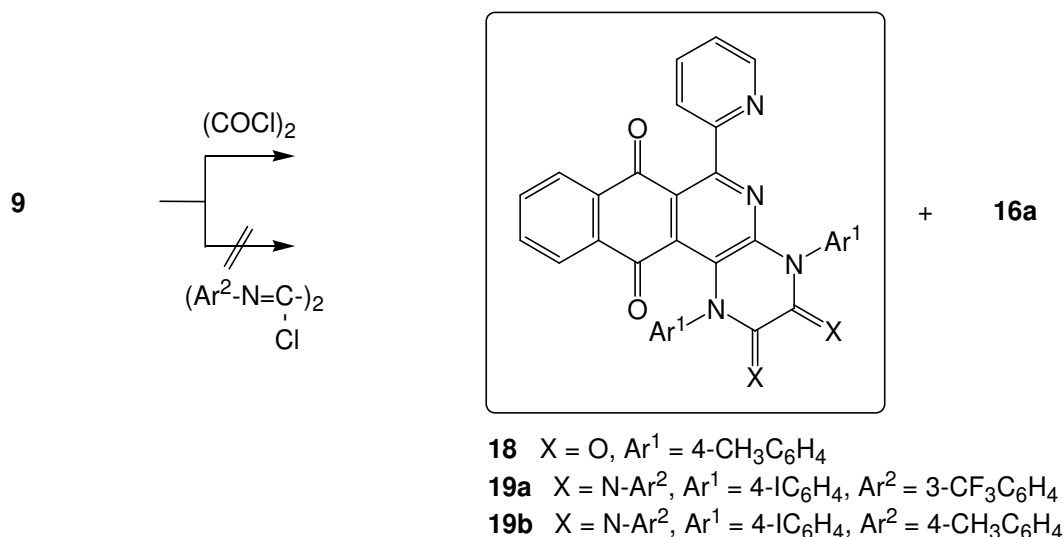


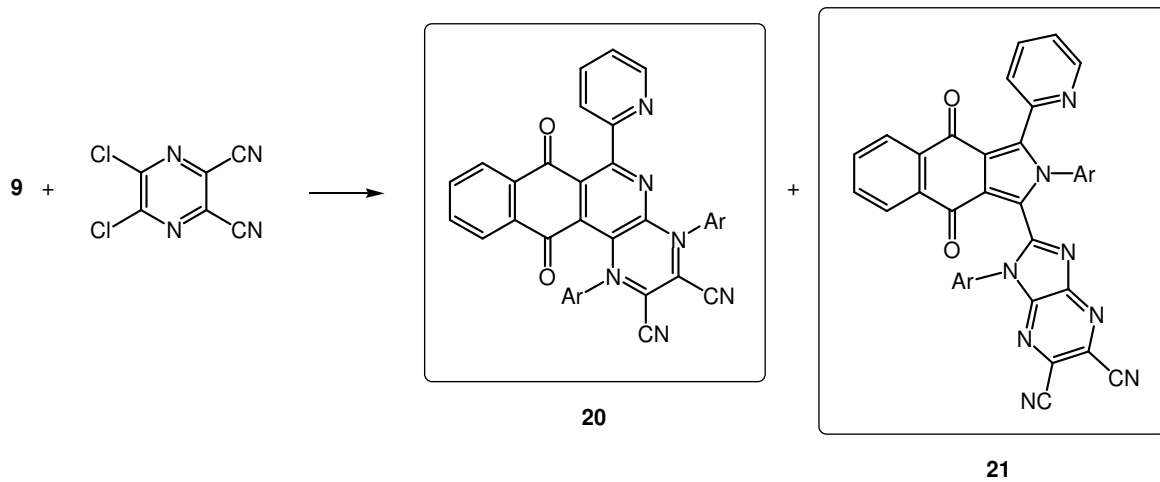
Abb. 3.4: Reaktion der 2-Azaanthrachinone **9** mit Oxalsäurederivaten

Nach dem Erfolg bei der Umsetzung mit Oxalylchlorid wurden in weiteren Experimenten die Bis-imidoylchloride der Oxalsäure als weniger elektrophile Derivate getestet. Die in unserer Arbeitsgruppe als Edukte verwendeten Bis-imidoylchloride **1** zeigten allerdings keine Reaktion mit den 2-Azaanthrachinonen. Sogar unter drastischen Reaktionsbedingungen, wie dem Erhitzen in der Schmelze in Gegenwart von Cäsiumcarbonat, blieb das unumgesetzte Edukt **9** zurück.

3.3 Umsetzung mit 2,3-Dichloro-5,6-dicyanopyrazin

Als weiteres Elektrophil wurde 2,3-Dichloro-5,6-dicyanopyrazin mit **9** umgesetzt. Dieses Pyrazinderivat eignet sich gut zum Aufbau kondensierter Heterocyclen, die sich teilweise durch ihre starke Fluoreszenz auszeichnen und auch noch weitere, materialwissenschaftlich interessante, Eigenschaften besitzen.^{[42][43][44][45][46]}

In Gegenwart von Cäsiumcarbonat als Base wurde das 2-Azaanthrachinon **9** mit dem Bielektrophil in Xylol erhitzt. Dabei konnte mittels Dünnschichtchromatographie die Bildung zweier neuer Derivate festgestellt werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung fielen **20** und **21** in guten Ausbeuten an.



Ar	Produkt	Ausbeute	Produkt	Ausbeute
4-BrC ₆ H ₄	20a	38 %	21a	33 %
4-IC ₆ H ₄	20b	40 %	21b	35 %

Abb. 3.5: Synthese der Pyrazinoderivate **20** und der Isoindolderivate **21**

Die in orangeroten Kristallen erhaltene Substanz **20** zeigt in Lösung bei etwa 580 nm intensive Fluoreszenz. Beachtlich ist der dabei auftretende Stokes-Shift von 100 nm (**Abb. 3.6**).

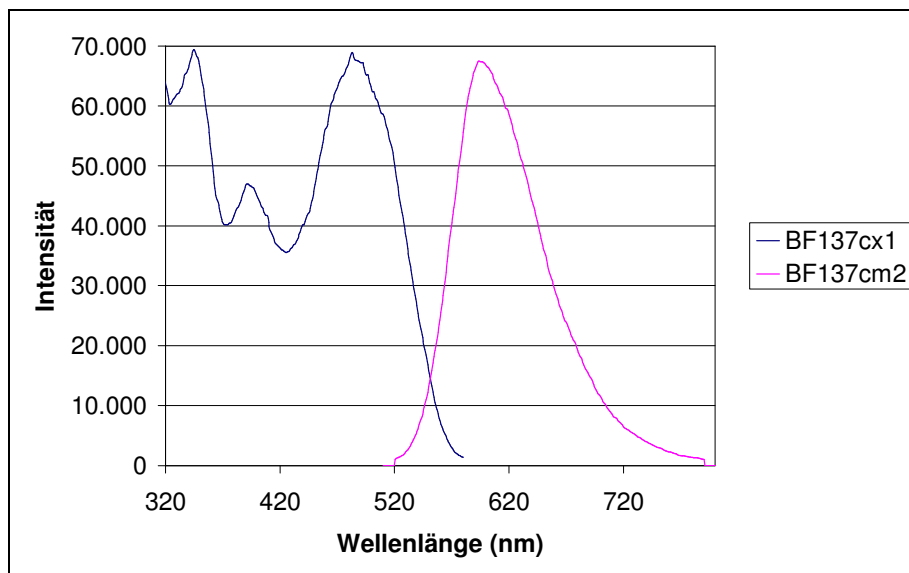


Abb. 3.6: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Kondensationsproduktes **20b**

Im UV/Vis Spektrum verschiebt sich das Absorptionsmaximum der Verbindung im Vergleich zum Ausgangsstoff um etwa 20 nm hypsochrom auf etwa 480 nm. Die charakteristische

Bande für die CN-Gruppe tritt im IR-Spektrum bei etwa 2240 cm^{-1} auf. Die beiden Signale für die Protonen an den exocyclischen Stickstoffen sind im $^1\text{H-NMR}$ nicht mehr detektierbar.

Bei Verbindung **21** hingegen handelt es sich um eine gelbe kristalline Substanz, die in Lösung keinerlei Fluoreszenz zeigt. Von Derivat **21a** konnte eine Röntgenkristallstruktur erhalten werden, die in **Abbildung 3.7** dargestellt ist.

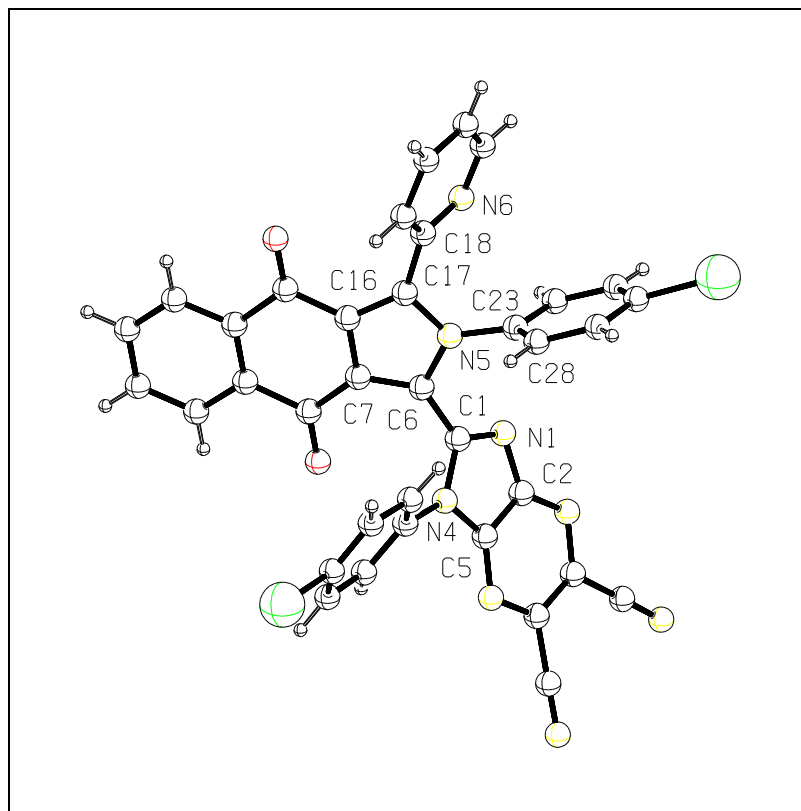


Abb. 3.7: Kristallstruktur des Isoindolderivats **21a**

Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]:

C7-C16 1.421(9), C16-C17 1.380(9), N5-C17 1.392(7), N5-C6 1.386(8),
C6-C7 1.380(8), C1-C6 1.447(9), N1-C1 1.321(7), N1-C2 1.364(9), C2-C5 1.427(9),
N4-C5 1.367(8), N4-C1 1.391(8), N6-C18-C17-N5 56,79

Sowohl der Benzimidazol-, als auch der Aryl- und der Pyridinrest sind aus der Ebene des Isoindol-Naphthochinon-Grundgerüsts gedreht. Dabei steht der Aromat am N5 nahezu senkrecht zum Grundkörper.

Wir postulieren als Reaktionsmechanismus für die Bildung des neuartigen Isoindolochinons **21** den Angriff des 2,3-Dichloro-5,6-dicyanopyrazins am Pyridinstickstoff und dem benachbarten NH-Aryl-Stickstoff. Die daraus resultierende salzartige Struktur **22** wird in ihrer mesomeren Form **22'**, einem cyclischen Carbenium-Immonium-Ion, vom zweiten Arylamin-N-atom als Nucleophil angegriffen und liefert schließlich das neuartige Isoindolonaphthochinon **21**.

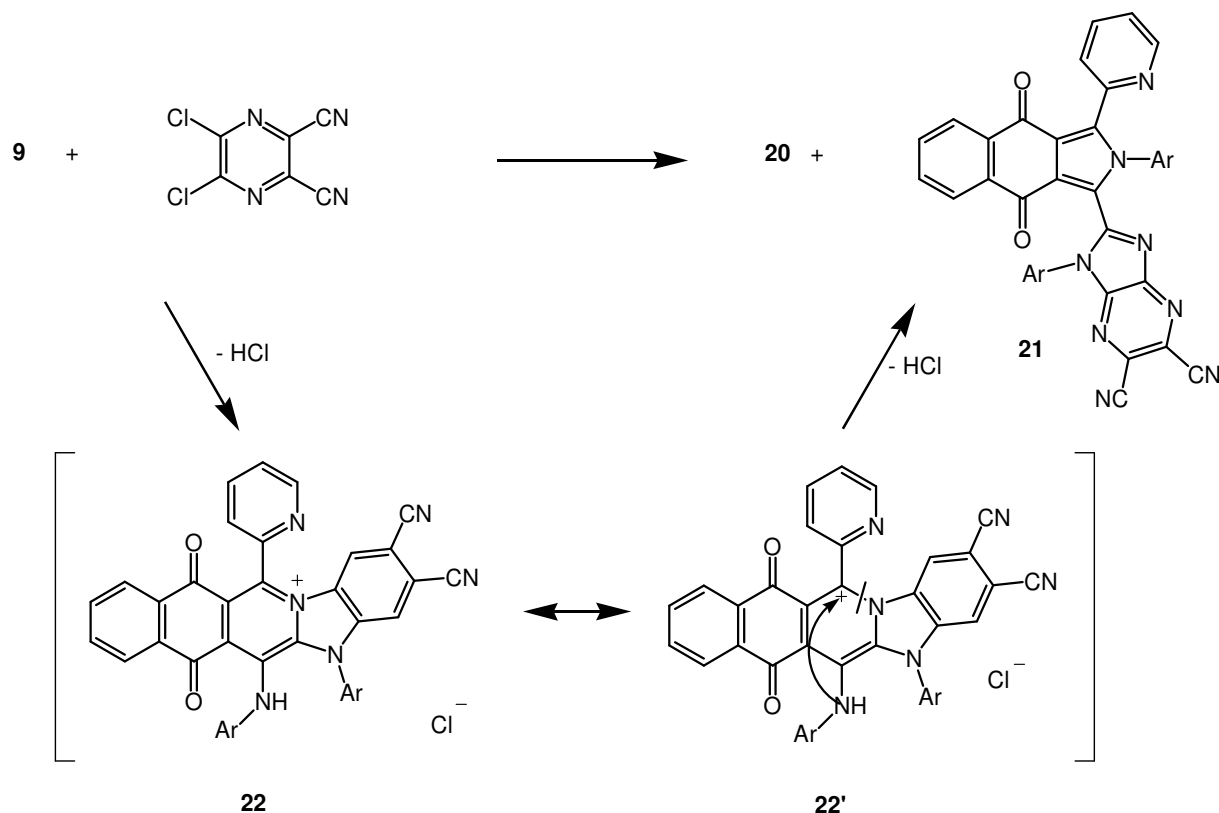
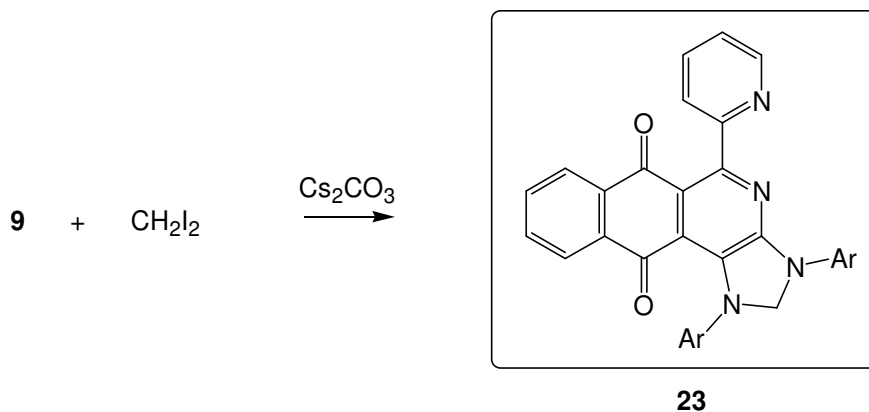


Abb. 3.8: Mechanismus für die Bildung des Isoindolderivats **21**

3.4 Cyclisierung mit Diiodmethan

Bei der Modifizierung von TAF setzte Käßlinger Methyleniodid als bifunktionellen C1-Baustein erfolgreich ein.^[10] In der vorliegenden Arbeit wurde daher versucht mit Methyleniodid eine Überbrückung beider Aminreste in **9** zu realisieren. In Gegenwart einer Base, vorzugsweise Cäsiumcarbonat, entstehen aus den violetten 2-Azaanthrachinonen über ein tiefgrünes Anion, die gewünschten Cyclisierungsprodukte **23**. Die Verbindungen fielen in Form roter Kristalle in Ausbeuten unter 20% an. Aufgrund der Instabilität der Produkte **23**

fürte eine Verlängerung der Reaktionszeit oder Erhöhung der Reaktionstemperatur nicht zur Ausbeutesteigerung, stattdessen wurde die Bildung der Neben- bzw. Zerfallsprodukte begünstigt.



Produkt	Ar	Ausbeute
23a	4-BrC ₆ H ₄	18 %
23b	4-IC ₆ H ₄	17 %

Abb. 3.9: Synthese des methylenüberbrückten 2-Azaanthrachinons **23**

Neben dem im Massenspektrum gefundenen Molpeak ist das Signal der beiden Methylenwasserstoffe bei etwa 6.0 ppm im ¹H-NMR Spektrum wichtigstes Indiz für einen erfolgreichen Ringschluss.

Letztlich konnte die Struktur des neuen Derivats **23b** durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse eindeutig bewiesen werden.

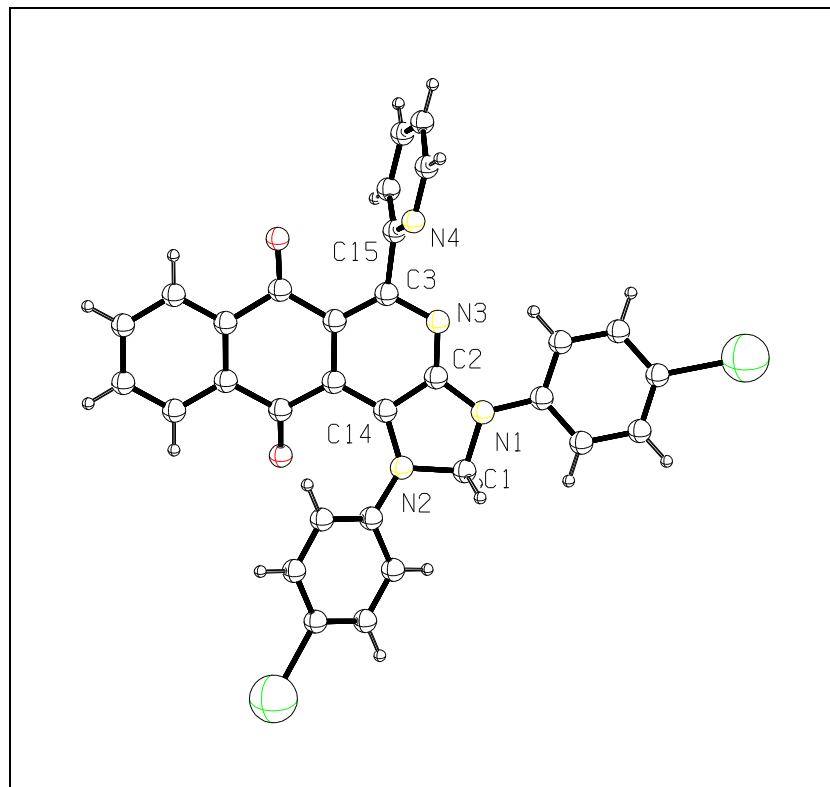


Abb. 3.10: Röntgenkristallstruktur des Derivats **23b**

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]:

C2-C14 1.426(5), N1-C2 1.368(5), N1-C1 1.456(5), N2-C1 1.467(5),
N2-C14 1.389(5), N3-C3-C15-N4 -67.80

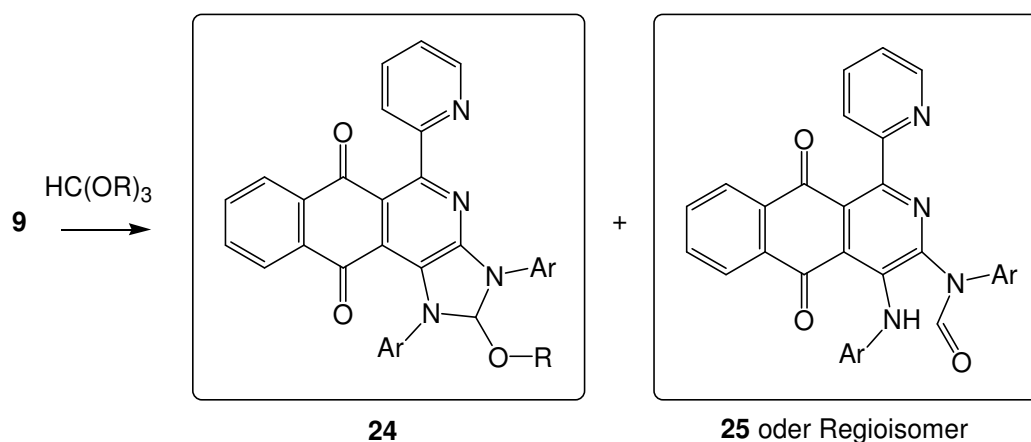
Aus **Abbildung 3.10** wird deutlich, dass das gesamte Molekül in einer Ebene liegt aus der nur die aromatischen Reste und der Pyridinring gedreht sind. Die Transformation der als Quencher wohlbekannten NH-Aryl-Funktionen zusammen mit der aus der Kondensation resultierenden erhöhten Planarität äußert sich in einer intensiven Fluoreszenz bei etwa 595 nm mit einem Stokes-Shift von etwa 100 nm.

3.5 Cyclisierung mit Trialkylorthoformiaten

Triethylorthoformiat wurde von uns schon mehrfach erfolgreich als Cyclisierungspartner eingesetzt ^{[47][48]} und bildet, wie Wanzlik zeigte, die Basisstruktur für α -Eliminierungen zu Carbenen^[49].

Durch mehrstündiges Erhitzen des 2-Azaanthrachinons **9** unter Rückfluss in überschüssigem Trimethylorthoformiat bzw. Triethylorthoformiat, das hierbei als Reaktionspartner und

gleichzeitig auch als Lösungsmittel diene, konnte das entsprechende Kondensationsprodukt **24** in Form eines orangen Feststoffs isoliert werden.



Produkt	Ar	R	Ausbeute
24a	4-BrC ₆ H ₄	CH ₃	54 %
24b	4-BrC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	63 %
24c	4-IC ₆ H ₄	CH ₃	51 %
24d	4-IC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	68 %
24e	3-CF ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	43 %

Abb. 3.11: Synthese des Aminalesterderivats **24** und des Formylderivats **25**

Als Nebenprodukt fiel bei dieser Synthese durch lange Reaktionszeiten das Formamid **25** an. Vermutlich ist das methylenverbrückte Derivat **23** als weiteres Nebenprodukt in Spuren entstanden. Hinweise darauf findet man im Massenspektrum und der detektierten Fluoreszenz. Der Bildungsmechanismus der Nebenprodukte ist vorläufig spekulativ und könnte über eine carbenoide Zwischenstufe verlaufen.^[50] Es ist bekannt, dass die Aminalester im Zuge einer anormalen α -Eliminierung unter Abspaltung von Alkohol Carbene bilden.^[51]

In Lösungsmitteln wie Chloroform zeigen die Aminalester-Derivate **24** intensiv orangefarbene Fluoreszenz mit Quantenausbeuten bis zu 45%. Charakteristisch für die cyclisierten Azaanthrachinone ist der dabei gefundene hohe Stokes-Shift von etwa 100 nm. Das spricht für einen großen Unterschied zwischen der Geometrie des Grundzustandes (S_0) und des angeregten Zustandes (S_1).

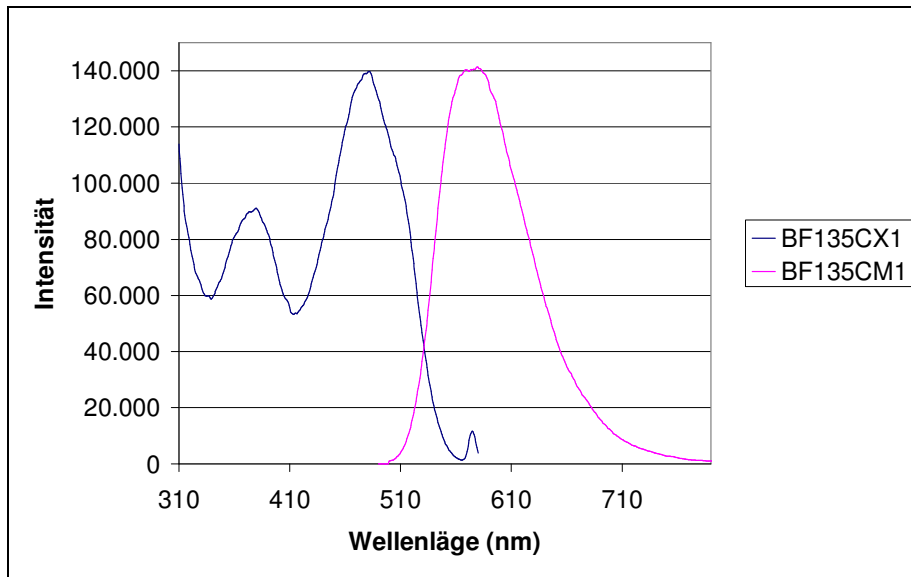


Abb. 3.12: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Aminalesterderivats **24d**

3.6 Intramolekulare Cyclisierung (NASH)

Bei all den schon erwähnten Cyclisierungsreaktionen konnte in sehr geringen Mengen ein blaues Nebenprodukt mittels Dünnschichtchromatographie detektiert werden. Durch Verwendung von Bortrifluorid-Etherat und DBU als Base konnte das 2-Azaanthrachinon **9** in deutlich höheren Ausbeuten (21 %) zu diesem Produkt **26** umgesetzt werden.

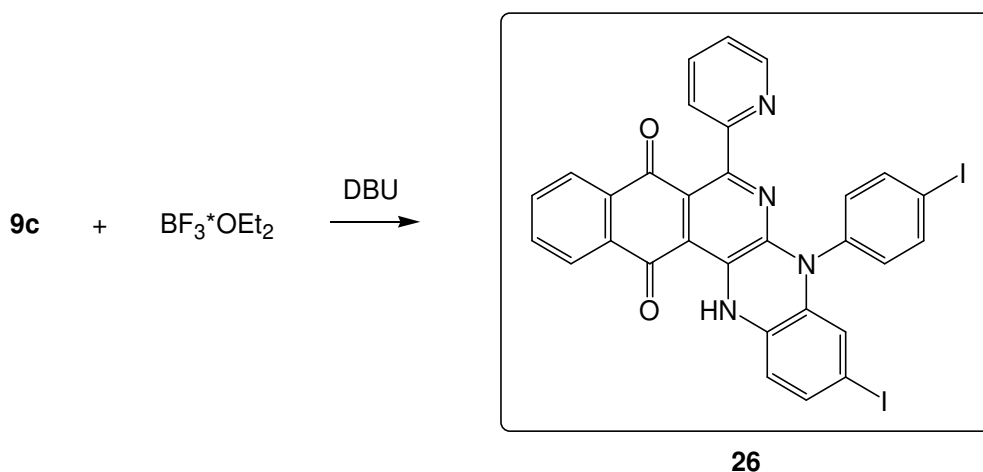


Abb. 3.13: Synthese des Produkts **26**

Das Absorptionsmaximum der Verbindung **26** im UV/Vis-Spektrum liegt bei 618 nm, die zugehörige sehr schwache Emission zeigt sich bei 720 nm.

Durch Umkristallisation aus THF/Acetonitril konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch ausgewertet wurden. Demnach liegt ein intramolekularer Ringschluß über die ortho-Position des Aromaten am exocyclischen Aminstickstoff und dem verbliebenen exocyclischen Iminostickstoff vor.

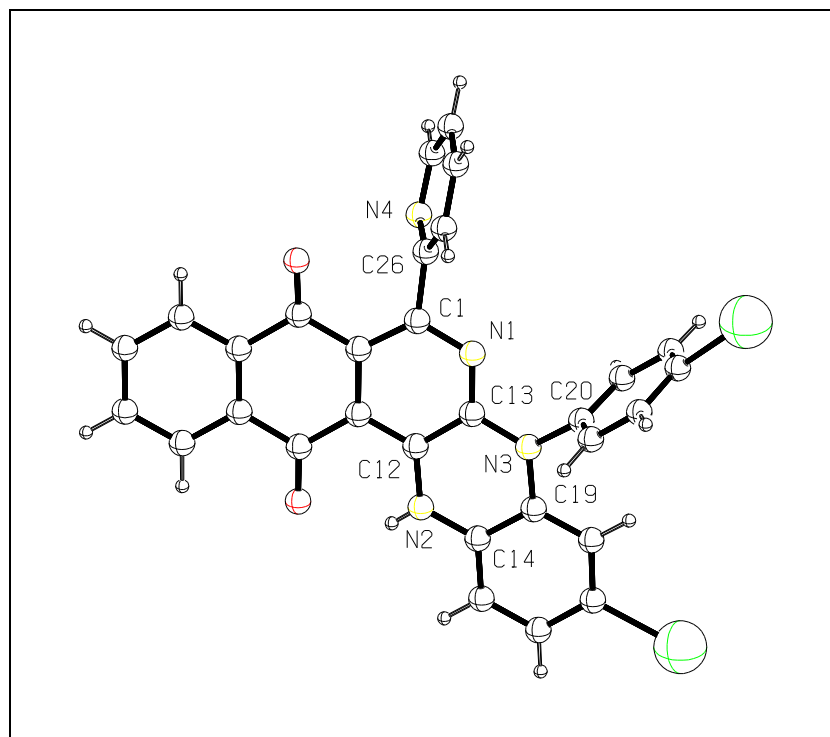


Abb. 3.14: Kristallstruktur des Ringschlußproduktes **26**

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Winkel [°]:

N1-C13 1.313(6), N3-C13 1.383(6), N3-C19 1.415(6), C14-C19 1.421(6),

N2-C12 1.362(6), N2-C14 1.374(6), C12-C13 1.438(6)

Der angulare Pentacyclus liegt als planare Struktur vor, lediglich der exocyclische Pyridinring und der exocyclische p-Iodphenylring sind aus der Ebene gedreht. Der Torsionswinkel in der Bipyridinsubstruktur beträgt 105.1° . Die Bindung zwischen C12 und C13 ist, ebenso wie die Bindung zwischen C14 und C19, deutlich verlängert im Vergleich zur „normalen“ aromatischen Bindung. Die Bindungsabstände im neu gebildeten Ring zwischen den Kohlenstoffen und den Stickstoffen deuten auf ein delocalisiertes System hin (**Abb. 3.15**). So zeigen C12 zu N2, C14 zu N2, C19 zu N3 und C13 zu N3 Bindungslängen die zwischen den

Abständen für einfache Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen und Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen liegen.

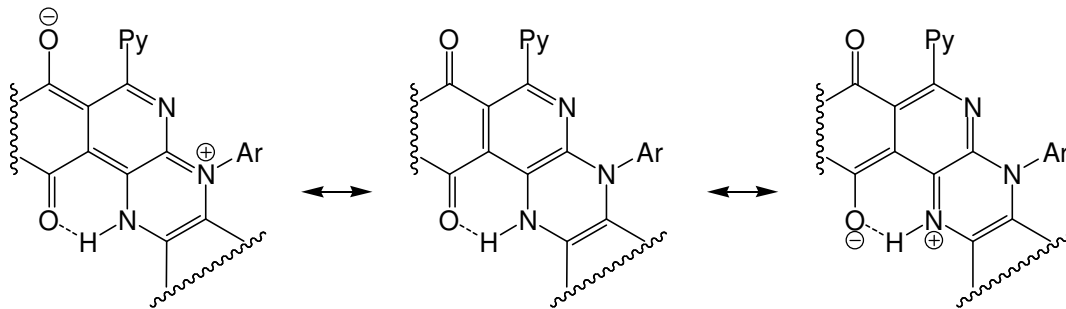


Abb. 3.15: Mesomerie im System von **26**

Zwischen dem Wasserstoff am N2 und O2 existiert eine stabile Wasserstoffbrückenbindung mit einem Bindungsabstand von 203 pm.

Die Umsetzung zu **26** ist eines der wenigen Beispiele für nucleophile aromatische Substitution eines Wasserstoffatoms (NASH), die in der Anellierung des Benzenrings endet. Ein ähnliches Verhalten wurde kürzlich an Rutheniumkomplexen von Pyrazino-Chinoxalin beobachtet.^[52] Normalerweise sind nur nitrosubstituierte Aromaten in der Lage derartige Reaktionen einzugehen^[53], doch durch die Präfixierung über die Wasserstoffbrückenbindung des Aminowasserstoff zum Chinonsauerstoff kann der Ringschluß als zusätzlich begünstigt angesehen werden.

4. Versuche zur Synthese N-heterocyclischer Carbene

N-Heterocyclische Carbene haben seit einigen Jahren ein großes Interesse in der Koordinationschemie und Katalyse erweckt.^{[54][55][56]} Die Carbene zeigen eine enge Analogie zu Trialkylphosphanen mit einer σ -Donoreigenschaft und eignen sich daher sehr gut als Liganden für Übergangsmetalle. Die daraus resultierenden Komplexe können in weiten Feldern der organischen Synthese als Katalysatoren genutzt werden.

