

Universität Ulm
Abteilung Organische Chemie I

**Synthese von
Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindol-Heterocyclen
durch Cycloisomerisierung von
2-Phenylethynyl-1-propargylpyridinium-Salzen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Naturwissenschaften der
Universität Ulm

vorgelegt von
Dipl. Chem. Ulrich Jäger
aus Giengen/Brenz



Ulm 2005

Amtierender Dekan: Prof. Dr. K.-D. Spindler

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Maas

2. Gutachter:

Tag der Promotion:

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit wurde zwischen November 2001 und September 2005 in der Abteilung Organische Chemie I der Universität Ulm angefertigt.

Herrn Prof. Dr. G. Maas danke ich ganz herzlich für die Unterstützung während der Arbeit sowie die Möglichkeit, das gestellte Thema in großer Freiheit zu bearbeiten.

Inhaltsverzeichnis

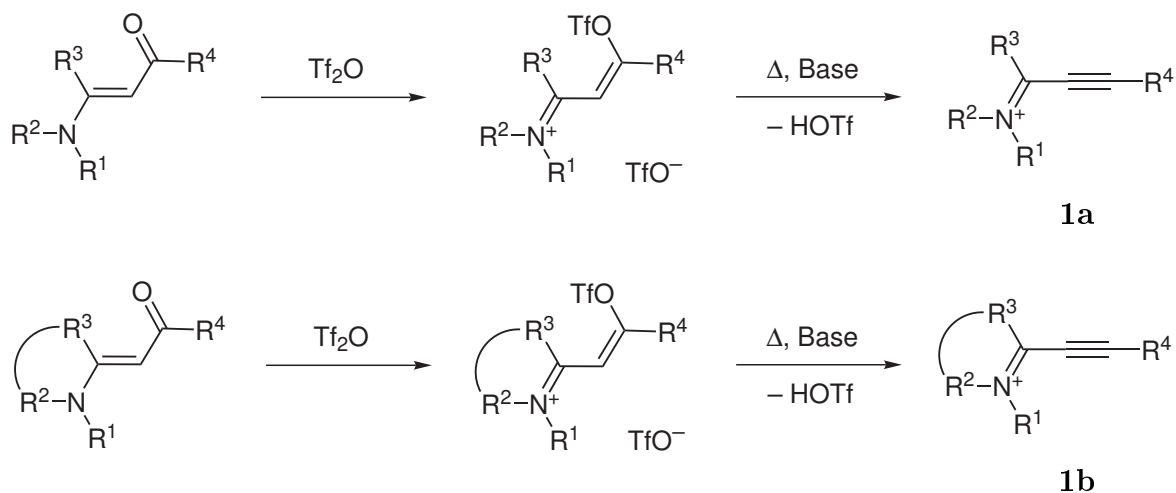
1	Einleitung	7
2	Problemstellung	13
3	Eigene Ergebnisse	17
3.1	Darstellung der 2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-Salze 6	17
3.1.1	Darstellung von 2-(Phenylethynyl)pyridin (14)	17
3.1.2	Darstellung von 3-Phenylpropargylalkohol (16)	19
3.1.3	2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-Salze 6	21
3.2	Thermisch induzierte Cycloisomerisierung der Pyridiniumsalze 6	32
3.2.1	Darstellung von 6 <i>H</i> -Benzo[<i>f</i>]pyrido[2,1- <i>a</i>]isoindolium-triflat (7a)	32
3.2.2	Versuche zur Darstellung der Salze 7b–d	39
3.2.3	Darstellung von 7-Phenyl-6 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]pyrido[2,1- <i>a</i>]isoindolium-triflat (7e)	40
3.2.4	Kommentar zum Mechanismus der Cycloisomerisierung 6 → 7 .	43
3.3	Darstellung von 6 <i>H</i> -Benzo[<i>f</i>]pyrido[2,1- <i>a</i>]isoindolen 8	45
3.4	Cycloadditionen an Benzo[<i>f</i>]pyrido[2,1- <i>a</i>]isoindole 8	48
4	Zusammenfassung	65
5	Summary	69
6	Experimenteller Teil	73
6.1	Allgemeine Vorbemerkungen	73
6.1.1	Arbeitstechniken	73
6.1.2	Analysenmethoden	74
6.1.3	Ausgangsverbindungen	76

6.2	Arbeitsvorschriften	77
6.2.1	2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-bromid (6b)	77
6.2.2	2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium- trifluormethansulfonat (6a)	78
6.2.3	2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-tetrafluorborat (6d)	83
6.2.4	2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-benzolsulfonat (6c)	85
6.2.5	6 <i>H</i> -Benzo[<i>f</i>]pyrido[2,1- <i>a</i>]isoindolium-trifluormethansulfonat (7a)	87
6.2.6	Benzo[<i>f</i>]pyrido[2,1- <i>a</i>]isoindol (8a)	91
6.2.7	3-Phenylpropargylalkohol (16)	93
6.2.8	2-(Phenylethynyl)-1-phenylpropargyl-pyridinium- trifluormethansulfonat (6e)	94
6.2.9	7-Phenyl-6 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]pyrido[2,1- <i>a</i>]isoindolium- trifluormethansulfonat (7e)	95
6.2.10	7-Phenyl-benzo[<i>f</i>]pyrido[2,1- <i>a</i>]isoindol (8b)	97
6.2.11	Benzo[<i>f</i>]indolizino[3,4,5- <i>ab</i>]isoindol-1,2-dicarbonsäure- dimethylester (9a)	98
6.2.12	Benzo[<i>f</i>]indolizino[3,4,5- <i>ab</i>]isoindol-2-carbonsäure-ethylester (9b)	100
6.2.13	11-Phenyl-benzo[<i>f</i>]indolizino[3,4,5- <i>ab</i>]isoindol- 1,2-dicarbonsäure-dimethylester (9c)	102
6.2.14	11-Phenyl-benzo[<i>f</i>]indolizino[3,4,5- <i>ab</i>]isoindol- 2-carbonsäure-ethylester (9d)	103
6.2.15	11-Phenyl-benzo[<i>f</i>]indolizino[3,4,5- <i>ab</i>]isoindol- 2-carbonsäure-phenylester (9e)	104
7	Anhang	107
7.1	Daten zur Kristallstrukturanalyse von 7e	107
7.2	Daten zur Kristallstrukturanalyse von 9a	108
7.3	Daten zur Kristallstrukturanalyse von 9d kristallisiert aus THF	109
7.4	Daten zur Kristallstrukturanalyse von 9d kristallisiert aus Diethyl- ether/Pentan	110
7.5	Daten zur Kristallstrukturanalyse von 9e	111
	Literatur	113

1 Einleitung

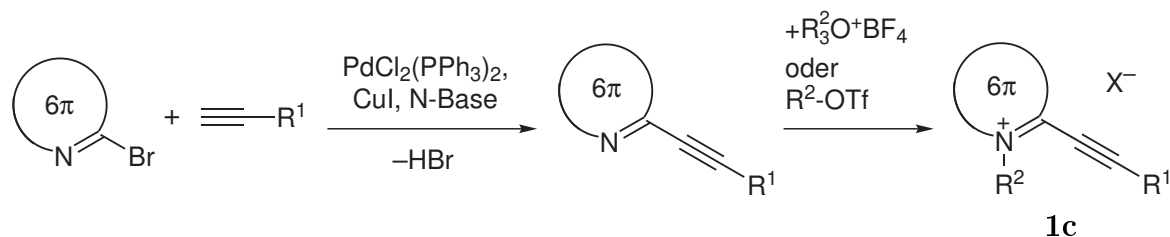
Propiniminiumsalze des Typs **1** wurden in den letzten Jahren vorwiegend in der Arbeitsgruppe von *G. Maas* intensiv untersucht [1–31]. Es sind eine Reihe von acyclischen (**1a** [1–6]) sowie semicyclischen Propiniminium-Salzen **1b** [7–11] bekannt. Diese können durch O-Sulfonierung von Enaminoketonen [1, 2] und anschließende thermisch induzierte β -Eliminierung von Trifluormethansulfonsäure dargestellt werden. In manchen Fällen ist auch eine baseninduzierte Eliminierung vorteilhaft (Schema 1).

Schema 1:



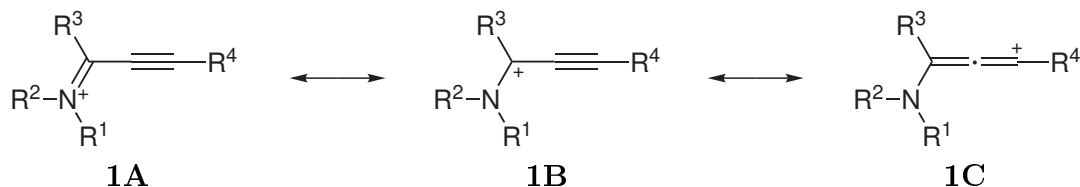
Eine weitere Darstellungsmöglichkeit ist die N-Alkylierung von Alkinyliminen. Hierbei können auch semicyclische Propiniminiumsalze **1b** hergestellt werden, indem von 2-(Alkynyl)benzothiazolen [12,13], Alkynylpyridinen [8,9,32–34] oder -chinoline [32–34] als Propinimininen ausgegangen wird (Schema 2). Diese müssen wegen der N-Desaktivierung durch die Alkynylfunktion mit starken Alkylierungsreagentien, wie z. B. Alkyltriflaten und Trialkyloxonium-tetrafluorboraten (Meerwein-Salzen) alkyliert werden [7–9,12,13]. Die so erhaltenen Propiniminium-Salze stellen einen Spezialfall dar, da die Iminiumfunktion in einen heteroaromatischen Ring integriert sein kann.

Schema 2:



Die Reaktivität der Propiniminiums Salze **1** wird dadurch bestimmt, dass die C,C-Dreifachbindung durch die Iminiumfunktion polarisiert und aktiviert wird. Daraus resultiert, dass sie hochreaktive, ambifunktionelle, elektrophile Synthesebausteine in der Organischen Chemie darstellen. Das ambifunktionelle elektrophile Reaktionsverhalten wird durch den Iminium-Kohlenstoff (C-1) und den dazu in β -Position befindlichen Alkin-Kohlenstoff (C-3) gegenüber Nucleophilen geprägt [1,3,11–26]. Dies ist auch aus der Analogie der Propiniminium-Salze zu acetylenischen Ketonen und aus den mesomeren Grenzstrukturen zu ersehen (Schema: 3).

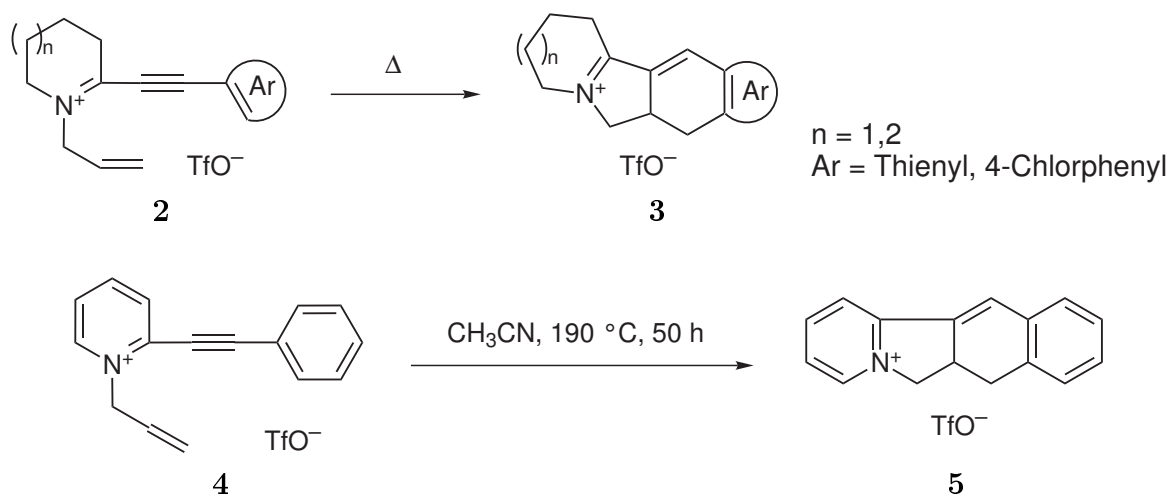
Schema 3:



Wie H. G. Herz [8,9] fand, können semicyclische N-Allylpropiniminium-Salze **2**, bei denen die Iminium-Funktion Bestandteil eines 6- oder 7-gliedrigen Ringes ist, aber auch N-Allyl-2-ethinylpyridinium-Salze **4** eine thermische Isomerisierung im Sinne einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion eingehen. Dabei stellen Arylethynylgruppen ungewöhnliche 4π -Komponenten für eine Diels-Alder-Reaktion dar, da die Aromatizität während dieser Reaktion aufgehoben werden muß. Diese Isomerisierung bietet einen eleganten Zugang zu Isoindoliumderivaten **3** bzw. **5** (Schema 4).

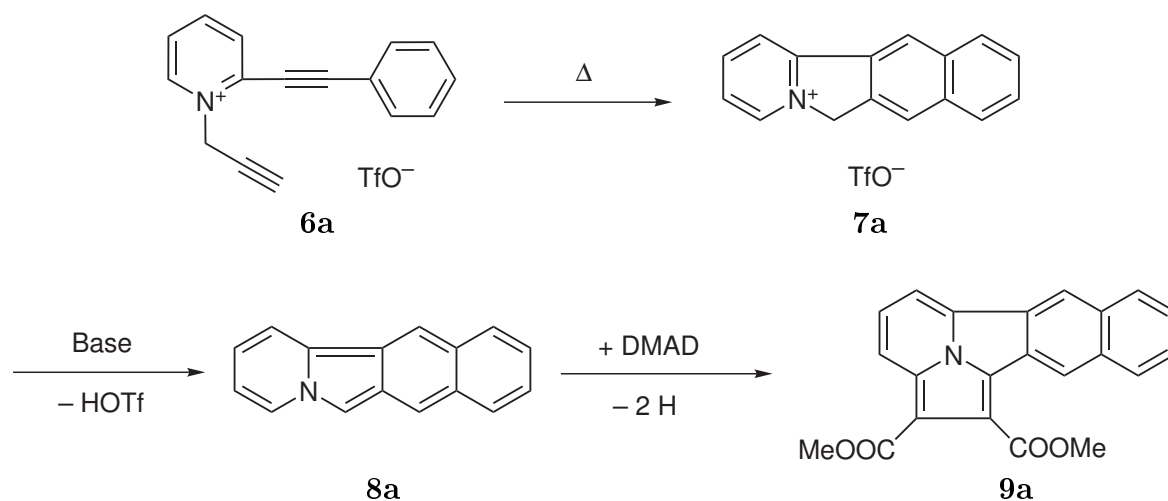
Dieser Reaktionstyp konnte in meiner Diplomarbeit [7] auf das propargylsubstituierte Derivat **6a** übertragen werden, wobei das 6*H*-Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindolium-triflat (**7a**) erstmals erhalten wurde (Schema 5). Dabei wurden auch schon einige mechanistische Untersuchungen vorgenommen, und die Aktivierungsparameter der Cyclisierungsreaktion wurden ermittelt.

Schema 4:



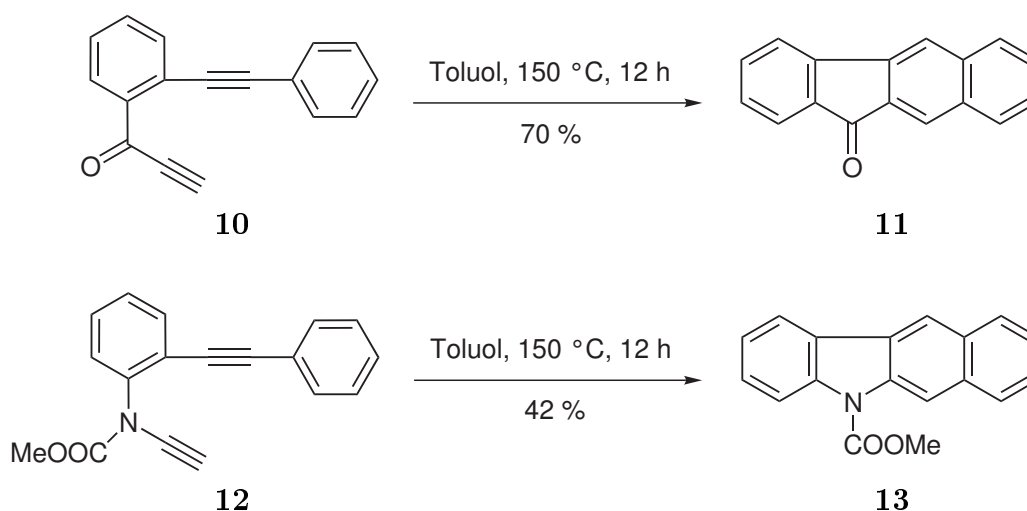
Mit der Synthese von **7a** war der Weg für das vollständig konjugierte und neutrale Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindol (**8a**) bereitet, welches einen neuen heteroaromatischen Grundkörper darstellt. Dieses stellte sich als sehr reaktives Substrat, mit einer starken Neigung zur Bildung oligomerer Produkte heraus. Immerhin gelang ein Abfangen von **8a** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (DMAD) in einer [3+2]-Cycloaddition zum Pentacyclus **9a** (Schema 5).

Schema 5:



Ähnliche Isomerisierungen, die zu verwandten Carbo- [35–60] aber auch Heterocyclen [36, 61–66] führen, sind in verschiedenen Varianten schon länger bekannt und immer noch Gegenstand aktueller, auch theoretischer [62, 66–78] Untersuchungen. Die Arbeiten widmen sich dabei der Bergman-Cyclisierung von Endiinen [46, 79, 80], der Myers-Saito- [81, 82] und Schmittel-Cyclisierung von Enin-Allenen [39, 42, 44, 45, 48–60, 63–66, 75, 83, 84], und der Cyclisierung von nichtkonjugierten Endiinen und Benzodiinen [35–38, 40, 41, 43, 46, 47, 61, 62, 85, 86]. Beispielhaft ist in Schema 6 die Cyclisierung des Benzodiins **10** zum Benzo[*b*]fluoren **11** [40] bzw. die Reaktion des Inamids **12** zum Carbazolderivat **13** [61] dargestellt. Die strukturelle Analogie zwischen **10** und **12** einerseits und Pyridiniumsalz **6a** ist offensichtlich.

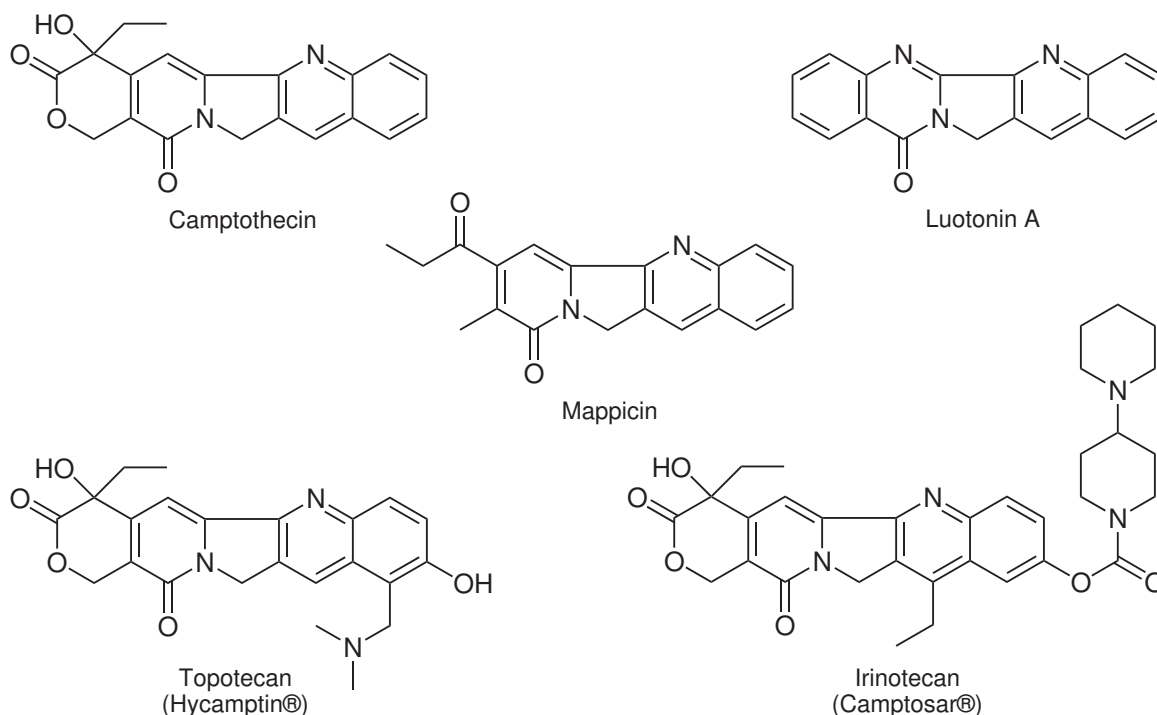
Schema 6:



Reaktionen wie die in Schema 6 gezeigten sind sehr gut untersucht, vor allem diejenigen, die zu Carbocyclen ähnlich **11** führen. Theoretische wie physikalisch-chemische Studien führten zu dem Schluß, dass die intramolekularen [4+2]-Cycloadditionen großteils über einen radikalischen Mechanismus verlaufen.

Zu **5** bzw. **7a** verwandte Heterocyclen sind aus der Natur bzw. der Pharmazie bekannt. Ihre prominentesten Vertreter sind das Camptothecin aus *Camptotheca acuminata*, Luteonin A aus *Peganum nigellastrum*, Mappicin und die zwei pharmazeutischen Produkte Topotecan und Irinotecan [87] (Schema 7).

Schema 7:

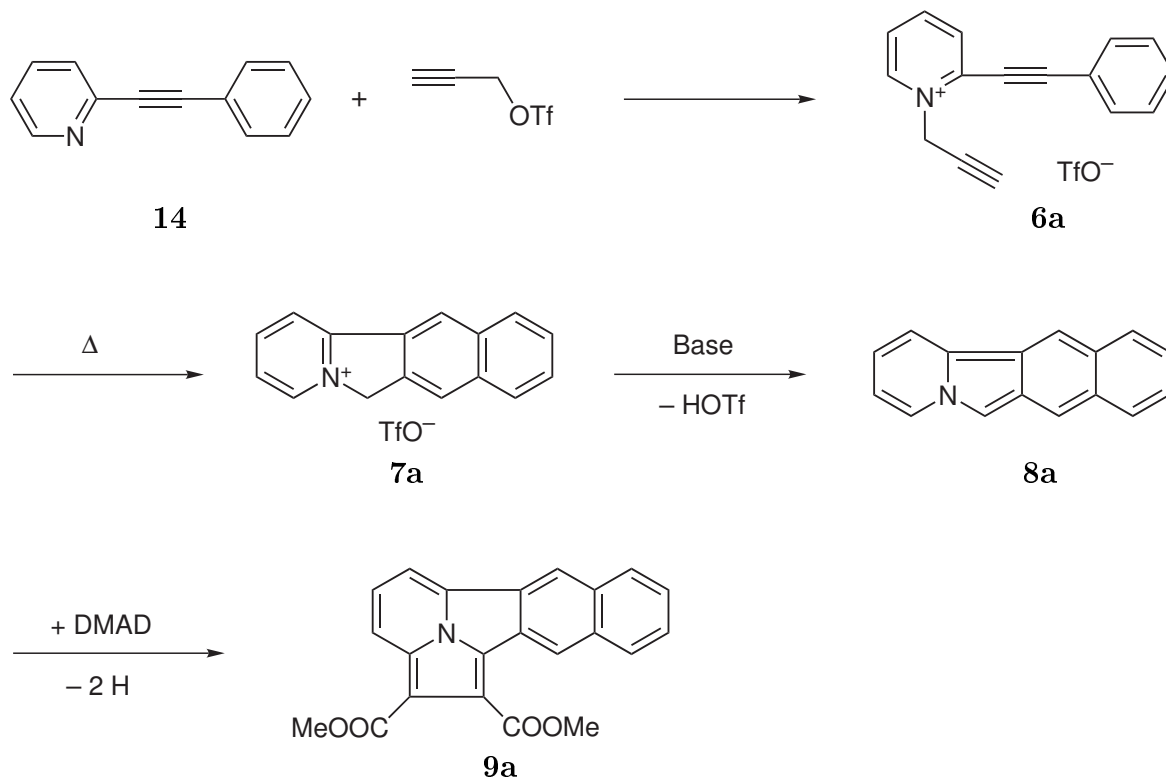


Diese und weitere Derivate finden in der Medizin hauptsächlich als Cytostatica zur Tumorbekämpfung Beachtung. Die Wirkungsweise beruht auf einer Komplexbildung des Camptothecins und seiner Analoga mit der DNA und der Topoisomerase I. Das Camptothecin interkaliert dabei in die Helix der DNA und weitet deren Struktur auf, wodurch die Funktion der Topoisomerase I als Schnitt- und Sortierenzym gehemmt wird [87, 88]. Wegen ihrer pharmazeutischen Bedeutung, wird schon seit langem an Totalsynthesen von Camptothecin bzw. von Derivaten und strukturverwandten Verbindungen gearbeitet [87, 89–100].

2 Problemstellung

Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit waren die Ergebnisse meiner Diplomarbeit [7]. Dort konnte die in Schema 8 gezeigte Synthese von Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoidol (**8a**) und seines Abfangprodukts **9a** realisiert werden. Schlüsselschritt der Synthese ist die Cycloisomerisierung von **6** zu **7**. Diese formal als intramolekulare $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition der Arylethynyl- (4π) mit der Propargyl-Einheit (2π) zu sehende Reaktion ist in dieser Form bisher noch nicht literaturbekannt. Somit bestand ein großes Interesse, diese Reaktion soweit zu entwickeln, dass sie als präparativ wertvolle Methode zur Synthese von Benzo[*f*]-annelierten Isoindolen verwendbar wird.

Schema 8:



Die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit war somit die Optimierung der einzelnen Syntheseschritte. Weiterhin sollte vor allem die Zugänglichkeit des N-Propargylpyridiniumsalzes **6a** deutlich verbessert werden. Es sollten auch weitere Synthesemöglichkeiten für Verbindungen des Typs **6** gesucht werden.

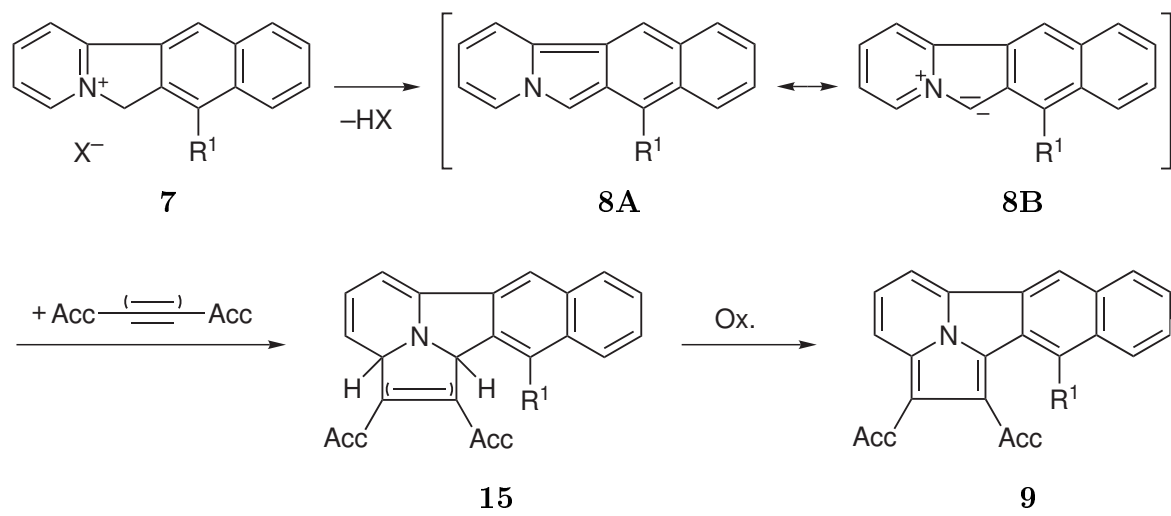
Folgenden Maßnahmen sollte Aufmerksamkeit geschenkt werden:

- Verbesserte Bedingungen für die N-Alkylierung von **14** mit Propargyl-Elektrophilen (Propargyl-triflate bzw. -halogenide).
- Verwendung substituierter Propargyl-Elektrophile.
- Optimierung der bisher problematischen thermischen Cycloisomerisierung der N-Propargylpyridinium-Salze **6a**, z. B. durch Variation der Lösungsmittel, durch lösungsmittelfreie Reaktion, durch Mikrowellen-Aktivierung.

Ein weiterer Punkt der Arbeit solle die selektive Erzeugung von **8a** ($R^1 = H$) bzw. seiner ringsubstituierten Derivate sein, welche ein konjugiertes 18π -Elektronensystem besitzen (Schema 9). Verbindung **8a** ($R^1 = H$) wurde bereits durch Gasphasenthermolyse erzeugt [101] aber nicht vollständig charakterisiert und auch weiter untersucht. Somit war die vollständige spektroskopische und chemische Charakterisierung der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung **8a** eine weitere Aufgabe.

Abfang- bzw. Folgereaktionen von **8** zielen auf den partiellen Azomethin-Charakter der Verbindung ab ($\mathbf{8A} \longleftrightarrow \mathbf{8B}$, Schema 9). Als Dipolarophile boten sich elektronenarme Alkine und Alkene an.

Schema 9:



3 Eigene Ergebnisse

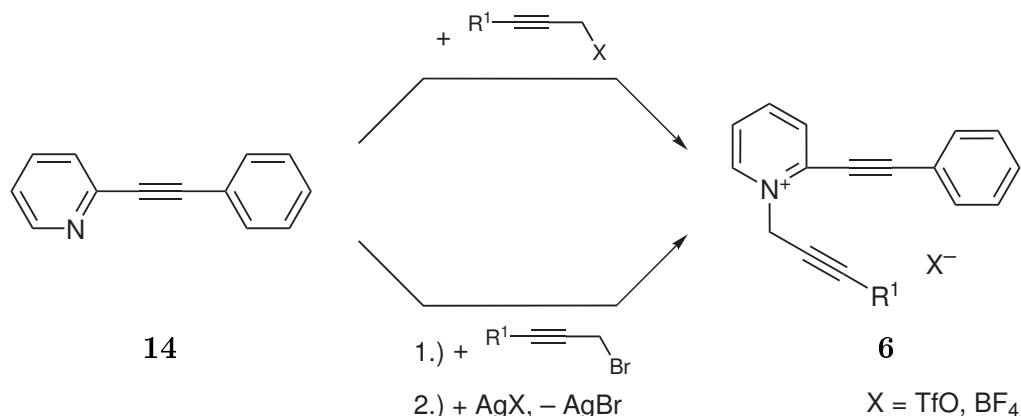
3.1 Darstellung der 2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-Salze **6**

Zur Synthese der 2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-Salze **6** war der naheliegendste Weg über die N-Alkylierung von 2-(Phenylethynyl)-pyridin mit elektrophilen Propargylderivaten (Schema 10). Verwendet wurde das Propargyltriflat, dessen Synthese und Handhabung sich schon in meiner Diplomarbeit [7] als nicht trivial herausstellte. Auch nach einigen Weiterentwicklungen und Vereinfachungen der Synthese von Propargyltriflat und seinem Derivat, dem 3-Phenylpropargyltriflat, wurde nach alternativen Alkylierungs-Reagenzien gesucht. Dazu boten sich das Propargyl-benzolsulfonat und das Propargylbromid an, die beide käuflich sind. Die Alkylierung konnte bei entsprechenden Reaktionsbedingungen mit beiden Reagenzien durchgeführt werden. Im Verlauf der weiteren Arbeiten stellte sich weder das Bromid-Salz (**6**, X = Br) noch das Benzolsulfonat-Salz (**6**, X = OSO₂Ph) als verwendbar für die weitere Synthese heraus. Die Zugänglichkeit des Bromid-Salzes stellte sich aber als präparativ einfacher als die des Triflat-Salzes heraus. Daher wurde hier mit dem nachträglichen Anionenaustausch durch Silbersalze ein weiterer Weg zu den Salzen **6** mit Triflat- bzw. Tetrafluorborat-Anionen eröffnet. Die erforderlichen Synthesen für die Ausgangssubstanzen sind nachfolgend dargestellt.

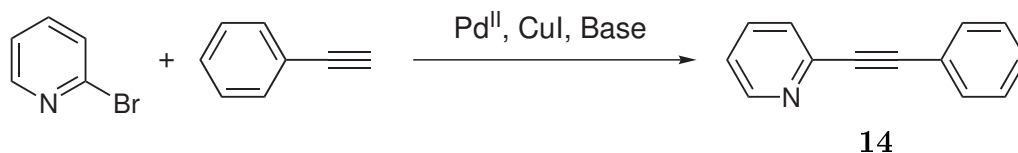
3.1.1 Darstellung von 2-(Phenylethynyl)pyridin (**14**)

Als Ausgangsverbindung für alle weiteren Synthesen diente die Verbindung **14**, welche nach Literatur [115–124] durch eine Sonogashira-Kupplung dargestellt wurde. Dazu geht man von 2-Brompyridin und Phenylacetylen aus (Schema 11).

Schema 10:



Schema 11: Sonogashira-Kupplung



Zwar war schon in [7] die Synthese mit mäßigem Erfolg durchgeführt worden, allerdings mit stark schwankenden Ausbeuten von bestenfalls 88 %. Da die Reaktionsbedingungen und vor allem die Katalysatormengen in der Literatur (siehe Tabelle 1) stark variieren, war zunächst eine Versuchsreihe erforderlich, um das in größerer Menge benötigte 2-(Phenylethynyl)pyridin (**14**) effizient darstellen zu können.

Dabei stellte sich heraus, dass die Katalysatoren Cu^I und Pd^{II} in einem Verhältnis $> 1:1$ eingesetzt, die Lösungsmittel frisch destilliert und entgast, die Reaktion bei erhöhter Temperatur (ideal 80 °C) und eher kurzer Reaktionszeit durchgeführt und mit einem wenige Molprozent betragenden Zusatz an Triphenylphosphan gearbeitet werden muß, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Die zusätzliche Menge an Triphenylphosphan soll den Palladium-Katalysator bei Anwesenheit von Chlor- oder Bromaromaten stabilisieren [116]. Ansonsten wird die Homokupplung und damit die Bildung von 1,4-Diphenyl-1,2-butadiin als Neben- oder sogar als Hauptprodukt begünstigt (Schema 12). Dieses Reaktionsverhalten unter Sonogashira-Bedingungen wird auch in [125, 126] beschrieben.

Schema 12: Homo-Kupplung

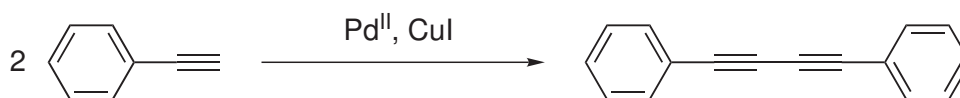


Tabelle 1: Katalysatormengen der Sonogashira-Reaktion von Schema 11

Literatur	CuI [mol%]	Pd(PPh ₃)Cl ₂ [mol%]	PPh ₃ [mol%]	Ausbeute [%]
[115]	5	5		98 ^a
[118]	2	3		92 ^a
[119]	1	0.7		62 ^b
[123]	10	5		99 ^a
Eigenes Ergebnis	1.1	0.6	3.2	99 ^a , 98 ^b

^aRohausbeute, ^bReinausbeute

Auch für die Form des Produktes sind unterschiedliche Angaben zu finden, vom gelben Öl bis zu farblosen Kristallen gehen die Literaturangaben. Nach eigenen Erfahrungen ergeben sich bei sorgfältiger Aufreinigung blaßgelbe Kristalle, welche am Licht innerhalb von Stunden stark nachdunkeln und nach wenigen Tagen ein intensiv gelbes zähfließendes Öl ergeben. Aus diesem Öl kann jedoch durch Zugabe von Diethylether und mehrtägige Aufbewahrung im Gefrierschrank wieder das annähernd farblose, kristalline Produkt größtenteils zurückgewonnen werden. Was genau die gelbe Farbe verursacht, konnte nicht geklärt werden. Das Produkt sollte nach den in Lit. [119] veröffentlichten UV/Vis-Spektren farblos sein, da die Absorption im Bereich bis 315 nm mit den Hauptbanden bei 310.6, 301.3 und 292.5 nm liegt und im sichtbaren Bereich quasi keine Absorption vorliegt.

3.1.2 Darstellung von 3-Phenylpropargylalkohol (16)

Für die Isomerisierung, wie sie in Kap. 3.2 beschrieben ist, sollte außer dem N-Propargylpyridiniumsalz **6a** auch das N-(3-Phenylpropargyl)pyridiniumsalz herangezogen werden. Die Substituentenvariation am Propargylsystem hat elektronische wie sterische Konsequenzen und sollte daher einen Hinweis auf den Mechanismus geben. Zum einen ist der Phenylsubstituent bekannt für seinen stark stabilisierenden Einfluß auf radikalische und ionische Zwischenstufen durch Konjugation mit seinem π -System. Durch

seine Größe sollte sich ein genügend großer sterische Einfluß ergeben, falls dieser für die Reaktion überhaupt relevant war. In der Literatur sind viele Radikalcyclisierungen von strukturell verwandten arylsubstituierten Enin-Allenen [45, 50, 52, 84] und Endiinen [36–38, 40, 41, 47, 61, 62, 85, 86] bekannt und sehr gut untersucht.

