



INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE UND MAKROMOLEKULARE CHEMIE

Synthese und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Pyrazin-basierten Chromophoren

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Franziska K. Merkt

aus Neuss

Düsseldorf, August 2018

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 28. September 2018

Die hier vorgelegte Arbeit habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 03. August 2018

(Franziska K. Merkt)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2015 bis August 2018 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert, beziehungsweise zur Publikation vorbereitet oder durch Vorträge und Poster bei wissenschaftlichen Tagungen präsentiert:

Publikationen

- [5] F. K. Merkt, L. Bonda, I. Gruber, C. Janiak, T. J. J. Müller, Manuskript in Vorbereitung (Indolo[3,2-*a*]phenazine).
- [4] F. K. Merkt, K. Pieper, M. Klopotoski, C. Janiak, T. J. J. Müller, Manuskript in Vorbereitung (3-Triazolylchinoxaline).
- [3] 'Solid-state and Aggregation-induced Emissive Chromophores by Multi-component Syntheses', F. K. Merkt, T. J. J. Müller, *Isr. J. Chem.* **2018**, 58, DOI: 10.1002/ijch.201800058
- [2] 'Synthesis and Electronic Properties of Expanded 5-(Hetero)Aryl-Thien-2-yl Substituted 3-Ethynyl Quinoxalines with AIE Characteristics', F. K. Merkt, T. J. J. Müller, *Sci. China Chem.* **2018**, 61, 1-16. DOI: 10.1007/s11426-018-9295-4
- [1] 'Three-Component Activation/Alkynylation/Cyclocondensation (AACC) Synthesis of Enhanced Emission Solvatochromic 3-Ethynylquinoxalines', F. K. Merkt, S. P. Höwedes, C. F. Gers-Panther, I. Gruber, C. Janiak, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 8114-8125. DOI: 10.1002/chem.201800079

Im Zeitraum meines Promotionsstudiums wurden zusätzlich die folgenden Themen zur Publikation vorbereitet oder bereits eingereicht, diese sind jedoch nicht Teil der vorliegenden Arbeit.

- [2] 'Water-soluble Blue Emissive Bi- and Tricyclic 2-Aminopyridinium Salts by Rapid Consecutive Three-component Coupling-(3+3)-Anellation Synthesis', O. Bakulina, F. K. Merkt, T.-O. Knedel, C. Janiak, M. Krasavina, T. J. J. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, DOI: 10.1002/anie.201808665
- [1] L. Moni, F. Merkt, S. Mulon, R. Riva, T. J. J. Müller, *Manuskript in Vorbereitung* (Furo[2,3-*c*]isoquinoline).

Mündliche Präsentationen

- [2] 'Diversity-Oriented Synthesis of Intensively Emissive 3-Ethynyl- and 2-Triazolylquinoxalines by MCR Sequences', F. K. Merkt, T. J. J. Müller, *The Fourth International Scientific Conference "Advances in Synthesis and Complexing"*, **2017**, Moskau, Russland.
- [1] 'Highly Emission-Solvatochromic 3-Ethynylquinoxalines: Synthesis, Photophysical Properties and Electronic Structure', F. K. Merkt, S. P. Höwedes, T. J. J. Müller, *2nd International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials (ICEM)*, **2016**, Lissabon, Portugal (**Excellent Shot Gun Presentation**).

Poster Präsentationen

- [6] 'Diversity-Oriented Synthesis of Quinoxaline based Luminophores: Photophysical and Electrochemical Properties', F. K. Merkt, T. J. J. Müller, *7th International Conference on Multicomponent Reactions and Related Chemistry*, **2018**, Düsseldorf, Deutschland (**Preis für das beste Poster**).

- [5] 'Quinoxaline based Luminophores: Synthesis and Photophysical Properties', F. K. Merkt, T. J. J. Müller, *27th IUPAC International Symposium on Photochemistry*, **2018**, Dublin, Irland.
- [4] 'Tunable Highly Luminescent Donor Quinoxaline Dyes One-pot Syntheses, Photophysics and Electronic Structure', F. K. Merkt, T. J. J. Müller, *26th ISHC Congress*, **2017**, Regensburg, Deutschland.
- [3] 'Synthesis and Photophysical Characterisation of Highly-Fluorescent Quinoxaline Dyes with a Remarkable Emission-Solvatochromism', F. K. Merkt, C. F. Gers-Panther, T. J. J. Müller, *XIXth International Krutyn Summer School*, **2016**, Krutyn, Polen.
- [2] 'Synthesis and Photophysical Properties of Emission-Solvatochromic 3-Ethynyl-quinoxalines', F. K. Merkt, C. F. Gers, T. J. J. Müller, *KOPO* **2015**, Würzburg, Deutschland.
- [1] 'Synthesis and Photophysical Properties of Highly Fluorescent 3-Ethynylquinoxalines and 2-Aminovinylquinoxalines', F. K. Merkt, C. F. Gers, T. J. J. Müller, *IMSAT-12* **2015**, Goslar, Deutschland.

Eigenbeteiligung

Die Ergebnisse des Kapitels **5.6: 3-Ethynylchinoxaline 4** wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (*Three-Component Activation/Alkynylation/-Cyclocondensation (AACC) Synthesis of Enhanced Emission Solvatochromic 3-Ethynylchinoxalines*, F. K. Merkt, S. P. Höwedes, C. F. Gers-Panther, I. Gruber, C. Janiak, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 8114-8125. DOI: 10.1002/chem.201800079).

Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische, photophysikalische und quantenchemische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgte durch mich. Die synthetischen Arbeiten wurden unter meiner Anleitung durch *Simon Höwedes* während seiner Bachelorarbeit unterstützt. Dr. *Charlotte F. Gers-Panther* hat das Manuskript Korrektur gelesen und durch thematische Vorarbeiten wichtige Grundlagen gelegt. *Irina Gruber* hat die kristallographischen Daten erarbeitet (Vermessung und Auswertung der Daten). Prof. Dr. *Christoph Janiak* hat die kristallographischen Daten interpretiert. Folgende Schemata, Abbildungen und Tabellen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache in der Veröffentlichung dargestellt:

Schemata:

Schema 23: Aktivierungs-Alkynylierungs-Cyclokondensationssequenz zur Synthese der 3-Ethynylchinoxaline **4**.

Schema 24: Synthese der Hetero(aryl) Glyoxylsäuren **1**.

Abbildungen:

Abbildung 21: ORTEP-Darstellung der Verbindung **4s** (links), Ausschnitt aus der Kristallpackung von **4s** (rechts).

Abbildung 22: Vergleich der längstwelligsten Absorptions- und der Emissionsmaxima in Abhängigkeit des *para*-Phenyl-Substituenten (Absorptionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c*(**4**) = 10⁻⁵ M, (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c*(**4**) = 10⁻⁷ M, λ_{exc} = 430 nm (**4j**), λ_{exc} = 350 nm (**4e-i**), (gestrichelte Linien)).

Abbildung 23: Lineare-Korrelation der Absorptions- (blaue Dreiecke), Emissionsmaxima (grüne Quadrate) [cm⁻¹] und der Stokes-Verschiebungen (rote Punkte) der 3-Ethynylchinoxaline **4e-4j** gegen die Hammett- σ_{p+} -Parameter.

Abbildung 24: Fluoreszenz der Verbindung **4t** in neun Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (von links nach rechts: *n*-Pentan, Cyclohexan, Toluol, 1,4-Dioxan, Diethylether, Ethylacetat, Dichlormethan, *N,N*-Dimethylformamid, Acetonitril; λ_{exc} = 365 nm).

Abbildung 25: Vergleich des längstwelligsten Absorptionsmaximums und des Emissionsmaximums von 3-Ethynylchinoxalin **4t** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Abbildung 26: Auftragung der lösungsmittelabhängigen Stokes-Verschiebung von 3-Ethynylchinoxalin **4t** gegen Δf (*n* = 7, *R*² = 0.98).

Abbildung 27: Ausgewählte berechnete Kohn-Sham Grenzorbitale für die Serie **4j**, **4t-4u** und **4y** unter Anwendung des Polarizable Continuum Model (PCM) mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian09 (PBEh1PBE/6-31G(d)).

Tabellen:

Tabelle 1: Synthetisierte 3-Ethynylchinoxaline **4** durch Variation der Glyoxylsäure **1**.

Tabelle 2: Synthetisierte 3-Ethynylchinoxaline **4** durch Variation des Alkins **2**.

Tabelle 3: Synthetisierte 3-Ethynylchinoxaline **4** durch Variation des 1,2-Diaminoarens **3**.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima, Extinktionskoeffizienten, Fluoreszenzquantenausbeuten und *Stokes*-Verschiebungen der Verbindungen **4**.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima sowie *Stokes*-Verschiebungen der Verbindungen **4t** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Tabelle 6: Geometrieoptimierte Strukturen und Torsionswinkel der Verbindungen **4j**, **4t-u** und **4y**.

Tabelle 7: TD-DFT Berechnungen (PBEh1PBE/6-31G(d)) der Absorptionmaxima von den 3-Ethynylchinoxalinen **4j**, **4t-4u** und **4y** unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel.

Die Ergebnisse des Kapitels **5.7: 2-Thiophenverbrückte 3-Triisopropylethynylchinoxaline 6, 8 und 10** wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (*Synthesis and Electronic Properties of Expanded 5-(Hetero)Aryl-Thien-2-yl Substituted 3-Ethynyl Quinoxalines with AIE Characteristics*, F. K. Merkt, T. J. J. Müller, *Sci. China Chem.* **2018**, 61, 1-16. DOI: 10.1007/s11426-018-9295-4).

Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische, photophysikalische und elektrochemische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. Folgende Schemata, Abbildungen und Tabellen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache in der Veröffentlichung dargestellt:

Schemata:

Schema 26: Reaktionsbedingung zur Synthese der 5-(Hetero)aryl-thien-2-yl-substituierten 3-triisopropylethynylchinoxaline **6**.

Schema 27: Synthese der 5-(Hetero)aryl-thien-2-yl substituierten-3-triisopropylethynylchinoxalin-Dimere **8** mittels *Suzuki*-Kupplung.

Schema 29: Synthese der aminsubstituierten 5-(Hetero)aryl-thien-2-yl 3-triisopropylethynylchinoxaline **10** mittels *Buchwald-Hartwig*-Kupplung.

Abbildungen:

Abbildung 30: Vergleich des längstwelligsten Absorptions- und des Emissionsmaximums in Abhängigkeit des *para*-Phenyl-Substituenten (Absorptionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c*(**6**) = 10⁻⁵ M, (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c*(**6**) = 10⁻⁷ M, λ_{exc} = 430 nm (**6a**), λ_{exc} = 420 nm (**6b-6g**), (gestrichelte Linien)).

Abbildung 31: Lineare-Korrelation der Absorptions- (blaue Dreiecke), Emissionsmaxima (grüne Quadrate) [cm⁻¹] und der *Stokes*-Verschiebungen (rote Punkte) der 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6a-6g** gegen die *Hammett*- σ_{p+} -Parameter.

Abbildung 32: Struktur der Verbindungen **6l** und **10** und deren schematische Illustration der Rotation in Lösung.

Abbildung 33: Relative Emissionsspektren der Verbindungen **6I** und **10a** aufgenommen in unterschiedlichen Acetonitril/Wasser-Gemischen, bei $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{6I}) = 1.43 \cdot 10^{-7}\text{ M}$, $c(\mathbf{10a}) = 3.19 \cdot 10^{-7}\text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 430\text{ nm}$.

Abbildung 34: Auftragung der Fluoreszenzintensität von Verbindung **6I** (orange) und **10a** (schwarz) gegen die Lösungsmittelkomposition bestehend aus Acetonitril/Wasser-Mischungen.

Abbildung 35: Ansteigende Fluoreszenzintensität der Verbindung **6I** in einem binären Lösungsmittelgemisch bestehend aus Acetonitril/Wasser. Der Wasseranteil nimmt von links nach rechts zu.

Abbildung 36: Festkörperfluoreszenz der Verbindungen **6I** (links) und **10b** (rechts) unter UV-Licht $\lambda_{\text{exc}} = 365\text{ nm}$.

Abbildung 37: Vergleich des längstwelligen Absorptionsmaximums (Absorptionsspektren aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{6}\text{ und } \mathbf{10}) = 10^{-5}\text{ M}$, der Emissionsspektren im Feststoff, in Lösung (Emissionsspektrum aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{10b}) = 10^{-7}\text{ M}$), und im PMMA-Film, $\lambda_{\text{exc}} = 420\text{ nm}$ (**6I** und **10b**).

Abbildung 38: Cyclovoltammogramm der Verbindungen **6I** (rot) und **10b** (blau), Aufgenommen in wasserfreiem, entgasten CH_2Cl_2 , $T = 293\text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Tabellen:

Tabelle 9: Synthetisierte 5-(Hetero)aryl-thien-2-yl-substituierte 3-triisopropylethynylchinoxaline **6** mittels *Suzuki*-Kupplung.

Tabelle 10: Synthetisierte 5-(Hetero)aryl-thien-2-yl substituierte-3-triisopropylethynylchinoxalin-Dimere **8** mittels *Suzuki*-Kupplung.

Tabelle 11: Synthese der aminsubstituierten 5-(Hetero)aryl-thien-2-yl 3-triisopropylethynylchinoxaline **10** mittels *Buchwald-Hartwig*-Kupplung.

Tabelle 12: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima, Extinktionskoeffizienten, Fluoreszenzquantenausbeuten und *Stokes*-Verschiebungen der 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6**, **8** und **10**.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima, Extinktionskoeffizienten, Fluoreszenzquantenausbeuten, *Stokes*-Verschiebungen und cyclovoltammetrisch bestimmten Oxidationspotentialen der 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6I** und **10b**.

Des Weiteren wurden Ergebnisse der Arbeit in einem Review-Artikel veröffentlicht (*Solid-state and Aggregation-induced Emissive Chromophores by Multi-component Syntheses*, F. K. Merkt, T. J. J. Müller, *Isr. J. Chem.* **2018**, 58, DOI: 10.1002/ijch.201800058).

Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* hat das Review zusammengestellt und verfasst. Meine Aufgabe bestand darin, das Manuskript Korrektur zu lesen, Graphiken und Abbildungen zu erstellen und die Formatierung den Vorgaben des Journals anzupassen. Folgende Schemata, Abbildungen und Tabellen sind in abgewandelter Form bereits in englischer Sprache in der Veröffentlichung dargestellt:

Schemata:

Schema 4: Aktivierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensationssequenz zur Synthese der 3-Ethynylchinoxaline **4**.

Schema 5: Reaktionsbedingung zur Synthese der 5-(hetero)aryl-thien-2-yl-substituierten 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6**.

Schema 6: Synthese der 5-(Hetero)aryl-thien-2-yl substituierten-3-trisopropylethynylchinoxalin-Dimere **8** mittels *Suzuki*-Kupplung.

Schema 7: Synthese der aminsubstituierten 5-(Hetero)aryl-thien-2-yl 3-trisopropylethynylchinoxaline **10** mittels *Buchwald-Hartwig*-Kupplung.

Abbildungen:

Abbildung 24: Fluoreszenz der Verbindung **4t** in neun Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (von links nach rechts: *n*-Pentan, Cyclohexan, Toluol, 1,4-Dioxan, Diethylether, Ethylacetat, Dichlormethan, *N,N*-Dimethylformamid, Acetonitril; $\lambda_{exc} = 365$ nm).

Abbildung 25: Vergleich des längstwelligen Absorptionsmaximums und des Emissionsmaximums von 3-Ethynylchinoxalin **4t** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Abbildung 34: Auftragung der Fluoreszenzintensität von Verbindung **6I** (orange) und **10a** (schwarz) gegen die Lösungsmittelkomposition bestehend aus Acetonitril/Wasser-Mischungen.

Abbildung 35: Ansteigende Fluoreszenzintensität der Verbindung **6I** in einem binären Lösungsmittelgemisch bestehend aus Acetonitril/Wasser. Der Wasseranteil nimmt von links nach rechts zu.

Danksagung

Zu allererst möchte ich mich besonders bei meinem Doktorvater Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* bedanken. Neben der Vergabe der interessanten und herausfordernden Themenstellung danke ich ihm für die hilfreichen Diskussionen, das uneingeschränkte Vertrauen und die Freiheit, die er mir während der Anfertigung meiner Arbeit gegeben hat.

Ein weiterer Dank gilt Dr. *Klaus Schaper*, der sich bereit erklärt hat, meine Doktorarbeit als Zweitprüfer zu begutachten. Darüber hinaus möchte ich ihm für die zahlreichen NMR-Diskussionen und Hilfestellungen danken, die für mich von unschätzbarem Wert waren.

Allen Festangestellten des Arbeitskreises möchte ich für die Unterstützung in allerlei Hinsicht danken. Da wäre zum einen *Heidi Webers*: Vielen Dank für die inspirierende Verwendung von Glasgeräten während der Anfertigung für mein Front-Cover und das Koordinieren und Beheben diverser praktischer Probleme; *Dagmar Riedl*: Vielen Dank für das Engagement bei der Reparatur von Rotationsverdampfern und die Bemühung alles am Laufen zu halten; *Dagmar Koschel*: Vielen Dank für die rasche Aufnahme der IR-Spektren; *Anja Beineke*: Vielen Dank für die administrativen Erledigungen. Zudem möchte ich Herrn Dr. *Bernhard Mayer* für die hilfreichen Tipps danken. Ihr Know-How ist in einigen Belangen von unschätzbarem Wert für den Arbeitskreis und die Doktoranden, geben Sie es weiter!

Maria Beuer danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren, Dr. *Peter Tommes* und *Ralf Bürgel* für die Aufnahme der Massenspektren und *Gaby Zerta* für die Erstellung der Elementaranalysen.

Meinem ehemaligem Laborkollegen Dr. *Timo Lessing* und meiner aktuellen Laborkollegin *Sarah Geenen* möchte ich für die großartige Laboratmosphäre danken. Zahlreiche konstruktive Diskussionen, aber auch private, freudige und aufheiternde Gespräche haben den Laboralltag sehr angenehm gestaltet.

Darüber hinaus möchte ich ganz herzlich Dr. *Charlotte Gers-Panther* danken. Liebe Charlotte, vielen Dank, dass du mir auch nach deiner Zeit im AK noch durch Rat und Tat zur Seite standest und vor allem möchte ich Dir danken, dass du so großzügig Ideen mit mir geteilt hast! Dr. *Melanie Denißen* danke ich außerordentlich für die Unterstützung bei diversen Problemen der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie. Deine Beiträge haben mir so oft geholfen und ich danke auch Dir, dass du Wissen und Erfahrungen an mich weitergegeben hast. Für die kritische, gründliche, konstruktive und vor allem hilfreiche Durchsicht dieser Arbeit möchte ich besonders Dr. *Boris Tasch*, Dr. *Charlotte Gers-Panther*, Dr. *Melanie Denißen*, *Natascha Breuer* und *Sandra Nießing* danken.

Meinen drei fleißigen Bachelorstudenten *Simon Höwedes*, *Konstantin Pieper* und *Lorand Bonda* danke ich für die verlässliche Unterstützung im Labor. Außerdem möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanken, insbesondere bei *Natascha Breuer*, *Henning Berens*, *Jennifer Nau*, *Elena Dirksen*, Dr. *Alissa Götzinger*, *Arno Schneeweis*, *Patrik Niesobski*, *Tobias Wilcke* (Vielen Dank für die tollen Fotografien meiner Verbindungen), *Hilla Khelwati* und *Marvin Stephan*.

Außerdem bin ich *Irina Gruber*, *Maximilian Klopotoski* und Prof. Dr. *Christoph Janiak* dankbar für die gute Zusammenarbeit bei der Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Zuletzt danke ich meiner Familie für die beständige und liebevolle Unterstützung. Meinen Eltern *Manfred* und *Gabriele Merkt* bin ich sehr dankbar, dass Sie mich an jeder Station meines Lebens unterstützen und mir dieses Studium überhaupt ermöglicht haben. Meiner Schwester *Verena Merkt* bin ich unendlich dankbar für die großartige Vorbildfunktion und den hilfreichen Rat in jeder denkbaren Lebenssituation. *Boris* danke ich für seine grenzenlose Geduld und für alles andere!

Das Künstlerische in der synthetischen Chemie

„Ich habe noch nie einen großen Forscher kennengelernt [...] der nicht im Grunde eine Art von Künstler gewesen wäre, mit reicher Phantasie und kindlichem Sinn. Wissenschaft und Kunst schöpfen aus der selben Quelle“

Theodor Billroth

Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungsverzeichnis	IV
2	Zusammenfassung	1
3	Abstract	6
4	Einleitung und Zielsetzung	11
5	Allgemeiner Teil	15
5.1	Multikomponentenreaktionen	15
5.2	Cyclische und polycyclische Diazine	18
5.3	Synthesepotential von 3-Ethynylchinoxalinen	25
5.4	Solvatochromie	31
5.5	Aggregations-induzierte Emission (AIE).....	33
5.6	3-Ethynylchinoxaline 4	35
5.6.1	Literaturübersicht zu ethinylierten Chinoxalinderivaten.....	35
5.6.2	Synthese der 3-Ethynylchinoxaline 4 mittels AACK-Sequenz	39
5.6.3	Struktur und Eigenschaften der 3-Ethynylchinoxaline 4	46
5.6.4	Absorptions- und Emissionseigenschaften der 3-Ethynylchinoxaline 4	48
5.6.5	Quantenchemische Betrachtung der 3-Ethynylchinoxaline 4	55
5.6.6	Fazit zu den 3-Ethynylchinoxalinen 4	58
5.7	2-Thiophenverbrückte 3-Triisopropylethynylchinoxaline 6, 8 und 10	59
5.7.1	Kenntnisstand und Literaturübersicht zur <i>Suzuki</i> -Kupplung	59
5.7.2	Synthese der thiophenverbrückten 3-Triisopropylethynylchinoxaline 6, 8 und 10	60
5.7.3	Absorptions- und Emissionseigenschaften der 3-Triisopropylethynylchinoxaline 6, 8 und 10	68
5.7.4	Aggregations-induzierte Emission ausgewählter 3-Triisopropylethynylchinoxaline 6 und 10	72
5.7.5	Fazit zu den 2-thiophenverbrückten 3-Triisopropylchinoxalinen 6, 8 und 10	77
5.8	3-Triazolylchinoxaline 14, 15 und 16	78
5.8.1	Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC).....	78
5.8.2	Literaturübersicht zu 3-Triazolylchinoxalinen	81
5.8.3	Entwicklung der sequentiellen Kupfer-katalysierten Ein-Topf-Reaktion zur Synthese der 3-Triazolylchinoxaline 14 und 15	82
5.8.4	Synthese der 3-Triazolylchinoxaline 14 mittels GACK-CuAAC-Sequenz	85
5.8.5	Synthese der 3-Triazolylchinoxaline 16 mittels der AACK-CuAAC-Sequenz	90
5.8.6	Struktur und Eigenschaften der 3-Triazolylchinoxaline 14, 15 und 16	93
5.8.7	Absorptions- und Emissionseigenschaften der 3-Triazolylchinoxaline 14 und 16	98

5.8.8	Quantenchemische Betrachtung der 3-Triazolylochinoxaline 14 und 16	101
5.8.9	Fazit zu den 3-Triazolylochinoxalinen 14 , 15 und 16	104
5.9	Indolo[3,2- <i>a</i>]phenazine 20 bis 23	105
5.9.1	Literaturübersicht zu Indolo[3,2- <i>a</i>]phenazinen	105
5.9.2	Entwicklung zur Synthese der Indolo[3,2- <i>a</i>]phenazine 19 und 20	108
5.9.3	Reaktionsmechanismus der intramolekularen Cycloisomerisierung	112
5.9.4	Synthese der 3-Ethynylchinoxaline 18 mittels GACK-Sequenz	114
5.9.5	Synthese der Indolo[3,2- <i>a</i>]phenazine 20 mittels Cycloisomerisierung	117
5.9.6	Struktur und Eigenschaften der Indolo[3,2- <i>a</i>]phenazine 20	121
5.9.7	Absorptions- und Emissionseigenschaften der Indolo[3,2- <i>a</i>]phenazine 20	125
5.9.8	Halochromie des Indolo[3,2- <i>a</i>]phenazins 20a	126
5.9.9	Entwicklung der Thematik	129
5.9.10	Iodierung des Indolo[3,2- <i>a</i>]phenazins 20a	131
5.9.11	Entwicklung der Ein-Topf-Synthese der 6-Phenyl-indolo[3,2- <i>a</i>]phenazine 22	132
5.9.12	Synthese der 6-Phenyl-indolo[3,2- <i>a</i>]phenazine 22 im Ein-Topf-Verfahren	134
5.9.13	Struktur und Eigenschaften der 6-Phenyl-8 <i>H</i> -indolo[3,2- <i>a</i>]phenazine 22	137
5.9.14	Absorptions- und Emissionseigenschaften der 6-Phenyl-indolo[3,2- <i>a</i>]phenazine 22	141
5.9.15	Quantenchemische Betrachtung der 6-Phenyl-indolo[3,2- <i>a</i>]phenazine 22	145
5.9.16	Fazit zu den Indolo[3,2- <i>a</i>]phenazinen 20-23	148
6	Ausblick	149
7	Experimentaltteil	151
7.1	Anmerkungen zu den allgemeinen Versuchsbedingungen und analytischen Methoden....	151
7.2	Synthese der 3-Ethynylchinoxaline 4 mittels AACK-Sequenz	154
7.2.1	Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten	154
7.2.2	Spektroskopische Daten	159
7.3	Synthese der thiophenverbrückten 3-Triisopropylethynylchinoxaline 6	183
7.3.1	Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten	183
7.3.2	Spektroskopische Daten	186
7.1	Synthese der thiophenverbrückten 3-Triisopropylethynylchinoxalin Dimere 8	200
7.1.1	Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten	200
7.1.2	Spektroskopische Daten	201
7.2	Synthese der aminsubstituierten 3-Triisopropylethynylchinoxaline 10	203
7.2.1	Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten	203
7.2.2	Spektroskopische Daten	204
7.3	Synthese der terminalen 3-Ethynylchinoxaline 11	206
7.3.1	Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten ^[1]	206
7.3.2	Spektroskopische Daten	207
7.4	Synthese der 3-Triazolylochinoxaline 14 mittels GACK-CuAAC-Sequenz	209
7.4.1	Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten	209

7.4.2	Spektroskopische Daten.....	215
7.5	Synthese der 3-Triazolylchinoxaline 15 mittels GACK-CuAAC-Sequenz	232
7.5.1	Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten	232
7.5.2	Spektroskopische Daten.....	234
7.6	Synthese der 3-Triazolylchinoxaline 16 mittels AACK-CuAAC-Sequenz.....	236
7.6.1	Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten	236
7.6.2	Spektroskopische Daten.....	238
7.7	Synthese der 3-Ethynylchinoxaline 18 mittels GACK-Sequenz	241
7.7.1	Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten	241
7.7.2	Spektroskopische Daten.....	244
7.8	Synthese des 8-Methyl-8 <i>H</i> -indolo[3,2- <i>a</i>]phenazins 19	256
7.8.1	Allgemeine Versuchsvorschriften und experimentelle Daten	256
7.8.2	Spektroskopische Daten.....	257
7.9	Synthese der Indolo[3,2- <i>a</i>]phenazine 20 mittels Cycloisomerisierung.....	258
7.9.1	Allgemeine Versuchsvorschriften und experimentelle Daten	258
7.9.2	Spektroskopische Daten.....	261
7.10	Synthese des Iodindolo[3,2- <i>a</i>]phenazins 21	272
7.10.1	Allgemeine Synthesevorschrift und experimentelle Daten	272
7.10.2	Spektroskopische Daten.....	273
7.11	Synthese der 6-Phenyl-indolo[3,2- <i>a</i>]phenazine 22	274
7.11.1	Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten	274
7.11.2	Spektroskopische Daten.....	277
7.12	Synthese des 6-Ethynyl-indolo[3,2- <i>a</i>]phenazins 23	282
7.12.1	Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten	282
7.12.2	Spektroskopische Daten.....	284
7.12.3	Röntgenstrukturanalysen.....	285
8	Molekülverzeichnis.....	289
9	Anhang	298
10	Literaturverzeichnis	328

1 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström (Einheit, $1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)
a.u.	Beliebige Einheit (arbitrary unit)
<i>a</i>	Radius der Lösungsmittelkavität (nach <i>Lippert-Mataga</i>)
A	Acetyl (Substituent)
Abs / Abs.	Absorption
Ac	Acetat (Substituent)
Acc	Akzeptor (engl. acceptor)
ACQ	(engl.) aggregation-caused quenching
AIE	(engl.) aggregation-induced emission
AIEE	(engl.) aggregation-induced enhanced emission
Alk	Alkyl (Substituent)
aq.	wässrige Lösung
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
B3LYP	Becke drei Parameter Hybridfunktional, Korrelationsfunktional von <i>Lee, Yang</i> und <i>Parr</i>
Bn	Benzyl (Substituent)
Boc	<i>t</i> -Butoxycarbonyl (Schutzgruppe)
Bu	Butyl (Substituent)
<i>c</i>	Konzentration
COSY	(engl.) correlated spectroscopy (NMR-Experiment)
CuAAC	Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition
d	Tag (Einheit), Dublett
<i>D</i>	Debye (Einheit)
DAMN	Diaminomaleonitril
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(<i>p</i> -dimethylaminostyryl)-4 <i>H</i> -pyran
DEPT	(engl.) distortionless enhancement by polarisation transfer (NMR-Experiment)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. density functional theory)
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMAD	Dimethylacetylendicarboxylat
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribonukleinsäure
Do	Donor
DSSC	Farbstoffsolarzelle (engl. dye-sensitized solar cell)
(<i>E</i>)	entgegen (Konfiguration der Doppelbindung)

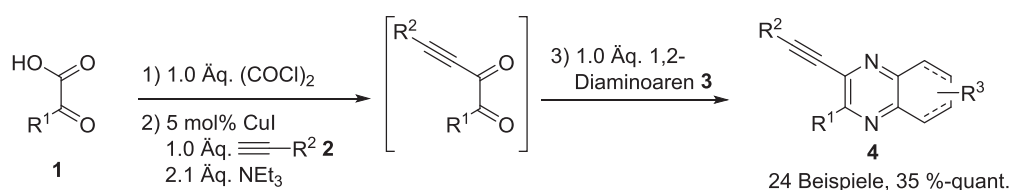
EA	Elementaranalyse
EE	Essigsäureethylester (Eluent für die Chromatographie)
EI	Elektronenstoßionisation
em	Emission
EO	Elektrooptik
equiv	(engl.) equivalent
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl (Substituent)
E_T^N	empirischer Lösungsmittelparameter
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde (Einheit)
h	<i>Planck'sches</i> Wirkungsquantum
Het	Hetero
Hex	Hexyl (Substituent)
HMBC	(engl.) hetero multiple bond correlation (NMR-Experiment)
HOMO	(engl.) highest occupied molecular orbital
HR-MS	hochauflösende Massenspektrometrie (engl. high resolution mass spectrometry)
HPS	Hexaphenylsilol
HSQC	(engl.) hetero single quantum coherence (NMR-Experiment)
Hz	Hertz (Einheit)
<i>i-</i>	<i>iso</i> , verzweigtes Alkan bzw. verzweigter Alkylrest (Präfix)
+/-I	positiver bzw. negativer induktiver Effekt
ICT	(engl.) Internal charge transfer
<i>ipso</i>	(lat.) selbst (Präfix)
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante (in der NMR-Spektroskopie)
K	Kelvin (Einheit)
Kat	Katalysator
L	Ligand
LFER	(engl.) Linear Free Energy Relationship
LM	Lösungsmittel
LUMO	(engl.) lowest unoccupied molecular orbital
M	Metall
+/-M	positiver bzw. negativer mesomerer Effekt
M	molar (Einheit)
MAA	Methacrylsäure (engl. methacrylic acid)

MALDI	matrixunterstützte Laser-Desorption/Ionisation (engl. matrix-assisted laser desorption/ionization)
MCR	Multikomponentenreaktion (engl. multicomponent reaction)
Me	Methyl (Substituent)
min	Minute (Einheit)
mol%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i>	Brechungsindex
<i>n</i> -	unverzweigtes Alkan bzw. unverzweigter Alkylrest (Präfix)
<i>n. i.</i>	nicht isoliert
NHC	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene
NIR	Nah-Infrarot
NLO	nichtlineare Optik
NMR	Kernspinresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)
NOESY	(engl.) nuclear <i>Overhauser</i> enhancement spectroscopy (NMR-Experiment)
Oct	Octyl (Substituent)
OLED	Organische Leuchtdiode (engl. organic light-emitting diode)
ORTEP	(engl.) oak ridge thermal ellipsoid plot
<i>p</i> -	<i>para</i> (Präfix)
<i>p.a.</i>	zur Analyse, (engl.) pro analysis
PBEh1PBE	<i>Perdew–Burke–Ernzerhof–Heyde</i> Hybridfunktional, Korrelationsfunktional
PCM	Polarizable Continuum Model
PE	Petrolether (Eluent für die Chromatographie)
PEG	Polyethylenglycol
PG	Schutzgruppe (engl. protection group)
pH	pH-Wert (Maß für den sauren oder basischen Charakter einer wässrigen Lösung)
Ph	Phenyl (Substituent)
PIDA	Phenylod(III)diacetat
PIFA	Phenylod(III)bis(trifluoracetat)
<i>pK_s</i>	Säurekonstante
Pip	Piperidin
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
<i>o</i> -	<i>ortho</i> (Präfix)
quant.	quantitativ
quat	quartär (engl. quaternary)
R	Rest

R_f	Retentionsfaktor
R^2	Korrelationskoeffizient
RNS	Ribonukleinsäure
RT	Raumtemperatur
S_0	Grundzustand (Singulett)
S_1	erster angeregter Zustand (Singulett)
Smp.	Schmelzpunkt
sh	Schulter (engl. shoulder)
t	Zeit
T	Temperatur
t -	<i>tert</i> , tertiär (Präfix)
TADF	(engl.) thermally activated delayed fluorescence
TBAA	Tetrabutylammoniumacetat
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TD-DFT	zeitaufgelöste Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>time-dependent density functional theory</i>)
Tf	Triflat
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl (Schutzgruppe)
TMS	Trimethylsilyl (Schutzgruppe); in der NMR-Spektroskopie: Tetramethylsilan
TPA	Zwei-Photonen-Absorption (engl. two-photon absorption)
TPE	Tetraphenylethen
UV	ultraviolett
VE	vollentsalzt
VIS	sichtbares Licht (engl. visible light)
Vol.-%	Volumenprozent
X	Heteroatom
Δf	Orientierungspolarisierbarkeit (nach <i>Lippert-Mataga</i>)
$\Delta \tilde{\nu}$	<i>Stokes</i> -Verschiebung in cm^{-1}
ϵ_r	relative Permittivität
λ	Wellenlänge in nm
μ	Dipolmoment (μ_G = Grundzustand, μ_E = angeregter Zustand)
σ	<i>Hammett</i> -Parameter
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1}
Φ_f	relative Fluoreszenzquantenausbeute

2 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Etablierung neuer Synthesestrategien zum Aufbau von strukturell hochdiversen Chinoxalinen und Indolo[3,2-*a*]phenazinen. Neben den substanziellen Synthesestrategien lag der Fokus auf der Charakterisierung der Zielverbindungen durch photophysikalische sowie elektrochemische Methoden, um signifikante Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu erarbeiten. Den Ausgangspunkt der synthetischen Arbeit bilden die im Arbeitskreis *Müller* entwickelten beiden komplementären Methoden zum Aufbau von 3-Ethynylchinoxalinen.^[1]

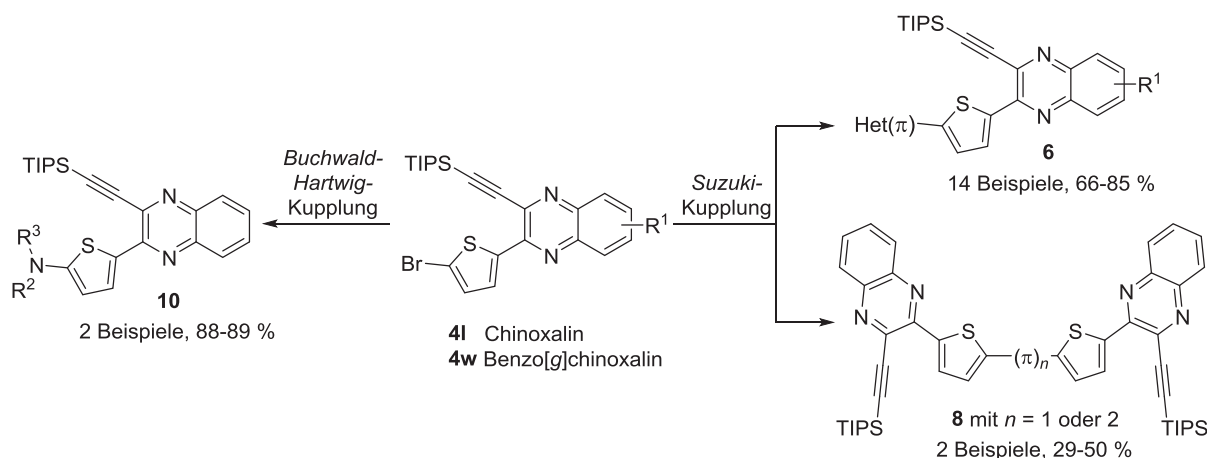


Schema 1: Drei-Komponenten Aktivierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensationssequenz (AACK-Sequenz) zur Synthese von 3-Ethynylchinoxalinen.

Bei der Aktivierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensationssequenz (AACK-Sequenz, Schema 1) werden im ersten Schritt die Glyoxylsäuren **1** mit Oxalylchlorid umgesetzt, was die *in situ* Generierung des entsprechenden Glyoxylsäurechlorids bewirkt, welches im zweiten Schritt in einer *Stephens-Castro*-Kupplung unter Kupfer(I)-Katalyse zum entsprechenden Alkynion umgesetzt wird. Eine Cyclokondensation mit einer 1,2-Diaminoarenkomponente **3** bildet den finalen Schritt und generiert das 3-Ethynylchinoxalin **4** in zumeist hohen Ausbeuten. Zum einen wurde der synthetisch erreichbare Strukturraum der Substanzklasse erweitert und zum anderen lag der Fokus auf der gezielten Veränderung der photophysikalischen Eigenschaften der Substanzklasse, die im Rahmen der ersten Generation der 3-Ethynylchinoxaline durch *C. F. Gers* erarbeitet wurde.^[1] Hierfür wurden zunächst gezielt neuartige Glyoxylsäuren **1** hergestellt und in der Sequenz eingesetzt. Die durch die AACK-Sequenz erhaltenen 3-Ethynylchinoxaline **4** wurden im Hinblick auf ihr Absorptions- und Emissionsverhalten untersucht. Durch die Einführung des *para*-substituierten Dimethylanilinfragments in 2-Position des 3-Ethynylchinoxalins konnte die Emissionssolvatochromie außerordentlich verstärkt werden. Darüber hinaus konnten von einigen Vertretern der Substanzklasse durch photophysikalische Untersuchungen charakteristische Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet werden. Zusätzlich wurden die Resultate der Studien für ausgewählte Verbindungen durch DFT-Rechnungen verifiziert und untermauert.