Der Erfolg dieser N-heterocyclischen Carbene ist vor allem der innovativen Arbeit von Arduengo et al. zu verdanken. So ist auch das erste für eine Isolierung und erschöpfende Charakterisierung ausreichend stabile Carben in diesem Arbeitskreis 1991 synthetisiert worden. Dazu wurde 1,3-Di-(1-adamantyl)-imidazoliumchlorid in Tetrahydrofuran in Gegenwart katalytischer Mengen Dimethylsulfoxid mit Natriumhydrid deprotoniert.^[57]

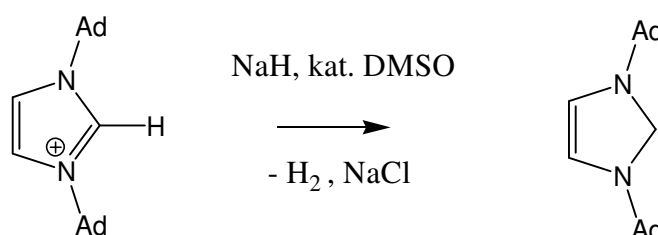


Abb. 4.1: Synthese von 1,3-Di(1-adamantyl)-imidazol-2-yliden

Die N-heterocyclischen Carbene haben einen Singulett Grundzustand und verhalten sich verhältnismäßig unreaktiv. Während sterische Effekte hierbei nur eine geringe Rolle spielen, ist der elektronische Effekt, ausgehend von den beiden benachbarten Stickstoffatomen und der Doppelbindung, ausschlaggebend für die enorme Stabilität derartiger Strukturen. Das leere p-Orbital des Carbenkohlenstoffs steht mit den beiden freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome in Wechselwirkung und ermöglicht so die Bildung dipolarer Grenzstrukturen.

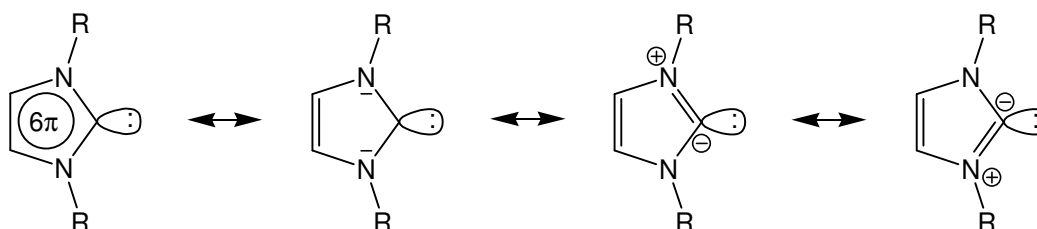
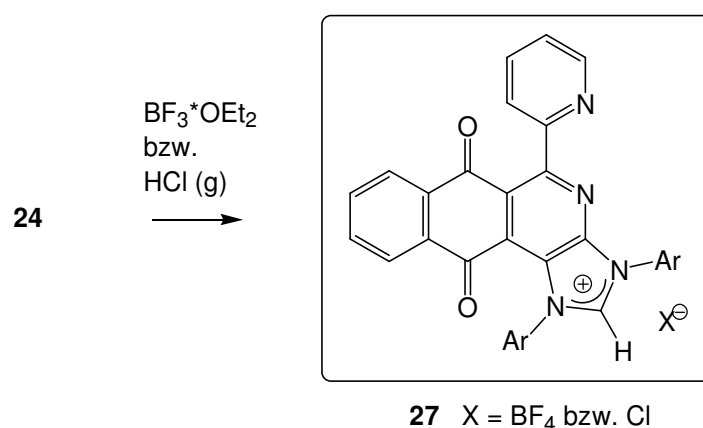


Abb. 4.2: Mögliche Grenzstrukturen der Imidazol-2-ylidene

4.1 Synthese der Imidazoliumsalze **27**

Neben Imidazoliumsalzen stellen Aminalester geeignete Ausgangsstoffe für heterocyclische Carbene dar. Wie Enders 1996 zeigte, genügt bei einigen Aminalesterderivaten das Erhitzen unter vermindertem Druck bzw. einfaches Erhitzen in Toluol, um das Carben darzustellen.^[58] Aus dem Methoxyderivat des Triazolins konnte nach dieser Methode nahezu quantitativ 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-yliden synthetisiert werden. Allerdings gelang die einfache Übertragung auf unser System nicht. Die thermische Belastung des Aminalesterderivats **24** führte nicht zu isolierbaren Carbenen oder deren Dimeren, sondern ergab bei Temperaturen ab 270° C teerartige Zersetzungsprodukte.

Dagegen erwies sich ein anderer Weg als Erfolg versprechend. Die Zugabe von Bortrifluorid-Etherat bei Raumtemperatur unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss zu einer in THF gelösten Aminalesterverbindung **24** führte sofort zum Verlust der Fluoreszenz unter gleichzeitiger Bildung eines gelben Niederschlags, der Imidazoliumsalze **27**.



Produkt	Ar	Ausbeute
27a	4-BrC ₆ H ₄	79 %
27b	4-IC ₆ H ₄	83 %
27c	4-TIPS-C≡C-C ₆ H ₄	65 %

Abb. 4.3: Synthese der Imidazoliumsalze vom Typ **27**

Alternativ wurde das Salz durch Einleiten gasförmigen Chlorwasserstoffs zu der in THF suspendierten Verbindung **24** erhalten. Die Verbindung mit Chlorid als Gegenion ist weniger stabil als das Tetrafluorborat-Salz. Innerhalb weniger Tage ohne inerte Lagerung konnte eine

Orangefärbung beobachtet werden, die sich vermutlich durch eine teilweise Hydrolyse des Salzes mit anschließender Bildung des Formamidderivats **25** erklären lässt.

Für das 2-H des Imidazoliumsalzes erhält man ein Signal bei 9.04 ppm im $^1\text{H-NMR}$. Das Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum liegt bei etwa 480 nm.

Im Massenspektrum konnte neben dem Molpeak der Verbindung **27** sowohl mit Micro-ESI in Nitroethan als auch mit DCI in Wasser ein Fragment mit der doppelten Molmasse detektiert werden. Das Ergebnis spricht für die Existenz des Tetraaminoethens. Diesen Befund nehmen wir als Hinweis dafür, dass bereits diese Art der Energiezufuhr zur Abspaltung des Protons und anschließenden Dimerisierung führt. Bei der Anregung durch Micro-ESI in Methanol hingegen findet sich, neben dem Molpeak des Aminalesterderivats **24** mit Methoxyrest, auch noch die Molmasse des Tetraaminoethens plus Tetrafluoroborat. Eine genauere Untersuchung dieser Befunde wird Gegenstand zukünftiger Forschung sein.

Durch Umkristallisation aus Toluol konnte ein röntgenfähiger Einkristall des gelben Produkts **27b** erhalten werden, dessen RKSA (Abb. 4.4) ergab, dass es sich bei der Verbindung eindeutig um das monomere Imidazoliumsalz **27** handelt.

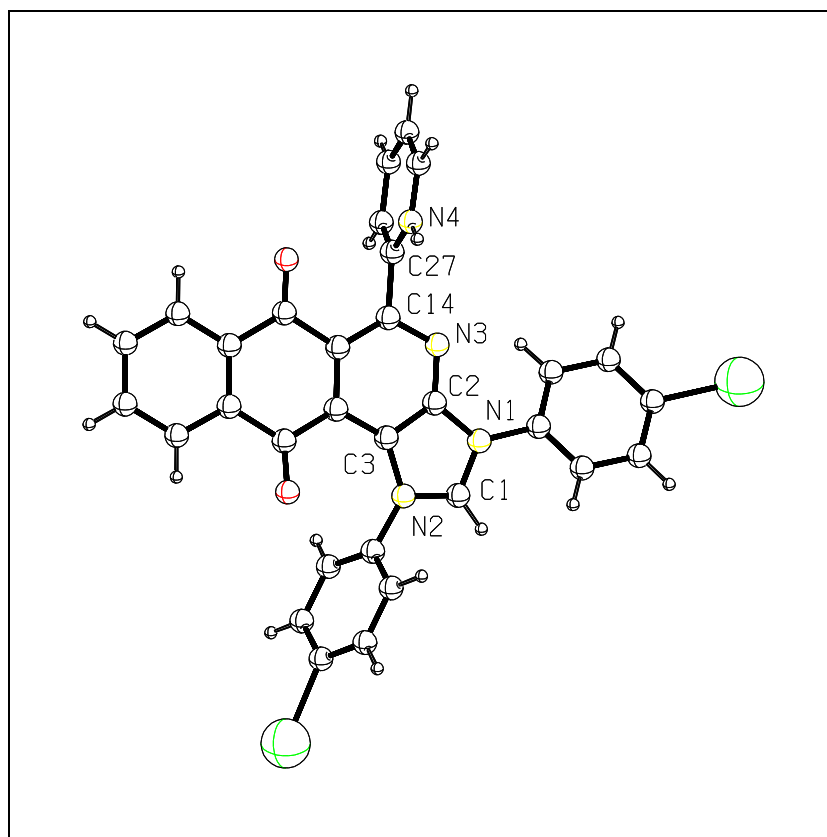


Abb.4.4: Kristallstruktur des Imidazoliumsalzes **27b**

Ausgewählte Bindungslängen[Å] und Abstände [°]:

N1-C1 1.335(5), N2-C1 1.327(6), N1-C2 1.399(5), N2-C3 1.400(5), C2-C3 1.403(6),
C1-N1-C2 106.2(4), C1-N2-C3 108.1(3), N1-C1-N2 112.2(4)

Das gesamte Molekül befindet sich in einer Ebene, aus der lediglich die beiden aromatischen Reste und der Pyridinring gedreht sind. Der Torsionswinkel in der Bipyridinsubstruktur beträgt 92 °.

Im Umkehrschluss lassen sich aus dem Imidazoliumsalz **27** durch Zugabe von Alkohol mit Triethylamin als Base auch die Aminalester **24** wiedergewinnen. Bei der Verwendung von Wasser als nucleophilem Reaktionspartner wird die instabile Verbindung **28** als oranger Feststoff erhalten.^[59]

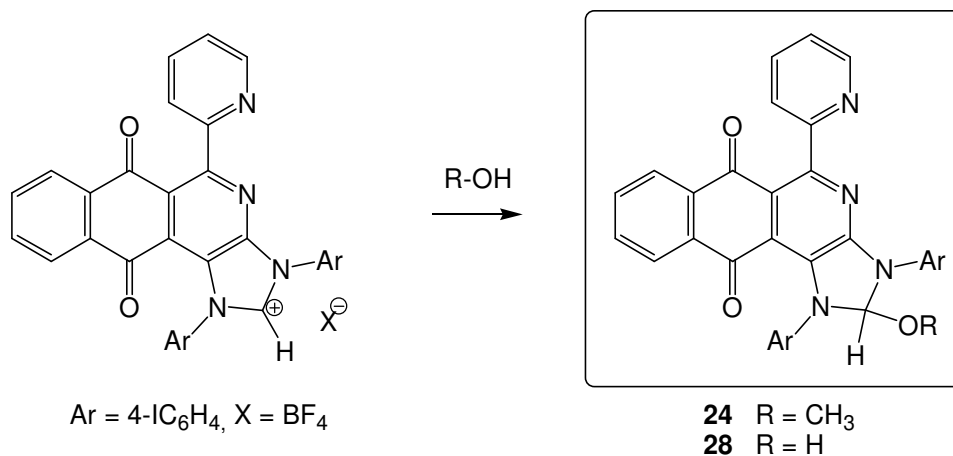


Abb. 4.5: Reaktion des Imidazoliumsalzes **27b** mit Methanol bzw. Wasser

Verbindung **28** zeigt in Lösung intensive orange Fluoreszenz, die sich allerdings innerhalb weniger Stunden merklich abschwächt. Durch NMR-Versuche konnte eine Umlagerung zu dem Formamid **25** bewiesen werden. Der Mechanismus ist noch nicht aufgeklärt, verläuft aber nach den ersten Befunden weder nach einer Kinetik erster noch zweiter Ordnung.

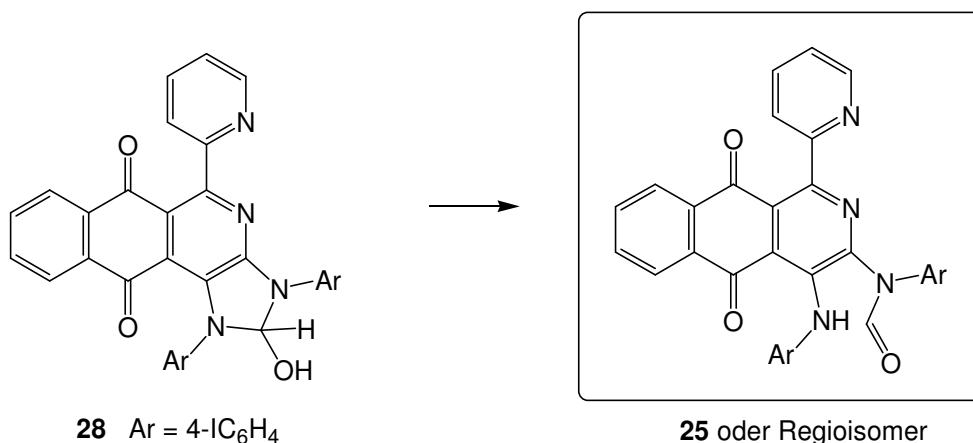


Abb. 4.6: Umlagerung der Verbindung **28** zum Formylderivat **25**

4.2 Versuche zur Synthese des N-heterocyclischen Carbens **29**

Für die Herstellung des Carbens **29** bzw. des Dimeren **30** sind verschiedene Wege bekannt, so findet nach Arduengo et al. durch Basenzugabe zum Imidazoliumsalz die Umwandlung zum Carben statt. Allerdings konnte bis dato in unserem Fall noch keine Isolation und Charakterisierung eines Produkts erreicht werden. Bei der Deprotonierung mit Natriumhydrid und DMSO bzw. Natrium-*tert*-butanolat als Katalysator konnte eine Farbveränderung ins Rote beobachtet werden. Allerdings stoppte die Reaktion nicht, sondern lieferte schließlich ein braunes Reaktionsgemisch, dessen Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden konnte.

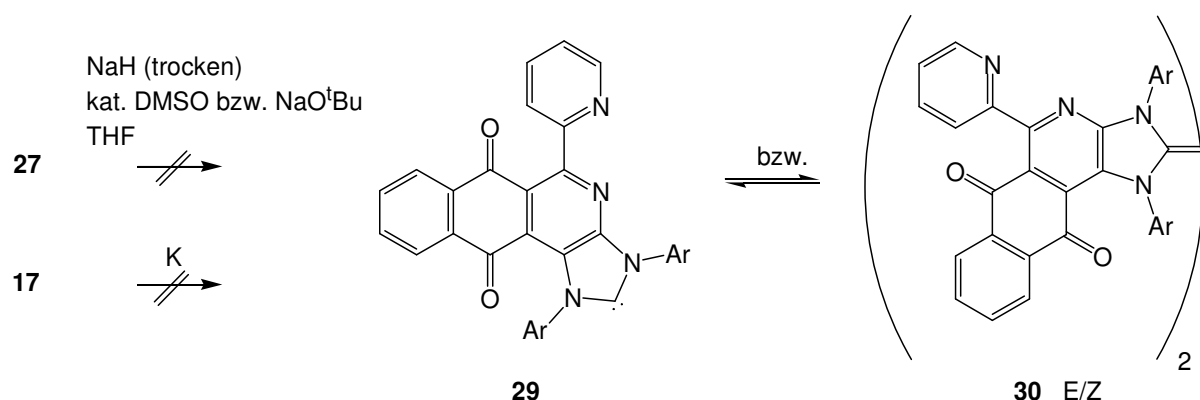


Abb. 4.7: Versuche zur Synthese des Carbens **29** bzw. des entsprechenden Dimeren **30**

Ähnliche Ergebnisse brachte der Versuch ausgehend vom Thioharnstoffderivat **17** das Carben zu synthetisieren. Wie Kuhn^[60] zeigte, kann der Schwefel mittels Kalium bzw. Kalium-

Natrium-Legierung aus dem Molekül entfernt werden. Aufgrund der dafür erforderlichen hohen Reaktionstemperatur, ist diese Reaktion für die Synthese empfindlicher Carbene ungeeignet, und führte auch hier nicht zu den Produkten **29** bzw. **30**. (Abb. 4.7)

Es ist allerdings nicht weiter überraschend, dass kein stabiles Dimeres isoliert werden konnte, wenn man bedenkt wie elektronenreich die neu gebildete Doppelbindung wäre. Sie wäre ein starker 2 Elektronen Donor, der in Verbindung **30** mit einem starken Akzeptor, der Chinonsubstruktur, einen korrespondierenden Partner finden würde. Vorstellbar erscheint ein intra/intermolekularer Transfer eines Elektrons von der Doppelbindung zum Chinonsauerstoff, der wiederum durch Luftsauerstoff reoxidiert werden könnte. Dabei entstünden salzartige Strukturen, ähnlich den Imidazoliumsalzen **31** bzw. **32**.

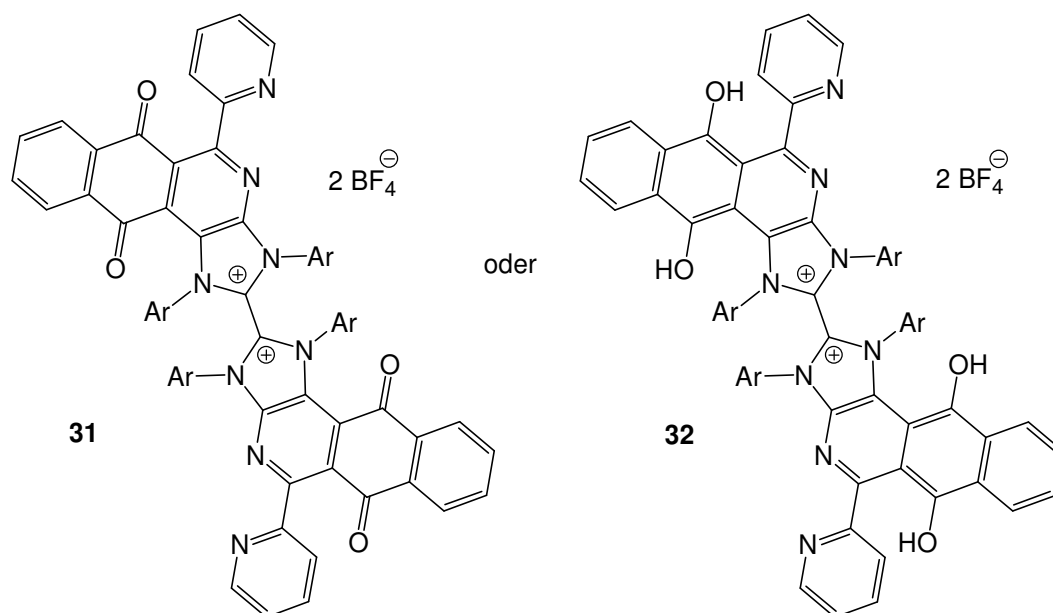


Abb. 4.8: Mögliche Folgeprodukte des Dimeren **30**

4.3 Komplexierungsversuche des Imidazoliumsalzes mit Quecksilber- und Palladiumacetat

Neuartige Metallkomplexe der Imidazol-2-ylidene sind sowohl für redoxneutrale als auch redoxaktive homogene Katalysereaktionen bestens geeignet. Im Gegensatz zu den korrespondierenden Phosphinkomplexen wurde bei ihnen keine Ligandendissoziation beobachtet. Des Weiteren zeichnen sich Katalysatoren, die auf N-heterocyclischen Carbenen basieren, durch enorm hohe thermische Stabilität aus und behalten ihre katalytische Aktivität selbst unter extremen katalytischen Bedingungen bei.^[61]

Die ersten Metallkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenen als Liganden wurden von Öfele^[62] und Wanzlick^[63] beschrieben. Zur Synthese wurden Imidazoliumsalze mit Metallkomponenten, deren Basizität bereits für die Deprotonierung der organischen Edukte ausreicht, umgesetzt. (**Abb 4.9**)

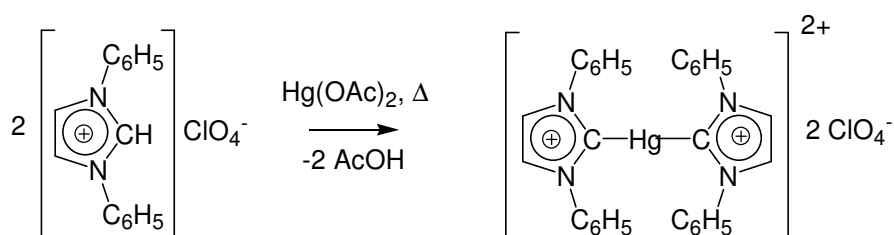


Abb. 4.9: Synthese der ersten Metallkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenen nach Wanzlick

Analog zu der oben beschriebenen Vorgehensweise wurde eine Lösung des Imidazoliumchlorids **27b** mit Palladiumacetat bzw. Quecksilberacetat in trockenem THF unter Rückfluss erhitzt. Dabei konnte im Fall der Palladiumverbindung eine Farbvertiefung von gelb zu rot beobachtet werden. Der erhaltene rote Feststoff zeigt im ESI-Massenspektrum den Molpeak des Komplexes **33** mit Chlorid als Gegenion (**Abb. 4.10**). Bei der Verwendung von Quecksilberacetat konnte auch nach längeren Reaktionszeiten keine Umsetzung beobachtet werden.

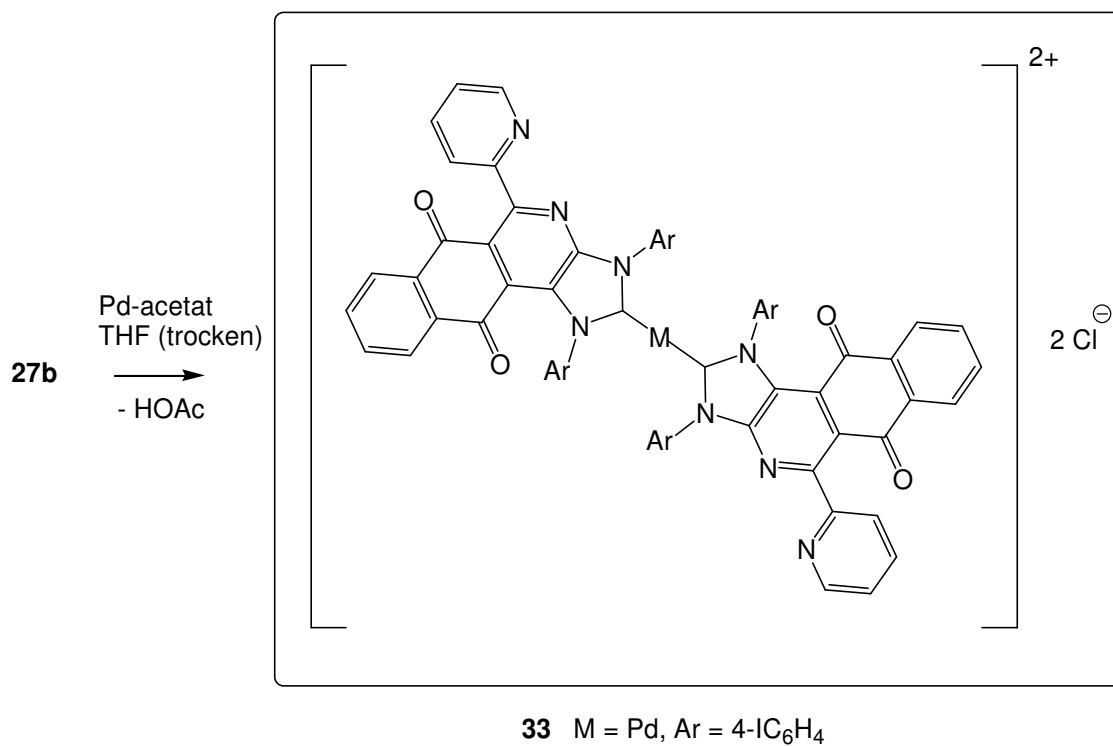


Abb. 4.10: Synthese des dimeren N-heterocyclischen Metallkomplexes **33**

4.4 Abfangreaktionen mit Schwefel

Wie unter 4.2 schon erläutert, konnte durch Erhitzen des Aminalesters **24** kein Carben isoliert werden. Deshalb wurde der Aminalester **24** in einem weiteren Experiment unter Mikrowellen-Bestrahlung in Gegenwart von Schwefel-Blüte erhitzt, wobei in quantitativen Mengen das Thioxoderivat **17** entstand. Dieses Ergebnis lässt auf ein intermediär gebildetes Carben **29** schließen. Allerdings wird für den, noch nicht vollständig geklärten, Reaktionsverlauf auch eine thermisch induzierte Insertion von Schwefel in die CH-Bindung und anschließende Abspaltung von ROH diskutiert.

Alternativ kann man nach einem, von Wanzlick^{[64][65]} schon in den 70igern aufgezeigten und von der Firma DuPont weiterentwickelten^[66], Syntheseweg vorgehen. Durch Erhitzen des Imidazoliumsalzes **27** mit Schwefel-Blüte und Pyridin als Hilfsbase konnte ebenfalls das rote Thioxoderivat **17** gewonnen werden.

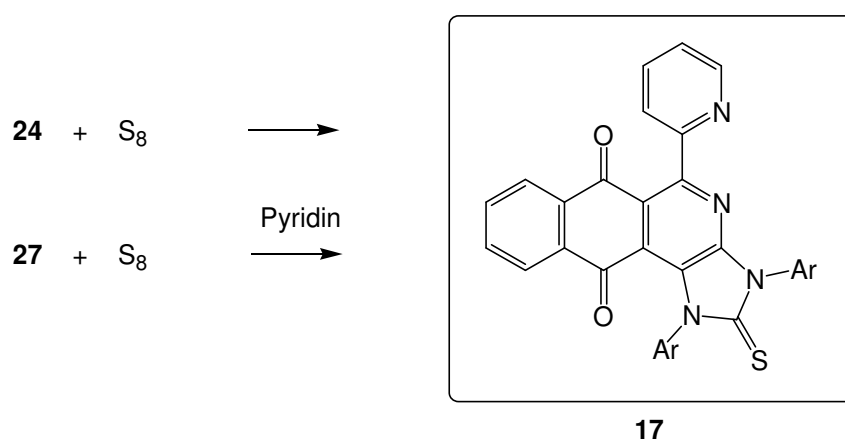


Abb. 4.11: Umsetzung des Aminalesterderivats **24** und des Imidazoliumsalzes **27** zum Thioxoderivat **17**

Für Derivate des Typs **17** liefern diese Reaktionen wesentlich bessere Ausbeuten, als die auf Seite 19 beschriebene Version, und werden somit als geeigneter Syntheseweg vorgeschlagen.

5. Metallkatalysierte Kreuzkupplungen

In den letzten Jahrzehnten gewannen die metallkatalysierten Reaktionen immer mehr an Bedeutung. Durch den Einsatz von Palladiumkatalysatoren ist es möglich, auf schonende Weise Kohlenstoff-Kohlenstoff- bzw. Kohlenstoff-Heteroatom-Knüpfungsreaktionen durchzuführen.

Diese Reaktionswege sollten nun auch bei der Derivatisierung der cyclisierten 2-Azaanthrachinone genutzt werden. Diese Verbindungen sind aufgrund der Startprodukte ihrer Synthese, den Bis-imidoylchloriden der Oxalsäure, auf einfache Arylreste beschränkt. Als Ausgangsstoffe wurden für alle Kreuzkupplungsreaktionen die Aminalester **24** aufgrund ihrer einfachen Zugänglichkeit und ihrer ausgeprägten Fluoreszenz gewählt.

5.1 Hartwig-Buchwald-Reaktion

Arylamine spielen in vielen Gebieten der organischen Chemie eine wichtige Rolle. Sie sind Bestandteile von Naturstoffen, Pharmaka, xerographischen und photographischen Materialien und von leitenden Polymeren.^[67] Ein einfacher Zugang zu dieser Substanzklasse ist daher von großem Interesse.

Zur Synthese dieser Verbindungen geht man klassisch den Weg über Nitrierungs-Reduktions-Sequenzen von Aromaten oder durch reduktive Aminierung von Anilinderivaten. Allerdings erfordern diese Methoden häufig mehrstufige Synthesen und teure Reagenzien in stöchiometrischen Mengen. Des Weiteren werden diese Umsetzungen durch die Unverträglichkeit mit einer Reihe von funktionellen Gruppen stark eingeschränkt.

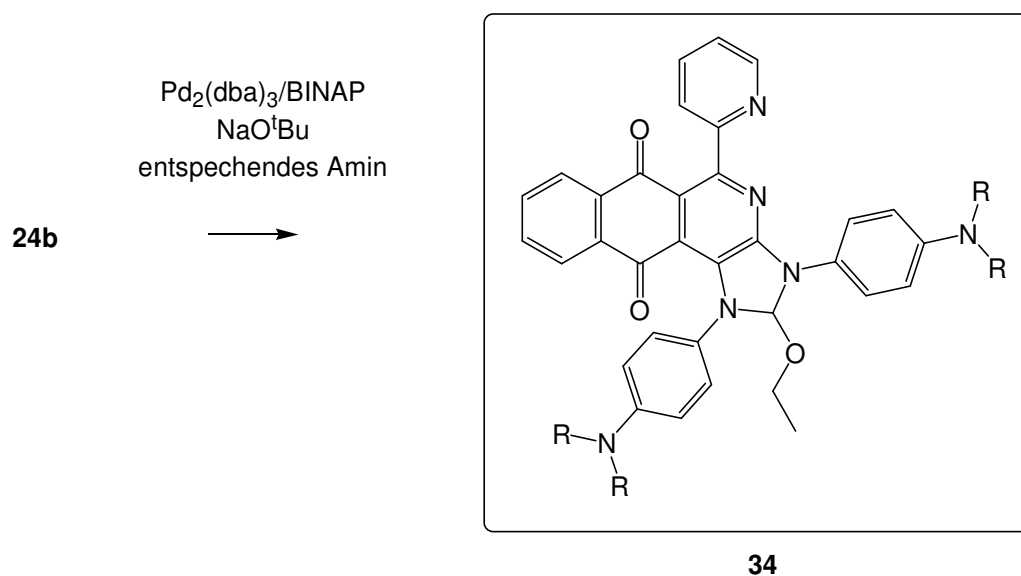
Die von Hartwig und Buchwald gefundenen Reaktionen stellen eine effektive Synthesemöglichkeit von Arylaminen dar. Arylhalogenide und -triflate können mit Aminen unter Palladiumkatalyse gekuppelt werden. Der Verlauf dieser Reaktion ähnelt in vielen Details palladiumkatalysierten C-C-Knüpfungsreaktionen.

1983 wurde die erste palladiumkatalysierte C-N-Kupplung von Magita et al. gefunden.^[68] Die Reaktion von alkylsubstituierten Arylbromiden mit Aminozinnorganylen in Gegenwart eines Palladiumkatalysators führte zur Bildung der entsprechenden Aniline. Die ersten palladiumkatalysierten C-N-Kupplungen, die ohne die Verwendung von Zinnamiden funktionierten, wurden 1995 gefunden. Durch Zugabe einer Base wird *in situ* das entsprechende Natriumamid erzeugt, das mit dem Arylbromid in hohen Ausbeuten zum

gewünschten Kupplungsprodukt reagiert. Bei dem von Buchwald et al.^[69] entwickelten Verfahren wird $[(o\text{-Tol})_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$ als Katalysator verwendet. Der Katalysator wird der Reaktionsmischung direkt zugegeben oder durch Mischen von zwei Äquivalenten $(o\text{-Tol})_3\text{P}$ mit Pd_2dba_3 erzeugt. Als Base fungiert Natrium-*tert*-butanolat. Hartwig und Louie publizierten zur gleichen Zeit eine ähnliche Reaktion mit LiHMDS als Base.^[70]

Beide Verfahren ermöglichen die Arylierung einer breiten Palette von Aminen. Weitere Untersuchungen ergaben, dass im Wesentlichen das Liganddesign den Erfolg der Kreuzkupplungsreaktionen bedingt.

Für die Umsetzungen nach Hartwig-Buchwald wurde das Brom-Aminalesterderivat **24b** als Edukt verwendet. Bei der Nutzung von Cäsiumcarbonat als Base zeigte sich keine Reaktion, wohingegen mit Natrium-*tert*-butanolat die Edukte innerhalb weniger Stunden abreagierten. Durch eine Umstellung des Katalysatorsystems von Palladiumacetat/BINAP auf $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{BINAP}$ konnte die Ausbeute erheblich gesteigert werden.



Produkt	Eingesetztes Amin	Ausbeute
34a	Morpholin	63 %
34b	Diphenylamin	7 %
34c	Benzophenonimin	0 %

Abb. 5.1: Hartwig Buchwald Reaktionen am Aminalesterderivat **24b**

Als Standardreagens wurde bei den Hartwig-Buchwald-Kupplungen Morpholin getestet. In guter Ausbeute wurde das instabile, rote Kupplungsprodukt **34a** erhalten. Die Einführung von

Diphenylamin gelang in so geringen Ausbeuten, dass der Nachweis der Umsetzung nur über Massenspektroskopie gebracht werden konnte. Bei dem Versuch Benzophenonimin an das Azaanthrachinon **24b** zu kuppeln konnte auch nach längerer Reaktionszeit mit DC-Kontrolle keine Umsetzung festgestellt werden.

Im Gegensatz zum Edukt **24b** zeigen die Aminalderivate **34** keine Fluoreszenz in Lösung. Genauere Untersuchungen dieses Phänomens, das vermutlich auf Quenchereigenschaften des Stickstoffs beruht, sollen mittels Raman-Spektroskopie folgen.

5.2 Heck-Kupplung

Bei der Heck-Reaktion handelt es sich um eine palladiumkatalysierte C-C-Verknüpfungsreaktion von Olefinen mit organischen Halogenverbindungen. Eine zugesetzte Base bindet hierbei den freigesetzten Halogenwasserstoff. Diese Reaktion wurde unabhängig voneinander von Heck und Nolley^[71] sowie Mizoroki et al.^[72] entdeckt.