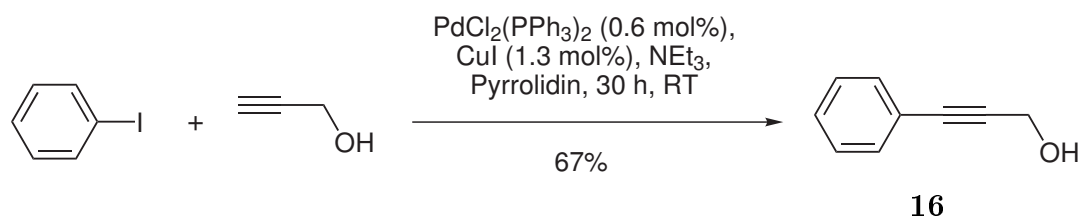
Für die Synthese des nun benötigten 3-Phenylpropargylalkohols (**16**) stehen prinzipiell zwei gängige Methoden zur Verfügung: Einmal die Sonogashira-Reaktion zur Kupplung der Phenylkomponente mit Propargylalkohol, andererseits die Reduktion des käuflichen 3-Phenylpropargylsäureethylesters mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol.

3.1.2.1 Sonogashira-Kupplung von Propargylalkohol mit Iodbenzol

Die Kupplung von 9-Bromanthracen und anderen Halogenaromaten mit 2-Methylbut-3-in-2-ol mit Ausbeuten von bis zu 70 % wurde häufig in der Literatur beschrieben [127–130]. Die Synthesevorschriften sind jedoch nicht direkt auf die Kupplung mit Propargylalkohol übertragbar, da diese sehr speziell darauf ausgerichtet sind, dass anschließend über eine Retro-Favorsky-Reaktion Aceton abgespalten wird.

Eine der wenigen literaturbekannten Methoden zur Kupplung von Iodbenzol mit Propargylalkohol erreicht eine Ausbeute von nur 55 % bei einem Einsatz von 10 mol% Pd-Katalysator [131]. Die angegebenen Reaktionsbedingungen mit einer wässrigen Acetonitril-Lösung und ohne Kupfer-Cokatalysator führten bei meinen eigenen Arbeiten zu keiner Reaktion. Das veranlasste mich, auf die Erfahrungen von Kap. 3.1.1 zurückzugreifen (Schema 13). Dies ergab nach allerdings langer Reaktionszeit von 30 h bei Raumtemperatur eine befriedigende Ausbeute von 67 %.

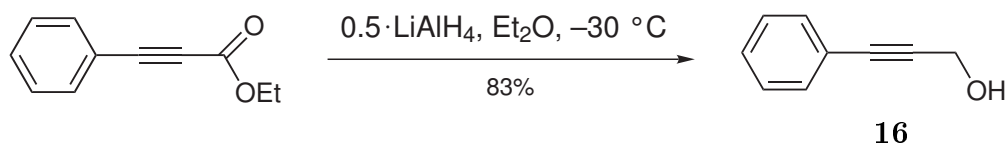
Schema 13: 3-Phenylpropargylalkohol durch Sonogashira-Kupplung



3.1.2.2 3-Phenylpropargylalkohol aus Phenylpropioisäureester

In Lit. [132] wird die Reduktion von Phenylpropioisäuremethylester mit Lithiumalanat beschrieben, welche sich auf den käuflichen Ethylester übertragen ließ (Schema 14). Abweichend von Lit. [132,133] muß allerdings gesagt werden, dass bei der beschriebenen Konzentration von 1.00 mol l^{-1} das Alkin schon zu einem deutlichen Anteil zum Alken reduziert wurde. Dies konnte jedoch durch Verdünnen der Reaktionslösung auf 0.24 mol l^{-1} fast vollständig vermieden werden.

Schema 14: Reduktion von Phenylpropioisäureester mit LiAlH_4



3.1.3 2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-Salze 6

Die Darstellung des Pyridiniumsalzes **6a** wurde durch eine N-Alkylierung von **14** realisiert. Dazu wurde zuerst auf die in unserem Arbeitskreis von *H.-G. Herz* eingeführte Methode der Alkylierung von **14** mit Alkyltrifluormethansulfonaten zurückgegriffen [8, 9, 134, 135]. Da allerdings Alkyltriflate im allgemeinen nicht besonders einfach isolierbare [136] und handhabbare Substanzen sind und das Propargyltriflat sich als besonders labil, schwer und in geringer Ausbeute zu isolierende und nur kurze Zeit lagerfähig Substanz herausstellte, wurden auch weitere Alkylierungsreagenzien untersucht. Im Einzelnen waren dies Propargylbromid (Kap. 3.1.3.2) und Propargyl-benzolsulfonat (3.1.3.3), welche beide käuflich sind und gekühlt und abgedunkelt problemlos lagerfähig sind.

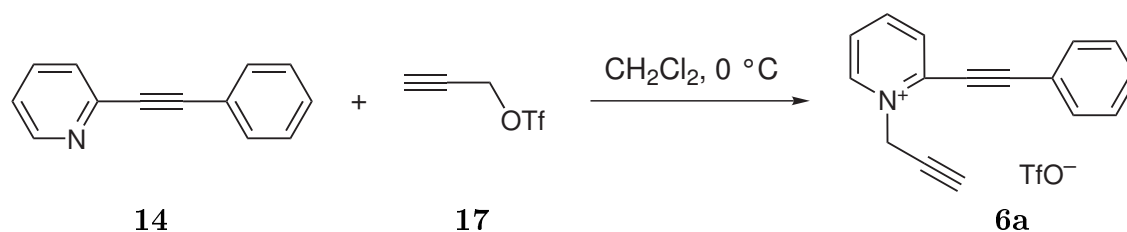
3.1.3.1 Synthese von 2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-triflat 6a

3.1.3.1.1 Durch Alkylierung von 2-(Phenylethynyl)pyridin (**14**) mit Propargyltrifluormethansulfonat (**17**)

Wenn Propargyltriflat (**17**) erst einmal in reiner Form zur Verfügung steht, gestaltet sich die Alkylierung von **14** problemlos und liefert das Pyridiniumsalz **6a** in einer Ausbeute von 81 % durchführbar. Als absolut notwendig stellte sich der Ausschluß von

Feuchtigkeit bei der Reaktion und der Aufarbeitung heraus, welche in der Regel aus einer Fällung des Rohproduktes und einer anschließenden Umkristallisation bestand. Auch geringe Feuchtigkeitsspuren durch ungenügend ausgeheizte Gefäße oder nicht frisch absoluierte Lösungsmittel führten während der Reaktion zu einer sofortigen dunkelgrünen Färbung der Lösung. Auch bei der Aufarbeitung musste mit der selben Sorgfalt vorgegangen werden, da sich sonst ein schwarzgrünes Öl abschied, welches die weitere Isolierung des Produktes deutlich erschwerte. Das Produkt konnte als farbloses kristallines Pulver erhalten werden, welches sich als nicht hygroskopisch herausstellte. Das Produkt ist allerdings in Lösung gegenüber Wasser, Alkoholen und anderen nucleophilen Reagenzien äußerst empfindlich.

Schema 15:

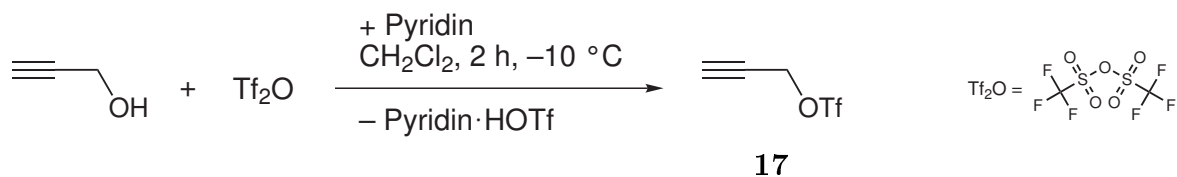


In meiner Diplomarbeit [7] wurde schon über die Problematik der Darstellung und vor allem der Isolierung von Propargyltriflat (**17**) berichtet. Dort konnte zwar von einer Ausbeute von 20 % berichtet werden, wohingegen in Lit. [137] eine Ausbeute von 28 % beschrieben wird. Da aber beide Ausbeuten nicht befriedigend sind, habe ich in meiner Diplomarbeit [7] die Synthesestrategie abgewandelt.

Wie in Lit. [138, 139] schon beschrieben, können empfindliche Alkyltriflate erzeugt und in einer Eintopfreaktion gleich weiter mit dem zu alkylierenden Substrat umgesetzt werden. Dies umgeht die Aufarbeitung, Lagerung und weitere Handhabung der empfindlichen aber auch gesundheitsgefährdenden Alkylierungsmittel. Diese Verfahrensweise wurde in den hier durchgeführten Synthesen angewendet. Eine weitere Problematik bestand in der Natur der nucleophilen Base, welche unter den Bedingungen der Esterbildung auch schon leicht von dem gebildeten Triflatester alkyliert wurde. Daher wurde die Reaktion in [7] so durchgeführt, dass das Trifluormethansulfonsäureanhydrid, verdünnt mit Dichlormethan, vorgelegt und gekühlt wurde und dann der Alkohol mit Pyridin (< 10 % Überschuss) ebenfalls in Dichlormethan gelöst langsam

zugetropft wurde (Schema 16). Dies sollte sicherstellen, dass nie mehr Pyridin anwesend war, als gerade protoniert und damit nicht mehr alkyliert werden konnte. Nach Umkristallisieren erhielt man in hoher Reinheit und in einer Ausbeute von 46 % das Produkt als farbloses kristallines Pulver.

Schema 16:



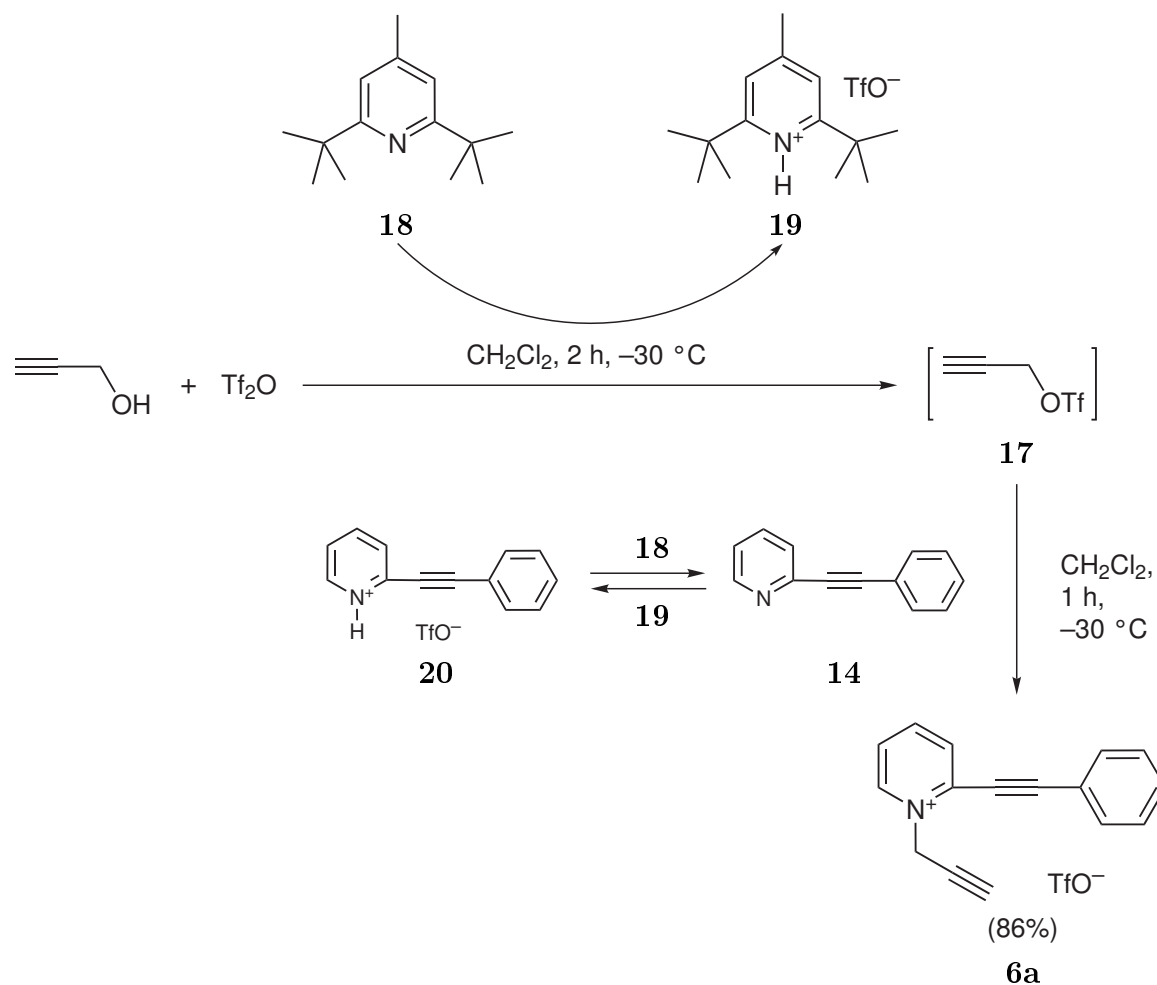
Um nun die Problematik mit der Alkylierung der Base zu vermeiden, wurde auch versucht, möglichst wenig nucleophile Basen einzusetzen. Da die Verwendung von Triethylamin und Hünig-Base (Ethyldiisopropylamin) [140] keine Verbesserung gegenüber Pyridin erbrachte, wurde auf das käufliche 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (DtBMP) (**18**) [141, 142] zurückgegriffen.

Analog Lit. [143, 144] wurde die Synthese von **17** und dessen direkte Umsetzung mit **14** durchgeführt (Schema 17). Als ein Nachteil dieser Base kann der Preis von über 5000 € pro Mol angeführt werden. Andererseits konnte mit dem Einsatz dieser nicht-nucleophilen Base die Ausbeute an **6a** mit 86 % gegenüber dem Einsatz von Pyridin fast verdoppelt werden.

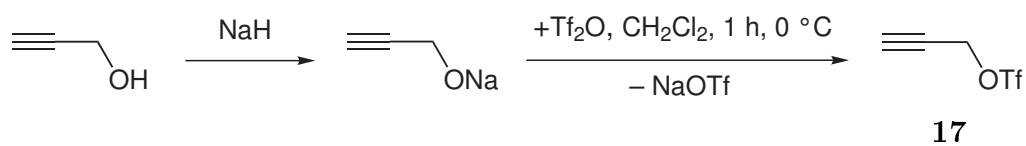
Die als Nebenprodukte entstehenden protonierten Pyridiniumsalze **20** und **19** können durch Deprotonierung mit wasserfreiem Natriumcarbonat und anschließende Trennung durch Säulenchromatographie annähernd quantitativ wieder in die Ausgangsverbindungen **14** und **18** überführt werden.

Um die Synthese weiter zu vereinfachen, wurde überlegt ob nicht der Zusatz einer zusätzlichen Base vollständig umgangen werden konnte. Da die Base nur als Protonenfänger eingesetzt wurde und das Trifluormethansulfonat-Anion keine störenden Einflüsse auf die Reaktion noch auf das Produkt hatte, war die logische Konsequenz, die Base von vornherein auszuschließen. Dies wurde dadurch realisiert, dass die Propargylkomponente als Natriumpropargylat eingesetzt wurde (Schema 18).

Schema 17:



Schema 18:

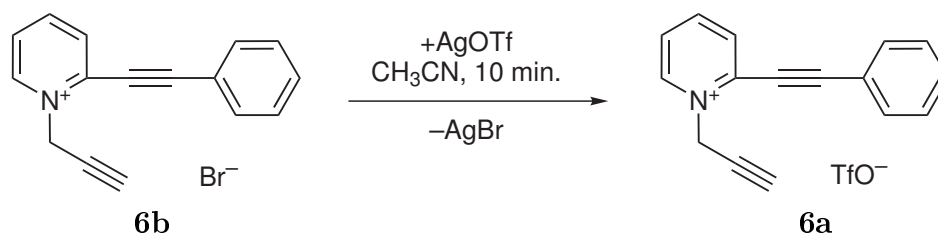


Da das als Nebenprodukt anfallende Natriumtriflat aus der Reaktionslösung größtenteils ausfällt, konnte es problemlos abgetrennt werden. Dies vereinfacht und verkürzt die spätere Aufarbeitung des Endproduktes erheblich. Die erreichte Ausbeute von 53 % liegt unterhalb der bei der Arbeitsweise mit der Base **18** durchgeführten Synthese. Dies ist aber recht gut zu verschmerzen, da die Reaktion so deutlich günstiger und mit weniger Arbeitsaufwand in recht großem Maßstab (100 mmol) durchführbar ist.

3.1.3.1.2 Durch Anionenaustausch am Bromidsalz **6b**

Das Triflatsalze **6a** kann auch durch den Anionenaustausch am Bromidsalz **6b** (Kap. 3.1.3.2) mit Silbertrifluormethansulfonat [148–150] erhalten werden (Schema 19).

Schema 19:



Dabei wurde die Tatsache ausgenutzt, dass das Salz **6a** und Silbertrifluormethansulfonat beide in Acetonitril sehr gut löslich sind, aber das gebildete Silberbromid quantitativ aus der Reaktionslösung ausfällt. Dies ist auch die Triebkraft für die vollständige Umsetzung und garantierte ein bromidfreies Produkt, wie es für die weitere Umsetzung (siehe Kap. 3.2.1) notwendig war.

Die Ausbeute von nur 88 % kann auf nicht vermeidbare Verluste bei der Umkristallisation zurückgeführt werden, da diese Reaktion nur in einer Ansatzgröße von 0.4 mmol durchgeführt wurde. Auf einen größeren präparativen Ansatz wurde verzichtet, da das Triflatsalz **6a** schon in genügender Menge für die weiteren Arbeiten vorhanden war und nur noch eine weitere einfache Synthesemöglichkeit aufgezeigt werden sollte. Trotzdem kann unter Berücksichtigung der Ausbeute von **6b** eine Gesamtausbeute über zwei Stufen von immer noch 63 % als akzeptabel angesehen werden. Vor allem, wenn man bedenkt, dass dies den einfachsten und schnellsten Zugang zum Triflatsalz **6a** darstellt. Hierbei ist allerdings noch zu berücksichtigen, dass Silbertrifluormethansulfonat mit einem Preis von etwa 1500 € pro Mol die Kosten der Synthese entsprechend erhöht.

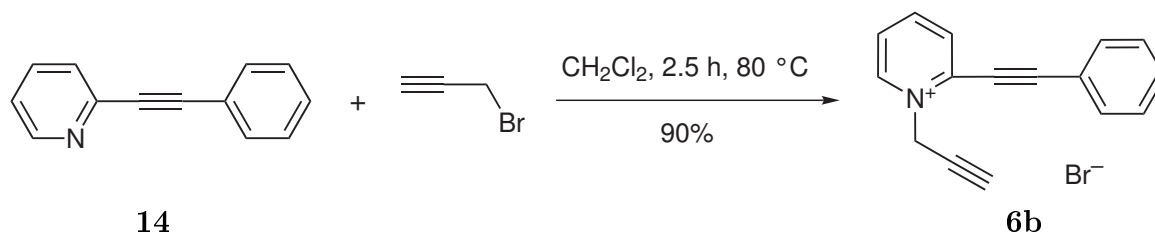
3.1.3.2 Darstellung von N-Propargylpyridinium-bromid **6b**

Für die Alkylierung von Pyridin **14** mit Propargylbromid (Schema 20) war erst eine eingehende Optimierung notwendig, da die Umsetzung sich im Gegensatz zu der in Lit. [9] beschriebenen Umsetzung von **14** mit Allylbromid, als machbar aber nicht trivial herausstellte. Die Reaktion, wie sie in Lit. [145, 146] für aktivierte Pyridine bei

Raumtemperatur in Dichlormethan und Reaktionszeiten von 12 Stunden bis 3 Tagen beschrieben ist, ergibt im Fall von **14** auch nach mehrfacher Reaktionszeit nur geringste Ausbeuten. Dies kann mit dem elektronenziehenden Effekt des Phenylethynyl-Substituenten in **14**, welcher also für die N-Alkylierung deaktivierend wirkt, erklärt werden. In Lit. [147] wurde die N-Alkylierung von 2-Chlor- bzw. 2-Brompyridin mit Propargylbromid durch 24-stündige lösungsmittelfreie Reaktion unter Rückflußbedingungen beschrieben. Bei der Anwendung auf **14** und Propargylbromid entstand aber ein nicht mehr weiter aufzuarbeitendes schwarzes Öl.

Gute Ergebnisse konnten mit einer Lösung der Edukte in Dichlormethan mit einer Konzentration von 0.30 mol l^{-1} an Pyridinkomponente und 0.32 mol l^{-1} Propargylbromid erhalten werden, wenn man in einem Druck-Schlenkrohr 2.5 h lang auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzte. Da bei der Reaktion das Produkt wegen seiner geringen Löslichkeit aus Dichlormethan als kristalline Masse ausfällt, konnte sehr einfach durch Absaugen der Suspension und Nachwaschen mit Dichlormethan, um überschüssiges Propargylbromid zu entfernen, aufgearbeitet werden. Das Produkt fiel auch ohne weitere Umkristallisation elementaranalysenrein an.

Schema 20:



Das Salz **6b** ist in Acetonitril nur schwer löslich (8 mmol l^{-1}), in Dichlormethan und THF praktisch unlöslich. Das Salz scheint nicht hygroskopisch zu sein, zumindest konnte bei einer über 8 Tage an Luft gelagerten Probe keine Gewichtszunahme festgestellt und auch im anschließend aufgenommenen NMR-Spektrum keine Wasseraufnahme detektiert werden.

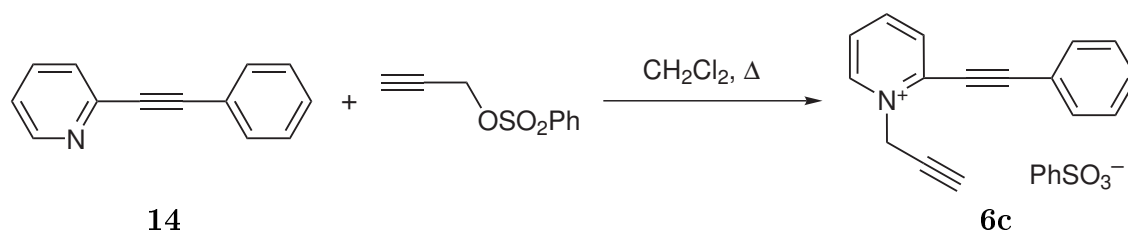
Die Anwesenheit des Bromidions stellte sich zwar für die geplante thermische Cyclisierung (siehe Kap. 3.2.2) als unbrauchbar heraus, die besonders einfache Synthese des Bromid-Salzes ermöglicht aber einen schnellen und günstigen Zugang zu den dafür geeigneten Salzen **6a** und **6d** wie in Kap. 3.1.3.1.2 und 3.1.3.4 beschrieben wird.

3.1.3.3 Darstellung von N-Propargylpyridinium-benzolsulfonat **6c**

Das Propargyl-benzolsulfonat stellt neben dem Bromid ein weiteres für die N-Propargylierung von Pyridin **14** geeignetes günstig käufliches Reagenz dar (Schema 21). Das Benzolsulfonat sollte als stärkeres Alkylierungsreagenz im Vergleich zu Bromid eine kürzere Reaktionszeit bzw. mildere Reaktionsbedingungen ermöglichen.

Dies stellte sich zwar als prinzipiell richtig heraus, jedoch konnte das Salz **6c** immer nur nach mehreren Aufarbeitungsschritten rein erhalten werden. Auch die Ausbeuten, welche mit 40–45 % nicht als befriedigend gelten können, rechtfertigen den größeren Aufwand bei der Aufarbeitung nicht. Nach dem sich das Benzolsulfonat-Salz **6c**, wie in Kap. 3.2.2 beschrieben, als genauso unbrauchbar für die thermische Isomerisierung herausstellte wie das Bromid, war der Nutzen dieser Synthese weiter eingeschränkt.

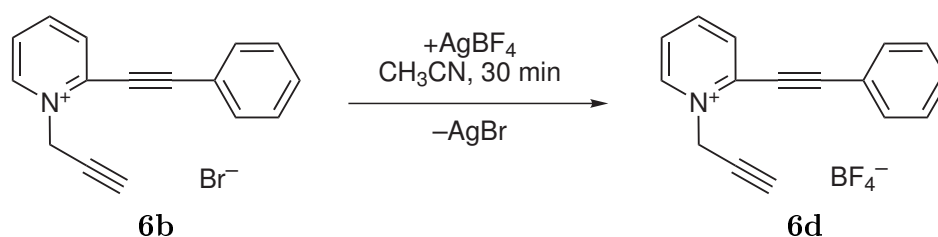
Schema 21:



3.1.3.4 Darstellung von N-Propargylpyridinium-tetrafluorborat **6d**

Wie das Triflat-Salz (siehe Kap. 3.1.3.1.2) konnte auch das Tetrafluorborat-Salz **6d** durch Anionenaustausch aus dem Bromid **6b** hergestellt werden (Schema 22). Da hierbei ein weit größerer präparativer Ansatz verwendet wurde, konnte das Tetrafluorborat praktisch verlustfrei in einer Ausbeute von 98 % erhalten werden.

Schema 22:



3.1.3.5 Darstellung des N-(3-Phenylpropargyl)pyridinium-Salzes **6e**

Für die Synthese des (3-Phenylpropargyl)-substituierten Pyridiniumsalzes **6e** wurde ähnlich wie beim Triflatsalz **6a** (Kap. 3.1.3.1.1) vorgegangen. Dabei wurde überraschenderweise ein gelbliches kristallines Produkt erhalten, welches sich als das tetracyclische Pyridiniumsalz **7e** identifizieren ließ (Schema 23). Auf diese Umwandlung wird in Kap. 3.2.3 genauer eingegangen.

Das Salz **6e** konnte erhalten werden, wenn die Temperatur während der Reaktion sowie während der Aufarbeitung bei $\leq 0\text{ °C}$ gehalten wurde. In dem dabei isolierten Rohprodukt ließ sich das Alkylierungsprodukt **6e** durch NMR-Spektroskopie eindeutig identifizieren (Abb. 1) und die Ausbeute durch Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zu etwa 38 % bestimmen. Bei Versuchen, **6e** bei Raumtemperatur weiter zu reinigen, isomerisierte es vollständig zu **7e**.

Schema 23:

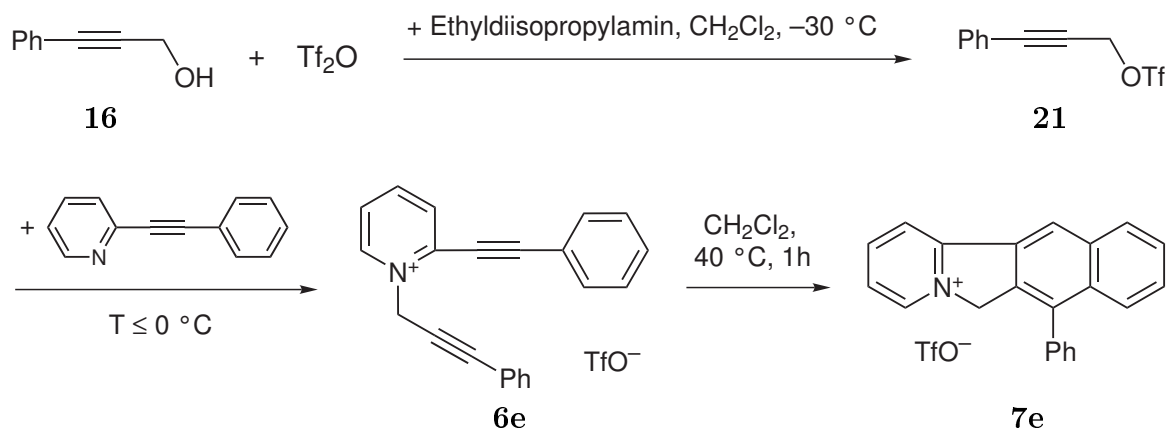
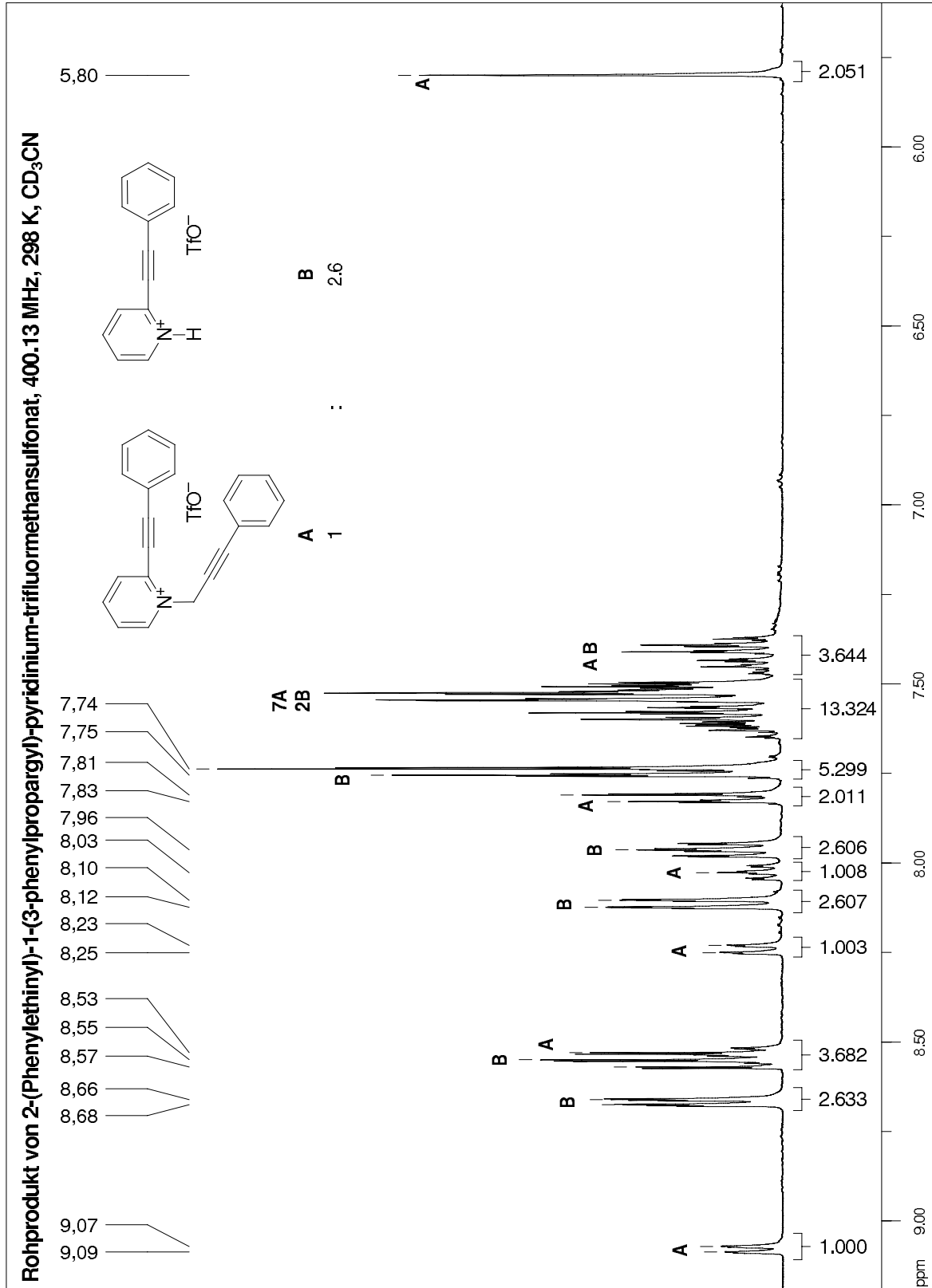


Abbildung 1: ^1H -NMR-Spektrum des ungereinigten Reaktionsproduktes der Synthese von **6e** ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 400 MHz, 298 K)



3.1.3.6 Spektroskopische Charakterisierung der Salze **6**

Charakteristische Banden im IR-Spektrum der 2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-Salze **6a–d** sind in Tabelle 2 dargestellt. Hierbei ist die Bande der C,C-Dreifachbindung des Propargylrestes deutlich schwächer als diejenige der 2-(Phenylethynyl)pyridinium-Dreifachbindung. Dies kann durch die deutlich stärkere Polarisierung der letzteren erklärt werden. Diese starke Polarisierung ist auch aus der sehr unterschiedlichen chemischen Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale der beiden acetylenischen Kohlenstoffatome ersichtlich. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, liegt diese bei etwa 109 ppm für das dem Phenylrest benachbarte und etwa 80 ppm für das Pyridylsubstituierte Kohlenstoffatom. Wenn man nun diese Werte mit denen von Phenylacetylen vergleicht, so ergibt sich eine um etwa 25 ppm größere Tieffeldverschiebung für das zum Pyridiniumsubstituenten β -ständigen Kohlenstoffatom. Weitere bemerkenswert tieffeldverschobene Signale sind die des Pyridin-C-6- und des NCH_2 -Kohlenstoffatoms, welche bei etwa 147 bzw. 50 ppm erscheinen. Ebenso sind die Protonensignale (Tab. 3) des Pyridin-6-H und der Methylengruppe mit 9.1 bzw. 5.6 ppm entsprechend deutlich zu tieferem Feld als gewöhnlich verschoben. Diese starken Verschiebungen sind für Kerne in der Nachbarschaft des Pyridinium-Stickstoffatoms typischen. Der Übergang vom Propargyl- zum (3-Phenylpropargyl)-Substituenten (**6a** \rightarrow **6e**) führt zu einer weiteren Tieffeldverschiebung der NCH_2 -Protonensignale um 0.2 ppm. Die acetylenischen Kohlenstoffatome wurden durch die chemische Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum und C,H-long-range-Spektren (HMBC und HMQC) identifiziert. Im Fall des terminalen C-Atoms des Propargylrestes erfolgte die eindeutige Zuordnung durch C,H-Korrelations-Spektroskopie (HSQC).

Tabelle 2: Charakteristische IR-Banden der Salze **6a–d** (KBr-Presslinge [cm^{-1}])

ν ($\text{C}\equiv\text{C}$)	6a	6b	6c	6d
(Py-)C \equiv C(-Ph)	2218	2226	2225	2223
(NCH ₂ -)C \equiv C(-H)	2186	2187	2185	2183

Tabelle 3: Charakteristische ¹H-NMR-Daten der Salze **6a–d**
(400 MHz, [D₃]-Acetonitril, δ -Werte in ppm)

Zuordnung,	6a	6b	6c	6d	6e
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3.29	3.27	3.28	3.27	–
NCH ₂	5.61	5.58	5.63	5.66	5.80
6-H _{Py}	9.02	8.99	9.10	9.14	9.08

Tabelle 4: Charakteristische ¹³C-NMR-Daten der Salze **6a–d**
(100 MHz, [D₃]-Acetonitril, δ -Werte in ppm)

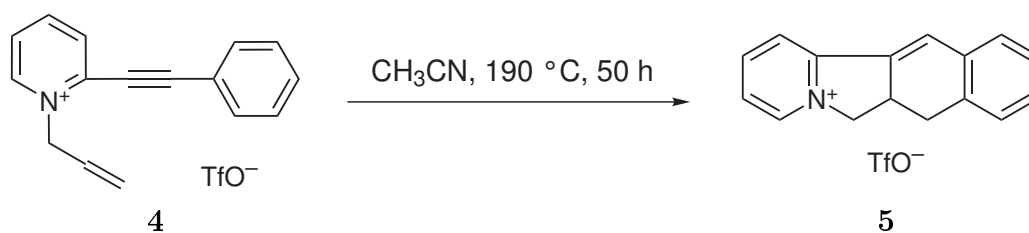
Zuordnung,	6a	6b	6c	6d	Phenylacetylen
NCH ₂	50.7	50.7	50.6	50.5	
$\equiv\text{CH}$	74.4	74.5	74.7	74.4	
CH ₂ C \equiv	81.6	81.4	81.2	81.3	
Py-C \equiv	80.4	80.4	80.5	80.3	77 (H-C \equiv)
$\equiv\text{C}-\text{Ph}$	109.2	109.1	108.8	109.0	84
C-6 _{Py}	147.2	147.2	149.5	147.1	

3.2 Thermisch induzierte Cycloisomerisierung der Pyridiniumsalze 6

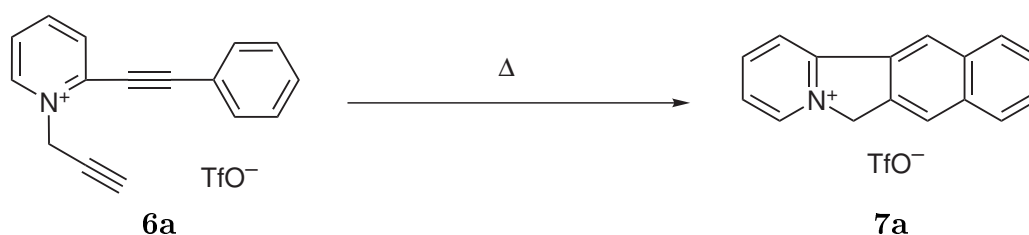
3.2.1 Darstellung von 6*H*-Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindolium-triflat (7a)

Die Umsetzung, wie sie in Lit. [8,9,27–29] für das 2-(Phenylethynyl)-1-allylpyridinium-triflat **4** zum 6,6a-Dihydro-7*H*-benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindolium-triflat **5** beschrieben ist (Schema 24), diente als Vorlage für die Isomerisierung des Pyridiniumsalzes **6a** zum neuartigen Isoindolium-triflat **7a** (Schema 25).