Durch die Implementierung von neuartigen Substituenten bildeten einige Vertreter der 3-Ethynylchinoxaline funktionalisierte Ankerpunkte, die für nachfolgende Kreuzkupplungsreaktionen von enormem Interesse waren. Ausgehend von 2-Bromthiophen-substituierten 3-Ethynylchinoxalinen wurden sowohl *Suzuki*- als auch *Buchwald-Hartwig*-Kupplungen durchgeführt, um neuartige Donor- π -Akzeptor-Chinoxaline zu konstruieren. Auf diese Weise

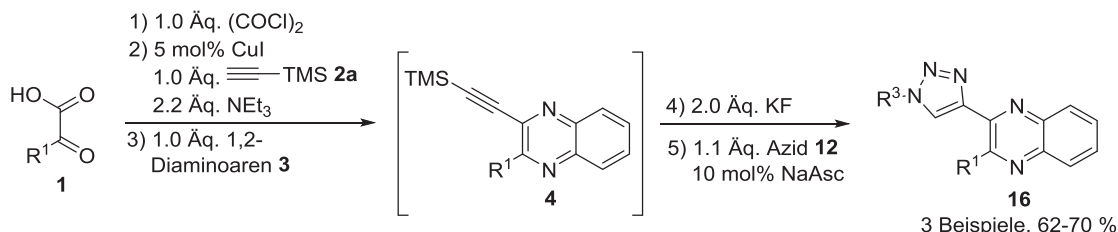
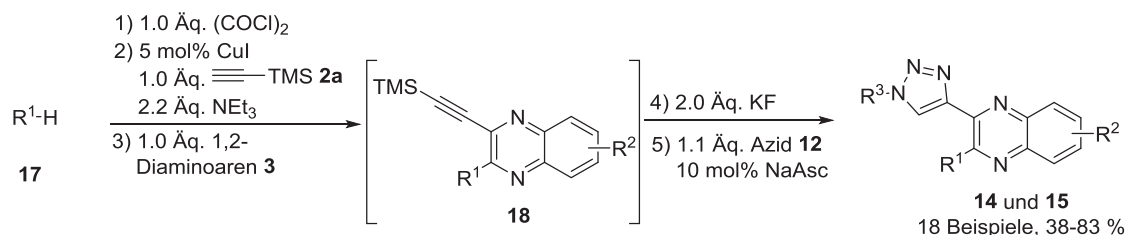
konnten erstmalig auch elektronenziehende Substituenten in 2-Position des Molekülgerüsts eingebaut werden (Schema 2).



Schema 2: Suzuki- und Buchwald-Hartwig-Kupplung der 3-Triisopropylethynylchinoxaline.

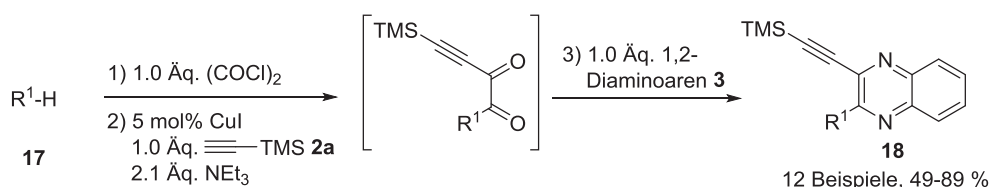
Durch diese methodische Herangehensweise war es darüber hinaus möglich Dimere der Donor- π -Akzeptor-Chinoxaline darzustellen. Alle Verbindungen wurden ebenfalls im Hinblick auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Einige Derivate zeigten bei der emissionsspektroskopischen Untersuchung ein aggregations-induziertes Verhalten. Zudem konnte in Abhängigkeit des Substituentenmusters ein unterschiedliches Verhalten im Festkörper, in Lösung, sowie durch die Einbettung in PMMA-Filme beobachtet werden. Darüber hinaus wurde ein reversibles Oxidationspotenzial für ausgewählte Donor- π -Akzeptor-Chinoxaline **6** und **10** gefunden.

Weiterhin konnten zwei neuartige sequentiell-katalysierte Ein-Topf-Reaktionen zur Darstellung von 3-Triazolyrchinoxalinen **14-16** erarbeitet und etabliert werden (Schema 3). Diese ebenfalls diveritätsorientierten Syntheserouten stellen eine Weiterentwicklung der bekannten Synthese der 3-Ethynylchinoxaline dar. Durch die alleinige Verwendung von TMS-geschützten Alkinen konnte gezielt die Freisetzung des terminalen Alkins durch *in situ* Entschützung erzielt werden. Diese Funktionalität wird im Anschluss im Sinne einer kupfer-katalysierten Alkin-Azid-Cycloadditionsreaktion (CuAAC) selektiv adressiert. Die synthetisierten 3-Triazolyrchinoxaline konnten im Rahmen der beiden komplementär entwickelten Methoden in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Anhand photophysikalischer Untersuchungen ausgewählter 3-Triazolyrchinoxaline **14** und **16** konnte der Einfluss der Substituenten in 2- und 3-Position der Molekülstruktur analysiert werden. Die erhaltenen Ergebnisse wurden durch quantenmechanische DFT-Rechnungen bestätigt. Darüber hinaus konnte die Struktur von Verbindung **14b** mittels Röntgenstrukturanalyse verifiziert und zusätzlich, deutliche Tendenz zur Wechselwirkung einzelner Molekülfragmente im Festkörper beobachtet werden.



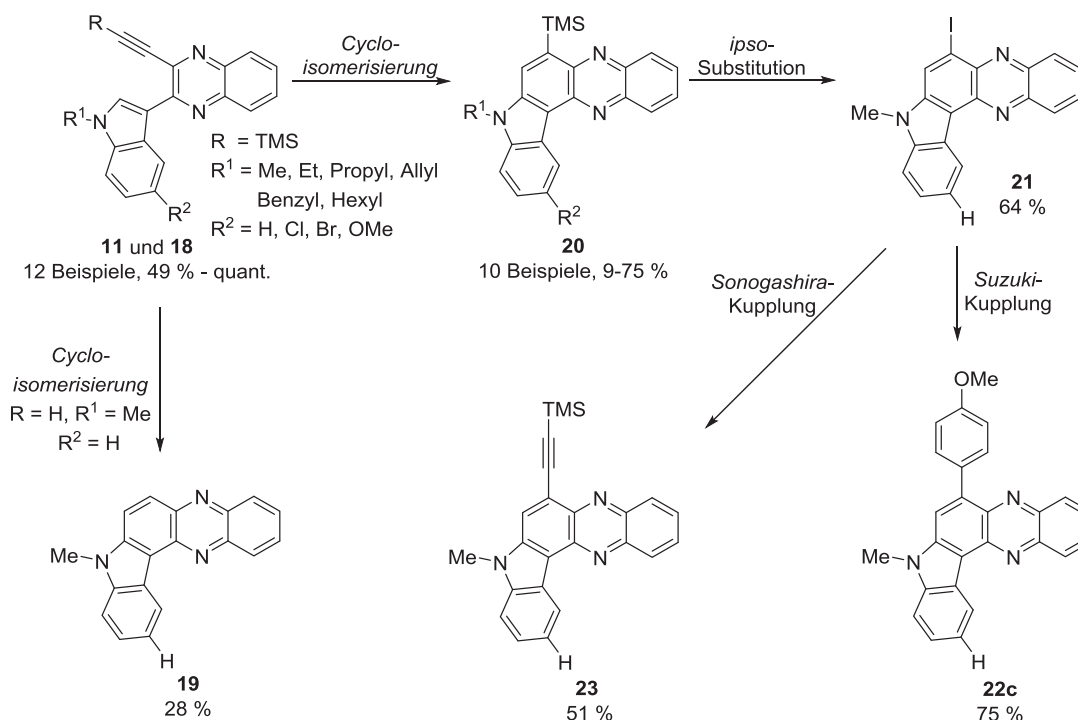
Schema 3: Fünf-Komponenten Glyoxylierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensations-CuAAC-Sequenz (GACK-CuAAC-Sequenz, oben) und Vier-Komponenten Aktivierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensations-CuAAC-Sequenz (GACK-CuAAC-Sequenz, unten) zur Synthese von 3-Triazolylchinoxalinen.

Die der zu Anfang beschriebenen AACK-Sequenz komplementäre GACK-Synthese geht von π -Nucleophilen aus. Hierbei wird im ersten Schritt zunächst das elektronenreiche Edukt **17** mit Oxalylchlorid *in situ* glyoxyliert (Schema 4). Die nachfolgenden Reaktionsschritte entsprechen dabei der bereits beschriebenen AACK-Sequenz. Durch die Verwendung neuartiger π -Nucleophile konnte zum einen das synthetische Spektrum erweitert werden und weiterhin dienen die generierten 3-Ethynylchinoxaline **18** als Edukte für weiterführende Reaktionen.



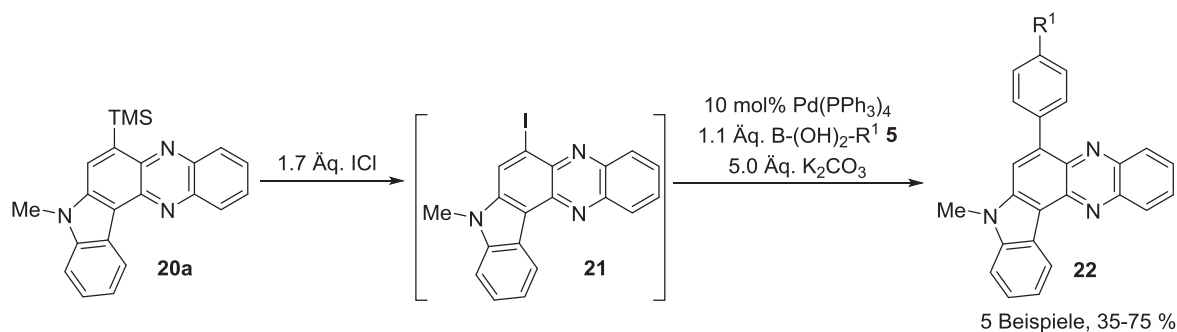
Schema 4: Vier-Komponenten Glyoxylierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensations-Sequenz (GACK-Sequenz) zur Synthese der 3-Ethynylchinoxaline.

Neben den vorgestellten Substanzklassen konnte darüber hinaus eine neuartige Gold(III)-katalysierte Methode zum Aufbau der Indolo[3,2-a]phenazine **19-23** ausgehend von meist Indol-substituierten 3-Ethynylchinoxalinen **18** entwickelt und etabliert werden (Schema 5). Die Cycloisomerisierung verläuft unter einer 1,2-Silylwanderung der Trimethylsilylgruppe. Da es sich bei den Indolo[3,2-a]phenazinen **20** um Konstitutionsisomere der 3-Ethynylchinoxaline handelt, wurde der eindeutige Strukturbeweis mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse der Verbindung **20a** erbracht. Dadurch konnte auch zweifelsfrei die 1,2-Silylwanderung verifiziert werden.



Schema 5: Cycloisomerisierung der 3-Ethynylchinoxaline und deren chemische Transformation.

Während der Eruierung des Synthesepotenzials der Reaktion zeigte sich deutlich, dass die Ausbeuten der Indolo[3,2-*a*]phenazine **20** sowohl in starker Abhängigkeit von der elektronischen als auch der sterischen Natur des Fragments in 2-Position des 3-Ethynylchinoxalins stehen. In einer anschließenden Studie wurde eine elektrophile aromatische Substitutionsreaktion $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}^{\text{ipso}}$ durchgeführt, um zu dem Halogen-funktionalisierten Indolo[3,2-*a*]phenazin **21** zu gelangen. Das funktionalisierte Derivat wurde daraufhin mit Hilfe einer *Suzuki*-Kupplung zur Synthese des 6-Phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazins **22c** eingesetzt. Darüber hinaus konnte eine Transformation mittels der *Sonogashira*-Kupplung zur Darstellung des 6-Ethynyl-indolo[3,2-*a*]phenazins **23** demonstriert werden. Neben der schrittweisen Synthese der substituierten Indolo[3,2-*a*]phenazine wurde darüber hinaus eine Ein-Topf-Reaktion entwickelt, bei der das iodierter Indolo[3,2-*a*]phenazin **21** *in situ* erzeugt wird (Schema 6). Somit konnten weitere vier Beispiele der 6-Phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** in moderaten bis guten Ausbeuten dargestellt werden.

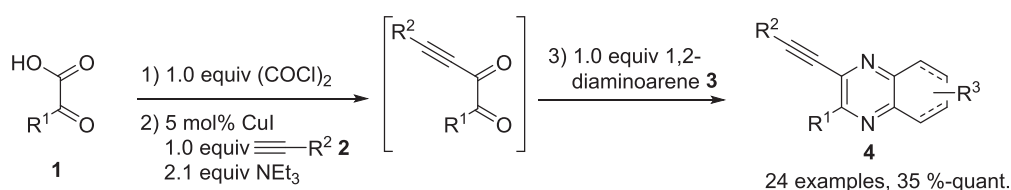

 Schema 6: Ein-Topf Methode zur Synthese substituierter Indolo[3,2-*a*]phenazine **22**.

Wie bereits die 3-Ethynylchinoxaline als auch die 3-Triazolylchinoxaline wurden auch ausgewählte Vertreter der Indolo[3,2-*a*]phenazine **20** und **22** anschließend auf deren photophysikalische Eigenschaften untersucht und charakteristische absorptions- und emissionsspektroskopische Größen bestimmt.

Die durchgeführten Studien offenbarten, dass im Fall der 6-Phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aller vier bestimmten Größen vorherrschen. Sowohl das jeweilige längstwellige Absorptionsmaximum, die Emissionsbande, die *Stokes*-Verschiebung als auch die relativen Fluoreszenzquantenausbeuten können sehr gut mit den *Hammett*- σ_{p+} -Parametern korreliert werden. Die relative Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f steigt dabei eindeutig mit der Donorstärke des Substituenten. Darüber hinaus konnten die erhaltenen photophysikalischen Resultate der 6-Phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** mit Hilfe von DFT-Rechnungen an ausgewählten Beispielen gestützt werden.

3 Abstract

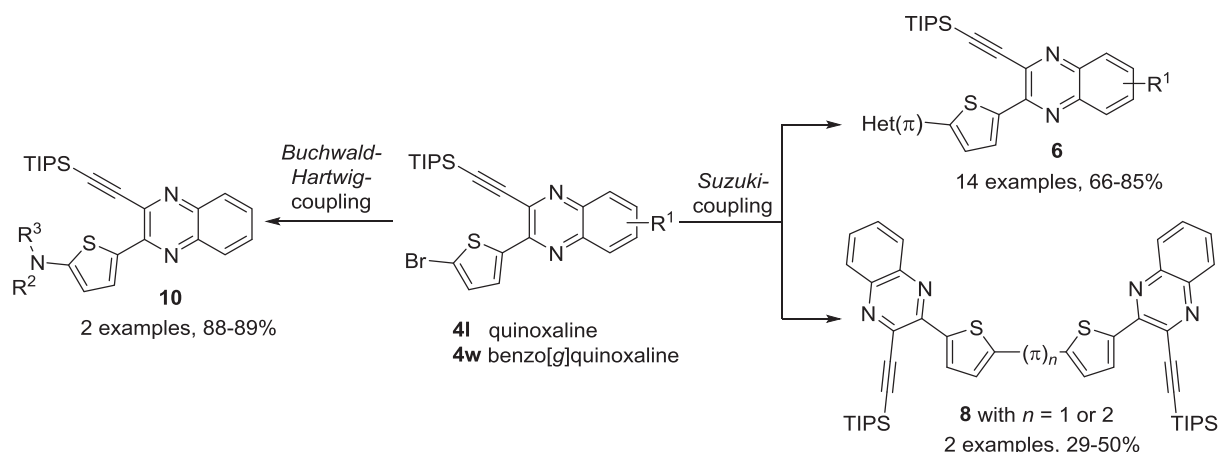
The presented thesis deals with the establishment of novel synthetic strategies for the construction of highly diverse quinoxalines and indolo[3,2-*a*]phenazines. In addition to the substantial synthesis strategies the focus lay on characterization of the compounds by using photophysical as well as electrochemical methods in order to develop fundamental structure-property-relationships. Initial point for the synthetic work is formed by two complementary procedures already established in the *Müller* research group furnishing 3-ethynyl-quinoxalines.^[1]



Scheme 1: Three-component activation-alkynylation-cyclocondensation (AACC sequence) for the synthesis of 3-ethynylquinoxalines.

By the activation-alkynylation-cyclocondensation sequence (AACC sequence, Scheme 1) the initial step is the activation of the glyoxylic acids **1** by treating it with oxalyl chloride in the first step which leads to the *in situ* generation of the corresponding glyoxylic chloride. This species is transformed by a copper-catalyzed *Stephens-Castro* coupling into ynediones during the second step. The final step is the cyclocondensation with a 1,2-diaminoarene-component **3** which generates the 3-ethynylquinoxalin **4** in generally high yields. Due to this approach an expansion of the synthetically accessible structure pattern of the 3-ethynylquinoxalines was achieved. Furthermore, particular attention was paid to the improvement of the photophysical properties compared to the first generation of the 3-ethynylquinoxalines, which were developed by *C. F. Gers*.^[1] Therefore, novel glyoxylic acids **1** were synthesized and used in the AACC sequence. The 3-ethynylquinoxalines **4** obtained by the AACC sequence were studied with regard to the absorption- and emission behavior. Through the implementation of the *para*-substituted dimethylamine moiety, an extraordinary enhancement of the emission solvatochromism was achieved. Furthermore, through the photophysical investigations of some compounds of this substance class relevant structure-property relationships could be derived. Additionally, these results were also supported by DFT-calculations.

Through the implementation of novel substituents by the AACC sequence, some compounds of the 3-triisopropylquinoxalines contain functionalized anchor points that are of enormous interest for subsequent cross-coupling reactions. Starting from 2-bromothiophene-substituted 3-triisopropylquinoxalines, *Suzuki*- as well as *Buchwald-Hartwig* coupling reactions have been performed to construct novel donor- π -acceptor-quinoxalines. Through this approach electron withdrawing substituents could also be incooperated in 2-position of the molecular framework for the first time (Scheme 2).

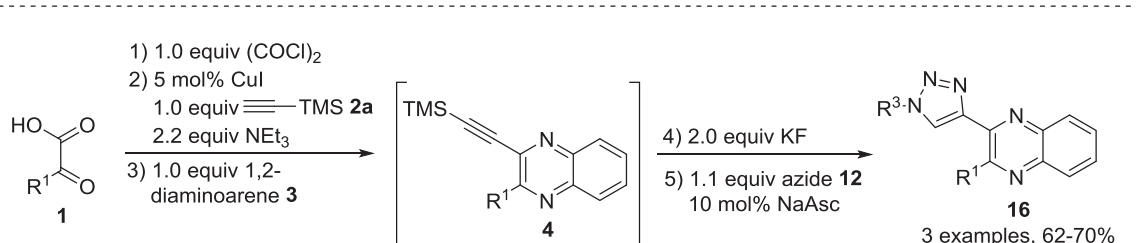


Scheme 2: Suzuki- and Buchwald-Hartwig coupling of 3-triisopropylethynylquinoxalines.

Through this methodological approach it was furthermore possible to synthesize dumbbell-shaped bis(thienyl 3-ethynylquinoxalines) **8**. All synthesized derivatives were studied in view of their photophysical properties. A couple of compounds show aggregation induced emission. Moreover, in dependency of the substitution pattern a disparate behavior could be demonstrated by comparing the emission behavior in solid state, in solution as well as by embedding selected chromophores in PMMA-films. Besides, a reversible oxidation potential of selected thiophene-bridged 3-triisopropylquinoxalines **6** and **10** has been ascertained.

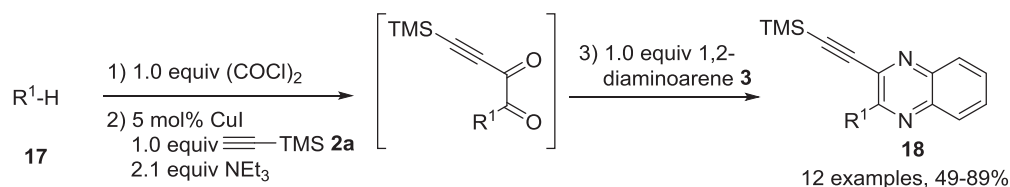
Continuously, two novel sequentially catalyzed one-pot approaches for the construction of 3-triazolylquinoxalines **14-16** could be developed and established (Scheme 3). Those diversity-oriented synthesis routes represent a further development of the known and proven 3-ethynylquinoxaline synthesis. Through the exclusive use of TMS-protected alkynes a specific release of the *in situ* generated terminal alkyne could be achieved. This functionality is then selectively addressed by a copper-catalyzed alkyne-azide (CuAAC) cycloaddition reaction. In the course of the complementary developed methods the synthesized 3-triazolylquinoxalines could be isolated in moderate to very good yields.

On the basis of the photophysical investigations of two consanguineous series of the 3-triazolylquinoxalines **14** and **16** the influence of substituents on 2- and 3-position of the compounds could be analyzed. The obtained results have been confirmed by DFT-calculations. Furthermore, the solid state structure of compound **14b** was studied by X-ray analysis, to reveal a tendency for pair building.



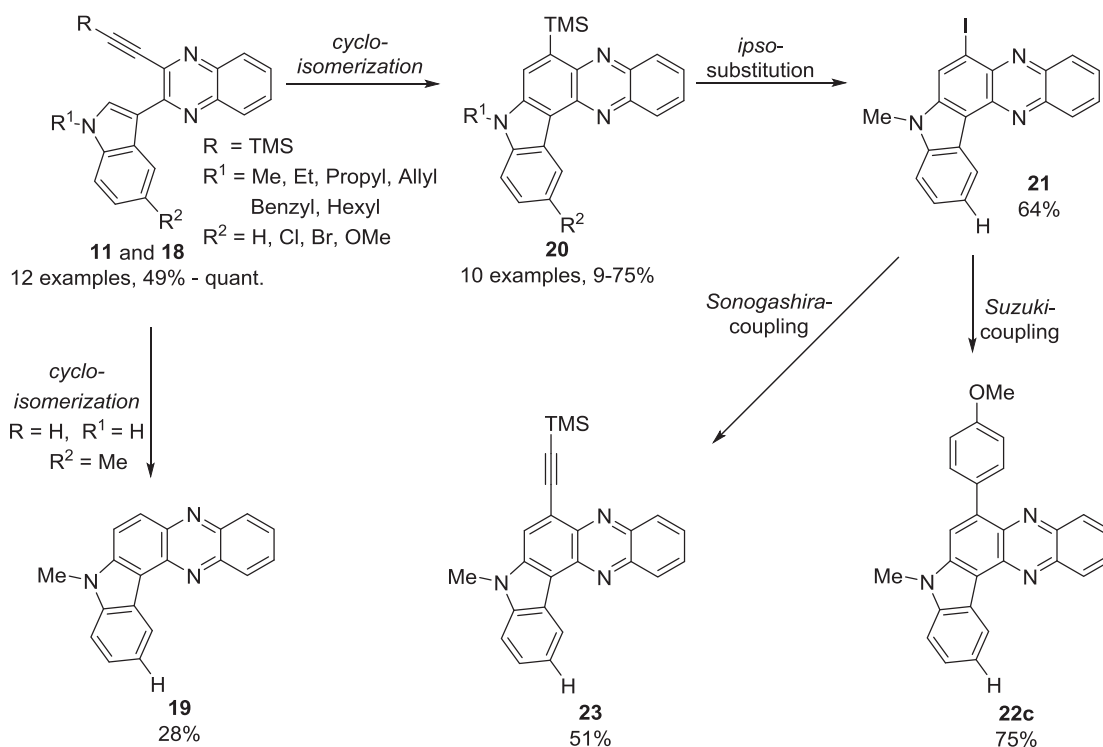
Scheme 3: Five-component glyoxylation-alkynylation-cyclocondensation-CuAAC-sequence (GACC-CuAAC-sequence, above) and Four-component activation-alkynylation-cyclocondensation-CuAAC-sequence (AACC-CuAAC-sequence, below) for the synthesis of 3-triazolylquinoxalines.

Compared to the the above described AACC strategy, the complementary GACC-synthesis is based on π -nucleophiles. In this case, the first step starts with an electronrich reagent **17** which is treated by oxalyl chloride (Scheme 4). The subsequent reaction steps correspond to the already discussed AACC-sequence. Through utilization of novel π -nucleophiles once the synthetic spectra was broadened and moreover the generated 3-ethynylquinoxalines **18** were used for further transformations. The reaction scope was broadened by using novel π -nucleophiles and many of the newly accessible 3-ethynylquinoxalines **18** were used for further transformations.



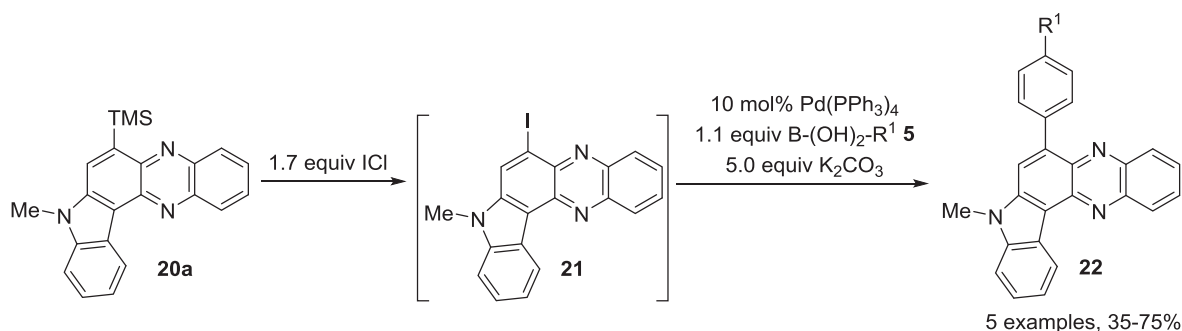
Scheme 4: Four-component Glyoxylation-Alkynylation-Cyclocondensation-sequence (GACC-sequence) for the synthesis of 3-ethynylquinoxalines.

Besides the synthesis of the mentioned substance classes, a novel gold(III)catalyzed method for the construction of indolo[3,2-*a*]phenazines **19-23** usually starting from indolo-substituted 3-ethynylquinoxalines **18** was developed and established (Scheme 5). The cycloisomerization proceeds through a 1,2-silyl migration of the trimethylsilyl group. Since the indolo[3,2-*a*]phenazines **20** are constitutional isomers of the 3-ethynylquinoxalines **18**, the unambiguous proof of structure was performed by a X-ray analysis of compound **20a**. Thereby the 1,2-silylmigration could be proved without any doubts.



Scheme 5: Cycloisomerization of 3-ethynylquinoxaline and their chemical transformation.

During the investigations of the synthetical potential of the cycloisomerization reaction it soon became apparent, that the isolated yields of indolo[3,2-*a*]phenazines **20** strongly depend on the electronic and steric nature of the moiety in 2-position of the 3-ethynylquinoxaline **18**. In a subsequent study, an electrophilic aromatic substitution reaction $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}^{\text{ipso}}$ was performed, in order to reach the halogen-functionalized indolo[3,2-*a*]phenazine **21**. Thereupon, the functionalized derivative was used by applying a *Suzuki*-coupling reaction to obtain 6-phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazine **22**. Furthermore a transformation by a *Sonogashira*-coupling reaction results in the formation of 6-ethynyl-indolo[3,2-*a*]phenazines **23**. In addition to the stepwise synthesis of substituted indolo[3,2-*a*]phenazines also a one-pot procedure was developed by generating the iodo-indolo[3,2-*a*]phenazine **21** species *in situ* (Scheme 6). Consequently, further examples of 6-phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazines **22** could be synthesized in moderate to good yields.



Scheme 6: One-pot method for the synthesis of substituted indolo[3,2-*a*]phenazines **22**.

As it was already found for the 3-ethynylquinoxalines and for the 3-triazolylquinoxalines selected derivatives of indolo[3,2-a]phenazines **20** and **22** display fluorescence in solution and in solid state. Therefore, characteristic absorption- and emission-spectroscopical values were determined. In the case of the 6-phenyl-indolo[3,2-a]phenazines **22**, the conducted studies reveal structure–property relationships for all four considered values. The longest absorption maximum, the emission band, the *Stokes* shift as well as the relative fluorescence quantum yield Φ_f can be correlated by *Hammett*- σ_{p+} parameters and show close conformity. The relative fluorescence quantum yields Φ_f increase with the strength of the donor moiety. Furthermore the obtained results of selected 6-phenyl-indolo[3,2-a]phenazines **22** could be corroborated with DFT calculations.

4 Einleitung und Zielsetzung

Die Wissenschaft der Stoffumwandlung hat nun seit mehr als 170 Jahren Einfluss auf die menschlichen Lebensbedingungen genommen, was in einer enormen Weiterentwicklung unserer Gesellschaft resultiert. Dies spiegelt sich sowohl in der höheren Lebenserwartung als auch in einem besseren Lebensstandard der Weltbevölkerung wider. Durch die ungebrochene, dynamische Entwicklung von Innovationen auf diversen Gebieten der Chemie konnte ein weitreichendes Anwendungspotenzial niedermolekularer Verbindungen erreicht werden. Neben dem Einsatz als Wirkstoffe^[2] oder Medikamente^[3] über Herbizide,^[4] bis hin zu Konservierungsmitteln^[5] konnten ebenso Farbstoffen und neuartige Materialien entwickelt werden.

Besonders farbgebende Stoffe spielen dabei eine bedeutende Rolle. Bereits in der Antike wurden farbige Materialien beschrieben, die die Umwelt bunt gestalten. Später wendeten die Römer die Färbung von Textilien an, hauptsächlich um soziale Unterschiede deutlich zu machen, aber auch als Verschönerungsmaßnahme.^[6] Natürliche Farbstoffe haben daraufhin zunehmend an Bedeutung gewonnen. Zu den wohl populärsten und ältesten Vertretern zählen *Indigo*,^[7] *Purpur*,^[8] *Alizarin*^[9] als auch *Mauvein A*^[10] (Abbildung 1).

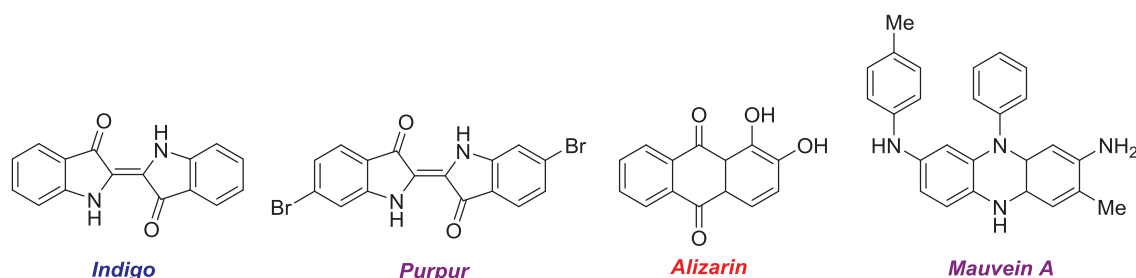


Abbildung 1: Populäre Farbstoffe.

Neben der Extraktion aus Pflanzen oder Tieren gelang erst mit dem Zeitalter der industriellen Revolution die synthetische Darstellung solcher organischer Farbstoffe. Im Jahr 1856 konnte *Perkin Mauvein*^[11] und damit den ersten vollsynthetischen Farbstoff darstellen. Ab jenem Zeitpunkt begann eine stürmische Entwicklung neuartiger Vertreter. So konnten Polymethin-,^[12] Azo-,^[13] Triphenylmethan-^[14] als auch Anthrachinon-Farbstoffe^[15] einfach synthetisiert werden und fanden auf vielfältige Art und Weise Einsatz. Mit der Erforschung der optischen Eigenschaften der Farbstoffe wurden intrinsische Merkmale aufgedeckt. So findet je nach Beschaffenheit eine spezifische Absorption des sichtbaren weißen Lichtes statt, welches in der wahrgenommenen Farbe resultiert.

Das Potential von Farbstoffen wurde erst daraufhin in voller Tragweite erkennbar. Neben der Synthese von reinen Farbstoffen, wurde die Entwicklung besonders von funktionalisierten Farbstoffen angetrieben. Durch die gezielte Modifikation der Moleküle, konnten Farbstoffstrukturen realisiert werden, welche weitreichende technische Anwendungen fanden und eine steigende Nachfrage nach farbstoffähnlichen Materialien erfolgte.^[16] Beispielsweise wurden Fluoreszenzfarbstoffe ab den 1930er Jahren als optische Aufheller in der

Waschmittel- oder Papierindustrie eingesetzt.^[17] Darüber hinaus wurden vielfältige Anwendungen der Chemolumineszenz entwickelt und eingesetzt. Inspiriert wurden Forscher bei der Erfindung oftmals von der Natur. Besonders in den Bereichen der Biochemie als Immunoassays oder in der Kriminalistik.^[18] *Luminol* ist einer der bekanntesten Vertreter dieser Substanzklasse. Dieser Farbstoff dient als Indikator bei der Redoxtitration und wird darüber hinaus als forensischer Nachweis von Blutspuren eingesetzt.^[19] Außerdem fanden funktionalisierte Farbstoffe Anwendung in weiteren Bereichen wie der Laserspektroskopie^[20] und in der medizinischen Diagnostik.^[16] Durch diese Entwicklungen manifestiert sich die Leistungsfähigkeit von funktionellen Farbstoffen.

Die Anforderungen der immer größer werdenden Komplexität organischer Farbstoffmoleküle und den damit einhergehenden spezifischeren Ansprüchen im Hinblick auf deren Nutzbarkeit werden durch die rasanten Fortschritte innerhalb dieses Gebietes verdeutlicht. Zudem müssen synthetische Chemiker eine enorm hohe Flexibilität besitzen, um adäquat auf die Herausforderungen zu reagieren. Die Notwendigkeit besteht heutzutage vielmehr in der simultanen Kombination der Modellierung und molekularen Gestaltung funktioneller Moleküleigenschaften sowie der Umsetzung moderner und technologisch nachhaltiger Syntheseansätze, um die gewünschten Molekülarchitekturen zu konstruieren. Bestehende synthetische Konzepte sind somit einer immer fortwährenden Optimierung unterzogen. Neue Syntheseverfahren sollten dagegen bereits von Anfang im Hinblick auf effizienten, ökonomischen als auch ökologischen Säulen entworfen werden. Angesichts der globalen Vernetzung kommt es zu der Überschneidung von Wissensbereichen, die andernfalls nur wenig oder kaum tangierende Schnittstellen aufweisen würden. Hierzu zählen vor allem Teilbereiche der synthetisch organischen Chemie, der computergestützten-theoretischen Chemie sowie der photophysikalischen und elektroanalytischen Chemie. In Anbetracht des Fortschrittes der durch die Vernetzung der fachübergreifenden Wissensbereiche einhergeht wurden neuartige Technologien im Bereich der Organischen Elektronik etabliert, welche unter anderem auf Farbstoffmolekülen basieren, sodass heutzutage beispielsweise organische Leitstrukturen nicht mehr länger transzendent für den Einbau in organisch-elektronische Bauelementen sind. Als mögliche Anwendungen der spezifizierten organischen Strukturen kann der Einsatz in Schaltkreisen,^[21] Solarzellen,^[22] optischen Datenüberträgern^[23] oder Sensoren^[24] genannt werden. Die organischen Pendants jener traditioneller anorganischen Halbleiter, welche auf Siliziumbasis beruhen, zeichnen sich durch enorme Vorteile aus. Dazu zählt eine höhere Funktionalität als auch Flexibilität sowie die Absenkung der Herstellungskosten und eine einfachere Prozessierbarkeit. Der Entwurf der verwendeten *Push-pull* Chromophore muss allerdings auch besondere Eigenschaften mit sich bringen, um jene überhaupt nutzen zu können. Im Blickpunkt dabei steht eine hohe thermische Stabilität, eine gute Sublimierbarkeit um eine homogene Auftragung und Reinheit zu gewährleisten, als auch die Verbesserung der Emissionseffizienz und Lebensdauer.^[25] Die Modifizierung von Eigenschaften organischer Leitstrukturen kann durch effiziente Synthesekonzepte hervorgerufen werden. Das ultimative Ziel besteht somit in der

Verbesserung der Effizienz der Synthesen, als auch gleichzeitig in der Optimierung der intrinsischen Eigenschaften der herzustellenden organischen Moleküle. Auf Basis des elektronenreichen Phenothiazins konnten *Meyer et al.* aus der Arbeitsgruppe *Müller* eine Vielzahl funktioneller organischer Verbindungen synthetisieren, die mögliche Anwendung in Farbstoffsensibilisierten Solarzellen finden (Abbildung 2).^[26]

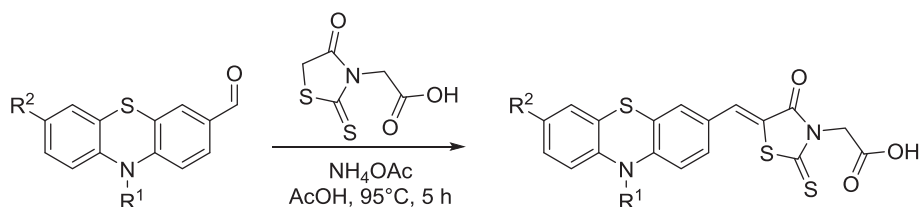


Abbildung 2: Kondensation für die Synthese von phenothiazinbasierten Merocyaninen für Farbstoff-sensibilisierte Solarzellen. [26]

Neben dem Gebrauch der organisch-elektronischen Materialien für die *vide supra* genannten Anwendungen, werden organische Luminophore auch für biologische Markierungsverfahren verwendet. Die Suche nach neuen Fluorophoren hat sich in den letzten Jahrzehnten intensiviert, da herausragende Vorteile, wie die der hohen Empfindlichkeit unter physiologischen Bedingungen für die Anwendungen als Sonden von hoher Bedeutung sind. Oftmals ist die Fluorogenität bei dem Markieren von Molekülgerüsten in einer komplex-biologischen Umgebung an- und ausschaltbar.^[27] Als Paradebeispiel und einer der frühen Vertreter sei hier der chelatisierende Calciumsensor *Fluo-3* zu nennen (Abbildung 3).^[28] Der nackte Farbstoff weist dabei keine Fluoreszenz auf. Kommt es allerdings zur Komplexbildung des zweiwertigen Calciumions, so ist ein deutliches Emissionsmaximum bei 525 nm zu detektieren.

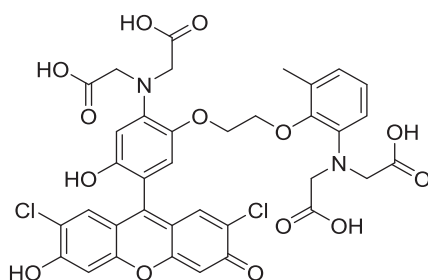


Abbildung 3: Molekulare Struktur des *Fluo-3*.^[28]

Diese substanziellen Fortschritte beleuchten das enorme Forschungspotenzial der Fluorophore und zeigen auf, wie wichtig sowohl der effiziente, synthetische Zugang als auch die nachfolgende photophysikalische Untersuchung ist. Unter Berücksichtigung dieser Fortschritte wird deutlich, dass noch weitere positive jedoch noch unentdeckte Entwicklungen der farbstoffbasierten Wissenschaft auf uns warten.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit bestand darin, funktionalisierte pyrazinbasierte Chromophorsysteme aufzubauen. Durch die Einführung von funktionellen Gruppen sollten dabei gezielt die Moleküleigenschaften der Fluorophore modifiziert und verbessert werden.