In der homogen katalysierten Reaktion bzw. der Flüssig/Flüssig-Phasentransferkatalyse werden lösliche Palladiumverbindungen als Katalysatorvorstufen verwendet. Mit Ausnahme der Umsetzung von reaktiven Aryliodiden müssen Phosphinliganden wie Triphenylphosphin oder Tris(o-tolyl)phosphin zugegeben werden, um den katalytisch aktiven Palladiumkomplex zu stabilisieren. Als Halogenverbindungen dienen Arylhalogenide, aber auch über den Einsatz von Benzyl- und Vinylhalogeniden wurde berichtet. Bevorzugt lassen sich Iod- und Bromverbindungen einsetzen, wohingegen Chlorverbindungen besondere Bedingungen erfordern und sich nur im Falle von aktivierten Arylchloriden (mit elektronenziehenden Substituenten) umsetzen lassen. Anstelle von Halogeniden können auch Diazoniumsalze, Acylchloride und Triflate eingesetzt werden.^[73] Bei der Verwendung der Olefine gibt es im Allgemeinen keine Einschränkung. Das reaktivste Olefin ist das Ethen. Mit Zunahme der Substituentenzahl an der C-C-Doppelbindung verringert sich die Reaktivität. Als Basen können alle nicht zu schwachen organischen und anorganischen Basen, wie Triethylamin und Natrium-*tert*-butanolat, dienen.

Für die Heck-Kupplungen wurde das Iodderivat des Aminalesters **24d** als Ausgangsstoff gewählt. Bei dem Versuch, den als Standard-Alken bekannten Acrylsäureethylester umzusetzen, zeigte sich mit PdCl₂(PPh₃) als Katalysator eine Umwandlung bzw. der Abbau des Imidazolidinrings. Es wurde vorzugsweise das offene Azaanthrachinonderivat **35**

erhalten, wobei als Nebenprodukt das Harnstoffderivat **36** anfiel. Bei den Produkten waren beide Iodatome gegen den Acrylsäureethylesterrest ausgetauscht.

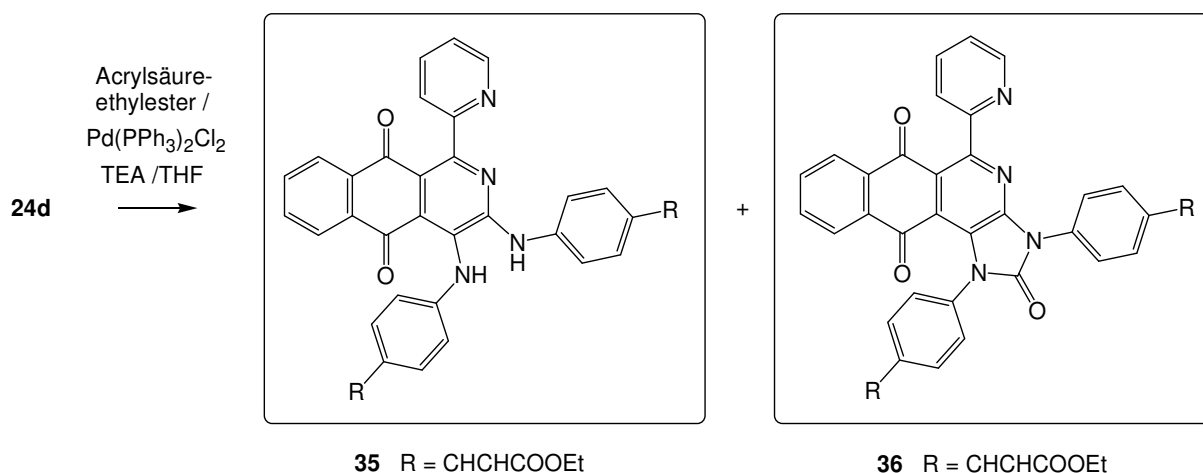


Abb. 5.2: Heck-Kupplung am Aminalesterderivat **24d**

Die Umsetzung mit 4-Vinylpyridin und 4-Vinylbenzensäure (Natriumsalz) Hydrat unter analogen Bedingungen scheiterte, selbst nach längeren Reaktionszeiten konnte nur das Edukt **24** detektiert werden.

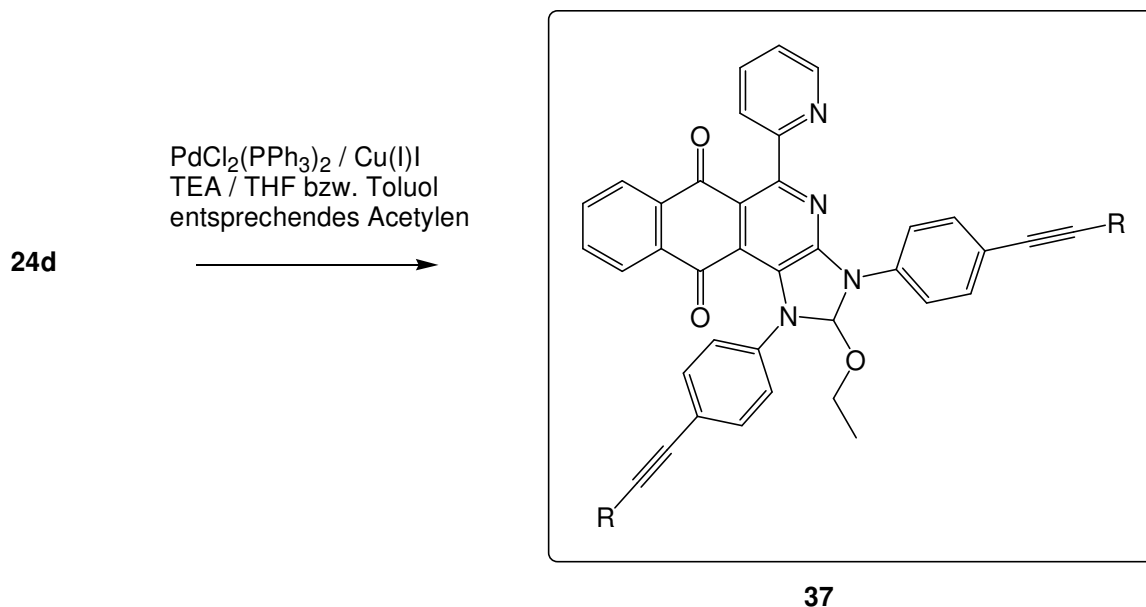
5.3 Sonogashira-Reaktion

Alkine finden, aufgrund ihrer rigiden Strukturen und konjugierten π -Systeme, oft Verwendung als Basiseinheiten für ungesättigte, molekulare Gerüste.^{[74][75]} Die C-C-Dreifachbindung findet sich als Strukturmerkmal in erstaunlich vielen Naturstoffen, die aus Pflanzen oder Meeresorganismen isoliert werden konnten. Erwähnenswert ist ebenso ihr Einbau in Arzneien wie Antibiotika oder Kontrazeptiva. Nicht zuletzt ist ihr Nutzen als funktionelle Gruppe für weitere Transformationen zu nennen.

Durch die 1975 gefundene Sonogashira-Reaktion^[76] ist eine C-C-Bindungsknüpfung zwischen einem Vinyl- bzw. Arylhalogenid und einem terminalen Alkin möglich.

Wie sich bald zeigte, ist die Sonogashira-Reaktion die Methode der Wahl, um eine erhöhte Löslichkeit der Azaanthrachinone zu erreichen. Als Ausgangsstoff für die palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion diente wieder das Iodderivat der Aminalesterverbindung **24d**.

Sogar mit dem nicht optimierten Standard Katalysator-System $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{CuI}$ konnten beide Iodatome in **24d** gegen Trimethylsilylacetylen und auch Triisopropylacetylen ausgetauscht werden. Diese Substitution lieferte die gut löslichen Derivate **37a** und **37b**.



Produkt	R	Ausbeute
37a	SiMe_3	80 %
37b	$\text{Si}(\text{iProp})_3$	85 %
37c	$4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	80 %
37d	H	84 %

Abb. 5.3: Sonogashira Reaktion am Aminalesterderivat **24d**

Weiterhin konnte 4-Ethynylanilin in guten Ausbeuten eingeführt werden. Durch die *para*-ständigen Aminogruppen in **37c** wird somit der Zugang zu weiteren Derivaten, z.B. durch Umsetzung mit Elektrophilen, ermöglicht. Durch Abspaltung der TMS-Schutzgruppe am Derivat **37a** mit Tetrabutylammoniumfluorid erhielt man das Aminalesterderivat **37d** mit einer terminalen Acetylengruppe.

6. Komplexierungsversuche mit Ruthenium

Im Verlauf der Evolution hat die Natur für viele Bereiche optimale Systeme für die jeweiligen Ansprüche entwickelt. Der Sonderforschungsbereich 436 befasst sich mit metallkatalysierten Reaktionen nach dem Vorbild der Natur. Die durch die natürlichen Systeme auf diesem Gebiet aufgezeigten Möglichkeiten bieten eine äußerst interessante Aufgabenstellung.

Künstliche Photosynthese ist ein zentraler Schwerpunkt in der heutigen chemischen Forschung. Natürliche Systeme liefern nützliche Richtlinien für die Gestaltung von künstlichen photosynthetischen Systemen, die auf molekularer Ebene arbeiten.

Ziel des Einbaus von Ruthenium ins Molekül des 2-Azaanthrachinons ist der Aufbau eines „Lichtsammlers“. Dieses System basiert auf einer „Antenne“, in der Literatur als „light harvesting complex“ oder „Antennenkomplex“ bekannt, in unserem Fall sind das die Bipyridinliganden des Rutheniumkomplexes, die die Anregungsenergie aufnehmen können. Der Ligand überträgt die absorbierte Energie auf ein Reaktionszentrum, das Ruthenium. Hier wird durch die übertragene Energie ein Elektron freigesetzt ($\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{Ru}^{3+}$). Dieses Elektron steht nun für einen Elektronentransfer zur Verfügung. Als Endpunkt sollte es im 2-Azaanthrachinon möglich sein die Chinonfunktion, als Elektronenakzeptor, reversibel zu reduzieren.

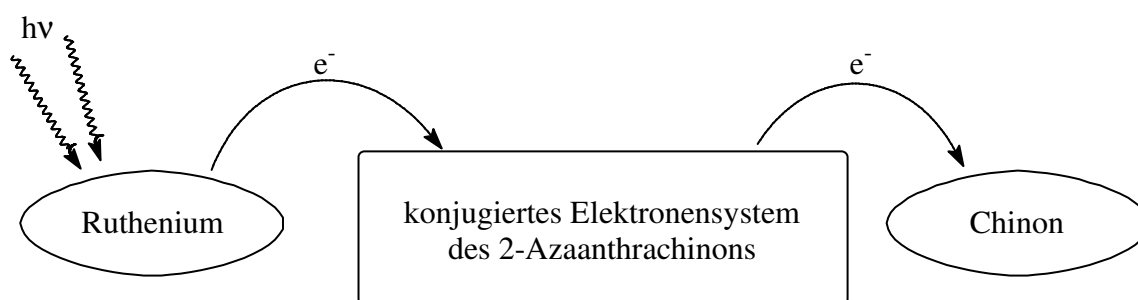


Abb. 6.1: Prinzip des Lichtsammlers

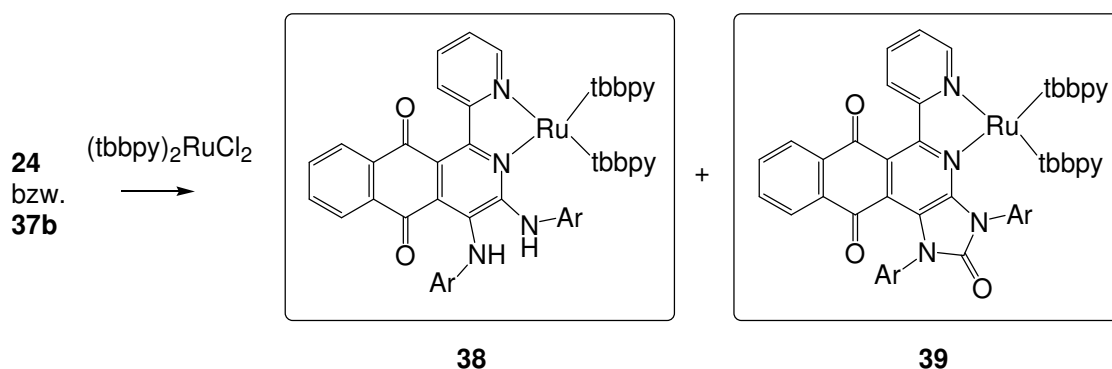
Für die Komplexierungsversuche wurden die Aminalesterderivate **24** als fluoreszierende Substanzen ausgewählt, da ein Schwerpunkt der weiteren Untersuchungen hier auf der Erzeugung und Übertragung von angeregten Zuständen liegen sollte.

6.1 Direkte Komplexierung der Bipyridineinheit in **24** mit $(tbbpy)_2RuCl_2$

Da das 2-Azaanthrachinon schon eine 2,2'-Bipyridinsubstruktur trägt, bietet sich die sehr attraktive Möglichkeit zur direkten Komplexierung dieser Untereinheit. Der Ausgangsstoff beinhaltet also bereits den nötigen Liganden in Form des Bipyridins und die für weitere Elektronentransferuntersuchungen interessante Elektronenakzeptoreinheit des Chinons.

Untersuchungen zum Elektronentransfer in einem, unserem System ähnlichen, Ruthenium-Phenantrolindimeren wurden bereits in der Arbeitsgruppe MacDonnell erfolgreich durchgeführt. Dort konnte die Übertragung von bis zu vier Elektronen auf eine Chinonuntereinheit als Akzeptor bewiesen werden.^[77]

Für die Herstellung der Ru-Komplexe wurden die Aminalesterderivate **24b**, **24d** und **37b** verwendet.



Ar	38	39
4-BrC ₆ H ₄	a	a
4-IC ₆ H ₄	b	b
4-(TIPS-C≡C-)C ₆ H ₄	c	c

Abb. 6.2: Direkte Komplexierung der Bipyridineinheit in **24**

Beim Erhitzen der Edukte mit $(tbbpy)_2RuCl_2$ in Ethanol und anschließender Fällung als Hexafluorophosphat wurden Produktgemische erhalten, die durch Säulenchromatographie getrennt wurden. Bei der Komplexierung des Rutheniums am Grundgerüst des Azaanthrachinons wurden auch am Imidazolin-Ring Reaktionen beobachtet. So konnten das 2-Azaanthrachinon **38** und das Harnstoffderivat **39** als Rutheniumkomplex massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

6.2 Direkte Komplexierung der Terpyridineinheit in **15** mit (tbtpy)RuCl₃

Terpyridin-Rutheniumkomplexe haben, im Gegensatz zu den Bipyridinkomplexen, den Vorteil, dass keine Enantiomeren auftreten können. Somit entfallen komplizierte Trennoperationen und die spektralen Daten sind leichter interpretierbar.

Das 2-Azaanthrachinon mit Terpyridineinheit **15b** wurde vor der Komplexierung nicht über die beiden exocyclischen Aminstickstoffe cyclisiert. Dadurch sollte die Flexibilität der Liganden-Tasche gewährleistet und die Komplexierung an das Ruthenium demzufolge erleichtert werden. Die Cyclisierung hätte dem Edukt hingegen eine hohe Starrheit aufgedrängt und wenig Spielraum für die Komplexierung gelassen. Beim Erhitzen mit (tbtpy)RuCl₃ **40** in Ethanol in Gegenwart von N-Ethylmorpholin zeigte sich eine rasche Umsetzung.

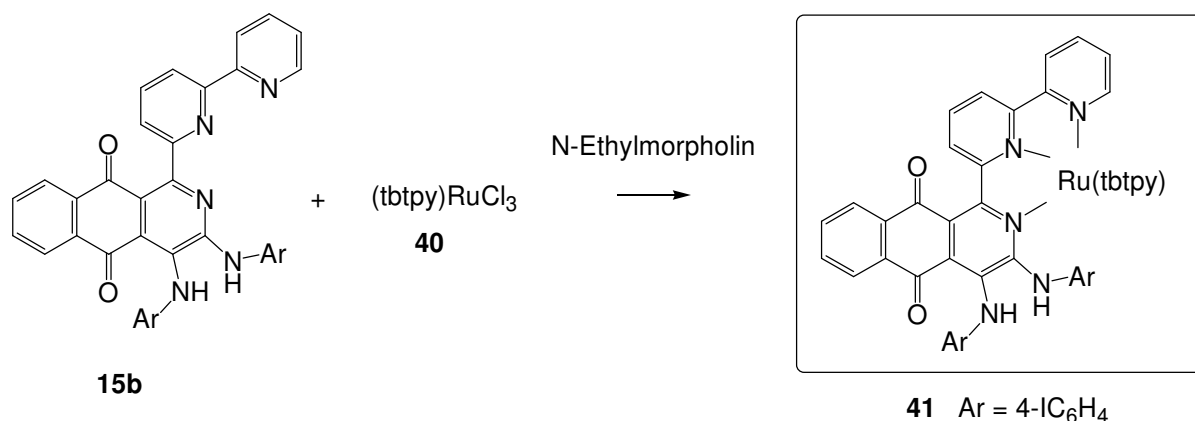


Abb. 6.3: Direkte Komplexierung der Terpyridineinheit in **15b**

Im MS des erhaltenen Feststoff konnte ein dem einkernigen Komplex **41** entsprechender Molpeak detektiert werden, allerdings kann die Komplexierung an den sekundären Arylaminstickstoffen nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Für weitere Versuche soll das 2-Azaanthrachinon **15** zuvor mit Triethylorthoformiat cyclisiert werden. Dadurch wird garantiert, dass die beiden sekundären Aminfunktionen als konkurrierende Liganden beseitigt sind. Des Weiteren kann von dem relativ großen Ruthenium(tbtpy)-Komplex auf kleinere, beispielsweise Carbonylkomplexe, gewechselt werden, um den Einbau in die schmale Tasche zu erleichtern.

6.3 Fixierung der Rutheniumeinheit über Acetylenbrücken

Als weitere Methode, den Rutheniumkomplex am Molekül **24** zu verankern, bietet sich der indirekte Weg über eine „Brücke“ an. Dabei wird eine vorgefertigte Rutheniumeinheit an das Molekül fixiert. In der vorliegenden Arbeit wurde sich für eine Acetyleneinheit als Brücke entschieden, da die Sonogashira-Reaktionen sehr gute Ausbeuten erzielten (Kapitel 5.3).

Der Komplex **42** mit Brom als geeigneter Abgangsgruppe wurde durch Erhitzen von $(\text{tbbpy})_2\text{RuCl}_2$ mit 4-Brom-2,2'-bipyridin in Ethanol erhalten.

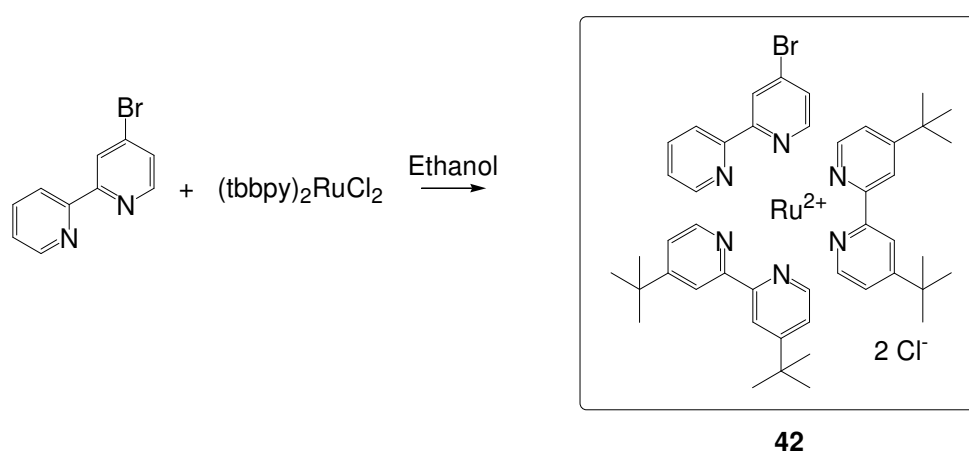


Abb. 6.4: Synthese der Rutheniumkomponente **42**

Das entschützte Derivat **37d** wurde als Acetylenverbindung verwendet.

Die Sonogashira Reaktion wurde mit dem Standardkatalysatorsystem $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und Kupfer(I)iodid durchgeführt. Unter Verwendung von DMSO als Lösungsmittel wurde ein Reaktionsgemisch aus dem 2-Azaanthrachinonderivat **43** und dem Harnstoffderivat **44** erhalten. Im Massenspektrum sind die Molpeaks der beiden Produkte, bei denen je zwei Rutheniumeinheiten eingeführt waren, die intensivsten Signale. Allerdings gelang es nicht, das Gemisch durch Säulenchromatographie aufzutrennen.

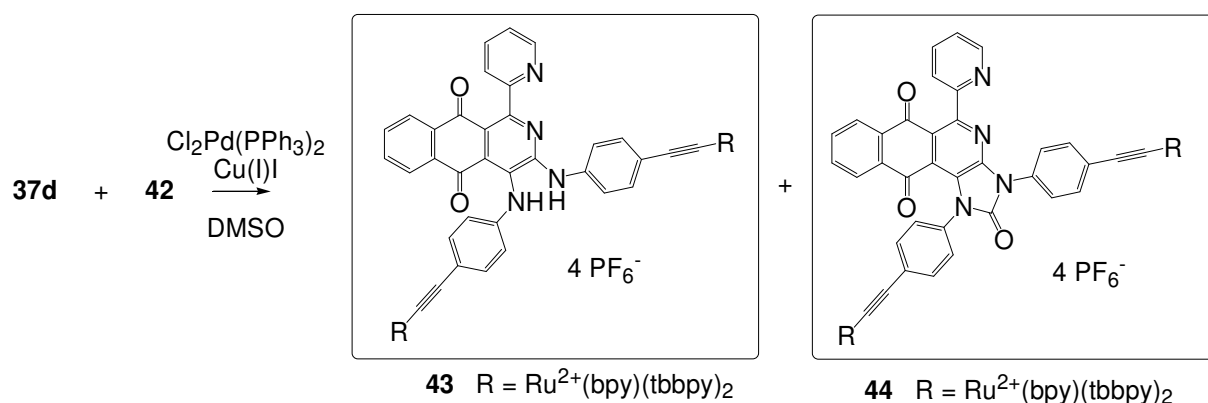


Abb. 6.5: Sonogashira Reaktion zur Einführung von Ru²⁺(bpy)(tbbpy)₂

Obwohl es sich um ein Produktgemisch handelte, erschienen uns dennoch einige Analysen sinnvoll, um bestimmte physikalische Zusammenhänge aufzuklären. Das UV/Vis Spektrum weist bei 288 nm die Bande für das tbbpy, bei 345 nm die Bande für das einfache bpy und bei 477 nm die typische Bande für den MLCT, sprich den Rutheniumkomplex, auf. Bei cyclovoltametrischen Messungen des Gemisches wurde eine einzelne Oxidationsstufe des Rutheniums bei 1.42 V detektiert. Dies spricht für zwei getrennte Reaktionszentren. Die Rutheniumkomplexe können also, wie auch aufgrund der relativ großen Zwischenräume schon zu erwarten war, nicht miteinander kommunizieren. Bei Fluoreszenzuntersuchungen zeigte das Gemisch Maxima bei etwa 650 nm.

Das oben genannte Trennungsproblem veranlasste uns zu einer Änderung der Vorgehensweise. In einem weiteren Versuch wurde das uncyclisierte 2-Azaanthrachinon **45** als Edukt zur Komplexbildung eingesetzt, um den Ringschluss über die beiden exocyclischen Stickstoffe nachträglich durchzuführen.

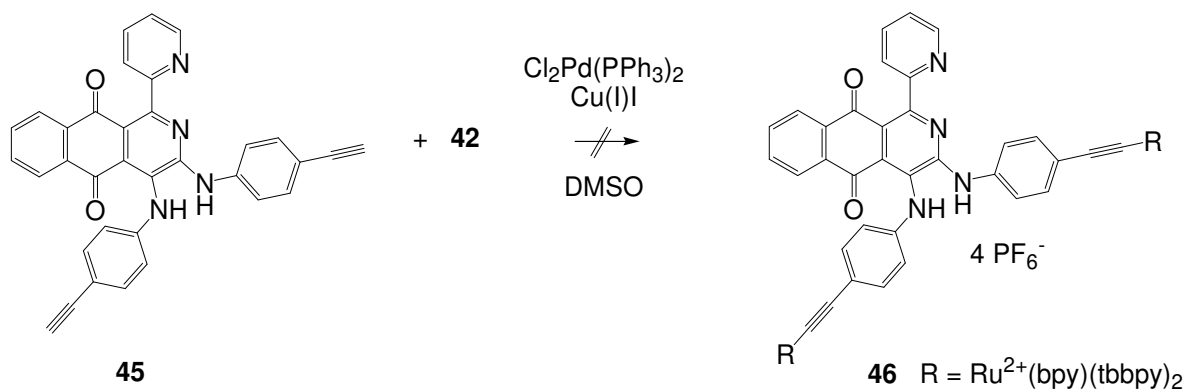


Abb. 6.6: Sonogashira-Reaktion am ringoffenen Azaanthrachinon **45**

Die Sonogashira Reaktion wurde unter analogen Bedingungen wie bei dem cyclisierten Derivat **37d** durchgeführt. Für das bei dieser Reaktion angefallene Produkt wurde kein, dem Komplex **46** entsprechender, Molpeak im Massenspektrum detektiert.

Ferner wurde versucht einen Rutheniumterpyridinkomplex über Sonogashira Reaktion an das Molekül zu knüpfen.

Zur Synthese der Rutheniumkomponente wurde, aus $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und tbtpy , $(\text{tbtpy})\text{RuCl}_3$ **40** hergestellt.^[78] Als Reaktionspartner wurde die Acetylenkomponente **49**, aus dem nach Spahn^[79] synthetisierten Terpyridinliganden **47**, durch Sonogashira Reaktion gewonnen.^[80]

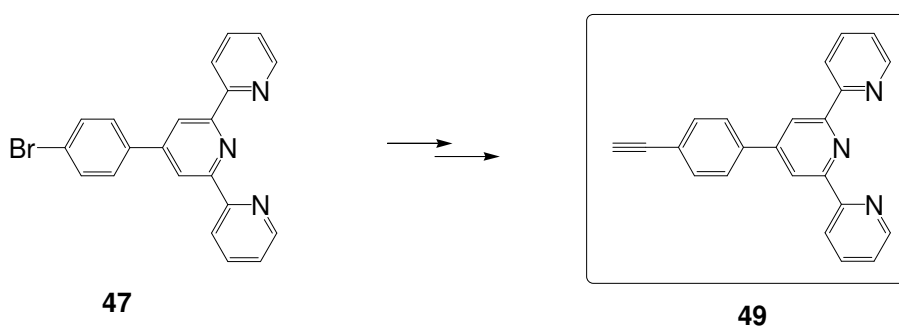


Abb. 6.7: Synthese des Terpyridinliganden mit Acetyleneinheit **49**

Durch Erhitzen der Edukte **40** und **49** in Ethylenglykol und anschließende Fällung als Hexafluorophosphat gelangte man zu dem Feststoff **50**. Diese Verbindung diente als Koppungspartner bei der Sonogashira Reaktion mit dem uncyclisierten 2-Azaanthrachinon **9c**.

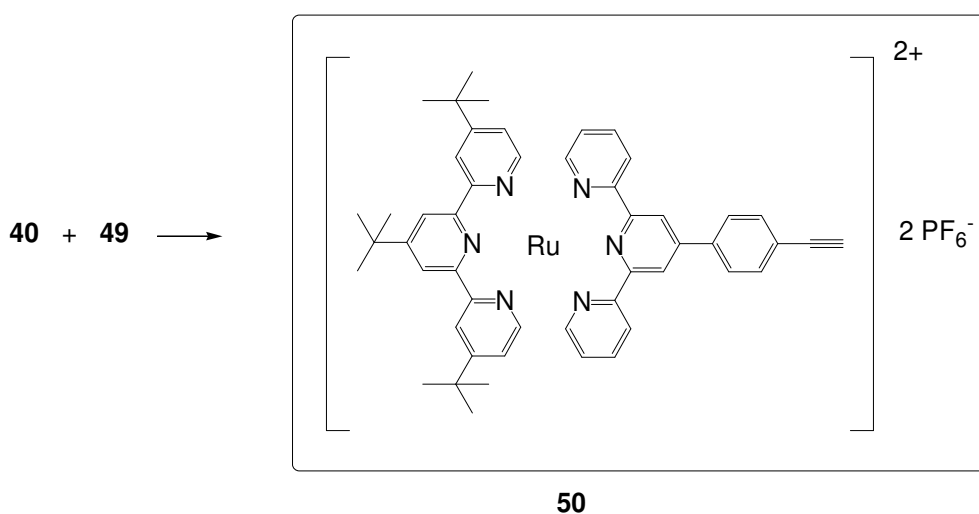


Abb. 6.8: Synthese der Ausgangsverbindung **50** für die Sonogashira Reaktion

Die Sonogashira Reaktion von **9c** mit dem Komplex **50** wurde mit dem Standardkatalysatorsystem $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{CuI}$ in Toluol durchgeführt. Das Massenspektrum des erhaltenen Produkts wies keinen, dem Komplex **51** entsprechenden, Molpeak auf.

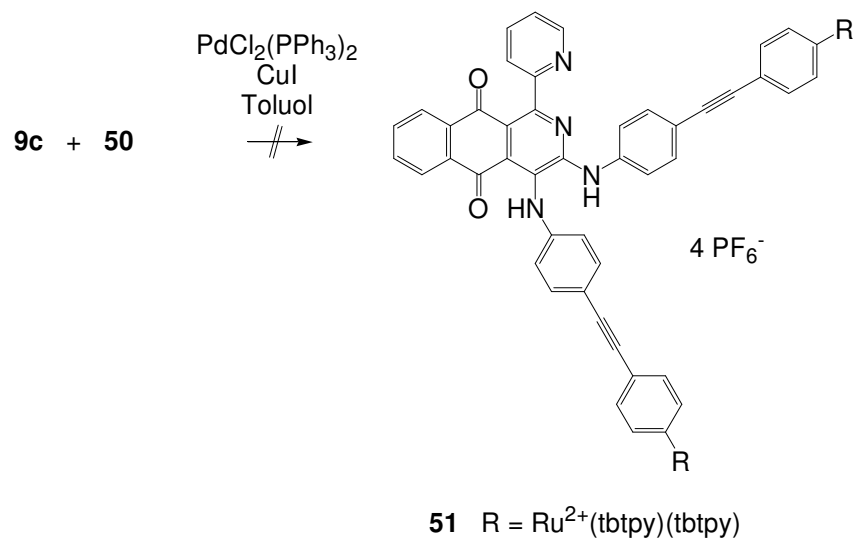


Abb. 6.9: Versuch einer Fixierung des Rutheniumkomplexes **50** über Sonogashira Reaktion an **9c**.

7. Zusammenfassung

Für 2-Azanthrachinone des Typs **9**, die gleichzeitig eine 2,2'-Bipyridinstruktur enthalten, wurde 1996 in unserer Arbeitsgruppe eine einfache Synthese in Form einer Ringtransformationsskaskade entwickelt. Diese einfache Transformation liefert einen eleganten und schnellen Zugang zu hoch funktionalisierten Systemen mit den Eigenschaften eines Chromophors/Fluorophors, eines reversiblen Redoxsystems und eines Liganden für katalytisch relevante Metalle.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vorwiegend drei wichtige Problemkreise untersucht.

1. Abwandlung der vicinalen Diaminoeinheiten
2. Modifizierung der aromatischen Reste durch Kreuzkupplungen
3. Untersuchung des Komplexierungsverhaltens und Aufbau von Ru-Komplexen

Darüber hinaus sollte basierend auf der Ringtransformationsskaskade ein neuer Zugang zu funktionalisierten Terpyridinen entwickelt werden.

Durch cyclisierende Acylierungen gelang es, cyclische Harnstoffderivate der Typen **16** und **17** sowie ein Cyclooxamid **18** zu erhalten. 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin lieferte neben dem erwarteten Ringschlussprodukt **20** ein neuartiges Benzo[*f*]isoindolochinon **21**, dessen Struktur durch Röntgenkristallstrukturanalyse bewiesen wurde. Auch Alkylierungen an **9** waren erfolgreich. So konnten mit Methyleniodid beide Arylaminogruppen mit einer einer C1-Einheit zu Derivat **23** überbrückt werden. Als besonders effektiv erwies sich eine Cyclisierung mit Trialkylorthoformiaten bei der in guten Ausbeuten die cyclischen Aminalesterderivate des Typs **24** erhalten wurden. Ebenso konnte das durch Basenzugabe bei allen Cyclisierungen in Spuren entstehende blaue Nebenprodukt **26** durch RKSA als hochplanares System mit Pentaphen-Grundgerüst identifiziert werden. Durch die erhöhte Rigidität der neugebildeten Ringsysteme sowie der partiellen Delokalisierung der lone pairs beider N-Atome wurde bei allen cyclisierten Derivaten Fluoreszenz mit einem Stokes-Shift von etwa 100 nm gemessen.

In weiteren Untersuchungen wurde die Aminalester **24** als mögliche Precursoren für die Generierung heterocyclischer Carbene getestet. Zunächst konnte **24** durch Zugabe von BF₃-Etherat oder HCl nahezu quantitativ zu den Imidazoliumsalzen **27** transformiert werden. Ein Strukturbeweis erfolgte bei Derivat **27** durch Kristallstrukturanalyse. Während mit Alkoholen eine schnelle Reaktion zu den Aminalestern **24** erfolgte, ergab eine Hydrolyse von **27**

offenkettige Formamide **25**. Alle Versuche einer Deprotonierung zum Carben oder dessen Dimer scheiterten, jedoch gelang es in Gegenwart von Palladiumacetat einen Carben-Metallkomplex **33** zu isolieren. Weitere Hinweise auf ein instabiles Carben ergeben sich aus der thermischen Umsetzung sowohl des Imidazoliumsalzes **27** als auch des Aminalesters **24** mit Schwefel. Hier konnte in beiden Experimenten das Thioxoderivat **17** in präparativ verwertbaren Mengen isoliert werden.