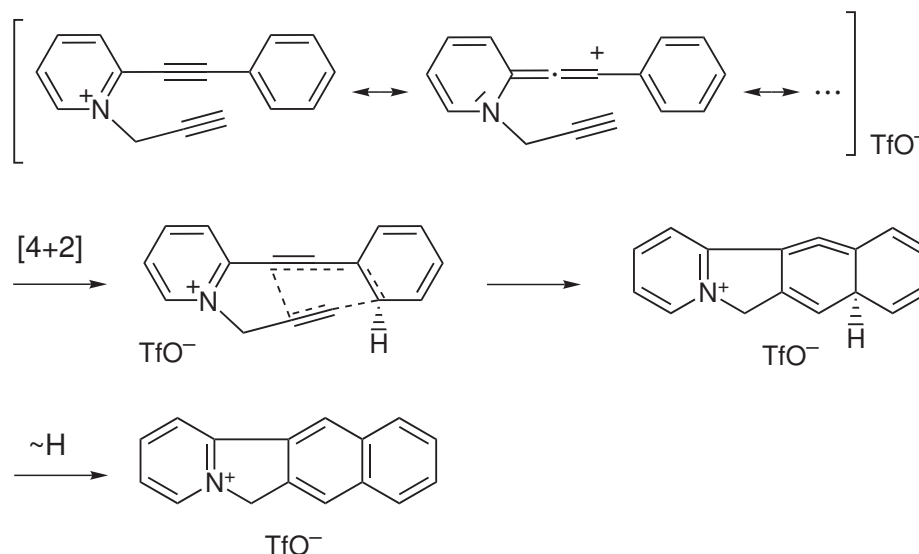
Schema 24:



Schema 25:



Formal handelt es sich bei diesen Isomerisierungsreaktionen um intramolekulare [4π + 2π]-Cycloadditionen, die von einer H-Verschiebung begleitet sind (Schema 26). Die Diskussion des Mechanismus und die Aufklärung des Reaktionsverlaufes, ob eher konzertiert, polar oder radikalisch, sind in [7–9, 27] erfolgt, soweit die zur Verfügung stehenden Daten es erlaubten. Weitere Ergebnisse und Diskussionen sind in Kap. 3.2.4 enthalten.

Schema 26: Schematische Darstellung der Cycloisomerisierung **6a** → **7a**

3.2.1.1 Konventionelle thermische Isomerisierung

Die ersten Versuche mit der thermisch induzierten Reaktion von **6a** zu **7a** sind in meiner Diplomarbeit [7] beschrieben. Dort sind auch detaillierte Beschreibungen zur versuchten Mechanismenaufklärung mittels Deuterierungsversuchen, zur Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion, zur Kinetik und zu quantenchemischen Rechnungen enthalten. Das erreichte Optimum der präparativen Umsetzung lag bei einer Reaktionszeit von 320 h bei 80 °C, einer Aufarbeitungszeit bis zur elementaranalysenreinen Substanz von mehreren Wochen und einer erhaltenen Ausbeute von 60 %.

Der nicht als befriedigend geltende Aufwand für die Durchführung gab nun Anlass, die Reaktionsführung noch deutlich weiter zu optimieren. Dazu wurden zwei grundsätzliche Möglichkeiten in Betracht gezogen; einerseits der Einsatz eines Reaktionskatalysators, andererseits die Erhöhung der Reaktionstemperatur. Letzteres war schon mit wenig Erfolg in [7] teilweise angegangen worden, scheiterte aber teilweise an den mit erhöhter Temperatur schneller zunehmenden Nebenreaktionen. In den folgenden Kapiteln werden nun Versuche und Erfolge der Reaktionsoptimierung beschrieben.

Die begrenzte Druckfestigkeit der verwendeten Druck-Schlenkrohre und ihrer Verschlüsse ergab gewisse apparative Probleme bei den entsprechend hohen Temperaturen. Diese Problematik konnte durch den Einsatz eines Edstahlautoklaven mit Heiz-

mantel, Druckgasanschluß und Teflonauskleidung umgangen werden. Der Einsatz des Autoklaven, welcher einen Einsatzbereich von max. 200 °C bei 150 bar Druck hatte, erbrachte auch eine größere Sicherheit bei der Reaktionsführung unter Druck, da während dieser Arbeit schon zweimal die Druck-Schlenkrohre aus Glas geborsten waren.

Weiterhin war als vorteilhaft anzusehen, dass über die Gaseinleitung am Kopf des Autoklaven nach dem Befüllen mit der Reaktionslösung durch diese hindurch Argon geleitet werden konnte. Als wichtig für die Reaktionsführung und Verminderung von Nebenreaktionen stellte sich im Laufe mehrerer Versuchsreihe der absolute Ausschluß von Feuchtigkeit und Verunreinigungen im verwendeten Lösungsmittel und im Reaktionsgefäß heraus. Um dies zu erreichen, wurde das als Lösungsmittel verwendete Acetonitril nicht mehr nur über Phosphorpentoxid getrocknet und destilliert, sondern schon vorher über KOH vorgetrocknet und gereinigt [152]. Durch die genannten Maßnahmen konnte die Ausbeute bei 62 % in etwa beibehalten, aber die Reaktionszeit auf 1 h bei 150 °C und die Aufarbeitung bis zum elementaranalysenreinen Produkt auf 3 Tage verkürzt werden.

3.2.1.2 Mikrowelleninduzierte Isomerisierung

Um die Reaktionszeit zu verkürzen, wurde in dieser Arbeit auch versucht, die Reaktion durch Mikrowellenbestrahlung zu induzieren. Die Aussicht, damit die Reaktionszeiten deutlich zu verkürzen, wurden als hoch betrachtet, da das zu aktivierende Molekül ionisch und mit einem genügend großen Dipolmoment ausgestattet ist. Dies führt zu einer direkten Mikrowellenabsorption und somit zu einer direkten Anregung des Reaktanden. Des weiteren wurde in stark polaren Lösungsmitteln gearbeitet, was zusätzlich zu einer guten Mikrowellenabsorption der Reaktionslösung und somit zu deren Erwärmung führt. Erfolge mit mikrowelleninduzierten Reaktionen in der organischen Chemie sind hinreichend bekannt [153–156], auch im Bereich der Cycloadditionen [157].

Erste Versuche wurden in einem haushaltsüblichen Mikrowellenofen (800 W) durchgeführt. Dabei traten erste Schwierigkeiten mit der Reproduzierbarkeit der eingestrahlten Energiemenge und der Tauglichkeit von Reaktionsgefäßen auf. Da alle Kunststoffschraubdeckel, welche für Schraubdeckelgläser und Schlenkrohre zur Verfügung standen, sich in der Mikrowellenstrahlung heftig erwärmten und entweder schmolzen oder

sich zersetzten, wurden abgeschmolzene Ampullen und NMR-Röhrchen verwendet. Um die Schwankungen bei der Energiezufuhr etwas zu kompensieren, wurde zusätzlich zu dem Reaktionsgefäß noch ein oder mehrere Gefäße mit Wasser in die Mikrowelle gegeben. Mit diesem Aufbau konnten erste Versuche durchgeführt werden, welche auch teilweise zu einer Reaktion führten und, wie aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen hervorging, auch eine eindeutige Bildung des gewünschten Salzes **7a** ergaben. Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte durch entsprechend hohe Einstrahlung deutlich beschleunigt werden, wobei keine exakten Angaben zur Temperatur und Energiemenge zur Verfügung stehen.

Da die Haushaltsmikrowelle in unregelmäßigen Abständen die Leistung der Einstrahlung veränderte und es mehrmals zu spontanen Überhitzungen der Reaktionslösung kam, konnte diese Methode nicht zur präparativen Synthese verwendet werden. Es kam im Verlauf der Versuche auch mehrmals zum Bersten der Reaktionsgefäße, was nach kurzer Zeit zur Zerstörung der verwendeten Mikrowelle führte.

Um nun in einem für Labormaßstäbe geeigneten apparativen Umfeld den möglichen Einsatz der Mikrowelle bei der Cycloisomerisierung weiter zu entwickeln, wurde im Rahmen einer Kooperation mit Prof. Willi Kantlehner, Fachhochschule Aalen, der Einsatz eines Labormikrowellenofens getestet. Dort wurde der Mikrowellenofen Ethos 1600 mit dem Color Terminal 800 als Steuereinheit und der Glasreaktionsbehälter GRV 28 als Reaktionsgefäß verwendet, die alle von der Firma MLS GmbH (Leutkirch) stammen. Der GRV 28 war mit einem Schraubdeckel mit einem konischen Dichtungsstopfen aus massivem Teflon und einem Sicherheitsventil für 15 bar ausgestattet und ist mit einem Polymerfilm überzogen. In diesen Schraubdeckel konnte ein Meßfühler für die Kontrolle der Innentemperatur eingesetzt werden.

Für die Durchführung der Versuche wurde ein Temperaturprogramm mit selbständiger Leistungsregulierung verwendet, das heißt die Innentemperatur und der Temperaturgradient wurden vorgegeben, und das Terminal regulierte die notwendige Leistung automatisch. Es wurden drei Versuchsreihen durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde [D₃]-Acetonitril mit einer geringen Menge an Acetonitril als interner Standard verwendet, um während der Durchführung direkt Proben für die NMR-Spektroskopie und somit für eine quantitative Auswertung zu erhalten.

In der ersten Versuchsreihe wurden 200 mg **6a** in 5 ml Acetonitril gelöst, fünfmal jeweils innerhalb 3 min auf 120 °C gebracht und 10 min bei (120 ± 3) °C gehalten. Vor der ersten Reaktion wurde eine NMR-Probe aus der Lösung entnommen, um bei der Auswertung eine relative Produkt- und Eduktkonzentration ermitteln zu können. Nach jeder Reaktionsfolge wurde die Probe sofort in Eiswasser gekühlt und eine Probe von 0.55 ml entnommen. Nach der Auswertung der NMR-Spektren ergab sich ein nahezu linearer Anstieg der Produktkonzentration, wobei nach 1 h etwa 22 % Edukt umgesetzt und 17 % Produkt dabei entstanden war. Dies zeigte, dass beim Einsatz entsprechender Temperaturen und Bedingungen eine schnelle Reaktion mit allerdings entsprechenden Mengen an Nebenprodukten mit der Mikrowellenbestrahlung möglich sein kann.

In einer zweiten Reihe wurde die Temperatur auf 150 °C gesteigert. Es wurden 0.37 g (1.00 mol) **6a** in 10 ml Lösungsmittel eingesetzt, um eine präparativ aufarbeitbare Produktmenge zu erhalten. Dies erbrachte nach max. 60 min Reaktionszeit eine mittels NMR-Spektroskopie quantifizierte Umsatz von deutlich über 80 % bei einer Produktausbeute von etwa 53 %. Die Mikrowellenleistung betrug während der Reaktion (180 ± 40) W. Die Aufarbeitung dieser Reaktionslösung gestaltete sich allerdings als sehr aufwendig und es konnten nur 0.11 g (0.30 mmol) Produkt rein erhalten werden. Die restliche Menge an Produkt konnte nicht von den Nebenprodukten, welche eine dunkle zähe Masse bildeten, abgetrennt werden.

Bei der dritten Durchführung glich der zweiten bis auf einen Zusatz von 1.0 ml $[D_8]$ -Toluol in der Lösung. Mit dem Einsatz dieses Solvens sollte eine eventuelle radikalische Deuteriumabstraktion aus dem Lösungsmittel nachweisen werden, wenn die Reaktion über ein Biradikal verlaufen sollte. Dies wurde auch schon in Lit. [7] in analoger Weise für die rein thermische Reaktionsdurchführung versucht. Als Ergebnis der NMR-spektroskopischen Auswertung ergab sich nach 1 h ein Eduktumsatz von etwa 90 % und eine Produktmenge von 59 %. Der etwas größere Umsatz ist auf eine um etwa 10 W größere Mikrowellenenergie gegenüber der zweiten Durchführung zurückzuführen, welche notwendig war, um die Reaktionslösung auf 150 °C zu halten. Nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung konnten auch hier nur eine Ausbeute von 33 % Reinprodukt erhalten werden, da ebenso wie in der zweiten Durchführung die restliche Produktmenge nicht mehr rein isoliert werden konnte. Im Produkt war im Rahmen der Genauigkeit bei der Spektrenintegration keine Deuterierung feststellbar.

3.2.1.3 Lösungsmittelabhängigkeit der thermischen Isomerisierung

Ein weiterer Ansatzpunkt war die Verwendung eines höhersiedenden Lösungsmittels, welches das Arbeiten unter Druck unnötig machen würde. Die Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol, Benzol, Cyclohexan und Dioxan hatte sich schon in meiner Diplomarbeit [7] als ungeeignet herausgestellt. Wegen der geringen Löslichkeit des Salzes **6a** konnten nur Suspensionen erhalten werden. Da bei Verwendung von Suspensionen zur Reaktion eine deutlich größere Menge an Zersetzungsprodukten entsteht, waren obengenannte Lösungsmittel nicht verwendbar. Weiterhin haben sich die untersuchten Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und Cyclohexanol sowie Dimethylsulfoxid (DMSO) als zu nucleophil und somit reaktiv gegenüber dem Edukt herausgestellt. Aus diesem Grund wurden mit Benzonitril, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol [37] und deren Mischungen mit Acetonitril weitere Tests durchgeführt. Die Durchführung erfolgte jeweils in kleinem analytischen Maßstab in Druck-Schlenkrohren (Gesamtvolumen 10 ml). Bei den Mischungen mit $[D_3]$ -Acetonitril wurde die Reaktion in mit Argon gefluteten und abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt, um während der Reaktion mit Hilfe der NMR-Spektroskopie eine schnelle Kontrolle zu erhalten. Die Ergebnisse waren jedoch durchgehend negativ, da es jeweils zu stark erhöhter Zersetzung kam und in den meisten Fällen keine Produktbildung mehr beobachtet werden konnte. Auch war die Löslichkeit des Eduktes **6a** in den genannten Lösungsmitteln deutlich niedriger als in Acetonitril. Dies führte ebenfalls zu Suspensionen und zusätzlichen Nebenreaktionen.

Schließlich wurde untersucht, wie sich ein nichtnucleophiles aber sehr schwach (wichtig) saures Reaktionsmedium auf die Reaktion auswirkt. Auch wurde überlegt, ob die Glasoberfläche der Druck-Schlenkrohre und NMR-Röhrchen als Reaktionsgefäße einen Einfluß auf die Reaktion haben könnte, da im Autoklaven mit seiner vollständigen Teflonauskleidung trotz höherer Temperaturen die Menge an Nebenprodukten klein gehalten werden konnte. Versuche mit NMR-Röhrchen, welche vor dem Befüllen mit der Reaktionslösung mit einer kleinen Menge Säure gespült wurden, erbrachten allerdings keinen Erfolg. Als Säure wurde jeweils Trifluormethansulfonsäure verwendet, da sie eine sehr hohe Acidität besitzt, welche ausreichen sollte, um eventuell auf der Glasoberfläche vorhandene nucleophile Gruppen zu protonieren. Außerdem besitzt sie eine sehr hohes Lösungsvermögen für organische wie auch anorganische Substanzen. Des

weiteren hatte sie den Vorteil, dass keine zusätzliche Spezies in die Reaktionslösung gelangte, da dort schon aus dem Salz **6a** das Trifluormethansulfonat-Anion vorhanden war.

Ein weiterer Gedanke war die Stabilisierung von möglichen Carbokation-Zwischenstufen bei der Cycloisomerisierung von **6a** durch ein geeignetes Lösungsmittel oder zumindest einen katalytischen Zusatz. In [158] wird die Laser-Flash-Photolyse (LFP) von 1-(4-Methoxy)-2-phenylethin (**22**) zum 1-(4-Methoxy)-2-phenylvinyl-Kation **23** in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) als Lösungsmittel bei Raumtemperatur beschrieben (Schema 27). Unter den Bedingungen ist das Kation stabil genug, um UV- und IR-spektroskopisch untersucht zu werden. Die Halbwertszeit betrug etwa 100 ns bis 1 ms.

Schema 27:



In Lit. [159–162] wurde die Lebensdauer von Carbokationen in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln untersucht. Dabei wurde jeweils eine besonders große Lebensdauer in absolutem 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol (HFIP) ermittelt. In Lit. [163,164] wurden protisch polare Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische auf ihren Einfluß auf S_N -Reaktionen und ihre Nucleophilie hin untersucht. Unter anderem wurden HFIP, TFE, Trifluoressigsäure, Ameisensäure, unterschiedliche Alkohole und Alkohol-Wasser-Gemische getestet. Von den untersuchten Lösungsmitteln zeigte HFIP bei weitem die geringste Nucleophilie. Auch sind weitere Berichte über eine stark ionisierende Wirkung und daraus resultierenden Beschleunigung der Reaktionszeit und Ausbeutesteigerung bei Cyclisierungsreaktionen, welche über Kationen verlaufen, bekannt [165–167]. HFIP ist als relativ saurer Alkohol ($pK_S = 9.3$ [162]) ein starker Protonendonator, was einen Protonshift in einem Reaktionsablauf begünstigen kann.

Die somit hinreichend dokumentierte erhöhte Stabilität von Carbokationen in nicht-nucleophilen Alkoholen gab Anlass zu Versuchen, HFIP als Lösungsmittelzusatz bei der Cycloisomerisierung von **6a** zu verwenden. Das HFIP besitzt zudem ein sehr gutes Lösungsvermögen für das Salz **6a** (2.5 mol/l, gegenüber Acetonitril mit 0.15 mol/l).

Dieses kann als weiterer Vorteil angesehen werden, da eine bessere Solvataion der Moleküle eine besseren Trennung der Ionen voneinander bewirkt und somit die intramolekulare gegenüber der intermolekularen Reaktivität begünstigt wird.

Tatsächlich konnte mit HFIP als Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelzusatz eine weitere Verbesserung der Ausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit erzielt werden. Im Verlauf der Testreihen ergab sich, dass eine in etwa äquimolare Menge des HFIP relativ zum Edukt mit Acetonitril als Lösungsmittelgemisch ausreicht, um dieselben Ergebnisse wie in purem HFIP zu erzielen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Ergebnisse der Cycloisomerisierung **6a** \rightarrow **7a** in Acetonitril ohne und mit HFIP-Zusatz

HFIP	T [°C]	t [min]	Eduktumsatz [%]	Ausbeute an 7a [%]
–	150	60	≈ 90	$\approx 65^a/62^b$
1 eq.	150	50	quant.	$\approx 90^a/83^b$

^aAn der Reaktionslösung bestimmte Ausbeute.

^bAusbeute an aufgearbeitetem, elementaranalysenreinen Produkt.

Die Unterschiede bei den NMR-spektroskopisch an der Reaktionslösung ermittelten Ausbeute und der an aufgearbeitetem Produkt ergeben sich daraus, dass es nicht gelang, das Produkt aus der Restlösung der Umkristallisation vollständig ohne die Einlagerung von Nebenprodukten auszukristallisieren. Wie man aus der Tabelle 5 sehen kann, steigt bei HFIP-Zusatz nicht nur die Geschwindigkeit des Eduktumsatzes, sondern auch die Selektivität der Reaktion in Bezug auf die Bildung von **7a**.

3.2.2 Versuche zur Darstellung der Salze **7b–d**

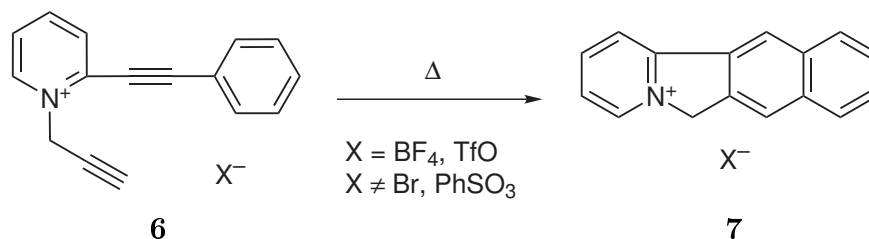
Die Umsetzung der Salze **6b** und **6c** wurde unter thermischen Bedingungen analog zu Abschnitt 3.2.1 versucht, jedoch ohne Erfolg. Beim Erhitzen der Salze in den Lösungsmitteln Acetonitril, Acetonitril/Toluol, Acetonitril/HFIP, HFIP, Benzotrionitril und Dioxan wurde jeweils nur die Zersetzung und die Bildung einer Vielzahl von nicht weiter charakterisierbaren Produkten beobachtet.

Bei dem Salz **6d** konnte in einem analytischen, ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgten Ansatz eindeutig eine Reaktion und Produktbildung analog Schema 25 nachgewiesen werden. Bei diesem Testansatz ([D₃]-Acetonitril, NMR-Röhrchen, Haushaltsmikrowelle

800 W, 6×10 min) konnte kein vom Salz **6a** zu unterscheidendes Verhalten beobachtet werden. Ein präparativer Ansatz gelang im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht, da es jeweils zu einem Bersten des Reaktionsgefäßes und damit zur Zerstörung des Ansatzes kam.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann darauf geschlossen werden, dass sich für die Cycloisomerisierung ausschließlich Salze mit nichtnucleophilen Anionen, wie z. B. Triflat und Tetrafluorborat, eignen (Schema 28). Eine mögliche Erklärung ist, dass die organischen Kationen **6** ebenso wie von **7** eine $C=N^+-CH_2$ -Einheit besitzen, in der die Methylen-C,H-Bindung eine erhöhte Acidität aufweist. Hier könnten Gegenionen wie Bromid- und Benzolsulfonat-Anionen als Base eine Deprotonierung zu Azomethynyliden verursachen, die unter den thermischen Reaktionsbedingungen unselektive Folgereaktionen eingehen.

Schema 28:



3.2.3 Darstellung von

7-Phenyl-6H-benzo[f]pyrido[2,1-a]isoindolium-triflat (**7e**)

Wie schon in Kap. 3.1.3.5 angedeutet, ergab sich für das (3-Phenylpropargyl)-pyridinium-Salz **6e** eine deutlich höhere Reaktivität in Bezug auf die Cycloisomerisierung. Die Umwandlung von **6e** in **7e** erfolgte bereits unter den Bedingungen der Aufarbeitung von **6e** bei Raumtemperatur (Schema 23). Die Löslichkeit des Tetracyclus **7e** war deutlich besser als die der protonierten Ammonium- und Pyridinium-Salze, was auch die Abtrennung der Nebenprodukte erleichterte. Die Ausbeute über die drei Stufen der Herstellung von 3-Phenylpropargyl-triflat, N-Alkylierung von **14** und Isomerisierung von **6e** betrug bei unterschiedlichen Ansätzen jeweils 26–27 %, was pro

Stufe umgerechnet etwa eine Durchschnittsausbeute von 64–65 % ergibt. In Anbetracht des geringen Aufwandes im Gegensatz zu der Synthese von **7a** ist dies ein recht befriedigendes Ergebnis.

Durch Umkristallisieren aus THF/CH₂Cl₂ konnten von **7e** geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Abb. 2 zeigt eine Darstellung des Moleküls und in Tabelle 6 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben.

Abbildung 2: Molekülstruktur von **7e** im Kristall

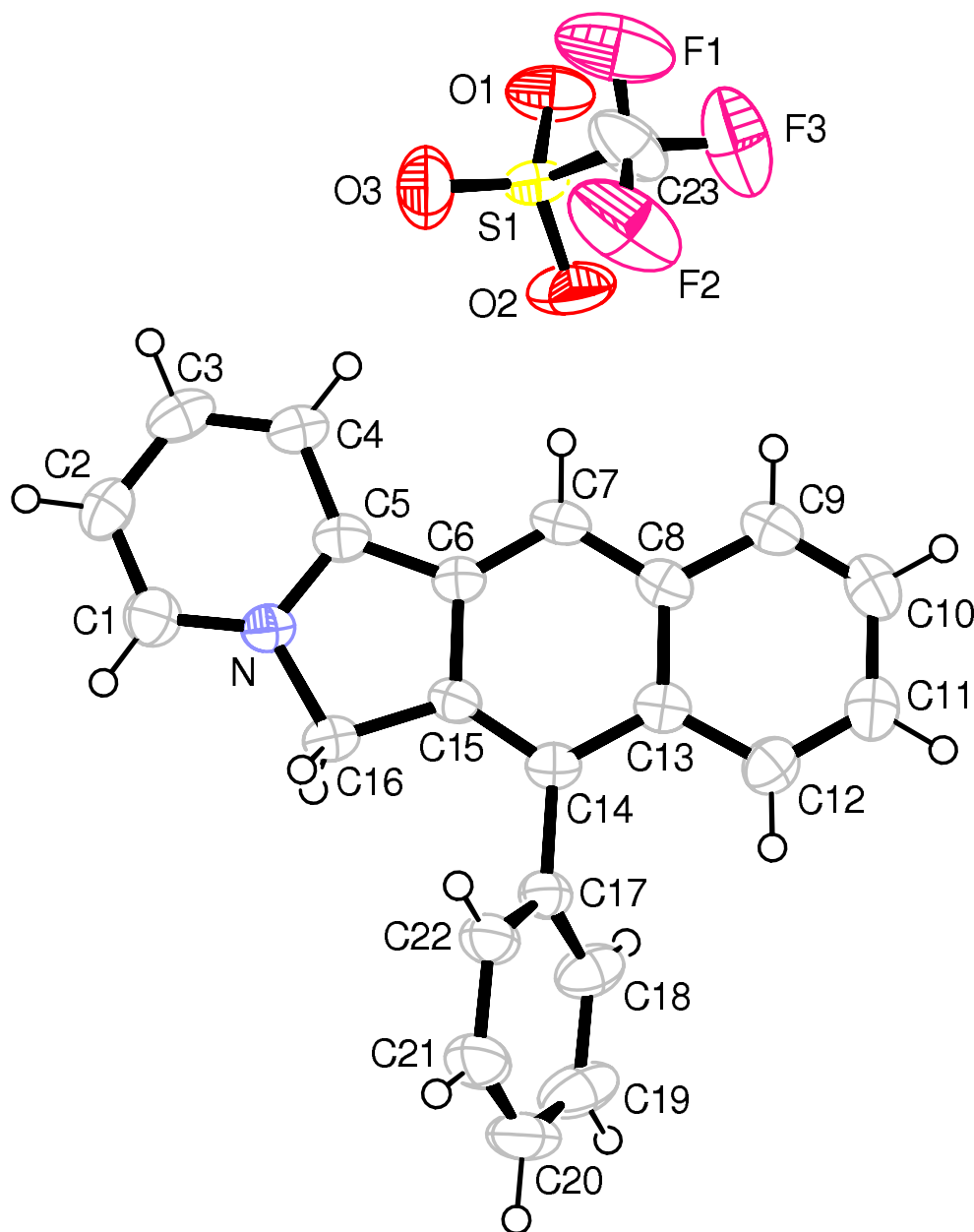


Tabelle 6: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] in **7e**.
Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

S(1)-O(2)	1.407(3)	C(7)-C(8)	1.409(5)
S(1)-O(1)	1.433(3)	C(8)-C(9)	1.419(5)
S(1)-O(3)	1.452(4)	C(8)-C(13)	1.443(5)
S(1)-C(23)	1.784(5)	C(9)-C(10)	1.358(6)
F(1)-C(23)	1.250(6)	C(10)-C(11)	1.419(6)
F(2)-C(23)	1.328(5)	C(11)-C(12)	1.356(6)
F(3)-C(23)	1.354(6)	C(12)-C(13)	1.422(5)
N-C(1)	1.348(5)	C(13)-C(14)	1.442(5)
N-C(5)	1.362(4)	C(14)-C(15)	1.371(5)
N-C(16)	1.491(4)	C(14)-C(17)	1.497(4)
C(1)-C(2)	1.377(5)	C(15)-C(16)	1.497(5)
C(2)-C(3)	1.398(6)	C(17)-C(22)	1.383(5)
C(3)-C(4)	1.373(6)	C(17)-C(18)	1.389(5)
C(4)-C(5)	1.385(5)	C(18)-C(19)	1.395(6)
C(5)-C(6)	1.451(5)	C(19)-C(20)	1.373(7)
C(6)-C(7)	1.369(5)	C(20)-C(21)	1.370(7)
C(6)-C(15)	1.417(5)	C(21)-C(22)	1.387(5)
O(2)-S(1)-O(1)	115.8(2)	C(11)-C(12)-C(13)	121.7(4)
O(2)-S(1)-O(3)	111.8(2)	C(12)-C(13)-C(14)	122.8(3)
O(1)-S(1)-O(3)	115.1(2)	C(12)-C(13)-C(8)	117.5(3)
O(2)-S(1)-C(23)	105.7(3)	C(14)-C(13)-C(8)	119.7(3)
O(1)-S(1)-C(23)	104.1(2)	C(15)-C(14)-C(13)	117.6(3)
O(3)-S(1)-C(23)	102.7(3)	C(15)-C(14)-C(17)	120.2(3)
C(1)-N-C(5)	123.0(3)	C(13)-C(14)-C(17)	122.2(3)
C(1)-N-C(16)	125.2(3)	C(14)-C(15)-C(6)	122.1(3)
C(5)-N-C(16)	111.8(3)	C(14)-C(15)-C(16)	128.8(3)
N-C(1)-C(2)	118.7(4)	C(6)-C(15)-C(16)	109.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)	119.5(4)	N-C(16)-C(15)	102.3(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.8(4)	C(22)-C(17)-C(18)	119.0(3)
C(3)-C(4)-C(5)	118.7(4)	C(22)-C(17)-C(14)	119.1(3)
N-C(5)-C(4)	119.4(4)	C(18)-C(17)-C(14)	121.9(4)
N-C(5)-C(6)	108.5(3)	C(17)-C(18)-C(19)	119.5(4)
C(4)-C(5)-C(6)	132.1(3)	C(20)-C(19)-C(18)	120.9(4)
C(7)-C(6)-C(15)	121.7(3)	C(21)-C(20)-C(19)	119.7(4)
C(7)-C(6)-C(5)	130.0(3)	C(20)-C(21)-C(22)	120.2(5)
C(15)-C(6)-C(5)	108.3(3)	C(17)-C(22)-C(21)	120.8(4)
C(6)-C(7)-C(8)	118.8(3)	F(1)-C(23)-F(2)	108.2(5)
C(7)-C(8)-C(9)	121.0(3)	F(1)-C(23)-F(3)	103.3(4)
C(7)-C(8)-C(13)	120.1(3)	F(2)-C(23)-F(3)	107.1(5)
C(9)-C(8)-C(13)	118.9(4)	F(1)-C(23)-S(1)	117.4(4)
C(10)-C(9)-C(8)	121.5(4)	F(2)-C(23)-S(1)	110.7(3)
C(9)-C(10)-C(11)	119.7(4)	F(3)-C(23)-S(1)	109.5(4)
C(12)-C(11)-C(10)	120.7(4)		

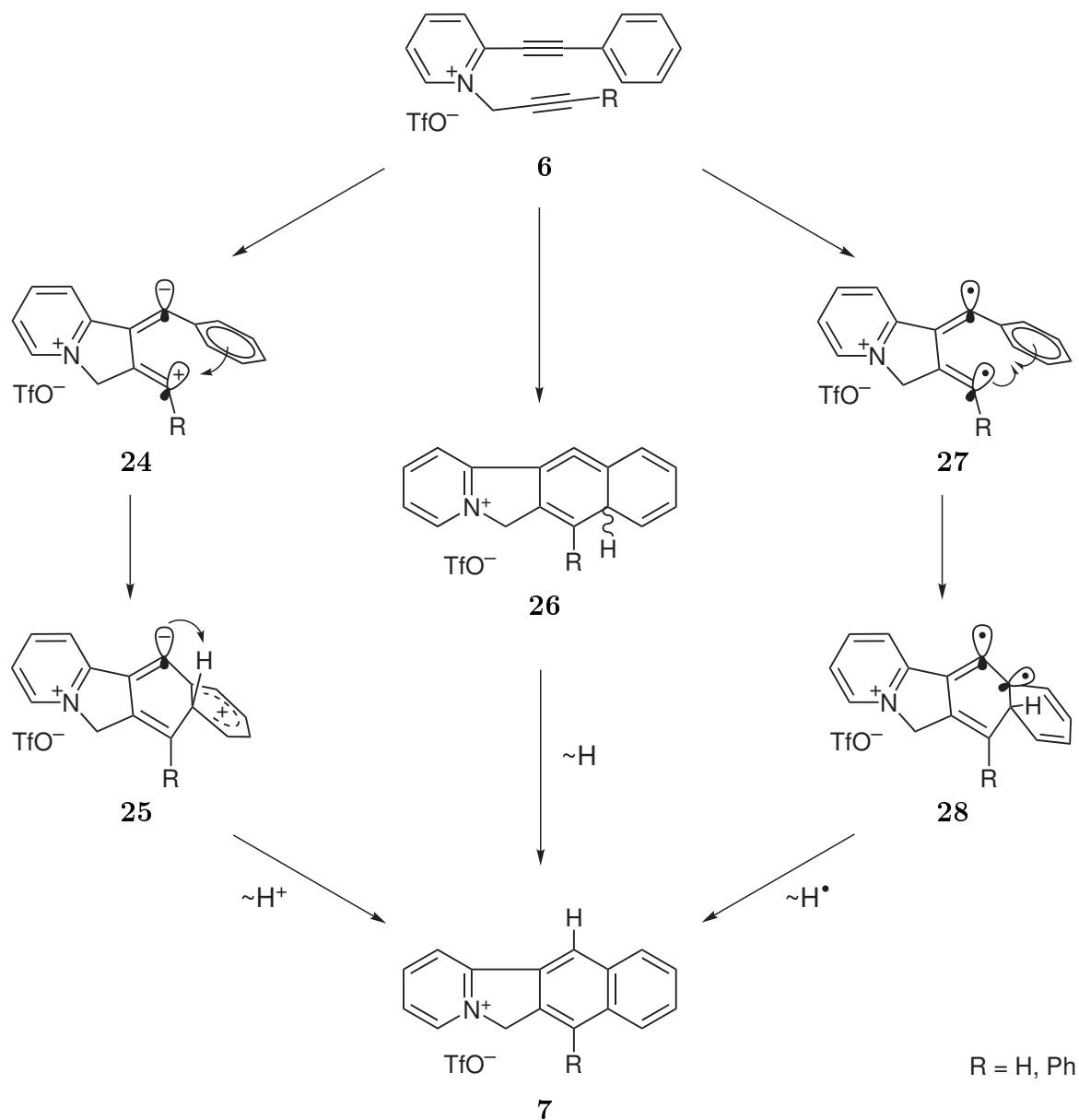
3.2.4 Kommentar zum Mechanismus der Cycloisomerisierung **6** → **7**

Die recht deutliche Reaktionsbeschleunigung für die Cycloisomerisierung von **6e** im Vergleich zu **6a** ist auf den Phenylsubstituenten an der propargylischen C,C-Dreifachbindung zurückzuführen. Man hätte vermuten können, dass dieser Phenylsubstituent eventuell eine sterische Hinderung bei der Reaktion darstellen könnte und die Reaktion verlangsamen würde. Da aber das Gegenteil der Fall ist, kann dies nicht zutreffen. Eine wirklich schlüssige Erklärung für den deutlichen Einfluss des Phenylsubstituenten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden. Ein möglicher Effekt könnte, wie schon in Kap. 3.1.2 angeführt, elektronischer Natur sein. Da wäre zum einen die geringere Polarisierung der C,C-Dreifachbindung des (3-Phenylpropargyl)-Restes gegenüber dem Propargylrest, die aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum hervorgeht. Beim (3-Phenylpropargyl)-System von **6e** besitzen beide acetylenischen Kohlenstoffatome eine chemische Verschiebung von etwa 85 ppm. Im Propargylsystem liegt das Signal des internen Kohlenstoffatoms bei 81.5 ppm und das des terminalen Kohlenstoffatoms bei 74.5 ppm. Des Weiteren gilt als wahrscheinlich die Stabilisierung eines Übergangszustandes der Isomerisierungsreaktion durch Delokalisierung einer Ladung oder eines Radikals in Nachbarschaft zum Phenylsubstituenten (Schema 29).

Der im linken Teil von Schema 29 gezeigte ionische Mechanismus kann über eine zwitterionische Zwischenstufe **24** verlaufen. Beim rechts gezeigten radikalischen Mechanismus ist das entsprechende Biradikal **27** dargestellt. Dabei könnte bei entsprechender Konformation das carbanionische sp^2 -Hybridorbital in **24** bzw. das entsprechende Orbital des Vinylradikalzentrums in **27** mit dem π -System des benachbarten Phenylrings überlappen. Andererseits würde das dem Rest R benachbarte vinyliche Carbokation in **24** bzw. das Vinylradikal **27** im Fall von $\text{R} = \text{Ph}$ mit dem π -System des Phenylsubstituenten überlappen, was eine Stabilisierung dieser Zwischenstufe gegenüber $\text{R} = \text{H}$ ergeben würde. Aus der zwitterionischen bzw. diradikalischen Zwischenstufe (**24** bzw. **27**) könnte in einem zweiten Cyclisierungsschritt die weitere Zwischenstufe **25** bzw. **28** entstehen, aus denen jeweils durch eine Wasserstoffverschiebung das Produkt **7** mit konjugiertem π -System hervorgehen kann.