I. 3-Ethynylchinoxaline

Der erreichbare Strukturraum der bereits etablierten Aktivierungs-Alkinylierung-Cyclo-kondensationssequenz (AACK-Sequenz) sollte erweitert werden. Darüber hinaus sollten die generierten 3-Ethynylchinoxaline ausführlich auf ihre photophysikalischen Eigenschaften mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht werden. Eine Untermauerung der experimentellen Befunde sollte zudem durch theoretische Berechnungen erfolgen. Ein weiterer fundamentaler Aspekt bestand in der Veränderung der Emissionssolvatochromie durch gezielte Modifikation der Molekülstruktur. Falls möglich sollten von ausgewählten Vertretern Struktur-Eigenschafts-Beziehungen unter Zuhilfenahme der *Hammett*-Parameter abgeleitet werden.

II. 5-(Hetero)Aryl-thien-2-yl substituierte 3-triisopropylethynylchinoxaline

Neuartige Substituenten, welche weder durch die AACK- noch durch die GACK-Sequenz in das Molekülgerüst der Chinoxaline implementiert werden können, sollten über geeignete und zielführende Kupplungsreaktionen verknüpft werden. Hierbei lag der Fokus auf elektronenziehenden Substituenten. Die erhaltenen Chromophore sollten zudem umfassend im Hinblick auf die photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht werden.

III. 3-Triazolylchinoxaline

Ferner lag ein weiteres Augenmerk auf der synthetischen Nutzbarkeit der 3-Ethynylchinoxaline im Ein-Topf-Verfahren. Hierfür sollte die Entwicklungsmöglichkeit der *in situ* erzeugten terminalen 3-Ethynylchinoxaline als reaktive Intermediate für sequentiell-katalysierte Reaktionsfolgen im Ein-Topf-Verfahren erarbeitet werden und eine photophysikalische Analyse sollte ebenfalls erfolgen. Um ein besseres Verständnis über die elektronischen Eigenschaften zu erhalten sollten die gewonnenen experimentellen Ergebnisse durch quantenchemische Berechnungen verifiziert werden.

IV. Indolo[3,2-*a*]phenazine

Darüber hinaus sollten ausgewählte, funktionalisierte Derivate der Substanzklasse der 3-Ethynylchinoxaline für nachfolgende Transformationen genutzt werden. Hierbei stand die konzeptionelle Entwicklung einer Cycloisomerisierung der Indol-substituierten Derivate im Vordergrund um neuartige Indolo[3,2-*a*]phenazine zugänglich zu machen. Die systematische Synthese sollte hierbei auf Basis der Untersuchung von späteren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erfolgen.

5 Allgemeiner Teil

5.1 Multikomponentenreaktionen

Analog der globalen Aufgabe die natürlichen Ressourcen, wie Wasser, Luft und Boden zu schützen, ist auch das Gebiet der organisch-synthetischen Chemie von diesem nachhaltigen Ansatz nicht auszunehmen. Die gegenwärtigen Produktions- und Konsummuster der industrialisierten Welt erleben einen Wandel, hervorgerufen durch die immer größer werdende Einsicht, dass die Ressourcen der Erde endlich sind. Neben industriellen Prozessen werden auch akademische Fragestellungen abgewandelt um zielgerichtete und nachhaltige Entwicklungsstrategien zu erarbeiten, die das Handlungsprinzip zur Ressourcennutzung verbessern.^[29] Durch die steigende Weltbevölkerung und die dadurch verursachte rasant ansteigende Nutzung und Neuschöpfung von Materialien wird die Organische Chemie vor die Herausforderung gestellt, sowohl Produktionsprozesse als auch Synthesekonzepte zu optimieren und den Grundprinzipien der Ressourcenschonung anzupassen. Zu den essentiellen Herausforderungen zählen neben dem atomökonomischen Vorgehen und der Abfallvermeidung auch die Erhöhung der Energieeffizienz und die Verwendung von katalytischen Reaktionen. Daraus resultiert die Notwendigkeit bei der Initiierung, Planung sowie Durchführung von organischen Synthesen wichtige Aspekte der Ökonomie als auch Ökologie zu berücksichtigen. Ein wesentliches Konzept, welches grundlegende Aspekte dieser Gedankengänge umfasst wurde bereits 1975 von *Hendrickson*^[30] geprägt. Durch die Einführung der Begrifflichkeit der "Idealen Synthese", legte er den Grundstein für die konzeptionelle Entwicklung von effizienten und modernen Synthesemethoden. Die Anforderungen an dieses Konzept sind besonders hoch. Neben der sicheren, ressourcenschonenden und schnellen Durchführung, sollten möglichst quantitative und selektive Umsätze erreicht werden. Ebenso sollte ein hohes Maß an molekularer Diversität^[31] und Komplexität in den Zielmolekülen wiedergefunden werden.^[32] Diese Auflistung macht deutlich, dass hierbei eine enorm anspruchsvolle Aufgabe in der organischen Syntheseführung vorliegt.^[33] Die Multikomponentenreaktionen (MCRs) gehören zu den Konzepten in der organischen Synthesestrategie, welche viele Aspekte der "Idealen Synthese" vereinen. In jüngerer Zeit sind den MCRs aufgrund ihrer ubiquitären Anwendung eine enorme Bedeutung zugekommen.^[34] Die Anwendung von MCRs erfolgt sowohl auf den Gebieten der Wirkstoff-^[35] und Naturstoff-,^[35,36] als auch der Heterocyclensynthese.^[37,38] Auch in den Bereichen der Organokatalyse^[39] und der modernen Entwicklung von Peptid-Cyclisierungs-Strategien^[40] werden MCR-Methoden eingesetzt.

Definitionsgemäß reagieren bei einer Multikomponentenreaktion drei oder mehr Startmaterialien innerhalb verschieden ablaufender Teilreaktionen, obgleich nach- oder nebeneinander, zu einem strukturell diversen Zielmolekül. Wenn die Synthese in ein- und demselben Reaktionsgefäß abläuft, kann auch von der sogenannten Ein-Topf-Methodik gesprochen werden.^[41] Während des Reaktionsverlaufs werden mindestens zwei neue

Bindungen geknüpft und die Synthese soll möglichst atomökonomisch ablaufen, sodass ein signifikanter Anteil der Ausgangsatome sich in der Zielverbindung wiederfindet.^[42] Der kombinatorische Ansatz ermöglicht die selektive Nutzung der *in situ* erzeugten, reaktiven Intermediate was meist zu hohen Ausbeuten im Vergleich zu mehrstufigen Synthesestrategien führt. Vorteilhaft gestaltet sich zudem die einmalige Isolierung und Aufreinigung des Produktes,^[43] sodass Multikomponentenreaktionen zeit- und ressourcenschonend sind.

Das Grundprinzip der MCR beinhaltet viele Unterkategorien, wobei drei populäre Klassifizierungen in Abbildung 4 dargestellt sind. Es wird zwischen Domino-, sequentiellen und konsekutiv Reaktionen unterschieden. Nach der Definition von L. F. Tietze wird unter einer Dominoreaktion eine bindungsbildende Transformation unter identischen Reaktionsbedingungen verstanden. Die gegenwärtigen Reaktanden stoßen somit analog eines Domino-Prozesses durch ihre jeweilige Funktionalität den nächsten Reaktionsschritt an, wobei neben bereits von Beginn an vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen auch neue *in situ* erzeugt werden. Die Intermediate sind bei diesem konzeptionellen Ansatz nicht isolierbar. Bei der sukzessiven Zugabe der Reaktanden bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen spricht man von einer sequentiellen Reaktionsführung (Abbildung 4). Die schrittweise Zugabe ist an dieser Stelle aufgrund von Unverträglichkeit beispielsweise der funktionalisierten Startmaterialien mit später generierten Zwischenstufen notwendig. Diese Reaktionsführung erlaubt allerdings die Isolierung diverser Zwischenstufen. Dies trifft auch auf die konsekutive MCR zu, bei der ebenfalls eine schrittweise Zugabe der Reaktanden erfolgt. Dennoch werden die Reaktionsbedingungen während der Sequenz modifiziert. Eine Vielzahl von möglichen Gründen ist dafür denkbar. Oftmals herrschen starke Unterschiede in der Löslichkeit der Zwischenstufen oder den Aktivierungsenergien, die eine Anpassung der Bedingungen erfordern.^[44]

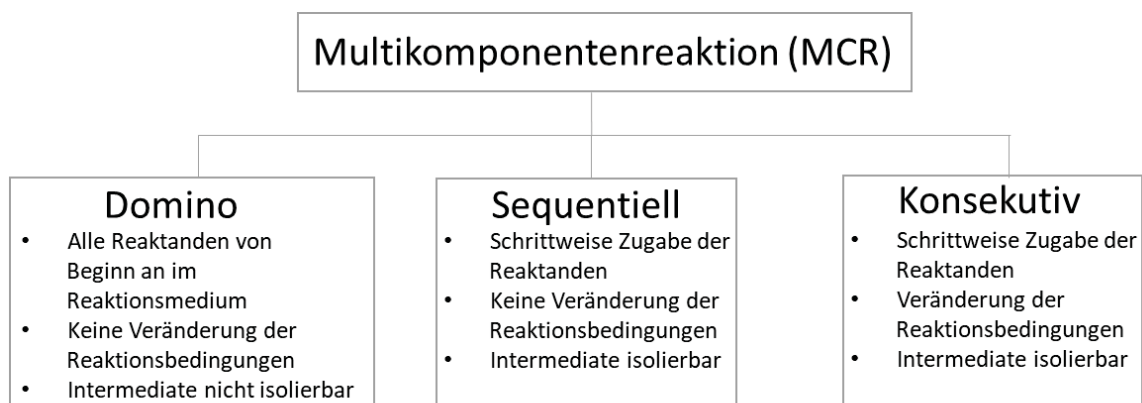


Abbildung 4: Klassifizierung von Multikomponentenreaktionen (MCRs).^[45]

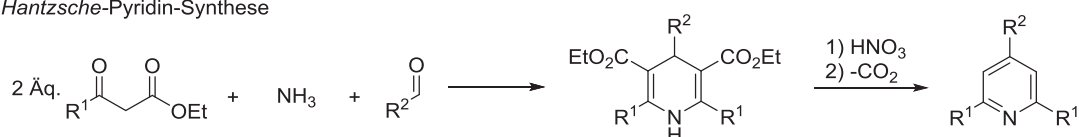
Die Terminologie und Definition dieses Konzeptes wurde weitaus später erstellt, als die eigentliche Entwicklung erster Vertreter solcher Reaktionssequenzen. Als erstes Beispiel aus dem Jahr 1850 gilt die *Strecker-Reaktion*, welche die α -Aminonitril-Synthese aus drei

Komponenten beschreibt.^[46] Die Pyridin-^[47] und Pyrrol-Synthese^[48] nach *Hantzsch* folgten kurze Zeit später (1881 und 1890). Weitere historische Beispiele wie die *Biginelli*-Reaktion zur Darstellung von Dihydropyrimidonen (1891)^[49] oder die *Mannich*-^[50], die *Passerini*-^[51] und die *Gewald*-Reaktion^[52] wurden kurz darauf entwickelt (Abbildung 5). Die später eruierte *Ugi*-Reaktion stellt dabei sicherlich eines der Paradebeispiele für Multikomponentenreaktionen dar.^[53]

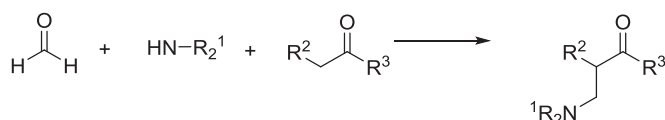
Strecker-Reaktion



Hantzsche-Pyridin-Synthese



Mannich-Reaktion



Ugi-Reaktion

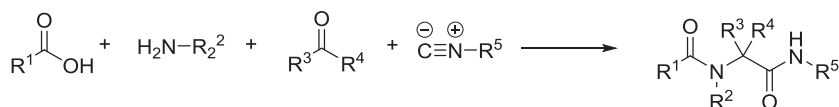


Abbildung 5: Bekannte, klassische Beispiele der Multikomponentenreaktionen (MCRs).

Schon diese frühen Exemplare demonstrieren, wie unerlässlich die Entwicklung solcher Reaktionen in der kombinatorischen Chemie ist. Der modulare Ansatz scheint sinnvoll, um diverse Molekülkonstrukte aufzubauen. Intuitiv ist es nicht besonders überraschend, dass bei der Umsetzungen von mehreren Komponenten durch Substitutionsvariation eine Vielzahl an unterschiedlichen Produkten zugänglich gemacht wird. Daraus resultiert auch das erstmals von *Schreiber* beschriebene Konzept der diversitätsorientierten Synthese (DOS), welches die Möglichkeit zum Aufbau von Substanzbibliotheken gibt.^[54]

Die effiziente Gestaltung von MCRs geht mit der gezielten Nutzung der vorhandenen Funktionalitäten einher. So werden oftmals besonders reaktive Fragmente wie beispielsweise Carbonyl- und Isonitrilgruppen, aber auch *Michael*-Systeme, Imine oder Iminiumionen eingesetzt.^[43] Die Variabilität im Hinblick auf die Reaktanten um neue komplexe Produkte zu formen, ist dabei kaum begrenzt.

5.2 Cyclische und polycyclische Diazine

In die Substanzklasse der cyclischen Diazine sind die sechsgliedrigen Heteroaromaten Pyrazin, Chinoxalin und Phenazin einzuordnen, welche mit den beiden basischen Stickstoffatomen in die Kategorie der Azine eingeordnet werden. Pyrazin steht als Trivialname für das symmetrische 1,4-Diazin und ist ein wichtiger Baustein weiterer pyrazinbasierter Heteroaromaten. Dazu zählen die anellierte Aromaten Chinoxalin ($pK_s = 0.4$)^[55] und Phenazin ($pK_{s1} = 1.2$ und $pK_{s2} = -4.9$).^[56] Phenazin oder auch Dibenzopyrazin gehört zu den polycyclischen Aromaten. Wie der zweitgenannte Name bereits impliziert, handelt es sich dabei strukturell um ein dibenzoanelliertes Pyrazin (Abbildung 6). Die Erweiterung des Chinoxalinsystems um einen Benzolring an der *g*-Kante resultiert in dem planaren Benzo[*g*]chinoxalin. Die vier Systeme besitzen aufgrund ihrer inhärenten Stickstoffatome die Eigenschaft als Akzeptoren zu dienen und sind als schwache Basen einzuordnen.

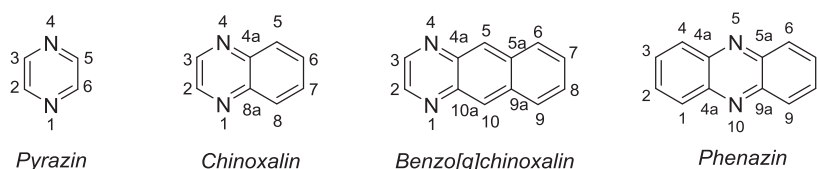


Abbildung 6: Chemische Struktur verschiedener cyclischer und polycyclischer Diazine.

Die limitierte kommerzielle Verfügbarkeit von substituierten Phenazinen deutet darauf hin, dass die Darstellung solcher Derivate als herausfordernd anzusehen ist. Bis heute existiert keine generelle Methode, um substituierte Phenazine rasch und effizient zu synthetisieren.^[57] Einige Methoden sind beschrieben, allerdings bergen diese diverse Einschränkungen bezüglich der elektronischen Beschaffenheit der eingesetzten Reagenzien. Eine der klassischen Methoden zur Darstellung von Phenazinen, welche auch als 5,10-Diaza-anthracene benannt werden können, ist die oxidative Kondensation von substituiertem Nitrobenzol und Anilin (Abbildung 7).^[56] Diese Synthese ist unter dem Namen *Wohl-Aue-Reaktion* (1901) bekannt geworden. Hierbei werden die beiden Edukte unter relativ harschen Bedingungen und der Abspaltung von Wasser in alkalischem Medium zum Phenazin kondensiert. Die Startmaterialien sind relativ einfach verfügbar. Allerdings konnten nur moderate Ausbeuten erzielt werden. Zusätzlich werden bei der Reaktion zahlreiche Nebenprodukte beobachtet, die vor allem aus dem *N*-Phenazin-Oxid und Azaverbindungen bestehen.^[58] Bei der *Bamberger-Ham-Reaktion* werden dagegen zwei Äquivalente an Nitrosobenzol eingesetzt, um unter sauren Bedingungen das gewünschte Phenazingerüst zu erzeugen. Die Limitierung dieser Methode liegt in der Beschaffenheit des Nitrosobenzols, welches für das Gelingen der Reaktion elektronenschiebende Gruppen tragen muss.^[59] Als Nebenprodukt entsteht in beiden Verfahren auch das 5-Oxid-Phenazin. Die Methode der Cyclokondensation gehört wohl zu den wesentlichsten Prozeduren um pyrazinbasierte Systeme aufzubauen, wozu auch Phenazine zählen.^[60] Hierbei wird eine 1,2-Dicarbonylverbindungen mit einem 1,2-Diaminoaren kondensiert. Erstmals beschrieben wurde die Syntheseroute von *Hinsberg*^[61] und *Körner*^[62] im Jahr 1884. Mittlerweile sind zahlreiche

Methoden bekannt, die den Aufbau von symmetrischen Pyrazingerüsten erlauben. Der stickstoffhaltige Heteroaromat kann auch durch eine reduktive Cyclisierung aus dem *N*-(2-*N*-Nitrophenyl)-*N*-phenylamin aufgebaut werden. Neben Eisen oder Eisen(II)-oxalat können verschiedene weitere Reduktionsreagenzien zum Einsatz kommen.^[63]

Mit einer erweiternden, ringaufbauenden Transformation lassen sich Phenazine ebenfalls in guten Ausbeuten darstellen. In den 1960 Jahren nahmen sich *Issidorides et al.* und *Haddadin et al.* der Herausforderung an, eine Synthese mit geringeren Limitierungsfaktoren zu entwickeln. Als Substrat diente Benzofurazan-1-oxid, welches mit phenolischen Aromaten unter meist alkalischen Bedingungen umgesetzt wird. Dies resultiert in dem *N*-Oxid, welches unter Reduktion zum Phenazin umgesetzt werden kann.^[64] Die Reaktion fällt in die Kategorie der *Beirut*-Reaktionen. Auch die Verwendung einer klassischen Kreuzkupplungsmethode erlaubt den Aufbau von solchen Systemen. Hierbei ist die *Buchwald-Hartwig*-Kupplung zu nennen, wobei beide Funktionalitäten bereits in der Vorstufe vorhanden sein müssen.

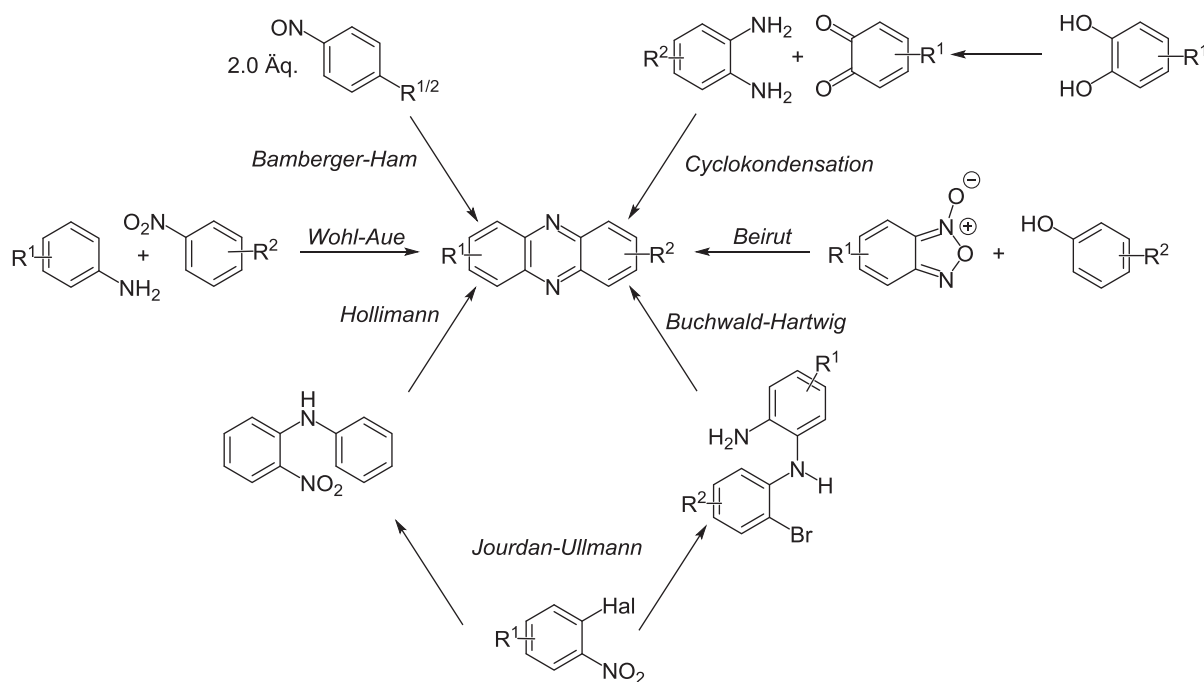


Abbildung 7: Darstellungsmethoden für Phenazin.^[84]

Gleichermaßen wie für den Aufbau von Phenazinen, können Chinoxaline auch nach der Cyclokondensationsmethode von *Hinsberg* synthetisiert werden. Als Substrate können neben den 1,2-Dicarbonsäuren ebenso Synthons verwendet werden, welche reaktive 1,2-Dicarbonyleinheiten beinhalten, sowie z. B. Ketone^[65], stabile synthetische Äquivalente, wie das 1,4-Dioxan-2,3-diol^[66] oder 1,2-Ketoester. Die Reaktionen werden häufig in polaren, protischen Medien durchgeführt. Oftmals werden katalytische Mengen an Essig- oder Salzsäure zugesetzt, die die Reaktion beschleunigen. Allerdings kann auch eine Aktivierung der Aminfunktion im basischen Milieu erfolgen (Abbildung 8).

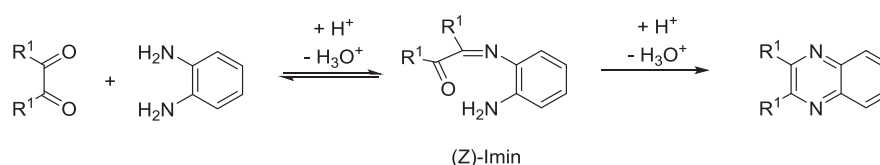
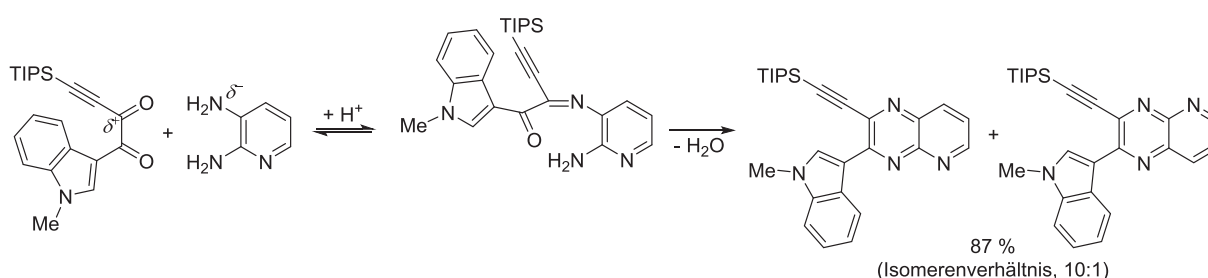


Abbildung 8: Hinsberg-Reaktion zur Synthese von Chinoxalinen.

Bei der mechanistischen Betrachtung wird deutlich, dass die elektronische Natur sowohl der 1,2-Diamin-, als auch der 1,2-Dicarbonylkomponente die Produktbildung beeinflussen kann. So konnten jüngst *Gers et al.* zeigen, dass unter dem Einsatz von unsymmetrischen Edukten die Bildung von Regioisomeren beobachtet wird.^[1] Das Verhältnis der Isomere konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Aufgrund der Reaktivität der eingesetzten Reagenzien wurde die Vorhersage über das Hauptisomer getroffen. Die alkinsubstituierte Carbonylgruppe des Alkindions hat einen höheren elektrophilen Charakter als die benachbarte Gruppe. Dort wird die Elektrophilie maßgeblich durch den elektronenschiebenden Indolrest herabgesetzt (Abbildung 9). Auch im Falle der 2,3-Diaminopyridinkomponente herrscht eine Ungleichverteilung der reaktiven Aminfunktionalitäten. Durch den Pyridinstickstoff wird die Nucleophilie der direkt benachbarten Aminfunktion herabgesetzt.^[1]

Abbildung 9: Cyclokondensation nach *Gers et al.* unter Bildung von Regioisomeren.

Eine nützliche Modifikation der Cyclokondensation stellt die Umsetzung mit Vorstufen der 1,2-Dicarbonylverbindungen dar, wie bspw. den α -Halogenketonen^[67], α -Hydroxyketonen sowie den α -Azidoketonen^[68] oder Alkinen (Abbildung 10). Letztgenannte fungieren dabei meist als Vorstufen für die reaktiven 1,2-Dicarbonylverbindungen. Mittlerweile wurden zahlreiche Syntheseprotokolle entworfen, die die entsprechende Alkyneinheit oftmals *in situ* oxidieren und durch den Anschluss einer Cyclokondensation das entsprechende Chinoxalin generieren. *Hashmi et al.* stellten eine dominoartige Synthese mit einem optimierten Katalysatorsystem bestehend aus $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]/\text{AgSbF}_6$ in Gegenwart eines geeigneten *N*-Oxid's vor. Durch eine geringe Modifikation der Reaktionsbedingungen und unter Verwendung des $[\text{AuCl}(\text{tPr})]/\text{AgNTf}_2$ -Systems können auch interne Alkine eingesetzt werden.^[69] Weitere Oxidationsmittel und Katalysesysteme für ähnliche Verfahren bestehen aus PdI_2 in DMSO^[70], $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ in PEG^[71], I_2 in DMSO,^[72] $\text{Ga}(\text{OTf})$ in Ethanol^[73] oder $[\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2]/\text{TEMPO}/\text{Oxon}$.^[74] Ähnlich wie bei den Phenazinen kann auch zur Synthese der Chinoxaline die *Beirut*-Reaktion, als Cycloaddition zwischen dem Benzofuran-*N*-oxid und

verschiedenen, reaktiven Carbonylpartnern genutzt werden. Durch eine anschließende Reduktion des *N*-Dioxid-Chinoxalins wird das entsprechend substituierte Chinoxalin-Analogon gewonnen.

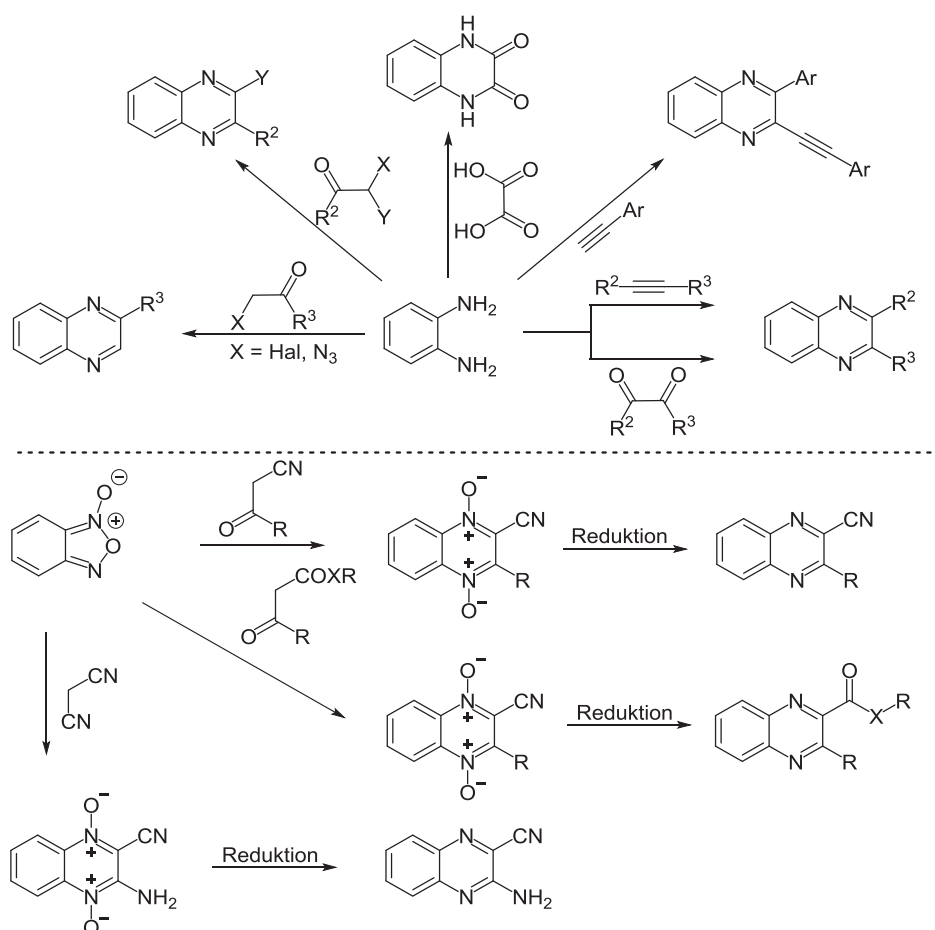


Abbildung 10: Klassische Methoden zur Darstellung von Chinoxalinen.

Hinsichtlich ihrer biologischen Aktivität wurden sowohl Pyrazine, Chinoxaline als auch Phenazine ausführlich untersucht. Das enthaltene, symmetrische 1,4-Diazinmotiv ermöglicht die Interaktion über Wasserstoffbrückenbindungen mit wichtigen Bindestellen, was sie zu potenten Kandidaten bezüglich der Wirkstoffforschung macht.^[75] Die biologischen aber auch pharmakologischen Aktivitäten sind weitreichend. Beispielsweise zeigt ein Phenazin-*L*-Chinovose-Ester, extrahiert aus der Meerespflanze *Actinomyces*, antibakterielle Wirkung.^[76] Ebenso wurde die Effektivität als Herbizid beschrieben, wobei meist alkylierte oder halogenierte Phenazin Analoga positive Effekte aufweisen.^[77] Zusätzlich wurde die Wirksamkeit einiger Chinoxalin-^[78] als auch Phenazinverbindungen gegenüber verschiedenen Krebsarten beschrieben.^[79] Darüber hinaus kommen auch kommerziell erhältliche Wirkstoffe auf Pyrazin-, Chinoxalin-^[75] als auch Phenazin-Basis^[80] in medizinischen Präparaten zum Einsatz (Abbildung 11).

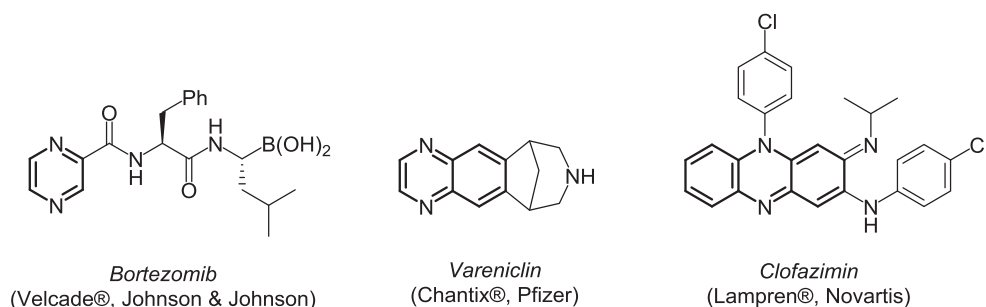
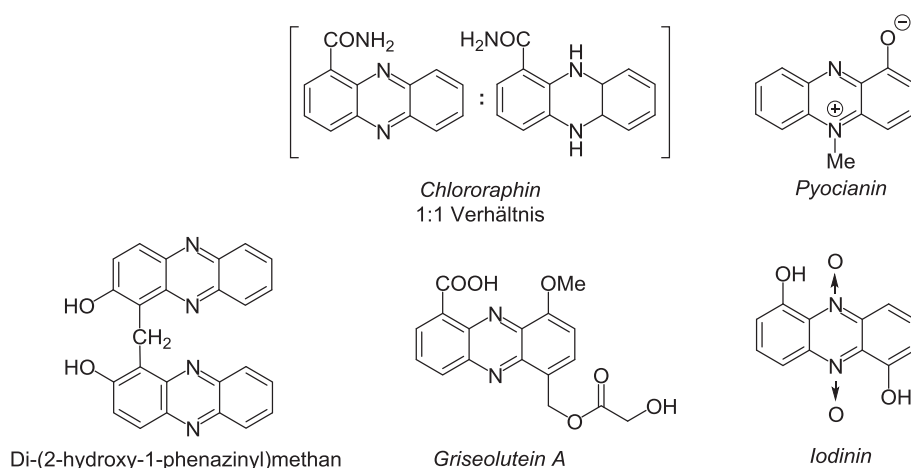


Abbildung 11: Wirkstoffe auf Pyrazin-, Chinoxalin- und Phenazin-Basis.

Bortezomib ist ein Arzneistoff, der zur Krebstherapie zugelassen ist und gehört somit zu den Proteasom-Inhibitoren. Der Wirkstoff ist in der Lage das Tumorwachstum zu hemmen.^[81] *Vareniclin* dagegen ist ein Partialagonist an Nicotinrezeptoren, welcher zur Nikotinentwöhnung medikamentiert wird.^[82] Ein bakteriostatischer Effekt geht von dem Wirkstoff *Clofazimin* aus, welcher in einer Medikation mit zwei weiteren Arzneistoffen gegen Lepra angewendet wird.^[80] Aufgrund der vorgegebenen Planarität sowohl des Chinoxalin- als auch des Phenazingerüsts ist eine Interkalation in DNA-Fragmente denkbar. Ähnliche Untersuchungen wurden mit makrocyclischen Systemen bereits vollzogen.^[83] Oftmals werden auch die *N*-Oxide sowie die *N,N*-Dioxide beschrieben, welche Oxidationsprodukte darstellen.^[55,56]

Natürlich vorkommende Phenazinprodukte können von Sekundärmetaboliten der *Pseudomonas Streptomyces*, und einigen wenigen anderen Gattungen der Pflanzen und Wasserwelt isoliert werden.^[84] Bereits im 19. Jahrhundert wurde das blaue *Pyocyanin*, das grüne *Chlororaphin* als auch das violette *Iodinin* aus *Pseudomonas Aureofaciens* isoliert. Oftmals handelt es sich dabei um hydroxyl- oder carboxylsubstituierte Strukturen die C_2 -Symmetrie besitzen (Abbildung 12).

Abbildung 12: Strukturen der phenazinbasierten Naturstoffe der *Pseudomonas*.

Chlororaphin und seine Analoga zeigen nur eine moderate antibakterielle Wirkung. *Iodinin* dagegen weist eine deutlich höhere Effektivität gegenüber Bakterien auf. *Umezawa et al.* isolierten *Griseolutein* aus *Streptomyces* als erstes Phenazinderivat mit ebenfalls antibakterieller Wirkung. Neben den hier aufgelisteten Derivaten existieren noch zahlreiche

andere Naturstoffe der Phenazinfamilie, die Gegenstand aktueller Untersuchungen sind.^[85] Im Vergleich zu dieser Vielfalt, sind chinoxalinbasierte Naturstoffe nur selten anzutreffen. Das wohl populärste Exemplar ist das *Echinomycin*, welches strukturell komplex erscheint und als Chinoxalin-Peptid-Antibiotika aufgefasst werden kann (Abbildung 13).^[86]

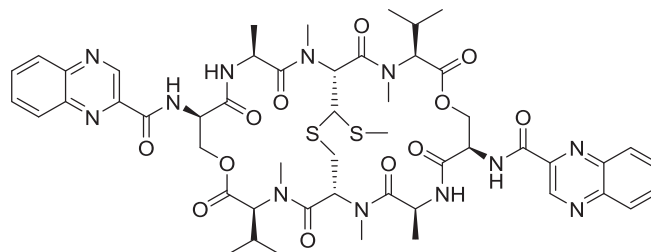


Abbildung 13: Struktur des chinoxalinbasierten Naturstoffs *Echinomycin*.

Neben den mannigfaltigen biologischen als auch pharmakologischen Eigenschaften der Chinoxalin und Phenazin Vertreter, finden solche Stammsysteme auch Anwendung in den materialwissenschaftlichen Feldern der modernen Chemie. Zu einer der effizientesten und oft genutzten Akzeptoreinheit in chromophoren Systemen zählen Chinoxaline, Phenazine und deren benzoaniellierte Derivate. Die Moleküle zeichnen sich aufgrund der ungesättigten, symmetrischen Stickstoffe als besonders elektronenaffin aus. Somit kann neben der Konstruktion von sogenannten *Push-pull* Systemen, bei der eine Kombination aus elektronenarmen Akzeptorfragmenten und elektronenreichen Donoren vorherrscht, auch ein Aufbau von Donor- π -Akzeptor-Konstrukten erfolgen. Dabei werden die beiden Einheiten über einen aromatischen π -Linker verbunden. Den Designstrategien zur Aneinanderreihung der einzelnen Einheiten sind dabei kaum Grenzen gesetzt. Heutzutage zählt der Aufbau von molekularen Schaltkreisen zu den ultimativen Zielen der molekularen Elektronik^[87], welche die grundlegenden Konzepte der Verknüpfung von Akzeptor- und Donoreinheiten beinhaltet.^[88] Dadurch werden ICT- oder ET-Prozesse begünstigt. Zu einer der wichtigsten und populärsten Vertreter der heterocyclischen Aromaten haben sich Chinoxaline und Phenazin zudem über ihre Eigenschaft der polyfarbigen Lumineszenzeinstellung etabliert.^[89] Diese kann zum einen über die Dekoration der Heterocyclen mit unterschiedlichen Substituenten erfolgen, allerdings kann auch eine Einstellung über die Polarität des umgebenden Solvensmediums generiert werden, was als Emissionssolvatochromie bezeichnet wird. Neben den beschriebenen Möglichkeiten lassen sich die photo-physikalischen Eigenschaften der Heteroaromaten ebenfalls durch Protonierung oder Komplexbildung von Metallsalzen einstellen.

Eines der jüngsten und wohl bedeutensten Themen, das die Aufmerksamkeit Organischer als auch Physikalischer Chemiker auf sich zieht, ist die TADF-Technologie (thermally activated delayed fluorescence).^[90] Der Anreiz besteht in der effizienteren Nutzung der prinzipiell nicht-emissiven Triplett-Spezien der Luminophore für OLEDs. Hierfür muss die Energielücke (ΔE_{ST}) zwischen dem tiefsten Singulett (S_1) und dem Triplett-Übergang (T_1) möglichst klein sein, sodass die strahlungslosen Übergänge in strahlende umgewandelt

werden können. Die Anwendung dieser Technologie wurde bereits im Jahr 2009 von *Adachi et al.* als dritte Generation der OLED-Materialien vorgestellt.^[91] Auch carbazolsubstituierte Chinoxaline wurden jüngst von *Grazulevicius et al.* als potenzielle TADF-Systeme identifiziert.^[92]

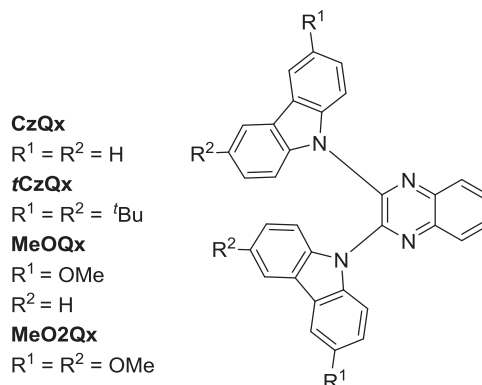


Abbildung 14: Chinoxalinbasierte TADF-Systeme mit Carbazolsubstituenten.