Strukturelle Restriktionen durch die Edukte, die Bisimidoylchloride der Oxalsäure, konnten durch sich anschließende Kreuzkupplungsreaktionen behoben werden.

So wurde ausgehend von 4-Iod(Brom)arylresten am Aminalesterderivat **24** die Hartwig-Buchwald-Aminierung untersucht. Mit Morpholin als Modellamin gelang eine relativ glatte Substitution beider Halogene zu Derivat **34a** während sich Diphenylamin und Benzophenonimin als weniger geeignet erwiesen.

Mithilfe der Heck-Reaktion konnten erfolgreich, allerdings unter teilweiser Öffnung/Umwandlung des Imidazolrings die Zimtsäurederivate **35** und **36** aufgebaut werden.

Als besonders geeignet zeigte sich die Sonogashira-Reaktion: mittels dieser konnten die gut löslichen Silylacetylene **37a** und **37b** erhalten werden. Durch Entschützen von **37a** gelangte man zu dem 2-Azaanthrachinon **37d**. Darüber hinaus gelang es, 4-Ethynylanilin in diese Synthese zu involvieren (**37c**), durch dessen *para*-ständige Aminogruppen weitere Umsetzungen mit elektrophilen Partnern möglich sind.

Zum Aufbau eines Lichtsammlers wurden zwei verschiedene Wege der Ru-Komplexierung beschrieben. Zum einen wurde die in Derivat **24** enthaltene 2,2'-Bipyridinsubstruktur zur direkten Komplexierung genutzt. Dabei wurden der ringgeöffnete Komplex **38** und ein Komplex mit Harnstoffstruktur **39** erhalten. Als Strukturbeweis gelten bislang nur deren Massenspektren.

Zum anderen wurde versucht, über Sonogashira-Reaktion eine Verbindung eines Ru-Komplexes über eine Acetyleneinheit an den Arylresten zu realisieren. Dabei wurde wiederum ein Gemisch zweier Produkte erhalten, deren MS-Daten auf die Strukturen **42** und **43** deuten.

Schließlich konnte eine neue Synthese für Terpyridine des Typs **15** etabliert werden, deren Optimierung und Ausbau Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein wird. Bei der Komplexierung von **15** mit (tbtpy)RuCl₃ konnte mittels MS ein, dem Komplex **41** entsprechender, Molpeak detektiert werden.

8. Experimenteller Teil

8.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Alle verwendeten Chemikalien waren, falls nicht extra aufgeführt, kommerziell verfügbar Qualität (Firma ALDRICH, FLUKA, MERCK, LANCASTER) und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Lösungsmittel wurden, falls nötig, mittels Standardtechniken vor der Verwendung absolutiert und gereinigt.

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 Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch Galen III nach Boetius der Firma CAMBRIDGE INSTRUMENTS oder mittels Digital Melting Point Analyzer KSPS 1000 der Firma A. KRÜSS-OPTRONIC bestimmt und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem IR-Spektrometer FTS-25 der Firma BIO-RAD, die der UV/Vis –Spektren an einem Lambda-19-Spektrometer, der Firma PERKIN-ELMER bzw. dem Evolution 500 von THERMOELECTRON. Elementaranalysen wurden mit dem CHNS-932 der Firma LECO angefertigt. Die Massenspektren wurden an einem Gerät der Marke FINNIGAN MAT SSQ 710, die hochaufgelösten Massenspektren mit einem FINNIGAN MAT 95 XL-Traps aufgenommen. Die ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektren wurden an einem AC 250 (250 MHz)- bzw. DRX 400 (400 MHz)-Spektrometer der Firma BRUKER gemessen. Die Verschiebungen sind relativ zum Signal der verwendeten deuterierten Lösungsmittel.

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.^{[81][82]} Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS^[83]), 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^[84]). Die Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfouriersynthese ermittelt und isotrop in die abschließende Verfeinerung einbezogen.

Cyclovoltametrische Messungen erfolgten an einem VA Stand 663 der Firma METROHM mit Autolab PGSTAT20 unter Verwendung einer Quecksilbertropfelektrode in Dichlormethan (wasserfrei, 99,8%, ALDRICH) mit Tetrabutylammoniumperchlorat gegen eine Silber/Silberchlorid-Elektrode. Bei *in-situ* Messungen von Ferrocen mit einer Platinelektrode erscheint dessen Oxidationspotential bei +0.63 V.

8.2 Beschreibung der durchgeführten Versuche

8.2.1 Experimente aus Abschnitt 2

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Pyrido[1,2-*a*]pyrazine 7:

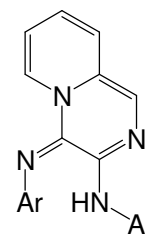
10 mmol (1.10 g) 2-Aminomethylpyridin wurden in 50 ml THF zusammen mit 20 mmol Triethylamin gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 10 mmol des entsprechenden Bis-Imidoylchlorids versetzt. Anschließend wurde ca. 4 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit wenig kaltem Methanol gewaschen und aus THF/Acetonitril umkristallisiert.

p-Tolyl-(4-*p*-tolylimino-4*H*-pyrido[1,2-*a*]pyrazin-3-yl)-amin (7a)

Ausbeute: 78% rotbraune Kristalle; **Schmelzpunkt:** 163-165 °C;

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.28 (s, 3 H), 2.33 (s, 3 H), 6.23 (m, 1 H), 6.52 (m, 1 H), 6.75 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.03 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.06 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.08 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.22 (s, 1 H), 7.40 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.82 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 8.01 (s, 1 H, NH); **¹³C-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 20.7, 113.2, 119.2, 119.7, 120.4, 121.2, 125.1,

126.7, 126.9, 129.2, 129.4, 1131.2, 131.7, 137.1, 142.6, 145.5, 157.3, **Elementaranalyse:** C₂₂H₂₀N₄ (340.4): ber.: C 77.62, H 5.92, N 16.46; gef.: C 77.68, H 6.04, N 16.39.



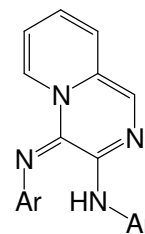
Ar = 4-CH₃C₆H₄

(4-Bromo-phenyl)-[4-(4-bromo-phenylimino)-4*H*-pyrido[1,2-*a*]pyrazin-3-yl]-amin (7b)

Ausbeute: 68% rotbraune Kristalle; **Schmelzpunkt:** 179 °C; **¹H-NMR** (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.29 (t, *J* = 6.3 Hz, 1 H), 6.56–6.66 (m, 3 H), 7.09 (d, *J* = 9.1 Hz, 1 H), 7.28–7.34 (m, 5 H), 7.48–7.56 (m, 3 H), 8.20 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (62.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 114.3, 118.8, 121.0, 122.4, 123.4, 125.6, 127.1, 127.9, 131.7, 137.9, 137.9, 140.1, 142.6, 148.4; **MS** (DCI, H₂O): *m/z* (%) = 473 (47) [M⁺+5], 471 (100) [M⁺+3], 469 (53) [M⁺+1];

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 324 (4.1), 428 (4.1); **Elementar-**

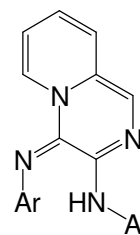
analyse: C₂₀H₁₄Br₂N₄ (470,2): ber.: C 51.09, H 3.00, Br 33.99, N 11.92; gef.: C 50.46, H 3.12, Br 34.06, N 12.10.



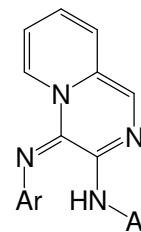
Ar = 4-BrC₆H₄

(4-Iodo-phenyl)-[4-(4-iodo-phenylimino)-4H-pyrido[1,2-a]pyrazin-3-yl]-amin (7c)

Ausbeute: 65 % rotbraune Kristalle; **Schmelzpunkt:** 197 °C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 6.28 (t, J = 6.4 Hz, 1 H), 6.48-6.59 (m, 3 H), 7.05 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.26 (s, 1 H), 7.32 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 7.45-7.51 (m, 4 H); 7.57 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 8.09 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 114.3, 118.8, 121.0, 122.4, 123.4, 125.6, 127.1, 127.9, 131.7, 137.9, 137.9, 140.1, 142.6, 148.4; **MS** (DCI/H₂O): m/z (%): 565 (100) [M⁺+1], 493 (9), 438 (39), 335 (12), 93 (25); **IR:** 3402.8, 3295.4, 1877.3, 1658.3, 1577.1, 1527.1, 1476.4, 1391.0, 1332.3, 1273.6, 1215.5, 1165.8, 1138.6, 1092.2, 1053.8, 995.8, 905.7, 835.9, 799.2, 730.9, 698.7, 660.1; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 430 (4.2), 326 (4.3), 277 (4.1); **Elementaranalyse:** C₂₀H₁₄I₂N₄ (563.9): ber.: C 42.58, H 2.50, I 44.99, N 9.93; gef.: C 42.39, H 2.61, I 45.10, N 9.73.

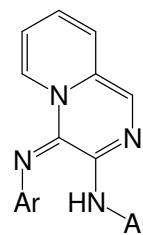
Ar = 4-IC₆H₄**(3-Trifluoromethyl-phenyl)-[4-(3-trifluoromethyl-phenylimino)-4H-pyrido[1,2-a]pyrazin-3-yl]-amin (7d)**

Ausbeute: 86 % oranger Feststoff; **Schmelzpunkt:** 147-149 °C; **¹H-NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.40 (m, 1 H), 6.67 (m, 1 H), 6.96 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.15 (s, 1 H), 7.26 (m, 3 H), 7.40 (m, 2 H), 7.48 (s, 1 H), 7.49 (d, J = 9.7 Hz, 2 H), 7.96 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 8.09 (s, 1 H), 8.70 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 114.5, 115.9, 118.3, 118.3, 118.9, 119.8, 122.4, 122.5, 124.8, 125.2, 126.3, 127.7, 128.8, 129.8, 130.0, 131.4, 131.4, 132.4, 141.5, 143.6, 149.8; **MS** (EI): m/z (%): 448 (48 %) [M⁺], 277 (100), 145 (41), 132 (41), 105 (48); **IR:** 3292.4, 3268.9, 3049.1, 1599.3, 1546.4, 1495.3, 1465.1, 1426.3, 1397.2, 1329.2, 1254.2, 1233.6, 1178.8, 1160.7, 1109.1, 1092.2, 1065.1, 995.8, 988.0, 922.6, 866.3, 837.0, 800.0, 788.5, 727.7, 695.4; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 260 (4.2), 319 (4.2), 429 (4.2); **Elementaranalyse:** C₂₂H₁₄F₆N₄ (448.4): ber.: C 58.93, H 3.15, F 25.42, N 12.50; gef.: C 58.81, H 3.28, N 12.36.

Ar = 3-CF₃C₆H₄**(3,5-Bis-trifluoromethyl-phenyl)-[4-(3,5-bis-trifluoromethyl-phenylimino)-4H-pyrido[1,2-a]pyrazin-3-yl]-amin (7e)**

Ausbeute: 77 % oranger Feststoff; **Schmelzpunkt:** 139 °C; **¹H-NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂): 6.66 (ddd, J = 1.5 Hz, 6.5 Hz, 7.7 Hz, 1 H), 6.94 (dd, J = 5.9 Hz, 9.1 Hz, 1 H), 7.20 (s, 1 H), 7.50 (m, 4 H), 7.72 (s, 1 H), 8.25 (m, 2 H), 8.69 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 114.0, 114.9, 115.9, 118.0, 120.6, 120.8, 122.1, 122.2, 123.4, 124.8, 125.9, 126.8, 128.3,

131.1, 131.4, 131.7, 131.9, 132.2, 136.8, 141.2, 141.9, 149.0, 154.1, 159.8; **MS** (EI): m/z (%): 584 (7%) [M^+], 345 (56), 79 (100); **IR**: 3281.6, 3105.1, 1712.0, 1675.2, 1621.1, 1595.6, 1549.1, 1468.5, 1441.3, 1375.8, 1274.9, 1243.5, 1161.9, 1113.9, 1026.2, 997.9, 948.5, 913.4, 874.8, 844.3, 734.7, 700.3, 679.1, 645.1; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 261 (4.2), 322 (4.0), 449 (4.0), 466 (4.0);



Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃

Elementaranalyse: C₂₄H₁₂F₁₂N₄ (584.4): ber.: C 49.33, H 2.07, F 39.01, N 9.59; gef.: C 49.21, H 2.19, N 9.69.

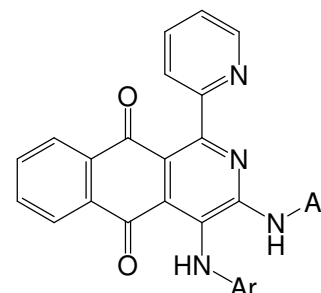
Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Azaanthrachinone 9:

Eine Lösung von 10 mmol des entsprechenden Pyrido[1,2-*a*]pyrazin **7** und 11 mmol Naphthochinon wurden in 150 ml Methylenchlorid ca. 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei sollte das Ölbad nicht heißer als 50 °C werden, da sonst vermehrt Nebenprodukte auftreten. Nach vollständig Umsetzung (DC-Kontrolle: Al₂O₃ // CHCl₃/Heptan = 1/1) wurde über eine kurze Säule (Al₂O₃) mit Chloroform als Laufmittel gereinigt.

1-Pyridin-2-yl-3,4-bis-*p*-tolylamino-benzo[*g*]isoquinoline-5,10-dione (**9a**)

Ausbeute: 82% violetter Feststoff; Schmelzpunkt: 187 °C;

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 2.20 (s, 6 H), 6.87 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.03 (t, J = 8.8 Hz, 4 H), 7.36-7.40 (m, 3 H), 7.56 (d, J = 6.8 Hz, 1 H), 7.81-7.92 (m, 4 H), 8.09-8.11 (m, 1 H), 8.37 (s, 1 H), 8.52 (d, J = 4.10 Hz, 1 H), 9.88 (s, 1 H); **¹³C-NMR**



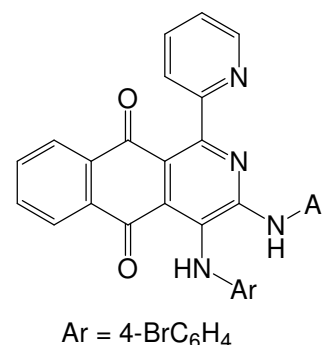
Ar = 4-CH₃C₆H₄

(62.9 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 20.8, 21.0, 116.8, 119.8, 120.2, 120.4, 122.7, 122.9, 124.6, 125.5, 126.6, 127.0, 128.1, 129.3, 129.8, 130.2, 133.2, 133.8, 133.9, 134.3, 134.8, 135.3, 135.7,

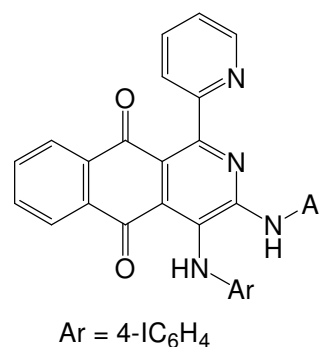
136.0, 136.6, 137.9, 148.8, 149.9, 153.1, 157.4, 159.8, 181.5, 187.0; **MS** (DCI, H₂O): m/z (%) = 498 (23) [$M+2$], 497 (100) [$M+1$]; **IR**: 3224, 3180, 3098, 3022, 2918, 2862, 1658, 1593, 1559, 1510, 1477, 1411, 1361, 1323, 1291, 1261, 1184, 1154, 1110, 1052, 1017, 1000, 889, 809, 769, 731, 709, 672, 640; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 252 (4.6), 372 (3.7), 524 (3.9);

3,4-Bis-(4-bromo-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-benzol[*g*]isoquinolin-5,10-dione (9b)**Ausbeute:** 83 % violetter Feststoff; **Schmelzpunkt:** 250 °C;

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.87 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 7.05 (s, 1 H), 7.35–7.46 (m, 5 H), 7.55–7.65 (m, 3 H), 7.76–7.85 (m, 2 H), 7.92 (t, J = 5.0 Hz, 1 H), 8.09 (m, 1 H), 8.22 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 8.65 (d, J = 8.0 Hz), 10.04 (s, 1 H); **MS** (DCI mit Wasser): m/z (%): 629 (43) [M^+ +5], 628 (39), 627 (100) [M^+ +3], 625 (57) [M^+ +1], 546 (17) [M-Br]; **IR:** 3224.4, 3060.1, 1660.4, 1589, 1557.1, 1518.2, 1484.9, 1429.3, 1403.2, 1357.0, 1295.1, 1256.8, 1072.7, 1050.5, 1006.0, 886.9, 814.9, 778.4, 732.2, 700.5, 670.7; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 360 (4.0), 504 (4.0); **Elementaranalyse:** C₃₀H₁₈Br₂N₄O₂ (626.3): ber.: C 57.53, H 2.90, Br 25.52, N 8.95; gef.: C 57.61, H 3.04, Br 25.40, N 9.12.

**3,4-Bis-(4-iodo-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-benzol[*g*]isoquinolin-5,10-dione (9c)****Ausbeute:** 87 % violetter Feststoff; **Schmelzpunkt:** 256 °C;

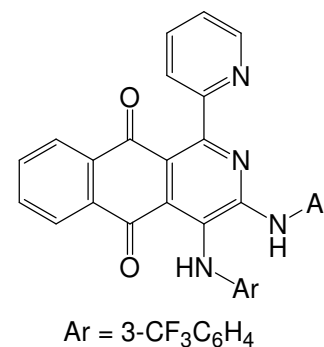
¹H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 6.72 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 7.39–7.61 (m, 7 H), 7.83–7.94 (m, 4 H), 7.94–8.12 (m, 1 H), 8.53 (d, J = 4.1 Hz, 1 H), 9.39 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (62.9 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 83.1, 86.5, 117.8, 119.5, 122.7, 122.8, 123.2, 124.4, 126.1, 126.4, 128.8, 133.4, 133.7, 133.9, 134.7, 136.4, 136.9, 137.0, 139.0, 142.5, 148.4, 151.9, 154.1, 159.0, 180.8, 184.7; **MS** (DCI, H₂O): m/z (%) = 721 (17) [M^+ +1], 594 (9), 321 (86), 161 (100); **IR:** 3221.3, 3066.3, 1661.7, 1588.6, 1555.0, 1517.5, 1482.4, 1429.7, 1400.1, 1358.8, 1296.0, 1258.6, 1181.0, 1150.1, 1118.6, 1051.6, 1016.7, 1001.2, 887.0, 812.5, 779.1, 733.2, 698.7, 669.7; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 360 (3.9), 509 (4.0); **Elementaranalyse:** C₃₀H₁₈I₂N₄O₂ (720.3): ber.: C 50.02, H 2.52, I 35.24, N 7.78; gef.: C 49.91, H 2.65, I 35.10, N 7.89.

**1-Pyridin-2-yl-3,4-bis-(3-trifluoromethyl-phenylamino)-benzo[*g*]isoquinoline-5,10-dione (9d)**

Ausbeute: 82 %, rotvioletter Feststoff; **Schmelzpunkt:** 184–186 °C; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.01 (d, J = 7 Hz, 1 H), 7.66–7.74 (m, 8 H), 7.91 (t, J = 7 Hz, 1 H), 8.00 (s, 1 H), 8.10 (t, J = 7 Hz, 2 H), 8.59 (d, J = 4 Hz, 1 H), 10.14 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (62.9 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 113.4, 116.5, 117.1, 18.5, 119.1, 120.0, 121.9, 122.0, 122.8, 123.7, 124.4, 126.1,

126.2, 126.4, 128.7, 129.1, 129.2, 129.6, 130.0, 133.5, 133.7, 133.8, 134.7, 136.3, 139.9, 143.6, 148.4, 152.0, 154.2, 158.9, 181.0, 184.5; **MS** (EI): m/z (%) = 606 (10) [M^{+2}], 605 (69) [M^{+1}], 604 (100) [M^{+}], 606 (75) [M^{+1}], 585 (13), 526 (42), 506 (23); **IR**: 3633, 3244, 3061, 1657, 1616, 1573, 1480, 1426, 1392, 1361, 1334, 1297, 1263, 1163, 1114, 1070, 1021, 998, 923, 874, 793, 729, 694, 655; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 251 (4.6), 280 (4.5), 353 (3.9), 495 (4.0);

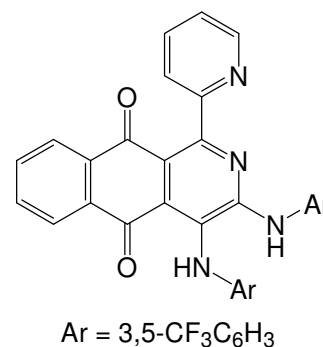
Elementaranalyse: $C_{32}H_{18}F_6N_4O_2$ (604.5): ber.: C 63.58, H 3.00, N 9.27; gef.: C 63.37, H 2.96, N 8.98.



3,4-Bis-(3,5-bis-trifluoromethyl-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-benzo[g]isoquinoline-5,10-dione (9e)

Ausbeute: 77% roter Feststoff; **Schmelzpunkt**: 307 °C;

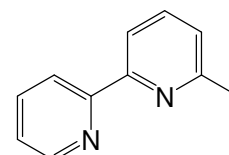
¹H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.38 (s, 1 H), 7.44 (t, J = 5.5 Hz, 3 H), 7.60 (s, 1 H), 7.66 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.85-7.98 (m, 4 H), 8.07-8.11 (m, 1 H), 8.33 (s, 2 H), 8.56 (d, J = 3.2 Hz, 1 H), 9.64 (s, 1 H), 9.73 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (62.9 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 111.8, 116.1, 119.9, 120.4, 121.1, 121.2, 122.1, 122.9, 123.0, 125.4, 125.5, 126.1, 126.5, 129.4,



129.9, 130.0, 130.4, 130.6, 132.1, 133.4, 133.7, 133.9, 134.7, 136.2, 141.2, 145.3, 148.4, 151.8, 154.6, 158.5, 181.3, 184.0; **MS** (EI): m/z (%) = 741 (6) [M^{+1}], 740 (15) [M^{+}], 739 (7) [M^{+1}], 213 (88), 163 (100), 78 (91); **IR**: 3255, 3126, 3083, 1667, 1579, 1535, 1501, 1472, 1447, 1436, 1424, 1372, 1324, 1273, 1259, 1164, 1123, 1065, 997, 942, 877, 832, 791, 749, 727, 700, 679, 618; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 250 (4.6), 276 (4.5), 338 (4.0), 478 (4.0); **Elementaranalyse**: $C_{34}H_{16}F_{12}N_4O_2$ (740.1): ber.: C 55.15, H 2.18, N 7.57; gef.: C 55.22, H 2.12, N 7.27.

6-Methyl-2,2'-bipyridin (10)

10.0 g (64 mmol) 2,2'-Bipyridin wurden in 250 ml trockenem Diethylether vorgelegt und diese Lösung 15 min. mit Argon entgast. Anschließend wurden unter Argonatmosphäre und Rühren 40 ml einer 1.6 M etherischen Methylolithium-Lösung innerhalb 20 min.

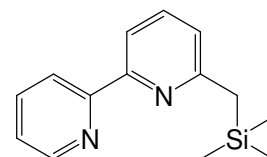


zutropft, so dass die Innentemperatur durch Eiskühlung 10°C nicht überstieg. Die Lösung färbte sich sofort dunkelrot. Nach drei Stunden Erhitzen unter Rückfluss wurde unter Eiskühlung mit 80 ml Wasser hydrolysiert, wobei die Farbe nach hellgelb wechselte. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und viermal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Nacht über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde eine braune ölige Flüssigkeit erhalten. Diese wurde in 50 ml Aceton aufgenommen und mit acetonischer Kaliumpermanganat-Lösung bis zur eben verbleibenden Violettfärbung versetzt. Nach Abfiltrieren des Mangandioxids wurde die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Die zurückgebliebene braune ölige Flüssigkeit wurde mittels Säulenchromatographie (Al₂O₃ // Petrolether) getrennt. Dabei wurden als erste Fraktion 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin erhalten und als zweite Fraktion 6-Methyl-2,2'-bipyridin erhalten.

Ausbeute: 58% farbloses Öl; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.63 (s, 3 H), 7.22 (t, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.27 (t, J = 5.0 Hz, 1 H), 7.68 (t, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.81 (t, J = 7.6 Hz, 1 H), 8.18 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 8.41 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 8.67 (d, J = 4.0 Hz, 1 H); **MS** (EI): m/z (%) = 170 (100) [M].

6-(Trimethylsilyl)methyl-2,2'-bipyridin (11):

Unter Argonatmosphäre wurden 6 ml (45 mmol) einer 2 M Lösung von LDA in THF in 250 ml THF vorgelegt. Bei -78 °C (Isopropanol-Trockeneis-Mischung) wurden unter Rühren innerhalb von 30 min 6.26 g (37 mmol) 6-Methyl-2,2'-bipyridin

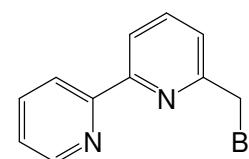


10 in 50 ml THF gelöst zutropft. Nach zwei Stunden wurde zu der anfangs rotbraunen und später zunehmenden dunkelbraunen Reaktionsmischung rasch 5.8 ml (45 mmol) Trimethylsilylchlorid zugegeben. Nach etwa 5 min wurde die Reaktion durch Zugabe von 25 ml absolutem Ethanol unterbrochen. Die noch kalte Reaktionsmischung wurde auf 50 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung im Scheidetrichter gegossen. Das Produkt wurde mit Methylenechlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer blieb eine hellbraune ölige Flüssigkeit zurück, die säulenchromatographisch (Al₂O₃ // Heptan/EE = 85/15) gereinigt wurde.

Ausbeute: 45 % farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.07$ (s, 9 H), 2.36 (s, 2 H), 6.92 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.20 (m, 1 H), 7.61 (t, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.71 (td, $J = 1.8, 7.8$ Hz, 1 H), 8.04 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 8.36 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H), 8.59 (d, $J = 5.1$ Hz, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.9, 29.8, 116.1, 120.7, 122.0, 122.9, 136.4, 136.4, 148.6, 154.8, 156.5, 160.4$.

6-Bromomethyl-2,2'-bipyridinyl (12)

Methode 1: Es wurden 10.0 g (59 mmol) **10**, 11.4 g (64 mmol) N-Bromsuccinimid und 0.3 g Dibenzoyl-peroxid in 400 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Anschließend wurde der



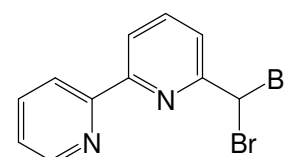
rot/braune ölige Rückstand durch Säulenchromatographie ($\text{SiO}_2 // \text{CH}_2\text{Cl}_2$) getrennt.

Methode 2: Unter Argonatmosphäre wurden zu 1.39 g (6 mmol) 6-(Trimethylsilyl)methyl-2,2'-bipyridin (**11**) 2 g (8 mmol) 1,2-Dibrom-1,1',2,2'-tetrafluorethan (Halon 2402), 2 g (13 mmol) CsF und 50 ml DMF gegeben und für 4.5 Stunden bei 30 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf etwa 150 ml Wasser gegossen und das Produkt mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wässriger NaCl-Lösung gewaschen und mit Na_2SO_4 über Nacht getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wurde die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt konnte über eine Säule ($\text{Al}_2\text{O}_3 // \text{Heptan/EE} = 5/1$) getrennt werden.

Ausbeute: 11 % nach Methode 1, 58 % nach Methode 2, farblose Kristalle; **Schmelzpunkt:** 66.0 °C; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): $\delta = 4.77$ (s, 2 H); 7.48 (ddd, $J = 7.6, 4.8, 1.2$ Hz, 1 H); 7.61 (dd, $J = 7.6, 1.0$ Hz, 1 H); 7.93–8.04 (m, 2 H); 8.30 (dd, $J = 7.6, 1.0$ Hz, 1 H); 8.39 (dt, $J = 7.8, 0.8$ Hz, 1 H.); 8.69 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H.); **MS** (EI): m/z (%) = 250 (93) [M+2], 248 (100) [M].

Nebenprodukt bei Methode 1: 6,6'-Dibrommethyl-2,2'-bipyridin:

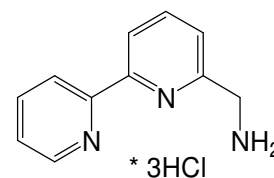
Ausbeute: 15 % farblose Kristalle, $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.77$ (s, 1 H); 7.32 (ddd, $J = 7.4, 4.6, 1.0$ Hz, 1 H);



7.78–7.95 (m, 3 H); 8.38 (dd, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1 H,); 8.46 (dd, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 1 H); 8.67 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H).

Synthese von 6-Aminomethyl-2,2'-bipyridin Hydrochlorid (13):

Zu einer Lösung von 0.50 g (3.6 mmol) Urotropin in 10 ml Methylenchlorid wurde in der Siedehitze tropfenweise eine Lösung von 0.81 g (3.3 mmol) **12** in 10 ml Methylenchlorid zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der



ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit Methylenchlorid gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde dieser in einer Mischung aus 20 ml Ethanol/3 ml Salzsäure suspendiert und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel verdampft und der ölige gelbe Rückstand mit 8 ml Wasser und 20 ml Methylenchlorid aufgenommen. Die Mischung wurde mit konzentrierter Natronlauge bis ca. pH 13 versetzt, die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit je 20 ml Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Nacht über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel mit Hilfe des Rotationsverdampfers entfernt und der erhaltene ölige Rückstand (680 mg) in 16 ml mit Salzsäure gesättigtem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 10 ml Diethylether wird das Produkt zur Kristallisation zwei Tage im Kühlschrank bei 0°C stehen gelassen. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig kaltem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 61% gelbe Kristalle; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, D_2O): $\delta = 4.44$ (s, 2H), 7.61 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H); 7.97–8.05 (m, 1 H); 8.08 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H,); 8.24 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H); 8.61–8.64 (m, 2 H); 8.79 ppm (dt, $J = 4.6, 1.2$ Hz, 1 H).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 6-Pyridin-2-yl-pyrido[1,2-*a*]pyrazine (14):

150 mg (0.51 mmol) **13** wurden in 10 ml THF und 0.5 ml Triethylamin suspendiert und 0.51 mmol des entsprechenden Oxalsäure-bis-imidoylchlorid in 10 ml THF zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Rückfluss erhitzt, bis bei der Reaktionskontrolle mittels DC kein Ausgangsstoff mehr detektiert werden konnte. Nach dem

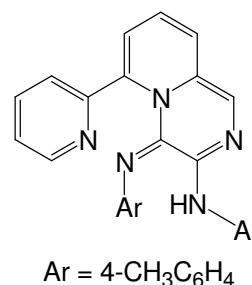
Abkühlen wurde das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

(Da das Produkt sich bei der säulenchromatographischen Reinigung auf Kieselgel und Aluminiumoxid zersetzte, wurde es ungereinigt für die nächste Stufe eingesetzt.)

(6-Pyridin-2-yl-4-p-tolylimino-4H-pyrido[1,2-a]pyrazin-3-yl)-p-tolyl-amin (14a)

Ausbeute: 215 mg roter Feststoff (ungereinigt); **MS** (EI):

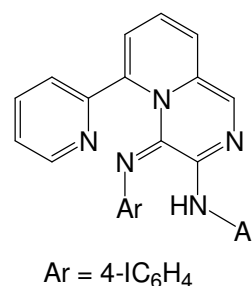
m/z (%) = 417 (28) [M^+].



(4-Iodphenyl)-[4-(4-Iodphenylimino)-6-pyridin-2-yl-4H-pyrido[1,2-a]pyrazin-3yl]-amin (14b)

Ausbeute: 319 mg roter Feststoff (ungereinigt); **MS** (FAB in

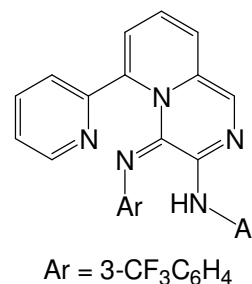
dmba): m/z (%) = 642 (18) [$M^+ + 1$].



(4-Iodphenyl)-[4-(4-Iodphenylimino)-6-pyridin-2-yl-4H-pyrido[1,2-a]pyrazin-3yl]-amin (14b)

Ausbeute: 238 mg roter Feststoff (ungereinigt); **MS** (FAB in

dmba): m/z (%) = 527 (8) [$M^+ + 2$], 526 (27).



Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Azaanthrachinone mit Terpyridineinheit (15):

Eine Lösung von 0.15 mmol des entsprechenden 6-Pyridin-2-yl-pyrido[1,2-a]pyrazin **14** und 0.16 mmol Naphthochinon in 10 ml Methylenchlorid wurden unter gleichzeitiger

Behandlung mit Ultraschall erhitzt. Nach vollständiger Umsetzung der Edukte wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch ($\text{SiO}_2 // \text{Tol/EE} = 5/1$) gereinigt.