Bei einem konzertierten Mechanismus der Cycloisomerisierung, bei dem beide Bindungen in einer formalen $[4\pi+2\pi]$ -Cycloaddition gebildet werden, entstünde das cyclische Allen **26**. Diese Zwischenstufe mit einer Isobenzol-Struktur müsste ebenfalls durch

Schema 29:



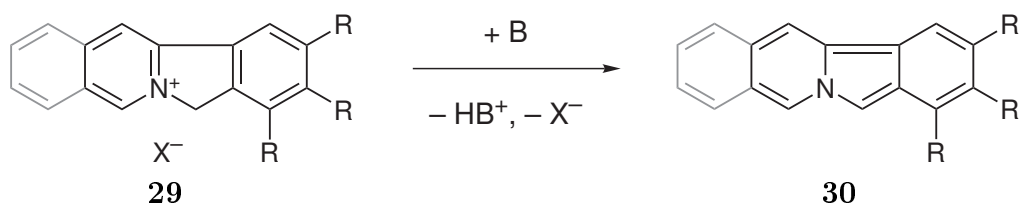
einen anschließenden H-Shift zu **7** weiterreagieren. Ausgehend vom Diradikal **28** könnte die H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel erfolgen; im Fall vom Betain **25** oder Isobenzol **26** könnte die H-Verschiebung durch ein protisches Lösungsmittel wie HFIP vermittelt werden. Der von den Zwischenstufen **25**, **26** und **27** ausgehende abschließende H-Shift dürfte in keinem Fall als konzertierte intramolekulare Reaktion erfolgen, da die stereoelektronischen Voraussetzungen nicht gegeben sind. Dagegen erscheint eine durch das Reaktionsmedium vermittelte (intramolekulare) H-Verschiebung plausibel.

Mit den dargestellten Mechanismen können zum einen die Lösungsmittelabhängigkeit und zum anderen die Unterschiede in der Reaktivität zwischen **6a** und **6e** teilweise erklärt werden. Eine Zweifelsfreie Aufklärung des Reaktionsablaufs ist damit allerdings noch nicht gegeben. So spricht z. B. die Beobachtung, dass bei der Durchführung der thermischen Cycloisomerisierung in $[D_8]$ -Toluol kein Deuterium in das Produkt eingebaut wurde, nicht unbedingt für die Beteiligung radikalischer Zwischenstufen, schließt sie aber nicht grundsätzlich aus.

3.3 Darstellung von 6H-Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindolen **8**

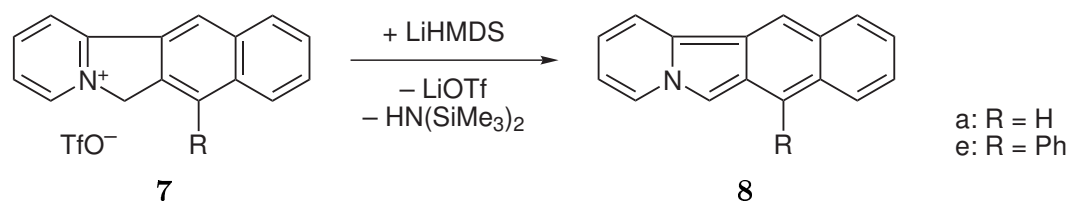
Wie in Lit. [7, 101, 106, 110, 111, 168] gezeigt, können Salze des Typs **29** (Schema 30) an der Methylengruppe deprotoniert werden und damit in ein vollständig konjugiertes π -System übergehen. Die Deprotonierung erfolgt meist mit Natriumcarbonat in wässriger Lösung. Diese Verbindungen sind orange bis rot gefärbt, wobei die Farbe mit zunehmender weiterer Konjugation einer zunehmenden bathochromen Verschiebung unterliegt. Trotz ihrer Konjugation sind diese Verbindungen recht reaktiv, vor allem wenn es sich um Cycloadditionen an das π -System handelt.

Schema 30:



Die durch die Deprotonierung der Salze **7** erhaltenen Verbindungen **8** sind ebenfalls recht reaktiv und damit instabil (Schema 31). Sie neigen vor allem zur unspezifischen Oligomerisierung auch bei Lichtabschirmung, Sauerstoffausschluss und Lagerung bei 0 °C. Daher wurden die beiden Verbindungen **8a** und **8e** nur bei -25 °C erzeugt und direkt NMR-spektroskopisch untersucht, wobei die Halbwertszeit bei dieser Temperatur in THF etwa 10 h beträgt. Aber schon nach etwa einer halben Stunde ist die unspezifische Zersetzung **8a** und **8e** schon eindeutig festzustellen. Dies reichte jedoch aus, um jeweils ¹H-, ¹³C- und H,H-COSY-Experimente durchzuführen und damit **8a** (R = H) und **8e** (R = Ph) eindeutig zu identifizieren und ihre Konstitution zu klären (siehe Seite 47).

Schema 31:



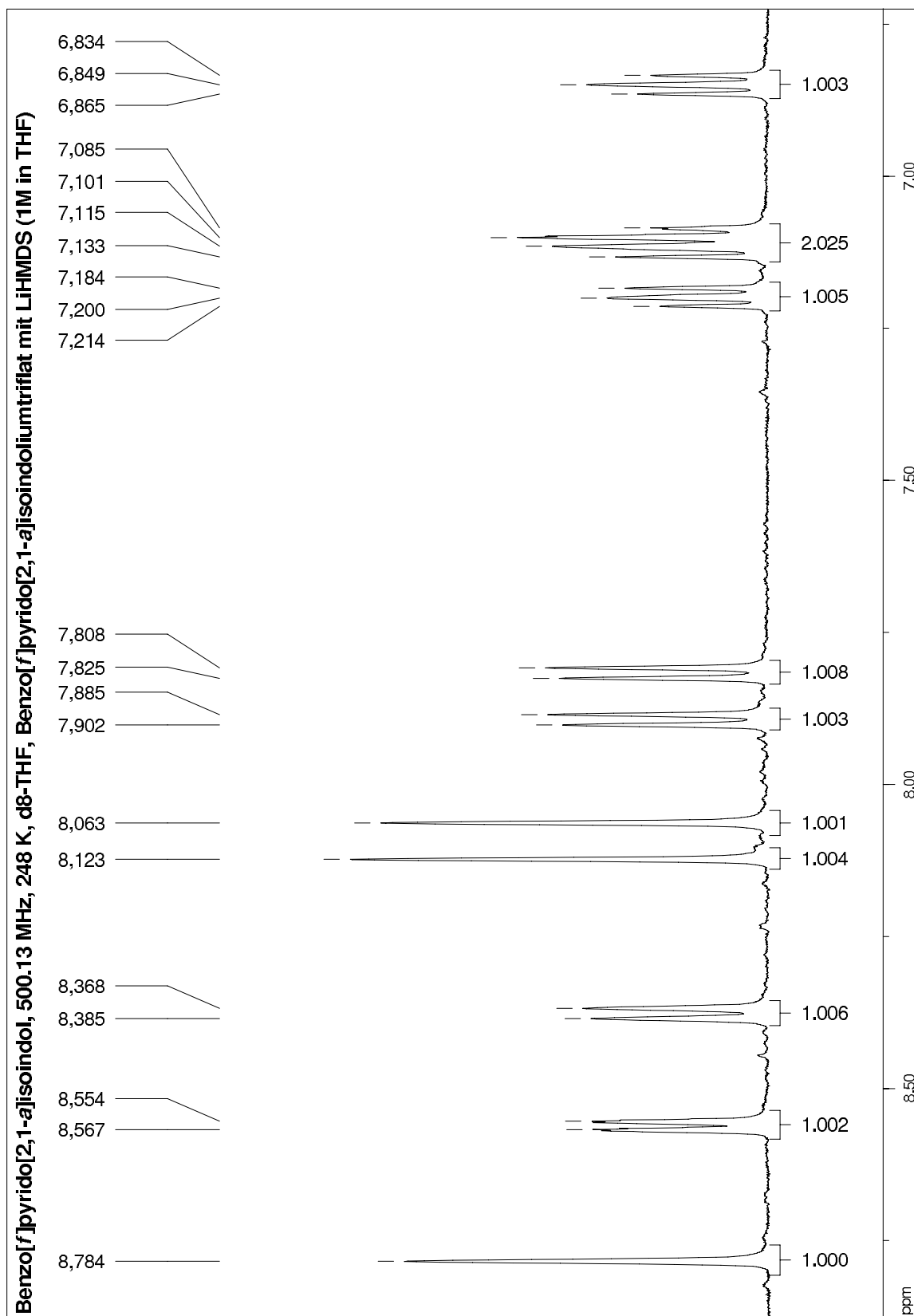
Als Base für die Deprotonierung von **7a,e** wurde nach einer experimentellen Versuchsreihe Lithiumhexamethyldisilazid (LiHMDS) gewählt, da nur damit eine quantitative Umsetzung ohne nennenswerte Seitenreaktionen ergab. Dies kann auch anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Reaktionslösung von **8a** (Abb. 3) beispielhaft gezeigt werden. Die Reaktionen wurden in $[\text{D}_8]\text{-THF}$ bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Die Deprotonierung von **7a** mit einer Natriumcarbonat-Lösung, wie für Pyrido[2,1-*a*]isoindolium-Salze in Lit. [106,110,111,168] beschrieben, brachte nicht den gewünschten Erfolg. Sie gelang zwar und **8** fiel als tiefrote Masse aus, schloss dabei aber auch noch vorhandenes Edukt und Carbonat mit ein. Die Aufreinigung dieser Masse gelang nicht, da beim Umkristallisieren jeweils, wie in [101] schon beschrieben, eine braune Polymermasse entstand. Die Analyse des ursprünglich ausgefallenen tiefroten Produktes durch Massenspektrometrie deutete mit einem Massenpeak von 217 u auf **8a** hin. Mittels NMR-Spektroskopie konnte die Struktur nicht eindeutig geklärt werden, da weder in CDCl_3 noch in CD_3CN das Spektrum eines einheitlichen Produktes erhalten werden konnte [7].

Versuche, Triethylamin und Hünig-Base (Ethyldiisopropylamin) für die Deprotonierung von **7a,e** einzusetzen, mißlingen, da diese Basen das Substrat **7** nur in ein nicht weiter identifizierbares Produktgemisch umwandelte. Dies ist wohl auf die zu große Nucleophilie der Amine zurückzuführen.

Mit *tert*-Butyllithium und *n*-Butyllithium und einer Suspension von **7a,e** in THF gelang ein Teilerfolg. Die Deprotonierung erfolgte bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ dabei so schnell, dass es nur noch in geringem Maße zur Bildung von Nebenprodukten kam. Diese im NMR-Röhrchen durchgeführten Reaktionen konnten dabei direkt spektroskopisch verfolgt werden.

In Lit. [101] wurde von einer Gasphasenthermolyse berichtet, welche ein Produktgemisch ergibt, das auch **8a** enthalten sollte. Allerdings sind die wenigen analytischen Nachweise auf ein $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum beschränkt. Die Daten des Mas-

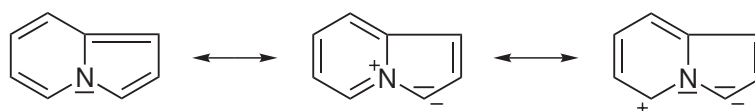
Abbildung 3: ^1H -NMR-Spektrum von **8a** ($[\text{D}_8]$ -THF, 500.13 MHz, 248 K)

senspektrums stimmen mit der Molekülmasse von **8a** überein, aber die Daten der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie unterscheiden sich deutlich von denen in dieser Arbeit erhaltenen. Allerdings beschränkt sich die Literatur auch auf die Angabe eines Multipletts von 6–8 ppm in CDCl_3 , aufgenommen mit einem 90 MHz-Spektrometer. Die Protonierung von **8a** mit Trifluoressigsäure führte zum entsprechenden Trifluoracetatsalz, welches durch NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert werden konnte [101]. Diese Daten wiederum haben größtenteils eine gute Übereinstimmung mit denjenigen der in dieser Arbeit erhaltenen Verbindung **7a**.

3.4 Cycloadditionen an Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isindole 8

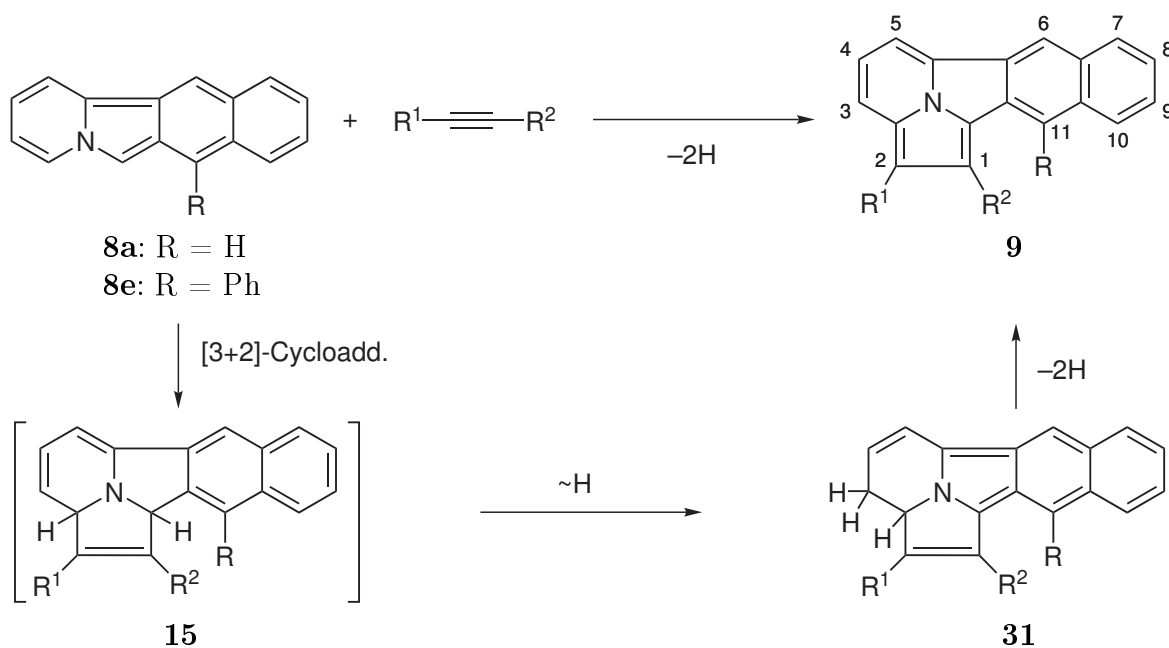
Um die Reaktivität der Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isindole **8a,e** zu spezifizieren und sie vor allem in eine weitere interessante Substanzklasse zu überführen, wurde versucht, sie in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit Alkinen umzusetzen. Dies sollte gelingen, da in den Verbindungen ein Pyrido[2,1-*a*]pyrrol-System enthalten ist, dessen Bindungsstruktur mit Azomethinylid-Charakter gekennzeichnet werden kann (Schema 32). In der Tat wurden an Verbindungen mit einem solchen Strukturelement schon [3+2]-Cycloadditionen erfolgreich durchgeführt, die den Azomethinylid-Charakter hervorheben [102–109, 113, 114, 168–170, 170–172].

Schema 32:



Daher wurden **8a,e**, wie in Kap. 3.3 beschrieben, durch Deprotonierung von **7a,e** mit LiHMDS in THF erzeugt und anschließend in situ mit einem elektronenarmen Alkin umgesetzt (Schema 33). Das erwartete Cycloadditionsprodukt **15** konnte nicht gefasst werden. Anstatt dessen erhielt man ein Gemisch aus dem Umlagerungsprodukt **31** und dem daraus durch spontane Dehydrierung entstandenen Benzo[*f*]indolizino[3,4,5-*ab*]isindol **9**. Dies entspricht dem für das Pyrido[2,1-*a*]isindol beschriebenen Verhalten [106].

Schema 33:



9	a	b	c	d	e
R	H	H	Ph	Ph	Ph
R ¹	COOMe	COOEt	COOMe	COOEt	COOPh
R ²	COOMe	H	COOMe	H	H

Die Triebkraft der Umlagerung **15** \rightarrow **31** ergibt sich aus der daraus resultierenden erweiterten Konjugation. Die anschließende spontane Dehydrierung erfolgt meist unvollständig. Um die Dehydrierung zu vervollständigen, wurden wässrige Kaliumpermanganatlösung, Nitrobenzol und o-Chloranil [106] als Oxidationsmittel untersucht. Letzteres stellte sich als ideal heraus, da es im Gegensatz zu Kaliumpermanganat nicht zur Polymerbildung und damit zum Verlust des Produktes führte, aber trotzdem genügend Oxidationsvermögen besitzt, um zu einer vollständigen Dehydrierung zu führen. Nitrobenzol schied als Oxidationsmittel aus, da es selbst in siedendem Chloroform und zehnfachem molaren Überschuss nicht zu einer Beschleunigung der Dehydrierung gegenüber einer reinen Chloroformlösung führte.

Ein Einfluss von Licht auf die Dehydrierung konnte auch nach mehrwöchigem Stehenlassen einer Chloroformlösung von **31a/9a** an Sonnenlicht nicht festgestellt werden. Dagegen verschob sich das Verhältnis der Produkte zu Gunsten des **9** beim Kochen des Produktgemisches in Chloroform, Aceton oder Essigester. Dabei wurde aber nie

eine vollständige Umsetzung erreicht. Zusätzlich bildete sich in den siedenden Lösungen eine größere Menge an oligomeren und polymeren Nebenprodukten in Form eines beige-bräunlichen honigzähen Niederschlages.

Die Oxidation mit *o*-Chloranil [106] dagegen erfolgt problemlos bei 0 °C, wobei es bei der Zugabe des Oxidans in die Reaktionslösung schon zu einem leichten Aufschäumen kam. Während der Oxidation veränderte sich die Farbe der Reaktionslösung von orangefarben nach gelbgrün, und es war eine deutliche Zunahme der grünlichen Fluoreszenz festzustellen.

Die Konstitution der Verbindungen **9a,d,e**, konnten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abb. 5–8). Von der Verbindung **9d** konnten dabei zwei unterschiedliche Modifikationen erhalten werden, welche zum einen durch Kristallisation aus THF (trikline Modifikation, Raumgruppe $P\bar{1}$) und zum anderen durch Kristallisation aus Pentan/Et₂O (monokline Modifikation, Raumgruppe $P2_1/a$) entstanden. Die Moleküle in den beiden Modifikationen unterscheiden sich hauptsächlich durch die Orientierung der Estergruppe an C-18 zur Ringebene des Polycyclus. In der triklinen Form, die eine etwas höhere Dichte aufweist, beträgt der Torsionswinkel O2-C19-C18-C1 0.3° (Abb. 6), in der monoklinen Form 177.8° (Abb. 7).

Bei allen Verbindungen **9** besitzt das heterocyclische Gerüst im Kristall eine kleine Abweichung von der Planarität. Dies ist anhand von **9e** in einer senkrecht zur Papierebene gedrehten Darstellung in Abb. 4 gezeigt. Diese Eigenschaft kennt man auch von Corannulenen [173–175] und verwandten Verbindungen [176–180] und wurde von L. T. Scott auch für seine Fulleren-synthese [181] ausgenutzt. Wie aus den Daten hervorgeht, liegt eine Alternanz der Bindungslängen im Perimeter des Pentacyclus vor. Diese Alternanzen entsprechen weitgehend der Darstellung von **9** in Schema 33. Ein Bindungslängenvergleich der einzelnen Derivate **9a,d,e** ist in Tabelle 11 dargestellt. Dabei ist vor allem im Indolizino[3,4,5-*ab*]isoindol-System eine deutliche Bindungslängenalternanz feststellbar.

Für die Verbindung **9d** wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Die Rechnungen wurden mit dem Softwarepaket Gaussian 03 [182] auf dem Niveau B3LYP/6-31G(d,p) sowohl für die Optimierung als auch die Frequenzrechnung durchgeführt. Ausgegangen wurde dabei von Molekülstrukturen der beiden von dieser Verbindung erhaltenen

Kristallmodifikationen (siehe oben). Es wurden die relativen Energien der Konformere berechnet, bei denen die Ethylestergruppe sich in der Ebene des Ringgerüsts befindet. Auch die relative Energie der beiden möglichen Übergangszustände, bei denen die Estergruppe senkrecht zum Ringgerüst angeordnet ist, wurde zum Vergleich optimiert. Dabei ergibt sich für die der monoklinen Modifikation entsprechende Struktur (vgl. Abb. 7) das Energieminimum. Die der triklinen Modifikation entsprechende Konformation (vgl. Abb. 6) ergab eine um 2.59 kJ mol^{-1} höhere Energie und die Übergangszustände liegen ebenfalls relativ zur monoklinen Form bei 46.3 kJ mol^{-1} . Aus der Energiedifferenz lässt sich für die beiden günstigsten Konformere eine Gleichgewichtskonstante von $K = 1.05$ bei Raumtemperatur berechnen.

Die Dipolmomente der triklinen bzw. monoklinen Modifikation wurden zu 3.03 D bzw. 2.58 D berechnet. Dieser Unterschied kann die Tatsache erklären, dass die trikline Form bevorzugt aus dem polareren Lösungsmittel (THF) kristallisiert, während die monokline Form aus dem recht unpolaren Lösungsmittelgemisch (Et_2O /Pentan) erhalten werden konnte.

Weitere interessante Daten ergaben sich aus den ermittelten Bindungslängen des pentacyclischen Gerüsts. Die aus den DFT-Rechnungen ermittelten mittleren Atomabstände stimmen mit denen der Molekülstrukturen im Kristall weitestgehend überein. Auch die schon erwähnten lokalisierten Doppelbindungscharakter spiegeln sich in den Berechnungen wieder, wie ein Vergleich der Daten in Tab. 11 zeigt.

Abbildung 4: Seitenansicht eines Moleküls von **9e**

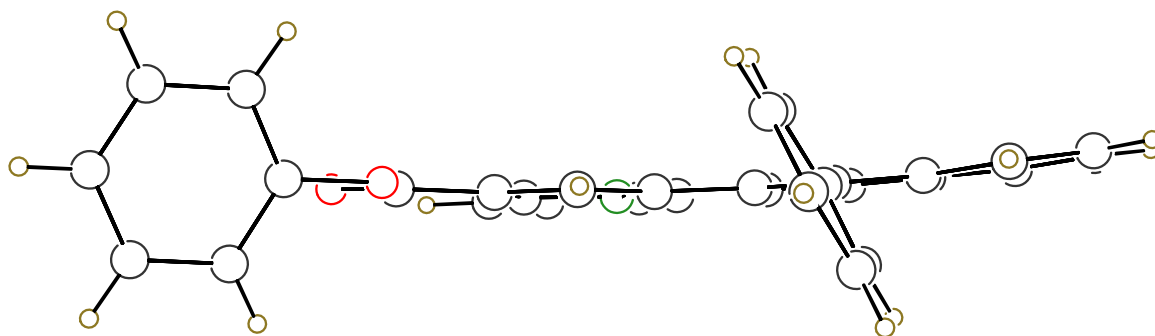


Abbildung 5: Molekülstruktur von **9a** im Kristall.

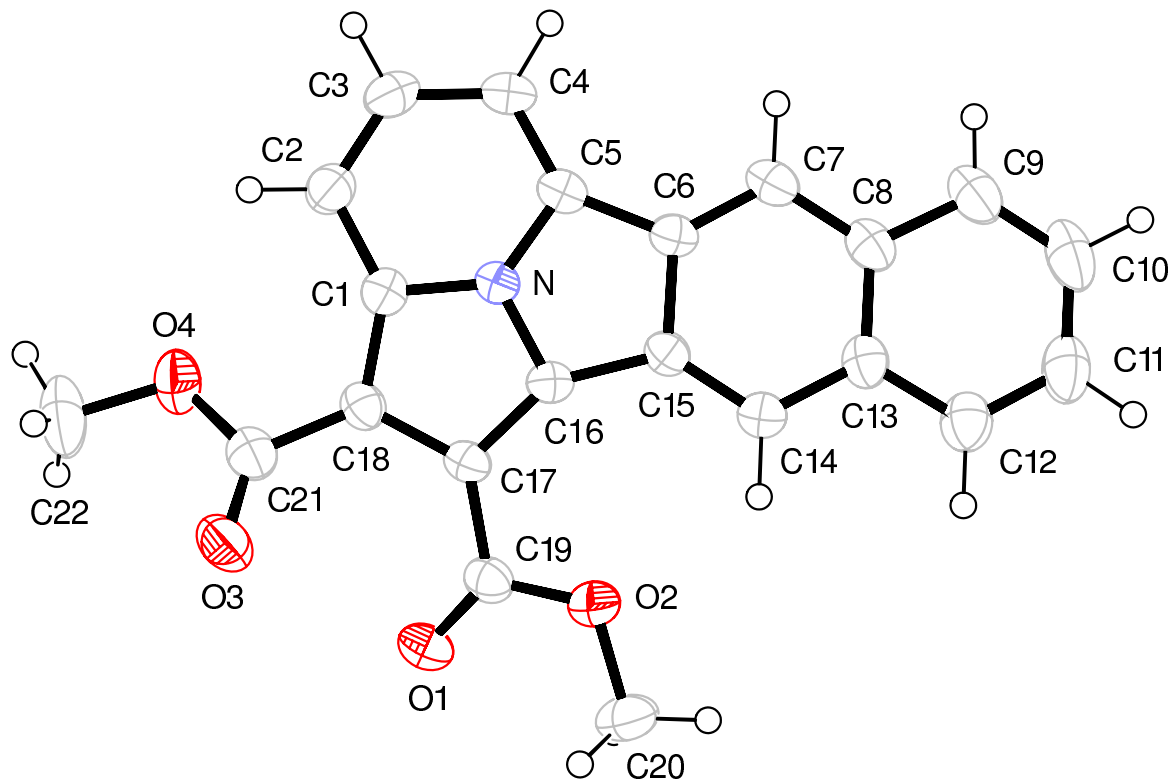


Tabelle 7: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in **9a**,
Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

N-C(5)	1.371(2)	C(6)-C(15)	1.442(3)
N-C(16)	1.372(2)	C(7)-C(8)	1.411(3)
N-C(1)	1.374(2)	C(8)-C(9)	1.426(3)
O(1)-C(19)	1.202(2)	C(8)-C(13)	1.428(3)
O(2)-C(19)	1.339(2)	C(9)-C(10)	1.365(3)
O(2)-C(20)	1.447(2)	C(10)-C(11)	1.394(3)
O(3)-C(21)	1.204(2)	C(11)-C(12)	1.370(3)
O(4)-C(21)	1.355(2)	C(12)-C(13)	1.423(3)
O(4)-C(22)	1.449(3)	C(13)-C(14)	1.415(3)
C(1)-C(18)	1.412(3)	C(14)-C(15)	1.374(2)
C(1)-C(2)	1.416(3)	C(15)-C(16)	1.464(2)
C(2)-C(3)	1.372(3)	C(16)-C(17)	1.395(2)
C(3)-C(4)	1.420(3)	C(17)-C(18)	1.437(2)
C(4)-C(5)	1.366(3)	C(17)-C(19)	1.469(2)
C(5)-C(6)	1.460(2)	C(18)-C(21)	1.467(3)
C(6)-C(7)	1.372(3)		
C(5)-N-C(16)	116.59(15)	C(11)-C(12)-C(13)	120.6(2)
C(5)-N-C(1)	129.99(15)	C(14)-C(13)-C(12)	121.14(19)
C(16)-N-C(1)	113.38(16)	C(14)-C(13)-C(8)	120.37(17)
C(19)-O(2)-C(20)	116.54(17)	C(12)-C(13)-C(8)	118.48(18)
C(21)-O(4)-C(22)	116.3(2)	C(15)-C(14)-C(13)	119.40(18)
N-C(1)-C(18)	105.25(14)	C(14)-C(15)-C(6)	119.81(16)
N-C(1)-C(2)	113.06(18)	C(14)-C(15)-C(16)	132.92(18)
C(18)-C(1)-C(2)	141.67(18)	C(6)-C(15)-C(16)	107.24(15)
C(3)-C(2)-C(1)	119.45(19)	N-C(16)-C(17)	105.77(15)
C(2)-C(3)-C(4)	123.56(19)	N-C(16)-C(15)	104.15(15)
C(5)-C(4)-C(3)	118.1(2)	C(17)-C(16)-C(15)	150.02(17)
C(4)-C(5)-N	115.79(17)	C(16)-C(17)-C(18)	108.08(15)
C(4)-C(5)-C(6)	140.46(19)	C(16)-C(17)-C(19)	123.58(15)
N-C(5)-C(6)	103.75(15)	C(18)-C(17)-C(19)	128.05(16)
C(7)-C(6)-C(15)	121.54(17)	C(1)-C(18)-C(17)	107.50(15)
C(7)-C(6)-C(5)	130.22(18)	C(1)-C(18)-C(21)	123.60(16)
C(15)-C(6)-C(5)	108.24(15)	C(17)-C(18)-C(21)	128.29(17)
C(6)-C(7)-C(8)	119.04(19)	O(1)-C(19)-O(2)	122.88(17)
C(7)-C(8)-C(9)	121.5(2)	O(1)-C(19)-C(17)	126.57(17)
C(7)-C(8)-C(13)	119.75(17)	O(2)-C(19)-C(17)	110.47(16)
C(9)-C(8)-C(13)	118.76(19)	O(3)-C(21)-O(4)	122.50(18)
C(10)-C(9)-C(8)	120.6(2)	O(3)-C(21)-C(18)	127.15(18)
C(9)-C(10)-C(11)	120.7(2)	O(4)-C(21)-C(18)	110.29(18)
C(12)-C(11)-C(10)	120.8(2)		

Abbildung 6: Molekülstruktur von **9d** erhalten durch Kristallisation aus THF.
Torsionswinkel O2-C19-C18-C1 0.3°.

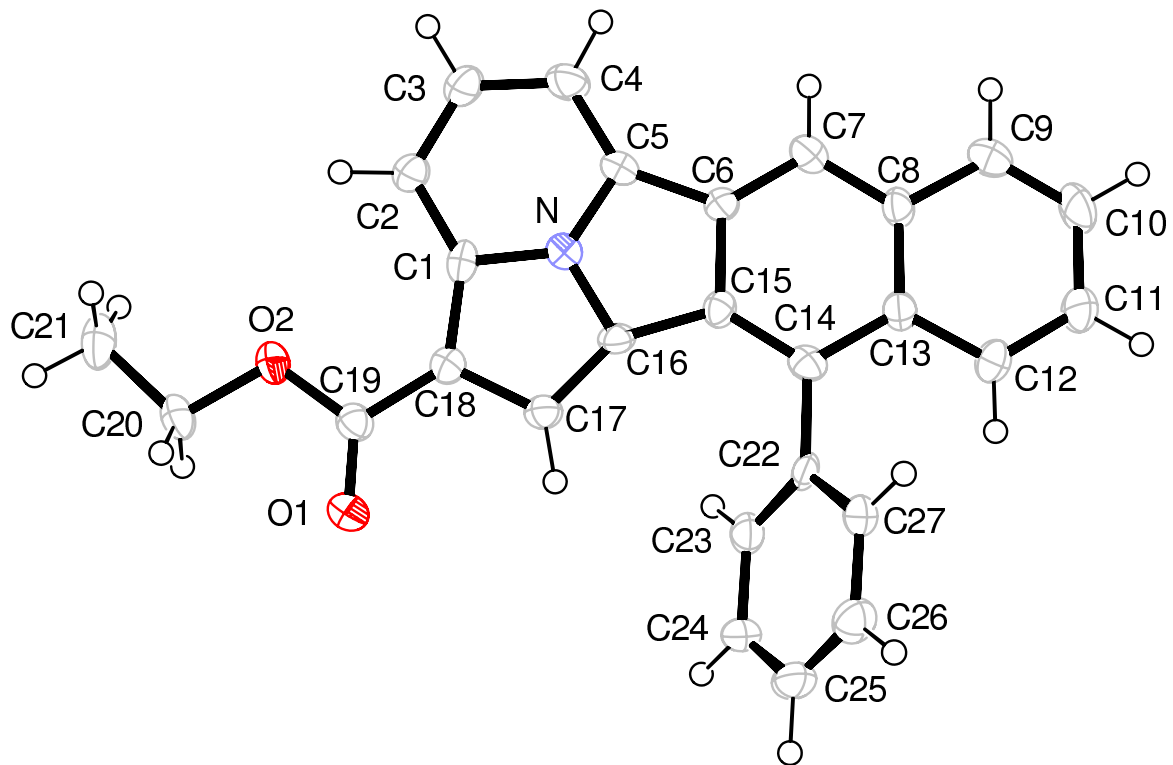


Tabelle 8: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in **9d** kristallisiert aus THF, Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

O(1)-C(19)	1.205(5)	C(10)-C(11)	1.394(7)
O(2)-C(19)	1.362(5)	C(11)-C(12)	1.372(6)
O(2)-C(20)	1.460(5)	C(12)-C(13)	1.422(6)
N-C(5)	1.371(5)	C(13)-C(14)	1.441(6)
N-C(1)	1.376(5)	C(14)-C(15)	1.391(6)
N-C(16)	1.383(5)	C(14)-C(22)	1.481(6)
C(1)-C(2)	1.390(6)	C(15)-C(16)	1.442(6)
C(1)-C(18)	1.420(6)	C(16)-C(17)	1.401(6)
C(2)-C(3)	1.389(6)	C(17)-C(18)	1.424(6)
C(3)-C(4)	1.408(6)	C(18)-C(19)	1.456(6)
C(4)-C(5)	1.368(6)	C(20)-C(21)	1.495(6)
C(5)-C(6)	1.463(6)	C(22)-C(23)	1.396(6)
C(6)-C(7)	1.375(6)	C(22)-C(27)	1.399(6)
C(6)-C(15)	1.439(6)	C(23)-C(24)	1.385(6)
C(7)-C(8)	1.411(6)	C(24)-C(25)	1.386(7)
C(8)-C(13)	1.425(6)	C(25)-C(26)	1.371(7)
C(8)-C(9)	1.430(6)	C(26)-C(27)	1.379(6)
C(9)-C(10)	1.360(6)		
C(19)-O(2)-C(20)	114.3(3)	C(8)-C(13)-C(14)	119.9(4)
C(5)-N-C(1)	129.6(4)	C(15)-C(14)-C(13)	117.6(4)
C(5)-N-C(16)	116.0(3)	C(15)-C(14)-C(22)	120.7(4)
C(1)-N-C(16)	114.4(3)	C(13)-C(14)-C(22)	121.7(4)
N-C(1)-C(2)	113.9(4)	C(14)-C(15)-C(6)	121.1(4)
N-C(1)-C(18)	103.9(4)	C(14)-C(15)-C(16)	131.3(4)
C(2)-C(1)-C(18)	142.2(4)	C(6)-C(15)-C(16)	107.6(4)
C(3)-C(2)-C(1)	119.4(4)	N-C(16)-C(17)	104.7(3)
C(2)-C(3)-C(4)	123.3(4)	N-C(16)-C(15)	104.6(3)
C(5)-C(4)-C(3)	118.3(4)	C(17)-C(16)-C(15)	150.7(4)
C(4)-C(5)-N	115.6(4)	C(16)-C(17)-C(18)	108.4(4)
C(4)-C(5)-C(6)	140.8(4)	C(1)-C(18)-C(17)	108.6(4)
N-C(5)-C(6)	103.5(4)	C(1)-C(18)-C(19)	129.2(4)
C(7)-C(6)-C(15)	121.6(4)	C(17)-C(18)-C(19)	122.1(4)
C(7)-C(6)-C(5)	130.0(4)	O(1)-C(19)-O(2)	122.6(4)
C(15)-C(6)-C(5)	108.3(3)	O(1)-C(19)-C(18)	125.2(4)
C(6)-C(7)-C(8)	118.2(4)	O(2)-C(19)-C(18)	112.2(4)
C(7)-C(8)-C(13)	121.4(4)	O(2)-C(20)-C(21)	107.0(4)
C(7)-C(8)-C(9)	119.8(4)	C(23)-C(22)-C(27)	117.9(4)
C(13)-C(8)-C(9)	118.7(4)	C(23)-C(22)-C(14)	119.2(4)
C(10)-C(9)-C(8)	120.5(4)	C(27)-C(22)-C(14)	122.9(4)
C(9)-C(10)-C(11)	120.9(4)	C(24)-C(23)-C(22)	120.4(5)
C(12)-C(11)-C(10)	120.7(4)	C(23)-C(24)-C(25)	121.0(5)
C(11)-C(12)-C(13)	120.6(4)	C(26)-C(25)-C(24)	118.8(5)
C(12)-C(13)-C(8)	118.5(4)	C(25)-C(26)-C(27)	121.2(5)
C(12)-C(13)-C(14)	121.5(4)	C(26)-C(27)-C(22)	120.8(4)

Abbildung 7: Molekülstruktur von **9d** erhalten durch Kristallisation aus Diethylether/Pentan. Torsionswinkel O2-C19-C18-C1 0.3°