Die Gruppe von *Hua et al.* hat einen phenazinbasierten Farbstoff entwickelt, welcher mannigfaltige Eigenschaften besitzt und als Nah-infrarot (NIR) Chromophor zur selektiven Detektion von Superoxid-Anionen unter physiologischen Bedingungen sowohl *in vitro* als auch in lebenden Zellen getestet wurde. Die Implementierung von alkoxy-substituierten Triphenylaminen an das Dibenzo[a,c]-phenazingerüst resultiert in der bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionspektren. Zudem wurden Studien zur aggregationsinduzierte Emission durchgeführt (Abbildung 15).^[93]

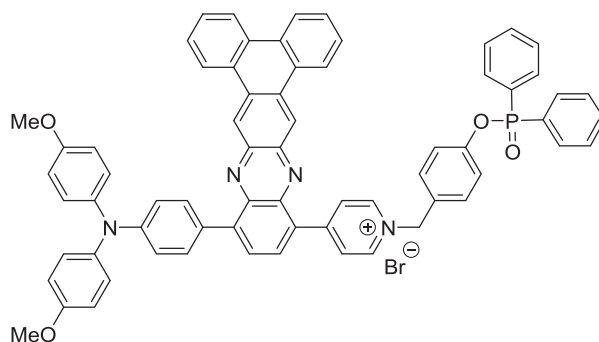


Abbildung 15: Struktur des Dibenzo[a,c]-phenazinbasierten Chromophors nach *Hua et al.*.

5.3 Synthesepotential von 3-Ethynylchinoxalinen

Chinoxaline zählen zu wichtigen heterocyclischen Strukturmotiven, da diese vielseitig genutzt werden können und interessante Struktureigenschaften sowohl auf materialwissenschaftlicher,^[94] als auch auf pharmakologischer Ebene^[95] besitzen. Bedeutende Fortschritte bei der Synthese besonders funktionalisierter Chinoxalinderivate wurden in den letzten Jahrzehnten unternommen. Hierzu zählt unter anderem das 3-Ethynylchinoxalin. Die wesentlichen Strukturmerkmale dieser Verbindungen können auf der Basis des Reaktivitätskonzeptes optimal genutzt werden um neuartige Molekülarchitekturen zu entwerfen. Das zentrale und reaktive Motiv bei den 3-Ethynylchinoxalinen stellt das analoge *Michael*-System dar, welches in die Struktur des Heterocyclus implementiert ist (Abbildung 16).

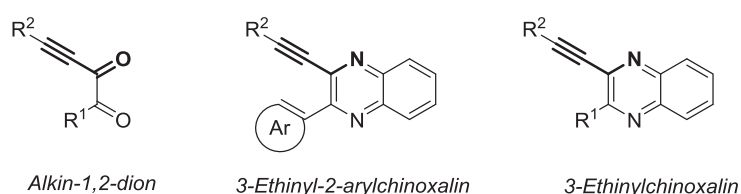
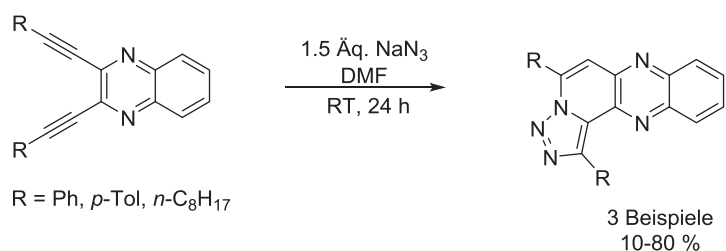


Abbildung 16: Struktur und Reaktivität der Alkin-1,2-dione und der 3-Ethynylchinoxaline.

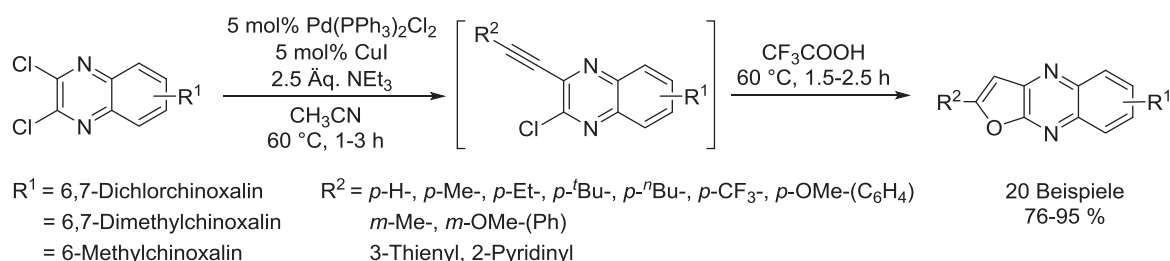
Die vielversprechenden Möglichkeiten der selektiven Adressierung dieses Strukturmotives resultieren in zahlreichen neuen und aktuellen Methoden und gleichzeitig der Entwicklung verwandter Struktur motive mit interessanten, neuartigen Eigenschaften. Je nach Substituent in 2-Position und damit in Nachbarschaft zu der terminalen Alkineinheit können erweiterte Heterocyclen aufgebaut werden. Zu den Königsdisziplinen gehören dabei sicherlich die Ringschluss-Reaktionen, welche neue Molekülklassen zugänglich machen.

Die ethinylierten Chinoxalinderivate lassen sich aus recht einfachen Bausteinen konstruieren. Dabei wird oftmals eine *Sonogashira*-Kupplung angewendet, um die Einheiten konsekutiv zu verbinden.^[96] In der Regel bietet dann die eingeführte Ethynyleneinheit Möglichkeiten zur weiteren Derivatisierung des Gerüsts. Dabei werden unterschiedliche Methoden angewandt. In einer Studie von *Gulevskaya et al.* kam das doppelt ethinylierte Chinoxalinderivat zum Einsatz (Schema 7). Die Autoren beschreiben die Reaktion als Tandem-Cyclisierung, da zunächst eine Ethynyleneinheit mit Hilfe des Natriumazids zum Triazol cyclisiert wird und daraufhin der Angriff an der elektrophilen zweiten Alkineinheit erfolgen kann und zum finalen Ringschluss unter Bildung eines [1,2,3]Triazolo-[1',5':1,2]pyrido[3,4-*b*]chinoxalins führt.^[97]



Schema 7: Reaktion eines 2,3-Diacetylenchinoxalins mit Natriumazid.

Neben der Verwendung von doppelt, symmetrisch ethinylierten Chinoxalinen als Synthesebaustein hat sich ebenso der Einsatz von einfach ethinylierten Chinoxalinderivaten durchgesetzt. Oftmals werden letztere zum erweiterten Ringaufbau genutzt. So können beispielsweise Furo[2,3-*b*]chinoxaline synthetisiert werden. *Verma et al.* konnten dieses Synthesekonzept sogar in einem Ein-Topf-Verfahren kürzlich für eine Auswahl an Derivaten untersuchen (Schema 8).^[98] Als Substrat diente dabei 2,3-Dichlorchinoxalin. Interessanterweise wird bei der *Sonogashira*-Kupplung, die zum acetylierten Chinoxalin führt, nur eine der beiden Halogenfunktionalitäten selektiv adressiert. Anschließend erfolgt die nucleophile Insertion der Trifluoressigsäure, gefolgt von einer Hydroxylierung. Danach kann die finale 5-*endo-dig*-Cyclisierung zum entsprechenden Furo[2,3-*b*]chinoxalin erfolgen.

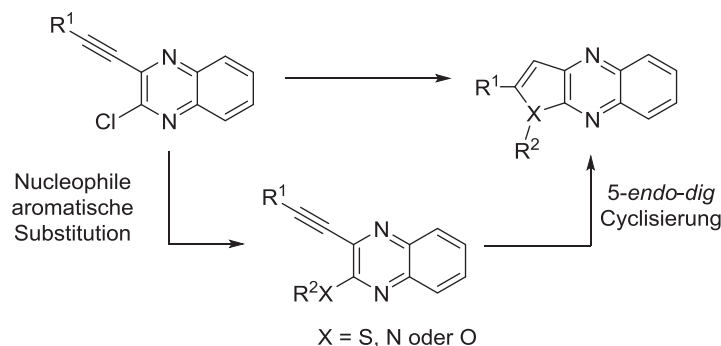


Schema 8: Ein-Topf Strategie zum Aufbau von Furo[2,3-*b*]chinoxalinen durch *Sonogashira*-Kupplung und nachfolgender 5-*endo-dig*-Cyclisierung.

Die Konstruktion von Furo[2,3-*b*]chinoxalinen wurde ebenfalls von anderen Gruppen unter Zuhilfenahme ähnlicher Methoden beschrieben. Ausgehend von 3-Ethynylchinoxalinen konnten *Pal et al.* zeigen, dass ebenfalls eine Cyclisierung in einer DMSO/H₂O-Mischung unter basischen Bedingungen erfolgen kann.^[99] Ein besonders interessanter Ansatz wurde von *Yokomatsu et al.* vorgestellt. Hierbei wird anstelle eines Chloratoms in 2-Position eine Methoxyfunktionalität implementiert. Die Cyclisierung wird dann mit Iod(I)chlorid hervorgerufen, sodass eine Iodfunktionalität im Furo[2,3-*b*]chinoxalin für Folgechemie vorhanden bleibt.^[100] Unter mikrowellengestützter Kupfer(II)-Katalyse wurde ein diversitätsorientiertes Ein-Topf-Verfahren zum Aufbau von Furo[2,3-*b*]chinoxalinen von *Narender et al.* entwickelt. Ausgehend von *o*-Phenylendiamin, einem terminalen Alkin sowie dem Ethyl-glyoxalat wird *in situ* das Chinoxalin-2(1*H*)-on generiert, welches final cyclisiert und das Furo[2,3-*b*]chinoxalin bildet.^[101]

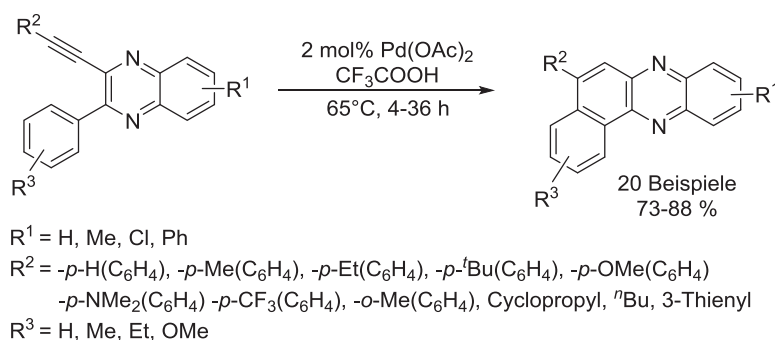
Pyrrolo[2,3-*b*]chinoxaline^[102] als auch Thieno[2,3-*b*]chinoxaline^[103] können gleichermaßen ausgehend von dem substituierten 3-Ethynylchinoxalin synthetisiert werden. Unter

Verwendung des 2-chlorsubstituierten 3-Ethynylchinoxalins wird eine nucleophile aromatische Substitution mit geeigneten Reagenzien durchgeführt. Durch die neue nucleophile Position kann eine einfache, meist unkatalysierte Cyclisierung zu dem entsprechenden Heterocyclus erfolgen (Schema 9).



Schema 9: Synthesestrategie zum Aufbau von anellierten Fünfring Heteroaromaten auf Chinoxalin Basis.

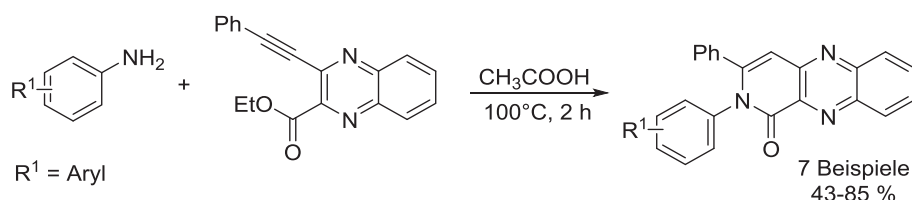
Neben der Konstruktion von fünfgliedrig-anellierten Chinoxalinen werden auch sechsgliedrige Systeme über das Strukturmotiv des 3-Ethynylchinoxalins zugänglich gemacht. *Verma et al.* stellten jüngst eine hocheffiziente Palladium-katalysierte intramolekulare *Fujiwara*-Reaktion unter sauren Bedingungen vor (Schema 10).^[104] Die Autoren schlagen dabei zwei mögliche mechanistische Szenarien vor. Zum einen kann durch die Koordination des Palladium-Trifluoressigsäure-Komplexes an die Dreifachbindung eine Hydroarylierung durch elektrophile Cyclisierung ausgelöst werden. Dem gegenüber steht die Variante, dass der Palladium-Komplex in die C-H-Bindung des Arylsubstituenten in 2-Position des 3-Ethynylchinoxalins inseriert. Anschließend erfolgt die Bindungsbildung ebenfalls durch Hydroarylierung.



Schema 10: Palladium-katalysierte intramolekulare *Fujiwara*-Hydroarylierung.

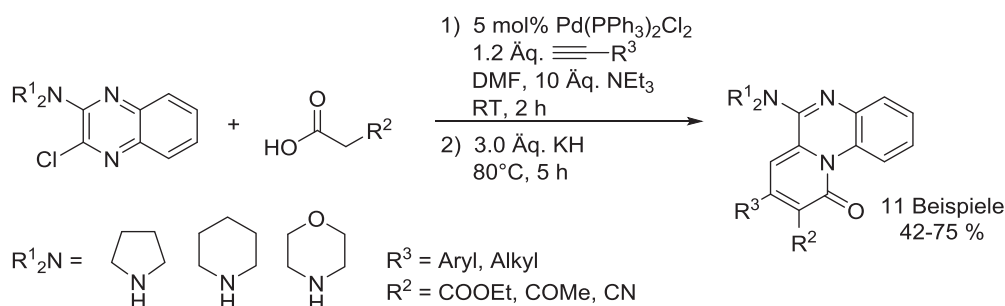
Aufbauend auf diesen Arbeiten zeigte die Gruppe kurze Zeit später, dass der Ringschluss auch mit elementarem Iod unter basischen Bedingungen möglich ist. Der Vorteil dieser neueren Methode liegt eindeutig in dem Verbleib einer Iodfunktionalität in dem Benzo[*a*]phenazin, welche die Autoren für nachfolgende Kreuzkupplungs-Reaktionen nutzten.^[105] Ein ähnlicher Ansatz wurde von *Gulevskaya* entwickelt. Allerdings erfolgt hier der Aufbau ausgehend von 3-Ethynylchinoxalinen in der Anwesenheit von Iod(III)chlorid bei tiefen Temperaturen.^[106] Auch 3-Ethynyl-2-carboxylat-Derivate finden Einsatz als reaktive Vorstufen

für die Synthese von komplexen Molekülstrukturen. So demonstrierten *Hajri et al.* jüngst die Synthese von Pyrido[4,3-*b*]chinoxalin-1(2*H*)-onen durch die Kombination aus Amidierungs-Cyclisierungs-Reaktion (Schema 11).^[107]



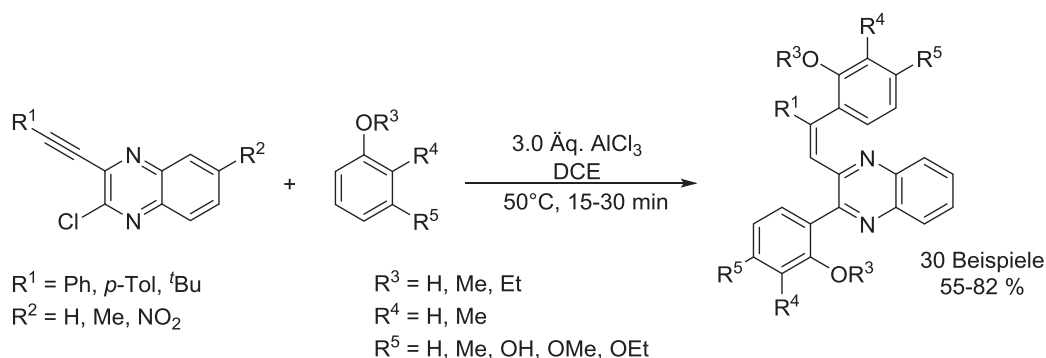
Schema 11: Strategie zur Synthese von Pyrido[4,3-*b*]chinoxalin-1(2*H*)-onen.

Basierend auf einer Multikomponentenreaktion konnten *Soozani et al.* den effizienten Aufbau von 10*H*-Pyrido[1,2-*a*]chinoxalin-10-onen ausgehend von *in situ* erzeugten 3-Ethynylchinoxalinen demonstrieren.^[108] Zunächst erfolgt eine kupferfreie *Sonogashira*-Kupplung, die das 3-Ethynylchinoxalin *in situ* erzeugt. Danach kommt es zur Kondensation mit einer 1,3-Dicarbonyl-Verbindung (Schema 12).



Schema 12: Ein-Topf-Strategie zur Synthese von 10*H*-Pyrido[1,2-*a*]chinoxalin-10-onen.

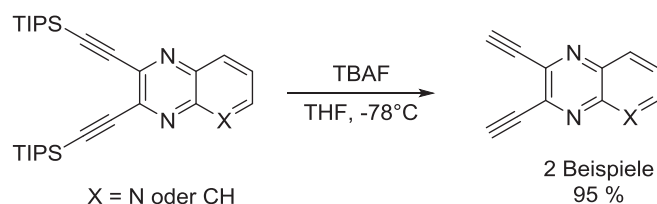
Eine Methode zur Adressierung beider reaktiven Funktionalitäten des 2-chlorsubstituierten 3-Ethynylchinoxalins wurde von *Pal et al.* beschrieben. Es erfolgt gleichzeitig eine Hydroarylierung der Ethynyleneinheit und eine Heteroarylierung des Chinoxalingerüsts (Schema 13).^[109] Als Substrate kommen dabei diverse Resorcinabkömmlinge in Frage. Die generierten Produkte wurden zudem pharmakologisch untersucht.



Schema 13: Hydro- und Heteroarylierung von 3-Ethynylchinoxalinen.

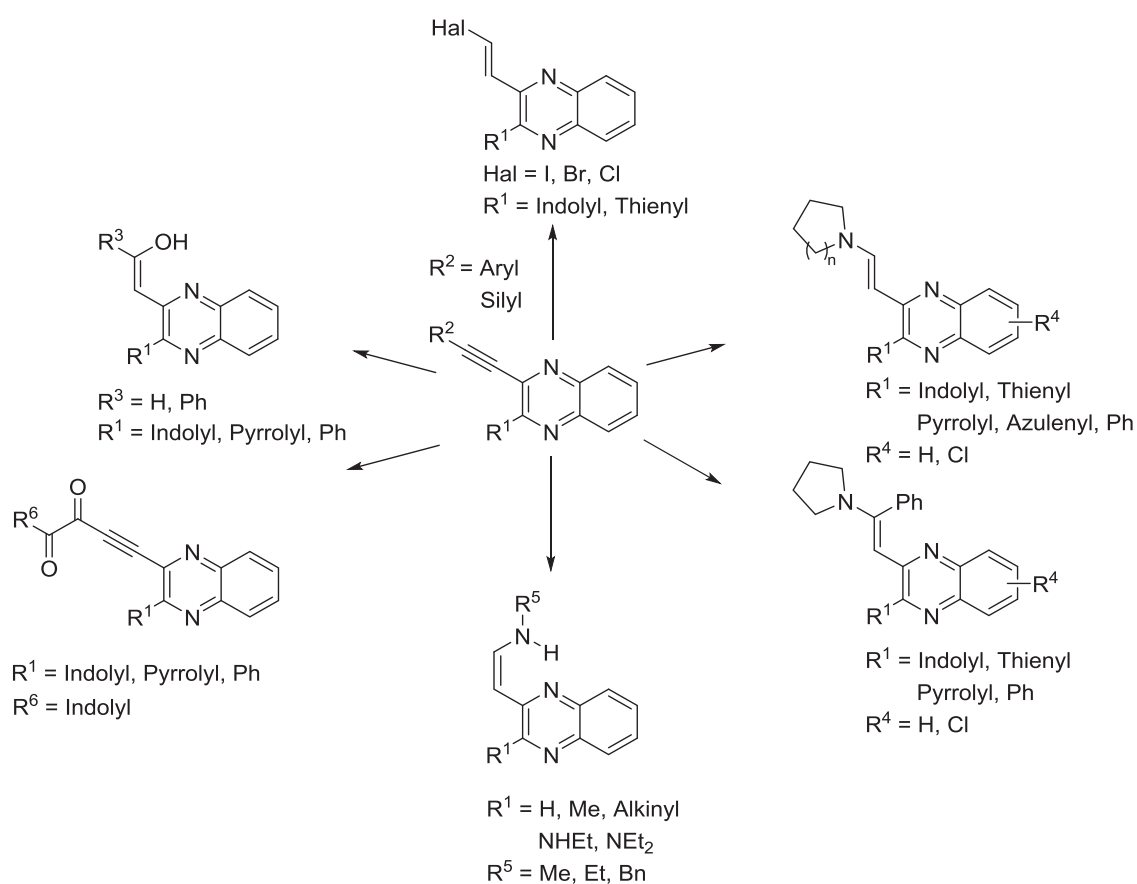
Neben den substituierten 3-Ethynylchinoxalinen sind auch die freien Alkine von besonderer Bedeutung für synthetische Transformationen. Die silylgeschützten Derivate lassen sich in

Anwesenheit einer Fluoridquelle entschützen und generieren das freie Alkin in sehr guten Ausbeuten.^[110]



Schema 14: Entschützung silylsubstituierter 3-Ethynylchinoxaline.

Das entstandene 2,3-Diethynylchinoxalin besitzt einen hohen Grad an Variabilität für nachfolgende Transformationen. Dabei kann sowohl eine substituierte als auch eine freie Ethynyleneinheit Verwendung finden. Ausführliche Studien bezüglich solcher Modifikationen wurde von *Gers* aus dem AK *Müller* durchgeführt (Schema 15). Die Dreifachbindung wurde zum einen für eine *Michael*-ähnliche Additionsreaktion mit Halogenen genutzt. Die generierten Produkte wurden in nachfolgenden Kreuzkupplungen weiter modifiziert.^[1] Zum anderen wurden sekundären Stickstoffnucleophile verwendet, welche die Substanzklasse der 3-Aminovinylchinoxaline^[111] zugänglich macht. Die erhaltenen Derivate wurden auf ihre photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht. Neben hohen Fluoreszenzquantenausbeuten wurde ein aggregations-induziertes Emissionsverhalten einzelner Vertreter festgestellt.^[112] Im Fall des terminalen Alkins konnte zudem eine Glyoxylierungs-Alkinylierungs Reaktion angeschlossen werden, die chinoxalinsubstituierte Alkindione zugänglich macht. Die Umsetzung des 3-Ethynylchinoxalins mit sekundären Aminen und einer nachfolgenden wässrigen Aufarbeitung generiert die (Z)-konfigurierten Chinoxalin-Enole.



Schema 15: Synthesepotenzial von 3-Ethynylchinoxalinen.

Ames *et al.* zeigten darüber hinaus, dass eine nucleophile Addition von primären Aminen an 3-Ethynylchinoxaline möglich ist, was zu (Z)-konfigurierten 3-Aminovinylchinoxalinen führte. ^[96]

5.4 Solvatochromie

Die Lage und Intensität von spektroskopischen Banden kann entscheidend von dem umgebenden Medium beeinflusst werden. So existieren Substanzen, die sich bei Betrachtung der Absorptions- und Emissionbanden in der Gasphase charakteristisch von jenen derselben Substanz in Lösung unterscheiden. Das zugrunde liegende Phänomen, welches diese Lösungsmittelabhängigkeit der Elektronenbanden beschreibt, nennt man Solvatochromie und wurde erstmal von *Hantzsch* erkannt.^[113] Allgemein bekannt ist der Aspekt, dass Lösungsmittel einen starken Einfluss auf Reaktionszeiten, Löslichkeit, chemische Gleichgewichte und auf die Position und Intensität des Absorptionsmaximums haben.^[114] Der Begriff Solvatochromie als solcher wird oftmals nur auf die Polarität des Lösungsmittels angewandt, obwohl auch umgebende Medien wie Feststoffe, hoch viskose Flüssigkeiten als auch ausgehärtete Polymere in Betracht gezogen werden können. Bei der Solvatochromie werden zwei spezifische Bezeichnungen unterschieden. Die hypsochrome- oder auch Blauverschiebung, charakterisiert die Verschiebung der spektralen Bande in den kürzerwelligeren, energiereicheren Bereich des elektromagnetischen Spektrums mit steigender Polarität des Lösungsmittels. Diese Form wird auch als negative Solvatochromie bezeichnet. Die Gegenform bildet die bathochrome oder rot-Verschiebung, welche auch als positive Solvatochromie betitelt wird.

Die Effekte der Lösungsmittelpolarität sind ebenfalls eine Ursache für die *Stokes*-Verschiebung von Luminophoren. Generell emittieren Fluorophore bei längeren Wellenlänge und damit im energieärmeren Bereich im Gegensatz zu der Absorption. Demnach erfolgt ein Energieverlust zwischen diesen Prozessen, welcher durch verschiedene dynamische Gegebenheiten hervorgerufen wird (Abbildung 17). Während die Anregung des Fluorophors mit der gleichen Lösungsmittelkavität im Grund- und angeregten Zustand stattfindet, unterliegt die Emission einem Energieverlust, dessen Ausmaß von der Lösungsmittelpolarität und der Dipolmomentsänderung abhängt. Bei näherer Betrachtung, fällt auf, dass der Fluorophor typischerweise in ein höheres vibronisches Niveau des ersten Singulett-Zustand (S_1) angeregt wird, abhängig von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts. Die überschüssige Energie wird rasch durch Schwingungen an das umgebende Lösungsmittel abgegeben. Bei einer Anregung in den S_2 Zustand erfolgt die Abgabe der Energie durch innere Konversion (*engl.* internal conversion, IC). Die Lösungsmittelmoleküle besitzen jeweils ein eigenes Dipolmoment, sodass diese den Dipol des angeregten Fluorophors (μ_E) stabilisieren können, indem sie sich entsprechend umorientieren. Dies resultiert in der Herabsenkung der Energie von μ_E , einer gleichzeitigen Stabilisierung und der Verschiebung der Emission zu niedrigeren Energien. Normalerweise ist das Dipolmoment des angeregten Zustandes (μ_E) größer als das des Grundzustandes (μ_G). Selbstverständlich muss demnach jedes emissions-solvatochromes Molekül auch ein entsprechendes Dipolmoment besitzen.^[115]

Zum einen kann die Lösungsmittelpolarität einen enormen Einfluss auf das Emissionsspektrum haben, zum anderen spielen oft auch andere Faktoren eine wichtige Rolle. So zeigen manche Fluorophore beispielsweise einem internen Charge-Transfer (ICT).^[116]

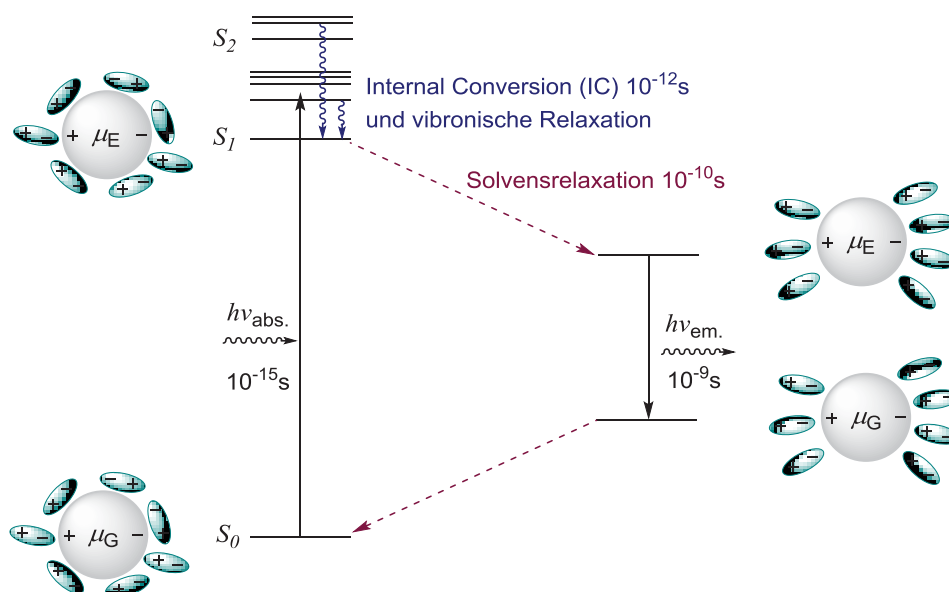


Abbildung 17: *Jablonski-Diagramm für Fluoreszenz mit Solvensrelaxation im Fall einer bathochromen Verschiebung.*^[115]

Dazu zählen Fluorophore, die eine elektronenschiebende und eine elektronenziehende Funktionalität vereinen und bei der Anregung eine Erhöhung der Ladungstrennung erfahren. Allerdings kann das Emissionsspektrum eines Fluorophors neben der Sensitivität gegenüber dem Lösungsmittel auch durch Konformationsänderungen oder Wasserstoffbrückenbindungen verändert werden.

Eine Methode, um die Solvenseffekte für Fluorophore zu quantifizieren, wurde von *Lippert* und *Mataga* etabliert.^[117,118] Mit Hilfe dieses Verfahrens können Dipolmomentsänderungen von Fluorophoren bestimmt werden, sofern eine korrekte Abschätzung der Kavität des Radius getroffen werden kann. Dabei wird das untersuchte Molekül als sphärisch-zentrierter Dipol betrachtet, im Fall von länglichen Molekülen ist die Annahme einer ellipsoiden Form zweckmäßig. Die Evaluierung der gemessenen spektralen Verschiebung der Emissionsspektren erfolgt dabei üblicherweise mit Hilfe eines sogenannten *Lippert-Mataga* Plots. Abhängigkeiten bestehen bei der Betrachtung sowohl in der Permittivität ε als auch in den Brechungsindices n des Lösungsmittels.

Orientierungspolarisierbarkeit:
$$\Delta f = f(\varepsilon) - f(n^2) = \frac{\varepsilon_r - 1}{2\varepsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (1)$$

Lippert-Mataga Gleichung:
$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = \frac{2\Delta f}{hca^3} (\mu_E - \mu_G)^2 + const \quad (2)$$

Die Verwendung der Gleichungen (1) und (2) werden in Kapitel 5.6.4 anhand eines ausgewählten Beispiels der Substanzklasse der 3-Ethynylchinoxaline **4** erläutert. Der Ausdruck der *Stokes*-Verschiebung ist nur von der absoluten Größenordnung des

Ladungstransfers des Dipolmoments abhängig ($\Delta\mu_E = \mu_E - \mu_G$) und nicht von dem Winkel der beiden Dipole zueinander. Die Gültigkeit der Gleichung 2 kann durch die lineare Auftragung der $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf überprüft werden. Wenn zur Untersuchung Lösungsmittel verwendet werden, die keine Wasserstoffbrückenbindungsfähigkeit besitzen, dann wird oftmals ein lineares Verhalten beobachtet.^[119]

Die *Lippert-Mataga* Methode stellt nur eine Näherung zu den experimentell ermittelten Ergebnissen dar, obgleich oftmals gute Übereinstimmungen der Resultate erzielt werden.^[115] Neben dieser Vorgehensweise kann auch die Methode nach *Kawski* zur Untersuchung der Solvatochromie von Chromophoren verwendet werden. Hierbei werden die Spektren statt in Abhängigkeit zu der Polarität des Lösungsmittels, in Dependenz zu der Messtemperatur korreliert.^[120]

5.5 Aggregations-induzierte Emission (AIE)

Das von *Tang et al.* im Jahr 2001 beschriebene Phänomen der aggregations-induzierten Emission (AIE = aggregation induced emission) oder aggregations-induzierte verstärkte Emission (AIEE = aggregation induced enhanced emission)^[121,122] hat innerhalb der photophysikalisch ausgerichteten Forschung großes Interesse erlangt. Es beschreibt die Fähigkeit eines Luminophors, durch die Formation von Aggregaten oder Partikeln zur Ausbildung der Emission in einem meist binären Lösungsmittelgemisch. Das beschriebene Phänomen tritt oftmals bei Chromophoren auf, welche in Lösung nicht oder nur kaum fluoreszieren, allerdings im Festkörper fluoreszent sind. Einer der ersten Vertreter der sogenannten *AIEgens* ist Hexaphenylsilol (HPS, Abbildung 18).^[121,122] HPS emittiert nicht in Lösung, doch durch die sukzessive Zugabe eines Lösungsmittels, in dem HPS nicht löslich ist, kommt es in dem binären, mischbaren Lösungsmittelgemisch zur Aggregation und die Fluoreszenz kann detektiert werden. Bei näherer Betrachtung der *AIEgens* fällt strukturell auf, dass meist ein zentraler Grundkörper von dezentralen Phenylsubstituenten umgeben ist. Dieses strukturelle Merkmal ist signifikant für das Verständnis des Mechanismus, welcher dem AIE-Phänomen zugrunde liegt. In Lösung können die Phenylsubstituenten, bildlich als aromatische „Propeller“ frei rotieren. Demnach erfolgt eine strahlungslose Abgabe der Energie. Sobald allerdings die Löslichkeit des Luminophors eingeschränkt wird, kommt es zur Aggregation und gleichzeitig zur Hemmung der Rotation der Phenylsubstituenten. Dadurch geht nun weniger Energie durch strahlungslose Prozesse verloren und es kommt zum Anstieg der Emission.^[123] Um ein besseres mechanistisches Verständnis zu erhalten wurden zahlreiche Untersuchungen des Phänomens angestellt. Oftmals wurde dabei eine Blockade der möglichen Rotation der Phenylringe durch eine Bindungsknüpfung erzwungen, sodass der AIE-Effekt ausblieb. Allerdings ist ein vollständiges und fundamentales Verständnis des Prinzips bis heute noch nicht gegeben.

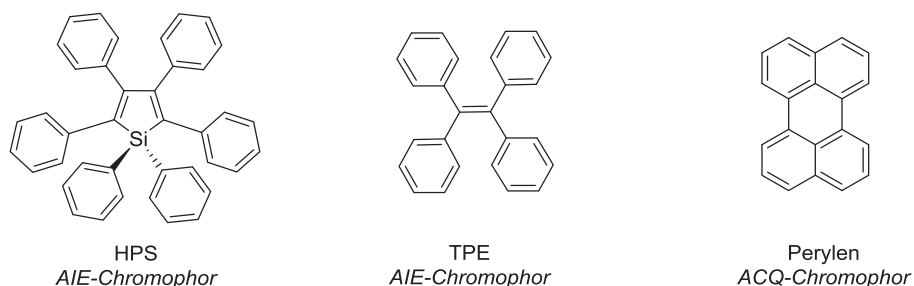


Abbildung 18: Struktur von bekannten AIE- und ACQ-Chromophoren (links: Hexaphenylsilol (HPS), mittig: Tetraphenylethen (TPE)^[124], rechts: Perylen).

Demgegenüber steht der bereits 1954 von *Förstner* beschriebene Effekt der aggregationsbegründeten Löschung (ACQ, aggregation caused quenching).^[125] Um ein tieferes Verständnis dieses photophysikalischen Prozesses und dessen Mechanismus zu erhalten, wurden zahlreiche Untersuchungen angestellt. Konventionelle Luminophore emittieren in verdünnter Lösung stark, kommt es allerdings zu einer Cluster- oder Aggregationsbildung so geht diese Fähigkeit verloren und die Emission bleibt aus. Dieses Phänomen steht somit in starkem Widerspruch mit dem zuvor beschriebenen Effekt der aggregations-induzierten Emission. Häufig wurde der Effekt des ACQ bei planar-aromatischen Verbindungen beobachtet, welche im Festkörper zu starker π - π -Stapelung neigen. Dadurch erfolgt die strahlungslose Abgabe der Energie aus dem angeregten Zustand und die Fluoreszenz bleibt aus.^[126]

Das Konzept der aggregations-induzierten Emission hat bereits weite anwendungsbezogene Möglichkeiten gefunden und durch die stetige Modifikation und Verbesserung der *AIEgens* werden Lücken im Verständnis des zugrundeliegenden Mechanismus geschlossen. Im Bereich der biologisch-pharmazeutischen Technik wird der AIE-Effekt bereits zur Visualisierung von kleinen, biogenen Molekülen, wie bspw. Adenosin, Aminosäuren oder Polysacchariden bis hin zu Makromolekülen, wie Proteinen eingesetzt.^[127,128] Zudem können *AIEgens* als Chemosensoren verwendet werden. In diesem Bereich existieren bereits mannigfaltige Anwendungen, die von der Ion- und pH-Detektion über die Gas-, bis hin zur Peroxid-Sensorik reichen.^[129] Auch im Feld der Materialwissenschaften haben AIE-basierte Chromophore in den letzten Jahren enorm an Bedeutung gewonnen. Mit dem Ziel effiziente Emitterschichten mit definierten optoelektronischen Eigenschaften zu konzipieren. Hierbei steht besonders die Technologie der organischen Leuchtdioden (engl. organic light-emitting diodes; OLED) im Mittelpunkt.^[130] Dabei enthält die aktive Emitterschicht die *AIEgens*.

Inspiziert von den ersten Vertretern der aggregations-induzierten Emission und deren herausragenden Eigenschaften, werden immer mehr Struktur motive entdeckt und untersucht, welche dieses photophysikalische Kennzeichen besitzen. Neben der vielfach verwendeten Strategie, den Baustein TPE synthetisch einzubauen und damit simultan die Eigenschaft der aggregations-induzierten Emission zu erzeugen, beschäftigen sich Forschungsgruppen auch mit der Entdeckung neuer Leit motive. Auch pyrazin- oder chinoxalinbasierte Chromophore spielen dabei eine besondere Rolle (Abbildung 19).^[131,132]

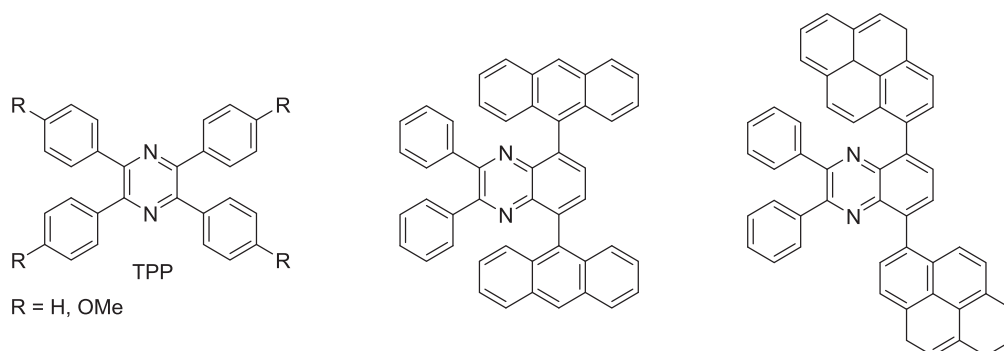


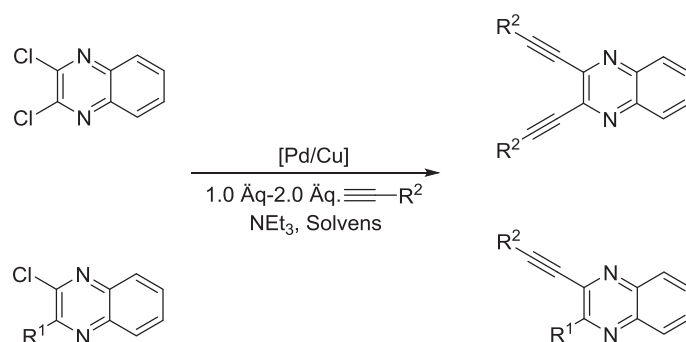
Abbildung 19: Pyrazin- und chinoxalinbasierte AIEgens.