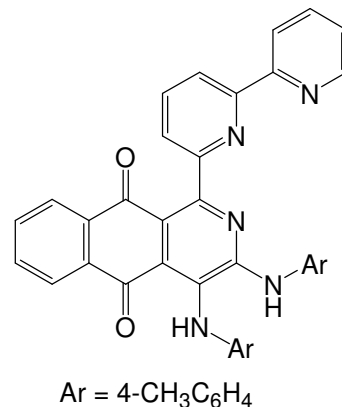
1-[2,2']Bipyridinyl-6-yl-3,4-bis-p-tolylamino)-benzo[g]isoquinoline-5,10-dione (15a)

Ausbeute: 27% violetter Feststoff; **Schmelzpunkt:**

Zersetzung bei 238-243 °C; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 2.15$ (s, 6 H), 6.99 (m, 2 H), 7.15 (dd, $J = 8.2, 12.6$ Hz, 2 H), 7.25 (m, 3 H), 7.52 (m, 2 H), 7.60 (dd, $J = 1.0, 7.7$ Hz, 2 H), 7.70 (m, 3 H), 7.94 (t, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 8.02 (m, 1 H), 8.19 (m, 1 H), 8.28 (td, $J = 1.0, 8.1$, 1 H), 8.43 (dd, $J = 1.0, 7.9$ Hz, 1 H), 8.64 (ddd, $J = 0.9, 1.7, 4.8$ Hz, 1 H), 9.29 (s, 1 H), 10.44 (s, 1 H); **MS** (EI): m/z (%) = 575 (3) [$\text{M}^+ + 2$], 574 (15) [$\text{M}^+ + 1$], 573 (37) [M^+], 418 (60), 287 (65), 155 (100); **IR:**

3398, 3303, 3038, 2922, 2855, 1743, 1661, 1592, 1560, 1512, 1453, 1430, 1406, 1359, 1293, 1258, 1158, 1079, 1050, 1017, 993, 896, 808, 777, 732; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \varepsilon$) = 247 (4.3), 278 (4.3), 518 (3.3);



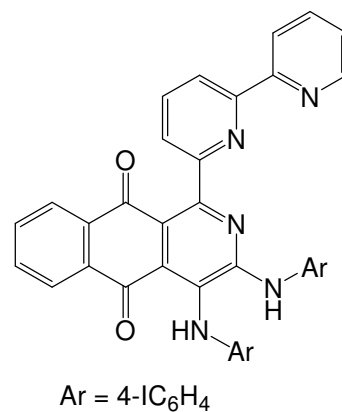
1-[2,2']Bipyridinyl-6-yl-3,4-bis-(4-iodo-phenylamino)-benzo[g]isoquinoline-5,10-dione (15b)

Ausbeute: 32% violetter Feststoff; **Schmelzpunkt:**

Zersetzung bei 256-261 °C; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, DMSO-d_6):

$\delta = 6.77$ (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 7.49 (m, 7 H), 7.67 (m, 2 H), 7.87 (m, 3 H), 7.96 (m, 1 H), 8.06 (t, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 8.12 (m, 1 H), 8.25 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 8.42 (dd, $J = 0.9, 7.9$ Hz, 1 H), 8.71 (d, $J = 4.8$ Hz, 1 H), 8.79 (s, 1 H), 9.36 (s, 1 H); **MS** (FAB in dmBa): m/z (%) = 798 (25) [$\text{M}^+ + 1$]; **IR:** 3381, 3296, 3063, 2956, 2922, 2851, 1654, 1584, 1550, 1514, 1483, 1465, 1427, 1403, 1353, 1296, 1260, 1183, 1158, 1005, 895, 845,

809, 778, 733, 698, 669, 640; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \varepsilon$) = 253 (4.7), 278 (4.6), 508 (3.9).



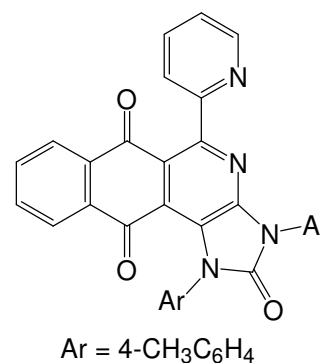
8.2.2 Experimente aus Abschnitt 3

Allgemeine Vorschrift zur Cyclisierung mit Triphosgen:

0.32 mmol 2-Azaanthrachinon **9** und 61 mg (0.64 mmol) Natrium-*tert*-butanolat wurden in 50 ml THF vorgelegt. Nach etwa 5 Minuten wurden 32 mg (0.11 mmol) Triphosgen zugegeben und im Anschluss 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das gelbe Produkt durch säulenchromatographische Reinigung (Al_2O_3 // Tol/EE = 20/1) isoliert.

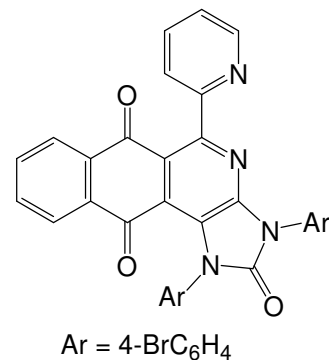
5-Pyridin-2-yl-1,3-di-*p*-tolyl-1,3-dihydro-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracene-2,6,11-trione (16a)

Ausbeute: 26% gelber Feststoff; **Schmelzpunkt:** Zersetzung bei 257-273 °C; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.43 (s, 3 H), 2.49 (s, 3 H), 7.24-7.29 (m, 7 H), 7.35-7.43 (m, 4 H), 7.62 (dt, J = 1.2, 7.6 Hz, 1 H), 7.72 (dt, J = 1.2, 7.6 Hz, 1 H), 7.81 (dt, J = 1.7, 7.7 Hz, 1 H), 7.94 (dd, J = 0.8, 7.8 Hz, 1 H), 8.55 (d, J = 4.8 Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, CD_2Cl_2): δ = 20.8, 21.0, 122.9, 123.3, 123.6, 125.2, 126.2, 126.3, 127.9, 130.0, 130.1, 131.9, 133.4, 133.7, 134.0, 134.6, 136.5, 137.1, 138.5, 139.5, 142.8, 148.6, 153.5, 153.9, 154.9, 157.3, 181.2, 182.5; **MS** (EI): m/z = 523 (17) [$\text{M}^+ + 1$], 522 (37) [M^+], 495 (100); **IR:** 3034, 2921, 1711, 1674, 1590, 1539, 1508, 1449, 1430, 1364, 1345, 1306, 1264, 1219, 1154, 1074, 1047, 975, 913, 875, 837, 814, 800, 776, 734, 678; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 247 (4.5), 414 (3.9); **Emissionsspektrum** (Acetonitril): λ_{max} = 508 nm; **Elementaranalyse:** $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$ (522.6): ber.: C 75.85, H 4.24, N 10.72; gef.: C 76.01, H 4.15, N 10.66.

**1,3-Bis-(4-bromo-phenyl)-5-pyridin-2-yl-1,3-dihydro-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracene-2,6,11-trione (16b)**

Ausbeute: 23% gelber Feststoff; **Schmelzpunkt:** Zersetzung bei 274-307 °C; **$^1\text{H-NMR}$** (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.17-7.20 (m, 2 H), 7.30-7.36 (m, 1 H), 7.46 (d, J = 6.8 Hz, 1 H), 7.57-7.68 (m, 8 H), 7.77-7.86 (m, 2 H), 7.99-8.02 (m, 1 H), 8.57 (d, J = 4.2 Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 119.9, 121.0, 121.1, 121.9, 122.2, 125.6, 126.3, 126.5, 126.6, 130.1, 131.0, 131.4, 132.2, 132.9, 133.0, 133.7, 134.6, 135.7, 145.5, 148.0, 152.2,

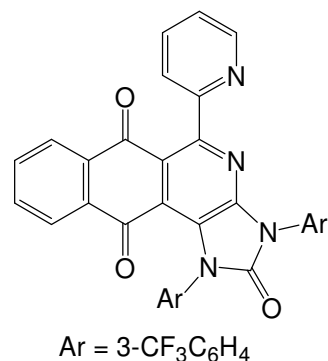
153.3, 157.5, 180.4, 180.9; **MS** (DCI, H₂O): $m/z = 653$ (72) [M⁺], 93 (100); **IR**: 2961, 2922, 2852, 1738, 1674, 1592, 1488, 1452, 1399, 1369, 1261, 1227, 1070, 1005, 915, 785, 750, 732, 698, 653; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 247 (4.5), 409 (3.9); **Elementaranalyse**: C₃₁H₁₆Br₂N₄O₃ (652.3): ber.: C 57.08, H 2.47, Br 24.50, N 8.59; gef.: C 56.91, H 2.58, Br 24.72, N 8.41.



Kristallographische Daten: C₃₁H₁₆Br₂N₄O₃, $M = 652.30$ g mol⁻¹, Kristallfarbe: orange-rot, Kristallgröße: 0.01 x 0.01 x 0.01 mm³, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: C2/c, Gitterparameter: $a = 26.5210(9)$, $b = 12.0281(5)$, $c = 16.7358(7)$ Å, $\beta = 105.842(2)^\circ$, Volumen der Elementarzelle $V = 5135.9(3)$ Å³, $T = -90$ °C, Moleküle pro Elementarzelle $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.687$ g cm⁻³, Absorptionskoeffizient μ (Mo- $K\alpha$) = 32 cm⁻¹, $F(000) = 2592$, Anzahl aller gemessenen Reflexe: 15001 in $h(-32/34)$, $k(-15/14)$, $l(-21/20)$, Messbereich: $2.38^\circ \leq \theta \leq 27.45^\circ$, $\theta_{\max} = 97.9\%$, Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe: 5740, $R_{\text{int}} = 0.0748$, Anzahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$: 3408, Anzahl der verfeinerten Parameter: 361, $R_{1\text{obs}} = 0.0653$, $wR_{2\text{obs}} = 1.275$, $R_{1\text{all}} = 0.130$, $wR_{2\text{all}} = 0.1557$, GOOF = 1.023, Differenzelektronendichte: 1.191 / -1.064 e Å⁻³.

5-Pyridin-2-yl-1,3-bis-(3-trifluoromethyl-phenyl)-1,3-dihydro-1,3,4-triazacyclopenta[*a*]anthracene-2,6,11-trione (16c)

Ausbeute: 18% gelber Feststoff; **Schmelzpunkt**: 294 °C; ¹³C-NMR (62.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 120.1, 120.0, 121.3, 123.0, 123.5, 123.6, 123.6, 123.7, 123.8, 126.7, 127.4, 128.5, 129.3, 129.8, 129.9, 129.9, 130.0, 130.2, 130.4, 131.0, 131.5, 131.6, 132.1, 133.2, 133.7, 134.4, 135.2, 137.5, 137.8, 146.9, 148.2, 153.5, 158.2, 181.8, 182.2$; **MS** (DEI): $m/z = 632$ (2) [M⁺+2], 631 (12) [M⁺+1], 630 (32) [M⁺], 268 (79), 107 (100); **IR**: 3077, 3060, 1742, 1673, 1594, 1575, 1499, 1470, 1455, 1434, 1402, 1373, 1326, 1291, 1271, 1223, 1160, 1120, 1069, 1042, 1023, 996, 973, 922, 832, 797, 732, 695; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 253 (4.6), 410 (4.0); **Elementaranalyse**: C₃₃H₁₆F₆N₄O₃ (630.5): ber.: C 62.86, H 2.56, N 8.89; gef.: C 63.00, H 2.48, N 8.74.



Versuch zur Cyclisierung mit 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol:

250 mg (0.35 mmol) des 2-Azaanthrachinon **9a** und 62 mg (0.35 mmol) 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol wurden in trockenem Xylol unter Rückfluss erhitzt. Nach zwei Tagen war der Ausgangsstoff **9a** noch immer unumgesetzt vorhanden.

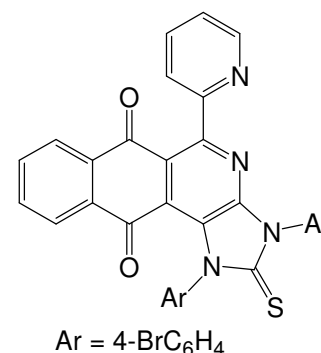
Allgemeine Vorschrift zur Cyclisierung mit Thiophosgen:

0.32 mmol des 2-Azaanthrachinon **9** und 61 mg (0.64 mmol) Natrium *tert*-butoxid wurden in 50 ml THF vorgelegt. Nach etwa fünf Minuten wurde 0.02 ml (0.32 mmol) Thiophosgen zugegeben und die Reaktionsmischung für sieben Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt konnte mittels Säulenchromatographie auf Al₂O₃ (Toluol/EE = 20/1) gereinigt werden.

Dieses Produkt konnte auch ausgehend vom Imidazolium-Salz **27** durch Erhitzen mit Schwefel Blüte bzw. aus dem Aminalesterderivat **24** und Schwefel Blüte durch Erhitzen in der Mikrowelle mit weitaus besseren Ausbeuten erhalten werden. (genaue Vorschrift unter 8.2.3)

1,3-Bis-(4-bromophenyl)-5-pyridin-2-yl-2-thioxo-2,3-dihydro-1H-1,3,4-triazacyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (17a)

Ausbeute: 10% roter Feststoff; **Schmelzpunkt:** Zersetzung bei 312-317 °C; **¹H-NMR** (400 MHz, [D₈]-THF): δ = 7.28–7.32 (m, 1 H), 7.41 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 7.51 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.61 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 7.66-7.81 (m, 7 H), 7.87 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.99 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 8.50 (d, J = 4.0 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (100.6 MHz, [D₈]-THF): δ = 122.7, 122.8, 123.4, 123.6, 124.4, 126.7, 127.1, 127.4, 128.8, 129.5, 130.5, 130.9, 131.4, 132.3, 132.6, 133.0, 134.3, 134.6, 134.8, 135.1, 135.4, 136.7, 138.3, 140.0, 149.5, 150.1, 156.7, 159.9, 177.6, 181.9, 182.5; **MS** (CI): m/z (%) = 670 (12) [M⁺+2], 668 (24) [M], 666 (12) [M-2], 635 (5); **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 324 (3.8), 450 (4.1); **Elementaranalyse:** C₃₁H₁₆Br₂N₄O₂S (668.4): ber. C 55.71, H 2.41, Br 23.91, N 8.38, S 4.80; gef. C 55.62, H 2.28, Br 23.76, N 8.56, S 4.63.

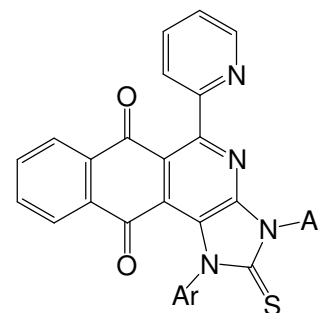


1,3-Bis-(4-iodophenyl)-5-pyridin-2-yl-2-thioxo-2,3-dihydro-1*H*-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (17b)

Ausbeute: 8% roter Feststoff; **Schmelzpunkt:** 273 °C;

¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.89 (m, 1 H), 7.11 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H), 7.30 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 7.39 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.63-7.87 (m, 8 H), 7.91-7.93 (m, 1 H), 8.49 (d, J = 4.2 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (62.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 122.1, 122.3, 122.5, 122.9, 125.2, 125.7, 126.2, 127.3, 128.0, 128.9, 129.0, 129.5, 132.5, 133.0, 133.1, 133.3, 134.0, 135.7, 137.2, 137.9, 138.3, 146.1, 146.3, 155.1, 157.8, 175.7, 180.5, 181.2; **MS** (DCI, H₂O):

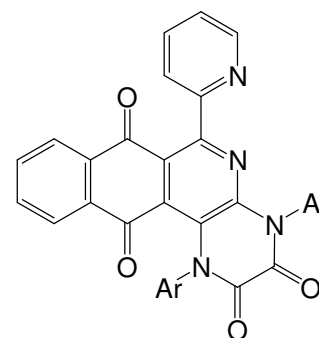
m/z (%) = 765 (6) [M⁺+3], 764 (23) [M⁺+2], 763 (23) [M⁺+1]; **IR:** 3049.1, 2914.0, 1669.9, 1590.5, 1484.2, 1432.0, 1387.3, 1364.1, 1313.5, 1283.9, 1260.8, 1221.6, 1175.1, 1095.1, 1067.6, 1007.0, 985.2, 903.4, 796.6, 751.7, 729.9, 695.8, 671.8, 639.6, 615.6; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 240 (4.7), 322 (3.9), 452 (34.1); **Elementaranalyse:** C₃₁H₁₆I₂N₄O₂S (762.36): ber.: C 48.84, H 2.12, I 33.29, N 7.35, S 4.21; gef.: C 48.71, H 2.38, I 33.35, N 7.23.



Ar = 4-IC₆H₄

Cyclisierung mit Oxalylchlorid:

0.60 mmol des 2-Azaanthrachinon **9a** wurden mit 1 ml TEA in 20 ml THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Nach etwa 5 Minuten wurden 0.05 ml (0.60 mmol) Oxalylchlorid zugetropft und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht. Innerhalb von zwei Stunden (DC-Kontrolle) waren die Ausgangsstoffe abreagiert und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Al₂O₃ // Tol/EE = 20/1) von dem als Nebenprodukt anfallenden Harnstoffderivat **16a** (Ausbeute: 23%) getrennt.



Ar = 4-CH₃C₆H₄

6-Pyridin-2-yl-1,4-di-p-tolyl-1,4-dihydro-1,4,5-triaza-benzo[*a*]anthracene-2,3,7,12-tetraone (18)

Ausbeute: 36% gelber Feststoff; **Schmelzpunkt:** > 300 °C; **¹H-NMR** (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.31 (s, 3 H), 2.37 (s, 3 H), 7.11 (m, 7 H), 7.26 (m, 4 H), 7.51 (dt, J = 1.3, 7.5 Hz, 1 H), 7.60 (dt, J = 1.3, 7.5 Hz, 1 H), 7.69 (dt, J = 1.7, 7.7 Hz, 1 H), 7.82 (dd, J = 0.8, 7.9 Hz, 1 H), 8.43 (d, J = 4.5 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (62.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 18.9, 19.1, 120.7, 120.9, 121.3,

121.6, 123.3, 124.2, 124.4, 125.9, 126.2, 127.0, 128.0, 128.2, 129.9, 131.4, 131.7, 131.8, 132.1, 132.6, 134.6, 135.1, 136.5, 137.6, 140.8, 146.7, 151.6, 152.0, 152.9, 155.3, 179.3, 180.8; **MS** (DEI): m/z (%) = 550 (100) [M^+], 522 (87) [$M^+ - CO$], 493 (68), 444 (32), 388 (36); **IR**: 3034, 2921, 1713, 1676, 1591, 1539, 1508, 1449, 1430, 1364, 1345, 1306, 1264, 1220, 1154, 1074, 975, 912, 837, 813, 800, 775, 734, 696, 678; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 247 (4.5), 415 (3.9); **Emissionsspektrum** (Acetonitril): λ_{\max} = 513 nm; **Elementaranalyse**: $C_{34}H_{22}N_4O_4S$ (550.56): ber.: C 74.17, H 4.03, N 10.18; gef.: C 74.25, H 3.97, N 10.28.

Versuche zur Cyclisierung mit Bisimidoylchlorid der Oxalsäure:

Methode 1: Eine Lösung von 0.60 mmol des entsprechenden Azaanthrachinon **9** und 0.60 mmol des entsprechenden Oxalsäure-bis-imidoylchlorids in Xylol wurde in Gegenwart von 1 ml TEA für mehrere Stunde erhitzt.

Methode 2: 0.60 mmol des entsprechenden Azaanthrachinon **9** und 0.60 mmol des entsprechenden Oxalsäure-bis-imidoylchlorids wurden in Gegenwart von Cs_2CO_3 zur Schmelze erhitzt.

Bei beiden Methoden blieb das unumgesetzte 2-Azaanthrachinon **9** zurück.

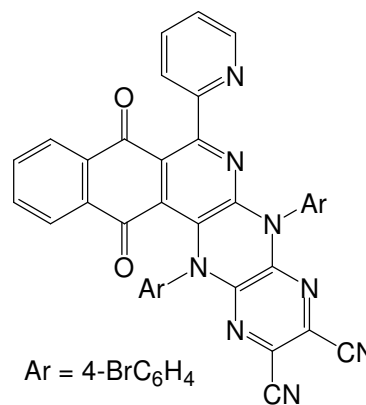
Allgemeine Vorschrift zur Cyclisierung mit 2,3-Dichloro-5,6-dicyanopyrazin:

250 mg (0.35 mmol) 2-Azaanthrachinon **9** wurden mit 226 mg (0.7 mmol) Cs_2CO_3 in 30 ml Toluol gelöst. Nach etwa 5 Minuten wurden 70 mg (0.35 mmol) 2,3-Dichloro-5,6-dicyanopyrazin zu der Lösung gegeben. Die Mischung wurde etwa 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittel konnte ein rotes und ein gelbes Produkt durch säulenchromatographische Reinigung (Al_2O_3 // Toluol/EE = 10/1) isoliert werden.

5,14-Bis-(4-bromo-phenyl)-8,13-dioxo-7-pyridin-2-yl-5,8,13,14-tetrahydro-1,4,5,6,14-pentaaza-pentaphene-2,3-dicarbonitrile (21a)

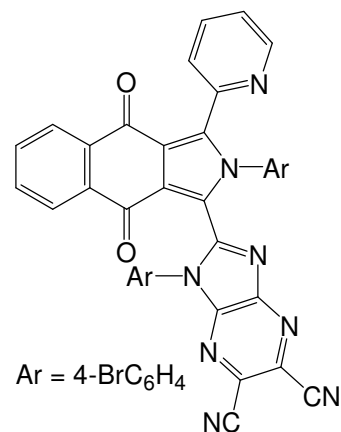
Ausbeute: 100 mg (38 %) roter Feststoff; **Schmelzpunkt**: Zersetzung bei 300-307°C; **1H -NMR** (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.02-7.33 (m, 7 H), 7.44-7.62 (m, 6 H), 7.70 (d, J = 7.7 Hz, 1 H), 7.85 (d, J = 7.5 Hz, 1 H), 8.45 (d, J = 4,5 Hz, 1 H); **^{13}C -NMR** (62.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 112.0, 112.1, 120.8, 121.9, 122.5, 122.7, 123.6, 123.7, 124.3, 124.8, 125.8, 126.3, 127.2,

128.0, 129.2, 129.6, 131.4, 132.3, 132.5, 132.9, 135.9, 136.3, 143.8, 145.1, 147.3, 147.6, 153.5, 155.5, 179.9, 180.7; **MS** (DCI, H₂O): m/z (%) = 753 [M⁺], 399, 93; **IR**: 2923, 2854, 2240, 1670, 1589, 1562, 1482, 1457, 1419, 1393, 1366, 1347, 1300, 1253, 1099, 1068, 1007, 975, 912, 892, 820, 743, 728, 697, 676; **UV/Vis** (Acetonitril): (lg ϵ) = 261 (4.6), 345 (4.1), 491 (4.1); **Emissionsspektrum** (Chloroform): λ_{\max} = 596nm, Φ = 0.10%; **Elementaranalyse**: C₃₆H₁₆Br₂N₈O₂ (752.4): ber.: C 57.47, H 2.14, Br 21.24, N 14.89; gef.: C 57.19, H 2.38, Br 21.01, N 14.73.



1-(4-Bromo-phenyl)-2-[2-(4-bromo-phenyl)-4,9-dioxo-3-pyridin-2-yl]-2,3,4,9-tetrahydro-1H-benzo[f]isoindol-1-yl]-1H-imidazol[4,5-b]pyrazine-5,6-dicarbonitrile (22a)

Ausbeute: 98 mg (33%) gelber Feststoff; **Schmelzpunkt**: Zersetzung bei 264–268 °C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.00 (d, J = 8.7 Hz, 3 H), 7.02–7.29 (m, 4 H), 7.52 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 7.62–7.72 (m, 4 H), 7.98–8.02 (m, 1 H), 8.11–8.15 (m, 1 H), 8.39 (d, J = 4.8 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 113.4, 119.8, 122.3, 124.0, 124.1, 124.8, 124.9, 125.3, 126.9, 127.3, 127.4, 127.8, 127.9, 128.2, 129.0, 129.4, 130.7, 132.3, 133.1, 133.8, 134.2, 134.3, 134.4, 135.4, 136.2, 137.9, 139.7, 141.0, 147.1, 148.4, 149.4, 154.7, 179.1, 179.5;



MS (DCI, H₂O): m/z (%) = 753 (25) [M⁺+1], 335 (21), 181 (58), 93 (100); **IR**: 2922, 2245, 1670, 1589, 1490, 1446, 1416, 1317, 1275, 1230, 1068, 1012, 973, 955, 829, 801, 739, 723, 696; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 247 (4.8), 335 (4.3); **Elementaranalyse**: C₃₆H₁₆Br₂N₈O₂ (752.4): ber.: C 57.47, H 2.14, Br 21.24, N 14.89; gef.: C 57.19, H 2.30, Br 21.13, N 15.09;

Kristallographische Daten: C₃₆H₁₆Br₂N₈O₂ x 1/2 C₇H₈, M = 798.46 g mol⁻¹, Kristallfarbe: farblos, Kristallgröße: 0.04 x 0.04 x 0.03 mm³, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe P -1, Gitterparameter: a = 11.2316(7), b = 11.3079(7), c = 15.1176(9) Å, α = 96.198(3), β = 91.194(4), γ = 104.125(3)°, Volumen der Elementarzelle V = 1848.9(2) Å³, T = 20 °C, Moleküle pro Elementarzelle Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.434 g cm⁻³, Absorptionskoeffizient μ (Mo- K_{α}) = 22.38 cm⁻¹, $F(000)$ = 798, Anzahl aller gemessenen Reflexe: 10039 in $h(-14/14)$, $k(-14/14)$, $l(-18/19)$, Messbereich: 2.73° ≤ θ ≤ 27.50°, θ_{\max} = 88%, Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe: 7488, R_{int} = 0.038, Anzahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$: 4142,

Anzahl der verfeinerten Parameter: 449, $R1_{\text{obs}} = 0.091$, $wR^2_{\text{obs}} = 0.253$, $R1_{\text{all}} = 0.157$, $wR^2_{\text{all}} = 0.310$, GOOF = 1.017, Differenzelektronendichte: 1.195 / -0.692 e Å⁻³.

5,14-Bis-(4-iodo-phenyl)-8,13-dioxo-7-pyridin-2-yl-5,8,13,14-tetrahydro-1,4,5,6,14-pentaaza-pentaphene-2,3-dicarbonitrile (21b)

Ausbeute: 118 mg (40%) roter Feststoff; **Schmelzpunkt:**

Zersetzung bei 305-307 °C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃):

$\delta = 6.91$ (d, $J = 8.7$ Hz, 3 H), 7.09-7.30 (m, 4 H), 7.54-7.80

(m, 7 H), 7.85 (m, 1 H), 8.45 (d, $J = 4.5$ Hz, 1 H); **¹³C-NMR**

(62.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 92.3, 94.2, 112.0, 112.1, 121.9,$

122.7, 123.6, 124.3, 124.8, 125.8, 126.3, 127.2, 128.0,

129.4, 129.6, 132.2, 132.5, 133.0, 133.4, 136.9, 137.4,

138.3, 139.0, 143.7, 145.1, 147.3, 147.5, 153.4, 155.5,

179.9, 180.7; **MS** (DCI, H₂O): m/z (%) = 847 (17) [M⁺], 237 (42), 219 (100); **IR:** 2960, 2925,

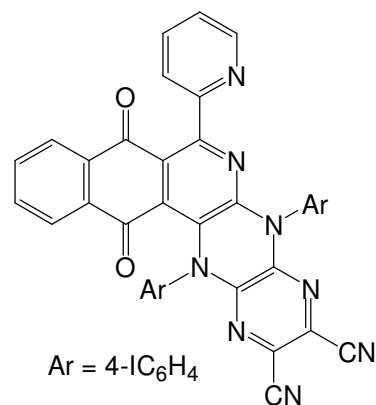
2856, 2237, 1668, 1588, 1560, 1481, 1461, 1418, 1392, 1352, 1301, 1253, 1094, 1064, 1003,

974, 909, 817, 753, 728; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 235 (4.53), 259 (4.53), 347 (3.97),

491 (3.85); **Emissionsspektrum** (Chloroform): 594 nm, $\Phi = 0.07\%$; **Elementaranalyse:**

C₃₆H₁₆I₂N₈O₂ (846.4): ber.: C 51.09, H 1.91, I 29.99, N 13.24; gef.: C 50.87, H 2.08, I 29.74,

N 13.01.



1-(4-Iodo-phenyl)-2-[2-(4-iodo-phenyl)-4,9-dioxo-3-pyridin-2-yl-2,3,4,9-tetrahydro-1H-benzo[f]isoindol-1-yl]-1H-imidazol[4,5-b]pyrazine-5,6-dicarbonitrile (22b)

Ausbeute: 104 mg (35%) gelber Feststoff; **Schmelzpunkt:**

Zersetzung bei 259-267 °C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃):

$\delta = 6.85$ (d, $J = 8.7$ Hz, 3 H), 7.17-7.23 (m, 2 H), 7.46 (d,

$J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.64-7.73 (m, 6 H), 7.97-8.01 (m, 1 H), 8.10-

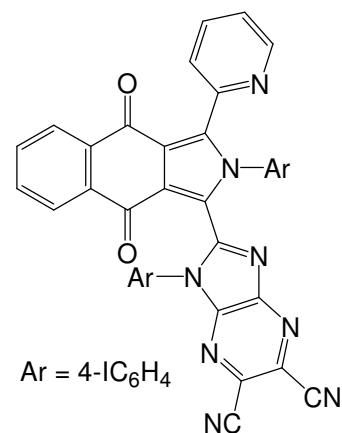
8.14 (m, 1 H), 8.39 (d, $J = 4.7$ Hz, 1 H); **MS** (DCI, H₂O): m/z

(%) = 847 (31) [M⁺+1]; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 334

(4.2); **Elementaranalyse:** C₃₆H₁₆I₂N₈O₂ (846.4): ber.: C 51.09,

H 1.91, I 29.99, N 13.24; gef.: C 50.85, H 2.27, I 29.78,

N 13.08.



Allgemeine Vorschrift zur Cyclisierung mit Methyleniodid:

0.35 mmol des entsprechenden 2-Azaanthrachinon **9** wurden in 20 ml DMF gelöst. Nach Zugabe von 226 mg (0.7 mmol) Cs_2CO_3 wurde für 10 Minuten gerührt und anschließend 100 mg (0.37 mmol) Methyleniodid zugetropft. Nach 8 Stunden erhitzen, wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Nach Absaugen des Rohprodukts, konnte das orangefarbene Produkt säulenchromatographisch ($\text{Al}_2\text{O}_3 // \text{CHCl}_3/\text{Toluol} = 3/1$) gereinigt werden.

1,3-Bis-(4-bromo-phenyl)-5-pyridin-2-yl-2,3-dihydro-1H-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (23a**)**

Ausbeute: 40 mg (18 %) roter Feststoff; **Schmelzpunkt:**

Zersetzung bei 298-294 °C; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 5.91$ (s, 2 H), 6.90 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.19–7.94 (m, 14 H),

8.51 (d, $J = 4.3$ Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 74.1, 119.6, 121.0, 122.0, 122.3, 126.8, 127.3, 127.3, 128.2,$

128.3, 129.4, 131.7, 131.9, 132.2, 132.6, 132.8, 132.9, 133.7,

143.1, 134.3, 134.4, 135.1, 136.8, 138.1, 142.7, 149.2, 153.6,

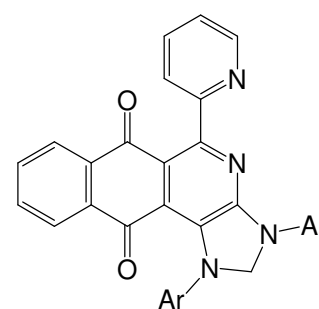
154.5, 159.2, 181.8, 182.2; **MS** (DCI, H_2O): m/z (%) = 638 (3)

$[\text{M}^+]$, 557 (3), 427 (12), 391 (23), 279 (100), 159(100); **IR:** 3063, 2926, 1772, 1658, 1588,

1490, 1464, 1412, 1371, 1339, 1265, 1008, 831, 790, 746, 729, 696; **UV/Vis** (Acetonitril):

λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 395 (4.0), 510 nm (4.1); **Elementaranalyse:** $\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ (638.3): ber.:

C 58.33, H 2.84, Br 25.04, N 8.78; gef.: C 58.23, H 3.01, Br 25.19, N 8.57.



Ar = 4- BrC_6H_4

1,3-Bis-(4-iodo-phenyl)-5-pyridin-2-yl-2,3-dihydro-1H-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (23b**)**

Ausbeute: 44 mg (17 %) rote Kristalle; **Schmelzpunkt:**

Zersetzung bei 305-310 °C; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 6.02$ (s, 2 H), 6.83 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.14–8.04 (m, 14 H),

8.60 (d, $J = 4.5$ Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, CDCl_3):

$\delta = 73.5, 119.5, 120.8, 122.1, 122.9, 126.4, 126.7, 126.9, 128.0,$

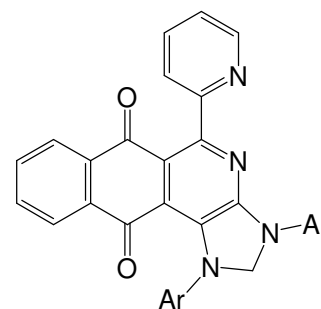
128.9, 133.2, 133.7, 133.8, 134.6, 136.4, 137.5, 137.7, 137.8,

138.1, 138.2, 138.4, 141.0, 142.8, 146.7, 148.5, 153.1, 154.0,

154.5, 158.8, 181.3, 181.8; **MS** (FAB in dmbs): m/z (%) = 733

(7) $[\text{M}^+]$, 505 (11), 439 (23), 336 (100); **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 395 (3.9), 509

(4.1); **Emissionsspektrum** (Chloroform): $\lambda_{\text{max,em}} = 594$ nm, $\Phi = 0.24$; **Elementaranalyse:**



Ar = 4- IC_6H_4

$C_{31}H_{18}I_2N_4O_2$ (732,3): ber.: C 50.84, H 2.48, I 34.66, N 7.65; gef.: C 50.75, H 2.57, I 34.40, N 7.39.