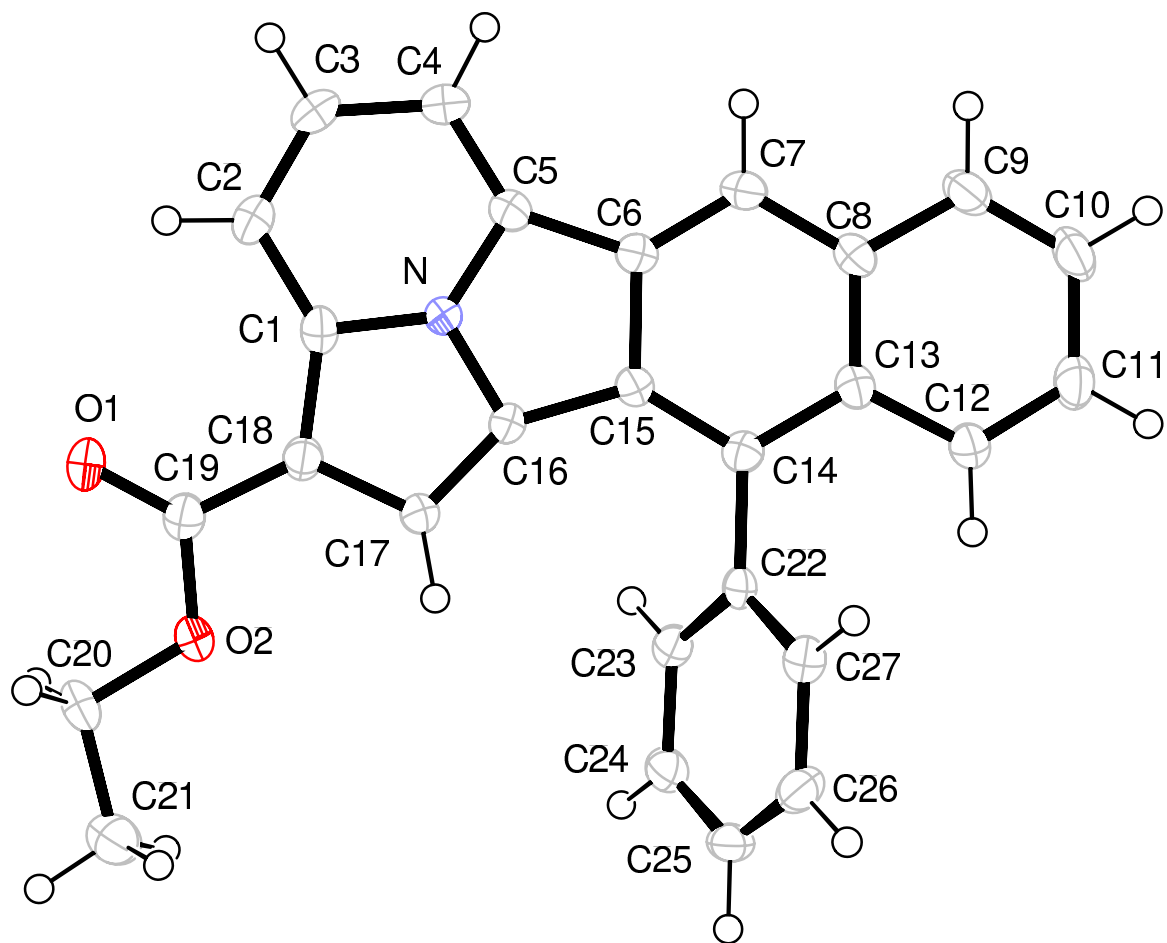


Tabelle 9: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in **9d** kristallisiert aus Diethylether/Pentan, Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

O(1)-C(19)	1.2150(19)	C(10)-C(11)	1.410(3)
O(2)-C(19)	1.349(2)	C(13)-C(12)	1.428(2)
O(2)-C(20)	1.448(2)	C(13)-C(14)	1.430(2)
N-C(1)	1.367(2)	C(11)-C(12)	1.359(3)
N-C(5)	1.370(2)	C(14)-C(15)	1.390(2)
N-C(16)	1.3765(19)	C(14)-C(22)	1.491(2)
C(1)-C(2)	1.409(2)	C(15)-C(16)	1.455(2)
C(1)-C(18)	1.419(2)	C(16)-C(17)	1.387(2)
C(2)-C(3)	1.368(3)	C(17)-C(18)	1.423(2)
C(3)-C(4)	1.418(3)	C(18)-C(19)	1.452(3)
C(4)-C(5)	1.366(2)	C(20)-C(21)	1.507(2)
C(5)-C(6)	1.466(2)	C(22)-C(23)	1.393(2)
C(6)-C(7)	1.367(2)	C(22)-C(27)	1.399(2)
C(6)-C(15)	1.456(2)	C(23)-C(24)	1.386(2)
C(7)-C(8)	1.416(2)	C(24)-C(25)	1.388(3)
C(8)-C(9)	1.420(2)	C(25)-C(26)	1.380(3)
C(8)-C(13)	1.438(2)	C(26)-C(27)	1.392(2)
C(9)-C(10)	1.360(2)		
C(19)-O(2)-C(20)	116.00(12)	C(11)-C(12)-C(13)	121.46(16)
C(1)-N-C(5)	129.23(13)	C(15)-C(14)-C(13)	118.42(14)
C(1)-N-C(16)	114.16(14)	C(15)-C(14)-C(22)	119.84(15)
C(5)-N-C(16)	116.61(13)	C(13)-C(14)-C(22)	121.72(13)
N-C(1)-C(2)	114.29(15)	C(14)-C(15)-C(16)	132.51(15)
N-C(1)-C(18)	104.25(13)	C(14)-C(15)-C(6)	120.32(15)
C(2)-C(1)-C(18)	141.46(17)	C(16)-C(15)-C(6)	107.12(13)
C(3)-C(2)-C(1)	118.93(16)	N-C(16)-C(17)	105.01(13)
C(2)-C(3)-C(4)	123.49(16)	N-C(16)-C(15)	104.58(13)
C(5)-C(4)-C(3)	118.34(17)	C(17)-C(16)-C(15)	150.39(14)
C(4)-C(5)-N	115.71(15)	C(16)-C(17)-C(18)	108.68(14)
C(4)-C(5)-C(6)	140.58(17)	C(1)-C(18)-C(17)	107.89(15)
N-C(5)-C(6)	103.71(13)	C(1)-C(18)-C(19)	123.88(14)
C(7)-C(6)-C(15)	121.53(14)	C(17)-C(18)-C(19)	128.19(15)
C(7)-C(6)-C(5)	130.49(14)	O(1)-C(19)-O(2)	123.10(16)
C(15)-C(6)-C(5)	107.97(14)	O(1)-C(19)-C(18)	124.98(15)
C(6)-C(7)-C(8)	119.05(15)	O(2)-C(19)-C(18)	111.91(13)
C(7)-C(8)-C(9)	120.46(15)	O(2)-C(20)-C(21)	106.67(14)
C(7)-C(8)-C(13)	120.31(16)	C(23)-C(22)-C(27)	118.29(15)
C(9)-C(8)-C(13)	119.23(15)	C(23)-C(22)-C(14)	119.81(14)
C(10)-C(9)-C(8)	121.11(16)	C(27)-C(22)-C(14)	121.89(15)
C(9)-C(10)-C(11)	120.05(18)	C(24)-C(23)-C(22)	121.23(16)
C(12)-C(13)-C(14)	122.34(14)	C(23)-C(24)-C(25)	119.73(18)
C(12)-C(13)-C(8)	117.31(15)	C(26)-C(25)-C(24)	120.01(16)
C(14)-C(13)-C(8)	120.28(14)	C(25)-C(26)-C(27)	120.20(17)
C(12)-C(11)-C(10)	120.81(16)	C(26)-C(27)-C(22)	120.52(17)

Abbildung 8: Molekülstruktur von **9e** im Kristall.

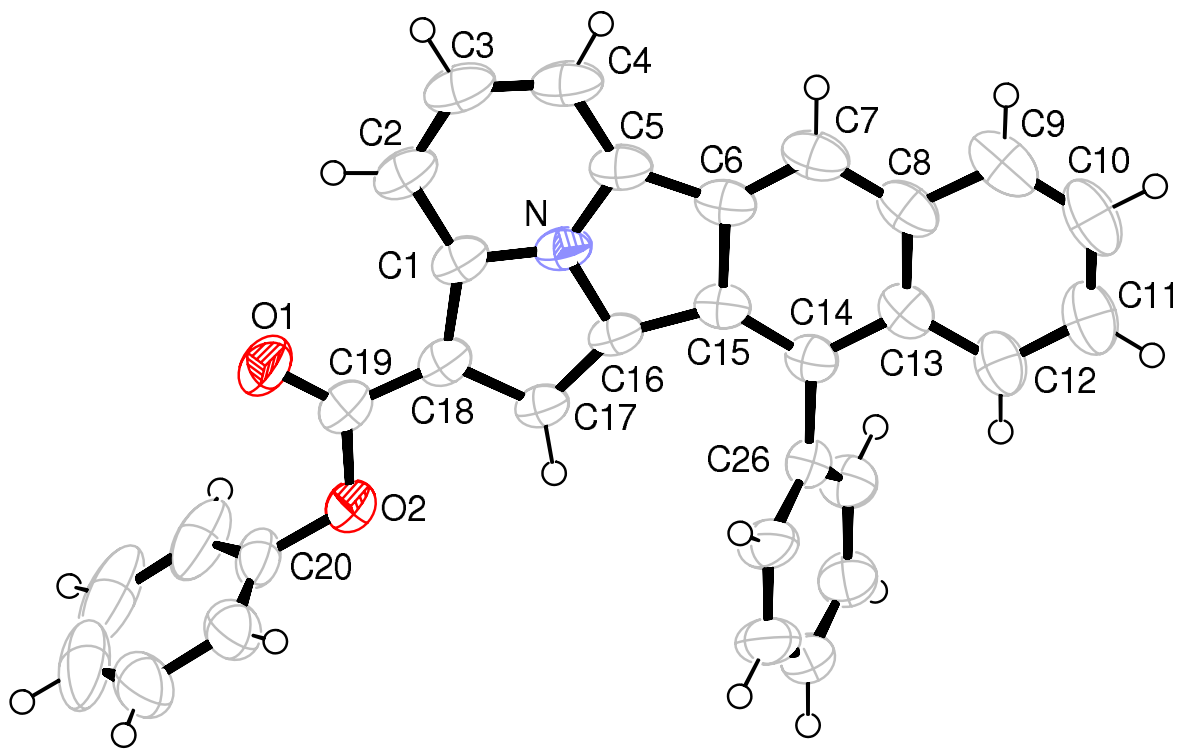
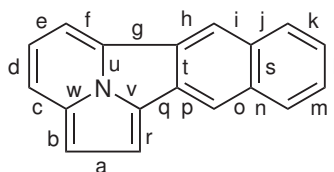


Tabelle 10: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in **9e**
Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

N-C(1)	1.360(3)	C(12)-C(13)	1.423(3)
N-C(5)	1.369(3)	C(13)-C(14)	1.423(3)
N-C(16)	1.382(2)	C(14)-C(15)	1.384(3)
O(1)-C(19)	1.214(2)	C(14)-C(26)	1.493(3)
O(2)-C(19)	1.373(2)	C(15)-C(16)	1.455(3)
O(2)-C(20)	1.403(3)	C(16)-C(17)	1.379(3)
C(1)-C(2)	1.410(3)	C(17)-C(18)	1.423(3)
C(1)-C(18)	1.417(3)	C(18)-C(19)	1.436(3)
C(2)-C(3)	1.379(3)	C(20)-C(25)	1.362(4)
C(3)-C(4)	1.411(4)	C(20)-C(21)	1.368(3)
C(4)-C(5)	1.376(3)	C(21)-C(22)	1.388(4)
C(5)-C(6)	1.458(3)	C(22)-C(23)	1.358(6)
C(6)-C(7)	1.358(3)	C(23)-C(24)	1.360(6)
C(6)-C(15)	1.450(3)	C(24)-C(25)	1.395(6)
C(7)-C(8)	1.412(3)	C(26)-C(31)	1.373(3)
C(8)-C(9)	1.423(3)	C(26)-C(27)	1.391(3)
C(8)-C(13)	1.433(3)	C(27)-C(28)	1.386(3)
C(9)-C(10)	1.363(4)	C(28)-C(29)	1.364(3)
C(10)-C(11)	1.399(4)	C(29)-C(30)	1.364(3)
C(11)-C(12)	1.367(3)	C(30)-C(31)	1.389(3)
C(1)-N-C(5)	129.75(17)	C(14)-C(15)-C(6)	120.7(2)
C(1)-N-C(16)	113.89(17)	C(14)-C(15)-C(16)	131.99(18)
C(5)-N-C(16)	116.29(19)	C(6)-C(15)-C(16)	107.31(18)
C(19)-O(2)-C(20)	117.10(16)	C(17)-C(16)-N	105.22(18)
N-C(1)-C(2)	114.5(2)	C(17)-C(16)-C(15)	150.40(18)
N-C(1)-C(18)	104.40(17)	N-C(16)-C(15)	104.30(17)
C(2)-C(1)-C(18)	141.1(2)	C(16)-C(17)-C(18)	108.56(17)
C(3)-C(2)-C(1)	118.3(2)	C(1)-C(18)-C(17)	107.9(2)
C(2)-C(3)-C(4)	123.8(2)	C(1)-C(18)-C(19)	122.74(19)
C(5)-C(4)-C(3)	118.2(2)	C(17)-C(18)-C(19)	129.31(19)
N-C(5)-C(4)	115.3(2)	O(1)-C(19)-O(2)	122.0(2)
N-C(5)-C(6)	103.97(16)	O(1)-C(19)-C(18)	126.2(2)
C(4)-C(5)-C(6)	140.7(2)	O(2)-C(19)-C(18)	111.75(18)
C(7)-C(6)-C(15)	121.0(2)	C(25)-C(20)-C(21)	122.7(3)
C(7)-C(6)-C(5)	130.9(2)	C(25)-C(20)-O(2)	119.1(3)
C(15)-C(6)-C(5)	108.1(2)	C(21)-C(20)-O(2)	118.1(2)
C(6)-C(7)-C(8)	119.5(2)	C(20)-C(21)-C(22)	118.9(3)
C(7)-C(8)-C(9)	121.4(2)	C(23)-C(22)-C(21)	118.8(4)
C(7)-C(8)-C(13)	120.2(2)	C(22)-C(23)-C(24)	122.3(5)
C(9)-C(8)-C(13)	118.4(2)	C(23)-C(24)-C(25)	119.6(4)
C(10)-C(9)-C(8)	121.3(2)	C(20)-C(25)-C(24)	117.8(4)
C(9)-C(10)-C(11)	120.3(3)	C(31)-C(26)-C(27)	118.14(19)
C(12)-C(11)-C(10)	120.7(3)	C(31)-C(26)-C(14)	121.56(17)
C(11)-C(12)-C(13)	121.0(2)	C(27)-C(26)-C(14)	120.30(18)
C(12)-C(13)-C(14)	121.6(2)	C(28)-C(27)-C(26)	120.6(2)
C(12)-C(13)-C(8)	118.3(2)	C(29)-C(28)-C(27)	120.3(2)
C(14)-C(13)-C(8)	120.1(2)	C(30)-C(29)-C(28)	119.7(2)
C(15)-C(14)-C(13)	118.41(18)	C(29)-C(30)-C(31)	120.6(2)
C(15)-C(14)-C(26)	120.7(2)	C(26)-C(31)-C(30)	120.7(2)
C(13)-C(14)-C(26)	120.91(18)		

Tabelle 11: Bindungslängen [Å] des pentacyclischen Gerüstes von **9a-e**

Bindung	9a	9e	9d^a	9d^b	9d^{a,c}	9e^{b,c}
a	1.437	1.423	1.423	1.423	1.421	1.422
b	1.412	1.417	1.420	1.419	1.427	1.425
c	1.416	1.410	1.392	1.409	1.408	1.407
d	1.372	1.379	1.389	1.368	1.394	1.392
e	1.420	1.410	1.409	1.418	1.419	1.421
f	1.366	1.375	1.368	1.366	1.380	1.380
g	1.460	1.458	1.463	1.466	1.460	1.460
h	1.372	1.359	1.377	1.367	1.376	1.376
i	1.411	1.412	1.410	1.416	1.414	1.415
j	1.426	1.423	1.429	1.420	1.424	1.424
k	1.365	1.363	1.361	1.360	1.373	1.373
l	1.394	1.398	1.394	1.410	1.418	1.416
m	1.370	1.366	1.375	1.359	1.375	1.376
n	1.423	1.422	1.422	1.428	1.426	1.425
o	1.415	1.422	1.440	1.429	1.432	1.432
p	1.374	1.384	1.389	1.390	1.390	1.390
q	1.464	1.454	1.443	1.455	1.453	1.453
r	1.395	1.379	1.404	1.387	1.398	1.400
s	1.428	1.433	1.427	1.438	1.444	1.443
t	1.442	1.450	1.441	1.456	1.456	1.456
u	1.371	1.369	1.371	1.370	1.370	1.369
v	1.372	1.382	1.377	1.377	1.375	1.375
w	1.374	1.360	1.378	1.367	1.375	1.372

^atrikline Modifikation. ^bMonokline Modifikation. ^cDurch DFT-Rechnungen erhalten.

Eine der herausragenden Eigenschaften der Benzo[*f*]indolizino[2,1-*a*]isoindole **8** ist ihre intensive Fluoreszenz unter UV-Bestrahlung. Die Farbe der Fluoreszenz reicht dabei von gelbgrün bis blaugrün, je nach Derivat und eingestrahelter Wellenlänge. Die Quantenausbeute konnte bei den Derivaten **9b** und **9d** zu 0.75 bzw 0.90 relativ zu Fluorescein bestimmt werden. Am Beispiel von **9d** ist ein UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektrum in Abb. 9 dargestellt.

Die Addition von Alkenen wie Maleinsäureanhydrid, Tetracyanethylen [183] und N-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion [184–190] an **8a,e** gelang nicht. In Lit. [168, 191, 192] werden Additionsreaktionen von Maleimiden an Pyrido[2,1-*a*]isoindole beschrieben (Schema 34). Dieses Verhalten der Mehrfachaddition und anschließenden Ringöffnung konnte im Rahmen dieser Arbeit bei den hier verwendeten Systemen nicht nachvollzogen werden. Auch die Addition von 2,2-Dimethylpropylidin-phosphan ($\text{Me}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$) an **8a** gelang nicht.

Schema 34:

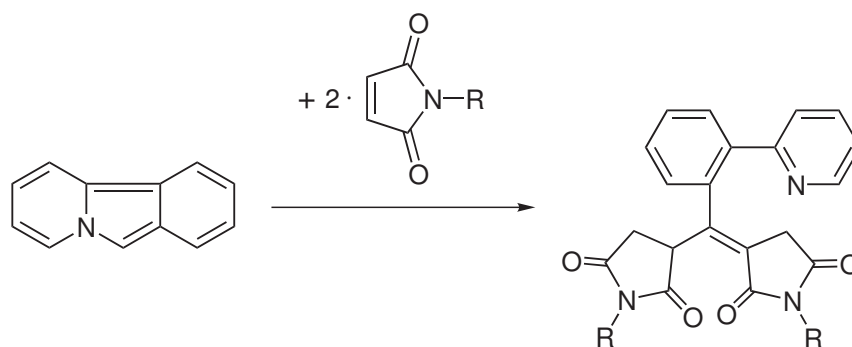
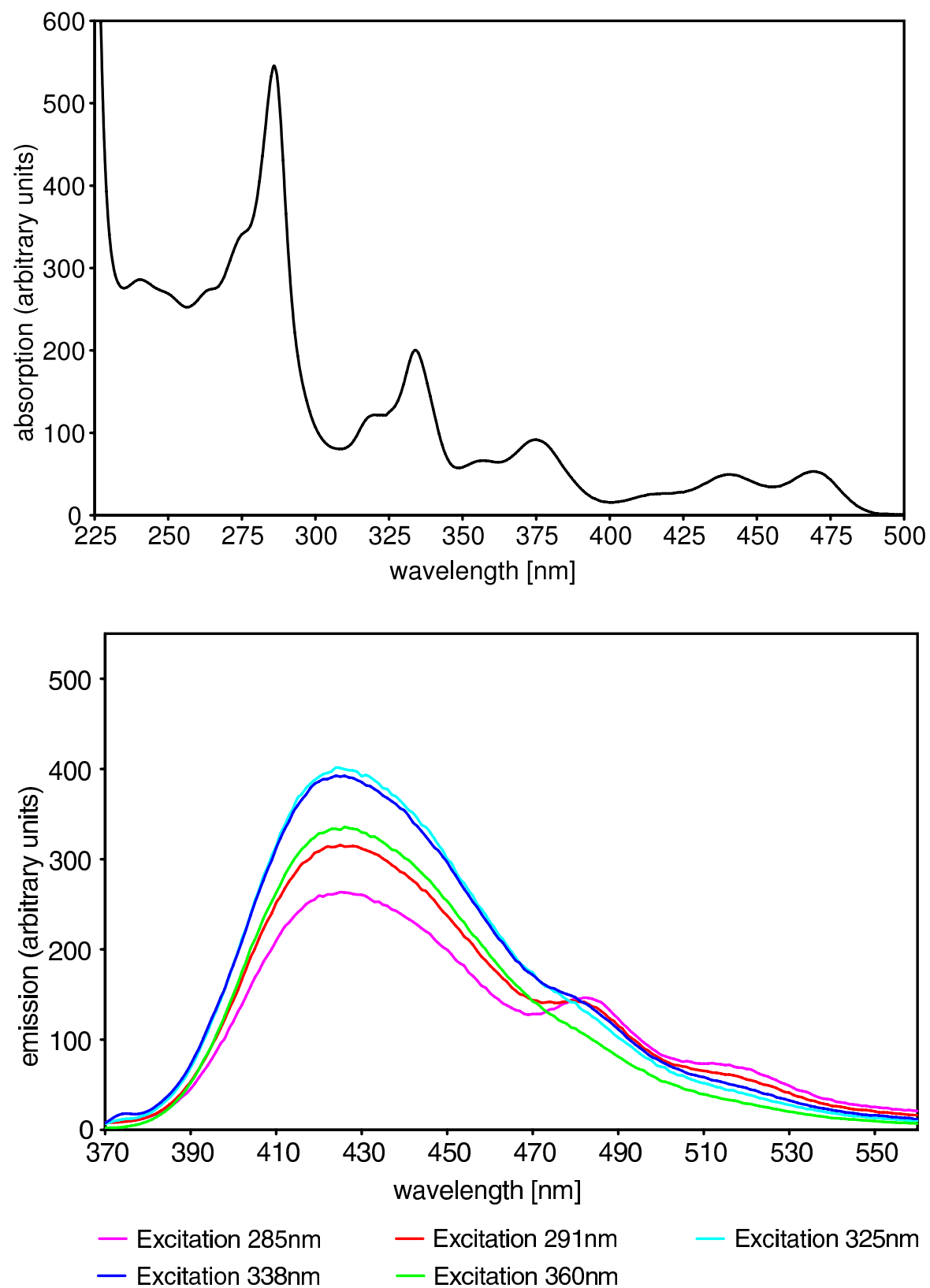
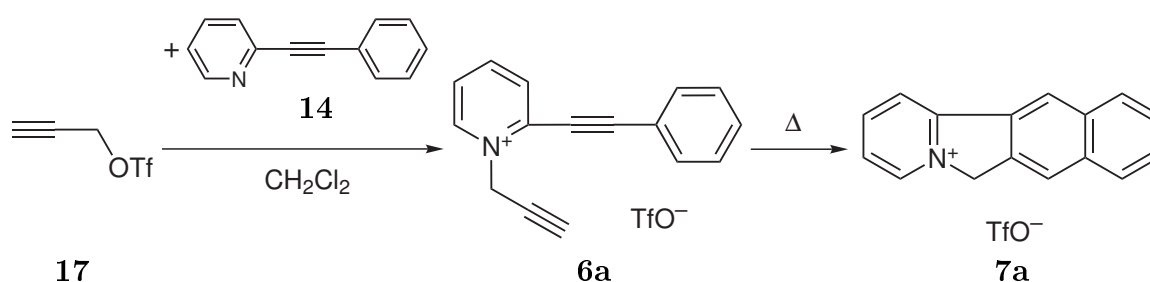


Abbildung 9: UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektrum von **9d**

4 Zusammenfassung

Gegenüber den Ergebnissen meiner Diplomarbeit [7] konnte die Synthese von 6*H*-Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindolium-Salzen **7** (Schema 35) im Rahmen dieser Arbeit deutlich verbessert werden. Als erstes konnte das als Edukt benötigte 2-(Phenylethynyl)pyridin (**14**) durch Modifikation der Literatursynthese praktisch quantitativ durch Sonogashira-Kupplung von 2-Brompyridin und Phenylacetylen hergestellt werden.

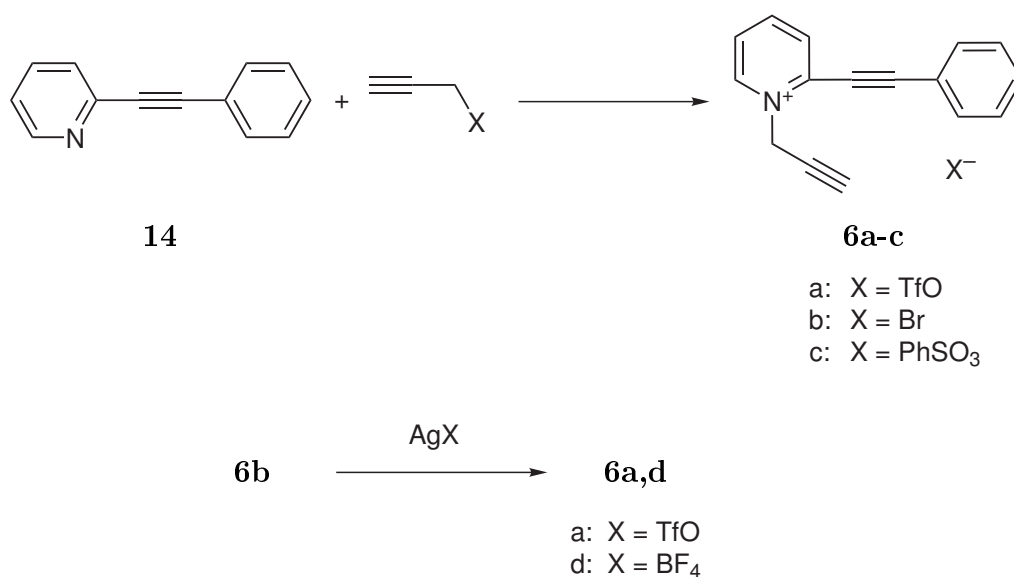
Schema 35:



2-(Phenylethynyl)pyridin (**14**) wurde mit verschiedenen elektrophilen Propargylderivaten in die N-Propargylpyridinium-Salze **6a-c** umgewandelt (Schema 36). Das Bromid konnte durch Anionenaustausch mit Silbersalzen in das Triflat **6a** bzw. das Tetrafluorborat **6d** überführt werden. Nur diese beiden Salze eignen sich für die im Folgenden erwähnte thermische Isomerisierungsreaktion.

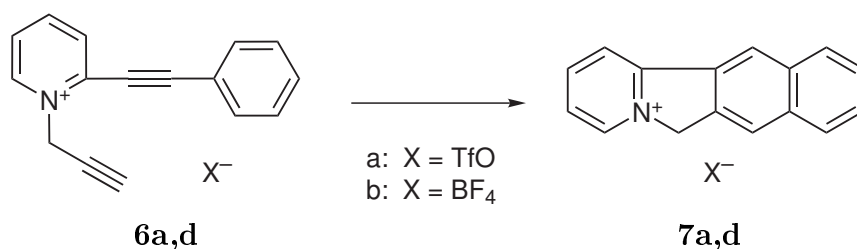
Um die Isolierung und Handhabung des äusserst hydrolyseempfindlichen Propargyltriflates ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OTf}$) zu vermeiden, wurde eine effiziente Synthese entwickelt, bei der Natrium-2-propin-1-olat mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt wurde und das entstandene Propargyltriflat ohne Aufarbeitung direkt mit Pyridin **14** im Sinne der in Schema 36 gezeigte Reaktion zu **6a** umgesetzt wurde.

Schema 36:



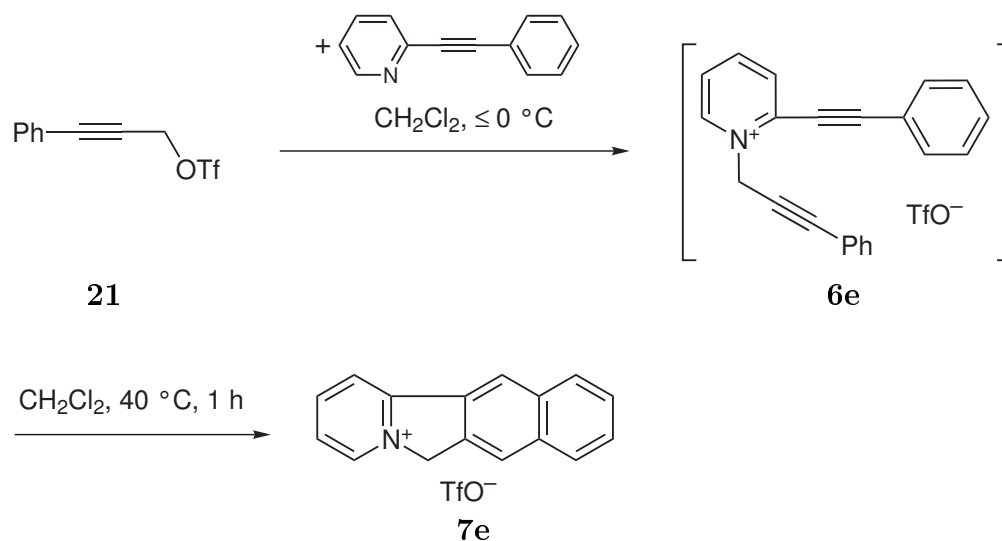
Die thermische Isomerisierung von **6a** führt zum 6*H*-Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindolium-Salz **7a** (Schema 37). Durch umfangreiche Variationen einzelner Reaktionsparameter (Temperatur, konventionelles Erhitzen, Mikrowellenaktivierung, Lösungsmittel) konnte die Reaktion in Hinblick auf Ausbeute und Praktikabilität der Durchführung optimiert werden; als Schlüssel zum Erfolg erwies sich hier der Zusatz von Hexafluoropropanol (Acetonitril/Hexafluoropropanol (100 mol% bez. auf **6a**), 150 °C, 50 min: Ausb. 83 %; zum Vergleich: Acetonitril, 160 °C, 1 h, 60 %).

Schema 37:



Im Vergleich mit den erforderlichen hohen Temperaturen für diese Cycloisomerisierung war die Beobachtung überraschend, dass die analoge Reaktion mit dem 1-(3-Phenylpropargyl)pyridinium-triflat **6e** schon unter den Reaktionsbedingungen von dessen Synthese (20–40 °C) erfolgt (Schema 38). Führte man die Darstellung von **6e** bei ≤ 0 °C durch, so konnte das Salz **6e** NMR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden.

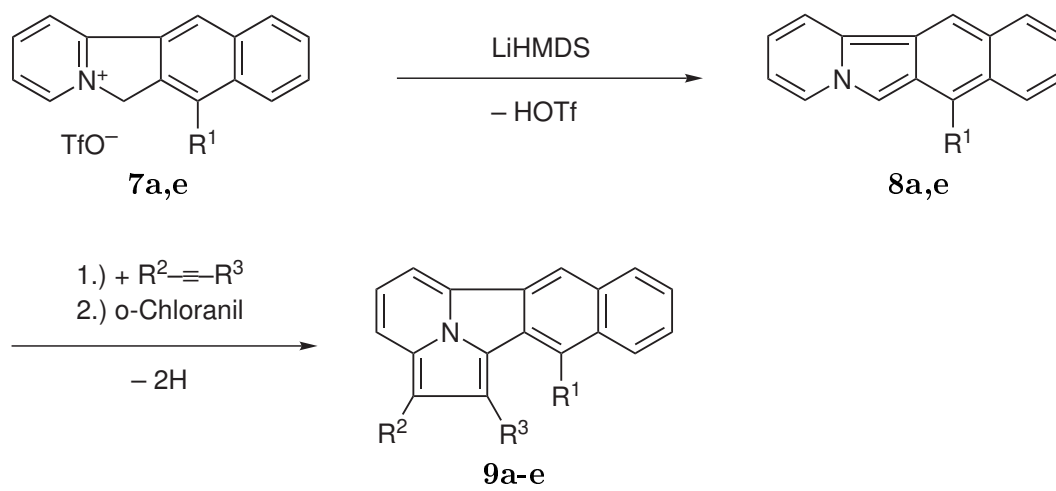
Schema 38:



Mechanistisch ist die Cycloisomerisierung **6** \longrightarrow **7** als eine intramolekulare formale $[4\pi+2\pi]$ -Cycloaddition zwischen einer Phenylethynyl- und einer Alkin-Einheit zu sehen, die von einer H-Verschiebung begleitet ist. Ob die Cycloaddition über radikalische oder ionische Intermediate verläuft, konnte nicht entschieden werden. Der reaktionsbeschleunigende Einfluss der Phenylgruppe an der propargylischen Dreifachbindung würde bei beiden Varianten zutreffen.

Die 6*H*-Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindolium-Salze **7a,e** wurden durch Deprotonierung mit Lithium-hexamethyldisilazid quantitativ in die tiefroten Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindole **8a,e** umgewandelt (Schema 39). Diese ziemlich instabilen Verbindungen, die leicht in braune Polymere übergehen, zeigen Azomethinylid-Charakter und können durch eine $[3+2]$ -Cycloaddition mit Acetylendicarbonsäureestern bzw. Propiolsäureestern in die Benzo[*f*]indolizino[3,4,5-*ab*]isoindole **9a-e** umgewandelt werden. Diese pentacyclischen, durchgehend π -konjugierten Systeme zeigen eine gelbgrüne bis blaugrüne Fluoreszenz mit teilweise beachtlich hoher Quantenausbeute.

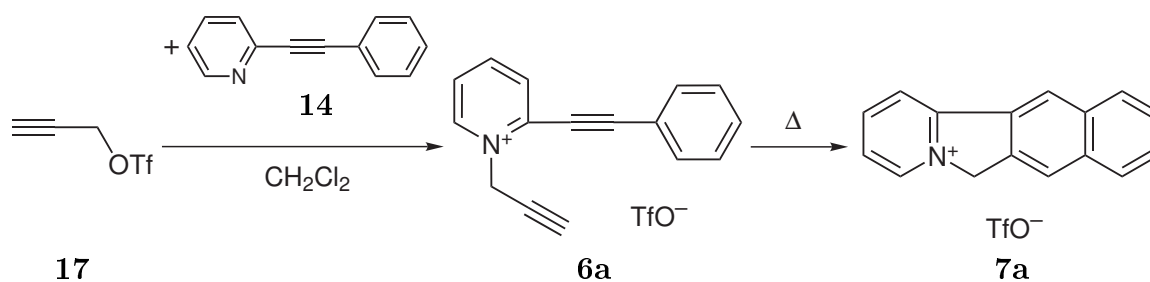
Schema 39:



5 Summary

The synthesis of 6*H*-benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindolium salts **7** (Scheme 1) could be clearly improved compared to the initial results described in my diploma thesis [7]. First, the starting material 2-(phenylethynyl)pyridine (**14**) was prepared with a virtually quantitative yield by Sonogashira coupling of 2-bromopyridine and ethynylbenzene.

Scheme 1:

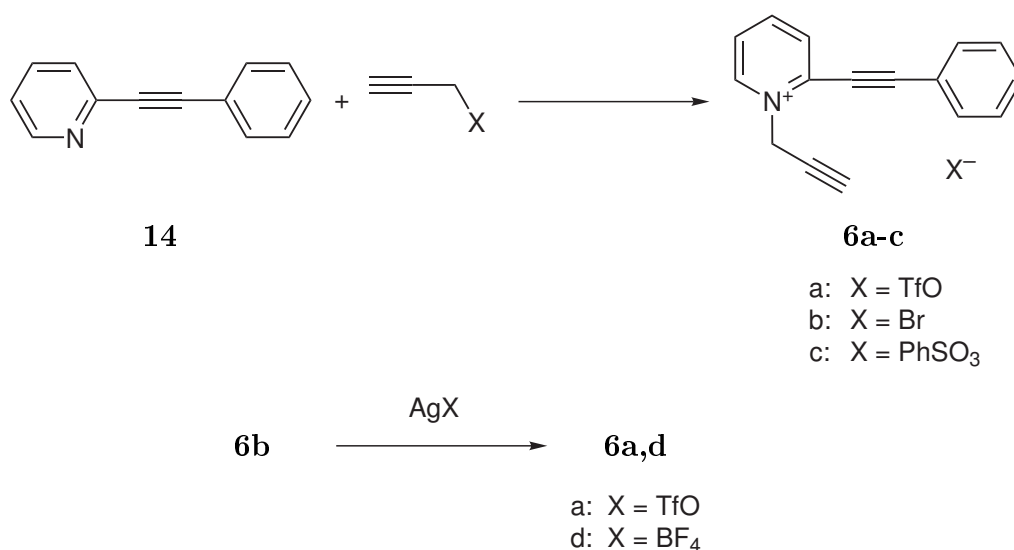


2-(Phenylethynyl)pyridine (**14**) was converted into 1-prop-2-ynylpyridinium salts **6a-c** by means of electrophilic propargyl compounds (Scheme 2). Bromide salt **6b** was converted into triflate **6a** and tetrafluoroborate **6d** by an anion-exchange with silver salts.

To avoid isolation and handling of the highly moisture-sensitive propargyl triflate ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OTf}$), a synthesis was developed by which sodium prop-2-yn-1-olate was treated with triflic anhydride and the produced propargyl triflate was allowed to react in situ with pyridine **14** to yield **6a** (Scheme 2).