Durch die molekulare Verknüpfung von den stickstoffhaltigen Akzeptoreinheiten mit Donorfragmenten wie *p*-Methoxyphenyl, Anthracen oder Pyren kann das aggregations-induzierte Verhalten hervorgerufen werden.

5.6 3-Ethynylchinoxaline 4

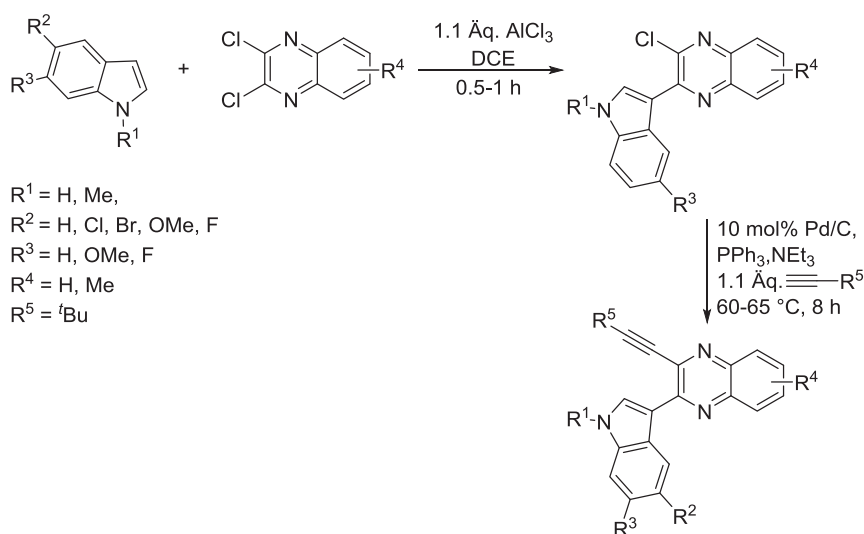
5.6.1 Literaturübersicht zu ethynylierten Chinoxalinderivaten

Die Ubiquität von Chinoxalinderivaten nimmt stetig zu. Dabei werden organische Synthetiker fortwährend angespornt neue Synthesekonzepte zu entwickeln. Die wohl geläufigste Methode um 3-Ethynylchinoxaline synthetisch aufzubauen, ist die *Sonogashira*-Kupplung eines Alkins und dem entsprechenden 2,3-Dichlorchinoxalin oder dessen einfach chloriertes Analogon (Schema 16). Dieser Ansatz dient oftmals zum schnellen Aufbau des 3-Ethynylchinoxalins, um jenes für nachfolgende Transformationen zu verwenden. Erstmals wurde dieser synthetische Ansatz von *Ames et al.* beschrieben^[96] und ist heutzutage Gegenstand vieler abgewandelter Varianten.

Schema 16: *Sonogashira*-Kupplung zum Aufbau von 3-Ethynylchinoxalinen.

Eine weitere Darstellungsmethode für 3-Ethynylchinoxaline wurde von *Kumar et al.* publiziert.^[133] Hierbei wird das 2,3-dichlorsubstituierte Chinoxalin mit meist einem elektronenreichen Indol unter Aluminium(III)chlorid umgesetzt, um die Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung zu knüpfen. Das generierte, unsymmetrische Produkt enthält eine weitere funktionelle Gruppe um Folgereaktionen anschließen zu können. Die Autoren zeigen

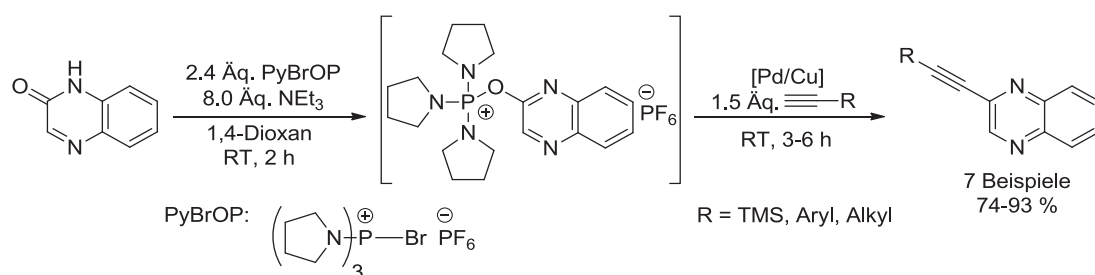
dies mit Hilfe der *Sonogashira*- als auch der *Suzuki*-Kupplung. Zudem kann auch das Aluminium(III)chlorid *in situ* erneut verwendet werden, um symmetrische Verbindungen aufzubauen (Schema 17).



Schema 17: Aluminium(III)-chlorid induzierte Heteroarylierung von 2,3-dichlorsubstituierten Chinoxalinen.

Eine weitere Methode, die ebenfalls auf der konzeptionellen Verwendung der *Sonogashira*-Kupplung beruht hat die Gruppe von *Shi et al.* entwickelt.^[134] Hierbei wird zunächst ein Chinoxalinabkömmling, welcher tautomerisieren kann, mit einem Bromtripyrrolidinophosphoniumsalz, das als Aktivierungsreagenz dient, versetzt. Anschließend erfolgt die Kreuzkupplung unter Standardbedingungen.

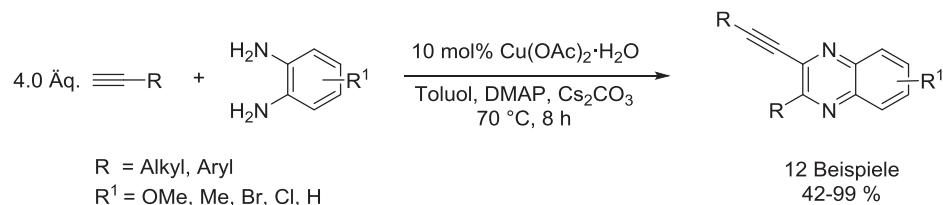
Neben diesen robusten Synthesemethoden stellten die Autoren durch pharmakologische Tests zusätzlich fest, dass eines der unsymmetrischen Derivate, das 2-Chloro-3-(5,6-difluoro-1*H*-indol-3-yl)chinoxalin eine inhibierende Wirkung gegenüber der Chorismat-Mutase besitzt. Die Umwandlung von Chorisminsäure zu Prephensäure erfolgt durch eine *Claisen*-Umlagerung mit Hilfe jenes Enzyms. Dies stellt eine wesentliche Zwischenstufe des Shikimisäurewegs bei Pflanzen und Pilzen dar.



Schema 18: Synthese von 3-Ethynylsubstituierten Chinoxalinderivaten mittels Phosphoniumsalz-Aktivierung.

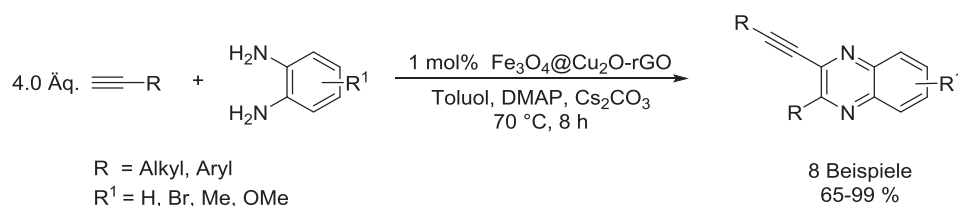
Der Aufbau von 3-Ethynylchinoxalinen ist auch über die rein Kupfer-katalysierte Reaktion möglich, wie *Wang et al.* zeigen konnten.^[135] Ausgehend von *o*-Phenylendiamin und vier

Äquivalenten des terminalen Alkins konnte unter milden Bedingungen eine Bandbreite von 3-Ethynylchinoxalinen synthetisiert werden. Bei der Reaktion kann sowohl der *o*-Phenylen-diamin Baustein variiert werden, als auch das terminale Alkin. Besonders hervorzuheben ist der erfolgreiche Einsatz von aliphatischen Alkinen (Schema 19).



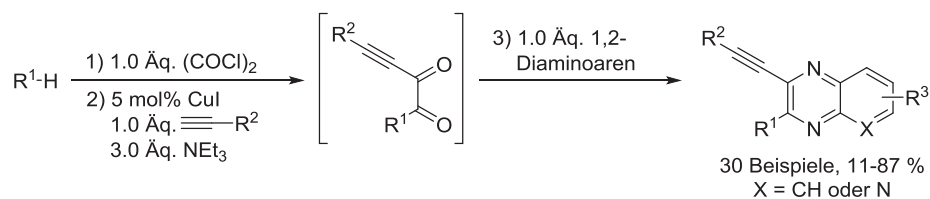
Schema 19: Synthese von 3-Ethynylchinoxalinen mittels Kupfer-Katalyse.

Eine abgewandelte Methode dieser Prozedur wurde 2015 vorgestellt.^[136] Hierbei werden äquivalente Reaktionsbedingungen verwendet, allerdings unterscheidet sich die Reaktion in der katalytisch aktiven Spezies (Schema 20). Bei der aktuelleren Variante wird auf ein Kupfer-enthaltendes MOF- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cu}_2\text{O-rGO}$ zurückgegriffen. Dieses zeigt eine enorm hohe katalytische Reaktivität und die Autoren konnten anhand der Synthese der 3-Ethynylchinoxaline zeigen, dass mit dieser Spezies deutlich bessere Ausbeuten mit einer sehr geringen Katalysatormenge erreicht werden können.



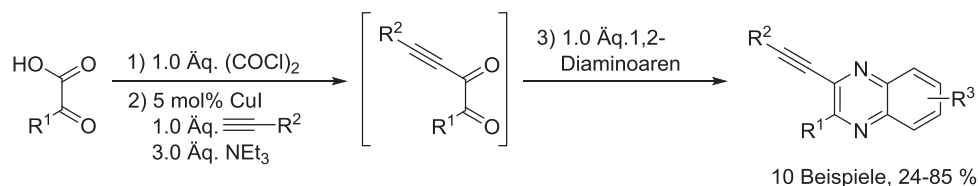
Schema 20: Synthese von 3-Ethynylchinoxalinen mittels MOF-Kupfer-Katalyse.

Eine jüngst entwickelte Vier-Komponenten-Reaktion zum raschen Aufbau von 3-Ethynylchinoxalinen stammt von *Gers et al.* aus dem Arbeitskreis *Müller* (Schema 21). Hierbei werden elektronenreiche π -Nucleophile im ersten Schritt mit Oxalylchlorid glyoxyliert und in einer nachfolgenden *Stephens-Castro* Kupplung *in situ* zum entsprechenden Alkindion umgesetzt. Durch eine finale Cyclokondensation wird der genannte Verbindungstyp aufgebaut.^[1] Durch das Baukastenprinzip der Reaktionssequenz kann eine facettenreiche Bandbreite an 3-Ethynylchinoxalinen generiert werden. Allerdings unterliegt diese Sequenz auch Limitierungen. Neben elektronenreichen, heterocyclischen Fünfringen können auch substituierte Indole oder Azulene eingesetzt werden, wobei die Glyoxylierung auch hierbei an dem Fünfring erfolgt. Doch die Verwendung von *para*-substituierten sechsgliedrigen Edukten wird nicht toleriert.



Schema 21: Vier-Komponenten-Ein-Topf-Reaktionen zur Synthese von 3-Ethynylchinoxalinen.

Um auch weniger elektronenreiche Edukte einzusetzen, wurde eine komplementäre Sequenz zur Generierung von 3-Ethynylchinoxalinen ausgehend von Glyoxylsäuren entwickelt (Schema 22). Somit besteht der erste Schritt der Drei-Komponenten-Ein-Topf-Reaktionen aus der Aktivierung der Glyoxylsäure durch Oxalylchlorid.

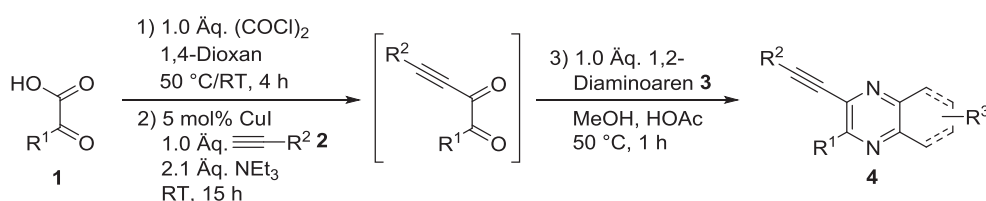


Schema 22: Drei-Komponenten-Ein-Topf-Reaktionen zur Synthese von 3-Ethynylchinoxalinen.

Besonders hervorzuheben sind die durchweg guten Ausbeuten der Sequenzen bei einem äquimolaren Einsatz der Reaktanden. Die meisten eingesetzten Edukte sind kommerziell leicht verfügbar. Die erhaltenen 3-Ethynylchinoxaline sind zudem fluoreszent und weisen in ausgewählten Fällen emissions-solvatochromes Verhalten auf.

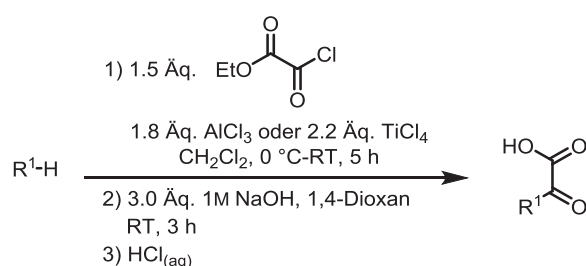
5.6.2 Synthese der 3-Ethynylchinoxaline **4** mittels AACK-Sequenz

Der synthetische Zugang zu den 3-Ethynylchinoxalinen mittels der Aktivierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensationssequenz, ausgehend von Glyoxylsäuren wurde bereits in der Dissertation von *Charlotte F. Gers* behandelt sowie in der Masterarbeit von *Nicole Grothe*.^[1,137] Allerdings wurden insgesamt nur sechs ausgewählte Glyoxylsäuren verwendet. Die Synthese der 3-Ethynylchinoxaline über diesen komplementären Weg im Vergleich zu der Glyoxylierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensationssequenz (abkz. GACK-Sequenz) stellt einen hoch interessanten Pfad dar, um das erreichbare Spektrum der synthetisch zugänglichen 3-Ethynylchinoxaline auszubauen. Besonders im Hinblick auf die photophysikalischen Eigenschaften wäre ein Vergleich sowohl elektronenschiebender als auch -ziehender Substituenten von Vorteil. Im Rahmen meiner Masterarbeit^[138] wurden die ersten Derivate der 3-Ethynylchinoxaline mittels der AACK-Sequenz (Schema 23) unter Verwendung neuartiger Glyoxylsäuren synthetisiert. Dabei lag der Fokus auf der Einführung besonders starker Donoren. Allerdings sollten auch gezielt Verbindungen dargestellt werden, die nachfolgend im Hinblick auf ihre Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersucht werden können.^[139]



Schema 23: Aktivierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensationssequenz zur Synthese der 3-Ethynylchinoxaline **4**.

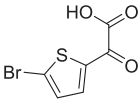
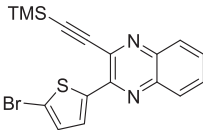
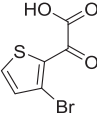
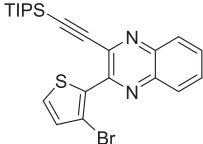
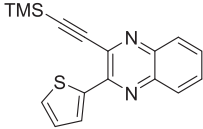
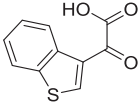
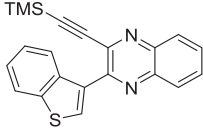
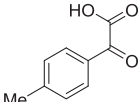
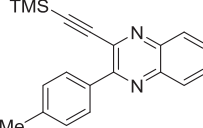
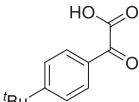
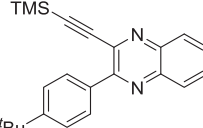
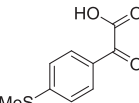
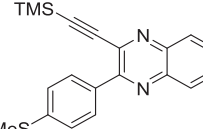
Um die 3-Ethynylchinoxaline ausgehend von neuartigen Glyoxylsäuren aufbauen zu können, wurden zunächst nach literaturbekannten Vorschriften die Glyoxylsäuren **1a** und **1b**,^[140] **1d**,^[141] **1e-h**^[142] und **1i**^[143] dargestellt (Schema 24) und in der Synthese eingesetzt.

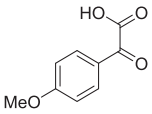
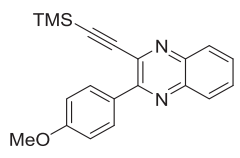
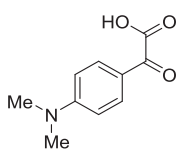
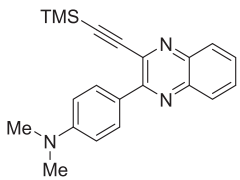
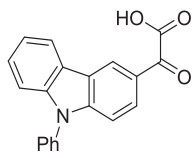
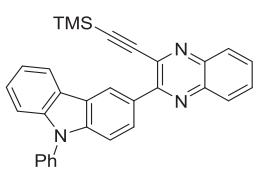


Schema 24: Synthese der Hetero(aryl) Glyoxylsäuren **1**.

Unter Mitarbeit von *Simon P. Höwedes* wurden zahlreiche Beispiele der 3-Ethynylchinoxaline^[144] unter meiner Anleitung dargestellt. Da es sich bei dem ersten Schritt der Eintopf-Reaktion um eine reine Aktivierung der Glyoxylsäure mittels Oxalylchlorid handelt, ist die Synthese kaum noch Einschränkungen im Hinblick auf den Einsatz von verschiedenen Substituenten unterlegen.

Tabelle 1: Synthetisierte 3-Ethynylchinoxaline **4** durch Variation der Glyoxylsäure **1**.

Eintrag	Glyoxylsäure 1	3-Ethynylchinoxalin 4	Ausbeute
1	 1a	 4a	78 %
2	 1b	 4b	31 %
3	 1c	 4c	88 %
4	 1d	 4d	43 %
5	 1f	 4f	58 %
6	 1g	 4g	82 %
7	 1h	 4h	46 %

Eintrag	Glyoxylsäure 1	3-Ethynylchinoxalin 4	Ausbeute
8	 1i	 4i	55 %
9	 1j	 4j	42 % ^[a]
10	 1k	 4k	87 %

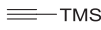
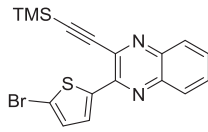
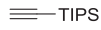
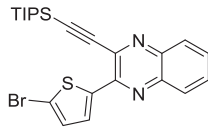
[a] Der Aktivierungsschritt wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

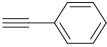
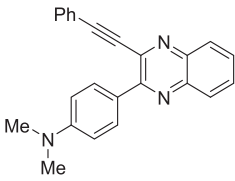
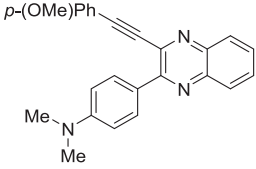
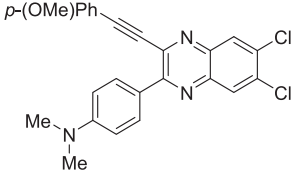
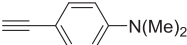
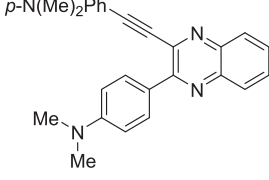
Neben den 2- und 3-Bromthiophenglyoxylsäuren (**1a**) und (**1b**), der unsubstituierten Thiophenglyoxylsäure (**1c**), der Benzo[*b*]thiophenglyoxylsäure (**1e**) und der (9-Phenyl-9*H*-carbazol)glyoxylsäure (**1j**) konnten auch verschiedene *para*-substituierte Phenylglyoxylsäuren (**1e-i**) eingesetzt werden. Dabei liefert die 2-Bromthiophenglyoxylsäure (**1a**) in der AACK-Sequenz deutlich höhere Ausbeuten (Tabelle 1, Eintrag 1) des 3-Ethynylchinoxalins (**4a**, 78 %) als die 3-Bromthiophenglyoxylsäure (**1b**, 31 %). Dies ist vermutlich in der ausgeprägteren sterischen Hinderung letzterer begründet. Besonders aus präparativer Sicht ist der Aufbau der bromsubstituierten 3-Ethynylchinoxaline **4a** und **4b** von Interesse, da mit ihnen anschließend Folgechemie in Form von Kreuzkupplungen betrieben werden kann. Dadurch kann eine einfache Dekoration der Thiophen-verbrückten 3-Ethynylchinoxaline ermöglicht werden (vgl. Kapitel 5.7.1). Mögliche Kreuzkupplungsvarianten könnten die *Suzuki*- oder *Sonogashira*-Kupplung sein. Mit Hilfe der unsubstituierten Thiophenglyoxylsäure (**1c**) werden sehr gute Ausbeuten von 88 % erzielt.^[145] Benzo[*b*]thiophen wurde bereits als π -Nucleophil in vorangegangenen Studien^[146] untersucht, allerdings zeigte es in der GACK-Sequenz keinerlei Reaktivität und ist somit als deutlich weniger nucleophil einzustufen als sein Stickstoff-Analogon, das Indol. Die entsprechende Glyoxylsäure (**1d**) generiert das 3-Ethynylchinoxalin **4d** mit einer Ausbeute von 43 %. Dies unterstreicht, dass die AACK-Sequenz ein eleganter und zur GACK-Sequenz komplementärer Weg ist. Die *para*-substituierten Phenylglyoxylsäuren erzeugen das entsprechende 3-Ethynylchinoxalin in moderaten bis guten Ausbeuten. Für die alkyl-

substituierten Derivate **4f** und **4g** liegen die Ausbeuten zwischen 58 und 83 % (Tabelle 1, Eintrag 5 und 6). Bei Betrachtung der Ausbeuten in Abhängigkeit von elektronenschiebenden Glyoxylsäuren lässt sich die allgemeine Aussage treffen, dass die Ausbeuten der synthetisierten 3-Ethynylchinoxaline geringer werden (Tabelle 1, Eintrag 7-9). Die 4-(Dimethylamino)phenylglyoxylsäure (**4j**) liefert hierbei die geringste Ausbeute mit 42 % (Tabelle 1, Eintrag 9). Oftmals wird bei solchen funktionellen Gruppen die Erklärung für eine niedrigere Ausbeute dadurch begründet, dass das freie Elektronenpaar den Kupfer-Katalysator komplexiert und so zu einem gewissen Maße für die eigentliche Synthese inhibiert.

Ausgehend von der 2-Bromthiophenglyoxylsäure (**1a**) oder der 4-(Dimethylamino)phenylglyoxylsäure (**1j**) sowie dem 1,2-Diaminobenzol (**3a**) können verschiedene Alkine **2** eingeführt werden und die entsprechenden 3-Ethynylchinoxaline **4** in vergleichbar guten Ausbeuten hergestellt werden (Tabelle 2). Neben den geschützten Trimethylsilyl- sowie Triisopropylsilylacetylenen (**2a**) und (**2b**) können auch unsubstituierte sowie substituierte Arylacetylene (**2c**, **2d** und **2e**) eingesetzt werden. Darüber hinaus sind die silylgeschützten Alkine besonders interessant im Hinblick auf nachfolgende Funktionalisierungen der stickstoffhaltigen Moleküle. Das Trimethylsilylacetylen (**2a**) ermöglicht eine einfache und saubere Entschützung zum terminalen Alkin, wie es bereits in Vorarbeiten gezeigt wurde. Dies erlaubt dessen Nutzung als Kupplungspartner.^[1] Die deutlich sperrigere Triisopropyl-Einheit dagegen ermöglicht die selektive Schützung der Alkinfunktionalität bei Adressierung einer dazu peripher gelegenen Position.

Tabelle 2: Synthetisierte 3-Ethynylchinoxaline **4** durch Variation des Alkins **2**.

Eintrag	Alkin 2	3-Ethynylchinoxalin 4	Ausbeute
1	 2a	 4a	78 %
2	 2b	 4l	91 %

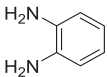
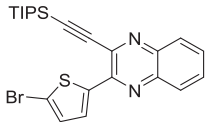
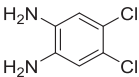
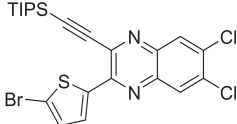
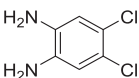
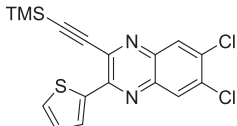
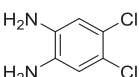
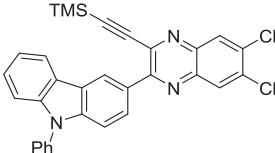
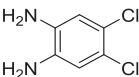
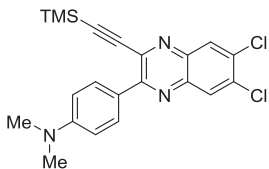
Eintrag	Alkin 2	3-Ethynylchinoxalin 4	Ausbeute
3	 2c	 4m	53 % ^[a]
4 ^[b]	 2d	 4n	60 % ^[a]
5 ^[b]	 2d	 4o	24 % ^[a]
6 ^[b]	 2e	 4p	28 % ^[a]

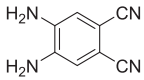
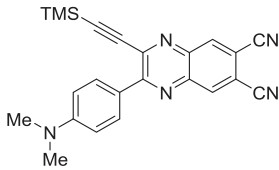
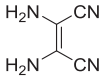
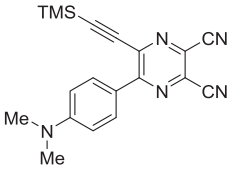
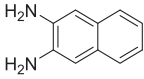
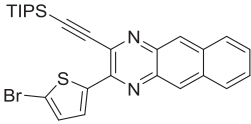
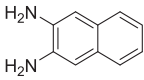
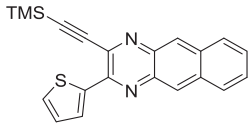
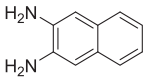
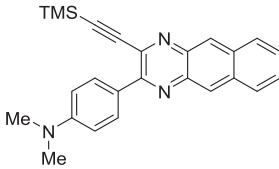
[a] Der Aktivierungsschritt wurde bei Raumtemperatur durchgeführt, [b] Synthese von *Simon P. Höwedes*.

Um die Diversität der Synthese zu illustrieren wurde auch der dritte Baustein, das 1,2-Diaminoaren **3** variiert (Tabelle 3). Hierbei wurden fünf verschiedene und gleichermaßen symmetrische 1,2-Diaminoarenkomponenten verwendet. Die Einführung von unsymmetrischen Cylokondensationspartner zeigte schon in Vorarbeiten, dass voneinander nicht trennbare Regioisomere entstehen.^[1] Der Einsatz des 1,2-Diaminobenzols (**3a**) macht das etablierte 3-Ethynylchinoxalin **4l** mit einer Ausbeute von 91 % zugänglich. Die unsubstituierten Chinoxalingerüste zeigten bei den präparativen Arbeiten das beste Löslichkeitsverhalten. Unter Gebrauch des 1,2-Diamino-4,5-dichlorbenzols (**3b**) konnten weitere vier Beispiele mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden (Tabelle 3, Eintrag 2-5). Die Sequenz ist ebenfalls anwendbar auf die Implementierung von besonders elektronenarmen 1,2-Diaminoarenen, wie dem 4,5-Diaminophthalonitril (**3c**) und dem 2,3-Diaminomaleonitril (**3d**, Tabelle 3, Eintrag 6-7). Das Derivat **4t** wird dabei mit einer Ausbeute

von 30 % gebildet. Das Pyrazin-Analogon wird mit einer Ausbeute von 28 % isoliert, obwohl hierbei die Reaktionszeit der Cyclokondensation von einer auf 2 h erhöht wurde. Demzufolge ist die Auswirkung der Cyanosubstituenten auf die Nucleophilie der Aminkomponenten während der Cyclokondensation im Falle des 2,3-Diaminomaleonitrils (**3d**) deutlich ausgeprägter.

Tabelle 3: Synthetisierte 3-Ethynylchinoxaline **4** durch Variation des 1,2-Diaminoarens **3**.

Eintrag	1,2-Diaminoaren 3	3-Ethynylchinoxalin 4	Ausbeute
1	 3a	 4l	91 %
2	 3b	 4q	69 %
3	 3b	 4r	86 %
4	 3b	 4s	quant.
5	 3b	 4t	35 % ^[a]

Eintrag	1,2-Diaminoaren 3	3-Ethynylchinoxalin 4	Ausbeute
6	 3c	 4u	60 % ^[a]
7	 3d	 4v	28 % ^[a,b]
8	 3e	 4w	74 %
9	 3e	 4x	86 %
10	 3e	 4y	53 % ^[a]

[a] Der Aktivierungsschritt wurde bei Raumtemperatur durchgeführt, [b] die Cyclokondensation wurde für 2 h gerührt.

5.6.3 Struktur und Eigenschaften der 3-Ethynylchinoxaline **4**

Die dargestellten 3-Ethynylchinoxaline **4** wurden alle mittels ^1H - und ^{13}C -NMR Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie IR-Spektroskopie untersucht. Die Elementarzusammensetzung wurde eindeutig durch Elementaranalyse oder durch ESI-HRMS festgestellt. Die Zuordnung der Kohlenstoffkerne in primäre, sekundäre, tertiäre sowie quartäre wurde mit Hilfe von 135-DEPT-Spektren durchgeführt. Alle Verbindungen liegen bei Raumtemperatur als Feststoffe vor. Dabei variieren die Schmelzpunkte je nach Substituent. Besonders die Derivate mit Chlor- und Cyanogruppen am Chinoxalingerüst, sowie das Pyrazinderivat weisen besonders hohe Schmelzpunkte auf. Aufgrund der bereits beschriebenen Zuordnung und Diskussion der NMR-Signale der jeweiligen Chinoxalingerüste,^[1] wird darauf an dieser Stelle verzichtet.

Im Folgenden werden die ^1H -Spektren der *para*-substituierten 3-Ethynylchinoxaline (**4f-4j**) beispielhaft für die Substanzklasse **4** dargestellt und erläutert. In Abbildung 20 ist der Lokantensatz der *para*-substituierten 3-Ethynylchinoxaline abgebildet, auf den während der Diskussion Bezug genommen wird.

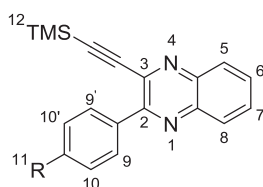


Abbildung 20: Partieller Lokantensatz der *para*-substituierten 3-Ethynylchinoxaline **4f-j** und Zuordnung der Protonensignale (LM und Lock: CDCl_3 , δ 7.26, 300 MHz, 20 °C).

Die elektronische Natur der verschiedenen *para*-Substituenten lässt die chemische Verschiebung der Signale im ^1H -NMR stark variieren (Tabelle 4). Die aromatischen Protonen H_{10} und H_{10}' sind im Vergleich zu den dazu in Nachbarschaft befindlichen Protonen H_9 und $H_{9'}$ in *meta*-Stellung des Benzolrings von der abschirmenden Wirkung des *para*-Substituenten am meisten beeinflusst (Tabelle 4). Die Resonanz im tieffeldverschobenen Bereich des Spektrums zwischen δ 0.23 und 0.28, die jeweils ein Singulett ergeben, sind charakteristisch für die Trimethylsilyl-Protonen H_{12} .

Tabelle 4: Ausgewählte Lokantensätze der ^1H -NMR Verschiebung, Signalmultiplizität und Kopplungskonstanten von **4f-4j** aufgenommen in CDCl_3 bei 20 °C und 300 MHz (Lock: CDCl_3 , δ 7.26).

	Lokant	Signal	Lokant	Signal	Lokant	Signal	Lokant	Signal
4f	H_9	8.00-8.03	H_{10}	7.30-7.33	H_{11}	2.45	H_{12}	0.25
		(d, $J = 8.2$ Hz)		(d, $J = 7.9$ Hz)		(s, 3 H)		(s, 9 H)
4g	H_9	7.99-8.02	H_{10}	7.51-7.54	H_{11}	1.39	H_{12}	0.23
		(d, $J = 8.8$ Hz)		(d, $J = 8.8$ Hz)		(s, 9 H)		(s, 9 H)

4h	<i>H</i> 9	8.06-8.08 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz)	<i>H</i> 10	7.51-7.55 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz)	<i>H</i> 11	2.56 (s, 3 H)	<i>H</i> 12	0.25 (s, 9 H)
4i	<i>H</i> 9	8.10-8.12 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz)	<i>H</i> 10	7.01-7.04 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz)	<i>H</i> 11	3.89 (s, 3 H)	<i>H</i> 12	0.25 (s, 9 H)
4j	<i>H</i> 9	8.14-8.17 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz)	<i>H</i> 10	6.79-6.80 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz)	<i>H</i> 11	3.06 (s, 6 H)	<i>H</i> 12	0.28 (s, 9 H)

Anhand des Derivats **4s** konnte beispielhaft die zweifelsfreie Struktur der Substanzklasse mittels einer Kristallstrukturanalyse bestimmt werden. Die Verbindung **4s** kristallisiert in Form von gelben Nadeln in der monoklinischen Raumgruppe $P2_1/n$. Das Chinoxalingerüst ist dabei coplanar zu dem Alkinsubstituenten angeordnet (Abbildung 21). Die Röntgenkristallstrukturanalyse von Derivat **4s** zeigt zudem, dass der 9-Phenyl-9*H*-carbazol-Substituent mit einem Torsionswinkel von 27° zu dem 6,7-Dichlorchinoxalingerüst verdrillt ist.

Im Festkörper sind besonders die Wechselwirkungen der einzelnen Moleküle untereinander von Interesse. Bei der Analyse der Kristallpackung wird deutlich, dass eine signifikante π - π -Stapelung alternierend zwischen einem Chinoxalingerüst und dem 9-Phenyl-9*H*-carbazol-Substituent auftritt. Die jeweiligen Zentroidschwerpunkte der einzelnen Fragmente zeigen kurze Abstände von < 3.8 Å. Die Anordnung der Ringsysteme erfolgt dabei nahezu parallel, mit Winkeln von $\alpha < 10^\circ$ bis $\sim 0^\circ$. Demnach erfolgt eine ausgeprägte π - π -Stapelung entlang der *b*-Achse, bei der die Moleküle übereinander gelagert werden.

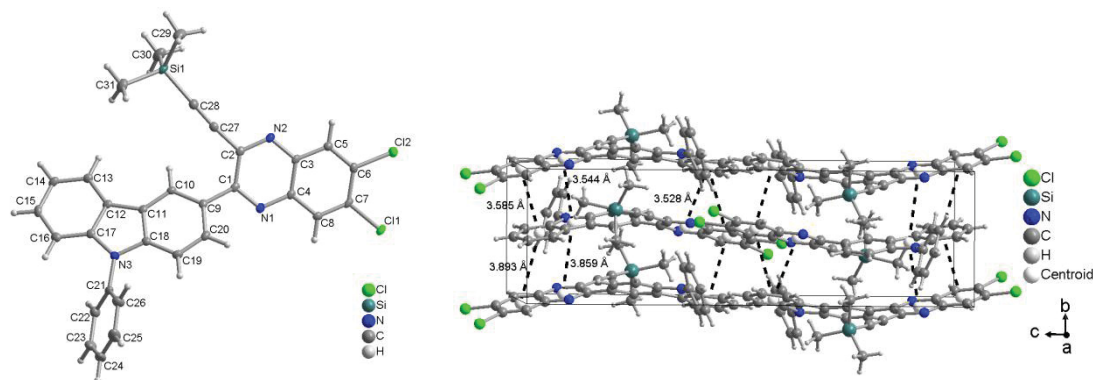


Abbildung 21: ORTEP-Darstellung der Verbindung **4s** (links), Ausschnitt aus der Kristallpackung von **4s** (rechts).

5.6.4 Absorptions- und Emissionseigenschaften der 3-Ethynylchinoxaline **4**

Um einen allumfassenden Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften der synthetisierten 3-Ethynylchinoxaline **4**, sowie aussagekräftige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erarbeiten zu können, wurden von fast allen Derivaten Absorptions- sowie Emissionsspektren aufgenommen. Besonders von Interesse war der Vergleich der *para*-substituierten Derivate. Zusätzlich wurden von allen Verbindungen die Fluoreszenzquantenausbeuten mit geeigneten Standards nach literaturbekannten Verfahren bestimmt.^[147]

Tabelle 5: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima, Extinktionskoeffizienten, Fluoreszenzquantenausbeuten und Stokes-Verschiebungen der Verbindungen **4**.

Verbindung	$\lambda_{\text{max(abs)}}^{[a]}[\text{nm}]$ ($\varepsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$)	$\lambda_{\text{max(em)}}^{[b]}[\text{nm}]$ (Φ_f)	Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]^{[c]}$
4a	265 (22600), 309 (31300), 384 (12700)	448 (0.16) ^[d]	3700
4b	267 (39400), 355 (10400)	423 (0.04) ^[d]	4500
4c	265 (33000), 378 (10900)	430 (<0.01) ^[d]	3200
4d	264 (46800), 303 (13700), 371 (8100)	458 (0.01) ^[d]	5100
4e	263 (45600), 352 (10500)	403 (<0.01) ^[d]	3600
4f	262 (48300), 357 (10300)	407 (<0.01) ^[d]	3500
4g	262 (12000), 357 (11300)	411 (<0.01) ^[d]	3700
4h	264 (22900), 299 (48600), 372 (12500)	479 (0.07) ^[d]	6000
4i	262 (54800), 284 (sh, 24300), 368 (12100)	444 (0.50) ^[d]	4700
4j	263 (35300), 320 (24500), 346 (sh, 16700), 414 (9000)	598 (0.08) ^[f]	7400
4k	263 (56300), 295 (39200), 390 (11400)	509 (0.38) ^[e]	5100
4l	269 (21700), 309 (28500), 383 (12600)	458 (0.19) ^[c]	4300
4m	265 (23500), 279 (sh, 48700), 333 (49300), 417 (16900)	596 (0.23) ^[f]	7200
4n	267 (sh, 44600), 310 (sh, 47900), 414 (18700)	586 (0.42) ^[f]	7100

Verbindung	$\lambda_{\max(\text{abs})}^{[\text{a}]}[\text{nm}]$ ($\varepsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$)	$\lambda_{\max(\text{em})}^{[\text{b}]}[\text{nm}]$ (Φ_f)	Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]^{[\text{c}]}$
4p	299 (58500), 329 (57900), 421 (22300)	574 (0.37) ^[f]	6400
4q	272 (34500), 313 (12400), 395 (15900), 406 (15400)	463 (0.89) ^[e]	3000
4r	270 (34800), 293 (sh, 21800), 376 (11790), 392 (13400)	456 (<0.01) ^[d]	4700
4s	268 (43400), 296 (29200), 408 (11000)	535 (0.43) ^[e]	5800
4t	250 (34500), 333 (24000), 360 (sh, 16700), 442 (9100)	640 (0.07) ^[f]	7000
4u	269 (32300), 345 (10800), 404 (15300), 484 (9400)	– ^[g]	–
4v	279 (20500), 305 (sh, 20300), 453 (29800)	– ^[g]	–
4w	300 (46000), 344 (39800), 409 (13000)	519 (0.76) ^[e]	5200
4x	256 (sh, 27600), 297 (40000), 338 (30600), 413 (9400)	522 (0.49) ^[e]	3600
4y	298 (39400), 328 (sh, 25600), 425 (11000), 470 (8100)	659 (0.03) ^[f]	8400

[a] Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$ bei $T = 293 \text{ K}$. [b] Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $c(\mathbf{4}) = 10^{-7} \text{ M}$ bei $T = 293 \text{ K}$, Relative Fluoreszenzquantenausbeuten wurden nach literaturbekannten Verfahren bestimmt ($\pm 10 \%$).^[147] [c] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max(\text{abs})} - 1/\lambda_{\max(\text{em})}$. [d] Aufgenommen bei $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-7} \text{ M}$, gemessen mit 9,10-Diphenylanthracen (DPA) als Standard in Cyclohexan ($\Phi_f = 1.00$).^[148] [e] Aufgenommen bei $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-7} \text{ M}$, gemessen mit Coumarin 135 als Standard in Methanol ($\Phi_f = 0.45$).^[148] [f] Aufgenommen bei $\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-7} \text{ M}$, gemessen mit 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(*p*-dimethylaminostyryl)-4*H*-pyran (DCM) als Standard in Methanol ($\Phi_f = 0.43$).^[149] [g] In CH_2Cl_2 konnte kein Signal detektiert werden.