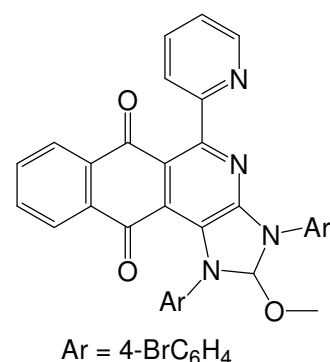
Kristallographische Daten: $C_{32}H_{18}I_2N_4O_2 \times CHCl_3$, $M = 851.66 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallfarbe: rot, Kristallgröße: $0.02 \times 0.02 \times 0.02 \text{ mm}^3$, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P2(1)/c$, Gitterparameter: $a = 15.0387(4)$, $b = 8.8473(2)$, $c = 22.5913(6) \text{ \AA}$, $\beta = 92.149(1)^\circ$, Volumen der Elementarzelle $V = 3003.7(1) \text{ \AA}^3$, $T = -90 \text{ }^\circ\text{C}$, Moleküle pro Elementarzelle $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.883 \text{ g cm}^{-3}$, Absorptionskoeffizient μ (Mo- $K\alpha$) = 23.99 cm^{-1} , $F(000) = 1648$, Anzahl aller gemessenen Reflexe: 17534 in $h(-19/17)$, $k(-11/10)$, $l(-29/27)$, Messbereich: $2.22^\circ \leq \theta \leq 27.46^\circ$, $\theta_{\text{max}} = 99.5\%$, Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe: 6857, $R_{\text{int}} = 0.0479$, Anzahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$: 4540, Anzahl der verfeinerten Parameter: 396, $R_{1\text{obs}} = 0.0436$, $wR^2_{\text{obs}} = 0.0875$, $R_{1\text{all}} = 0.0841$, $wR^2_{\text{all}} = 0.1032$, GOOF = 1.013, Differenzelektronendichte: $0.501 / -0.894 \text{ e \AA}^{-3}$.

Allgemeine Vorschrift zur Cyclisierung mit Trialkylorthoformiaten:

Eine Mischung aus 0.35 mmol 2-Azaanthracinon **9** und 15 ml des entsprechenden Trialkylorthoformiat wurde ca. 14 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel am Rotationsverdampfer, konnte das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt werden ($Al_2O_3 // CHCl_3/ \text{Heptan} = 1/1$).

1,3-Bis-(4-bromo-phenyl)2-ethoxy-5-pyridin-2-yl-2,3-dihydro-1H-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (**24a**)

Ausbeute: 54% oranger Feststoff; **Schmelzpunkt:** Zersetzung bei $259\text{-}268 \text{ }^\circ\text{C}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.28$ (s, 3 H), 7.00 (s, 1 H), 7.17 (s, 2 H, br), 7.36-7.62 (m, 6 H), 7.72-7.80 (m, 2 H), 7.90 (dt, $J = 7.8$, 1.6 Hz, 1 H), 7.96 (td, $J = 9.2$, 2.4 Hz, 2 H), 8.05 (d, 1 H), 8.09 (d, 1 H), 8.67 (d, $J = 4.4$ Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 47.4$, 102.3, 118.0, 118.4, 118.5, 119.3, 121.4, 121.9, 122.6, 122.9, 126.4, 126.9, 126.9, 131.6, 131.8, 132.2, 133.5, 133.8, 134.1, 134.6, 136.1, 136.3, 141.5, 148.9, 152.4, 152.7, 159.9, 181.0, 181.7; **MS** (DCI, H_2O): m/z (%) = 669 (23) [$M^+ + 1$], 637 (100), 399 (38); **IR:** 3294, 1665, 1587, 1556, 1500, 1487, 1409, 1372, 1283, 1260, 1184, 1067, 1039, 1006, 945, 912, 860, 836, 817, 794, 748, 722, 703; **UV/Vis**



(Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \varepsilon$) = 252 (4.6), 271 (4.5), 369 (3.9), 477 (4.0); **Emissionsspektrum** (Acetonitril): λ_{\max} = 575 nm; **Elementaranalyse**: $C_{32}H_{20}Br_2N_4O_3$ (668.33): ber.: C 57.51, H 3.02, Br 23.91, N 8.38; gef.: C 57.18, H 3.08, Br 23.67, N 8.10.

1,3-Bis-(4-bromo-phenyl)2-ethoxy-5-pyridin-2-yl-2,3-dihydro-1H-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (24b)

Ausbeute: 150 mg (63 %) oranger Feststoff; **Schmelzpunkt:**

Zersetzung bei 261-265 °C; **1H -NMR** (250 MHz, $CDCl_3$):

δ = 1.14 (t, 3J = 7.5 Hz, 3 H), 3.22–3.34 (m, 1 H), 3.47–3.59

(m, 1 H), 6.84 (s, 1 H), 7.05 (s, br, 2 H), 7.31–7.37 (m, 1 H),

7.41–7.50 (m, 5 H), 7.60–7.64 (m, 2 H), 7.79–7.97 (m, 4 H),

8.03–8.06 (m, 1 H), 8.62 (d, 3J = 4.2 Hz, 1 H); **^{13}C -NMR**

(62.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.6, 56.0, 101.9, 117.9, 118.3, 118.8,

119.1, 121.3, 122.2, 122.8, 126.6, 126.9, 127.3, 131.8, 132.2,

133.5, 133.7, 134.1, 134.5, 136.1, 136.6, 141.2 149.1, 152.3, 152.8, 159.7, 181.1, 181.7; **MS**

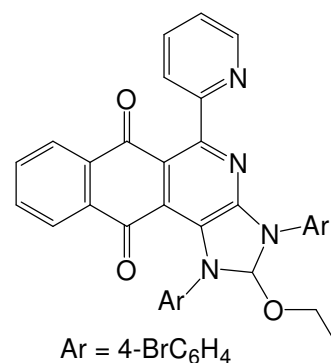
(DCI, H_2O): m/z (%) = 683 (100) [M^+], 637 (59), 604 (4); **IR:** 3070, 2980, 1665, 1585, 1553,

1485, 1410, 1373, 1260, 1188, 1068, 997, 939, 874, 833, 751, 728, 706, 660; **UV/Vis**

(Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \varepsilon$) = 252 (4.7), 270 (4.7), 370 (4.1), 478 (4.2); **Emissionsspektrum**

(Chloroform): λ_{\max} = 573 nm, Φ = 0.45 %; **Elementaranalyse**: $C_{33}H_{22}Br_2N_4O_3$ (682.4): ber.:

C 58.09, H 3.25, Br 23.42, N 8.21; gef.: C 58.18, H 3.38, Br 23.67, N 8.10.



1,3-Bis-(4-iodo-phenyl)2-methoxy-5-pyridin-2-yl-2,3-dihydro-1H-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (24c)

Ausbeute: 51 % oranger Feststoff; **Schmelzpunkt:** Zersetzung

bei 261-274 °C; **1H -NMR** (250 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 3.16 (s,

3 H), 7.25 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 7.41 (m, 4 H), 7.66 (m, 6 H),

7.88 (m, 6 H), 8.56 (d, J = 4.5 Hz, 1 H); **^{13}C -NMR** (62.5 MHz,

DMSO-*d*₆): δ = 48.5, 116.3, 118.7, 122.6, 122.7, 123.2, 123.5,

123.9, 125.4, 126.1, 126.4, 132.9, 133.5, 133.9, 135.0, 136.6,

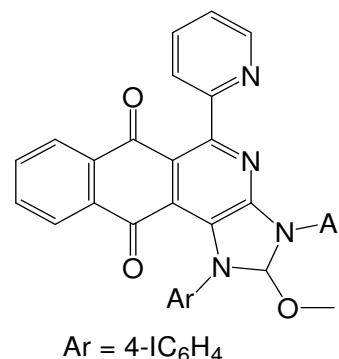
136.7, 137.0, 137.8, 138.5, 139.6, 148.4, 154.5, 158.5, 159.9,

163.5, 180.3, 181.5; **MS** (DCI, H_2O): m/z (%) = 764 (12)

[M^+ +2], 763 (37) [M^+ +1]; **IR:** 3570, 3276, 3110, 3063, 2923, 2853, 1669, 1640, 1617, 1592,

1544, 1480, 1404, 1373, 1325, 1265, 1186, 1058, 1037, 1004, 908, 860, 808, 778, 725, 697;

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \varepsilon$) = 259 (4.6), 480 (3.6); **Emissionsspektrum** (Acetonitril):



$\lambda_{\max} = 577 \text{ nm}$; **Elementaranalyse:** $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_3$ (762.4): ber.: C 50.42, H 2.64, I 33.29, N 7.35; gef.: C 50.36, H 2.51, I 33.40, N 7.25.

1,3-Bis-(4-iodo-phenyl)2-ethoxy-5-pyridin-2-yl-2,3-dihydro-1H-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (24d)

Ausbeute: 185 mg (68%) oranger Feststoff; **Schmelzpunkt:**

Zersetzung bei 256-263 °C; **$^1\text{H-NMR}$** (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.13$ (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H), 3.26 (m, 1 H), 3.51 (m, 1 H), 6.84 (s, 1 H), 6.92 (s, br, 2 H), (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1 H), 7.48 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1 H), 7.64-7.59 (m, 6 H), 7.82-7.75 (m, 3 H), 7.97-7.93 (m, 1 H), 8.05-8.02 (m, 1 H), 8.61 (d, $J = 4.90 \text{ Hz}$, 1 H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.6, 56.0, 101.8, 117.9,$

118.3, 118.8, 119.1, 121.5, 122.4, 122.8, 126.6, 126.8, 127.3,

128.2, 129.0, 133.5, 133.7, 134.1, 134.5, 136.6, 136.8 141.9, 149.1, 152.3, 152.8, 159.7,

181.1, 181.7, **MS** (DCI, H_2O): m/z (%) = 777 (13) $[\text{M}^+]$, 731 (14), 204 (100), 181 (56), 139

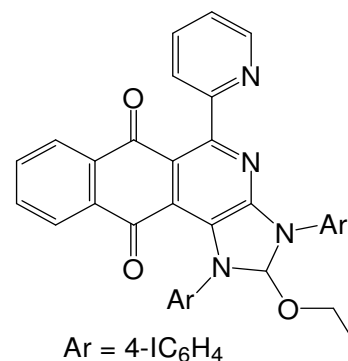
(40); **IR:** 2956, 2924, 2855, 1667, 1587, 1498, 1486, 1423, 1374, 1262, 1189, 1169, 1039,

1012, 946, 833, 794, 754, 724, 698; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 252 (4.6), 370 (3.9),

479 (4.1); **Emissionsspektrum** (Chloroform): 579 nm, $\Phi = 0.35\%$; **Elementaranalyse:**

$\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_3$ (776.4): ber.: C 51.05, H 2.86, I 32.69, N 7.22; gef.: C 51.21, H 2.71, I 32.47,

N 7.35.



2-Methoxy-5-pyridin-2-yl-1,3-bis-(3-trifluoromethyl-phenyl)-2,3-dihydro-1H-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (24e)

Ausbeute: 43% oranger Feststoff; **Schmelzpunkt:** Zersetzung

bei 246-252 °C; **$^1\text{H-NMR}$** (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.21$ (s, 3 H), 7.00 (s, 1 H), 7.19-7.80 (m, 13 H), 8.20 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1 H), 8.34 (s, 1 H), 8.54 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 1 H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 47.8, 102.6, 116.9, 116.9, 117.9,$

117.9, 119.3, 120.4, 121.7, 121.8, 122.5, 122.6, 123.1, 123.3,

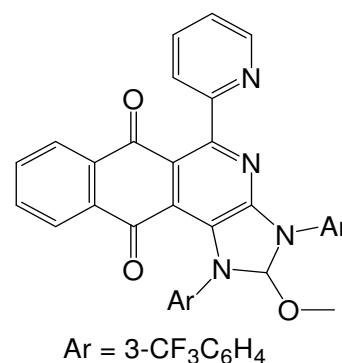
124.4, 126.7, 127.2, 130.3, 131.4, 133.9, 134.1, 134.6, 135.0,

136.8, 138.0, 139.0, 143.0, 149.1, 149.1, 152.6, 153.2, 159.9,

181.7, 182.1; **MS** (DCI, H_2O): m/z (%) = 648 (27) $[\text{M}^++2]$, 647 (100) $[\text{M}^++1]$, 615 (58); **IR:**

2955, 2925, 2855, 1748, 1672, 1592, 1567, 1508, 1452, 1371, 1323, 1261, 1221, 1154, 1119,

1096, 1073, 1061, 1014, 996, 902, 855, 789, 746, 728, 694; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max}



(lg ϵ) = 250 (4.6), 272 (4.6), 362 (3.9), 469 (4.1); **Emissionsspektrum** (Acetonitril): λ_{\max} = 566 nm; **Elementaranalyse**: C₃₄H₂₀F₆N₄O₃ (646.54): ber.: C 63.16, H 3.12, F 17.63, N 8.67; gef.: C 63.23, H 3.05, N 8.54

Nebenprodukt von 24d: N-(4-Iodo-phenyl)-N-[4-(4-iodo-phenylamino)-5,10-dioxo-1-pyridin-2-yl-5,10-dihydro-benzo[g]isochinolin-3-yl]-formamid (25)

Ausbeute abhängig von Reaktionsdauer, orange-roter Feststoff;

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 276-280 °C; **¹H-NMR**

(400 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.27 (m, 2 H), 7.45 (m, 3 H), 7.66 (m, 5 H), 7.84 (m, 2 H), 7.95 (m, 3 H), 8.58 (d, J = 4.6 Hz, 1 H),

9.00 (s, 1 H) 9.27 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (100.6 MHz, DMSO-d₆):

δ = 86.8, 89.1, 116.1, 118.6, 122.3, 122.7, 123.7, 124.9, 125.8,

126.1, 127.8, 128.5, 132.8, 133.4, 134.5, 136.0, 136.7, 137.0,

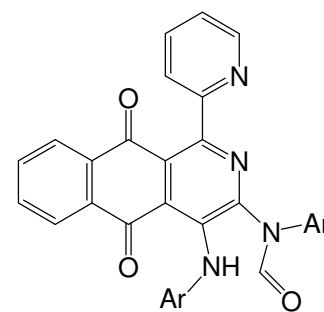
137.6, 138.5, 139.4, 148.1, 154.4, 158.3, 159.7, 162.8, 179.9,

181.3; **MS** (DEI): m/z (%) = 748 (7) [M^+ +1], 719 (17); **MS** (Micro-ESI in Nitroethan):

m/z (%) = 748 (29) [M^+ +1], 354 (100); **IR**: 3328, 3276, 3187, 3115, 3087, 160, 1635, 1597,

1551, 1518, 1482, 1420, 1399, 1366, 1309, 1266, 1211, 1158, 1089, 1049, 999, 966, 939, 857,

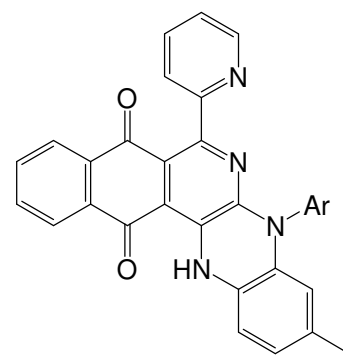
841, 780, 762, 722, 705; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 260 (4.6), 351 (4.0), 439 (3.9).



Ar = 4-IC₆H₄

3-Iodo-5-(4-iodo-phenyl)-7-pyridin-2-yl-5,14-dihydro-5,6,14-pentaphene-8,13-dione (26)

Zu 250 mg (0.35 mmol) des 2-Azaanthrachinon **9c** in etwa 20 ml Toluol wurden 0.1 ml (0.70 mmol) DBU getropft. Nach etwa zehn Minuten wurden 0.3 ml Bortrifluorid-Etherat zu der Lösung gegeben und die Reaktionsmischung für drei Stunden erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Al₂O₃ // CHCl₃) gereinigt.



Ar = 4-IC₆H₄

Ausbeute: 58 mg (23 %) blauer Feststoff; **Schmelzpunkt**:

> 300 °C; **MS** (FAB in dmab): m/z (%) = 719 (100) [M^+ +1], 663 (49), 647 (53), 593 (66); **IR**:

3061, 3006, 2921, 2852, 1655, 1589, 1564, 1536, 1482, 1452, 1427, 1392, 1356, 1282, 1257,

1208, 1162, 1078, 1055, 1021, 1008, 967, 889, 817, 798, 761, 731, 694, 661; **UV/Vis**

(Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \varepsilon$) = 253 (4.5), 278 (4.4), 522 (3.7), 612 (3.6); **Emissionsspektrum** (Methylenchlorid): $\lambda_{\max} = 720$ nm; **Elementaranalyse**: $C_{30}H_{16}I_2N_4O_2$ (718.3): ber.: C 50.16, H 2.25, I 35.34, N 7.80; gef.: C 50.23, H 2.30, I 35.21, N 7.97.

Kristallographische Daten: $C_{30}H_{16}I_2N_4O_2 \times CHCl_3$, $M = 837.64$ g mol⁻¹, Kristallgröße: 0.03 x 0.03 x 0.03 mm³, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P2(1)/c$, Gitterparameter: $a = 11.9732(3)$, $b = 8.5444(2)$, $c = 28.5288(8)$ Å, $\beta = 101.396(2)^\circ$, Volumen der Elementarzelle $V = 2861.06(13)$ Å³, $T = -90$ °C, Moleküle pro Elementarzelle $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.945$ g cm⁻³, Absorptionskoeffizient μ (Mo- $K\alpha$) = 25.17 cm⁻¹, $F(000) = 1616$, Anzahl aller gemessenen Reflexe: 15499 in $h(-14/15)$, $k(-11/11)$, $l(-37/26)$, Messbereich: $2.48^\circ \leq \theta \leq 27.48^\circ$, $\theta_{\max} = 99.1\%$, Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe 6487, $R_{\text{int}} = 0.073$, Anzahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$: 5037, Anzahl der verfeinerten Parameter: 383, $R1_{\text{obs}} = 0.048$, $wR^2_{\text{obs}} = 0.104$, $R1_{\text{all}} = 0.068$, $wR^2_{\text{all}} = 0.1156$, GOOF = 1.056, Differenzelektronendichte: 1.631 / -0.951 e Å⁻³.

8.2.3 Experimente aus Abschnitt 4

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Imidazoliumsalze 27:

Zu einer Lösung von 0.35 mmol des entsprechenden Aminalesterderivat **24** in 20 ml trockenem Toluol wurde langsam die äquimolare Menge Bortrifluorid-Etherat getropft. Alternativ dazu wurde gasförmiger Chlorwasserstoff in die Lösung geleitet. Sofort wurde die Bildung von gelbem Niederschlag beobachtet, der abfiltriert, mit n-Heptan gewaschen und getrocknet wurde.

1,3,1',3'-Tetrakis-(4-bromo-phenyl)-5,5'-di-pyridin-2-yl-1,3,1',3'-tetrahydro-[2,2']bi[1,3,4-triaza-cycopenta[*a*]anthracenylidene]-6,11,6',11'-tetraone (27a)

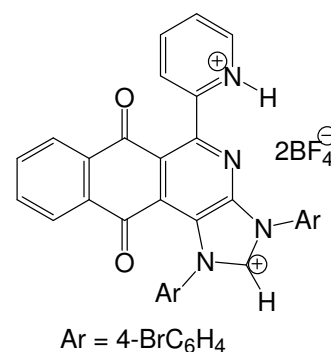
Ausbeute: 225 mg (79%) gelber Feststoff; **Schmelzpunkt:**

Zersetzung bei 305-308 °C; **¹H-NMR** (250 MHz, [D₈]-THF):

$\delta = 7.32\text{--}7.47$ (m, 2 H), 7.61–7.72 (m, 4 H), 7.80–8.05 (m, 8 H), 8.16 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 8.47–8.53 (m, 2 H); 8.80 (d, $J = 8$ Hz, 1 H), 10.45 (s, 1 H); **MS** (DCI, H₂O): m/z (%) = 1275 (68) [M⁺+3], 1274 (100) [M⁺+2], 1273 (97) [M⁺+1], 1272 (42) [M⁺], 1271 (66) [M⁺-1]; **MS** (micro-ESI, THF): m/z (%) = 639

(100) [M⁺+1]; **UV/Vis** (THF): λ_{max} (lg ϵ) = 370 (3.9), 483 nm

(4.0); **Elementaranalyse:** C₃₁H₁₈B₂F₈Br₂N₄O₂ (811.9): ber.: C 45.86, H 2.66, N 6.90; gef.: C 45.72, H 2.83, N 6.74.

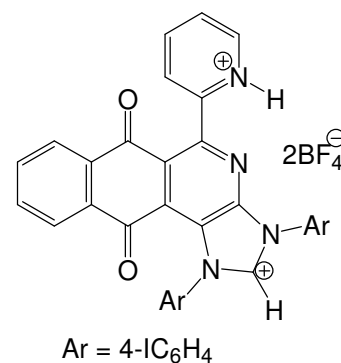
**1,3,1',3'-Tetrakis-(4-iodo-phenyl)-5,5'-di-pyridin-2-yl-1,3,1',3'-tetrahydro-[2,2']bi[1,3,4-triaza-cycopenta[*a*]anthracenylidene]-6,11,6',11'-tetraone (27b)**

Ausbeute: 263 mg (83%) gelber Feststoff; **Schmelzpunkt:**

Zersetzung bei 312-317 °C; **¹H-NMR** (400 MHz, [D₈]-THF):

$\delta = 7.33$ (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.56 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.68–8.04 (m, 9 H), 8.23 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 8.51–8.59 (m, 1 H); 8.86 (d, $J = 8$ Hz, 1 H), 10.42 (s, 1 H); **MS** (DCI, H₂O): m/z (%) = 1461 (100) [M⁺+1], 1462 (66), 1463 (24); **MS** (micro-ESI, THF): m/z (%) = 731 (100) [M⁺], 685 (13); **IR:** 3597, 3549, 3103, 3061, 1686, 1635, 1590, 1539, 1483, 1410, 1360,

1252, 1198, 1173, 1032 (st), 1006 (st), 907, 825, 780, 751, 737, 709, 639, 616; **UV/Vis**



(THF): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 371 (4.0), 483 nm (4.0); **Elementaranalyse:** $C_{31}H_{18}B_2F_8I_2N_4O_2$ (905.9):
ber.: C 41.10, H 2.00, N 6.18; gef.: C 40.86, H 2.27, N 5.87;

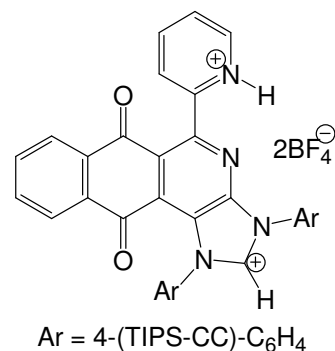
Kristallographische Daten: $C_{31}H_{18}B_2F_8I_2N_4O_2 \times 2 C_4H_8O$, $M = 1050.12 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallfarbe:
orange-rot, Kristallgröße: $0.03 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}^3$, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe:
 $P2_1/n$, Gitterparameter: $a = 11.8822(3)$, $b = 14.1197(2)$, $c = 24.3073(5) \text{ \AA}$, $\beta = 95.941(1)^\circ$,
Volumen der Elementarzelle $V = 4056.2(1) \text{ \AA}^3$, $T = -90 \text{ }^\circ\text{C}$, Moleküle pro Elementarzelle $Z = 4$,
 $\rho_{\text{calcd.}} = 1.720 \text{ g cm}^{-3}$, Absorptionskoeffizient μ (Mo- K_α) = 16.33 cm^{-1} , $F(000) = 2064$, Anzahl
aller gemessenen Reflexe: 28532 in $h(-15/12)$, $k(-18/17)$, $l(-31/30)$, Messbereich: $1.84^\circ \leq \theta$
 $\leq 27.47^\circ$, $\theta_{\text{max}} = 99.8\%$, Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe: 9276 independent,
 $R_{\text{int}} = 0.036$, Anzahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$: 6922, Anzahl der verfeinerten Parameter:
535, $R1_{\text{obs}} = 0.055$, $wR^2_{\text{obs}} = 0.146$, $R1_{\text{all}} = 0.079$, $wR^2_{\text{all}} = 0.1624$, GOOF = 1.009,
Differenzelektronendichte: $1.844 / -1.810 \text{ e \AA}^{-3}$.

**1,3,1',3'-Tetrakis-(4-Triisopropylacetylen-phenyl)-5,5'-di-pyridin-2-yl-1,3,1',3'-
tetrahydro-[2,2']bi[1,3,4-triaza-cycopenta[*a*]anthracenylidene]-6,11,6',11'-tetraone (27c)**

Ausbeute: 237 mg (72 %) beiger Feststoff; **Schmelzpunkt:**

Zersetzung bei 312-317 °C; **MS** (Micro-ESI in THF): m/z

(%) = 943 (17) [$M^+ + BF_4^-$], 839 (100) [M^+].



Umsetzung des Imidazoliumsalz 27b mit Methanol:

100 mg des Imidazolium Tetrafluoroboratsalz **27b** wurden mit absoluten Methanol versetzt und 0.5 ml TEA zugegeben. Nach der Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der Feststoff mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Es blieb quantitativ die Aminalesterverbindung **24c** zurück.

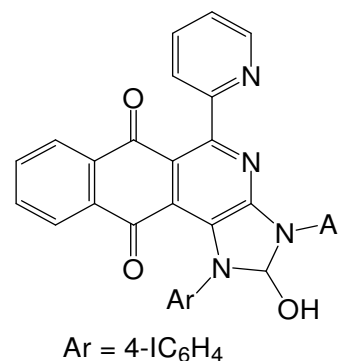
Umsetzung des Imidazoliumsalz 27b mit Wasser:

100 mg des Imidazolium Tetrafluoroboratsalz **27b** wurden in THF gelöst und ein Tropfen Wasser zugegeben. Die Lösung verfärbte sich schlagartig von gelb nach orange. Die anfangs

beobachtete Fluoreszenz der Verbindung in Lösung verschwand innerhalb weniger Stunden unter Bildung des Formylderivats **25**.

2-Hydroxy-1,3-bis-(4-iodo-phenyl)-5-pyridin-2-yl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,4-triazacyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (**28**)

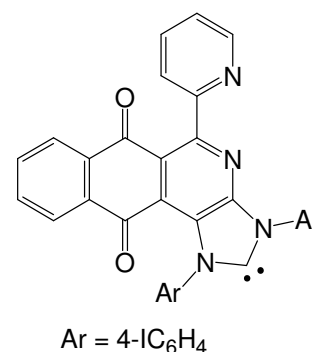
Ausbeute: 100 % oranger Feststoff, **¹H-NMR** (400 MHz, [D₈]-THF): δ = 3.60 (s, 1 H), 7.17 (m, 2 H), 7.68-7.79 (m, 5 H), 7.85 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 8.00 (m, 1 H), 8.08 (m, 3 H), 8.61 (dt, J = 1.5, 7.9 Hz, 1 H), 8.94 (dd, J = 1.3, 6.0 Hz, 1 H); **UV/Vis** (THF): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 281, 363, 484; **Emissionsspektrum** (THF): λ_{\max} = 577 nm.



Experimente zur Deprotonierung des Imidazoliumsalz **27b**:

Alle Experimente wurden unter Argon durchgeführt.

1. Versuch: 0.15 mmol des Imidazolium Tetrafluoroborat Salz **27b** wurden in trockenem THF gelöst und als Katalysator ein Tropfen DMSO zugegeben. Der Reaktionslösung wurden 0.16 mmol in Petrolether suspendiertes Natriumhydrid zugegeben. Es konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Die orange Lösung wurde rötlich und war nach etwa 30 Minuten braun. Die Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie zeigte ein uneinheitliches Stoffgemisch, bei dem kein Hauptprodukt zu erkennen war.



2. Versuch: 0.15 mmol des Imidazolium Tetrafluoroborat Salz **27b** wurden in trockenem THF gelöst und als Katalysator ein Tropfen DMSO zugegeben. Der Reaktionslösung wurden 0.16 mmol trockenes Natriumhydrid zugeführt. Es konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Die orange Lösung wurde rötlich und war nach etwa 30 Minuten braun. Die Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie zeigte ein uneinheitliches Stoffgemisch, bei dem kein Hauptprodukt zu erkennen war.

3. Versuch: 0.15 mmol des Imidazolium Tetrafluoroborat Salz **27b** wurden in trockenem THF gelöst und als Katalysator eine kleine Spatelspitze Natrium *tert*-butanolat zugegeben. Der Reaktionslösung wurden 0.16 mmol trockenes Natriumhydrid zugeführt. Es konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Die orange Lösung wurde rötlich und war nach etwa 30 Minuten braun. Die Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie zeigte ein uneinheitliches Stoffgemisch, bei dem kein Hauptprodukt zu erkennen war.

4. Versuch: Zu 0.20 mmol in trockenem Toluol gelösten Thioharnstoffderivat **17** wurden 0.30 mmol Kalium gegeben und die Mischung unter Rückfluss erhitzt. Es wurde ein braunes Reaktionsgemisch erhalten. Die Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie zeigte ein uneinheitliches Stoffgemisch, bei dem kein Hauptprodukt zu erkennen war.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung des Imidazoliumsalzes mit Palladium- bzw. Quecksilberacetat:

120 mg (0.15 mmol) des Imidazolium Chlorids **27b** wurden unter Argonatmosphäre in 4 ml trockenem THF vorgelegt und mit 15 mg (0.08 mmol) Palladiumacetat bzw. 21 mg (0.08 mmol) Quecksilberacetat versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 5 Stunden auf 60 °C erhitzt. Der erhaltene Feststoff konnte säulenchromatographisch (SiO₂ // Tol/Ac = 10/1) gereinigt werden.

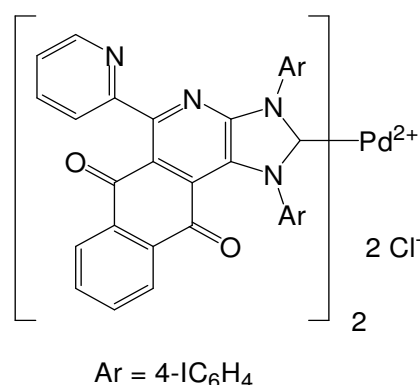
Während bei Verwendung von Palladiumacetat eine Umsetzung durch DC-Kontrolle festgestellt werden konnte, blieb beim Quecksilberacetat das Edukt auch nach längerer Reaktionszeit unumgesetzt.

Bis[2-Hydroxy-1,3-bis-(4-iodo-phenyl)-5-pyridin-2-yl-2,3-dihydro-1H-1,3,4-triazacyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione]PdCl₂ (**33**)

Ausbeute: 57% orange-roter Feststoff; **Schmelzpunkt:**

Zersetzung bei 234-238 °C; **MS** (Micro-ESI in Aceton/Methanol): *m/z* (%) = 1600 (77) [M⁺+Cl], 471 (53), 413 (100); **IR:** 3561, 3100, 1759, 1678, 1592, 1542, 1514, 1484, 1457, 1406, 1360, 1264, 1161, 1053, 1005, 943, 840, 823, 796, 763, 737, 719, 698; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 198 (5.1), 267 (4.8), 457 (4.1);

Emissionsspektrum (Acetonitril): λ_{max} = 586 nm.



Abfangreaktion der carbenoiden Zwischenstufe mit Schwefel:

1. Versuch: 200 mg (0.26 mmol) des 2-Azaanthrachinons **24d** wurden in trockenem THF mit 0.26 mmol elementarem Schwefel unter Mikrowellenbestrahlung erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittel wurde der Feststoff chromatographisch (Al_2O_3 // Toluol/EE = 20/1) gereinigt. (Ausbeute: 85 % Thioxoderivat **17**)

2. Versuch: 100 mg (0.11 mmol) des Imidazoliumsalz **27b** wurden in 10 ml Pyridin in Anwesenheit von 8 mg (0.22 mmol) Schwefel-Blüte unter Rückfluss erhitzt. Nach Extraktion mit Wasser/Chloroform wurde das Thioharnstoffderivat **17** mit 71%iger Ausbeute erhalten.

=> Durch die hohen Ausbeuten des Thioxoderivats **17** nach diesen Synthesewegen, sind sie der „einfachen“ Acylierung mit Thiophosgen (Seite 67) vorzuziehen.

8.2.4 Experimente aus Abschnitt 5

Allgemeine Vorschrift zur Hartwig-Buchwald-Reaktion:

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt.

250 mg (0.37 mmol) des Aminalesterderivats **24b** wurden mit 106 mg (1.10 mmol) Natrium-*tert*-butanolat in trockenem Toluol vorgelegt. Nach etwa zehn Minuten Entgasen mit Argon wurde der Mischung 1.3 Äquivalente pro Brom (0.95 mmol) des entsprechendenamins, 5 mol % pro Brom (0.04 mmol) Pd₂(dba)₃ und 5 mol % pro Brom (0.04 mmol) BINAP zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde für vier bis zehn Stunden auf 100 °C erhitzt und anschließend filtriert.