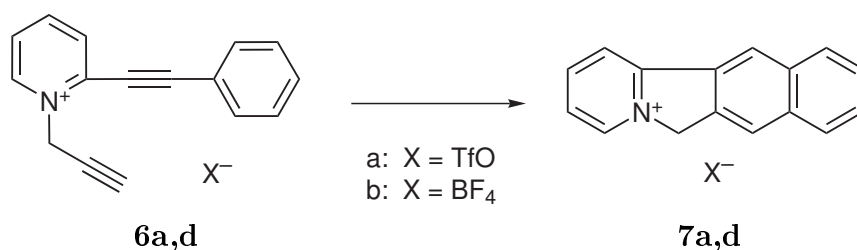
The thermal isomerization of **6a** leads to 6*H*-benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindolium salt **7a** (Scheme 3). Through extensive variation of several reaction parameters (temperature, conventional warming, microwave activation, solvent), the reaction could be optimized

Scheme 2:



with regard to yield and practicability. Highest yields were obtained by addition of one equivalent of hexafluoroisopropanol (150 °C, 50 min: yield 83 %; acetonitrile, no additive, 160 °C, 1 h: 60 %).

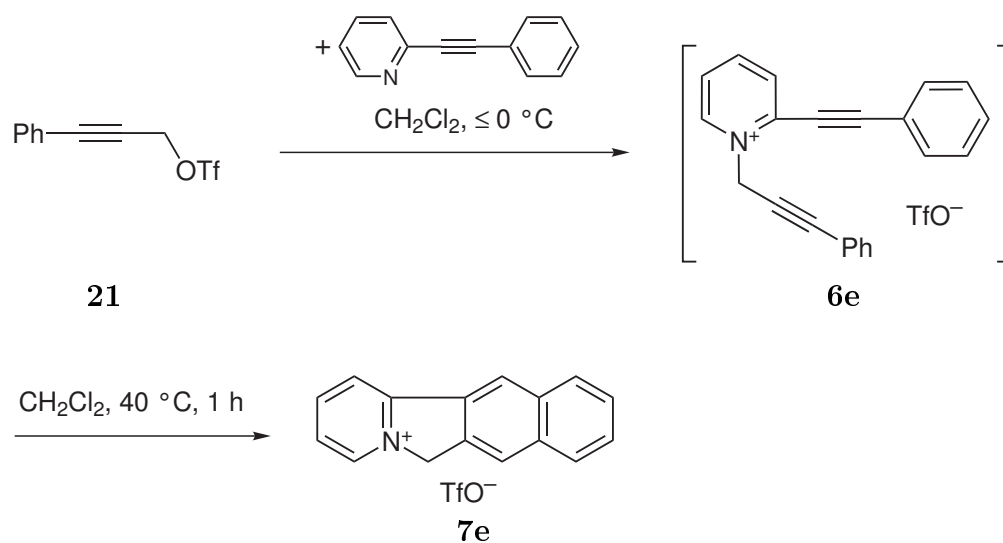
Scheme 3:



In contrast to the high temperatures required for the cycloisomerisation **6a** \longrightarrow **7a** the analogous reaction with the 1-(3-phenylprop-2-ynyl)pyridinium triflate **6e** occurred already under the reaction conditions of its synthesis (20–40 °C) (Scheme 4). When the preparation was performed at ≤ 0 °C, salt **6e** could be observed unambiguously by NMR spectroscopy.

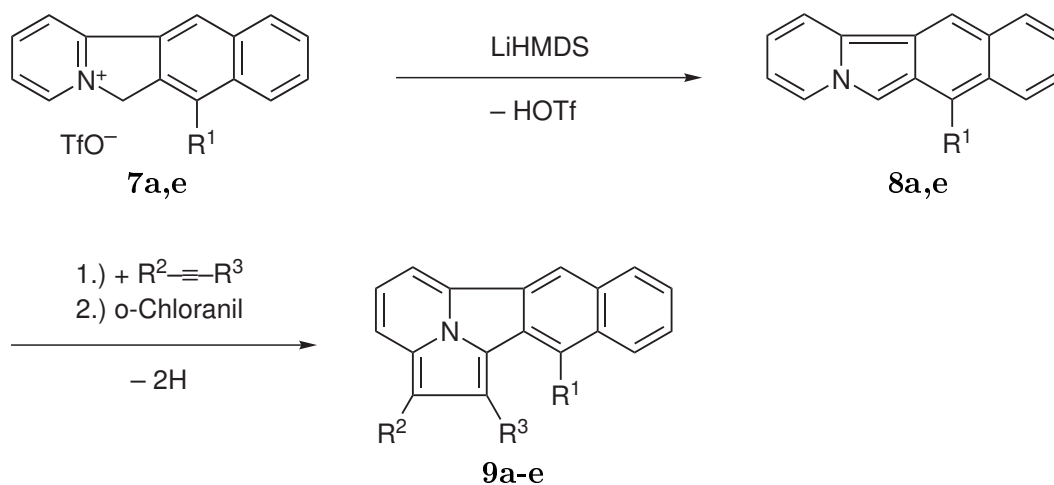
In mechanistic terms, the cycloisomerisation **6** \longrightarrow **7** can be understood as an intramolecular formal $[4\pi+2\pi]$ -cycloaddition of a phenylethynyl and an alkyne moiety, followed by a H-shift. Whether the cycloaddition proceeds in a radical or ionic manner, could not be decided. The acceleration of the cycloisomerisation in the case of phenylpropargyl-pyridinium salt **6e** would apply to both versions.

Scheme 4:



The 6*H*-benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindolium salts **7a,e** were converted quantitatively into the intense red benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindoles **8a,e** by deprotonation with lithium hexamethyldisilazane (Scheme 5). These fairly unstable compounds, which easily form brown polymers, shows azomethine-ylide character and could be converted into benzo[*f*]indolizino[3,4,5-*ab*]isoindoles **9a-e** by a [3+2]-cycloaddition with acetylene dicarboxylic esters or propynoic acid esters. These pentacyclic, completely π -conjugated systems show a yello-green to blue-green fluorescence with remarkable high quantum yield.

Scheme 5:



6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Auf die Beschreibung der Arbeitstechniken und Analysenmethoden folgen die Arbeitsmethoden und Analysenergebnisse der dargestellten Verbindungen.

6.1.1 Arbeitstechniken

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Umsetzungen mit potentiell feuchtigkeitsempfindlichen oder oxidationsempfindlichen Verbindungen unter Schutzgasatmosphäre vorgenommen. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch ausgeheizt und unter Schutzgas gesetzt. Alle Umfüllarbeiten wurden unter Schutzgasgegenstrom durchgeführt.

Soweit nicht anders beschrieben, wurden bis auf die Säulenchromatographie immer absolutierte Lösungsmittel verwendet. Diese sind nach Standardmethoden getrocknet worden: Diethylether, Pentan, Tetrahydrofuran und Toluol wurden über Natrium getrocknet und destilliert. Acetonitril wurde über KOH vorgetrocknet und gereinigt, anschließend über Sicapent vollständig absolutiert. Dichlormethan wurde mit Calciumchlorid vorgetrocknet, filtriert, abdestilliert (Rotationsverdampfer), mit Sicapent absolutiert und destilliert [152]. $[D_6]$ -Aceton und $[D_3]$ -Acetonitril wurden durch dynamische Trocknung mit Molsieb 4\AA getrocknet. CD_2Cl_2 und $[D_8]$ -THF wurden nicht getrocknet, da sie direkt zur Messung aus 0.7 ml-Glasampullen entnommen wurden. Die getrockneten Lösungsmittel wurden in Schlenkgefäßen unter Schutzgas aufbewahrt.

Für chromatographische Zwecke kam Kieselgel 60 mit einer Korngröße von 0.063 – 0.2 mm der Firma Merck zum Einsatz. Als Schutzgas kam wenn nicht anders vermerkt, Argon 4.6 der Firma MTI Industriegas ohne weitere Aufbereitung zum Einsatz.

6.1.2 Analysenmethoden

Zur spektroskopischen und analytischen Charakterisierung wurden folgende Geräte verwendet:

IR-Spektroskopie:	Bruker Vector 22 FT-IR Spektrometer He-Ne-Laser (632.82 nm)
^1H -NMR-Spektroskopie:	Bruker DRX 400 (400.13 MHz) Bruker AMX 500 (500.14 MHz)
^{13}C -NMR-Spektroskopie:	Bruker DRX 400 (100.61 MHz) Bruker AMX 500 (125.77 MHz)
^{19}F -NMR-Spektroskopie:	Bruker DRX 400 (376.47 MHz)
Massenspektrometrie:	Finnigan TSQ 7000 (FAB), Matrix: m-NBA Finnigan MAT SSQ 7000 (EI) Joel JMS-700 (FAB, Universität Heidelberg)
Elementaranalysen:	Elementar Vario EL (Universität Ulm) Perkin-Elmer Analyzer 2400 CHN (Universität Kaiserslautern)
Schmelzpunktbestimmung:	Büchi Melting Point B540 Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli. Alle Werte sind unkorrigiert.
Kristallstrukturanalyse:	Imaging-Plate Diffraktometer (IPDS, Firma Stoe).

Die Intensitäten der IR-Banden sind wie folgt gekennzeichnet: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach), br (breit). Die Proben wurden bei Feststoffen als Presslinge in KBr und bei Flüssigkeiten auf NaCl-Platten vermessen.

Die Aufheizrate bei der Schmelzpunktbestimmung betrug 2 °C/min.

Alle Angaben zur chemischen Verschiebung sind in der δ -Skala in der Maßeinheit ppm angegeben. Als interner Standard wurde in der ^1H -Spektroskopie Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0.00$ ppm) verwendet. Bei der ^{13}C -Spektroskopie wurde das Lösungsmittel auch als interner Standard verwendet (CDCl_3 : $\delta = 77.0$ ppm, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril: $\delta = 118.2$ ppm, $[\text{D}_6]$ -Aceton: $\delta = 29.9$ ppm, $[\text{D}_6]$ -DMSO: $\delta = 40.5$ ppm). Für die ^{19}F -Spektroskopie wurde CFCl_3 (0 ppm) als externer Standard eingesetzt. Für die eindeutige Signalzuordnung in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurden DEPT-45-, DEPT-135-, APT-, COLOC-, HSQC-, HMBC- und HMQC-Spektren herangezogen. In der ^1H -NMR-Spektroskopie wurden H,H-COSY-, NOESY- und ROESY-Spektren zur Ermittlung der Konnektivitäten verwendet [193].

Die Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung des Vorzeichens in Hz angegeben. Zur Charakterisierung der Signalmultiplizität werden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), m (Multiplett). Bei Kopplungen zu mehreren Kernen erfolgt die Angabe multiplikativ. Beispiel: dd (Dublett vom Duplett). Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte ^1H -breitbandenkoppelt, Kopplungen zu Heteroatomen sind angegeben. Zur Auswertung der NMR-Spektren wurden die Softwarepakete WinNMR-1D [194] und MestreC [195] benutzt. Kopplungskonstanten wurden in der Regel aus den 1D- bzw. H,H-COSY-Spektren ermittelt. Bei komplexeren Multipletts wurde auch die Methode des Modified- J -Doubling [196, 197] mit Hilfe der Software MestreC [195] angewendet.

Die Datensammlung der Kristallstrukturanalyse erfolgte mit monochromatischer MoK_α -Strahlung. Für die Strukturlösung und -verfeinerung wurde das Softwarepaket SHELX-97 [198] verwendet. Wasserstoffatome befinden sich in geometrisch berechneten Positionen und wurden nach dem *riding model* verfeinert.

6.1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift hergestellt (Ausbeute in Klammern):

Trifluormethansulfonsäureanhydrid (91 %), modifiziert nach [135].

Natriumpropargylat (93 %) [133].

Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II) (94 %) [199].

2-(Phenylethynyl)pyridin (98 %) [115, 118–124].

Propargyltrifluormethansulfonat (20 %) [135, 137, 138].

Phenyltriazolindion (52 %) [184].

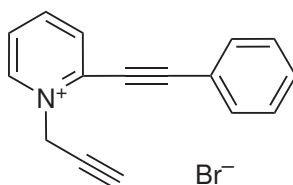
2-Brompyridin, Ethyldiisopropylamin (Hünig-Base), Iodbenzol, Phenylacetylen, Propargylalkohol, Propargylbenzolsulfonat, Propargylbromid, Propargylsäureethylester, Pyridin und Pyrrolidin wurden jeweils frisch destilliert. Lithiumhexamethyldisilazan wurde vor der Verwendung aus THF umkristallisiert [152].

Alle weiteren Chemikalien wurden im Handel erworben oder waren im Arbeitskreis vorhanden.

6.2 Arbeitsvorschriften

6.2.1 2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-bromid (6b)

Alkylierung von 2-(Phenylethynyl)pyridin **14** mit Propargylbromid [145–147].



In einem 100 ml Druck-Schlenkrohr werden 0.90 g (5.0 mmol) 2-(Phenylethynyl)pyridin **14** und 0.60 ml (80 %ige Lösung in Toluol, 0.64 g, 5.4 mmol) Propargylbromid in 16 ml Dichlormethan gelöst und 2.5 h bei 80 °C gerührt. Aus der gelben Lösung entsteht dabei eine dunkle Suspension. Der Feststoff wird abgesaugt, mit 2 ml Dichlormethan nachgewaschen und bei 0.001 mbar/20 °C getrocknet. Man erhält 1.34 g (4.49 mmol, 90 %) eines schwach gelblichen Feststoffes vom Schmp. 178 °C.

Spektroskopische und analytische Daten von **6b**:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 4.06$ (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$, 1H, $\equiv\text{C-H}$), 5.79 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$, 2H, NCH_2), 7.60 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, 2H, m- H_{Ph}), 7.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, 1H, p- H_{Ph}), 7.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, 2H, o- H_{Ph}), 8.20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, 1H, 5- H_{Py}), 8.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 1H, 3- H_{Py}), 8.70 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$, 1H, 4- H_{Py}), 9.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, 1H, 6- H_{Py}).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 3.27$ (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$, 1H, $\equiv\text{C-H}$), 5.66 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$, 2H, NCH_2), 7.58 (m, 2H, m- H_{Ph}), 7.64 (m, 1H, p- H_{Ph}), 7.81 (m, 2H, o- H_{Ph}), 8.02 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, 1H, 5- H_{Py}), 8.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, 1H, 3- H_{Py}), 8.54 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, 1H, 4- H_{Py}), 9.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, 1H, 6- H_{Py}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\{^1\text{H}\}$, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 50.5$ (NCH_2), 74.4 ($\equiv\text{CH}$), 80.3 ($\text{Py-C}\equiv$), 81.3 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv$), 109.0 ($\equiv\text{C-Ph}$), 120.0 (C- i_{Ph}), 128.1 (C-5 Py), 130.2 (C-m Ph), 133.0 (C-p Ph), 133.2 (C-3 Py), 133.7 (C-o Ph), 138.6 (C-2 Py), 146.3 (C-4 Py), 147.1 (C-6 Py).

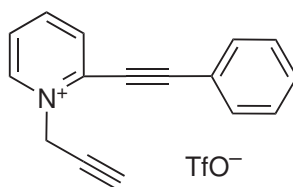
IR (KBr): $\nu = 3148$ (s), 3073 (m), 3040 (m), 3003 (m), 2973 (m), 2953 (m), 2928 (m), 2226 (vs), 2187 (m), 2118 (m), 1616 (s), 1568 (s), 1514 (vs), 1444 (m), 1428 (w), 1257 (m), 1286 (m), 1202 (m), 1166 (s), 857 (w), 779 (s), 754 (vs), 689 cm^{-1} (s).

MS (FAB, 7 keV): $m/z = 518$ (1 %), 517 (4 %), 516 (1 % [Kat_2Br^+]), 515 (4 %), 219 (19 %), 218 (100 % [Kat^+]), 217 (11 %).

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}$ [$M = 298.18$ g/mol]

Ber.	C 64.45 %	H 4.06 %	N 4.70 %
Gef.	C 64.55 %	H 4.02 %	N 4.61 %

6.2.2 2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-trifluormethansulfonat (6a)



6.2.2.1 Methode A

Unter Argon werden 1.5 g (8.0 mmol) Propargyltriflat in 12 ml Diethylether vorgelegt und mit einer Kältemischung auf -10 °C gekühlt. Nun tropft man langsam während etwa 30 min 1.2 g (6.7 mmol) 2-(Phenylethynyl)pyridin (**14**) in 8 ml Diethylether zu, wobei sofort ein gelblicher Niederschlag ausfällt. Es wird noch 1 h mit Kühlung weitergerührt, dann der Niederschlag über eine Glasfilterfritte abgesaugt, mit etwa 40 ml Diethylether gewaschen und trocken gesaugt; Rohausbeute 2.8 g. Umkristallisieren aus Diethylether/Acetonitril (2:1) und Trocknen ergibt 2.0 g (5.4 mmol, 81 %) Produkt in Form eines farblosen kristallinen Pulvers.

6.2.2.2 Methode B

Alkylierung von 2-(Phenylethynyl)pyridin **14** mit Propargyl-trifluormethansulfonat und Pyridin als Base.

7.40 ml (12.36 g, 43.8 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid werden vorgelegt, mit 10 ml Dichlormethan verdünnt und unter Rühren auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nun lässt man langsam zum einen 3.60 ml (3.49 g, 44.1 mmol) Pyridin in 10 ml Dichlormethan und zum anderen 2.40 ml (2.30 g, 41.1 mmol) Propargylalkohol in 10 ml Dichlormethan zutropfen. Es bildet sich eine dicke Suspension, deren Farbe sich von weiß über rosa nach beige ändert. Man lässt weitere 2 h unter Kühlung rühren und fällt durch Zugabe von 60 ml Diethylether das Pyridinium-trifluormethansulfonat aus. Der entstandene weiße Feststoff wird abfiltriert.

In die auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung tropft man 5.40 g (30.1 mmol) 2-(Phenylethynyl)pyridin **14** in 30 ml Diethylether zu, wobei sofort ein voluminöser weißer Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird nach Zugabe von 30 ml Diethylether noch weitere 2 h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Man lässt den Feststoff absetzen und dekantiert die überstehende Lösung ab. Das nun leicht beige Produkt wird aus Dichlormethan/Acetonitril (2:1) umkristallisiert. Es werden 5.10 g (13.9 mmol, 46 %) Produkt in Form eines farbloses kristallinen Pulvers erhalten.

6.2.2.3 Methode C

Alkylierung von 2-(Phenylethynyl)pyridin **14** mit Propargyl-trifluormethansulfonat und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin als Base.

Es werden bei 4.00 ml (6.77 g, 24.0 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 30 ml Dichlormethan vorgelegt und auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. während 1 h lässt man langsam eine Lösung von 1.70 ml (1.58 g, 28.2 mmol) Propargylalkohol und 5.50 g (26.8 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin in 30 ml Dichlormethan zutropfen. Man lässt eine Stunde unter Kühlung rühren, wobei sich ein beiger Niederschlag bildet. Nun tropft man 6.30 g (35.2 mmol) 2-(Phenylethynyl)pyridin **14** in 60 ml Dichlormethan während 1 h zu und lässt anschließend langsam während 3 h auf RT auftauen. Durch 80 ml Diethylether wird die Fällung vervollständigt. Anschließend wird der Feststoff

abgesaugt und mit 20 ml Diethylether nachgewaschen. Die Salze löst man in Acetonitril/Dichlormethan (1:1), gibt 3.00 g (28.3 mmol) wasserfreies Natriumcarbonat hinzu und rührt die Lösung über Nacht bei RT. Die Suspension wird abgesaugt, das Filtrat mit 80 ml Diethylether versetzt und gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Dichlormethan nachgewaschen und bei 0.001 mbar/20 °C getrocknet. Es werden 7.60 g (20.7 mmol, 86 %) farbloses, kristallines Produkt erhalten.

6.2.2.4 Methode D

Alkylierung von 2-(Phenylethynyl)pyridin **14** mit Propargyl-trifluormethansulfonat *in situ* hergestellt aus Natriumpropargylat.

Variante 1: Es werden 7.00 g (89.7 mmol) Natriumpropargylat in 60 ml Dichlormethan suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 13.5 ml (22.6 g, 80.1 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 40 ml Dichlormethan auf einmal zugegeben. Nach wenigen Minuten bildet sich ein roter Niederschlag. Man lässt noch 1 h Stunde weiter rühren und dabei auf RT auftauen. Die entstandene Suspension wird durch eine Schutzgasfritte abgesaugt und der rote Feststoff mit 20 ml Dichlormethan nachgewaschen. Zu dem Filtrat tropft man langsam während einer halbe Stunde eine Lösung von 14.3 g (79.8 mmol) 2-(Phenylethynyl)pyridin in 50 ml Dichlormethan. Während der Reaktion kommt es zu einer leichten Wärmeentwicklung, einer Braunfärbung der Lösung und dem Ausfallen von Feststoff. Die Suspension wird am Rotationsverdampfer auf etwa 30 ml eingengt, der ausgefallene Feststoff abgesaugt, in Acetonitril aufgenommen und mit Diethylether gefällt. Es werden 15.6 g grünes Rohprodukt erhalten. Umkristallisieren aus Acetonitril/Dichlormethan (1:1) und Vervollständigung der Fällung mit Diethylether ergeben nach der Trocknung bei 0.001 mbar/20 °C 11.8 g (32.1 mmol, 40 %) farbloses Produkt.

Variante 2 (modifiziert und vereinfacht): 7.80 g (100 mmol) Natriumpropargylat werden bei 0 °C in 120 ml Dichlormethan suspendiert und während 20 min tropfenweise mit 16.9 ml (28.2 g, 100 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 130 ml Dichlormethan versetzt. Man lässt weitere 2 h rühren und dabei auf RT auftauen. Das ausgefallene Natriumtrifluormethansulfonat wird über eine Schutzgasfritte abfiltriert und mit 2 × 20 ml Dichlormethan nachgewaschen. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt

und 17.9 g (100 mmol) 2-(Phenylethynyl)pyridin (**14**) in 30 ml Dichlormethan während 20 min hinweg zugetropft. Nach 10 min wird die Kühlung entfernt, und in die nun bräunliche Lösung werden während 1.5 h 200 ml Diethylether zugetropft und 2 h lang weitergerührt, wobei ein farbloser Niederschlag auskristallisiert. Der Niederschlag (15.5 g) wird in einer Schutzgasfritte abgesaugt und die Restlösung während weiterer 1.5 h mit 200 ml zugesetzten Diethylether gerührt. Nach weiterem zweistündigem Rühren hat sich erneut ein beiger Niederschlag (9.0 g) gebildet, welcher ebenfalls abgesaugt wird. Beide Niederschläge enthalten in geringer Menge eine rötliche Verunreinigung. Die Fraktionen werden vereinigt und bei Raumtemperatur in 150 ml Acetonitril gelöst, wobei der rötliche Feststoff als unlöslicher Niederschlag verbleibt und durch Absaugen abgetrennt wird. Die Lösung wird während 3 h mit 280 ml Diethylether versetzt. Dabei bildet sich eine immer stärker werdende Trübung. Nach 18 h ist ein kristalliner Niederschlag entstanden, welcher abgesaugt und bei 0.001 mbar/20 °C getrocknet wird. Es werden 14.45 g (39.34 mmol) Produkt erhalten. Die Lösung wird auf 80 ml eingengt und mit 65 ml Diethylether versetzt und 30 h gerührt. Es fällt ein weiterer leicht beiger Niederschlag, welcher abgesaugt und bei 0.001 mbar/20 °C getrocknet wird. Die zweite Fraktion ergibt 3.95 g (10.75 mmol) Produkt. Durch weitere Fällung mit 40 ml Diethylether und Rühren über 38 h ergibt sich eine dritte Fraktion mit 1.18 g (3.2 mmol). Gesamtausbeute: 19.58 g (53.30 mmol, 53 %).

6.2.2.5 Methode E

Austausch des Bromids im Salz **6b** mit Hilfe von Silbertrifluormethansulfonat.

In 20 ml Acetonitril werden 0.12 g (0.40 mmol) 2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridiniumbromid (**6b**) suspendiert und tropfenweise mit 0.11 g (0.42 mmol) Silbertrifluormethansulfonat in 8 ml Acetonitril versetzt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag und eine schwach grünliche Lösung. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur wird abfiltriert, mit 4 ml Dichlormethan nachgewaschen, die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt und der erhaltene leicht grünliche Feststoff aus Dichlormethan umkristallisiert. Nach dem Trocknen bei 0.001 mbar/20 °C werden 0.13 g (0.35 mmol, 88 %) farblose Nadeln erhalten.

Ein Schmelzpunkt des Produktes ist nicht exakt bestimmbar, da die Probe sich ab 160 °C dunkel färbt und zersetzt. Das dunkle Zersetzungsprodukt schmilzt bei 166 °C.

Spektroskopische und analytische Daten von **6a**:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 3.29$ (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$, 1H, $\equiv\text{C-H}$), 5.61 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$, 2H, NCH_2), 7.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 2H, m- H_{Ph}), 7.67 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 1H, p- H_{Ph}), 7.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 2H, o- H_{Ph}), 8.04 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$, 1H, 5- H_{Py}), 8.25 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$, $^5J_{\text{HH}} = 0.5$, 1H, 3- H_{Py}), 8.56 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$, 1H, 4- H_{Py}), 9.02 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$, $^5J_{\text{HH}} = 0.5$, 1H, 6- H_{Py}).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril/Hexafluorisopropanol 6:1): $\delta = 3.02$ (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$, 1H, $\equiv\text{C-H}$), 5.54 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$, 2H, NCH_2), 7.51 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 2H, m- H_{Ph}), 7.60 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 1H, p- H_{Ph}), 7.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 2H, o- H_{Ph}), 7.92 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, 1H, 5- H_{Py}), 8.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, 1H, 3- H_{Py}), 8.43 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, 1H, 4- H_{Py}), 8.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, 1H, 6- H_{Py}).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 4.05$ (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$, 1H, $\equiv\text{C-H}$), 5.76 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$, 2H, NCH_2), 7.60 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 2H, m- H_{Ph}), 7.66 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 1H, p- H_{Ph}), 7.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 2H, o- H_{Ph}), 8.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, 1H, 5- H_{Py}), 8.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 1H, 3- H_{Py}), 8.69 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, 1H, 4- H_{Py}), 9.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, 1H, 6- H_{Py}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\{^1\text{H}\}$, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 50.7$ (NCH_2), 74.4 ($\equiv\text{CH}$), 80.4 ($\text{Py-C}\equiv$), 81.6 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv$), 109.2 ($\equiv\text{C-Ph}$), 120.1 (C- i_{Ph}), 122.1 (q, $^1J_{\text{CF}} = 321$, TfO^-), 128.2 (C-5 Py), 130.3 (C- m_{Ph}), 133.1 (C- p_{Ph}), 133.3 (C-3 Py), 133.8 (C- o_{Ph}), 138.6 (C-2 Py), 146.3 (C-4 Py), 147.2 (C-6 Py).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\{^1\text{H}\}$, $[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 49.4$ (NCH_2), 75.1 ($\equiv\text{CH}$), 80.1 ($\text{Py-C}\equiv$), 81.3 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv$), 106.6 ($\equiv\text{C-Ph}$), 118.9 (C- i_{Ph}), 122.1 (q, $^1J_{\text{CF}} = 321$, TfO^-), 127.4 (C-5 Py), 129.2 (C- m_{Ph}), 131.9 (C- p_{Ph}), 132.0 (C-3 Py), 132.6 (C- o_{Ph}), 136.4 (C-2 Py), 146.1 (C-4 Py), 146.2 (C-6 Py).

$^{19}\text{F-NMR}$ (367 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = -78$ ppm.

IR (KBr): $\nu = 3238$ (m), 3139 (w), 3078 (w), 2993 (w), 2218 (s), 2186 (w), 2133 (w), 1618 (m), 1569 (m), 1513 (s), 1454 (w), 1444 (w), 1336 (w), 1285 (vs), 1259 (vs), 1228 (m), 1207 (m), 1171 (s), 1154 (s), 1032 (vs), 927 (w), 898 (w), 861 (w), 806 (w), 779 (w), 763 (m), 737 (w), 689 (w), 638 (s), 573 (w), 540 (w), 517 cm^{-1} (m).

UV (DMSO, 2.0×10^{-5} mol l⁻¹): λ_{max} (lg ϵ) = 265 (3.94), 342 (4.16).

UV (CH₂Cl₂, 2.0×10^{-5} mol l⁻¹): λ_{max} (lg ϵ) = 268 (3.81), 352 (4.26).

MS (FAB, 6 keV): m/z = 585 (5 % [Kat₂TfO]⁺), 219 (18 % [Kat + H]⁺), 218 (100 % [Kat]⁺), 217 (32 % [Kat - H]⁺), 216 (6 % [Kat - 2 H]⁺), 180 (7 % [Ph-C≡C-Py + H]⁺), 179 (5 % [Ph-C≡C-Py]⁺), 178 (6 % [Ph-C≡C-Py - H]⁺).

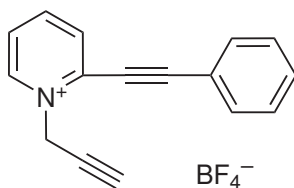
MS (EI, 70 eV):

m/z = 218 (28 % [Kat]⁺), 217 (100 % [Kat - H]⁺), 216 (23 % [Kat - 2 H]⁺), 189 (17 %), 180 (7 % [Ph-C≡C-Py + H]⁺), 179 (5 % [Ph-C≡C-Py]⁺), 178 (6 % [Ph-C≡C-Py - H]⁺), 109 (29 % [Kat]²⁺), 94 (20 %), 69 (50 %), 65 (16 %).

Elementaranalyse: C₁₇H₁₂F₃NO₃S [M = 367.35 g/mol]

Ber.	C 55.58 %	H 3.29 %	N 3.81 %
Gef. Methode A	C 55.40 %	H 3.44 %	N 3.83 %
Gef. Methode B	C 55.38 %	H 3.48 %	N 3.65 %
Gef. Methode C	C 54.48 %	H 3.36 %	N 3.67 %
Gef. Methode D	C 55.83 %	H 3.33 %	N 3.77 %
Gef. Methode E	C 55.60 %	H 3.32 %	N 3.89 %

6.2.3 2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-tetrafluorborat (6d)



In einem 250 ml Schlenkkolben werden 2.25 g (7.55 mmol) 2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridiniumbromid **6b** in 150 ml Acetonitril suspendiert. Anschließend werden 1.56 g (8.01 mmol) Silbertetrafluorborat zugegeben, und die entstehende bläuliche Suspension wird über 30 min bei RT gerührt. Es entsteht ein bräunlicher Niederschlag, welcher so fein ist, dass er nicht filtriert oder abgesaugt werden kann. Man lässt den Niederschlag absetzen, pipettiert die überstehende Lösung ab und engt am Rotationsverdampfer ein. Die dunkle ölige Masse wird in Dichlormethan aufgenommen und durch langsames Zutropfen von Diethylether als dunkler kristalliner Niederschlag gefällt. Nach dem Absaugen und Trocknen bei 0.001 mbar/20 °C erhält man

2.58 g Rohprodukt. Dieses wird in Acetonitril aufgenommen, durch eine Glasfilternutsche A3 abgesaugt, durch Zutropfen von Et₂O wieder langsam ausgefällt und bei 0.001 mbar/20 °C getrocknet. Hierbei werden 2.25 g (7.38 mmol, 98 %) leicht graue Nadeln vom Schmp. 168 °C erhalten.

Spektroskopische und analytische Daten von **6d**:

¹H-NMR (400 MHz, [D₃]-Acetonitril): $\delta = 3.27$ (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$, 1H, $\equiv\text{C}-\text{H}$), 5.58 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$, 2H, NCH_2), 7.55 (m, 2H, m- H_{Ph}), 7.64 (m, 1H, p- H_{Ph}), 7.81 (m, 2H, o- H_{Ph}), 8.01 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, 1H, 5- H_{Py}), 8.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, 1H, 3- H_{Py}), 8.53 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, 1H, 4- H_{Py}), 8.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, 1H, 6- H_{Py}).

¹³C-NMR (100 MHz, {¹H}, [D₃]-Acetonitril): $\delta = 50.7$ (NCH_2), 74.5 ($\equiv\text{CH}$), 80.4 ($\text{Py}-\text{C}\equiv$), 81.4 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv$), 109.1 ($\equiv\text{C}-\text{Ph}$), 120.1 (C- i_{Ph}), 128.2 (C-5 Py), 130.2 (C- m_{Ph}), 133.0 (C- p_{Ph}), 133.3 (C-3 Py), 133.8 (C- o_{Ph}), 138.5 (C-2 Py), 146.4 (C-4 Py), 147.2 (C-6 Py).

¹⁹F-NMR (376 MHz, [D₃]-Acetonitril): $\delta = -152$ (BF_4^-).

IR (KBr): $\nu = 3262$ (m), 3141 (w), 3107 (w), 3069 (w), 2223 (s), 2183 (m), 2135 (m), 1615 (m), 1571 (m), 1510 (s), 1445 (m), 1288 (m), 1204 (w), 1070 (vs), 777 (s), 758 (s), 689 cm^{-1} (s).

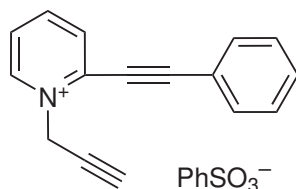
MS (FAB, 8 keV): $m/z = 307$ (3 % [$\text{M}+2\text{H}$]⁺), 219 (21 % [$\text{Kat}+\text{H}$]⁺), 218 (100 % [Kat]⁺), 217 (28 % [$\text{Kat}-\text{H}$]⁺), 216 (6 % [$\text{Kat}-2\text{H}$]⁺), 154 (13 %), 136 (12 %).

Elementaranalyse: C₁₆H₁₂BF₄N [$M = 305.08$ g/mol]

Ber.	C 62.99 %	H 3.96 %	N 4.59 %
Gef.	C 62.68 %	H 4.10 %	N 4.62 %

6.2.4 2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-benzolsulfonat (6c)

Alkylierung von 2-(Phenylethynyl)pyridin **14** mit Propargyl-benzolsulfonat.



6.2.4.1 Methode A

In einem Druck-Schlenkrohr werden unter Schutzgas 0.90 g (5.0 mmol) 2-(Phenylethynyl)pyridin **14** und 1.7 ml (2.0 g, 10 mmol) Propargyl-benzolsulfonat in 5 ml Dichlormethan gelöst. Das Schlenkrohr wird anschließend 5 min lang in einem Ölbad mit einer Temperatur von 100 °C erhitzt. Nachdem die entstandene dunkle Suspension abgekühlt ist, fällt man durch Zugabe von 20 ml THF einen dunkelbraunen flockigen Feststoff. Dieser wird abgesaugt, mit wenig THF nachgewaschen, um das überschüssige Propargyl-benzolsulfonat zu entfernen, und aus Dichlormethan umkristallisiert. Es werden 1.08 g eines beigen Pulvers erhalten. Dieses kristallisiert im Kühlschrank aus einer Lösung von Acetonitril/THF (1:1) Während 2 Wochen langsam als schwach gelbliche Kristalle aus. Nach dem Absaugen und Trocknen bei 0.001 mbar/20 °C werden 0.79 g (2.1 mmol, 42 %) Produkt vom Schmp. 123 °C erhalten.

6.2.4.2 Methode B

In 30 ml Dichlormethan werden 4.48 g (25 mmol) 2-(Phenylethynyl)pyridin (**14**) und 11.9 ml (14.7 g, 75.0 mmol) Propargyl-benzolsulfonat gelöst und 6 h am Rückfluß gekocht. Nachdem Einengen im Rotationsverdampfer wird ein schwarzes Öl erhalten, welches bei 40 °C in 150 ml Dioxan gelöst und nach 18 Tagen im Kühlschrank einen bräunlichen Niederschlag ergibt. Umkristallisieren aus Dichlormethan und Trocknen bei 0.001 mbar/20 °C ergibt 4.23 g (11.3 mmol, 45 %) schwach beiges kristallines Produkt vom Schmp. 123 °C.

Spektroskopische und analytische Daten von **6c**:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 3.28$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{C-H}$), 5.63 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 2H, NCH_2), 7.32 (m, 3H, m- H_{Bs} , p- H_{Bs}), 7.55 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, m- H_{Ph}), 7.63 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, p- H_{Ph}), 7.71 (m, 2H, o- H_{Bs}), 7.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, o- H_{Ph}), 8.00 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 1H, 5- H_{Py}), 8.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1H, 3- H_{Py}), 8.52 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, 4- H_{Py}), 9.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 1H, 6- H_{Py}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\{^1\text{H}\}$, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 50.6$ (NCH_2), 74.7 ($\equiv\text{CH}$), 80.5 ($\text{Py-C}\equiv$), 81.2 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv$), 108.8 ($\equiv\text{C-Ph}$), 120.1 (C- i_{Ph}), 126.7 (C- o_{Bs}), 128.2 (C- 5_{Py}), 128.8 (C- m_{Bs}), 129.5 (C- p_{Bs}), 130.1 (C- m_{Ph}), 133.0 (C- p_{Ph}), 133.2 (C- 3_{Py}), 133.7 (C- o_{Ph}), 138.4 (C- 2_{Py}), 146.7 (C- 4_{Py}), 147.1 (C- 6_{Py}), 149.5 (C- i_{Bs}).

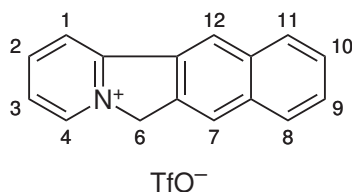
IR (KBr): $\nu = 3184$ (m), 3150 (m), 3061 (w), 2225 (s), 2185 (m), 2120 (m), 1572 (m), 1515 (s), 1444 (m), 1289 (m), 1221 (vs), 1206 (vs), 1193 (vs), 1124 (m), 1038 (m), 781 (m), 759 (m), 727 (m), 688 (m), 615 (s), 563 cm^{-1} (m).