In den Absorptionsspektren lassen sich generell zwei bis vier Absorptionsmaxima feststellen. Die längstwelligen Banden $\lambda_{\max(\text{abs})}$ liegen im Bereich von 352 und 484 nm mit Extinktionskoeffizienten die von 8100 bis 29800 $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ rangieren. Bei den Fluoreszenzspektren lässt sich jeweils ein Maximum erkennen. Dieses liegt in starker Abhängigkeit von dem jeweiligen Substituenten in einem Bereich von 403 (**4e**) bis 659 nm (**4y**). Daraus resultieren relativ große Stokes-Verschiebungen von 3000–8400 cm^{-1} . Aufgrund dieser starken Veränderung wurden bei den Messungen drei verschiedene Standards verwendet (Tabelle 5). Bei der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten in Lösung zeigte sich, dass der höchste Wert durch das Derivat **4q** mit einem Wert von Φ_f 0.89 repräsentiert wird.

Betrachtet man zunächst eingehend den elektronischen Effekt der verschiedenen *para*-substituierten Derivate **4e-j**, so zeigt sich schnell, dass dieser sowohl in den Eigenschaften der Absorption- als auch der Emission enorm ist. Durch den Anstieg des Donorcharakters in der Reihenfolge **4e**<**4f**<**4g**<**4h**<**4i**<**4j** verschiebt sich die Lage des Absorptions- sowie des Emissionsmaximums bathochrom (Abbildung 22). Den vermeidlich ausgeprägtesten Effekt hat dabei der Dimethylaminosubstituent (**4j**).

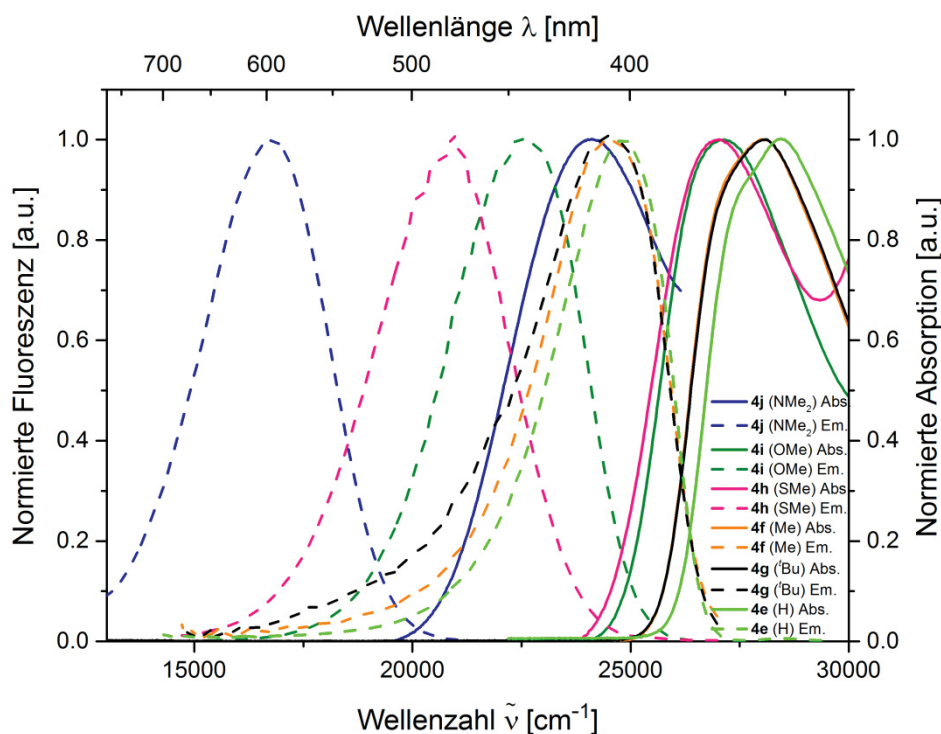


Abbildung 22: Vergleich des längstwelligen Absorptions- und des Emissionsmaxima in Abhängigkeit des *para*-Phenyl-Substituenten (Absorptionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}\text{ M}$, (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-7}\text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 430\text{ nm}$ (**4j**), $\lambda_{\text{exc}} = 350\text{ nm}$ (**4e-i**), (gestrichelte Linien)).

Aufgrund dieser beobachteten Tendenz wurden die experimentell bestimmten Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die sich daraus ergebenden *Stokes*-Verschiebungen dieser Serie mit den *Hammett-Taft*-Parametern korreliert.^[150] Die *Hammett*-Gleichung stellt eine quantitative Kohärenz zwischen dem jeweiligen Substituenteneinfluss und der Reaktivität, des Reaktionsgleichgewichtes sowie der Reaktionsgeschwindigkeit her. Die allgemeine Gültigkeit dieser Linear-Freien-Enthalpie-Beziehung wurde empirisch anhand von unterschiedlich substituierten Benzol-Derivaten durch *Hammett* im Jahr 1935 untersucht.^[151] Dabei wurde ermittelt, dass sich die Beziehungen leicht auf *meta*- und *para*-Substituenten anwenden lässt, allerdings ergibt sich mit *ortho*-Substituenten keine lineare Korrelation mehr. Dies ist auf sterische sowie entropische Effekte zurückzuführen, die das Verhalten massiv beeinflussen.

Für die betrachteten Reaktionen gilt demnach Gleichung (3), welche die *Hammett*-Parameter σ_X , den Reaktionsparameter ρ sowie die Gleichgewichtskonstante K einbezieht.

$$\lg(K) = \lg(K^0) + \rho \cdot \sigma_X \quad (3)$$

Definitionsgemäß wurde der σ -Parameter von dem Wasserstoffsubstituenten auf den Wert 0 gesetzt. Die anderen Parameter unterscheiden sich in ihrem Wert durch die induktiven oder mesomeren Substituenteneffekte.^[152]

Die experimentell bestimmten Werte wurden mit den *Hammett*-Parametern^[153] σ_p , σ_{p+} , σ_{p-} , σ_I und σ_R korreliert,^[139] wobei sich die beste Übereinstimmung mit den σ_{p+} -Kenngrößen ergab, was für einen substanziellen Effekt der Stabilisierung durch positive Ladung bei der Anregung vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand spricht ($\lambda_{\max(\text{abs})} = 2546 \sigma_{p+} + 28661$ [cm⁻¹], $R^2 = 0.96$, $\lambda_{\max(\text{em})} = 5204 \sigma_{p+} + 25588$ [cm⁻¹], $R^2 = 0.91$, $\Delta\tilde{\nu} = 2658 \sigma_{p+} + 3073$ [cm⁻¹], $R^2 = 0.80$). Die ausgeprägtere Steigung der Emissions- im Vergleich zu der Absorptions-Korrelation unterstreicht die polare Natur des vibronisch relaxierten ersten angeregten Zustands (Abbildung 23).

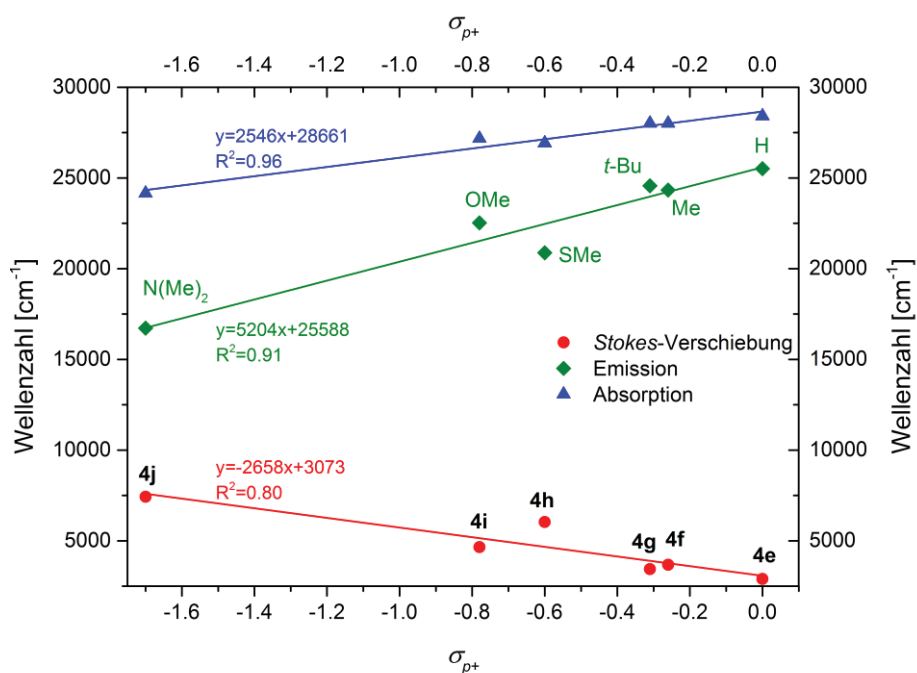


Abbildung 23: Lineare-Korrelation der Absorptions- (blaue Dreiecke), Emissionsmaxima (grüne Quadrate) [cm⁻¹] und der Stokes-Verschiebungen (rote Punkte) der 3-Ethynylchinoxaline **4e-4j** gegen die *Hammett*- σ_{p+} -Parameter.

Ein emissionssolvatochromes Verhalten der 3-Ethynylchinoxaline war bereits bekannt und wurde auch bei der ersten Generation erstmalig eingehend untersucht.^[145] Allerdings konnte nur eine leichte bathochrome Verschiebung erzielt werden. Ausgewählte Derivate der neuen Generation zeigten eine derart außergewöhnlich rotverschobene Emission, dass die Fluoreszenzeigenschaften der Verbindung **4t** weitergehend untersucht wurden. In Abbildung 24 ist die starke Rotverschiebung bei steigender Polarität des Lösungsmittels dargestellt.



Abbildung 24: Fluoreszenz der Verbindung **4t** in neun Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (von links nach rechts: *n*-Pentan, Cyclohexan, Toluol, 1,4-Dioxan, Diethylether, Ethylacetat, Dichlormethan, *N,N*-Dimethylformamid, Acetonitril; $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

Um das Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen und somit einen detaillierten Aufschluss über die polare Natur des angeregten Zustands zu erhalten wurde eine Solvatochromiestudie beispielhaft an Verbindung **4t** durchgeführt (Tabelle 6). Dabei wurden insgesamt acht Lösungsmittel verschiedener Polarität verwendet, deren E_{T} -Werte nach *Reichardts* Skala zwischen 30.9 und $54.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegen.^[114]

Tabelle 6. Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima sowie *Stokes*-Verschiebungen der Verbindungen **4t** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Lösungsmittel	Brechungsindex ^[154] n_D^{20}	$E_{\text{T}}(30)$ ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) ^[154]	$\lambda_{\text{max(abs)}}$ ^[a] [nm]	$\lambda_{\text{max(em)}}$ ^[b] [nm]	<i>Stokes</i> Shift $\Delta\tilde{\nu}$ ^[c] [cm^{-1}]
Cylohexan	1.426	30.9	430	478	2300
Toluol	1.497	33.9	436	565	5200
Diethylether	1.352	34.5	431	581	6000
1,4-Dioxan	1.422	36.0	438	657	7600
EtOAc	1.372	38.1	437	658	7700
Dichlormethan	1.424	40.7	439	636	7100
CH ₃ CN	1.344	45.6	436	766	9900
DMF	1.390	54.1	447	755	9100

[a] Aufgenommen im jeweiligen Lösungsmittel bei $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{4t}) = 10^{-5} \text{ M}$. [b] Aufgenommen bei $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{4t}) = 10^{-7} \text{ M}$. [c] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max(abs)}} - 1/\lambda_{\text{max(em)}}$.

Es zeigt sich deutlich, dass die Lage der Absorptionsmaxima nur sehr wenig durch die Polarität des jeweiligen Lösungsmittels beeinflusst wird. Dagegen ergibt sich aus den entsprechenden Emissionsspektren eine außerordentliche positive Solvatochromie. Im unpolaren Toluol liegt das Emissionsmaximum bei 565 nm , im Kontrast dazu liegt es im

polaren Dimethylformamid bei 755 nm, daraus ergibt sich eine solvatochrome Verschiebung von 9100 cm^{-1} .

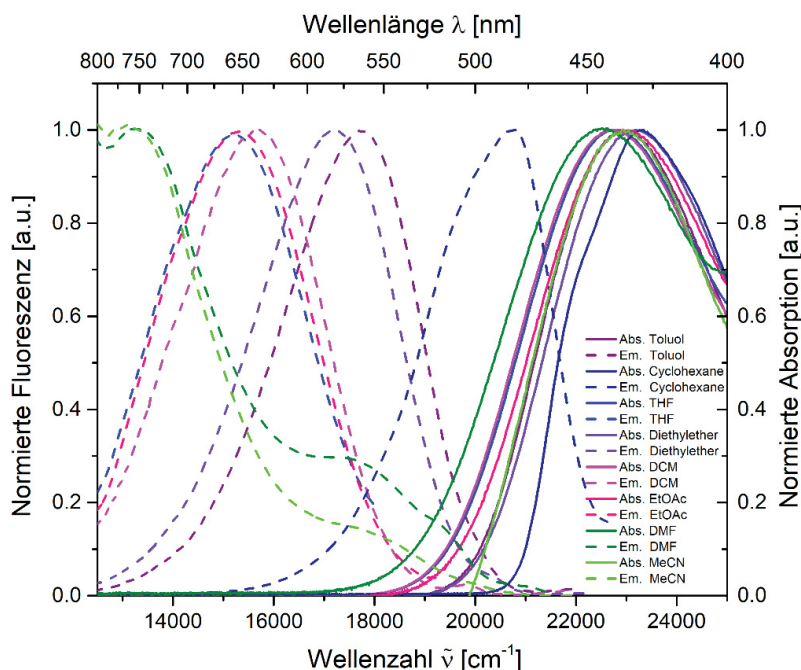


Abbildung 25: Vergleich des längstwelligen Absorptionsmaximums und des Emissionsmaximums von 3-Ethynylchinoxalin **4t** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Das Dipolmoment stellt bei der Untersuchung der Emissionssolvatochromie von Chromophoren eine signifikante Größe dar. Je größer die Änderung des Dipolmoments beim Übergang vom Grund- in den angeregten Zustand, desto ausgeprägter die Emissionssolvatochromie.^[115] Dem zu Grunde liegt, dass der angeregte Zustand im Vergleich zum Grundzustand von der Lösungsumgebung unterschiedlich stabilisiert wird. Dies resultiert in der Abgabe einer geringeren Energie. Allgemein zeigt sich, dass die Emission im Vergleich zu der Absorption deutlich sensibler auf Effekte der Solvenspolarität reagiert. Dies ist in den Lebensdauern der einzelnen Vorgänge begründet (Kapitel 5.4). Demzufolge sollte die Größe des Übergangsdipolmoments $\Delta\mu$ quantifiziert werden. Das *Lippert-Mataga-Modell*^[117,155] stellt dabei eine geeignete Methode da, um die lösungsmittelabhängige spektrale Verschiebung quantitativ zu bestimmen. Generell sollte das Modell auf sphärische Moleküle angewendet werden, bei denen sich das Dipolmoment über das gesamte Molekül erstreckt. Im Falle der 3-Ethynylchinoxaline zeigte sich sowohl durch die photophysikalischen Messungen als auch die quantenchemischen Berechnungen (Kapitel 5.4), dass die Ethynyleneinheit kaum Einfluss auf die spektrale Verschiebung besitzt. Somit wurde nur die Beziehung des Substituenten in 2-Position und des Chinoxalingerüsts betrachtet. Dieses Konstrukt ähnelt denkbar mehr einem Ellipsoiden. Unter Verwendung der DFT-optimierten (PBEh1PBE/6-31G(d)) Geometrie des Grundzustands und einer nachfolgenden Berechnung des Molekülvolumens in der Gasphase wurde der *Onsager-Radius*^[156] von Verbindung **4t** bestimmt, welcher annähernd dem Volumen des Moleküls in Lösung entspricht. Dabei wurde ein Wert von 12.9 Å ($12.9 \cdot 10^{-10}\text{ m}$) ermittelt.

Um nun im Folgenden die entsprechende Dipolmomentsänderung zu ermittelt, wurde zunächst die Orientierungspolarisierbarkeit Δf unter Verwendung der Permittivität ε_r und des Brechungsindex n_D^{20} des jeweiligen Lösungsmittels nach der folgenden Formel berechnet.

$$\Delta f = \frac{\varepsilon_r - 1}{2\varepsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (1)$$

Nachfolgend werden die Stokes-Verschiebungen in den jeweiligen Lösungsmitteln $\Delta \tilde{\nu}$ gegen die berechnete Orientierungspolarisierbarkeit Δf im Lippert-Plot aufgetragen (Abbildung 26).

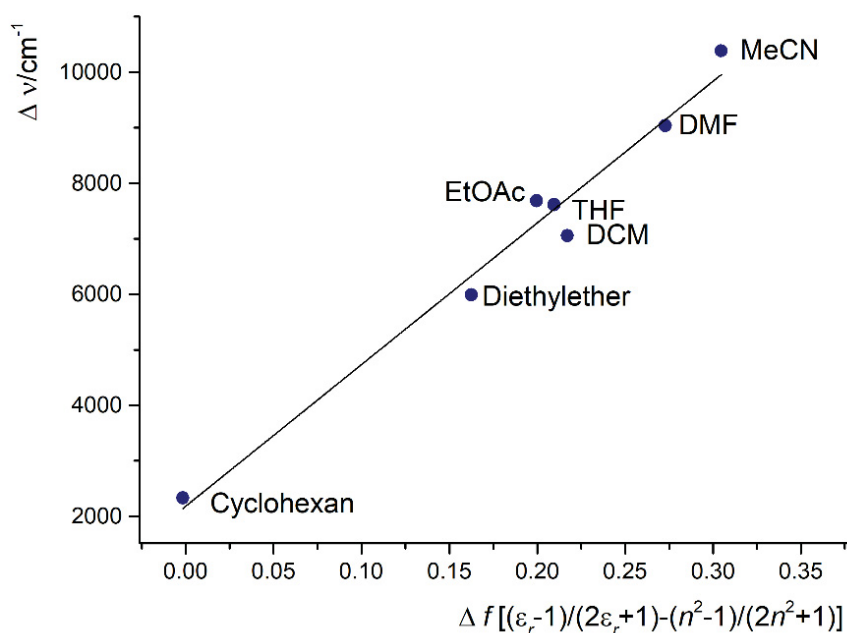


Abbildung 26: Auftragung der lösungsmittelabhängigen Stokes-Verschiebung von 3-Ethynylchinoxalin **4t** gegen Δf ($n = 7$, $R^2 = 0.98$).

Die Veränderung des Dipolmoments vom Grundzustand in den angeregten Zustand kann nun mit Hilfe der Lippert-Mataga-Gleichung (2) und den Naturkonstanten h ($6.6256 \cdot 10^{-34}$ Js), dem Plancksche Wirkungsquantum, c ($2.9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$) der Lichtgeschwindigkeit, ε_0 ($8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$) der Permittivitätskonstante im Vakuum sowie den Größen der Absorptions- und Emissionsmaxima $\tilde{\nu}_a$ und $\tilde{\nu}_f$ (in m^{-1}), den Dipolmomenten im angeregten Zustand μ_E und im Grundzustand μ_G (in Cm) und dem berechneten Radius a , der Lösungsmittelkavität, die das Molekül einnimmt (in m) berechnet werden.

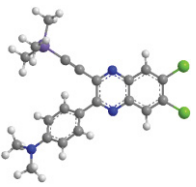
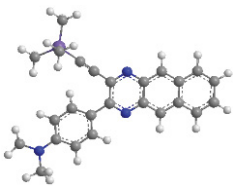
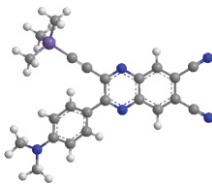
$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = \frac{2\Delta f}{hca^3} (\mu_E - \mu_G)^2 + \text{const} \quad (2)$$

Daraus resultiert ein Wert für die Änderung des Dipolmoments von $\Delta \mu = 26 \text{ D}$ ($8.67 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$). Dies impliziert, dass der Solvenseffekt einen dominanten Beitrag auf die Änderung des Dipolmoments des Moleküls **4t** ausübt.

5.6.5 Quantenchemische Betrachtung der 3-Ethynylchinoxaline **4**

Um die Ergebnisse der photophysikalischen Messungen untermauern zu können, wurden DFT-Rechnungen ausgewählter 3-Ethynylchinoxaline durchgeführt. Dabei wurde eine einheitliche Serie gewählt, bei der jeweils die Trimethylsilylschutzgruppe und der Diaminoarens substituent in 2-Position konstant gehalten wurden. Nur das Chinoxalingerüst und die damit einhergehende Akzeptorstärke wurden variiert. Dafür wurden zunächst die Geometrien des elektronischen Grundzustands und ersten angeregten Zustands mit *Gaussian09*^[157] unter Verwendung des PBEh1PBE-Funktional^[158] und des Pople 6-31G(d)-Basissatzes^[159] optimiert. Da die experimentellen Bestimmungen der Absorptions- und Emissionseigenschaften in Dichlormethan durchgeführt wurden, wurde das polarisierbare Kontinuumsmodell (Polarizable Continuum Model, PCM) mit Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet.^[160] Alle Minimumstrukturen wurden eindeutig mittels numerischer Frequenzanalyse zugeordnet. Des Weiteren wurden zeitaufgelöste DFT-Rechnungen (TD-DFT-Rechnungen) durchgeführt, um das Absorptions- und Emissionsverhalten der untersuchten 3-Ethynylchinoxaline zu erklären und mit den experimentell erhaltenen Daten zu vergleichen.

Tabelle 7: Geometrieoptimierte Strukturen und Torsionswinkel der Verbindungen **4j**, **4t-u** und **4y**.

	4j	4t	4y	4u
Struktur				
Torsionswinkel im Grundzustand	38°	37°	36°	32°

Alle vier geometrieoptimierten Strukturen im Grundzustand zeigen einen ähnlichen Trend bezüglich des Torsionswinkels, um den der Dimethylaminosubstituent in 2-Position gegen den Chinoxalinring verdrillt ist. Dabei liegen die ermittelten Werte zwischen 32° und 38° (Tabelle 7). Auch wenn bei der erhaltenen Kristallstrukturanalyse der Substanzklasse (vgl. Kapitel 5.6.3) ein anderer Substituent in 2-Position implementiert ist, lässt sich dennoch grundsätzlich sagen, dass sich die Werte in einer ähnlichen Größenordnung befinden ($\theta_{calc.}(4j,4t-u,4y) = 32-38^\circ$ vs. $\theta_{X-ray}(4s) = 27^\circ$). Dies deutet auf eine geeignete Übereinstimmung der quantenchemischen Berechnungen für die Substanzklasse der 3-Ethynylchinoxaline hin.

Auf Basis der geometrieoptimierten Grundzustände wurden die elektronischen Übergänge S_1 bis S_4 auf TD-DFT-Niveau berechnet. Dabei zeigt sich, dass die längstwelligen

Absorptionsbanden deutlich durch die HOMO-LUMO-Übergänge dominiert werden. Die ermittelten Werte korrelieren dabei sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten (Tabelle 8). Prinzipiell wäre auch das Pyrazinderivat **4v** ein geeigneter Kandidat, um sich in die Reihe der Akzeptorstärken einzufinden. Allerdings zeigte sich während der Untersuchung der quantenmechanischen Berechnung, dass hierbei ein deutlich anderes Chromophorensystem vorliegt, sodass nur die rein chinoxalinbasierten Systeme verglichen wurden. Auch die dimensionslose Oszillatorenstärke, welche ein Maß für die ermittelten Extinktionskoeffizienten sind, stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten.

Tabelle 8: TD-DFT Berechnungen (PBEh1PBE/6-31G(d)) der Absorptionmaxima von den 3-Ethynylchinoxalinen **4j**, **4t-4u** und **4y** unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel.

Verbindung	Experimentelle ^[a] $\lambda_{\text{max(abs)}} [\text{nm}]$ ($\epsilon [\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$)	Berechnete $\lambda_{\text{max(abs)}} [\text{nm}]$	Dominante Beiträge	Oszillatorenstärke
4j	414 (9000)	424	HOMO→LUMO (98 %)	0.103
	346 (sh, 16700)	331	HOMO→LUMO+1 (90 %)	0.380
	320 (24500)	303	HOMO-1→LUMO (79 %) HOMO→LUMO+1 (7 %)	0.390
	263 (35300)	265	HOMO-1→LUMO+1 (63 %) HOMO-6→LUMO+1 (8 %) HOMO-3→LUMO+1 (8 %)	0.577
4t	442 (9100)	457	HOMO→LUMO (98 %)	0.140
	360 (sh, 16700)	347	HOMO→LUMO+2 (87 %)	0.404
	333 (24000)	319	HOMO-1→LUMO (79 %) HOMO→LUMO+2 (6 %) HOMO-2→LUMO (6 %)	0.468
	250 (sh, 34500)	265	HOMO→LUMO+3 (52 %) HOMO→LUMO+4 (26 %) HOMO→LUMO+6 (12 %)	0.087
4y	470 (8100)	475	HOMO→LUMO (98 %)	0.135
	425 (11000)	403	HOMO-1→LUMO (90 %) HOMO-3→LUMO (6 %)	0.085
	328 (sh, 25600)	322	HOMO→LUMO+1 (58 %) HOMO-2→LUMO (20 %) HOMO-1→LUMO+1 (18 %) HOMO-1→LUMO+1 (32 %)	0.669
	298 (39400)	285	HOMO→LUMO+2 (26 %) HOMO-2→LUMO (16 %) HOMO-5→LUMO (11 %)	0.789
4u	484 (9400)	494	HOMO→LUMO (98 %)	0.118

Verbindung	Experimentelle ^[a]	Berechnete $\lambda_{\text{max(abs)}} [\text{nm}]$	Dominante Beiträge	Oszillatoren- stärke
	$\lambda_{\text{max(abs)}} [\text{nm}]$ ($\epsilon [\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$)			
	404 (15300)	390	HOMO→LUMO+1 (95 %)	0.489
	345 (10800)	323	HOMO-1→LUMO (65 %) HOMO-2→LUMO (9 %)	0.246
	269 (32300)	277	HOMO-2→LUMO+1 (63 %) HOMO→LUMO+4 (16 %)	0.003

[a] Aufgenommen in Dichlormethan, $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{4j}, \mathbf{4t-4u} \text{ und } \mathbf{4y}) = 10^{-5} \text{ M}$.

Bei genauerer Betrachtung der Koeffizientendichte in den *Kohn-Sham* molekularen Grenzorbitalen der vier verschiedenen 3-Ethynylchinoxaline **4j**, **4t-4u** und **4y** offenbart sich, dass die Koeffizientendichte im HOMO hauptsächlich auf dem *para*-Dimethylanilin-Substituenten lokalisiert ist. Während auf den unterschiedlichen Chinoxalingerüsten eine deutlich geringere Koeffizientendichte vorherrscht (Abbildung 27). Eine inverse Verteilung ist für die Koeffizientendichten der LUMOs zu beobachten, welche überwiegend auf den Chinoxalin-Akzeptoren liegen. Zusätzlich lässt die *Kohn-Sham* Betrachtung eine Schlussfolgerung bezüglich der $\pi-\pi^*$ Wechselwirkung der längstwelligsten Absorptionsbanden zu. Gleichzeitig ist diese Interpretation in guter Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Emissionssolvatochromie von Verbindung **4t**. Demzufolge liegt ein ausgeprägter Charge-Transfer-Charakter der HOMO-LUMO-Übergänge vor.

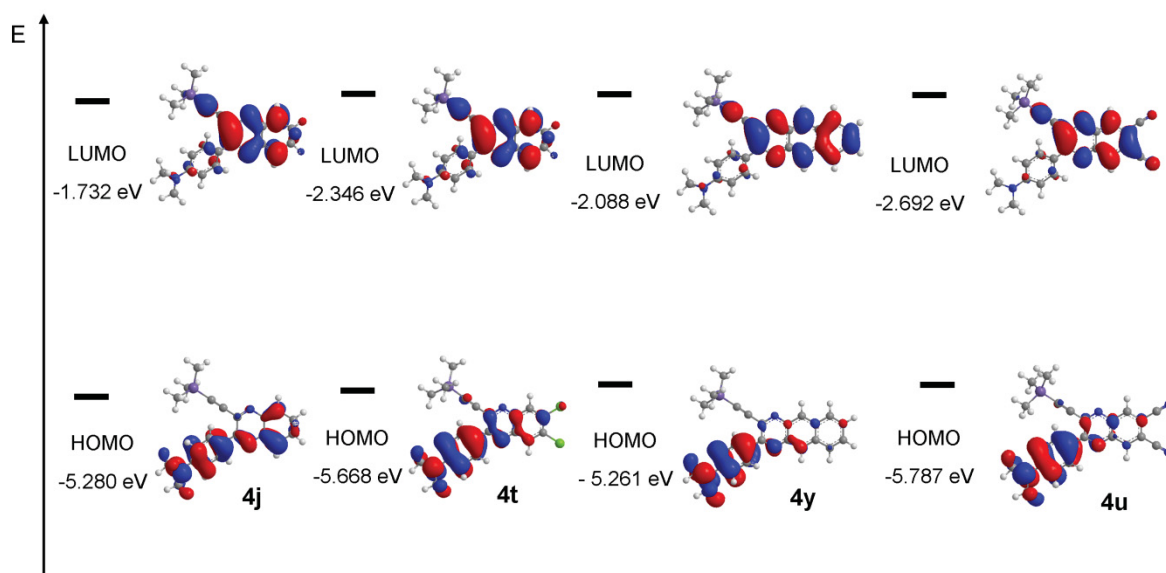


Abbildung 27: Ausgewählte berechnete *Kohn-Sham* Grenzorbitale für die Serie **4j**, **4t-4u** und **4y** unter Anwendung des Polarizable Continuum Model (PCM) mit Dichlormethan als Lösungsmittel (*Gaussian09* (PBEh1PBE/6-31G(d))).

5.6.6 Fazit zu den 3-Ethynylchinoxalinen 4

Basierend auf der etablierten Drei-Komponenten-Reaktion, bestehend aus Aktivierung, Alkinylierung und Cyclokondensation (AACK-Sequenz) und dem Einsatz neuartiger Glyoxylsäuren, konnte ein Spektrum von hoch diversen 3-Ethynylchinoxalinen synthetisch aufgebaut werden. Der diversitätsorientierte Ansatz der Synthese, welcher die Möglichkeit bietet drei Bausteine zu variieren, erlaubte den Aufbau einer neuen Substanzbibliothek bestehend aus 24 Derivaten. Dabei konnten moderate bis sehr gute Ausbeuten erzielt werden.

Ein sicherlich positiver Aspekt, der mit der Darstellung einiger neuer Verbindungen einhergeht, ist die Möglichkeit zur nachfolgenden Transformation jener. Besonders hervorzuheben sind hierbei die 2-Bromthiophen-substituierte 3-Triisopropylchinoxaline. Über den neuen Ankerpunkt einer Halogenfunktionalität lassen sich weitreichende Möglichkeiten zur nachfolgenden Modifikation des Gerüsts konzipieren. Allerdings ist sicherlich nicht zu vernachlässigen, dass die benötigte Glyoxylsäure zuvor dargestellt werden muss. Die erhaltene Dreifachbindung bietet die Option für Folgechemie. Dabei ist eine Vielzahl von Variationen denkbar. Durch beispielsweise die Schützung der Dreifachbindung durch einen sperrigen Substituenten können selektiv andere Positionen des Moleküls adressiert werden. Außerdem kann durch eine gewollte Entschützungen im Falle des Trimethylsilylsubstituenten eine direkte Nutzung der terminalen Dreifachbindung erfolgen.

Besonderes Augenmerk wurde zudem auf die systematische Synthese und photophysikalische Untersuchung ausgewählter Derivate gelegt, um fundamentale Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu erarbeiten. Hierbei konnte zum einen gezeigt werden, dass die polare Natur des angeregten Zustands der *para*-substituierten Derivate durch lineare Korrelation der *Hammett*- σ_{p+} -Parameter sowohl von den Absorptions- als auch den Emissionsspektren abhängig ist. Zum anderen konnte unter Zuhilfenahme der *Lippert-Mataga*-Gleichung, anhand eines ausgewählten Beispiels der 3-Ethynylchinoxaline verdeutlicht werden, dass ein ausgeprägter Ladungstransfer bei Anregung des Moleküls erfolgt. Der systematische Vergleich der unterschiedlich dekorierten Chinoxalingerüste zeigte zudem, dass bei Erhöhung der Akzeptorstärke die Fluoreszenz in Dichlormethan gelöscht wird. Dies steht im Einklang mit dem Erreichen der '*Energy Gap Law Rule*',^[115] wobei sich die strahlungslosen Prozesse erhöhen und gleichzeitig die Emissionsenergie verringert wird. Die eingehendere Untersuchung dieser Vorgänge durch unterstützende Messungen im Hinblick auf die Fluoreszenzlebensdauer τ , sowie mögliche temperaturabhängige Messungen wären für nachfolgende Projekte wünschenswert.

5.7 2-Thiophenverbrückte 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6**, **8** und **10**

5.7.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht zur *Suzuki*-Kupplung

In der Literatur häufig beschrieben sind thiophenverbrückte Chinoxalinderivate, bei denen eine Verknüpfung an den Positionen fünf und acht des Chinoxalingerüsts erfolgt.^[161] Meistens handelt es sich dabei um Oligo- oder Polymere. Allerdings sind *bis dato* kaum Verbindungen bekannt, bei denen eine Thiophenverbrückung über die 2-Position erfolgt. Ein verwandtes Beispiel wurde kürzlich von *Ciufor et al.* vorgestellt, bei dem die Verbindung der Fragmente in der 6-Position erfolgt.^[162] Dabei wird die Verknüpfung nicht orthogonal zum Chinoxalingerüst, wie im Beispiel der 5- und 8-Positionierung durchgeführt, sondern in paralleler Ausrichtung zum stickstoffhaltigen Heterocyclus (Abbildung 28).

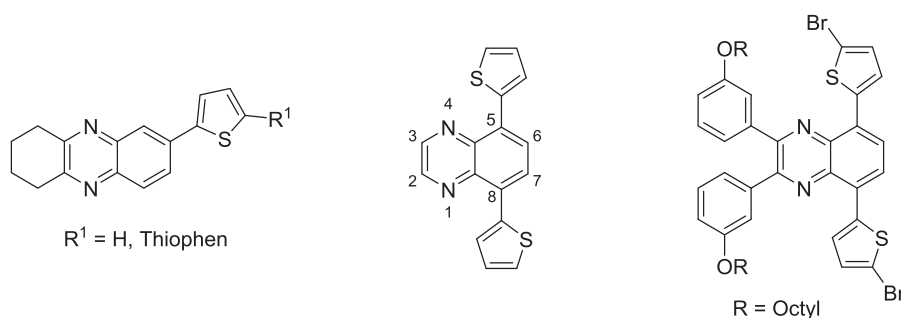
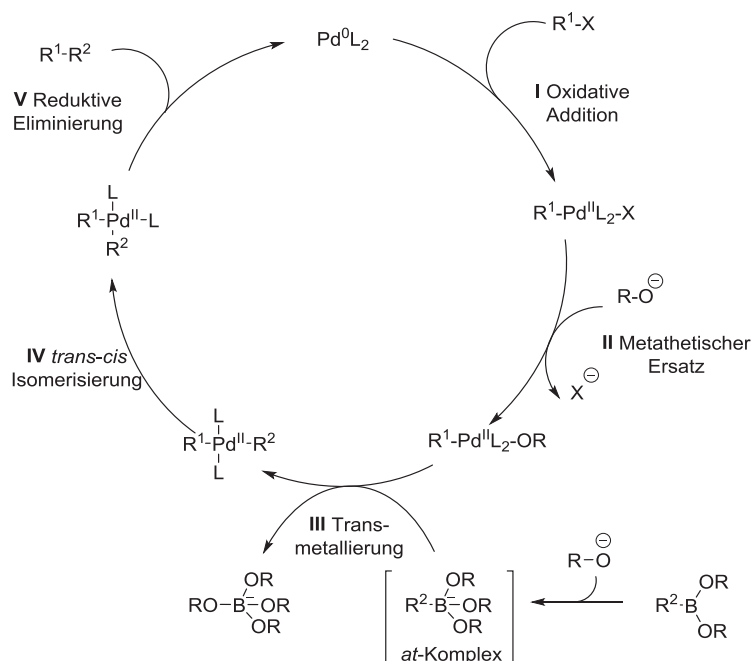


Abbildung 28: Donor-Akzeptor Chromophore mit Thiophen-Linkern.

Eine der Schlüsselmethoden um solche Verbindungen aufzubauen ist die *Suzuki*-Kupplung, welche erstmalig 1981 von *Suzuki* beschrieben wurde.^[163] Hierbei handelt es sich um eine effiziente und hoch robuste Methode, um vorwiegend aromatische Bororganyle mit Arylhalogeniden unter Zuhilfenahme eines Palladium-Katalysators und einer geeigneten Base zu verknüpfen. Dieses Verfahren hat sich innerhalb der letzten Jahre zu einer der wichtigsten Methoden zur C-C-Knüpfung etabliert und wurden im Jahr 2010 mit dem Nobelpreis prämiert.^[164] Die *Suzuki*-Kupplung gilt als Meilenstein der Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen in der Organischen Synthese. Dies liegt vor allem an den unzähligen Vorteilen in Bezug auf Reaktivität, Selektivität, Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sowie des Gebrauchs von luftstabilen und leicht zugänglichen Arylboronaten. Die stetige Weiterentwicklung der Methode sowie der Einsatz in industriellem Maßstab^[165] zeigt die substantielle Bedeutung des Verfahrens.

Der allgemein anerkannte Reaktionsmechanismus der *Suzuki*-Kupplung folgt dem grundsätzlichen Katalysezyklus einer Kreuzkupplung (Schema 25).^[166] Zunächst erfolgt die oxidative Addition, bei der das Palladium formal oxidiert wird und an das Arylhalogenid addiert (I). Danach kommt es zum metathetischen Ersatz (II), bei dem das Halogenid durch die Base ausgetauscht wird. Mit der anwesenden Base bildet sich ein stärker nucleophiler, vierfach koordinierter Boronat-Komplex,^[167] welcher essenziell für das Gelingen der Reaktion ist. Im Folgenden wird während der Transmetallierung (III) der organische Rest auf das Palladiumzentrum übertragen. Es kommt zu einer *trans-cis*-Isomerisierung (IV) und der

finalen reduktiven Eliminierung, bei dem das entsprechende Biarylsystem freigesetzt wird und der Katalysator gleichzeitig reduziert wird.