2-Ethoxy-1,3-bis-(4-morpholin-4-yl-phenyl)-5-pyridin-2-yl-2,3-dihydro-1H-1,3,4-triazacyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (34a)

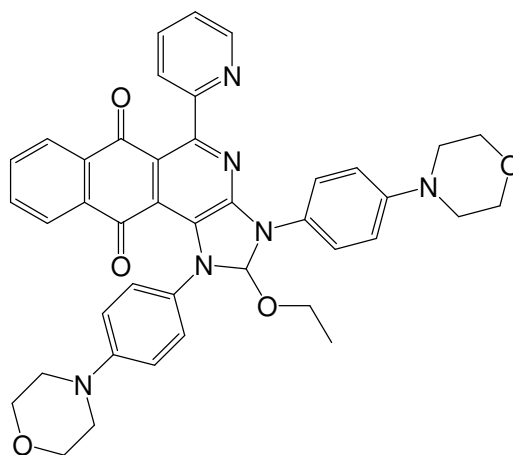
Ausbeute: 63 % violetter Feststoff;

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 232-246 °C;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₂): δ = 1.13 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 2.91 (m, 1 H), 3.06 (m, 4 H), 3.39 (m, 1 H), 3.74 (m, 4 H), 6.84 (s, 1 H), 7.02 (s, br, 2 H), 7.37 (m, 5 H), 7.65 (m, 2 H), 7.89 (m, 4 H), 8.10 (m, 1 H) 8.64 (d, *J* = 4.5 Hz, 1 H)

MS (Fab in dmbs): *m/z* (%) = 695 (100) [M⁺+1], 667 (33) [M⁺-C₂H₆], 649 (63) [M⁺-OC₂H₅], 439

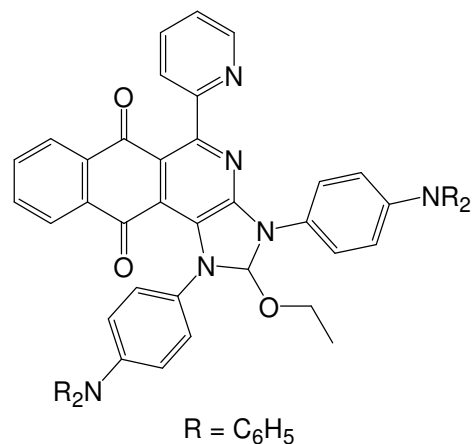
(31), 391 (30), 336 (100); **IR:** 2964, 2856, 2821, 1662, 1589, 1512, 1496, 1449, 1371, 1292, 1260, 1228, 1120, 1068, 1015, 925, 833, 730, 680; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 262 (4.7), 384 (4.0), 505 (4.1).



1,3-Bis-(4-diphenylamino-phenyl)-2-ethoxy-5-pyridin-2-yl-2,3-dihydro-1H-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (34b)

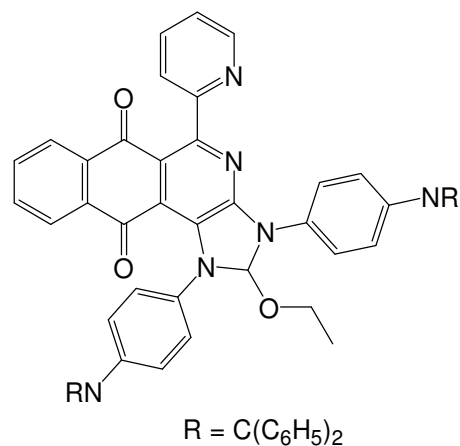
Ausbeute: 3 % violetter Feststoff, MS (Fab in dmbs):

m/z (%) = 861 (15) $[M^+ + 2]$, 860 (43) $[M^+ + 1]$, 859 (80) $[M^+]$, 649 (63) $[M^+ - OC_2H_5]$, 391 (30), 336 (100).



1,3-Bis-[4-(benzhydrylidene-amino)-phenyl]-2-ethoxy-5-pyridin-2-yl-2,3-dihydro-1H-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (34c)

Bei der Verwendung von Benzophenonimin konnte auch nach längeren Reaktionszeiten keine Umsetzung beobachtet werden.



Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Heck-Reaktionen:

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt.

Zu einer Lösung von 200 mg (0.26 mmol) des 2-Azaanthrachinons **24d** in 10 ml TEA und 10 ml THF wurden nach dem Entgasen 0.6 mmol des entsprechenden Ethen und 18 mg (5 mol %) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ gegeben. Nach mehrstündigem Erwärmen auf 60 °C ist der Ausgangsstoff im Falle von Acrylsäureethylester vollständig abreagiert. Die Produkte konnten säulenchromatographisch ($SiO_2 // Tol/EE = 10/1$) getrennt werden.

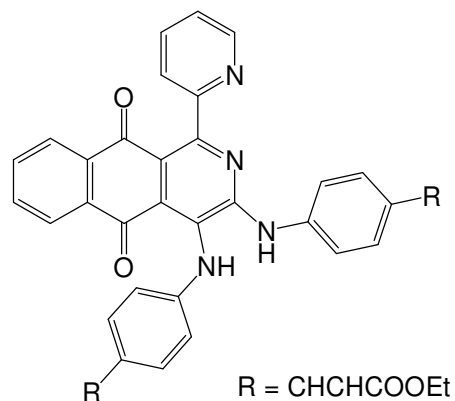
Bei der Verwendung von 4-Vinylpyridin und 4-Vinylbenzensäure (Natriumsalz) Hydrat konnte auch nach längeren Reaktionszeiten keine Umsetzung beobachtet werden.

3-(4-{4-[4-(2-Ethoxycarbonyl-vinyl)-phenylamino]-5,10-dioxo-1-pyridin-2-yl-5,10-dihydro-benzo[*g*]isoquinolin-3-ylamino}-phenyl)-acrylsäure ethyl ester (35)

Ausbeute: 55% violetter Feststoff **Schmelzpunkt:**

Zersetzung bei 285-293 °C; ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.36 (m, 6 H), 4.27 (m, 4 H), 6.52 (d, 2 H), 6.81 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.17 (t, *J* = 8.9 Hz, 4 H), 7.33 (m, 5 H), 7.58 (d, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 7.83 (m, 4 H), 8.03 (m, 1 H), 8.32 (s, 1 H), 8.57 (d, *J* = 4.2 Hz, 1 H), 9.83 (s, 1 H); **MS** (Fab in dmbs): *m/z* (%) = 665 (97) [M⁺+1], 391 (100), 336 (100); **IR:** 2923, 2854,

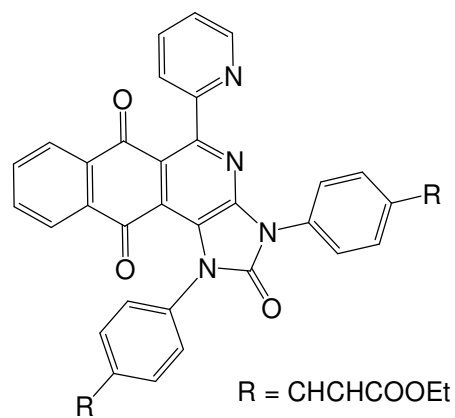
1704, 1653, 1632, 1588, 1552, 1510, 1475, 1417, 1390, 1361, 1322, 1298, 1257, 1206, 1157, 1094, 1043, 1017, 978, 890, 825, 779, 728, 695, 671; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 232 (4.5), 329 (4.6), 511 (4.0).



3-(4-{1-[4-(2-Ethoxycarbonyl-vinyl)-phenyl]-2,6,11-trioxo-5-pyridin-2-yl-1,2,6,11-tetrahydro-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracen-3-yl}-phenyl)-acrylsäure ethyl ester (36)

Ausbeute: 10% violetter Feststoff **Schmelzpunkt:**

Zersetzung bei 272-275 °C; ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.35 (m, 6 H), 4.19-4.28 (m, 4 H), 6.52 (d, 2 H), 7.38-7.88 (m, 16 H), 8.04 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 8.62 (d, *J* = 4.4 Hz, 1 H); ¹³C-NMR (62.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.8, 60.5, 119.4, 119.8, 121.0, 122.0, 122.9, 122.9, 123.2, 126.4, 126.5, 127.0, 128.2, 128.7, 128.8, 130.8, 133.3, 133.6, 133.8, 134.1, 134.3, 134.6, 134.6, 136.4, 138.0, 142.7, 143.0, 143.2, 146.9, 148.8, 153.3, 154.1, 158.8, 166.3, 166.5, 181.4, 181.8; **MS** (Fab in dmbs): *m/z* (%) = 691 (86) [M⁺+1], 447 (36), 391 (100).



Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Sonogashira Reaktionen:

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt.

Zu einer Lösung von 200 mg (0.26 mmol) des 2-Azaanthrachinons **24d** in 10 ml TEA und 10 ml THF wurden nach dem Entgasen 0.6 mmol des entsprechenden Acetylen, 18 mg

(5 mol %) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 10 mg (10 mol %) Kupfer(I)iodid gegeben. Nach mehrstündigem Erwärmen auf 60 °C ist der Ausgangsstoff vollständig abreagiert.

2-Ethoxy-5-pyridin-2-yl-1,3-bis-(4-trimethylsilanylethynyl-phenyl)-2,3-dihydro-1H-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (37a)

Reaktionszeit: 5 Stunden bei 60 °C; Reinigung mit Al₂O₃ // Tol/EE = 20/1

Ausbeute: 149 mg (80 %) roter Feststoff;

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 296-301 °C;

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.08 (m,

18 H), 1.11 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H), 3.34 (m, 1 H),

3.52 (m, 1 H), 6.71 (s, 1 H), 3.99–7.51 (m, 9 H),

7.66–7.90 (m, 6 H), 8.5 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H);

¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 0.1, 14.6,

56.1, 86.0, 88.0, 94.5, 94.6, 101.7, 104.7, 116.5,

119.0, 119.4, 120.3, 122.9, 123.4, 125.5, 126.5,

127.0, 127.3, 127.7, 128.4, 128.6, 132.0, 132.1,

132.4, 132.9, 133.5, 133.8, 134.0, 134.4, 136.7,

136.9, 141.9, 144.9, 149.3, 152.3, 159.4, 180.8, 181.6; **MS** (DEI): *m/z* (%) = 716 (15) [M⁺],

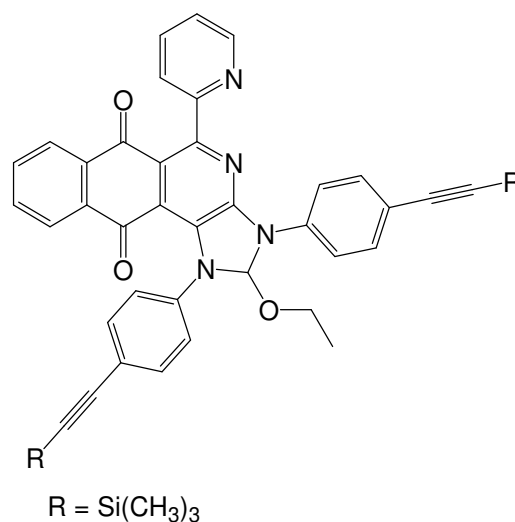
671 (100), 432 (21); **IR:** 2958, 2155, 2067, 1667, 1594, 1546, 1507, 1468, 1416, 1373, 1360,

1262, 1249, 1230, 1156, 1052, 1014, 943, 861, 837, 758, 724, 694; **UV/Vis** (Acetonitril): 278

(4,62), 468 (4,01); **Emissionsspektrum** (Chloroform): λ_{max,em} = 579 nm, Φ = 0.25;

Elementaranalyse: C₄₃H₄₀N₄O₃Si₂ (717.0): ber. C 72.03, H 5.62, N 7.81; found C 71.85,

H 5.82, N 8.03



2-Ethoxy-5-pyridin-2-yl-1,3-bis-{4-[(triisopropylsilyl)ethynyl]-phenyl}-2,3-dihydro-1H-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (37b)

Reaktionszeit: 4 Stunden bei 70 °C; Reinigung mit SiO₂ // Tol/EE = 5/1

Ausbeute: (85 %) roter Feststoff; **Schmelzpunkt:** Zersetzung bei 298-314 °C; **¹H-NMR**

(250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.01 (m, 36 H), 1.11 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H), 1.47 (m, 6 H), 3.28 (m,

1 H), 3.51 (m, 1 H), 6.90 (s, 1 H), 7.11–7.47 (m, 8 H), 7.61-7.65 (m, 2 H), 7.78 (m, 1 H),

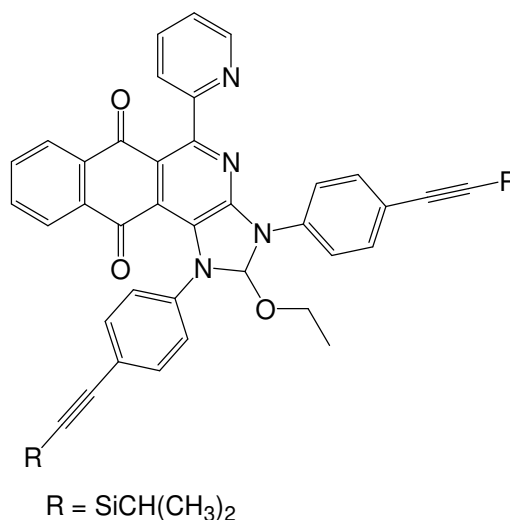
7.91–7.97 (m, 4 H), 8.54 (d, *J* = 4.3 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (62.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.1, 10.6,

17.6, 55.4, 81.0, 89.2, 101.1, 105.8, 105.8, 117.7, 118.6, 118.8, 119.0, 119.6, 119.7, 121.8,

122.2, 125.7, 126.1, 131.5, 132.0, 132.7, 133.1, 133.2, 133.8, 135.5, 136.3, 141.3, 148.2,

151.6, 151.8, 159.1, 180.2, 180.9; **MS** (FAB, dmbs): *m/z* (%) = 886 (41) [M⁺+1], 870 (13),

842 (21), 336 (84), 210 (100); **IR**: 2942, 2865, 2155, 2062, 1667, 1599, 1511, 1492, 1466, 1378, 1265, 1232, 1063, 1016, 994, 919, 881, 842, 804, 744, 727, 662; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 199 (4.9), 254 (4.6), 295 (4.6), 373 (4.1), 482 (4.1); **Elementaranalyse**: $C_{55}H_{64}N_4O_3Si_2$ (858.3): ber.: C 74.62, H 7.29, N 6.33; gef.: C 74.51, H 7.26, N 6.58.

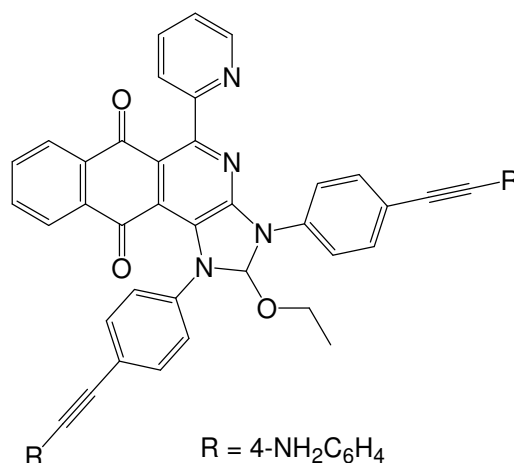


1,3-Bis-[4-(4-amino-phenylethynyl)-phenyl]-2-ethoxy-5-pyridin-2-yl-2,3-dihydro-1H-1,3,4-triaza-cyclopenta[*a*]anthracene-6,11-dione (37c)

Reaktionszeit: 3 Stunden bei 60 °C; Reinigung mit Al₂O₃ // Toluol/EE = 8/1

Ausbeute: 80% roter Feststoff; **Schmelzpunkt**:

Zersetzung bei 305-308 °C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.11 (t, J = 7.0 Hz, 3 H), 3.31 (m, 1 H), 3.54 (m, 1 H), 3.78 (s, 4 H), 6.54–6.58 (m, 4 H), 6.92 (s, 1 H), 7.09–7.36 (m, 7 H), 7.43 (d, J = 8.9 Hz, 4 H), 7.52 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.59–7.63 (m, 2 H), 7.83 (m, 1 H), 7.92–8.06 (m, 4 H), 8.63 (d, J = 4.3 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 8.7, 46.2, 87.0, 90.5, 112.5, 114.7, 118.2, 119.0, 119.4, 120.3, 121.2, 125.3, 127.0,



128.2, 129.0, 132.1, 132.9, 133.4, 133.8, 134.6, 136.3, 136.6, 137.8, 141.2, 146.7, 149.0, 152.3, 152.6, 159.7, 181.0, 181.8; **MS** (FAB, dmba): m/z (%) = 755 (32) [M⁺], 336 (72), 210 (100); **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 325 (4.8), 369 (4.1); **Elementaranalyse**: $C_{49}H_{34}N_6O_3$ (754.8): ber. C 77.97, H 4.54, N 11.13; gef. C 78.31, H 4.59, N 11.21.

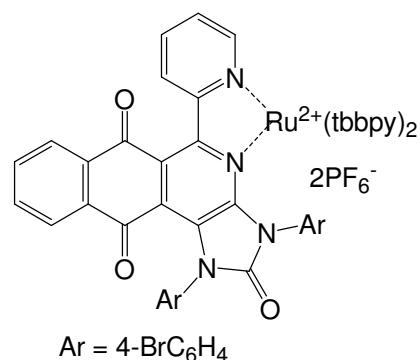
8.2.5 Experimente aus Abschnitt 6

Allgemeine Vorschrift zur direkten Komplexierung der Bipyridineinheit im 2-Azaanthrachinon 24 bzw. 37b:

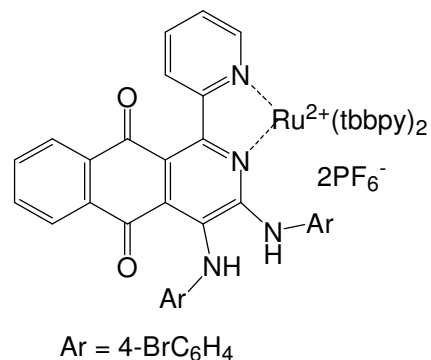
0.20 mmol des entsprechenden 2-Azaanthrachinon wurden mit 103 mg (0.20 mmol) $(tbbpy)_2RuCl_2$ in 40 ml Ethanol/Wasser-Gemisch (2/1) unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Produkt durch Zugabe von wässriger Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung ausgefällt. Nach dem Absaugen und Trocknen des Feststoffs wurden die Produkte säulenchromatographisch (Al_2O_3 // Tol/EE = 5/1) getrennt.

1,3-Bis-(4-bromo-phenyl)-5-pyridin-2-yl-1,3-dihydro-1,3,4-triaza-cyclopenta-[a]anthracene-2,6,11-trion Ru(tbbpy)₂ (38a)

Ausbeute: 23 % rotbrauner Feststoff; **Schmelzpunkt:** > 300 °C; **MS** (Micro-ESI in Methanol): $m/z = 1291$ (100) $[M^+]$, 1262 (43) $[M^+-(C=O)]$, passendes Isotopenmuster im hochaufgelösten MS; **IR:** 2967, 2878, 1690, 1614, 1588, 1541, 1473, 1413, 1352, 1253, 1165, 1094, 1071, 928, 879, 831 (sehr stark), 739, 719, 606; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 248 (4.4), 290 (4.6), 466 (3.7).

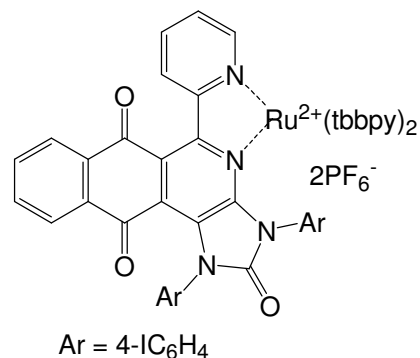
**3,4-Bis-(4-bromo-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-benzol[*g*]isoquinolin-5,10-dione Ru(tbbpy)₂ (39a)**

Ausbeute: 18 % grüner Feststoff; **Schmelzpunkt:** > 300 °C; **MS** (Micro-ESI in Methanol): $m/z = 1262$ (100) $[M^+]$, passendes Isotopenmuster im hochaufgelösten MS.



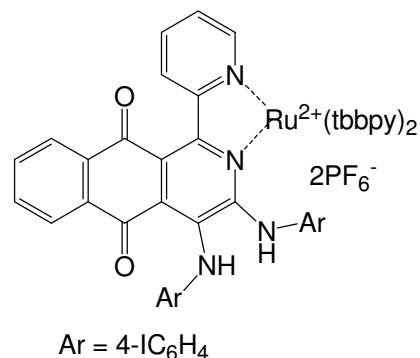
**1,3-Bis-(4-iodo-phenyl)-5-pyridin-2-yl-1,3-dihydro-1,3,4-triaza-cyclopenta-
[a]anthracene-2,6,11-trion Ru(tbbpy)₂ (38b)**

Ausbeute: 17% rotbrauner Feststoff; **Schmelzpunkt:**
> 300 °C; **MS** (Micro-ESI in Methanol): $m/z = 1529$
(100) $[M^+]$, 1503 (43) $[M^+-(C=O)]$, passendes
Isotopenmuster im hochaufgelösten MS.



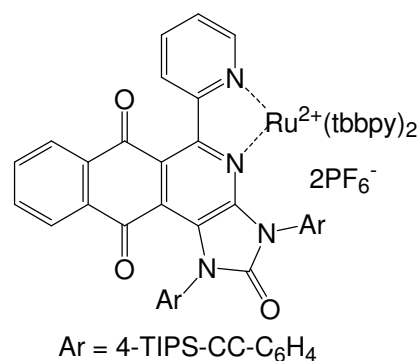
**3,4-Bis-(4-iodo-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-benzol[g]isoquinolin-5,10-dione Ru(tbbpy)₂
(39b)**

Ausbeute: 16% grüner Feststoff; **Schmelzpunkt:**
> 300 °C; **MS** (Micro-ESI in Methanol): $m/z = 1503$
(100) $[M^+]$, passendes Isotopenmuster im
hochaufgelösten MS.



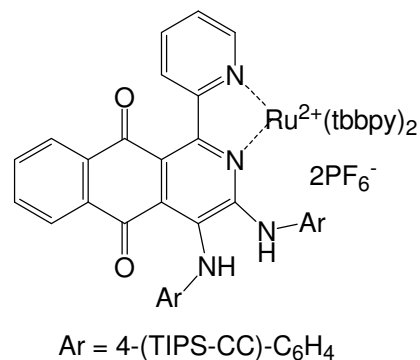
**1,3-Bis-(4-TIPS-acetylen-phenyl)-5-pyridin-2-yl-1,3-dihydro-1,3,4-triaza-cyclopenta-
[a]anthracene-2,6,11-trion Ru(tbbpy)₂ (38c)**

Ausbeute: 27% rotbrauner Feststoff; **Schmelzpunkt:**
> 300 °C; **MS** (Micro-ESI in Methanol): $m/z = 1494$
(100) $[M^+]$, passendes Isotopenmuster im
hochaufgelösten MS.



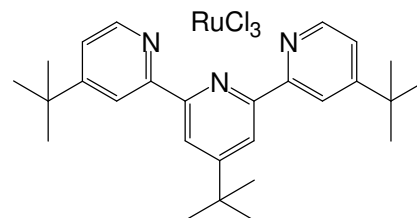
**3,4-Bis-(4-TIPS-acetylen-phenylamino)-1-pyridin-2-yl-benzol[g]isoquinolin-5,10-dione
Ru(tbbpy)₂ (39c)**

Ausbeute: 19% grüner Feststoff; **Schmelzpunkt:** > 300 °C; **MS** (Micro-ESI in Methanol): $m/z = 1466$ (100) [M⁺], passendes Isotopenmuster im hochaufgelösten MS.



(4,4',4''-Tri-tert-butyl-2,2',2''-terpyridin)RuCl₃ (40)

1.41 g (3.5 mmol) 4,4',4''-Tri-tert-butyl-2,2',2''-terpyridin (tbbpy) und 1 g Rutheniumtrichlorid Hydrat wurden in Ethanol unter Rückfluss erhitzt. Nach zwei Stunden war die Reaktion vollständig und der gebildete orange Niederschlag wurde nach Abkühlen der Reaktionslösung abgesaugt. Zur Reinigung wurde der Feststoff dreimal mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und anschließend getrocknet.



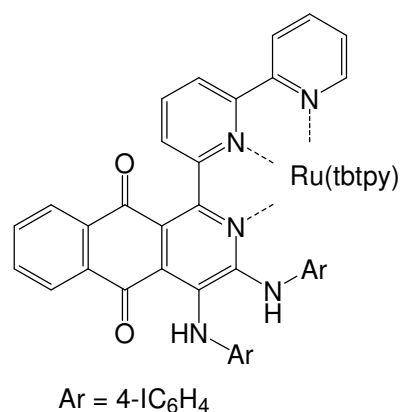
Ausbeute: 82.9% bezogen auf tbbpy, orangefarbener Feststoff

MS (FAB): 573 (M⁺-Cl), 537 (M⁺-2Cl)

Wegen der Schwerlöslichkeit des Stoffes wurde kein NMR aufgenommen.

Versuch zur direkten Komplexierung der Terpyridineinheit im 2-Azaanthrachinon 15b:

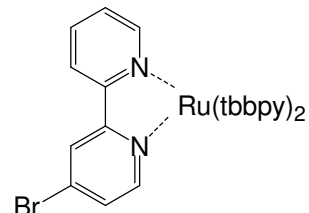
56 mg (0.07 mmol) des 2-Azaanthrachinon **15b** wurde mit 43 mg (0.07 mmol) (tbbpy)RuCl₃ in Gegenwart von N-Ethylmorpholin in 40 ml Ethanol/Wasser/THF-Gemisch (2/1/2) unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂ // Tol/Aceton = 5/1).



Ausbeute: 72% rotbrauner Feststoff; **MS** (Micro-ESI in Methanol): $m/z = 1336$ (37) $[M^+ + Cl^-]$, 1299 (7) $[M^+]$, 1049 (100).

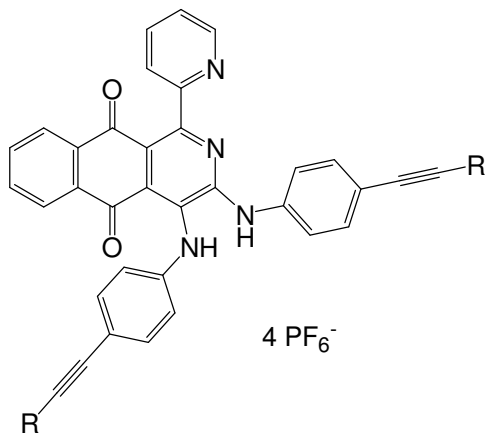
Ru(tbbpy)₂(4-Brom-2,2'-bipyridin) (42)

150 mg (0.44 mmol) 4-Brom-2,2'-bipyridin wurden mit 339 mg (0.44 mmol) (tbbpy)₂RuCl₂ sieben Stunden unter Rückfluss in 40 ml Ethanol/Wasser (2/1) erhitzt. Der Komplex wurde anschliessend durch Zugabe wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung ausgefällt. Der getrocknete Feststoff wurde aus Toluol/Aceton (2/1) umkristallisiert.

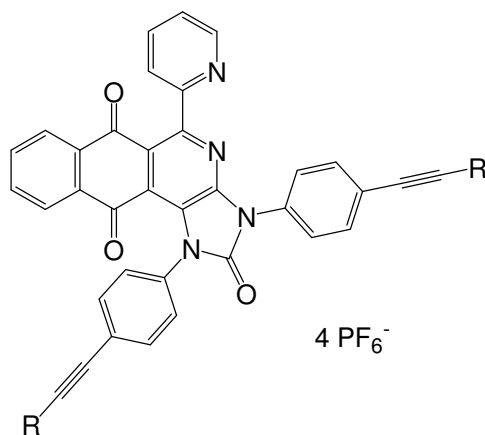


Ausbeute: 78% rotbrauner Feststoff; **MS** (FAB in nba): $m/z = 1017$ (27) $[M^+ + PF_6^-]$, 873 (27) $[M^+]$, 436 (62).

Fixierung des Ru-Komplexes 42 am 2-Azaanthrachinon 37d (43/44)



43 R = Ru²⁺(bpy)(tbbpy)₂



44 R = Ru²⁺(bpy)(tbbpy)₂

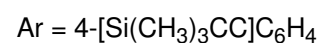
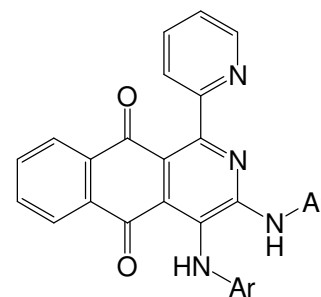
Die Sonogashira Reaktion wurde unter Argon durchgeführt.

95 mg (0.16 mmol) des 2-Azaanthrachinon **37d** wurden mit 290 mg (0.33 mmol) Ru-Komplex **42**, 12 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 7 mg CuI in 40 ml trockenem DMSO und 5 ml TEA für acht Stunden auf 80 °C erhitzt. Eine chromatographische Trennung der beiden Produkte **43** und **44** scheiterte.

MS (Micro-ESI in Chloroform/Methanol): $m/z = 1209$ (13) [M^{2+} (43)], 1195 (48) [M^{2+} (44)], 1018(100); **IR**: 3646, 3329, 2964, 2924, 1680, 1594, 1546, 1511, 1472, 1437, 1414, 1362, 1318, 1264, 1156, 1016, 954, 825 (sehr stark), 742, 707; **UV/Vis** (Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 274 (4.7), 288 (4.9), 345 (4.5), 478 (4.4); **Emissionsspektrum** (Acetonitril): $\lambda_{\max} = 650$ nm; **Cyclovoltametrie**: Ox. am Graphit: Reversible Stufe bei +1.42 V, Red. am Quecksilber: Reversible Stufen bei -0.54 V, -1.05 V, -1.41 V, -1.78 V.

1-Pyridin-2-yl-3,4-bis-(4-trimethylsilanylethynyl-phenylamino)-benzo[*g*]isoquinoline-5,10-dione (**45**)

800 mg (1.11 mmol) des 2-Azaanthrachinon **9c** wurde mit 0.33 mg (3.33 mmol) Triisopropylacetylen, 40 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 20 mg CuI in 100 ml trockenem Toluol und 5 ml TEA für acht Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 // Tol/EE = 20/1).



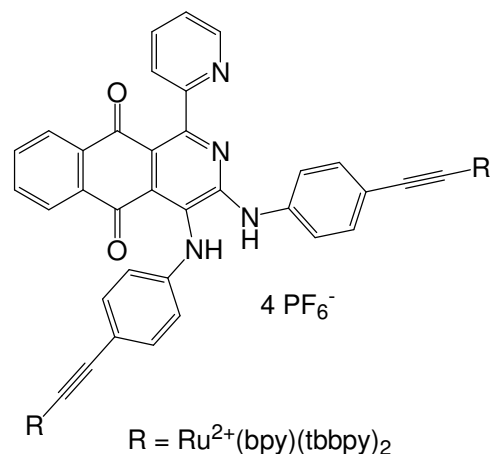
Ausbeute: 73 % violetter Feststoff; **Schmelzpunkt**: Zersetzung bei 305-307 °C; **¹H-NMR** (250 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 0.26$ (s, 18 H), 6.87 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.28-7.40 (m, 8 H), 7.59 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.73 (m, 2 H), 7.89 (dt, $J = 1.5, 7.7$ Hz, 1 H), 8.02 (dd, $J = 1.1, 7.5$ Hz, 1 H), 8.14 (dd, $J = 1.3, 7.6$ Hz, 1 H), 8.65 (d, $J = 4.3$, 1 H), 10.12 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (250 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -0.1, 93.6, 93.7, 104.7, 104.9, 117.5, 117.8, 118.0, 118.7, 119.5, 122.9, 123.2, 126.1, 126.6, 126.6, 127.0, 132.4, 132.9, 133.4, 133.6, 134.3, 134.6, 136.4, 138.6, 141.0, 148.9, 149.8, 153.3, 158.9, 181.1, 186.5$; **Elementaranalyse**: C₄₀H₃₆N₄O₂Si₂ (660.9): ber.: C 72.69; H 5.49; N 8.48; gef.: C 72.57; H 5.56; N 8.42

Versuch zur Fixierung des Ru-Komplex **42** am entschützten 2-Azaanthrachinon **45** durch Sonogashira-Reaktion

45 wurde vor der Verwendung mit Tetrabutylammoniumfluorid entschützt und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Sonogashira-Reaktion wurde unter Argon durchgeführt.

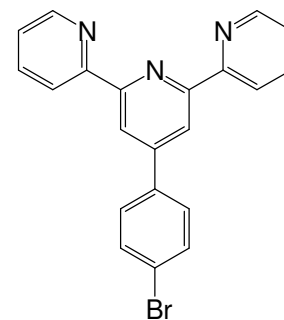
100 mg (0.19 mmol) des entschützten 2-Azaanthrachinon **45** wurden mit 450 mg (0.39 mmol) Ru-Komplex **42**, 12 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 7 mg CuI in 40 ml trockenem DMSO

und 5 ml TEA für 24 Stunden auf 80 °C erhitzt. Trotz der langen Reaktionszeit konnte keine Umsetzung beobachtet werden.



4'-(4-Bromo-phenyl)-[2,2';6'2'']terpyridin (47)

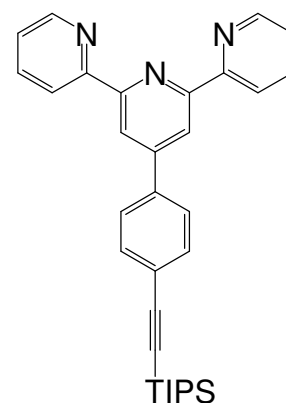
3.70 g (0.02 mol) 4-Brombenzaldehyd, 4.85 g (0.04 mol) 2-Acetylpyridin, 35.5 g Acetamid und 23 g Ammoniumacetat wurden zusammen in einem Dreihalskolben unter Grünfärbung der Mischung auf 165 °C erhitzt. Nach zwei Stunden wurde zu der noch 120 °C warmen Reaktionsmischung 20 g NaOH in 40 ml Wasser gegeben, wobei ein schwarzes Öl mit überstehender hellbrauner Lösung erhalten wurde. Nach weiteren zwei Stunden erhitzen wurde die Lösung entnommen und das zurückgebliebene Öl in möglichst wenig Eisessig unter Erhitzen gelöst. Zu der Lösung gab man eine äquivalente Menge an HBr (48 % in H₂O) und ließ über Nacht auskristallisieren. Der gebildete hellbraune Niederschlag wurde abgefrittet und in Wasser suspendiert. Die Suspension wurde bis pH 8 mit 4N KOH versetzt und anschließend mit Methylenchlorid extrahiert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert.