MS (FAB, 7 keV): $m/z = 595$ (1 %), 594 (2 %), 593 (4 %), 219 (18 %), 218 (100 %), 217 (14 %).

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$ [$M = 375.44\text{ g/mol}$]

Ber.	C 70.38 %	H 4.56 %	N 3.73 %
Gef. Methode A	C 68.64 %	H 4.76 %	N 3.52 %
Gef. Methode B	C 69.21 %	H 4.67 %	N 3.68 %

6.2.5 6*H*-Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindolium-trifluormethansulfonat (7a)



6.2.5.1 Methode A

Thermische Isomerisierung des Salzes **6a** (siehe Kap. 6.2.2).

In einem Druck-Schlenkrohr werden 1.10 g (3.00 mmol) **6a** eingewogen und unter Schutzgas in 25 ml Acetonitril gelöst. Anschließend wird die Lösung 350 h auf 80 °C erhitzt. Die nun braune Lösung wird in einen Schlenkkolben überführt und mit 100 ml Diethylether versetzt, wobei nach einigen Minuten ein beiger Feststoff ausfällt. Zur Vervollständigung der Fällung wird noch 1 h weitergerührt, die braune Lösung abdekantiert und der Feststoff aus 8 ml Acetonitril umkristallisiert. Nach einigen Tagen bilden sich gelbliche Nadeln in der gesättigten Lösung, welche auf einer Glasfilterfritte abgesaugt und mit wenig THF gewaschen werden. Ausbeute 0.66 g (1.8 mmol, 60 %). Da die Löslichkeit des Eduktes in Acetonitril deutlich höher ist als die des Produktes, ist die Trennung unproblematisch, und das restliche Edukt (0.32 g, 0.87 mmol, 29 %) kann aus der Acetonitril-Lösung durch Einengen und Fällern mit Diethylether zurückgewonnen werden. Dies bedeutet eine Produktausbeute von 85 % bezogen auf umgesetztes Edukt.

6.2.5.2 Methode B

Isomerisierung des Salzes **6a** (siehe Kap. 6.2.2) unter Mikrowellenbestrahlung.

Ansatz A: Unter Schutzgas werden 0.37 g (1.0 mmol) 2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-trifluormethansulfonat (**6a**) in 9 ml [D₃]-Acetonitril und 1 ml [D₈]-Toluol gelöst und in einem Glasreaktionsbehälter GRV 28¹ eingefüllt. Die Reaktionslösung wird in einem Mikrowellenofen MLS-Ethos 1600¹ während 3 min mit einer Leistung von max. 400 W von RT auf 150 °C erhitzt und anschließend noch weitere 60 min lang durch

¹ von MLS GmbH, Leutkirch, Deutschland.

eine Leistung von (190 ± 45) W bei (150 ± 3) °C gehalten. Anschließend wird sofort in Eiswasser auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des dunklen kristallinen Feststoffes aus Acetonitril/Dioxan werden 0.12 g (0.33 mmol, 33 %) grünliches Produkt erhalten.

Ansatz B: Wie Ansatz A, allerdings mit 10 ml reinem $[D_3]$ -Acetonitril, 3 min von 25 °C auf 150 °C mit max. 400 W, anschließend 60 min mit (150 ± 3) °C bei (180 ± 40) W. Einengen der Lösung zu einem dunklen Öl und Auskochen mit Dichlormethan ergibt eine dunkle Lösung, welche eingengt und in Acetonitril aufgenommen wird. Aus dieser Lösung lassen sich mit Diethylether 0.11 g (0.31 mmol, 31 %) eines schwach grünliches Pulver kristallisieren.

6.2.5.3 Methode C

Thermische Isomerisierung des Salzes **6a** (siehe Kap. 6.2.2) im Autoklaven.

Unter Schutzgasatmosphäre werden in einem Autoklaven (Bruttovolumen 250 ml, max. 200 °C/150 bar) 9.12 g (25.0 mmol) 2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-trifluormethansulfonat **6a** in 175 ml Acetonitril (abs.) gelöst. Die Lösung wird innerhalb von 27 min in einem vorgewärmten Heizmantel auf 150 °C erhitzt und 60 min bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird der Autoklav in einem Eisbad 42 min gekühlt, bis die Innentemperatur 20 °C erreicht hat. Fällern der Salze mit Diethylether und Umkristallisieren aus Dichlormethan ergibt 5.68 g (15.5 mmol, 62 %) schwach gelbliches Produkt.

6.2.5.4 Methode D

Thermische Isomerisierung des Salzes **6a** (siehe Kap. 6.2.2) im Autoklaven mit Hexafluorisopropanol als Zusatz.

Durchführung Analog Methode C, Reaktionszeit allerdings nur 50 min Ansatz mit 3.67 g (10.0 mmol) 2-(Phenylethynyl)-1-propargylpyridinium-trifluormethansulfonat (**6a**) in 39 ml Acetonitril und 1.1 ml (10 mmol) Hexafluorisopropanol. Es werden 3.06 g (8.33 mmol, 83 %) Produkt in Form eines schwach gelblichen feinkristallinen Pulvers erhalten.

Ein Schmelzpunkt des Produktes ist nicht exakt bestimmbar, da die Probe sich ab 214 °C dunkel verfärbt und ab 217 °C schwarz ist. Das schwarze Zersetzungsprodukt schmilzt bei 228 °C.

Spektroskopische und analytische Daten von **7a**:

¹H-NMR (400 MHz, [D₃]-Acetonitril): $\delta = 5.83$ (s, 2H, 6-H), 7.57 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, 1H, 9-H), 7.61 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, 1H, 10-H), 7.86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, 1H, 3-H), 7.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 1H, 11-H), 8.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 1H, 8-H), 8.12 (s, 1H, 7-H), 8.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 1H, 1-H) 8.51 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, 1H, 2-H), 8.62 (s, 1H, 12-H), 8.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$, 1H, 4-H).

¹H-NMR (400 MHz, [D₃]-Acetonitril/Hexafluorisopropanol 6:1): $\delta = 5.69$ (s, 2H, 6-H), 7.48 (m, 1H, 9-H), 7.53 (m, 1H, 10-H), 7.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, 1H, 3-H), 7.81 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 1H, 11-H), 7.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 1H, 8-H), 7.98 (s, 1H, 7-H), 8.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 1H, 1-H) 8.41 (s, 1H, 12-H), 8.44 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, 1H, 2-H), 8.81 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$, 1H, 4-H).

¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 6.12$ (s, 2H, 6-H), 7.70 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, 1H, 9-H), 7.75 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, 1H, 10-H), 8.06 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, 1H, 3-H), 8.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 1H, 11-H), 8.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 1H, 8-H), 8.38 (s, 1H, 7-H), 8.72 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, 1H, 2-H), 8.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, 1H, 1-H), 9.05 (s, 1H, 12-H), 9.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$, 1H, 4-H).

¹³C-NMR (100 MHz, {¹H}, [D₃]-Acetonitril): $\delta = 61.8$ (C-6), 122.0 (C-1), 122.2 (q, $^1J_{\text{CF}} = 321$, TfO⁻), 123.9 (C-7), 125.3 (C-12), 126.1 (C-3), 128.7 (C-9), 129.4 (C-11), 130.1 (C-6a), 130.3 (C-10), 130.4 (C-8), 134.0 (C-2), 134.6 (C-7a), 136.4 (C-12a), 142.9 (C-11a), 146.8 (C-2), 154.8 (C-12b).

¹³C-NMR (100 MHz, {¹H}, [D₃]-Acetonitril/Hexafluorisopropanol 1:6): $\delta = 62.0$ (C-6), 122.1 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320$, TfO⁻), 122.3 (C-1), 124.1 (C-7), 125.5 (C-12), 126.5 (C-3), 129.0 (C-9), 129.7 (C-11), 130.0 (C-6a), 130.7 (C-8, C-10), 134.3 (C-7a), 134.4 (C-12a), 136.8 (C-11a), 143.0 (C-4), 147.1 (C-2), 155.1 (C-12b).

¹³C-NMR (100 MHz, {¹H}, [D₆]-DMSO): $\delta = 60.7$ (C-6), 119.0 (C-6a), 120.7 (C-1), 122.2 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320$, TfO⁻), 122.4 (C-7), 123.9 (C-12), 124.9 (C-3), 127.3 (C-9), 128.3 (C-11), 128.8 (C-6a), 129.1 (C-10), 129.2 (C-8), 132.4 (C-7a), 134.1 (C-11a), 134.7 (C-12a), 142.4 (C-4), 145.4 (C-2), 152.6 (C-12b).

¹⁹F-NMR (376 MHz, [D₃]-Acetonitril): $\delta = -78$ ppm (TfO⁻).

UV (DMSO, 2.0×10^{-5} mol l⁻¹): λ_{max} (lg ϵ) = 258 (4.71), 328 (4.43), 358 (3.78).

UV (CH₂Cl₂, 2.0×10^{-5} mol l⁻¹): λ_{max} (lg ϵ) = 258 (4.57), 334 (4.16), 365 (3.63).

IR (KBr): $\nu = 3060$ (w), 3039 (w), 2971 (w), 2940 (w), 1634 (m), 1567 (w), 1509 (m), 1426 (w), 1319 (w), 1261 (vs), 1226 (m), 1154 (s), 1030 (vs), 884 (w), 788 (w), 762 (w), 638 (s), 573 (w), 517 (w), 478 cm⁻¹ (w).

MS (FAB, 6 keV): $m/z = 585$ (5 % [Kat₂TfO]⁺), 369 (1 % [M + 2 H]⁺), 219 (19 % [Kat + H]⁺), 218 (100 % [Kat]⁺), 217 (15 % [Kat - H]⁺).

MS (EI, 70 eV):

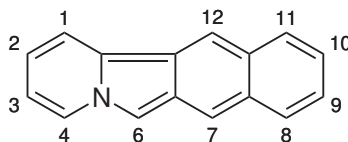
$m/z = 218$ (21 % [Kat]⁺), 217 (100 % [Kat - H]⁺), 216 (23 % [Kat - 2 H]⁺), 189 (15 %), 109 (32 % [Kat]²⁺), 94 (15 %), 69 (25 %).

Elementaranalyse: C₁₇H₁₂F₃NO₃S [M = 367.35 g/mol]

Ber.	C 55.58 %	H 3.29 %	N 3.81 %
Gef. Methode A	C 55.72 %	H 3.32 %	N 3.89 %
Gef. Methode B	C 55.49 %	H 3.65 %	N 3.98 %
Gef. Methode C	C 54.85 %	H 3.36 %	N 3.69 %
Gef. Methode D	C 55.46 %	H 3.38 %	N 3.75 %

6.2.6 Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindol (8a)

Deprotonierung des Salzes **7a** (siehe Kap. 6.2.5).



6.2.6.1 Methode A

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 0.30 g (0.81 mmol) 6*H*-Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindolium-trifluormethansulfonat (**7a**) in 100 ml deoxygeniertem Wasser unter Rühren gelöst. Zu der klaren farblosen Lösung wird eine Lösung aus 0.17 g (1.6 mmol) Natriumcarbonat (p. a.) in 20 ml Wasser langsam zugetropft. Es bildet sich sofort eine rötliche Trübung, welche sich mit jedem Tropfen Natriumcarbonat-Lösung verstärkt. Nach 1 h hat sich das Produkt zu einem purpurroten Feststoff agglomeriert. Dieser wird auf einer Glasfilternutsche abgesaugt, mit insgesamt 200 ml Wasser gewaschen, trocken gesaugt und bei 0.001 mbar/20 °C getrocknet. Ausbeute 0.14 g (0.64 mmol, 79 %) rotbraunes Feststoff.

6.2.6.2 Methode B

In 0.55 ml d_8 -THF werden 2.55 mg (6.94 μ mol) 6*H*-Benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindolium-trifluormethansulfonat (**7a**) in einem NMR-Röhrchen suspendiert und mit zwei Tropfen (1 M-Lösung in THF) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid versetzt. Nach wenigen Sekunden bildet sich eine tiefrote Lösung, welche bei -25 °C NMR-spektroskopisch (^1H -, ^{13}C - und H,H-COSY) untersucht wird.

Spektroskopische und analytische Daten von **8a**:

Methode A:

MS (FAB, 6 keV): $m/z = 218$ (94 % $[M + H]^+$), 217 (100 % $[M]^+$), 216 (18 % $[M - H]^+$), 204 (13 % $[M - CH]^+$), 165 (13 % $[M - C_4H_4]^+$).

MS (EI, 70 eV):

$m/z = 218$ (16 % $[M + H]^+$), 217 (100 % $[M]^+$), 216 (21 % $[M - H]^+$), 109 (32 % $[M]^{2+}$).

Elementaranalyse: $C_{16}H_{11}N$ [$M = 217.27$ g/mol]

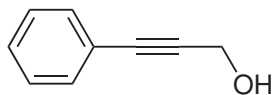
Wegen der geringen Stabilität von **8a** konnte keine Elementaranalyse angefertigt und kein Schmelzpunkt bestimmt werden.

Methode B:

1H -NMR (500 MHz, $[D_8]$ -THF): $\delta = 6.84$ (dd, $^3J_{HH} = 8.5$, $^3J_{HH} = 7.3$, 1H, 2-H), 7.10 (ddd, $^3J_{HH} = 7.3$, $^3J_{HH} = 6.9$, $^4J_{HH} = 1.1$, 1H, 3-H), 7.12 (ddd, $^3J_{HH} = 8.6$, $^3J_{HH} = 6.7$, $^4J_{HH} = 0.8$, 1H, 10-H), 7.22 (ddd, $^3J_{HH} = 8.6$, $^3J_{HH} = 6.7$, $^4J_{HH} = 0.8$, 1H, 9-H), 7.81 (d, $^3J_{HH} = 8.6$, 1H, 8-H), 7.89 (d, $^3J_{HH} = 8.6$, 1H, 11-H), 8.06 (s, 1H, 7-H), 8.12 (s, 1H, 12-H), 8.37 (d, $^3J_{HH} = 8.5$, 1H, 1-H), 8.56 (d, $^3J_{HH} = 6.9$, 1H, 4-H), 8.78 (s, 1H, 6-H).

^{13}C -NMR (125 MHz, $\{^1H\}$, $[D_8]$ -THF): $\delta = 101.8, 112.8, 113.7, 117.9, 118.3, 119.6, 119.7, 122.3, 122.7, 123.6, 124.5, 126.1, 128.1, 128.5, 129.5, 132.5$.

6.2.7 3-Phenylpropargylalkohol (16)



6.2.7.1 Methode A

Sonogashira-Kupplung von Propargylalkohol mit Iodobenzol, modifiziert nach Lit. [127–131]. In 40 ml Triethylamin und 10 ml Pyrrolidin werden 0.09 g (0.47 mmol) Kupfer(I)iodid und 0.16 g (0.23 mmol) Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II) suspendiert. Die Suspension wird mit 4.0 ml (7.3 g, 36 mmol) Iodobenzol und 2.1 ml (2.0 g, 36 mmol) Propargylalkohol versetzt und 30 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene dunkle Lösung wird mit Ammoniumchlorldösung versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird eingengt und das Produkt bei 80 °C im Ölpumpenvakuum destilliert. Es werden 3.2 g (24 mmol, 67 %) Produkt als klare, blaßgelbe Flüssigkeit erhalten.

6.2.7.2 Methode B

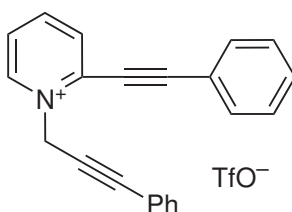
Reduktion von 4-Phenylbut-3-insäure-ethylester mit Lithiumaluminiumhydrid, modifizierte Literatursynthese [132, 133]. Es werden 15 ml (1 M-Lösung in THF, 15 mmol) Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt, mit 90 ml Diethylether versetzt und auf –30 °C gekühlt. Nun tropft man langsam 5.0 ml (5.2 g, 30 mmol) 4-Phenylbut-3-insäure-ethylester in 20 ml Diethylether langsam zu. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur erhält man eine klare gelbe Lösung und einen farblosen Niederschlag. Diese Lösung versetzt man mit 60 ml 1 N Schwefelsäure und rührt, bis sich der Niederschlag vollständig gelöst hat. Nun werden die Phasen getrennt, die wässrige mit 3 × 100 ml Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und mit Natriumcarbonat-Lösung neutral gewaschen. Der Diethylether wird bei Normaldruck abdestilliert, anschließend wird bei 0.01 mbar fraktioniert destilliert, wobei das Produkt bei 88–90 °C übergeht. Es werden 3.29 g (24.9 mmol, 83 %) Produkt in Form einer farblosen öligen Flüssigkeit erhalten.

Spektroskopische und analytische Daten von **16**:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.68$ (br, 1H, OH), 4.50 (s, 2H, CH_2), 7.29–7.34 (m, 3H, o- H_{Ph} , p- H_{Ph}), 7.41–7.46 (m, 2H, m- H_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\{^1\text{H}\}$, CDCl_3): $\delta = 50.0$ (C-1), 84.1 (C-3), 85,5 (C-2), 120.9 (C-i), 126.6 (C-m), 126.8 (C-p), 130.0 (C-o).

6.2.8 2-(Phenylethynyl)-1-phenylpropargyl-pyridinium-trifluormethansulfonat (**6e**)

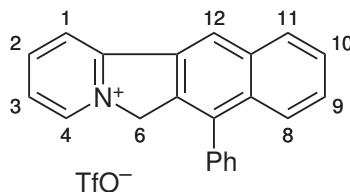


In 10 ml Dichlormethan werden 7.7 ml (13 g, 46 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid gelöst und bei 0 °C 5.5 ml (6.0 g, 45 mmol) (3-Phenylpropargyl)alkohol (**16**) und 17.0 g (94.8 mmol) 2-(Phenylethynyl)pyridin (**14**) in 20 ml Dichlormethan während 30 min zugetropft. Anschließend versetzt man mit 75 ml Diethylether, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Diethylether und trocknet bei 0.001 mbar/20 °C. Man erhält ein leicht beiges Rohprodukt mit einem Anteil von etwa 7.6 g (17 mmol, Rohausbeute 38 %) Produkt, welches mit 2-(Phenylethynyl)pyridinium-trifluormethansulfonat (**20**) verunreinigt ist. Zur weiteren Umsetzung siehe Kap. 6.2.9.2.

Spektroskopische und analytische Daten von **6e**:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_3]\text{-Acetonitril}$): $\delta = 5.80$ (s, 2H, NCH_2), 7.37-7.48 (m, 3H, m- H_{Pr-Ph} , p- H_{Pr-Ph}), 7.50-7.64 (m, 5H, m- H_{Ph} , p- H_{Ph} , o- H_{Pr-Ph}), 7.82 (m, 2H, o- H_{Ph}), 8.03 (m, 1H, 5- H_{Py}), 8.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, 1H, 3- H_{Py}), 8.54 (m, 1H, 4- H_{Py}), 9.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$, 1H, 6- H_{Py}).

6.2.9 7-Phenyl-6*H*-benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindolium-trifluormethansulfonat (**7e**)



6.2.9.1 Methode A

Es werden 5.8 ml (3.1 g, 23 mmol) (3-Phenylpropargyl)alkohol (**16**) in 80 ml Dichlormethan gelöst. Nun gibt man 4.3 ml (3.2 g, 28 mmol) Ethyldiisopropylamin zu und kühlt auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei dieser Temperatur tropft man nun während 20 min 3.9 ml (6.5 g, 23 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid zu und lässt auftauen. Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist eine deutliche Wärmeentwicklung festzustellen und die Lösung färbt sich dunkel. Bei Raumtemperatur werden 5.38 g (30.0 mmol) 2-(Phenylethynyl)pyridin (**14**) in 20 ml Dichlormethan während 30 min zugetropft. Nach weiterem einstündigen Rühren bildet sich ein dunkles Öl, welches am Rotationsverdampfer bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingengt wird. Durch die Zugabe von 160 ml Diethylether wird ein dunkles Öl ausgefällt. Das Öl wird mit 80 ml THF/Dichlormethan (1:1) versetzt und 2 Wochen im Kühlschrank ($5\text{ }^{\circ}\text{C}$) gelagert, was 2.75 g (6.2 mmol, 27 %) eines gelblichen feinkristallinen Produktes vom Schmp. $299\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt.

6.2.9.2 Methode B

Das in Kap. 6.2.8 erhaltene Salz **6e** wird aus 290 ml THF umkristallisiert, wobei gleichzeitig die Isomerisierungsreaktion zu **7e** abläuft. Es werden 5.24 g (11.8 mmol) **7e** erhalten. Dies entspricht einer Gesamtausbeute von 26 % bezogen auf eingesetztes **16**.

Spektroskopische und analytische Daten von **7e**:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 5.74$ (s, 2H, 6-H), 7.51 (m, 2H, o- H_{Ph}), 7.65 (m, 5H, 9-H, 10-H, m- H_{Ph} , p- H_{Ph}), 7.80 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$, 1H, 8-H), 7.91 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$, 1H, 3-H), 8.23 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$,

1H, 11-H), 8.60 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$, 1H, 2-H), 8.64 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$, $^5J_{\text{HH}} = 0.9$, 1H, 1-H), 8.86 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$, $^5J_{\text{HH}} = 0.9$, 1H, 4-H), 8.88 (s, 1H, 12-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\{^1\text{H}\}$, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 61.7$ (C-6), 122.1 (C-1), 122.2 (q, $^1J_{\text{CF}} = 321$, TfO^-), 125.0 (C-12), 126.1 (C-3), 126.8 (C-8), 128.5 (C-9), 129.4, 129.7 (C-10, C-*mPh*), 130.1 (C-*pPh*), 130.2 (C-*oPh*), 130.4, 130.8 (C-11), 133.2, 134.7, 134.9, 136.4, 137.0, 142.6 (C-4), 146.8 (C-2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = -78$ ppm (TfO^-).

IR (KBr): $\nu = 3062$ (w), 2981 (w), 1633 (s), 1568 (w), 1510 (m), 1431 (w), 1407 (w), 1371 (w), 1329 (w), 1263 (vs), 1226 (m), 1169 (s), 1033 (s), 789 (m), 767 (w), 733 (w), 710 (w), 641 (s), 574 (w), 517 cm^{-1} (m).

UV (DMSO/ H_2O 3:2, pH = 4, $6.0 \times 10^{-5}\text{ mol l}^{-1}$): λ_{max} (lg ϵ) = 257 (4.50), 328 (4.22), 359 (3.58).

UV (DMSO, $2.0 \times 10^{-5}\text{ mol l}^{-1}$): λ_{max} (lg ϵ) = 260 (4.50), 327 (4.16), 362 (3.57).

UV (CH_2Cl_2 , $2.0 \times 10^{-5}\text{ mol l}^{-1}$): λ_{max} (lg ϵ) = 261 (4.47), 335 (4.12), 376 (3.59).

MS (FAB, 8 keV): $m/z = 295$ (30 % $[\text{Kat} + \text{H}]^+$), 294 (100 % $[\text{Kat}]^+$), 293 (14 % $[\text{Kat} - \text{H}]^+$), 292 (9 % $[\text{Kat} - 2\text{H}]^+$), 291 (5 % $[\text{Kat} - 3\text{H}]^+$), 136 (6 %).

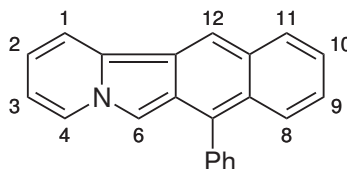
MS (FAB, 7 keV): $m/z = 738$ (1 %), 737 (2 % $[\text{Kat}_2\text{TfO}]^+$), 445 (1 % $[\text{M} + 2\text{H}]^+$), 296 (3 %), 295 (25 %), 294 (100 % $[\text{Kat}]^+$).

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}_3\text{S}$ [$M = 443.44\text{ g/mol}$]

Ber.	C 62.30 %	H 3.64 %	N 3.16 %
Gef. Methode A	C 62.26 %	H 3.71 %	N 3.11 %
Gef. Methode B	C 62.29 %	H 3.60 %	N 3.10 %

6.2.10 7-Phenyl-benzo[*f*]pyrido[2,1-*a*]isoindol (8b)

Deprotonierung des Salzes **7e** (siehe Kap. 6.2.9).

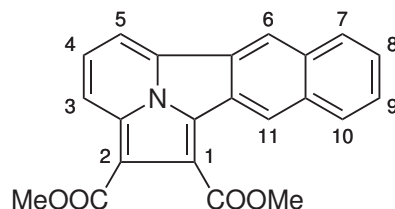


In 0.55 ml [D₈]-THF werden 1.1 mg (2.5 μmol) Salz **7e** in einem NMR-Röhrchen suspendiert und mit einem Tropfen (1 M-Lösung in THF) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid versetzt. Nach wenigen Sekunden bildet sich eine tiefrote Lösung, welche bei -25 °C NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Spektroskopische und analytische Daten von **7b**:

¹H-NMR (500 MHz, [D₈]-THF, 248 K): δ = 6.92 (m, 1H), 7.14 (m, 1H), 7.19 (m, 2H), 7.47 (m, 1H, p-H_{Ph}), 7.58 (m, 2H, m-H_{Ph}), 7.64 (m, 2H, o-H_{Ph}), 7.81 (s, 1H, 12-H), 7.86 (m, 1H), 8.01 (m, 1H), 8.46 (d, ³J_{HH} = 8.8, 1H, 1-H), 8.52 (d, ³J_{HH} = 6.9, 1H, 4-H), 8.88 (s, 1H, 6-H).

6.2.11 Benzo[*f*]indolizino[3,4,5-*ab*]isoindol-1,2-dicarbonsäure- dimethylester (**9a**)



6.2.11.1 Methode A

In 5 ml Toluol werden 0.06 ml (0.07 g, 0.5 mmol) Acetyldicarbonsäuredimethylester gelöst und unter Rühren langsam 0.11 g (0.51 mol) **8a** (siehe Kap. 6.2.6.1) zugegeben. Nach etwa 30 min hat sich die anfänglich rötliche Suspension zu einer beige-gelblichen Lösung verändert. Nachdem die Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt worden ist, wird mit Pentan/Diethylether (1:1) über Kieselgel eine präparative Säulenchromatographie durchgeführt. Die nun grün fluoreszierende gelbe Lösung wird eingeeengt, und da das Produkt immer noch mit Acetyldicarbonsäuredimethylester verunreinigt ist, nochmals über Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Nach erneutem Einengen und Umkristallisieren des roten Feststoffes aus Chloroform/Pentan ergeben sich 60 mg (0.17 mmol, 34 %) eines orangefarbenen kristallinen Produkts vom Schmp. 208 °C.

6.2.11.2 Methode B

In 200 ml THF (abs.) werden 1.84 g (5.00 mmol) **7a** suspendiert. Nun kühlt man auf 0 °C und tropft während 15 min 5.0 ml (1 M-Lösung in THF) Lithiumbis(trimethylsilyl)amid zu. Nach etwa 20 min entsteht eine klare tiefrote Lösung. In diese werden 0.70 g (4.93 mmol) Acetyldicarbonsäuredimethylester in 5 ml THF zutropft. Nach 10 min werden 1.23 g (5.0 mmol) *o*-Chloranil zugegeben. Die Lösung lässt man während 1 h auf Raumtemperatur auftauen. Anschließend wird abgesaugt, mit 20 ml THF nachgewaschen, die vereinigten Filtrate im Rotationsverdampfer eingeeengt. Das entstandene Öl wird mit 120 ml Methanol ausgekocht, die methanolische

Lösung verworfen und der entstandene dunkle Feststoff über Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat chromatografiert. Es werden 1.57 g Rohprodukt erhalten, welches aus THF umkristallisiert wird. Ausbeute an **9a** vom Schmp. 208 °C 1.51 g (4.23 mmol, 86 %).

Spektroskopische und analytische Daten von **9a**:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.06 (s, 3H, OCH₃), 4.22 (s, 3H, OCH₃), 7.60 (ddd, ³J_{HH} = 8.2, ³J_{HH} = 7.8, ⁴J_{HH} = 1.5, 1H, 8-H), 7.67 (ddd, ³J_{HH} = 8.2, ³J_{HH} = 7.8, ⁴J_{HH} = 1.4, 1H, 9-H), 7.79 (dd, ³J_{HH} = 8.6, ³J_{HH} = 7.2, 1H, 4-H), 7.95 (d, ³J_{HH} = 7.2, 1H, 5-H), 8.11 (d, ³J_{HH} = 7.8, 1H, 7-H), 8.14 (d, ³J_{HH} = 7.8, 1H, 10-H), 8.34 (d, ³J_{HH} = 8.6, 1H, 3-H), 8.76 (s, 1H, 11-H), 8.83 (s, 1H, 6-H).

¹³C-NMR (125 MHz, {¹H}, CDCl₃): δ = 51.5 (OCH₃), 52.4 (OCH₃), 108.0, 108.6 (C-5), 117.0, 118.7 (C-3), 121.1 (C-6), 122.3 (C-11), 125.5 (C-4), 125.7, 126.1 (C-9), 127.1 (C-8), 127.4, 128.9 (C-10), 129.0 (C-7), 130.1, 130.3, 131.2, 131.3, 133.8, 164.5 (C=O), 165.3 (C=O).

IR (KBr): ν = 2942 (w), 1731 (vs), 1702 (s), 1637 (m), 1496 (m), 1448 (m), 1380 (m), 1346 (m), 1330 (m), 1271 (s), 1192 (m), 1150 (m), 1140 (m), 1127 (s), 1077 (m), 1052 (s), 957 (w), 916 (w), 884 (m), 781 (m), 743 (m), 603 (w), 473 cm⁻¹ (m).

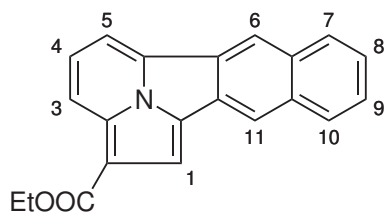
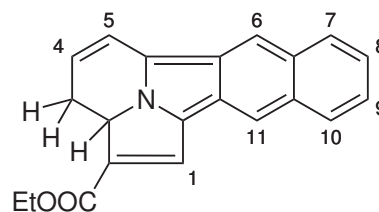
UV (DMSO, 2.8 × 10⁻⁵ mol l⁻¹): λ_{max} (lg ϵ) = 281 (4.57), 318 (4.05), 331 (4.25), 355 (3.67), 372 (3.76), 440 (3.86), 466 (3.85).

UV (CH₂Cl₂, 2.8 × 10⁻⁵ mol l⁻¹): λ_{max} (lg ϵ) = 238 (4.76), 280 (4.77), 318 (4.22), 332 (4.43), 355 (3.89), 372 (3.97), 442 (4.04), 469 (4.03).

Elementaranalyse: C₂₂H₁₅NO₄ [M = 357.37 g/mol]

Ber.	C 73.94 %	H 4.23 %	N 3.92 %
Gef. Methode A	C 73.81 %	H 4.29 %	N 3.85 %
Gef. Methode B	C 74.23 %	H 4.30 %	N 4.09 %

6.2.12 Benzo[*f*]indolizino[3,4,5-*ab*]isoindol-2-carbonsäureethylester (**9b**) und 2a,3-Dihydro-benzo[*f*]indolizino[3,4,5-*ab*]isoindol-2-carbonsäureethylester **31b**

**9b****31b**

6.2.12.1 Methode A

In einem 100 ml Dreihalskolben löst man 0.19 g (0.52 mmol) **7a** in 50 ml Dichlormethan und kühlt die Lösung auf 0 °C, wobei eine geringe Menge des gelösten Salzes wieder ausfällt. Anschließend tropft man in 2 min 0.20 ml *n*-Butyllithium (2.5 mol/l in Hexan, 0.50 mmol) zu. Hierbei bildet sich sofort eine rote, klare Lösung. Anschließend gibt man 0.20 ml (0.20 g, 2.0 mmol) 4-Phenylbut-3-insäure-ethylester auf einmal zu. Innerhalb weniger Sekunden entsteht eine orange Lösung. Man lässt über Nacht rühren und zieht nun bei 20 mbar/40 °C das Lösungsmittel und den überschüssigen Ester ab. Nach einer Säulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan und einer weiteren mit Dichlormethan/Diethylether (9:1) werden etwa 0.06 g eines festen Produktgemisches von **31b** und **9b** (5:2) erhalten. Gesamtausbeute 40 %.

6.2.12.2 Methode B

In 120 ml THF (abs.) suspendiert man 1.10 g (3.00 mmol) **7a**, kühlt auf 0 °C und tropft in 2 min 3.0 ml (1 M-Lösung in THF) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid zu. Nach etwa 15 min entsteht eine klare tiefrote Lösung. In diese werden 0.41 ml (0.39 g, 4.00 mmol) 4-Phenylbut-3-insäure-ethylester zugetropft. Die Lösung lässt man langsam auf Raumtemperatur auftauen. Nach 45 min werden 0.98 g (4.0 mmol) *o*-Chloranil zugegeben und die Lösung 1 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit 20 ml THF nachgewaschen, die vereinigten Filtrate im Rotationsverdampfer eingengt und über Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (15:1) chromatografiert. Es werden 0.92 g Rohprodukt erhalten, welches aus Diethylether/Pentan (2:1) umkristallisiert wird. Ausbeute an **9b** vom Schmp. 129 °C 0.28 g (0.89 mmol, 30 %).

Spektroskopische Daten von **31b**:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.37$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, 3H, OEt), 2.48 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 16.4$, $^3J_{\text{HH}} = 15.3$, 1H, 3-H), 2.96 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 16.4$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$, 1H, 3-H), 4.33 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, 2H, OEt), 5.04 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 15.3$, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$, 1H, 2a-H), 6.01 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, 1H, 4-H), 6.82 (s, 1H, 1-H), 7.06 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$, 1H, 5-H), 7.45 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, 1H, H_{Naph}), 7.50 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, 1H, H_{Naph}), 7.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 1H, H_{Naph}), 7.81 (s, 1H, H_{Naph}), 7.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 1H, H_{Naph}), 7.91 (s, 1H, H_{Naph}).

Spektroskopische und analytische Daten von **9b**:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.53$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, 3H, OEt), 4.52 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, 2H, OEt), 7.61 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, 1H, H_{Naph}), 7.66 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, 1H, H_{Naph}), 7.84 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, 1H, 4-H), 8.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, 1H), 8.07 (s, 1H, 1-H), 8.16 (m, 2H, H_{Naph}), 8.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$, 1H), 8.60 (s, 1H, H_{Naph}), 8.88 (s, 1H, H_{Naph}).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 1.47$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, 3H, OEt), 4.44 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, 2H, OEt), 7.58–7.64 (m, 1H, 8-H), 7.65–7.71 (m, 1H, 9-H), 7.93 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, 1H, 4-H), 8.04 (s, 1H, 1-H), 8.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, 1H, 10-H), 8.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, 1H, 7-H), 8.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, 1H, 5-H), 8.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$, 1H, 3-H), 8.72 (s, 1H, 11-H), 9.07 (s, 1H, 6-H).

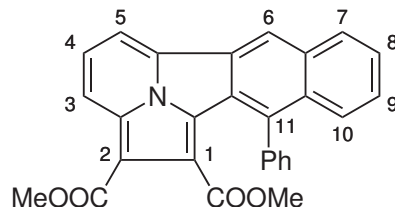
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\{^1\text{H}\}$, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 15.3$ (OCH_2CH_3), 60.5 (OCH_2CH_3), 109.5 (C-5), 111.1 (C-2), 113.7 (C-1), 118.4 (C-3), 119.2 (C-11), 123.9 (C-6), 123.9, 125.8 (C-4), 126.6 (C-8), 128.1 (C-9), 129.4, 129.6 (C-10), 130.2 (C-7), 130.8 (C-2a), 131.5, 131.9, 131.9, 135.0, 165.6 (COOEt).

UV (THF, $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$): $\lambda_{\text{max}} = 282, 315, 329, 350, 368, 438, 466$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ [$M = 313.36 \text{ g/mol}$]

Ber.	C 80.49 %	H 4.82 %	N 4.47 %
Gef.	C 80.11 %	H 4.95 %	N 4.38 %

6.2.13 11-Phenyl-benzo[*f*]indolizino[3,4,5-*ab*]isoindol-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**9c**)



In 200 ml THF werden 1.11 g (2.50 mmol) **7e** suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Nun werden 2.5 ml (1 M-Lösung in THF) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid während 15 min zugegeben. Innerhalb von 20 min entsteht eine klare rote Lösung. In diese werden 0.30 ml (0.34 g, 2.4 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester in 5 ml THF zugegeben. Innerhalb von 10 min entsteht eine gelborange Suspension. Zu dieser werden 0.62 g (2.52 mmol) *o*-Chloranil portionsweise zugegeben. Man lässt die Suspension während 1 h auf Raumtemperatur kommen, filtriert das ausgefallene Lithiumtrifluormethansulfonat ab, engt im Rotationsverdampfer ein und chromatographiert mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (3:1) über Kieselgel. Nach dem Umkristallisieren aus THF werden 0.54 g (1.25 mmol, 50 %) Produkt vom Schmp. 251 °C erhalten.