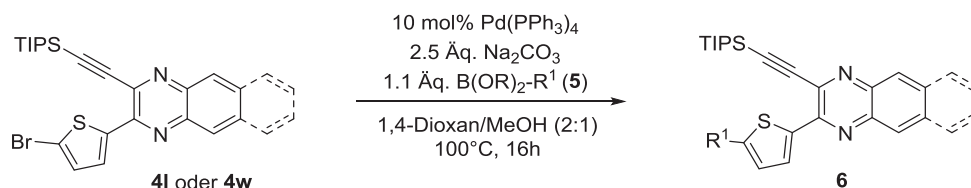
Schema 25: Allgemein anerkannter Reaktionsmechanismus der *Suzuki-Kupplung*.^[166]

5.7.2 Synthese der thiophenverbrückten 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6**, **8** und **10**

Die Einbringung von Substituenten über die GACK- sowie die AACK-Sequenz ist trotz der enormen Reichweite limitiert. Zum einen muss bei der GACK-Sequenz gewährleistet sein, dass ein sehr elektronenreiches π -Nucleophil eingesetzt wird. Bei der komplementären AACK-Sequenz dagegen muss die eingesetzte Glyoxylsäure synthetisch zugänglich sein. Außerdem kann unter Verwendung beider beschriebener Methoden keine Implementierung von elektronenziehenden Substituenten erfolgen, was allerdings im Hinblick auf die Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung von enormem Interesse wäre. Somit wurden Studien zur Kupplung der 2-Bromthiophen-substituierten Chinoxalinderivate **4l** und **4w** durchgeführt. Unumgänglich war dabei die Verwendung der geschützten Alkineinheit und somit wurden die triisopropylgeschützten Verbindungen eingesetzt, da andernfalls eine direkte Entschützung unter basischen Bedingungen eintreten würde. Die Thiophenverbrückung sollte dabei zum einen als Linker dienen und gleichzeitig das System planarisieren und rigider machen. Zum anderen sollte eine bessere Konjugation zwischen den Fragmenten in 2-Position mit dem Chinoxalinakzeptor erzielt werden.

Für die initialen Reaktionsbedingungen wurden 10 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium als Katalysator, 2.5 Äquivalent der Base Natriumcarbonat sowie ein leichter Überschuss der Boronsäure bzw. des entsprechenden Esters verwendet. Als Lösungsmittelgemisch wurde eine Kombination aus 1,4-Dioxan und Methanol im Verhältnis von zwei zu eins eingesetzt. Die Reaktionszeit betrug 16 h bei 100 °C (Schema 26). Da

bereits die ersten Beispiele mit sehr guten Ausbeuten isoliert werden konnten, wurde auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen verzichtet (Tabelle 1, Eintrag 1-4).

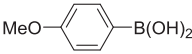
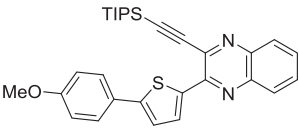
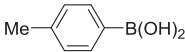
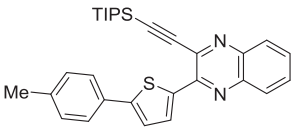
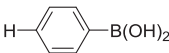
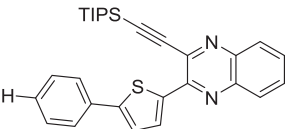
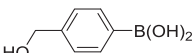
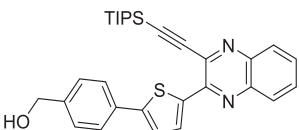
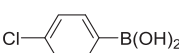
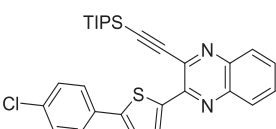
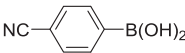
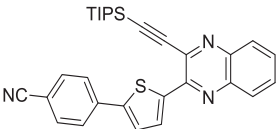
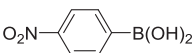
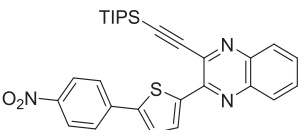


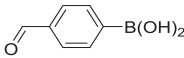
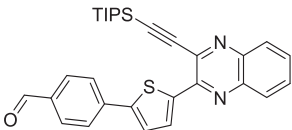
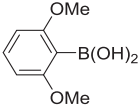
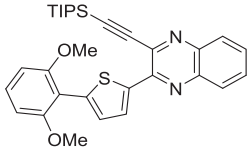
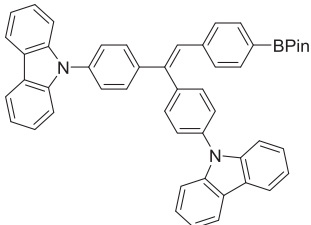
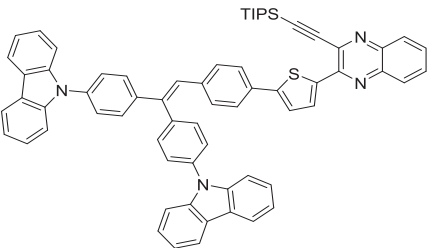
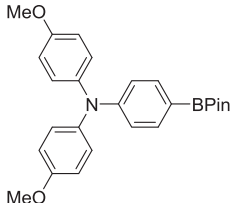
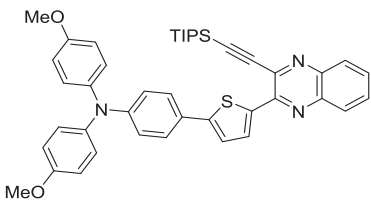
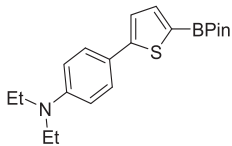
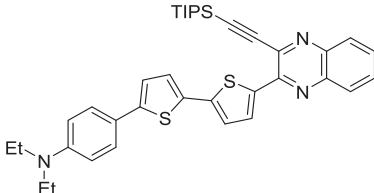
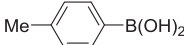
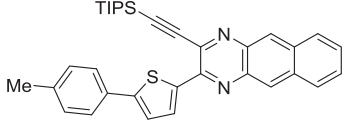
Schema 26: Reaktionsbedingung zur Synthese der 5-(Hetero)aryl-thien-2-yl-substituierten 3-triisopropylethynylchinoxaline **6**.

Unter Verwendung der in Schema 26 dargestellten Reaktionsbedingungen wurden daraufhin 14 Beispiele der thiophenverbrückten 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6** hergestellt (Tabelle 9).^[168] Mit Hilfe der *p*-Tolylboronsäure (**5c**) konnten zwei Derivate mit sehr guten Ausbeuten isoliert werden (Tabelle 9, Eintrag 3 und 14). Die Reaktionssequenz lässt eine begrenzte Variation im Hinblick auf den Chinoxalinkörper zu. Neben dem einfachen Chinoxalin kann auch das Benzo[*g*]chinoxalin eingesetzt werden. Chlorierte Chinoxalingerüste würden zu Nebenprodukten führen, da keine selektive Kupplung mehr gewährleistet wäre. Hinsichtlich der Borverbindung ist eine Vielzahl von Variationen möglich. Neben Verbindungen mit elektroneutralen Substituenten **6d**, können auch 3-Triisopropylchinoxaline mit elektronschiebenden (Tabelle 9, Eintrag 1-3), als auch erstmalig elektronenziehenden Resten eingeführt werden (Tabelle 9, Eintrag 5-9). Dabei werden alle Derivate mit guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert. Zudem lässt die *Suzuki*-Reaktion auch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten zu. Hierzu zählt die Verbindung **6j**, welche in beiden *ortho*-Positionen des Phenylsubstituenten Methoxy-Gruppen trägt. Ein solches Verknüpfungsmuster wäre über die *vide supra* diskutierten Ein-Topf-Methoden nicht zu erzielen. Diese Reaktionsführung erlaubt zudem die gezielte Darstellung von Produkten, welche wertvolle funktionelle Gruppen für mögliche Folgechemie beinhalten. So konnte neben einem halogensubstituierten 3-Triisopropylchinoxalin (**6f**), welches in nachfolgenden Kreuzkupplungen Einsatz finden könnte, auch ein Derivat mit einer reaktiven Aldehydfunktionalität (**6i**) dargestellt werden.

Tabelle 9: Synthetisierte 5-(Hetero)aryl-thien-2-yl-substituierte 3-triisopropylethynylchinoxaline **6** mittels *Suzuki*-Kupplung.

Eintrag	Boronsäure oder Boronat 5	3-Triisopropylethynylchinoxalin 6	Ausbeute
1	5a	6a	96 %

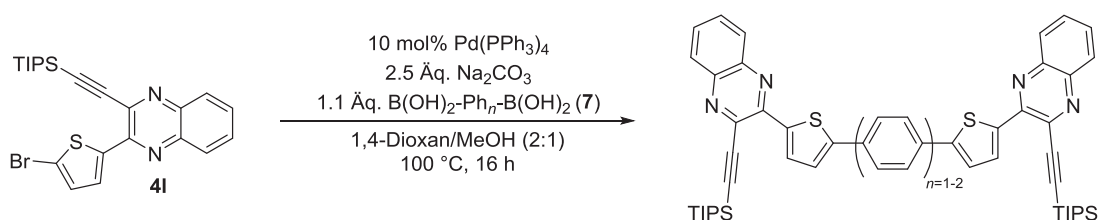
Eintrag	Boronsäure oder Boronat 5	3-Triisopropylethynylchinoxalin 6	Ausbeute
2	 5b	 6b	75 %
3	 5c	 6c	84 %
4	 5d	 6d	86 %
5	 5e	 6e	81 %
6	 5f	 6f	86 %
7	 5g	 6g	81 %
8	 5h	 6h	59 %

Eintrag	Boronsäure oder Boronat 5	3-Triisopropylethynylchinoxalin 6	Ausbeute
9	 5i	 6i	63 %
10	 5j	 6j	76 %
11	 5k	 6k	44 %
12	 5l	 6l	98 %
13	 5m	 6m	81 %
14	 5c	 6n	98 %

Bpin: Pinakol Boronat.

Besonders hervorzuheben ist, dass auch komplexe heterocyclische Substituenten problemlos implementiert werden können. Das verzweigte carbazolsubstituierte Derivat (**6k**) konnte dabei mit einer eher geringen Ausbeute von 44 % isoliert werden, welche vermutlich aus dem aufwendigeren Isolierungsprozess und einer schlechten Löslichkeit des Produktes resultiert. Vorarbeiten zeigten, dass der 4-Methoxy-*N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-phenylanilin-Substituent als solcher in der GACK-Sequenz nicht als π -Nucleophil geeignet ist,^[138] obwohl es sich um ein sehr elektronenreiches π -Nucleophil handelt. Unter Verwendung der entsprechenden Borverbindung kann das gewünschte Produkt über diese Reaktionssequenz in sehr guten Ausbeuten von 98 % (**6l**) isoliert werden.

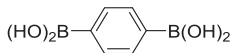
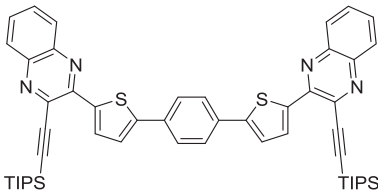
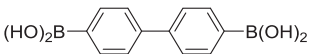
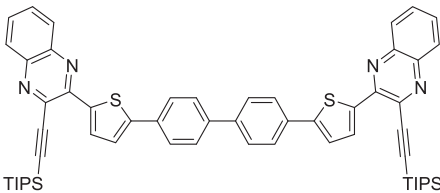
Das Konzept der einfachen *Suzuki*-Kupplung lässt sich problemlos auch auf die doppelte Kreuzkupplung unter Einsatz von 1,4-Phenylboronsäuren (**7a** und **7b**) anwenden. Auf Basis der bereits beschriebenen Funktionalisierung der Thiophenfragmente, lässt sich mit der *Suzuki*-Kupplung auch die Synthese von konjugiert-verknüpften 3-Triisopropylethynylchinoxalin-Dimeren **8** selektiv erzielen (Schema 27).



Schema 27: Synthese der 5-(Hetero)aryl-thien-2-yl-substituierte 3-triisopropylethynylchinoxalin-Dimere **8** mittels *Suzuki*-Kupplung.

Somit konnte jeweils ein Beispiel eines einfach und eines doppelt phenylverbrückten 3-Triisopropylethynylchinoxalins **8** dargestellt werden. Die *Suzuki*-Kupplung von **4I** mit 1,4-Phenylboronsäure (**7a**) liefert das entsprechende Produkt in einer moderaten Ausbeute von 50 %. Dient als Bindeglied zwischen den beiden 3-Triisopropyleinheiten das Biphenylfragment, so konnte nur eine Ausbeute von 29 % isoliert werden. Die Aufarbeitung und das entsprechende Eluentengemisch, welches mitunter die Löslichkeit der Chromophore bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung bestimmt, scheint hierbei essenziell zu sein, sodass eine Steigerung der Ausbeute von Verbindung **8b** unter Verwendung von Dichlormethan als Eluent zu erwarten wäre (Tabelle 10).

Tabelle 10: Synthetisierte 5-(Hetero)aryl-thien-2-yl-substituierte 3-triisopropylethynylchinoxalin-Dimere **8** mittels *Suzuki-Kupplung*.

Eintrag	Phenyldiboronsäure 7	3-Triisopropylethynylchinoxaline 8	Ausbeute
1	 7a	 8a	59 % ^[a]
2	 7b	 8b	29 % ^[b]

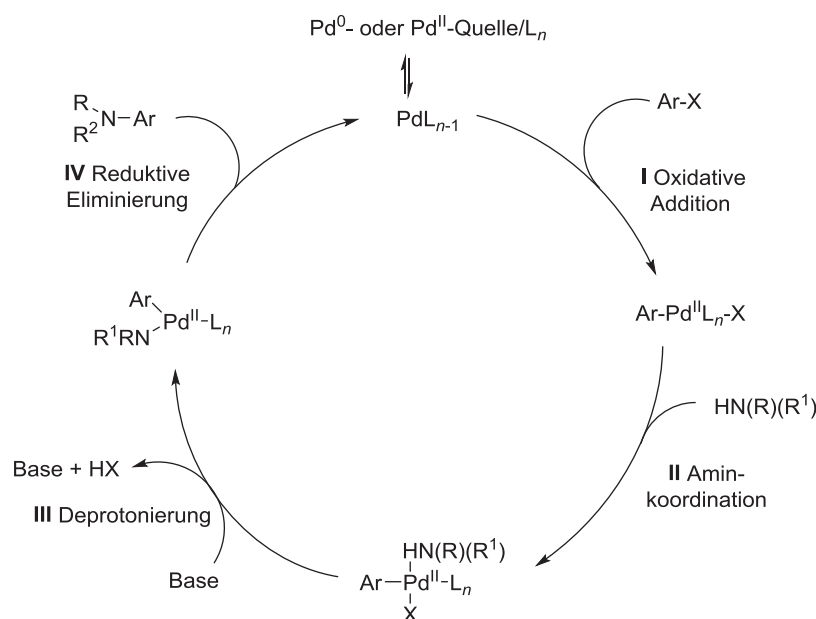
[a] Die chromatographische Reinigung erfolgte mit Dichlormethan als Eluent. [b] Die chromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluentengemisch bestehend aus Petrolether/Ethylacetat (5:1).

Um den Substratbereich der thiophenverbrückten 3-Triisopropylethynylchinoxaline noch weiter auszubauen, wurde auf eine weitere elementare Reaktion der Organischen Chemie zurückgegriffen. Die von *Buchwald* und *Hartwig* unabhängig voneinander entdeckte Aminierung von Arylbromiden,^[169] dient zum Aufbau von Arylaminen. Somit ist über diese Reaktionsführung eine direkte Aminierung des Thiophenlinkers in 2-Position möglich, was *bis dato* mittels der bereits beschriebenen Sequenzen nicht denkbar war.

Die *Buchwald-Hartwig* Reaktion zählt ebenfalls zu den Palladium-katalysierten Reaktionen und mittlerweile sind zahlreiche Varianten bekannt, die die Umsetzung von verschiedenen Substraten möglich machen. Diese leistungsfähige Methode birgt viele Vorteile, sodass verschiedene Aryl- und Pseudohalogenide Einsatz finden. Die mögliche Bandbreite an Edukten im Hinblick auf die Aminkomponente ist noch weitreichender. So lassen sich neben primären, sekundären, aliphatischen, cyclischen sowie acyclischen Aminen auch gemischte Amine einsetzen. Zusätzlich erlaubt die Synthese die Verwendung von Amid-analogen Stoffgruppen^[170] sowie heterocyclischen Aminen.^[171] Neben diversen Phosphanliganden, im Besonderen chelatisierende Biarylphosphanliganden, die die Katalysatorstabilität und die Elektronendichte am Metallzentrum erhöhen^[172] und ferrocenbasierten Liganden,^[173] haben auch *N*-heterocyclische Carbene (NHCs)^[174] wachsende Beliebtheit als Liganden für die palladiumvermittelte C-N-Kreuzkupplung erlangt. Der enormen Wandelbarkeit im Hinblick auf das Ligandensystem der Reaktion steht eine weniger modifizierbare Palladiumquelle gegenüber. Neben Palladium(0)- können auch Palladium(II)-Katalysatoren eingesetzt werden, wobei letztere vor der oxidativen Addition zunächst zu Pd(0) reduziert werden

müssen. Die Wahl einer geeigneten Base zählt vermutlich neben den bereits erwähnten Parametern zu einem der entscheidenden Faktoren, die das Gelingen der Reaktion beeinflusst. Zu den meist verwendeten Basen gehören die Alkoxidbasen, wie beispielsweise Natrium-*tert*-butoxid oder Kalium-*tert*-butoxid, wobei in ausgewählten Fällen bereits die Wahl des Gegenkations über Gelingen oder Misslingen der Reaktion entscheiden kann. Des Weiteren können Carbonate oder Phosphate, sowie Hydroxide eingesetzt werden. Als einer der entscheidenden Nachteile der Reaktion ist die schwierige Umsetzung von sehr elektronenreichen Arylhalogeniden zu nennen.

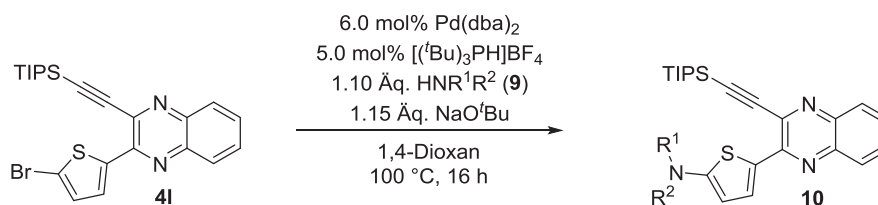
Für die effiziente Entwicklung neuer Synthesemethoden ist sicherlich ein mechanistisches Verständnis unerlässlich, somit war auch die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung Gegenstand intensiver Untersuchungen.^[175] Im Folgenden soll der allgemein anerkannte Reaktionscyclus diskutiert und erläutert werden, welcher den anderen Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen ähnlich ist (Schema 28).^[176] Der Palladiumkatalysator steht im Gleichgewicht mit der reaktiven Palladium(0)-Spezies. Der erste geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Katalysecyclus besteht aus der oxidativen Addition (I) des Arylhalogenids an die Palladium(0)-Quelle. Es erfolgt eine Aminkoordination (II) mit anschließender Amininsertion an den Palladium(II)komplex. Die verwendete Base führt zur Deprotonierung (III) des Amins und resultiert in einem Palladiumamid, welches unter reduktiver Eliminierung das gewünschte Kreuzkupplungsprodukt freisetzt und den Katalysator für den nächsten Cyclus regeneriert. Selbstverständlich sind die einzelnen Teilschritte, je nach verwendeten Reaktionsbedingungen modifizierbar. Beispielsweise beinhaltet ein Katalysecyclus oftmals auch die Teilschritte verschiedener Ligandendissoziationen, welche in jedem Einzelfall genau betrachtet werden müssen.



Schema 28: Allgemein anerkannter Reaktionsmechanismus der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung.^[176]

Auf Basis einer literaturbekannten Methode^[177] wurde die Kupplung des 2-Bromthiophen-substituierten 3-Triisopropylchinoxalins **4I** mit zwei verschiedenen Aminen **9** durchgeführt.

Dabei wurde der Katalysator Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0), das *Fu*-Salz Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat sowie die Base Natrium-*tert*-butoxid eingesetzt (Schema 29). Als Lösungsmittel wurde 1,4-Dioxan gewählt. Bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C konnten die aminierten Produkte nach 16 h in sehr guten Ausbeuten isoliert werden (Tabelle 11). Dabei konnte sowohl das Diphenylamin (**9a**) als auch das Phenothiazin (**9b**) problemlos gekuppelt werden.



Schema 29: Synthese der aminsubstituierten 5-(Hetero)aryl-thien-2-yl 3-trisopropylethynylchinoxaline **10** mittels *Buchwald-Hartwig*-Kupplung.

In vorangegangenen Studien sollte auch der direkte Einsatz von aminierten, elektronenreichen Thiophenderivaten in der GACK-Sequenz als π -Nucleophil getestet werden. Am Beispiel des 1-(Thiophen-2-yl)pyrrolidins^[178] sollte die Reaktionssequenz überprüft werden, allerdings war bereits die Isolierung des benötigten Startmaterials nicht möglich.

Tabelle 11: Synthese der aminsubstituierten 5-(Hetero)aryl-thien-2-yl 3-trisopropylethynylchinoxaline **10** mittels *Buchwald-Hartwig*-Kupplung.

Eintrag	Amin 9	3-Triisopropylethynylchinoxalin 10	Ausbeute
1	9a	10a	89 %
2	9b	10b	88 %

5.7.3 Absorptions- und Emissionseigenschaften der 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6**, **8** und **10**

Wie bereits erwähnt, besitzen 3-Ethynylchinoxaline besondere photophysikalische Eigenschaften. Auch die Unterklasse der 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6**, **8** und **10** sollte in Bezug auf diesen Aspekt eingehend untersucht werden. Demzufolge wurden alle synthetisierten Derivate auf deren Absorptions- und Emissionseigenschaften hin untersucht. Um eine Vergleichbarkeit mit den bereits beschriebenen 3-Ethynylchinoxalinen **4** gewährleisten zu können, wurden ebenfalls alle Messungen in dem Lösungsmittel Dichlormethan durchgeführt. Der Fokus der Untersuchungen sollte zum einen eine Einschätzung über die Auswirkung des Thiophen-Linkers auf das Chromophorsystem geben zum anderen, sollte eine Beurteilung der elektronenziehenden Substituenten erfolgen. Des Weiteren wurden sehr starke Donoren implementiert, welche im Hinblick auf das Aggregationsverhalten in Lösung untersucht werden sollten (Tabelle 12).

Tabelle 12: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima, Extinktionskoeffizienten, Fluoreszenzquantenausbeuten und *Stokes*-Verschiebungen der 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6**, **8** und **10**.

Verbindung	$\lambda_{\text{max(abs)}}[\text{nm}]^{[a]}$ ($\epsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$)	$\lambda_{\text{max(em)}}[\text{nm}]^{[b]}$ ($\Phi_f [\text{a.u.}]$)	<i>Stokes</i> -Verschiebung $\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]^{[e]}$
6a	267 (32000), 340 (sh, 16400), 391 (21100), 445 (20700)	680 (0.11) ^[d]	7800
6b	267 (34000), 324 (sh, 20000), 357 (sh, 22000), 413 (20000)	536 (0.29) ^[c]	5600
6c	268 (22000), 322 (sh, 15000), 349 (sh, 15000), 406 (17000)	500 (0.14) ^[c]	4600
6d	267 (32000), 321 (sh, 23000), 345 (sh, 22000), 401 (19000)	488 (0.75) ^[c]	4500
6e	268 (22000), 323 (21600), 347 (21600), 403 (18700)	499 (0.42) ^[c]	4800
6f	269 (30500), 322 (21700), 346 (21700), 401 (18800)	488 (0.41) ^[c]	4700
6g	268 (32600), 349 (27400), 395 (25000)	467 (0.05) ^[c]	4000
6h	275 (27500), 375 (sh, 27500), 404 (32700)	517 (0.16) ^[c]	5400
6i	269 (32700), 358 (21600), 325 (18800), 412 (18700)	539 (0.27) ^[c]	5700

Verbindung	$\lambda_{\max(\text{abs})}[\text{nm}]^{[\text{a}]}$ ($\varepsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$)	$\lambda_{\max(\text{em})} [\text{nm}]^{[\text{b}]}$ (Φ_{f} [a.u.])	Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]^{[\text{e}]}$
6j	269 (30700), 319 (15500), 344 (sh, 18600), 403 (14000)	537 (0.75) ^[c]	6200
6k	293 (51300), 342 (35100), 386 (37100), 420 (33900)	540 (0.18) ^[c]	5300
6l	264 (32600), 298 (sh, 31000), 388 (23700), 457 (26600)	[f]	[f]
6m	269 (37000), 465 (28100)	532 (0.29) ^[d]	2700
6n	288 (39200), 303 (33200), 369 (30700), 427 (14000), 473 (sh, 27400)	547 (0.38) ^[c]	5100
8a	269 (63600), 332 (sh, 33000), 377 (58000), 421 (63500)	508 (0.05) ^[c]	4100
8b	269 (52500), 337 (sh, 20800), 379 (36500), 430 (48800)	518 (0.04) ^[c]	4000
10a	270 (31400), 395 (15440), 457 (13100)	625 (0.05) ^[d]	5900
10b	258 (72500), 296 (27000), 379 (17900), 441 (8200)	535 (0.05) ^[c]	4000

[a] Aufgenommen in CH_2Cl_2 , c(**6,8** und **10**) = 10^{-5} M bei $T = 293$ K. [b] Aufgenommen in CH_2Cl_2 , c(**6,8** und **10**) = 10^{-7} M bei $T = 293$ K. Fluoreszenzquantenausbeuten wurden nach literaturbekannten Methoden bestimmt ($\pm 10\%$)^[147] [c] Fluoreszenzquantenausbeuten relativ zu Coumarin 153 als Standard in Methanol ($\Phi_{\text{f}} = 0.45$)^[148], mit $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm, [d] Fluoreszenzquantenausbeuten relativ zu 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(*p*-dimethylaminostyryl)-4*H*-pyran (DCM) als Standard in Methanol ($\Phi_{\text{f}} = 0.43$)^[149] mit $\lambda_{\text{exc}} = 430$ nm, [e] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max(\text{abs})} - 1/\lambda_{\max(\text{em})}$. [f] In CH_2Cl_2 konnte kein Signal detektiert werden.

Alle untersuchten 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6**, **8** und **10** besitzen zwei bis vier Absorptionsmaxima. Eine Ausnahme bildet dabei das Derivat **6n** welches fünf Absorptionsmaxima aufweist. Dies ergibt sich vermutlich aus dem Benzo[*g*]chinoxalinkörper. Die längstwelligen Absorptionsbanden $\lambda_{\max(\text{abs})}$ liegen im Bereich von 395 nm und 472 nm, die jeweiligen Fluoreszenzbanden befinden sich in einem relativ breiten Spektrum, welches von $\lambda_{\max(\text{em})}$ 467 nm bis 680 nm reicht. Daraus resultieren große Stokes-Verschiebungen von bis zu 7800 cm^{-1} . Die Extinktionskoeffizienten rangieren für die längstwelligen Absorptionsbanden von 8200 bis $63500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bemerkenswert ist der Anstieg der Extinktionskoeffizienten bei den phenylverbrückten 3-Triisopropylethynylchinoxalinen **8a** und **8b** Dimeren. Im direkten Vergleich zu den zuvor diskutierten 3-Ethynylchinoxalinen **4**, besitzen die aminierten 3-Triisopropylethynylchinoxaline **10a** und **10b** vergleichbar hohe Extinktionskoeffizienten. Die Stokes-Verschiebungen variieren in der Serie 3-Ethynyl- (**4**), 3-Triisopropyl-(**6**), 3-Triisopropylethynyl-Dimer (**8**) und aminiertes 3-Triisopropylchinoxalin

(10) nur wenig und sind selbstverständlich abhängig von den jeweiligen Substituenten (Abbildung 29). Die relativen Fluoreszenzquantenausbeuten wurden mit geeigneten Standards nach literaturbekannten Verfahren gemessen. Die höchsten Φ_f Werte sind für die Derivate **6d** und **6j** bestimmt worden. Der niedrigste Φ_f Werte wurde für das 3-Triisopropylethynylchinoxalin **8b** mit einem Wert von 4 % ermittelt. Für die Verbindung **6l** konnte in Dichlormethan keine Fluoreszenz detektiert werden.

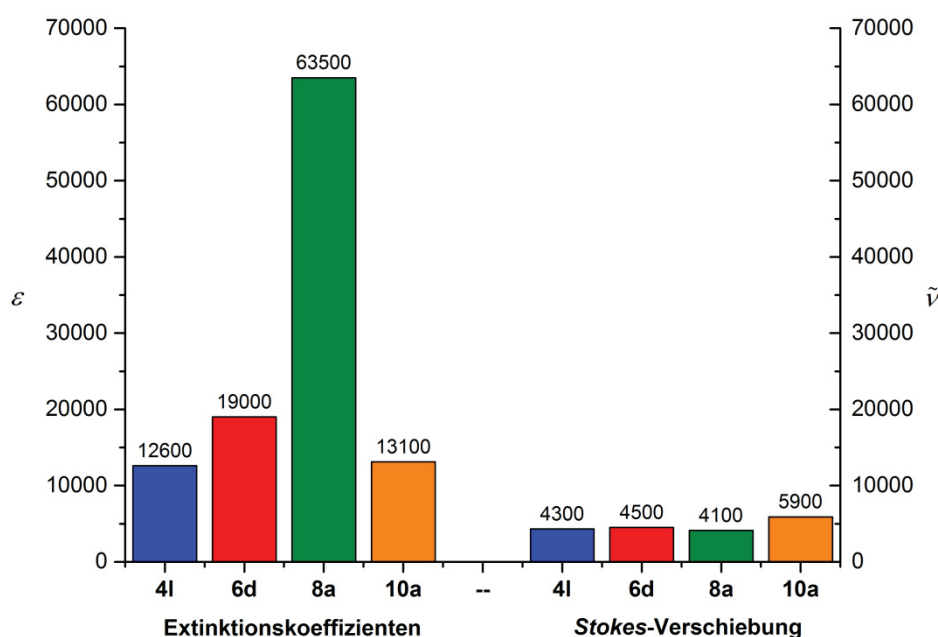


Abbildung 29: Vergleich der Extinktionskoeffizienten ϵ [L·mol⁻¹ cm⁻¹] und der Stokes-Verschiebung [cm⁻¹] in CH₂Cl₂ der Verbindungen **4l**, **6d**, **8a**, und **10a**.

Die Absorptionsmaxima verschieben sich bathochrom mit steigender Donorstärke getreu der Reihenfolge *p*-Methyl- ($\lambda_{\max(\text{abs})} = 406$ nm, **6c**) über *p*-Methoxy- ($\lambda_{\max(\text{abs})} = 413$ nm, **6b**), *p*-Dimethylamino- ($\lambda_{\max(\text{abs})} = 445$ nm, **6a**) zu noch ausgeprägteren Donoren wie 4-Methoxy-*N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-phenylanilin- ($\lambda_{\max(\text{abs})} = 457$ nm, **6l**) Substituenten. Ein ähnlicher Trend kann dabei für elektronenziehende Substituenten beobachtet werden, wie bei den *p*-Chlor- ($\lambda_{\max(\text{abs})} = 401$ nm, **6f**) und *p*-Cyano- ($\lambda_{\max(\text{abs})} = 395$ nm, **6g**) Derivaten (Abbildung 30). Der *p*-Nitro- ($\lambda_{\max(\text{abs})} = 404$ nm, **6h**) als auch der *p*-Aldehyd-Substituent ($\lambda_{\max(\text{abs})} = 412$ nm, **6i**) fügen sich nicht in diese Serie ein. Dies liegt vermutlich an einer ausgeprägten Wechselwirkung der Moleküle mit dem umgebenden Lösungsmittel. Auf Grundlage dieser Beobachtung wurden die photophysikalischen Daten der *para*-substituierten 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6a-6g** mit den *Hammett*-Parametern korreliert, um eine quantifizierte Aussage über die Struktur-Eigenschafts-Beziehung zu erhalten. Dabei wurden die Energien der längstwelligsten Absorption, der Emission sowie der Stokes-Verschiebungen gegen den Substituenten-Parameter σ_{p+} aufgetragen (Abbildung 31).

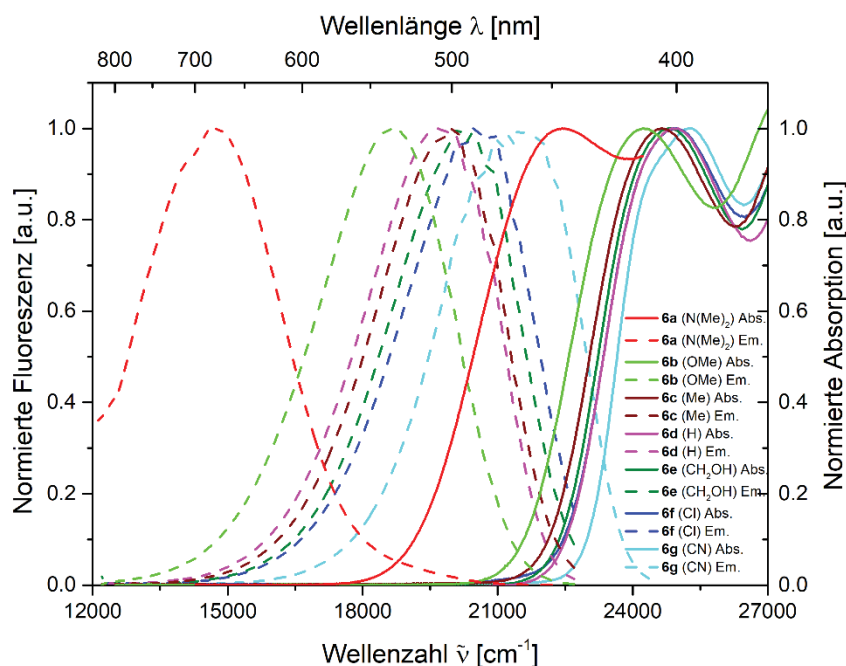


Abbildung 30: Vergleich des längstwelligsten Absorptions- und des Emissionsmaximums in Abhängigkeit des *para*-Phenyl-Substituenten (Absorptionsspektren aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{6}) = 10^{-5} \text{ M}$, (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{6}) = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$ ($\mathbf{6a}$), $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$ ($\mathbf{6b-6g}$), (gestrichelte Linien)).

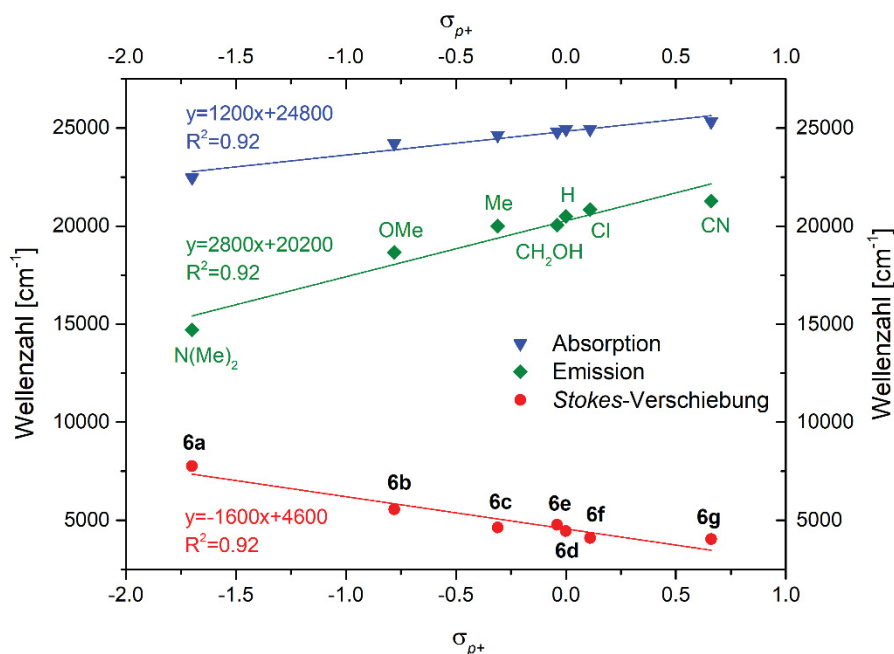


Abbildung 31: Lineare-Korrelation der Absorptions- (blaue Dreiecke), Emissionsmaxima (grüne Quadrate) $[\text{cm}^{-1}]$ und der Stokes-Verschiebungen (rote Punkte) der 3-Triisopropylethynylchinoxaline $\mathbf{6a-6g}$ gegen die Hammett- σ_{p+} -Parameter.

Eine Auftragung gegen die Substituentenparameter σ_p - und σ_p oder der Resonanzkomponente σ_R ergeben nur geringe Korrelationen (für Absorption: σ_R : $R^2 = 0.74$, σ_{p-} : $R^2 = 0.26$, σ_p : $R^2 = 0.83$; Emission: σ_R : $R^2 = 0.71$, σ_{p-} : $R^2 = 0.24$, σ_p : $R^2 = 0.82$). Die Energien der Absorption- sowie der Emission stehen für die σ_{p+} -Hammett-Parameter in

einem linearen Zusammenhang ($R^2 = 0.92$) und belegen den Einfluss des jeweiligen Substituenten auf das photophysikalische Verhalten des Chromophorensystems. Dabei können sowohl induktive als auch mesomere Aspekte eingebunden werden. Ein direkter Vergleich zu den *Hammett*-Korrelationen der 3-Ethynylchinoxaline **4** kann hierbei nicht vorgenommen werden. Da zum einen, ein anderer Silylsubstituent in 3-Position verwendet wurde und zum anderen mehr und anderen Substituenten in 2-Position einbezogen wurden. Allerdings lässt sich trotz alledem qualitativ festhalten, dass die 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6** als Fluorophorsysteme eine geringere Steigung sowohl in dem Absorptions- als auch Emissionsverhalten der Korrelationen aufweisen, was für einen schwächeren Effekt der Substituenten auf die photophysikalischen Eigenschaften schließen lässt. Somit lässt sich vermuten, dass der Thiophen-Linker die Eigenschaften nicht verstärkt, sondern, dass eine direkte Anbringung der Substituenten an das Chinoxalingerüst in dem größten Effekt resultieren würde.

5.7.4 Aggregations-induzierte Emission ausgewählter 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6** und **10**

In weiterführenden photophysikalischen Studien einzelner Derivate der Substanzklasse sollte das aggregations-induzierte Emissionsverhalten untersucht werden. Durch Variation des heterocyclischen Substituenten in 2-Position sollte dessen Einfluss analysiert werden, während alle anderen Bausteine konstant gehalten wurden. Hierbei lag ein besonderer Fokus auf den direkten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. In Abbildung 32 sind die untersuchten Derivate dargestellt. Bei Betrachtung der Molekülstrukturen zeigt sich deutlich, dass entweder eine freie Rotation der Phenylsubstituenten möglich ist, oder diese im Falle des Phenothiazinsubstituenten durch eine kovalente Schwefelbindung unterbunden wird.

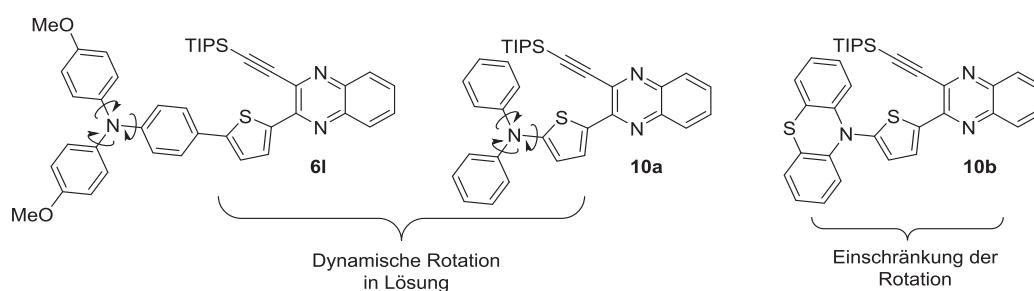


Abbildung 32: Struktur der Verbindungen **6I** und **10** und deren schematische Illustration der Rotation in Lösung.