Ausbeute: 1.60 g (20 %) weißer Feststoff; **Schmelzpunkt:** 140-141 °C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.2-7.5 (m, 2 H), 7.6-8.1 (m, 6 H), 8.7 (m, 6 H); **¹³C-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 117.0, 117.7, 118.5, 121.3, 121.4, 123.5, 123.5, 123.9, 123.9, 128.7, 128.9, 131.8, 132.1, 136.9, 137.0, 137.4, 138.2, 148.4, 149.0, 149.1, 150.0, 154.8, 156.0, 156.0, 156.5; **MS** (DCI, H₂O): *m/z* (%) = 338 (100) [M⁺].

4'-{4-[(Triisopropylsilylanyl)-ethynyl]-phenyl}-[2,2':6',2'']terpyridin

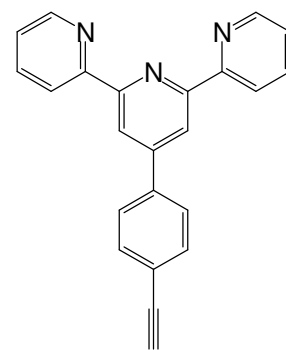
Zu 700 mg (1.8 mmol) 4'-(p-Bromophenyl)-2,2':6',2'']-terpyridin wurde in trockenem Toluol unter Schutzgasatmosphäre 60 mg (0.09 mmol) PdCl₂(PPh₃)₂, 34 mg (0.18 mmol) Cu(I)I und 3 ml TEA gegeben und eine Stunde auf 60° C erhitzt. Nach Abkühlen auf 40° C wurde 440 mg (2.4 mmol) Triisopropylsilylacetylen hinzugefügt und für weitere 2 Tage auf 40° C erhitzt. Nach Abtrennung des Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wurde das Produkt durch Säulenchromatographie (Al₂O₃ // Hexan/EE = 85/15) isoliert.



Ausbeute: 25 % bräunliche Kristalle; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.16, 1.60, 7.88 (td, *J* = 7.9 Hz, 1.8 Hz, 2 H), 8.67 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 8.72 (s, 2 H), 8.74 (dd, 2 H); ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 11.3, 18.7, 92.3, 106.7, 118.6, 121.4, 123.8, 124.3, 127.1, 132.5, 136.8, 138.2, 149.1, 149.3, 156.0, 156.1; **MS** (EI): *m/z* (%) = 489 (100) [M⁺], 446 (100), 360 (10).

4'-{4-Ethynyl-phenyl}-[2,2':6',2'']terpyridin (49)

Zum Entschützen der Acetylen-Gruppe wurden zu 22 mg (0.46 mmol) 4'-{4-[(TIPS)-ethynyl]-phenyl}-[2,2':6',2'']terpyridin in trockenem THF unter Eiskühlung 0.20 ml (0.7 mmol) Tetrabutylammonium-fluorid zugetropft. Danach wurde das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung für weitere anderthalb Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wurde das gelbe Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Al₂O₃ // Hexan/EE = 20/1) gereinigt.



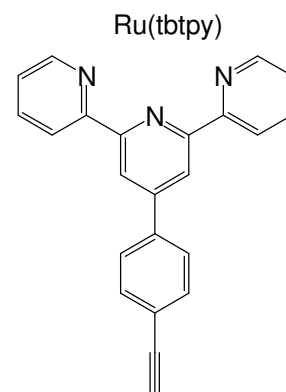
Ausbeute: 89 % weißer Feststoff; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.19 (s, 1 H), 7.35 (ddd, *J* = 7.3, 4.5, 1.5 Hz, 2 H), 7.63 und 7.87 (q, *J* = 8.1 Hz, 4 H), 7.88 (td, *J* = 5.9, 1.5 Hz, 2 H), 8.67 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 8.72 (s, 2 H), 8.69-8.77 (m, 2 H); ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 78.6, 83.3, 118.7, 121.4, 122.8, 123.9, 127.3, 132.7, 137.0, 138.8, 149.1, 149.3; **MS** (EI): *m/z* (%) = 335 (73) [M⁺]; **IR:** 3205, 3070, 1603, 1585, 1567, 1542, 1509, 1466, 1441, 1412,

1388, 1262, 1110, 1076, 1039, 991, 848, 838, 826, 788, 734, 678, 668, 660, 623, 578, 534, 516.

[Ru(tbtpy)(4'-(4-Ethynylphenyl)-2,2':6,2''-terpyridin)][PF₆]₂ (50)

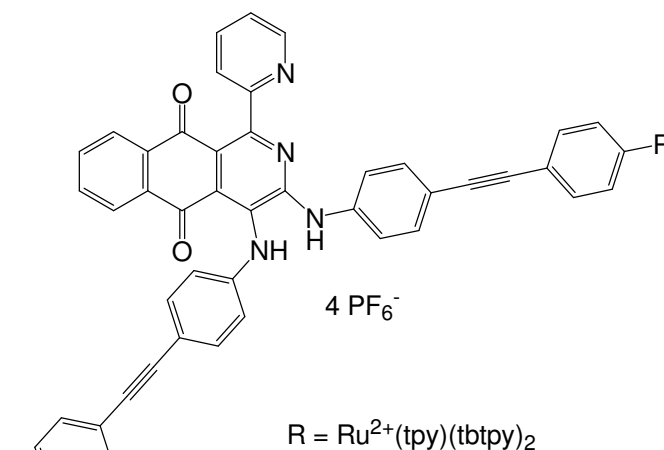
251 mg (0.41 mmol) (tbtpy)RuCl₃ und 138 mg (0.41 mmol) Ligand **49** wurden in 50 ml Ethylenglykol für eineinhalb Stunden auf 100° C erhitzt. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung rot. Nach dem Abkühlen wurde diese auf Wasser gegeben und 140 mg (0.86 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat gelöst in Wasser zugegeben. Der sich bildende Niederschlag wurde abfiltriert und anschließend mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 94% orangeroter Feststoff; **MS** (EI): m/z (%) = 982 [M⁺-PF₆], 836 [M⁺-2PF₆], 418 [(M⁺-2PF₆):2],



Versuch zur Fixierung des Ru-Komplex 50 am 2-Azaanthrachinon 9c durch Sonogashira-Reaktion

In 40 ml getrocknetes Toluol wurde unter Schutzgasatmosphäre 128 mg (0.18 mmol) des 2-Azaanthrachinon **9c**, 8 mg (5 mol%) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 4 mg (10 mol%) CuI gegeben. Nach einstündigem Erhitzen auf 60 °C wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 150 mg (0.14 mmol) des Rutheniumkomplex. Die Reaktionsmischung wurde für 48 Stunden bei



Raumtemperatur gerührt. Im Massenspektrum des erhaltenen roten Produkts konnten kein Molpeak bzw. Fragmente für das erwartete Molekül detektiert werden.

Abkürzungsverzeichnis:

Abb.	Abbildung
Ar	aromatischer Restt
ber.	berechnet
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl
bpy	2,2'-Bipyridin
CI	Chemische Ionisierung
CT	Charge Transfer
CV	Cyclovoltametrie
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
dba	Dibenzylidenaceton
dd	Doppeldublett
DBU	Diazabicyclo[5.4.0]undecan
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	N,N'-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Essigsäureethylester
EI	Electron Impact
ESI	Elektronen-Spray-Ionisation
FAB	Fast Atom Bombardment
gef.	Gefunden
<i>J</i>	Kopplungskonstante
IR	Infrarotspektroskopie
KOH	Kaliumhydroxid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
m	Multipllett
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation – Time of Flight
MeLi	Methylithium
min.	Minuten
MS	Massenspektrum/Massenspektrometrie
nba	3-Nitrobenzylalkohol
NBS	N-Bromsuccinimid

NMR	nuclear magnetic resonance
Ox.	Oxidation
Red.	Reduktion
RKSA	Röntgenkristallstruktur
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
TAF	Tetraazafulvalen
tbbpy	4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-[2,2']bipyridin
tbtpy	4,4',4''-Tri- <i>tert</i> -butyl-[2,2':6',2'']terpyridin
TEA	Triethylamin
<i>tert.</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
Tol	Toluol
Tpy	2,2':6',2' '-Terpyridin
UV/Vis	Elektronenspektroskopie
Φ	Quantenausbeute

Literaturverzeichnis:

-
- [1] A. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2650.
- [2] A. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, 41, 450.
- [3] A. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 2111.
- [4] J. Atzrodt, J. Brandenburg, C. Käpplinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, J. Fabian, *J. Prakt. Chem./Chemiker-Ztg.* **1997**, 339, 729.
- [5] J. Atzrodt, R. Beckert, H. Görls, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 245.
- [6] J. Atzrodt, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 8, 1661.
- [7] T. Gebauer, *Dissertation* **2005**.
- [8] C. Käpplinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 617.
- [9] J. Brandenburg, C. Käpplinger, R. Beckert, *Synthesis* **1996**, 11, 1301.
- [10] C. Käpplinger, R. Beckert, W. Imhof, *J. prakt. Chem.* **1998**, 340, 323.
- [11] C. Käpplinger, R. Beckert, *Synlett* **2000**, 11, 1679.
- [12] D. Pufky, R. Beckert, M. Döring, O. Walther, *Heterocycles* **2002**, 7, 1257.
- [13] R. Beckert, J. Fleischhauer, A. Darsen, J. Weston, S. Schenk, A. Batista, E. Anders, H. Görls, M. Döring, D. Pufky, O. Walther, *Heterocycles* **2005**, 6, 1311.
- [14] R. Beckert, M. Döring, H. Görls, F. Knoch, E. Uhlig, J. Wuckelt, *J. prakt. Chem./Chemiker-Ztg.* **1995**, 337, 38.
- [15] T. Billert, R. Beckert, P. Fehling, M. Döring, H. Görls, *Tetrahedron* **1997**, 15, 5455.
- [16] R. Konduri, H. Ye, F. M. MacDonnell, S. Serroni, S. Campagna, K. Rajeshwar, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3317.
- [17] A. Miljkovic, P. Mantle, D. Williams, B. Rassing, *J. Nat. Prod.* **2001**, 64, 1251.
- [18] N. Soonthornchareonnon, K. Suwanboriux, R. Bavovada, C. Patarapanich, J. Cassady, *J. Nat. Prod.* **1999**, 62, 1390.
- [19] L. Bin Din, S. Colegate, D. Razak, *Phytochemistry* **1990**, 29, 346.
- [20] A. J. Nok, *Cell Biochemistry and Function* **2002**, 3, 205.
- [21] M. T. Ramos, L. M. Diaz-Guerra, S. Carci-Copin, C. Avendano, D. Garcia-Gravalos, T. G. De Quesada, *Farmaco* **1996**, 5, 375.
- [22] H. Lee, C.-W. Lee, S.-L. Yang, *Archives of Pharmacal Research* **1999**, 4, 380.
- [23] Y. Horiguchi, N. Fukuda, M. Takada, T. Sano, *Heterocycles* **2002**, 8, 1433.
- [24] C. Camara, A. Pinto, M. Rosa, M. Vargas, **2001**, 57 (47), 9569.
- [25] H. Lee, S. Hong, Y. Kim, *Bioorganic & Medicinal* **2001**, 1, 1.
- [26] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, 10, 3553

- [27] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serrooni, *Chem. Rev.* **1996**, 2, 759.
- [28] F. Barigeletti, L. Flamigni, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 1, 1.
- [29] R. Buchner, C. T. Cunningham, J. S. Field, R. J. Raymond, D. R. McMillin, G. C. Summerton, *Dalton* **1999**, 711.
- [30] J. Brandenburg, R. Beckert, P. Fehling, M. Döring, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 430.
- [31] T. Billert, R. Beckert, M. Döring, P. Langer, H. Görls, *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, 36, 627.
- [32] L. Lu, Q. Chen, X. Zhu, C. Chen, *Synthesis* **2003**, 16, 2464.
- [33] G. S. Hanan, c. R. Arana, J. -M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1292.
- [34] J. C. Chambron, J. -P. Sauvage, K. Mislow, A. De Cian, J. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4085.
- [35] F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1999**, 7, 1643.
- [36] N. Belfrekh, C. Dietrich- Buchecker, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2000**, 22, 5169.
- [37] E. C. Constable, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1997**, 12, 1073.
- [38] G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, 7, 1689.
- [39] T. Kaufmann, J. König, A. Woltermann, *Chem. Ber.* **1976**, 3864.
- [40] R. Ziessel, J.-M. Lehn, *Helvetica Chimica Acta* **1990**, 5, 1149.
- [41] S. A. Savage, A. P. Smith, C. L. Fraser, *J. Org. Chem.* **1998**, 4, 10048.
- [42] C. Käpplinger, R. Beckert, J. Koci, G. Braunerova, K. Waisser, H. Görls, *Heterocycles* **2003**, 11, 2457.
- [43] J. Jaung, K. Fukunishi, M. Matsuoka, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1997**, 2, 653.
- [44] R. Beckert, C. Käpplinger, *Ger. Offen.* **2004**
- [45] W. Ried, G. Tsiotis, *Liebigs Annalen der Chemie* **1988**, 12, 1197.
- [46] J. Nishida, Naraso, S. Murai, E. Fujiwara, H. Tada, M. Tomura, Y. Yamashita, *Organic Letters* **2004**, 12, 2007.
- [47] C. Käpplinger, R. Beckert, *Synlett* **2001**, 7, 1188.
- [48] C. Käpplinger, R. Beckert, *Synthesis* **2002**, 13, 1843.
- [49] H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 493.
- [50] M. K. Denk, J. M. rodezno, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Org. Chem.* **2001**, 617, 242.
- [51] H.-W. Wanzlick, F. Esser, H.-J. Kleiner, *Chem. Ber.* **1963**, 1208.
- [52] F. Schramm, D. Walther, H. Görls, C. Käpplinger, R. Beckert, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 843.
- [53] P. F. Pagoria, A. R. Mitchell, R. D. Schmidt, *J. Org. Chem.* **1996**, 9, 2934.
- [54] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.

- [55] W.A.Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2162.
- [56] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290.
- [57] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. K. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361
- [58] D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. H. Teles, *Liebigs. Ann. Chem.* **1996**, 20198.
- [59] M. E. Grace, M. J. Loosemoore, M. L. Semmel, R. F. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6784.
- [60] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 6, 561.
- [61] W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, M. Spiegler, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 575, 80.
- [62] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 42
- [63] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 141.
- [64] H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, I. Lasch, H. U. Földner, H. Steinmaus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 708, 155.
- [65] R. Walentowski, H.-W. Wanzlick, *Z. Naturforsch. Teil B* **1970**, 25, 1421.
- [66] A. J. Arduengo, III (DuPont), *U.S. Patent* 5104993, **1992**; Chem. Abstr. **1992**, 117, 50846.
- [67] A. R. Muci, S. L. Buchwald, *Topics in current Chemistry*; Miyaura, N. Ed.; Springer-Verlag: Berlin, **2001**, 219, 131.
- [68] M. Kosugi, M. Kameyama, M. Sano, T. Migata, *Chem. Lett.* **1983**, 927.
- [69] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, 107, Nr.12, 1456.
- [70] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Letters* **1995**, Vol. 36, No. 21, 3609.
- [71] R. F. Heck und J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, 14, 2320.
- [72] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1971**, 44, 581.
- [73] W. A. Herrmann in: „*applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*”, B. Cornils, W. A. Herrmann, Hrsg., VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo **1996**, Bd. 2, 712.
- [74] F. Diederich, *Chem. Commun.* **2001**, 3, 219.
- [75] J.-P. Gisselbrecht, N. N. P. Moonen, C. Boudon, M. B. Nielsen, F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2959.
- [76] K. Sonogashira, Y. Thoda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- [77] R. Konduri, H. Ye, F. M. MacDonnell, S. Sermoni, S. Campagna, K. Rajeshwar, *Angew. Chem.* **2002**, 114, Nr. 17, 3317.

- [78] T. B. Hadda, H. L. Bozec, *Polyhedron* **1988**, 7, 575.
- [79] W. Spahni, G. Calzagerri, *Helvetica Chimica Acta* **1984**, 2, 450.
- [80] E. C. Constable, C. E. Housecroft, L. A. Johnston, D. Armspach, M. Neuburger, M. Zehnder, *Polyhedron* **2001**, 20, 483.
- [81] Nonius B.V., Collect., Delft, *Data Collection Software*; Netherlands **1998**.
- [82] Z. Otwinowski, W. Minor, Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode, in Methods in Enzymology, *Macromolecular Crystallography*, Part A, Academic Press London **1997**, 276, 307.
- [83] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, Sect. A, **1990**, 46, 467.
- [84] G. M. Sheldrick, SHELXL-97 (Release 97-2), University of Göttingen, Germany **1997**.

Abbildungsverzeichnis:

- Abb. 1.1:** Synthese von Heterocyclen aus Bis-imidoylchloriden der Oxalsäure
- Abb. 1.2:** Reaktionsmöglichkeiten am Grundgerüst des 2-Azaanthrachinons
- Abb. 2.1:** Synthese der Pyrido[1,2-*a*]pyrazine **7**
- Abb. 2.2:** Ringtransformations-Kaskade von **7** mit Chinonen
- Abb. 2.3:** Synthese der 2-Azaanthrachinone **9**
- Abb. 2.4:** Synthese von 6-Methyl-2,2'-Bipyridin **10**
- Abb. 2.5:** Synthese von 6-Brommethyl-2,2'-bipyridin **12**
- Abb. 2.6:** Darstellung von 6-Aminomethyl-2,2'-bipyridin Hydrochlorid **13**
- Abb. 2.7:** Darstellung der 6-Pyridin-2-yl-pyrido[1,2-*a*]pyrazine **14**
- Abb. 2.8:** Synthese der 2-Azaanthrachinone mit Terpyridineinheit **15**
- Abb. 3.1:** Synthese des Harnstoffderivats **16**
- Abb. 3.2:** Röntgenkristallstruktur des Harnstoffderivats **16b**
- Abb. 3.3:** Synthese des Thioharnstoffderivats **17**
- Abb. 3.4:** Reaktion der 2-Azaanthrachinone **9** mit Oxalsäurederivaten
- Abb. 3.5:** Synthese der Pyrazinoderivate **20** und der Isoindolderivate **21**
- Abb. 3.6:** Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Kondensationsproduktes **20b**
- Abb. 3.7:** Kristallstruktur des Isoindolderivats **21a**
- Abb. 3.8:** Mechanismus für die Bildung des Isoindolderivats **21**
- Abb. 3.9:** Synthese des methylenüberbrückten 2-Azaanthrachinons **23**
- Abb. 3.10:** Röntgenkristallstruktur des Derivats **23b**
- Abb. 3.11:** Synthese des Aminalesterderivats **24** und des Formylderivats **25**
- Abb. 3.12:** Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Aminalesterderivats **24d**
- Abb. 3.13:** Synthese des Produkts **26**
- Abb. 3.14:** Kristallstruktur des Ringschlußproduktes **26**
- Abb. 3.15:** Mesomerie im System von **26**
- Abb. 4.1:** Synthese von 1,3-Di(1-adamantyl)-imidazol-2-yliden
- Abb. 4.2:** Mögliche Grenzstrukturen der Imidazol-2-ylidene
- Abb. 4.3:** Synthese der Imidazoliumsalze vom Typ **27**
- Abb. 4.4:** Kristallstruktur des Imidazoliumsalzes **27b**
- Abb. 4.5:** Reaktion des Imidazoliumsalzes **27b** mit Methanol bzw. Wasser
- Abb. 4.6:** Umlagerung der Verbindung **28** zum Formylderivat **25**
- Abb. 4.7:** Versuche zur Synthese des Carbens **29** bzw. des entsprechenden Dimeren **30**

Abb. 4.8: Mögliche Folgeprodukte des Dimeren **30**

Abb. 4.9: Synthese der ersten Metallkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenen nach Wanzlick

Abb. 4.10: Synthese des dimeren N-heterocyclischen Metallkomplexes **33**

Abb. 4.11: Umsetzung des Aminalesterderivats **24** und des Imidazoliumsalzes **27** zum Thioxoderivat **17**

Abb. 5.1: Hartwig Buchwald Reaktionen am Aminalesterderivat **24b**

Abb. 5.2: Heck-Kupplung am Aminalesterderivat **24d**

Abb. 5.3: Sonogashira Reaktion am Aminalesterderivat **24d**

Abb. 6.1: Prinzip des Lichtsammlers

Abb. 6.2: Direkte Komplexierung der Bipyridineinheit in **24**

Abb. 6.3: Direkte Komplexierung der Terpyridineinheit in **15b**

Abb. 6.4: Synthese der Rutheniumkomponente **42**

Abb. 6.5: Sonogashira Reaktion zur Einführung von $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})(\text{tbbpy})_2$

Abb. 6.6: Sonogashira-Reaktion am ringoffenen Azaanthrachinon **45**

Abb. 6.7: Synthese des Terpyridinliganden mit Acetyleneinheit **49**

Abb. 6.8: Synthese der Ausgangsverbindung **50** für die Sonogashira Reaktion

Abb. 6.9: Versuch einer Fixierung des Rutheniumkomplexes **50** über Sonogashira Reaktion an **9c**

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom November 2001 bis November 2005 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Rainer Beckert

angefertigt. Nicht nur für die zahlreichen Anregungen zur interessanten Themenstellung, sondern auch für die langjährige Unterstützung, die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft und das mir entgegengebrachtes Vertrauen gilt meinem Betreuer mein besonderer Dank.

Herrn Prof. Dr. J. Liebscher danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe bedanken. Besonders den Mitarbeiterinnen A. Darsen, Dipl.-Chem. C. Kühn, Dipl.-Chem. F. Stöckner, den Kollegen Dr. T. Gebauer, Dr. O. Hampel, Dr. D. Müller und PD Dr. D. Weiß schulde ich sowohl für fachliche Ratschläge und fruchtbare Zusammenarbeit, als auch für das freundschaftliche Arbeitsklima Dank.

Mein Dank gilt weiterhin den Mitarbeiter der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben:

Herrn Dr. W. Günther und Frau B. Friedrich für die Anfertigung zahlreicher NMR-Spektren, Frau G. Sentis für NMR, IR und UV/Vis-Messungen;

Frau Dr. D. Berg, Herrn Dr. W. Poppitz, Frau M. Heineck, Frau S. Schönau für die Aufnahme der Massenspektren;

Herrn Dr. H. Görls für die Anfertigung der, für die Strukturaufklärung oftmals unerlässlichen, Kristallstrukturanalysen;

Herrn Dr. E. Birckner, Frau E. Kielmann und Frau H. Müller für die Fluoreszenzmessungen;

Frau B. Lentvogt und Frau H. Schönfeld für die Durchführung der Elementaranalysen;

Herrn Dr. T. Gebauer für die Cyclovoltametriemessungen.

Meinen Eltern und meinem Freund François danke ich für den stets gewährten Rückhalt.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 6. November 2005

.....

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Frank
Vorname: Birgit Antonia
Geburtsdatum: 07. Juni 1976
Geburtsort: Burghausen

Ausbildung

1982 -1987 Volksschule Vohburg

1987 -1996 Katharinen-Gymnasium Ingolstadt

10/1996 - 09/2001 Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
(Schwerpunktfach: Organische Chemie; Wahlpflichtfach:
Metallorganik; Diplomarbeit zu Sonogashira- Reaktionen an
Heterocyclen mit Cycloamidinsubstruktur)
Abschluss als Diplom-Chemikerin

seit 11/2001 Doktorarbeit unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. R.
Beckert am Institut für Organische Chemie und
Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität
Jena

Jena, den 6. November 2005

.....

Veröffentlichungen:

D. Müller, B. Frank, R. Beckert und H. Görls (2002).

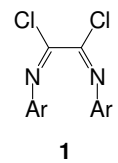
Pyrido[1,2-*a*]pyrazine – Startprodukte für regioselektive Ringtransformationen und supramolekulare Architekturen.

Zeitschrift für Naturforschung 57b, 471-478.

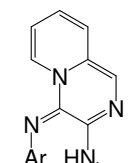
B. Frank, R. Beckert, S. Rau und H. Görls (2005).

2-Azaanthraquinones: Building Blocks for New Ring-Fused Imidazoles and their Transformation into Benzo[*f*]isoindole-4,9-diones.

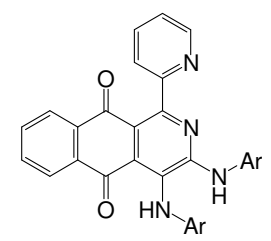
Zeitschrift für Naturforschung 60b, 771-779.



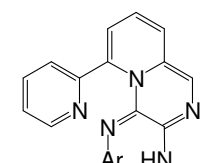
1



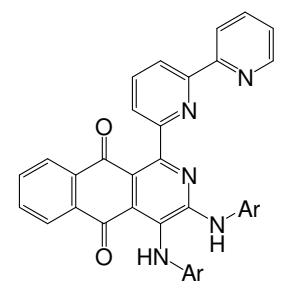
7



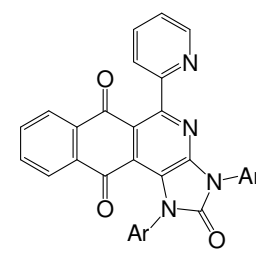
9



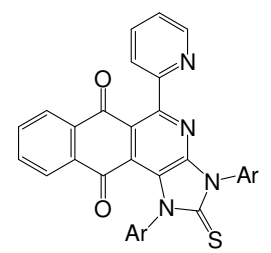
14



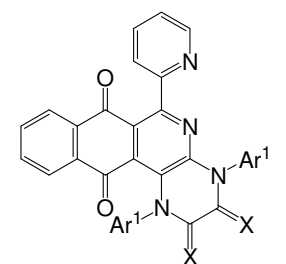
15



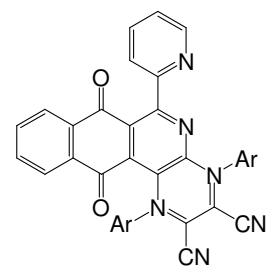
16



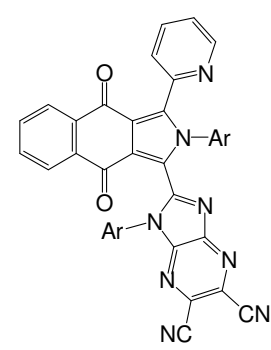
17



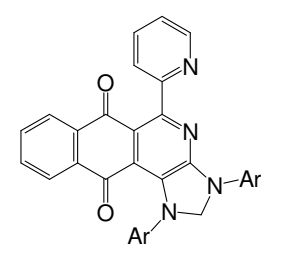
18 X = O
19 X = N-Ar²



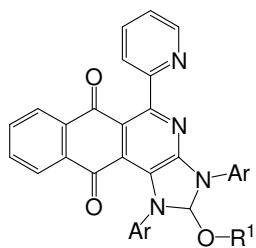
20



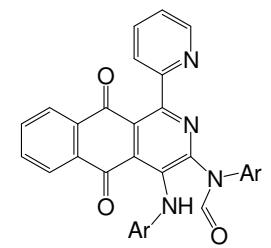
21



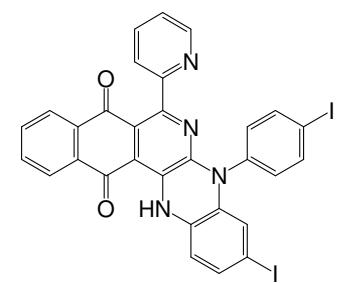
23



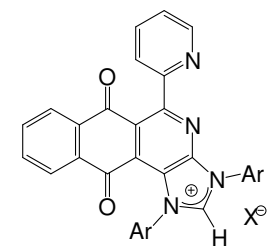
24 R¹ = Alk
28 R¹ = H



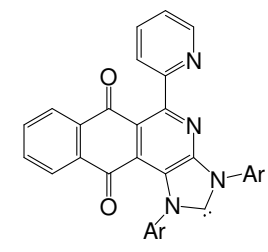
25 oder Regioisomer



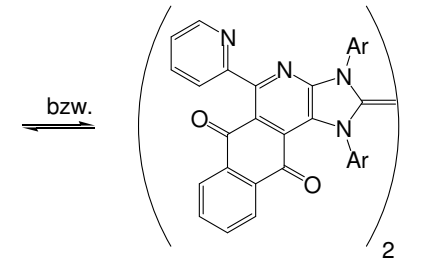
26



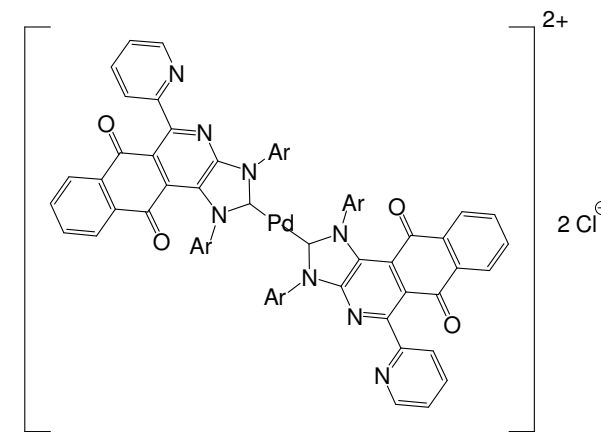
27 X = BF₄ bzw. Cl



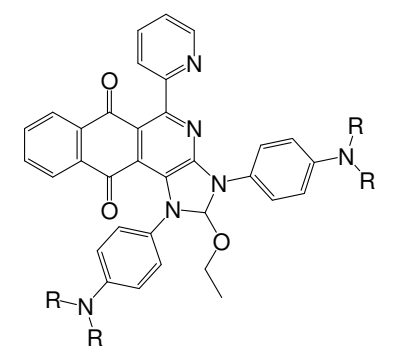
29



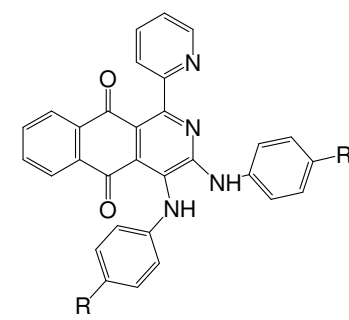
30 E/Z



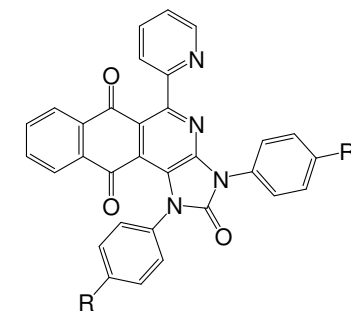
33



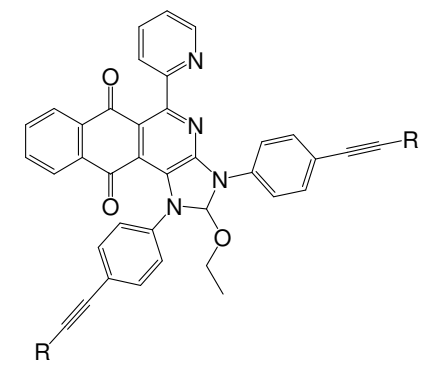
34



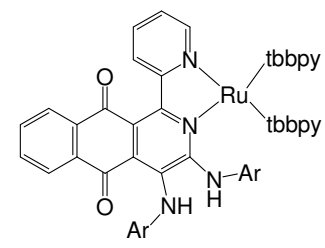
35 R = CHCHCOOEt



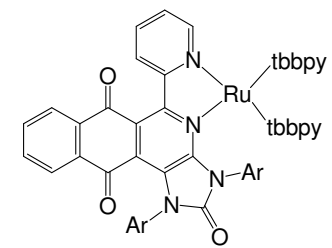
36 R = CHCHCOOEt



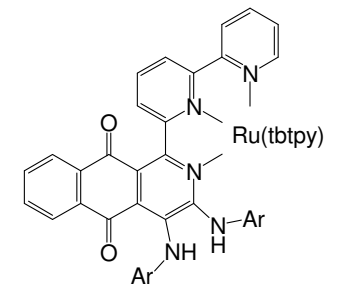
37



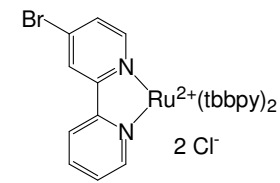
38



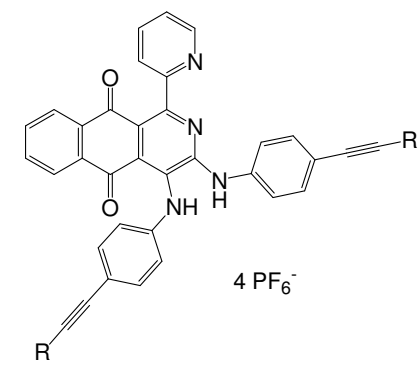
39



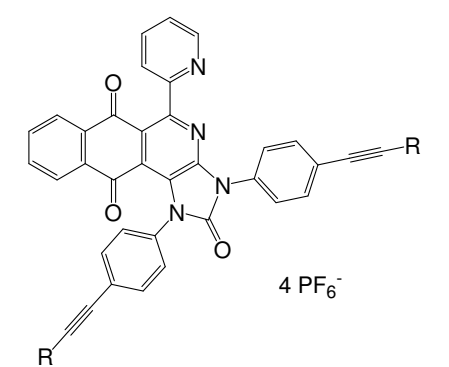
44



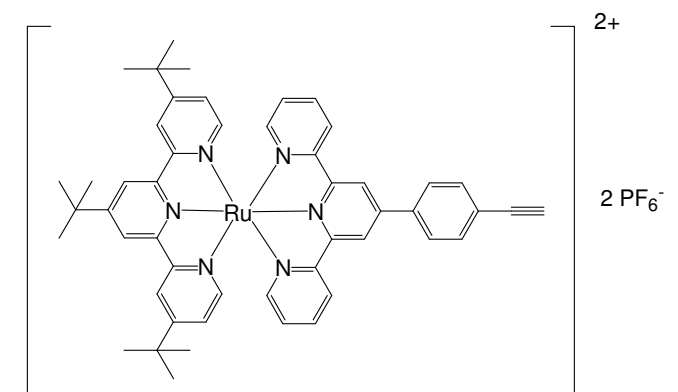
42



43 R = Ru²⁺(bpy)(tbbpy)₂



44 R = Ru²⁺(bpy)(tbbpy)₂



50