Spektroskopische und analytische Daten von **9c**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.57 (s, 3H, OMe), 3.91 (s, 3H, OMe), 7.51 (m, 1H, 9-H), 7.52–7.55 (m, 2H, m-*H*_{Ph}), 7.59 (m, 1H, 8-H), 7.61–7.63 (m, 2H, *o*-*H*_{Ph}), 7.63–7.65 (m, 1H, *p*-*H*_{Ph}), 7.67 (d, ³*J*_{HH} = 7.4, 1H, 10-H), 7.84 (dd, ³*J*_{HH} = 8.6, ³*J*_{HH} = 7.2, 1H, 4-H), 8.05 (d, ³*J*_{HH} = 7.2, 1H, 5-H), 8.16 (d, ³*J*_{HH} = 7.4, 1H, 7-H), 8.35 (d, ³*J*_{HH} = 8.6, 1H, 3-H), 8.87 (s, 1H, 6-H).

¹³C-NMR (100 MHz, {¹H}, CDCl₃): δ = 51.5 (OCH₃), 52.8 (OCH₃), 107.5, 108.3 (C-5), 117.9 (C-3), 121.1, 122.2 (C-6), 125.6 (C-4), 125.8 (C-8), 126.8 (C-10), 126.9, 127.2 (C-9), 128.3 (C-*p*_{Ph}), 129.0 (C-7), 129.1 (3C, C-*o*_{Ph}), 129.2, 129.9, 130.5 (C-*m*_{Ph}), 131.1 (C-6a), 131.3, 132.9 (C-10a), 133.3, 138.4, 164.5 (C=O), 165.8 (C=O).

IR (KBr): ν = 2943 (w), 1753 (s), 1698 (vs), 1636 (s), 1499 (m), 1447 (s), 1329 (m), 1267 (m), 1203 (m), 1129 (m), 1078 (m), 795 (w), 700 cm⁻¹ (w).

UV (DMSO, 2.8 × 10⁻⁵ mol l⁻¹): λ_{max} (lg ϵ) = 286 (4.72), 317 (4.15), 330 (4.37), 353 (3.80), 371 (3.93), 430 (3.85), 457 (3.88).

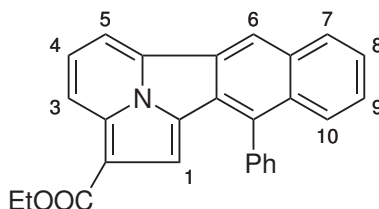
UV (CH_2Cl_2 , $2.8 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 239 (4.59), 285 (4.83), 317 (4.22), 331 (4.45), 352 (3.90), 371 (4.03), 432 (3.92), 460 (3.95).

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ [$M = 433.46 \text{ g/mol}$]

Ber. C 77.59 % H 4.42 % N 3.23 %

Gef. C 77.47 % H 4.49 % N 3.26 %

6.2.14 11-Phenyl-benzo[*f*]indolizino[3,4,5-*ab*]isoindol-2-carbonsäure-ethylester (9d)



In 180 ml THF werden 0.89 g (2.0 mmol) **7e** suspendiert und auf $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nun werden 1.2 ml (etwa 1.6 M in Cyclohexan, 1.9 mmol) *n*-Butyllithium zugetropft woraufhin eine klare rote Lösung entsteht. In diese werden 1.2 ml (12 mmol) 4-Phenylbut-3-insäure-ethylester in 40 ml THF zugetropft. Über 2 h hinweg entsteht eine gelbgrüne Suspension, welche im Rotationsverdampfer zu einem rotbraunen Öl eingengt wird. Dieses Öl wird mit 0.49 g (2.0 mmol) *o*-Chloranil in 20 ml Dichlormethan versetzt und 3 h am Rückfluss gekocht, im Rotationsverdampfer eingengt und mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (19:1) über Kieselgel chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus THF werden 0.195 g (0.501 mmol, 25 %) Produkt vom Schmp. $166 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Umkristallisieren aus Diethylether/Pentan 2:1 ergibt ein Produkt vom Schmp. $169 \text{ }^\circ\text{C}$.

Spektroskopische und analytische Daten von **9d**:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.41$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, 3H, OEt), 4.36 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, 2H, OEt), 7.09 (s, 1H, 1-H), 7.51 (m, 1H, 8-H), 7.54 (m, 1H, 9-H), 7.56–7.59 (m, 5H, H_{Ph}), 7.76 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, 1H, 4-H), 7.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$, 1H, 10-H), 7.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, 1H, 5-H), 8.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$, 1H, 7-H), 8.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$, 1H, 3-H), 8.81 (s, 1H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\{^1\text{H}\}$, CD_2Cl_2): $\delta = 14.5$ (OCH_2CH_3), 59.8 (OCH_2CH_3), 107.9 (C-5), 109.7 114.1 (C-1), 117.3 (C-3), 121.9 (C-6), 123.1, 124.4 (C-4), 125.2 (C-9), 126.1 (C-10), 126.9 (C-8), 127.8, 128.3 (C- p_{Ph}), 129.1 (C- m_{Ph}), 129.3 (C-7) 129.7, 129.8, 130.3 (C- o_{Ph}), 130.7, 131.1, 131.5, 132.1, 138.4, 165.0 (COOEt).

IR (KBr): $\nu = 3049$ (w), 2974 (w), 2904 (w), 1688 (vs), 1624 (w), 1514 (s), 1449 (w), 1365 (m), 1332 (m), 1303 (m), 1284 (m), 1224 (s), 1173 (m), 1105 (w), 1068 (s), 1027 (w), 795 (w), 778 (s, 740 (w), 703 cm^{-1} (s).

UV (DMSO, $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 264 (4.52), 287 (4.82), 320 (4.21), 333 (4.41), 357 (3.92), 375 (4.06), 438 (3.83), 466 (3.86).

UV (CH_2Cl_2 , $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 240 (4.46), 286 (4.74), 320 (4.09), 334(4.30), 357 (3.82), 375 (3.96), 440 (3.69), 469 (3.73).

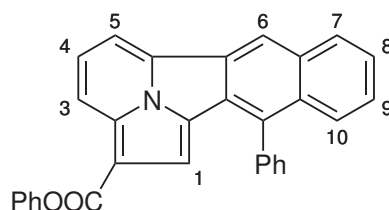
MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{NO}_2$

m/z 390 (32 %), 389 (100 % $[\text{M}]^+$), 362 (11 %), 361 (47 %), 344 (17 %), 317 (18 %), 316 (27 %), 315 (57 %), 314 (10 %), 313 (12 %), 172 (30 %), 158 (55 %), 157 (26 %).

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ [$\text{M} = 389.45 \text{ g/mol}$]

Ber.	C 83.27 %	H 4.92 %	N 3.60 %
Gef.	C 82.85 %	H 4.93 %	N 3.58 %

6.2.15 11-Phenyl-benzo[*f*]indolino[3,4,5-*ab*]isoindol-2-carbonsäurephenylester (9e)



In 180 ml THF werden 0.89 g (2.0 mmol) **7e** suspendiert und auf -20°C gekühlt. Nun werden 1.2 ml (etwa 1.6 M in Cyclohexan, 1.9 mmol) n-Butyllithium zugetropft, woraufhin eine klare rote Lösung entsteht. In diese werden 1.2 ml (12 mmol) 4-Phenylbut-3-insäure-phenylester zugetropft. Über 2 h hinweg entsteht eine gelbe Suspension, welche im Rotationsverdampfer zu einem orangeroten Feststoff eingengt wird. Dieser Feststoff wird mit 0.49 g (2.0 mmol) o-Chloranil in 40 ml Dichlormethan versetzt

und 2 h am Rückfluss gekocht, im Rotationsverdampfer eingengt und mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (25:2) über Kieselgel chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus THF werden 0.32 g (0.73 mmol, 36 %) Produkt vom Schmp. 165 °C erhalten.

Spektroskopische und analytische Daten von **9e**:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.24\text{--}7.28$ (m, 3H, o- H_{OPh} , p- H_{OPh}), 7.29 (s, 1H, 1-H), 7.43 (m, 2H, m- H_{OPh}), 7.55 (m, 1H, 8-H), 7.58 (m, 1H, 9-H), 7.62 (m, 1H, p- H_{Ph}), 7.64–7.69 (m, 4H, o- H_{Ph} , p- H_{Ph}), 7.81 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, 1H, 4-H), 7.99 (m, 1H, 10-H), 8.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, 1H, 5-H), 8.15 (m, 1H, 7-H), 8.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$, 1H, 3-H), 8.81 (s, 1H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\{^1\text{H}\}$, CDCl_3): $\delta = 108.1$ (C-5), 109.7, 114.7 (C-1), 117.4 (C-3), 121.9 (C-6), 122.1 (C-o $_{OPh}$), 123.6, 125.0 (C-4), 125.3 (C-9), 125.4 (C-o $_{OPh}$), 126.2 (C-10), 127.0 (C-8), 127.6, 128.4 (C-p $_{Ph}$), 129.1 (C-m $_{Ph}$), 129.2 (C-7), 129.4 (C-m $_{OPh}$), 129.8, 130.1 (C-o $_{Ph}$), 130.5, 131.0, 131.2, 131.8, 132.1, 138.1 (C-i $_{Ph}$), 151.2 (C-i $_{OPh}$), 163.5 (COOPh).

IR (KBr): $\nu = 3057$ (w), 1694 (vs), 1629 (m), 1594 (w), 1513 (s), 1490 (s), 1455 (m), 1433 (m), 1373 (m), 1360 (m), 1333 (w), 1302 (m), 1284 (m), 1195 (vs), 1168 (vs), 1096 (w), 1063 (w), 1040 (vs), 1016 (m), 1003 (m), 956 (w), 918 (w), 892 (w), 852 (w), 788 (s), 751 (m), 738 (s), 700 (m), 691 (m), 650 (w), 574 (w), 553 cm^{-1} (w).

UV (DMSO, $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$): λ_{max} (lg ϵ) = 276 (4.66), 287 (4.81), 337 (4.42), 373 (4.08), 434 (3.89), 462 (3.91).

UV (CH_2Cl_2 , $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$): λ_{max} (lg ϵ) = 242 (4.65), 276 (4.72), 287 (4.88), 338 (4.47), 373 (4.14), 437 (3.90), 465 (3.93).

MS (CI): $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{NO}_2$

$m/z = 438$ (84 %), 345 (52 %), 344 (73 %), 221 (33 %), 95 (100 %).

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ [$M = 389.45 \text{ g/mol}$]

Ber.	C 85.11 %	H 4.38 %	N 3.20 %
Gef.	C 84.83 %	H 4.41 %	N 3.12 %

7 Anhang

7.1 Daten zur Kristallstrukturanalyse von 7e

Empirical formula	C ₂₃ H ₁₆ F ₃ NO ₃ S
Formula weight	443.43
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	
a, b, c =	11.086(3) Å, 15.685(3) Å, 11.645(2) Å
α, β, γ =	90°, 92.38(3)°, 90°
Volume	2023.3(8) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.456 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.213 mm ⁻¹
Crystal size	0.38 × 0.23 × 0.15 mm ³
Θ range for data collection	2.18° to 25.88°
Reflections collected	19319
Independent reflections	3811 [R(int) = 0.0961]
Completeness to Θ_{max}	96.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3811 / 0 / 288
Goodness-of-fit on F ²	0.874
Final R indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0605, wR2 = 0.1491
R indices (all data)	R1 = 0.1303, wR2 = 0.1727
Largest diff. peak and hole	0.818 and -0.409 e×Å ⁻³

7.2 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **9a**

Empirical formula	$C_{22}H_{15}NO_4$
Formula weight	357.35
Temperature	295(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i> (no. 61)
Unit cell dimensions	
a, b, c =	8.071(3) Å, 21.267(3) Å, 19.5586(18) Å
$\alpha, \beta, \gamma =$	90°, 90°, 90°
Volume	3357.0(14) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.414 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.098 mm ⁻¹
Crystal size	0.31 × 0.19 × 0.08 mm ³
Θ range for data collection	2.18° to 25.92°
Reflections collected	24856
Independent reflections	3122 [R(int) = 0.0818]
Completeness to Θ_{max}	95.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3122 / 0 / 304
Goodness-of-fit on F ²	0.811
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0676
R indices (all data)	R1 = 0.0812, wR2 = 0.0758
Largest diff. peak and hole	0.119 and -0.173 e×Å ⁻³

7.3 Daten zur Kristallstrukturanalyse von 9d kristallisiert aus THF

Empirical formula	$C_{27}H_{19}NO_2$
Formula weight	389.43
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	
a, b, c =	7.206(3) Å, 10.967(4) Å, 13.128(6) Å
$\alpha, \beta, \gamma =$	73.51(5)°, 85.34(5)°, 75.85(5)°
Volume	964.5(7) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.341 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.084 mm ⁻¹
Crystal size	0.38 × 0.15 × 0.08 mm ³
Θ range for data collection	3.13° to 23.50°
Reflections collected	6262
Independent reflections	2289 [R(int) = 0.1530]
Completeness to Θ_{max}	80.3 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2289 / 0 / 273
Goodness-of-fit on F ²	0.778
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1307
R indices (all data)	R1 = 0.1260, wR2 = 0.1471
Largest diff. peak and hole	0.254 and -0.233 e ⁻ Å ⁻³

7.4 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **9d** kristallisiert aus Diethylether/Pentan

Empirical formula	C ₂₇ H ₁₉ NO ₂
Formula weight	389.43
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>
Unit cell dimensions	
a, b, c =	7.4110(8) Å, 21.0330(16) Å, 12.9538(12) Å
α , β , γ =	90°, 105.018(12)°, 90°
Volume	1950.2(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.326 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.083 mm ⁻¹
Crystal size	0.46 × 0.31 × 0.19 mm ³
Θ range for data collection	2.53° to 25.91°
Reflections collected	15039
Independent reflections	3755 [R(int) = 0.0620]
Completeness to Θ_{max}	99.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3755 / 0 / 272
Goodness-of-fit on F ²	0.891
Final R indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0871
R indices (all data)	R1 = 0.0761, wR2 = 0.0953
Largest diff. peak and hole	0.204 and -0.262 e \times Å ⁻³

7.5 Daten zur Kristallstrukturanalyse von 9e

Empirical formula	$C_{31}H_{19}NO_2$
Formula weight	437.50
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	
a, b, c =	13.670(2) Å, 17.2533(17) Å, 9.3634(15) Å
$\alpha, \beta, \gamma =$	90°, 94.29(2)°, 90°
Volume	2202.2(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.320 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.082 mm ⁻¹
Crystal size	0.46 × 0.31 × 0.19 mm ³
Θ range for data collection	2.48° to 26.04°
Reflections collected	18804
Independent reflections	4110 [R(int) = 0.0620]
Completeness to Θ_{max}	94.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4110 / 0 / 307
Goodness-of-fit on F ²	0.806
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0856
R indices (all data)	R1 = 0.0918, wR2 = 0.0991
Largest diff. peak and hole	0.130 and -0.166 e×Å ⁻³

Literaturverzeichnis

- [1] B. Singer, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1987**.
- [2] B. Singer, G. Maas, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 485–495.
- [3] B. Singer, G. Maas, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1683–1690.
- [4] G. Maas, B. Singer, P. Wald, M. Gimmy, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1847–1854.
- [5] R. Rahm, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1993**.
- [6] R. Rahm, G. Maas, *Synthesis* **1994**, *3*, 295–299.
- [7] U. Jäger, *Diplomarbeit*, Universität Ulm, **2001**.
- [8] H.-G. Herz, J. Schatz, G. Maas, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3176–3181.
- [9] H.-G. Herz, *Dissertation*, Universität Ulm, **1999**.
- [10] R. Reinhard, G. Maas, J. Bohrisch, J. Liebscher, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 429–432.
- [11] G. Maas, R. Reinhard, R. Neumann, M. Glaser, *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 441–450.
- [12] J. Schlegel, *Dissertation*, Universität Ulm **1999**.
- [13] J. Schlegel, G. Maas, *Synthesis* **1999**, 295–299.
- [14] S. Espenlaub, *Dissertation*, Universität Ulm, **2005**.
- [15] G. Maas, R. Rahm, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 673–676.
- [16] M. Reisser, G. Maas, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4913–4924.
- [17] M. Reisser, A. Maier, G. Maas, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2071–2079.
- [18] J. Nikolai, *Dissertation*, Universität Ulm, **2003**.

- [19] J. Nikolai, G. Maas, *Synthesis* **2003**, 2679–2688.
- [20] J. Schlegel, G. Maas, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 235–239.
- [21] M. Reisser, G. Maas, *Synthesis* **1998**, 1129–1132
- [22] R. Reinhard, M. Glaser, R. Neumann, G. Maas, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7744–7751.
- [23] G. Maas, E. U. Würthwein, B. Singer, T. Mayer, D. Kraus, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2311–2317.
- [24] T. Mayer, G. Maas, *Synthesis* **1990**, 399–400.
- [25] G. Maas, T. Mayer, *Synthesis* **1991**, 1209–1215.
- [26] M. Brunner, G. Maas, *Synthesis* **1995**, 957–963.
- [27] G. Maas, H.-G. Herz, E. Scheppach, B. S. Palm, H.-J. Schneider, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 486–497.
- [28] R. Neumann, H.-G. Herz, G. Maas, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 427–434.
- [29] R. Neumann, H. G. Herz, G. Maas, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 121–127.
- [30] R. Neumann, *Dissertation*, Universität Ulm **1998**.
- [31] A. Müller, A. Maier, R. Neumann, G. Maas, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1177–1187.
- [32] A. I. Kiprianov, G. G. Dyadyusha, *J. Gen. Chem. USSR (Eng. Trans.)* **1959**, *29*, 1685–1691.
- [33] A. I. Kiprianov, G. G. Dyadyusha, *J. Gen. Chem. USSR (Eng. Trans.)* **1960**, *30*, 3613–3619.
- [34] A. I. Kiprianov, G. G. Dyadyusha, *J. Gen. Chem. USSR (Eng. Trans.)* **1960**, *30*, 3620–3623.
- [35] T. Shibata, R. Fujiwara, D. Takano, *Synlett* **2005**, *13*, 2062–2066.
- [36] D. Rodríguez, L. Castedo, D. Domínguez, C. Saá, *Synthesis* **2004**, *5*, 761–764.
- [37] D. Rodríguez, A. Navarro-Vazquez, L. Castedo, D. Domínguez, C. Saá, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1938–1946.

- [38] D. Rodríguez, M. F. Martínez-Esperón, L. Castedo, D. Domínguez, C. Saá, *Synlett* **2003**, 1524–1526.
- [39] M. Schmittel, G. Viola, F. Dall'Acqua, G. Morbach, *Chem. Commun.* **2003**, 646–647.
- [40] D. Rodríguez, A. Navarro-Vazquez, L. Castedo, D. Domínguez, C. Saá, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2717–2720.
- [41] C. Atienza, C. Mateo, Ó. de Frutos, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 153–155.
- [42] C. J. Cramer, B. L. Kormos, M. Seierstad, E. C. Sherer, P. Winget, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1881–1884.
- [43] B. König, W. Pitsch, M. Klein, R. Vasold, M. Prall, P. R. Schreiner, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1742–1746.
- [44] M. Schmittel, J.-P. Steffen, M. Maywald, B. Engels, H. Helten, P. Musch *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1331–1339.
- [45] M. Schmittel, M. Maywald, *Chem. Commun.* **2001**, *2*, 155–156.
- [46] G. B. Jones, G. W. Plourde II, J. M Wright, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 811–813.
- [47] D. Rodríguez, A. Navarro, L. Castedo, D. Dominguez, C. Saá, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1497–1500.
- [48] P. G. Wenthold, M. A. Lipton, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9265–9270.
- [49] T. S. Hughes, B. K. Carpenter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 2291–2298.
- [50] M. Schmittel, M. Strittmatter, W. A. Schenk, M. Hagel, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1015–1020.
- [51] M. Schmittel, M. Strittmatter, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13751–13760.
- [52] M. Schmittel, S. Kiau, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 733–736.
- [53] M. Schmittel, J.-P. Steffen, D. Auer, M. Maywald, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6177–6180.
- [54] M. Schmittel, M. Keller, S. Kiau, M. Strittmatter, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 807–816.

- [55] M. Schmittel, M. Maywald, M. Strittmatter, *Synlett* **1997**, 165–166.
- [56] B. Liu, K. K. Wang, J. L. Petersen, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8503–8507.
- [57] M. Schmittel, S. Kiau, T. Siebert, M. Strittmatter, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7691–7694.
- [58] M. Schmittel, M. Strittmatter, S. Kiau, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1952–1954.
- [59] M. Schmittel, M. Strittmatter, K. Vollmann, S. Kiau, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 999–1002.
- [60] M. Schmittel, M. Strittmatter, S. Kiau, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4975–4978.
- [61] M. F. Martínez-Esperón, D. Rodríguez, L. Castedo, C. Saá, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2213–2216.
- [62] D. Rodríguez, A. Navarro, L. Castedo, D. Dominguez, C. Saá, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9178–9179.
- [63] M. Schmittel, D. Rodríguez, J.-P. Steffen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2236–2239.
- [64] M. Schmittel, D. Rodríguez, J.-P. Steffen, *Molecules* **2000**, *5*, 1372–1378.
- [65] M. Schmittel, J.-P. Steffen, B. Engels, C. Lennartz, M. Hanrath, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2531–2533.
- [66] M. Schmittel, J.-P. Steffen, M. Á. Wencesla Ángel, B. Engels, C. Lennartz, M. Hanrath, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1633–1635.
- [67] P. R. Schreiner, A. Navarro-Vazquez, M. Prall, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 29–37.
- [68] B. H. Bui, P. R. Schreiner, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4871–4874.
- [69] S. P. Kawatkar, P. R. Schreiner, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3643–3646.
- [70] F. Stahl, D. Moran, P. von Ragué-Schleyer, M. Prall, P. R. Schreiner, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1453–1461.
- [71] P. W. Musch, C. Remenyi, H. Helten, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1823–1828.
- [72] P. W. Musch, B. Engels, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3951–3954.
- [73] P. W. Musch, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5557–5562.

- [74] M. Prall, A. Wittkopp, P. R. Schreiner, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9265–9274.
- [75] S. P. de Visser, M. Filatov, S. Shaik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1242–1245.
- [76] P. R. Schreiner, M. Prall, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8615–8627.
- [77] B. Engels, C. Lennartz, M. Hanrath, M. Schmittel, M. Strittmatter, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2067–2070.
- [78] B. Engels, M. Hanrath, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6356–6361.
- [79] M. Schmittel, S. Kiau, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1391–1399.
- [80] M. Schmittel, S. Kiau, *Chem. Lett.* **1995**, 953–954.
- [81] A. G. Myers, P. S. Dragovich, E. Y. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9369–9386.
- [82] R. Nagata, H. Yamanaka, E. Murahashi, I. Saito, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2907–2910.
- [83] M. Schmittel, C. Wöhrle, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8223–8230.
- [84] K. K. Wang, *Enyne-Allenenes in Modern Allene Chemistry*; Ed. N. Krause und A. S. K. Hashmi; Wiley-VCH Weinheim **2004**, 1091–1126.
- [85] D. Rodríguez, L. Castedo, D. Domínguez, C. Saá, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7701–7704.
- [86] D. Rodríguez, M. F. Martínez-Esperón, A. Navarro-Vazquez, L. Castedo, D. Domínguez, C. Saá, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3842–3848.
- [87] W. Du, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 8649–8687.
- [88] B. L. Staker, K. Hjerrild, M. D. Feese, C. A. Behnke, A. B. Burgin Jr., L. Stewart, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 15387–15392.
- [89] S. P. Chavan, K. Pasupathy, M. S. Venkatraman, R. R. Kale, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6879–6882.
- [90] Z. Ma, D. Y. W. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6721–6723.
- [91] K. Yabu, S. Masumoto, M. Kanai, W. Du, D. P. Curran, M. Shibasaki, *Heterocycles* **2003**, *59*, 369–385.

- [92] D. P. Curran, W. Du, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3215–3218.
- [93] W. Tuntiwechapikul, W. M. David, D. Kumar, M. Salazar, S. M. Kerwin, *Biochemistry* **2002**, *41*, 5283–5290.
- [94] D. Kumar, W. M. David, S. M. Kerwin, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, *11*, 2971–2974.
- [95] G. B. Jones, J. M. Wright, G. W. Plourde II, G. Hynd, R. S. Huber, J. E. Mathews, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1937–1944.
- [96] K. K. Wang, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 207–222.
- [97] K. C. Nicolaou, W. M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453–1481.
- [98] M. C. Wani, H. F. Campbell, G. A. Brine, J. A. Kepler, M. E. Wall, S. G. Levine, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3631–3632.
- [99] M. E. Wall, H. F. Campbell, M. C. Wani, S. G. Levine, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3632–3633.
- [100] G. Stork, A. G. Schulz, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4074–4075.
- [101] C. Mayor, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7467–7480.
- [102] L. W. Castle, Y. Tominaga, R. N. Castle, *J. Heterocyclic Chem.* **1995**, *32*, 1033–1038.
- [103] Y. Tominaga, Y. Shiroshta, T. Kurokawa, H. Gotou, Y. Matsuda, A. Hosomi, *J. Heterocyclic Chem.* **1989**, *26*, 477–487. 2
- [104] Y. Tominaga, Y. Shiroshta, Y. Matsuda, A. Hosomi, *Heterocycles* **1987**, *26*, 2073–2075.
- [105] Y. Tominaga, Y. Shiroshta, H. Gotou, Y. Matsuda, *Heterocycles* **1986**, *24*, 3071–3074.
- [106] S. Kajigaeshi, S. Mori, S. Fujisaki, S. Kanemasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 3547–3551.
- [107] K. Matsumoto, H. Katsura, T. Uchida, K. Aoyama, T. Machiguchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 2599–2602.
- [108] K. Matsumoto, T. Uchida, T. Kato, M. Toda, K. Aoyama, H. Konishi, *Heterocycles* **1990**, *31*, 593–596.

- [109] K. Matsumoto, T. Uchida, K. Aoyama, M. Nishikawa, T. Kuroda, *J. Heterocyclic Chem.* **1988**, *25*, 1793–1801.
- [110] A. Fozard, C. K. Bradsher, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2966–2969.
- [111] A. Fozard, C. K. Bradsher, *Tetrahedron Lett.* **1966**, , 3341–3345.
- [112] W. Augstein, F. Kröhnke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *697*, 158–170.
- [113] J. C. Godfrey, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 581.
- [114] A. Galbraith, T. Small, V. Boekelheide, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 582.
- [115] M. Lautens, M. Yoshida, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 762–769.
- [116] M Erdélyi, A. Gogoll, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4165–4169.
- [117] A. V. Kel'in, A. W. Sromek, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2074–2075.
- [118] C. J. Walsh, B. K. Mandal, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6102–6105.
- [119] J. Okubo, H. Shinozaki, F. Koitabashi, R. Yomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 329–335.
- [120] A. Fürstner, G. Seidel, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11165–11176.
- [121] M. Alami, F. Ferri, G. Linstumelle, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6403–6406.
- [122] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627–630.
- [123] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- [124] R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313–3315.
- [125] I. J. Fairlamb, P. S. Bäuerlein, L. R. Marrison, J. M. Dickinson, *Chem. Commun.* **2003**, 632–633.
- [126] E. V. Tretyakov, D. W. Knight, S. F. Vasilevsky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1999**, 3713–3720.
- [127] J. G. Rodríguez, J. L. Tejedor, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7631–7640.
- [128] C. E. Godinez, G. Zepeda, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4701–4707.

- [129] J. J. González, A. Francesch, D. J. Cárdenas, A. M. Echararren, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2854–2857.
- [130] G. T. Crisp, Y.-L. Jiang, *Synth. Com.* **1998**, *28*, 2571–2576.
- [131] X.-H. Yi, Y. Meng, X.-G. Hua, C.-J. Li, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7472–7480.
- [132] E. B. Bates, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1854–1860.
- [133] Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. Auflage, Barth, Heidelberg, Leipzig **1996**.
- [134] P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85–126.
- [135] P. J. Stang, T. E. Dueber, *Org. Synth. Coll. Vol. 6*, 757, *An. Vol. 54*, 79.
- [136] K. Hummel, M. Hanack, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *746*, 211–213.
- [137] E. Vedejs, D. A. Engler, M. J. Mullins, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3109–3113.
- [138] C. D. Beard, K. Baum, V. Grakauskas, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3673–3677.
- [139] R. Ponsinet, G. Chassaing, J. Vaissermann, S. Lavielle, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 83–90.
- [140] M. Ishikura, A. Hino, T. Yaginuma, I. Agata, N. Katagiri, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 193–207.
- [141] A. G. Anderson, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3034–3036.
- [142] A. G. Anderson, P. J. Stang, *Org. Synth. Coll. Vol. 7* **1990**, 144, *An. Vol. 60*, 34.
- [143] J. A. López-Peigrín, K. D. Janda, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1917–1922.
- [144] K. C. Nicolaou, H. J. Mitchell, R. M. Rodríguez, K. C. Fylaktakidou, H. Suzuki, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3535–3540.
- [145] W. Maier, W. Eberbach, H. Fritz *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1095–1101.
- [146] A. R. Katritzky, O. A. Schwarz, O. Rubio, D. G. Markees, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 939–946.
- [147] J. Mayrargue, S. Labidalle, J. Randriatsoa, H. Moskowitz, M. Miocque, *J. Heterocyclic Chem.* **1984**, *21*, 1765–1768.

- [148] S. Watanabe, K. Yamamoto, Y. Itagaki, T. Iwamura, T. Iwama, T. Kataoka, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 855–863.
- [149] A. P. Dobbs, K. Jones, K. T. Veal, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5383–5386.
- [150] H. C. Kang, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2672–2680.
- [151] M. Christl, M. Braun, G. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *107*, 471–473.
- [152] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification Of Laboratory Chemicals*, 5th Edition, Butterworth-Heinemann, **2002**.
- [153] N. Kuhnert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1943–1946.
- [154] P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9225–9283.
- [155] L. Perroux, A. Loupy, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9199–9223.
- [156] S. Caddick, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10403–10432.
- [157] A. de la Hoz, A. Díaz-Ortiz, A. Moreno, F. Langa, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3659–3673.
- [158] M. Kotani, S. Kobayashi, M. Mishima, Y. Hori, *Chem. Lett* **2003**, *32*, 294–295.
- [159] G. Mladenova, L. Chen, C. F. Rodriguez, K. W. M. Siu, L. J. Johnston, A. C. Hopkinson, A. Lee-Ruff, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1109–1114.
- [160] L. J. Johnston, P. Kwong, A. Shelemay, E. Lee-Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1664–1669.
- [161] R. A. McClelland, N. Mathivanan, Steen Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4857–4861.
- [162] S. Steenken, *Pure & Appl. Chem.* **1998**, *70*, 2031–2038.
- [163] T. W. Bentley, C. T. Bowen, D. H. Morten, P. von Ragué-Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5466–5475.
- [164] F. L. Schadt, P. von Ragué-Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *27*, 2335–2338.
- [165] T. Abo, M. Sawaguchi, H. Senboku, S. Hara, *Molecules* **2005**, *10*, 183–189.
- [166] J. Ichikawa, S. Miyazaki, M. Fujiwara, T. Minami, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2320–2321.

- [167] Y. Kita, H. Thoma, M. Inagaki, K. Hatanaka, T. Yakura, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4321–4324.
- [168] A. A. Pokholenko, Z. V. Voitenko, V. A. Kovtunencko, *Russ. Chem. Rev.* **2004**, *73*, 771–784.
- [169] Y.-T. Park, C.-H. Joo, C.-D. Choi, K.-S. Park, *J. Heterocyclic Chem.* **1991**, *28*, 1083–1089.
- [170] K. Matsumoto, T. Uchida, T. Sugi, Y. Yagi, *Chem. Lett.* **1982**, 869–870.
- [171] K. Matsumoto, T. Uchida, T. Sugi, T. Kobayashi, *Heterocycles* **1983**, *20*, 869–870.
- [172] H. Henning, R. Kreher, J. Uhrig, *Synthesis* **1982**, 842–844.
- [173] L. T. Scott, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 291–300.
- [174] W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1730–1745.
- [175] W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380–381.
- [176] L. T. Scott, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4265–4267.
- [177] H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science* **2003**, *301*, 1878.
- [178] H. E. Bronstein, N. Choi, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8807–8875.
- [179] H. Dang, M. Levitus, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 136–143.
- [180] L. T. Scott, H. E. Bronstein, D. V. Preda, R. B. M. Ansems, M. S. Bratcher, S. Hagen, *Pure & Appl. Chem.* **1999**, *71*, 209–219.
- [181] L. T. Scott, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2102–5116.
- [182] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J.

- Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople; Gaussian 03, Revision C02, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [183] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773-801; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1980**, *19*, 779-807
- [184] H. Schuhbauer, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1995**.
- [185] R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens, C. T. Watts, *Org. Synt. An. Vol. 51* **1971**, 121-127.
- [186] R. F. Smith, S. B. Kaldor, E. D. Laganis, R. F. Oot, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1854-1856.
- [187] D. J. Pasto, A. F.-T. Chen, G. Binsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1553-1562.
- [188] W. Ried, S.-H. Lim, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 129-133.
- [189] R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens, C. T. Watts, *J. Chem. Soc., C* **1967**, 1905-1909.
- [190] J. Sauer, B. Schröder, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 678-684.
- [191] Z. V. Voitenko, A. a. Pokholenko, O. O. Shkarov, V. A. Kovtunencko, F. S. Babichev, *Chem. Het. Comp.* **2002**, *38*, 190-196.
- [192] Z. V. Voitenko, O. A. Pocholenko, O. O. Chkarov, O. V. Shishkin, S. V. Shishkina, A. Dall'Ava, M. Vedrenne, M. Sanchez, J.-G. Wolf, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1401-1405.
- [193] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [194] WinNMR1D, Bruker Daltonik GmbH, Inst.-Vers. 17. Februar 99, Prog.-Vers. 11. November 92.
- [195] MestreC, NMR Data Processing Made Easy, Mestrelab Research, Santiago de Compostella, A Coruna, Spain, ©1996-2005, Vers. 3.9-4.4, www.mestrec.com.

- [196] F. del Río-Portilla, E. Sanchez-Mendoza, V. U. Constantino-Castillo, J. A. del Río, *ARKIVOC* **2003**, *11*, 213–226.
- [197] T. R. Hoye, H. Zhao, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4014–4016.
- [198] G. M. Sheldrick, SHELX-97 – Program for the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen, 1997.
- [199] M. R. Mason, J. G. Verkade, *Organometallics* **1992**, *11*, 2212–2220.

Dank

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt

in Ulm

- Frau Sigrid Espenlaub, Herrn Joachim Nikolai und Herrn Marc Ensle für die gute Labornachbarschaft und gute Zusammenarbeit
- Herrn Prof. Dr. Gerhard Maas und Herrn Bernhard Müller für die Kristallstrukturanalysen
- Herrn Dr. Jürgen Schatz für seine Diskussionsbereitschaft rund um die Dissertation und die quantenchemischen Rechnungen
- Herrn Dr. Udo Werz für die Durchführung von NMR-Experimenten und die Beratung im Bereich NMR-Spektroskopie
- Herrn Prof. Willi Kantlehner und Dr. Jochen Mezger, beide Fachhochschule Aalen, für ihre Unterstützung bei der Mikrowellensynthese
- Frau Birgit Horn und Herrn Ulrich Ziegler für den NMR-Service
- Frau Alexandra Maier für ihre Hilfe im Laboralltag
- Herrn Dr. Günter Schmidtberg für die Aufnahme der Massenspektren und Beratung
- Frau Margit Lang für die Anfertigung der Elementaranalysen
- Herrn Harry Schmaderer für die Aufnahmen der UV/Vis-Spektren
- Herrn Holger Gerster für seine unermüdlichen Dienste bei der Chemikalien-, Arbeitsmaterial- und Geräteorganisation
- Herrn Andreas Schatzinger und Herrn Philipp Stolper für die Synthesen während ihrer Projektarbeiten
- allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft

in Heidelberg

- Frau Nicole Miller für die ausdauernde Unterstützung und Diskussionsbereitschaft
- Herrn Dr. Jürgen Gross und Herrn Norbert Nieth für die Anfertigung der Massenspektren

Lebenslauf

Persönliche Daten

Ulrich Jäger,
geboren am 23. November 1972 in Giengen/Brenz,
ledig, evangelisch
Staatsangehörigkeit deutsch

Schulbesuch

09.1979 –07.1983	Grundschule in Giengen
09.1983 –06.1988	Hauptschule in Giengen
08.1988 –07.1991	Gewerbliche Berufsschule Heidenheim
08.1992 –06.1993	Berufsaufbauschule Gewerblich/Technisch in Heidenheim
08.1994 –07.1996	Technische Oberschule in Ulm
02.07.1996	Abitur

Berufstätigkeit

08.1988 –07.1991	Berufsausbildung als Schriftsetzer
08.1991 –05.1992	Tätigkeit als Schriftsetzer
04.1998 –09.2005	Tätigkeiten in der Studentenausbildung

Sonstiges

07.1993 –06.1994	Grundwehrdienst
------------------	-----------------

Studium

09.1996 –10.1998	Grundstudium Dipl. Chemie an der Universität Ulm
14.10.1998	Vordiplom
10.1998 –09.2001	Hauptstudium Dipl. Chemie an der Universität Ulm
02.2001 –09.2001	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Maas Thema: Synthese und thermische Isomerisierung von 1-Propargyl-2-ethinylpyridinium-Salzen
27.09.2001	Diplom
seit 10.2001	Experimentelle Arbeiten im Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Maas (Abteilung Organische Chemie I, Universität Ulm) zur geplanten Dissertation

Ulm, den

Ulrich Jäger

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit Hilfe der angegebenen Quellen und Mittel angefertigt habe sowie die wörtlich und inhaltlich übernommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Ulrich Jäger