Durch initiale Versuche erwies sich für alle drei untersuchten Derivate ein Acetonitril-Wasser Gemisch als geeignet. Zudem sollte ebenfalls unter Verwendung der gleichen Bedingungen für alle drei Derivate eine Vergleichbarkeit der photophysikalischen Messungen gewährleistet sein. In Abbildung 33 sind die Fluoreszenzspektren der Verbindungen **6I** (links) und **10a** (rechts) in Abhängigkeit des Wasseranteils dargestellt. In beiden Fällen herrscht eine leichte Verschiebung des jeweiligen Emissionsmaximums in Abhängigkeit von dem

vorherrschenden Wasseranteil. Da es sich bei den betrachteten Molekülen um *Push-pull*-Chromophore handelt und diese sensitiv auf Veränderungen in ihrer Lösungsumgebung reagieren, ist dies nicht als ungewöhnlich zu erachten. Mit zunehmendem Wasseranteil erfolgt eine leichte bathochrome Verschiebung. Für Verbindung **6I** wurde ein Emissionsmaximum von $\lambda_{\text{max(em)}} = 635 \text{ nm}$ und für das Derivat **10a** eines von $\lambda_{\text{max(em)}} = 608 \text{ nm}$ bei einem Wasseranteil von 95 % ermittelt.

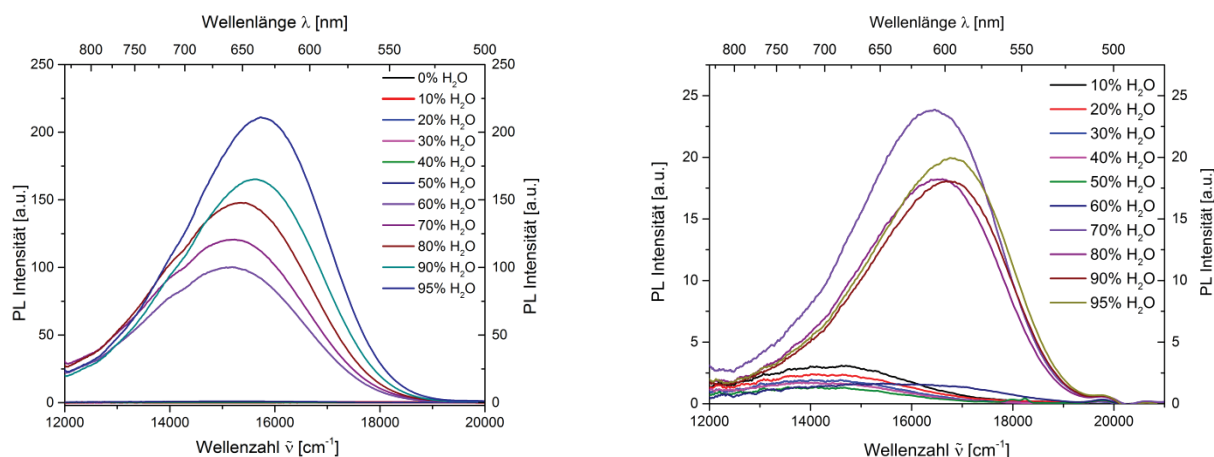


Abbildung 33: Relative Emissionsspektren der Verbindungen **6I** und **10a** aufgenommen in unterschiedlichen Acetonitril/Wasser-Gemischen, bei $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{6I}) = 1.43 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $c(\mathbf{10a}) = 3.19 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$.

Grundlegend kann festgehalten werden, dass sich die beiden Fluorophore unterschiedlich verhalten (Abbildung 34). Derivat **10a** emittiert in reinem Acetonitril leicht. Durch die Zugabe von 10 % Wasser wird diese Emission gequencht. Bis zu einem Wasseranteil von 50 % (**6I**) bzw. 60 % (**10a**) kann für beide Verbindungen **6I** und **10a** keine Fluoreszenz detektiert werden. Bei einem Wasseranteil von 50 % steigt die Fluoreszenzintensität der Verbindung **6I** stark an. Dies wird durch die Bildung der fluoreszenten Aggregate veranlasst. Der visuelle Effekt ist besonders ausgeprägt (Abbildung 35). Das Derivat **10a** weist im Gegensatz einen deutlich flacheren Anstieg der Fluoreszenzintensität auf. Dieser tritt auch erst bei einem Wasseranteil von 60 % ein. Wobei bei dem Derivat **6I** ein kontinuierlicher Anstieg der Fluoreszenzintensität bis zu einem Wasseranteil von 95 % beobachtet werden kann. Bei dem 3-Triisopropylchinoxalin **10a** bildet sich nach einem leichten Herabsinken der Fluoreszenzintensität bei einem Wasseranteil von 80 % ein Plateau und die ungefähre Fluoreszenzintensität, wie sie zuvor in reinem Acetonitril herrschte, wird wieder erreicht. Das phenothiazinsubstituierte Derivat **10b** zeigte in den unterschiedlich gemessenen Lösungsverhältnissen keine Fluoreszenz und ebensowenig ein Fluoreszenzanstieg bei steigender Wasserkonzentration.

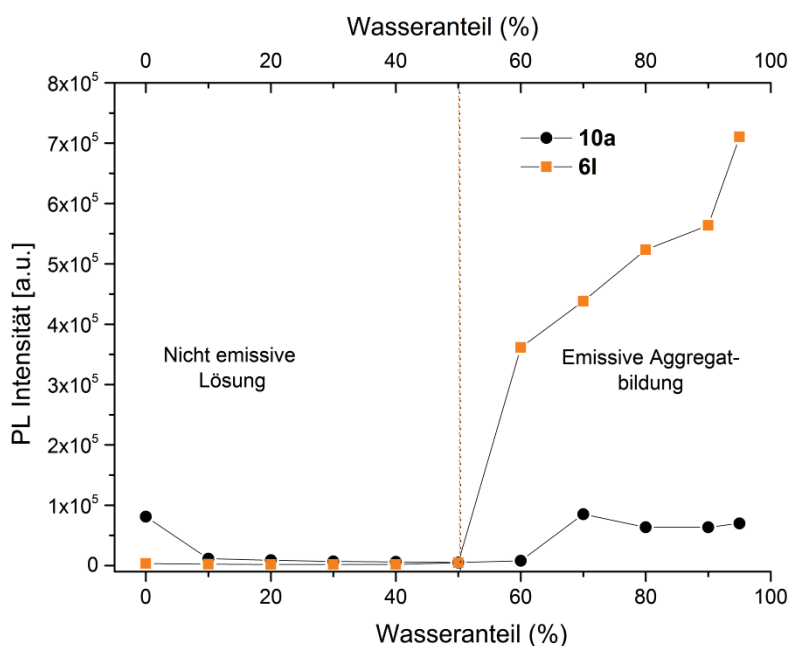


Abbildung 34: Auftragung der Fluoreszenzintensität von Verbindung **6I** (orange) und **10a** (schwarz) gegen die Lösungsmittelkomposition bestehend aus Acetonitril/Wasser-Mischungen.

Somit kann bei Derivat **6I** von einer ausgeprägten aggregations-induzierten Emission ausgegangen werden. Der starke Anstieg der Fluoreszenzintensität ist sicherlich auch auf die elektronische Natur des Donors zurückzuführen. Durch die Polaritätsverschiebung des binären Lösungsmittelgemisches mit Zunahme des Wasseranteils und der Streuung und eventuellen Interferenz durch die Bildung der Aggregate kann visuell eine Opaleszenz beobachtet werden (Abbildung 35). Die Verbindung **10a** dagegen, zeigt einen deutlich geringeren Anstieg der Fluoreszenzintensität mit steigendem Wasseranteil. Durch die leichte Herabsenkung der Emission bei einem Wasseranteil von 80 % kann von einer aggregationsbegründeten Konzentrationslöschung ausgegangen werden.

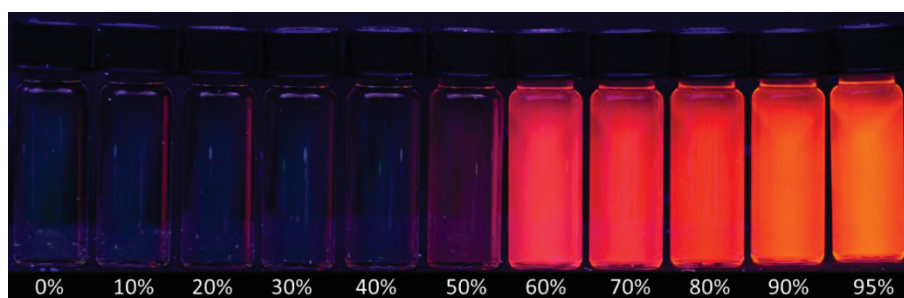


Abbildung 35: Ansteigende Fluoreszenzintensität der Verbindung **6I** in einem binären Lösungsmittelgemisch bestehend aus Acetonitril/Wasser. Der Wasseranteil nimmt von links nach rechts zu.

Um das aggregations-induzierte Verhalten der beiden Chromophore noch weiter zu untersuchen und um die erhaltenen Merkmale zu verifizieren, wurden weitere photo-physikalische und elektrochemische Messungen der Derivate **6I** und **10b** durchgeführt. Da beide Verbindungen Festkörperfluoreszenz zeigen (Abbildung 36), wurde das Emissionsmaximum in diesem Aggregationszustand bestimmt.

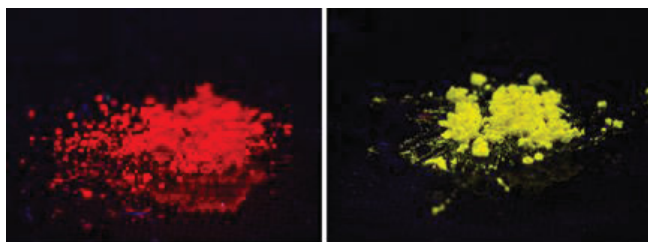


Abbildung 36: Festkörperfluoreszenz der Verbindungen **6I** (links) und **10b** (rechts) unter UV-Licht $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$.

Darüber hinaus wurden PMMA-Filme (Polymethylmethacrylat) der Fluorophore hergestellt. Hierbei wurde jeweils 1 % wt. des Fluorophors in die Schicht eingebettet (Tabelle 13). Es zeigt sich deutlich, dass bei dem als aggregations-induziert identifizierten Fluorophor **6I** eine starke Abhängigkeit des ermittelten Emissionsmaximum vom umgebenden Medium vorherrscht. Im Festkörper wurde ein Maximum von $\lambda_{\text{max(em)}}$ 642 nm ermittelt. Dagegen ist das Maximum im PMMA-Film deutlich hypsochrom zu 576 nm verschoben. Daraus resultiert, dass der Chromophor enorm sensitiv auf das umgebende Medium reagiert. Dies kann zum einen in dem Aggregationsverhalten begründet sein, allerdings wäre auch die Polaritätsänderung eine mögliche Ursache. Die Verbindung **10b** dagegen weist dabei relativ ähnliche Werte in gelöster und fester Phase und im PMMA-Film auf. Das aminsubstituierte 5-(Hetero)aryl-thien-2-yl-3-triisopropylethynylchinoxalin (**10b**) zeigte kein aggregations-induziertes Verhalten. Dies ist sicherlich als Exemplar eines Fluorophores anzuführen, dass trotz Festkörperfluoreszenz keine aggregations-induzierten Merkmale in dem betrachteten Lösungsmittelgemisch aufweist.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima, Extinktionskoeffizienten, Fluoreszenzquantenausbeuten, Stokes-Verschiebungen und cyclovoltammetrisch bestimmten Oxidationspotentialen der 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6I** und **10b**.

Verbindung	$E_0^{0/+1[\text{a}]}$ [mV]	$\lambda_{\text{max(abs)}}^{[\text{b}]}[\text{nm}]$ ($\epsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$)	$\lambda_{\text{max(em)}}^{[\text{c}]}$ [nm] ($\Phi_f^{[\text{d}]}$)	PMMA Film $\lambda_{\text{max(em)}} [\text{nm}]$	Festkörper- fluoreszenz $\lambda_{\text{max(em)}}^{[\text{d}]}[\text{nm}]$	Stokes- Verschiebung $\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]^{[\text{e}]}$
6I	700	457 (26600)	-	576	642	-
10b	930	441 (8200)	535 (0.04)	543	540	4000

[a] Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, Elektrolyt: $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, $E_0 = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$ [mV], mit $[\text{FeCp}_2]/[\text{FeCp}_2]^+$ (**6I**) und $[\text{FeCp}^*_2]/[\text{FeCp}^*_2]^+$ (**10b**) als Standard. [b] Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $c(\text{6I und 10b}) = 10^{-5} \text{ M}$ bei $T = 293 \text{ K}$. [c] Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $c(\text{6I und 10b}) = 10^{-7} \text{ M}$ bei $T = 293 \text{ K}$. [d] Aufgenommen bei $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$ (**6I und 10b**) bei $T = 293 \text{ K}$. [e] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max(em)}} - 1/\lambda_{\text{max(abs)}}$.

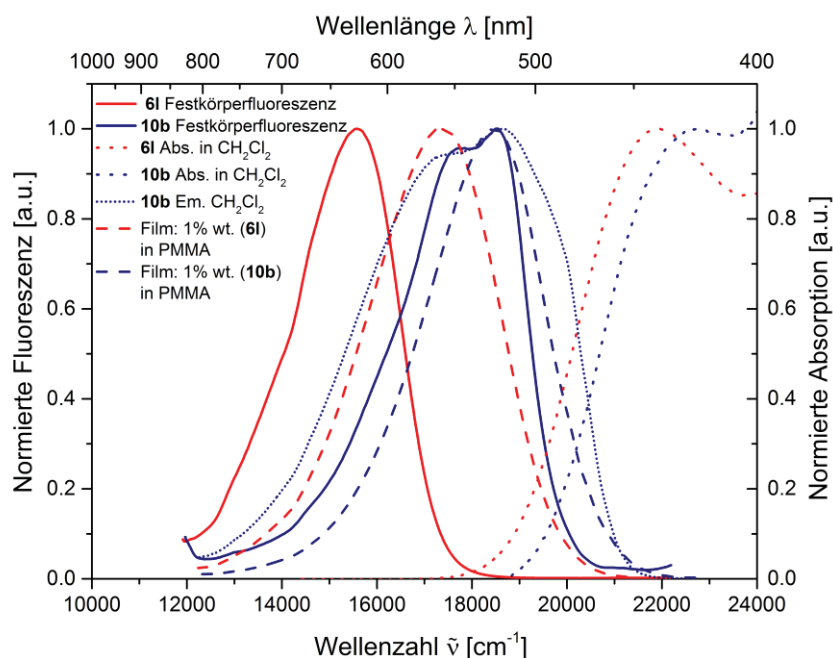


Abbildung 37: Vergleich des längstwelligen Absorptionsmaximums (Absorptionsspektren aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{6} \text{ und } \mathbf{10}) = 10^{-5} \text{ M}$, der Emissionsspektren im Feststoff, in Lösung (Emissionsspektrum aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{10b}) = 10^{-7} \text{ M}$), und im PMMA-Film, $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$ ($\mathbf{6I}$ und $\mathbf{10b}$).

Neben den photophysikalischen Messungen wurden die beiden Chromophore auch auf deren elektrochemisches Verhalten untersucht. Hierfür wurden Cyclovoltammogramme der 5-(Hetero)Aryl-thien-2-yl-substituierten 3-Triisopropylethynylchinoxaline $\mathbf{6I}$ und $\mathbf{10b}$ aufgenommen (Tabelle 13).

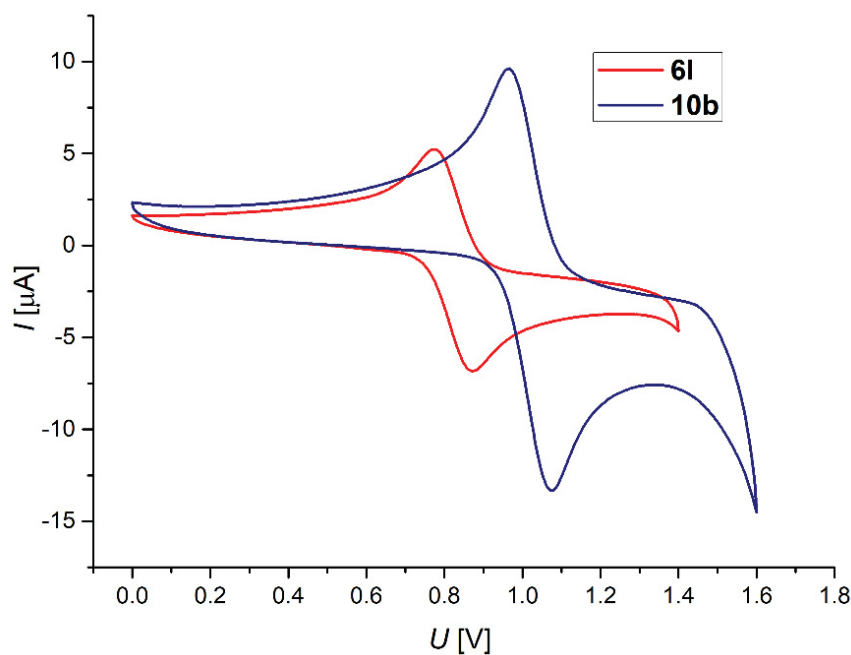


Abbildung 38: Cyclovoltammogramm der Verbindungen $\mathbf{6I}$ (rot) und $\mathbf{10b}$ (blau), Aufgenommen in wasserfreiem, entgastem CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Die theoretischen als auch praktischen Hintergründe zu dieser Messmethode sind ausführlich in der Literatur beschrieben.^[179] Beide Derivate zeigen ein einfaches reversibles Oxidationspotenzial (Abbildung 38). Für die phenothiazinsubstituierte Verbindung **10b** liegt das Potenzial bei 930 mV. Das des triarylaminsubstituierten 3-Triisopropylethynylchinoxalins **6l** ist kathodisch verschoben und weist einen Wert von 700 mV auf. Letzteres ist somit leichter zu oxidieren, was aus dem stärkeren Donor resultiert. Eine zweite Oxidation war innerhalb des Messfensters bei keiner Verbindung zu beobachten.

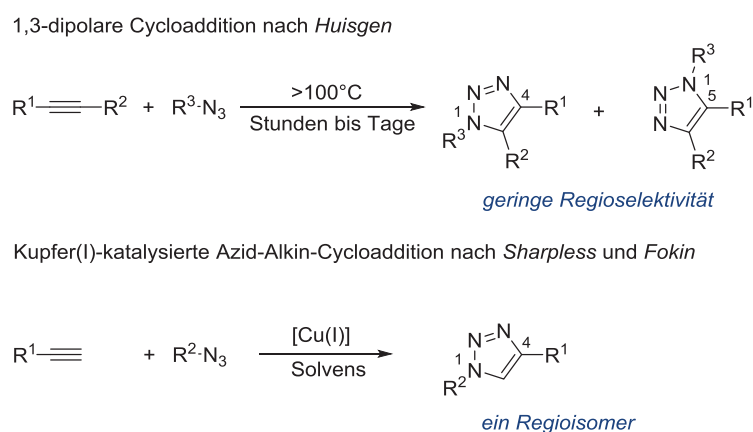
5.7.5 Fazit zu den 2-thiophenverbrückten 3-Triisopropylchinoxalinen **6**, **8** und **10**

Die vorgestellten Kreuzkupplungs-Reaktionen, zum einen die *Suzuki*- und zum anderen die *Buchwald-Hartwig*-Kupplung konnten erfolgreich zum Aufbau von erweiterten 5-(Hetero)arylthien-2-yl-substituierten 3-Triisopropylethynylchinoxalinen genutzt werden. Es konnten insgesamt 16 Beispiele mit durchweg guten bis sehr guten Ausbeuten über diese robusten Methoden dargestellt werden. Eine Vielfalt an elektronenreichen, sterisch anspruchsvollen, heterocyclischen und erstmalig elektronenarmen Substituenten konnte so zum Aufbau einer Substanzbibliothek genutzt werden. Der synthetische Zugang zu zwei Dimeren der 5-(Hetero)arylthien-2-yl-substituierten 3-triisopropylchinoxaline war darüber hinaus ebenfalls mit Hilfe der *Suzuki*-Kupplung möglich. Generell zeigt die Exploration des ausgenutzten Reaktivitätsmusters, dass Kreuzkupplungen dieser Art gut möglich sind. Demzufolge könnten weitere Untersuchungen beispielsweise unter Verwendung der *Stille*-, *Sonogashira* oder *Heck*-Kupplung unternommen werden, um das Chromophorsystem mannigfaltig zu dekorieren. Besonders die Expansion des π -Systems mittels einer Vinylgruppe wäre im Hinblick auf die photophysikalischen Eigenschaften wünschenswert. Ebenfalls von hohem Interesse wäre die Einbettung einer solchen Synthese in die AACK-Sequenz, die zum Aufbau der Ausgangsverbindung dient. Neben den synthetischen Befunden, konnten auch interessante photophysikalische Eigenschaften erarbeitet werden. Im Fokus lag erneut der Aspekt der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Über eine *Hammett*-Auftragung mit den σ_{p+} -Parametern konnte eine starke Korrelation sowohl der Absorptions- als auch der Emissionsenergien mit der strukturellen Gestalt der Chromophore erarbeitet werden. Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse mit den einfachen *para*-substituierten 3-Ethynylchinoxalinen **4** so resultiert aus der Implementierung des Thiophen-Linkers keine signifikante Verstärkung der photophysikalischen Eigenschaften. Unter Berücksichtigung der Annahme, dass die in 3-Position befindliche Alkinfunktionalität keinen großen Einfluss auf das System ausübt. Dies geht aus dem Vergleich der Steigungen der *Hammett*-Plots hervor. Darüber hinaus zeigen ausgewählte Vertreter dieser Substanzklasse ein reversibles Oxidationsverhalten. Da bereits ein Feinjustierung der photophysikalischen Eigenschaften durch Variation der Substituenten demonstriert werden konnte, wäre für nachfolgende Forschungsprojekte eine gezielte Einstellung des Redoxpotenzials der Substanzklasse erstrebenswert.

5.8 3-Triazolylochinoxaline **14**, **15** und **16**

5.8.1 Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC)

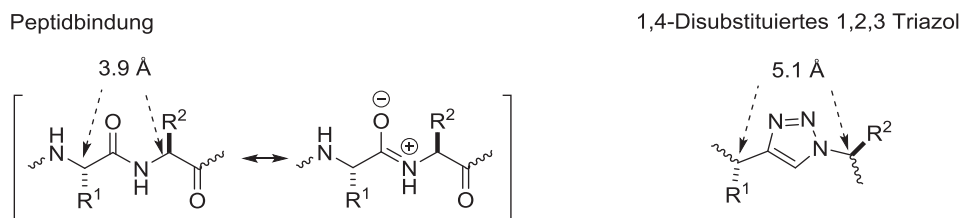
Im Jahr 2001 haben *Sharpless et al.* das Konzept der *Click-Chemie* eingeführt und gleichermaßen geprägt. Durch die Verknüpfung eines terminalen Alkins mit einem Azid unter Kupfer(I)-Katalyse bei milden Bedingungen wurde der „Gold-Standard“ gesetzt um regioselektiv 1,4-disubstituierte-1,2,3-Triazole zu generieren.^[180] Die Kupfer(I)-katalysierte-Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) hat daraufhin einen großen Anwendungsbereich in den Gebieten der Organischen Synthese, sowie der Medizinischen Chemie als auch in den Bereichen der Oberflächen-Chemie^[181] und der Polymerforschung gefunden.^[182] Die CuAAC ist als eine der robustesten und effizientesten modularen Methoden bekannt geworden, um C-X-C-Knüpfungen zu bilden. Nach der allgemeinen Definition sollte die CuAAC-Reaktion eine ganze Bandbreite an Vorteilen mit sich bringen. Das einfache Synthesekonzept sollte unter breiter Substratspezifität rasch zu einer hohen Diversität mit sehr guten Ausbeuten führen. Idealerweise ist das Verfahren unempfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff, sodass eine einfache Handhabung gewährleistet ist. Des Weiteren sollten leicht erhältliche Ausgangsverbindungen und Reagenzien Anwendung finden. Aufgrund der hohen Stabilität der Triazolverbindungen ist oftmals zusätzlich eine leichte Isolierung gewährleistet. Diese leistungsfähige Methode liefert analog der von *Michael et al.*^[183] entdeckten und durch *Huisgen et al.*^[184] entwickelten 1,3-dipolaren Cycloaddition zwischen einem Azid und einem Alkin das entsprechende Triazol (Schema 30).



Schema 30: Thermisch induzierte 1,3-dipolare Cycloaddition nach Huisgen (oben) und die regioselektive Kupfer(I)-katalysierte Variante zur Darstellung von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen (unten).

Die Substanzklasse der 1,4-disubstituierten-1,2,3-Triazole hat in der heutigen Forschung einen charakteristischen Stellenwert eingenommen. Die erzeugten 1,2,3-Triazole stellen nicht nur passive Linker dar, welche auf vielseitige Art und Weise diverse Fragmente sowohl in der Polymerchemie als auch in den Materialwissenschaften leicht miteinander verbinden,^[185] sondern diese Bindeglieder besitzen zusätzlich ein starkes Dipolmoment und weisen aromatischen Charakter auf.^[186] Neben der Ausbildung von Wasserstoffbrücken-

bindungen, lassen sich die strukturellen Ähnlichkeiten zu Peptiden nicht unterschlagen. Deshalb sind sie auch als sogenannte Peptidomimetika bekannt. Diese heterogene Gruppe besitzt eine strukturelle Ähnlichkeit in Bezug auf Planarität und Bindungslänge zu Peptiden und somit auch ähnliche biologische Eigenschaften wie ihre Vorbilder (Schema 31).^[187]

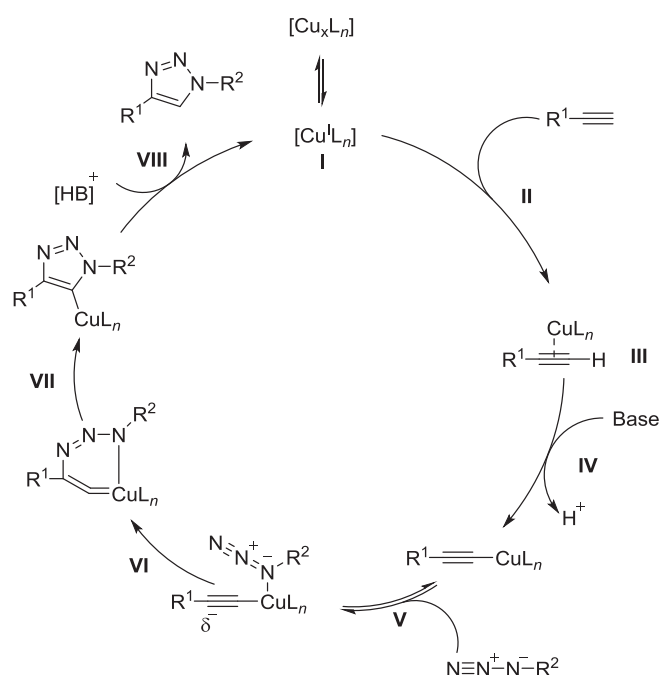


Schema 31: Gegenüberstellung der Peptidbindungen mit 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen.

Neben der Ähnlichkeit der 1,2,3-Triazoleinheit zu Peptiden, handelt es sich zusätzlich um metabolisch stabile, heterocyclische Bindeglieder, welche diese insbesondere für die Wirkstoffforschung interessant machen.^[188] Besonders im Bereich der Biokonjugation^[189] wird gerne auf diesen Baustein zurückgegriffen. Dies beschreibt die synthetische Verknüpfung von biomolekularen Gerüsten mit Fluorophoren, Liganden, Radioisotopen und Aminosäuresequenzen.^[182] Dadurch ist zudem die Untersuchung von Proteinfunktionen möglich, sowie die Analyse von physiologischen Eigenschaften unter milden Bedingungen. Die herausragenden Eigenschaften machen das 1,2,3-Triazolfragment zu einem universell verwendeten Baustein, welcher in verschiedenen Disziplinen Anwendung findet.

Neben der Toleranz der CuAAC gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen,^[190] besitzt die Synthese auch den enormen Vorteil, dass neben organischen Lösungsmitteln auch Wasser als Solvens toleriert wird.^[191] Bei der Durchführung in rein organischen Lösungsmitteln ist allerdings die Zugabe einer Base essentiell um die Deprotonierung des verwendeten Acetyls zu ermöglichen.^[192] Unter dem Einsatz von Stickstoffbasen, wird die Kupfer(I)-Oxidation oder -Disproportionierung gehemmt und zusätzlich erfolgt durch die koordinierende Wirkung der Stickstoffatome eine Stabilisierung der reaktiven Spezies.^[193] Neben der direkten Verwendung der Kupfer(I)-Spezies durch beispielsweise Kupfer(I)-iodid, -bromid, -chlorid oder -acetat, werden auch Kupfer(II)-Quellen eingesetzt, welche *in situ* reduziert werden. Zum einen kann eine Reduktion oder Komproportionierung durch elementares Kupfer erfolgen, zum anderen ist auch der Zusatz von Natriumascorbat weit verbreitet.^[194] Des Weiteren kann die Oxidation von elementarem Kupfer einen Zugang zur reaktiven Spezies bieten. Unter Verwendung von Kupfer(I)-Salzen ist zu beachten, dass unter Sauerstoffausschluss gearbeitet werden muss, da ansonsten die Kupfer(II)-katalysierte *Glaser-Kupplung* als Konkurrenzreaktion erfolgen kann. Um den zu Grunde liegenden mechanistischen Katalysezyklus zu analysieren wurden zahlreiche Studien durchgeführt. Der heutzutage allgemein anerkannte Mechanismus ist in Schema 32 dargestellt. Neben kinetischen Studien wurden auch quantenmechanische Berechnungen durchgeführt, um ein umfassendes Verständnis zu erhalten.^[192,195]

Wie bereits erwähnt besteht die Möglichkeit den aktiven Kupfer(I)-Katalysator zuvor *in situ* zu generieren oder direkt eine Kupfer(I)-Spezies zu verwenden (I). Der Reaktionscyclus beginnt mit der Koordination der Kupfer(I)-Spezies (II) an die π -Bindung des terminalen Alkins, was gleichzeitig eine Absenkung des pK_s -Wertes des Acetylen-Protons mit sich bringt (III). Durch die Abstraktion des Protons mittels einer Base (IV) entsteht das Kupfer-Acetylid, welches nun mit dem Kupferzentrum reversibel an das Azid koordinieren kann (V), dies resultiert in einem synergistischen Effekt bezüglich beider Reaktionspartner. Zum einen wird das β -Acetylenkohlenstoffatom nucleophiler und zum anderen wird die Elektrophilie des terminalen Azid-Stickstoffatoms erhöht. Danach kommt es zur Ausbildung des gespannten sechsgliedrigen Metallcyclus unter endothermen Verlauf und zu der ersten C-N-Bindungs-bildung (VI). Dies ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Durch eine Anellierung kommt es zur Ausbildung der zweiten C-N-Bindung und gleichzeitig zu der Erzeugung des Kupfertriazolids (VII). Durch Protonierung wird das Produkt unter reduktiver Eliminierung am Kupfer freigesetzt.^[196] Fokin und Sharpless ist es durch DFT-Rechnungen gelungen einen konzertierten Mechanismus auszuschließen.^[192]

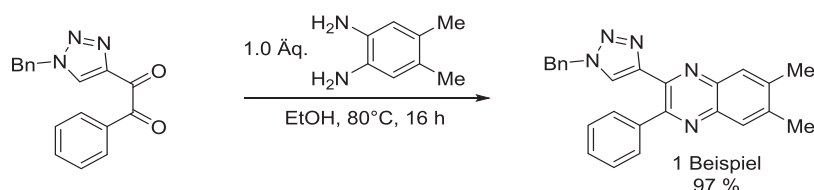


Schema 32: Allgemein anerkannter Katalysezyclus der CuAAC nach Sharpless *et al.*.

Die beschriebene CuAAC-Reaktion kann als wertvolles Werkzeug und gleichermaßen als Schlüsselschritt einer idealen Synthese genutzt werden. Die Einbettung in Multikomponentenreaktionen ist aufgrund der intrinsischen Merkmale weit verbreitet und wurde auch im Zuge dieser Arbeit verwendet.^[197]

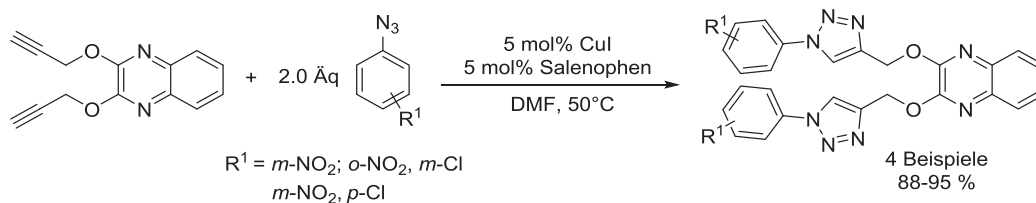
5.8.2 Literaturübersicht zu 3-Triazolylchinoxalinen

In der Literatur sind nur wenige Methoden zur Synthesen der 3-Triazolylchinoxaline bekannt. Die Gruppe von *Baltas et al.* hat ein Beispiel, ausgehend von α -Ketotriazolen dargestellt. Dabei erfolgt zunächst eine Oxidation zu den entsprechenden α,β -Diketotriazolen mittels Kupfer(II)-Katalyse.^[198] Im Anschluss daran findet die Cyclokondensation zum Chinoxalingerüst statt (Schema 33). Eine sehr ähnliche Struktur wurde ebenfalls mit Hilfe von α,β -Diketotriazolen von *Aiello et al.* vorgestellt.^[199]



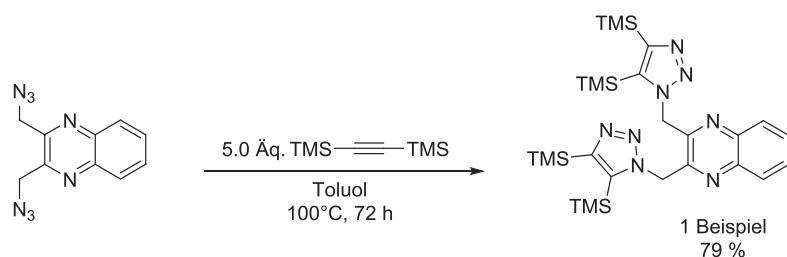
Schema 33: Synthese von einem 3-Triazolylchinoxalin ausgehend von einem α,β -Diketotriazol.

Eine weitere Kupfer-katalysierte Methode erzeugt Bistriazolchinoxaline. Hierbei werden 2,3-Bis(prop-2-yn-1-yloxy)chinoxaline mit dem entsprechenden Azid unter Kupfer(I)-Katalyse in Gegenwart eines chelatisierenden Liganden umgesetzt. Die doppelte CuAAC-Reaktion führt zu vier Beispielen mit sehr guten Ausbeuten (Schema 34). Zusätzlich wurden die Verbindungen auf die *in vitro* Aktivität gegenüber Gramm-positiven und -negativen Bakterien geprüft.^[200]



Schema 34: Synthese von 2,3-Bis[(1-aryl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy]chinoxalinen *via* Kupfer(I)-Katalyse.

Ein weiterer Ansatz ausgehend von dem azidsubstituierten Chinoxalin, basierend auf der klassischen *Huisgen*-Synthese wurde von *Brisbois et al.* entwickelt.^[201] Hierbei wird das entsprechende Bisazidchinoxalin mit Bis(trimethylsilyl)acetylen ohne die Verwendung eines Kupfer-Katalysators umgesetzt. Das entstehende Produkt kann als chiraler bidentaler Ligand betrachtet werden, welcher für die potenzielle Koordination von Metallionen angewendet werden kann (Schema 35). Analog zu der vorangegangenen Methode, entsteht auch hier ein Chinoxalinderivat, welches nicht direkt mit dem Triazolring verbunden, sondern über eine Methylengruppe verknüpft ist.

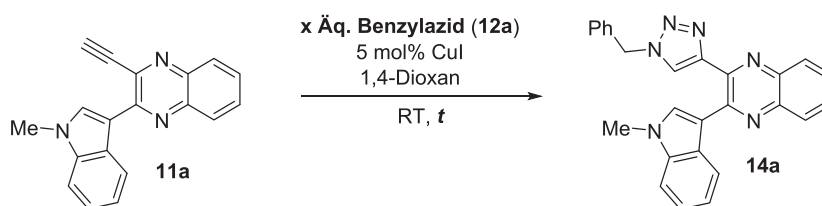


Schema 35: Huisgen-Cycloaddition zur Darstellung eines 4,5-Bis(trimethylsilyl)-1H-1,2,3-triazols.

5.8.3 Entwicklung der sequentiellen Kupfer-katalysierten Ein-Topf-Reaktion zur Synthese der 3-Triazolylochinoxaline **14** und **15**

Basierend auf der Synthese der 3-Ethynylchinoxaline mittels GACK- oder AACK-Sequenz wurde eine methodische Erweiterung der Sequenz zu einer Fünf- bzw. Vier-Komponenten-Reaktion angestrebt. Im Hinblick auf die inhärente Dreifachbindung der 3-Ethynylchinoxaline sollte eine Ein-Topf-Synthese etabliert werden, die zu 3-Triazolylochinoxalinen führt. Dabei sollte der Kupfer(I)-Katalysator der vorangegangenen *Stephens-Castro*-Kupplung im sequentiellen Sinne genutzt werden.

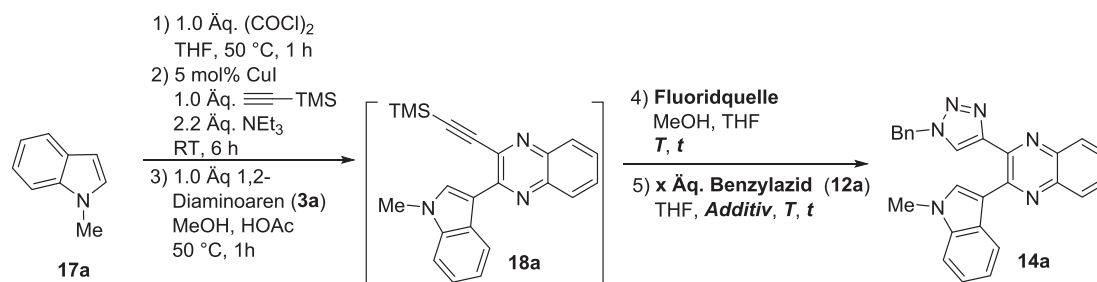
Zunächst wurde eine kurze Versuchsstudie im Hinblick auf die Synthese ausgehend von dem ungeschützten, terminalen Chinoxalinalkin **11a** durchgeführt (Tabelle 14). Bei den realisierten Versuchen zeigte sich schnell, dass die Ausbeute sowohl von den verwendeten Azidmengen (**12**) als auch der Reaktionszeit stark abhängt. Die Experimente demonstrieren, dass unter relativ einfachen Bedingungen eine Ausbeute von 67 % erreicht werden kann (Tabelle 14, Eintrag 2). Die Erhöhung der Reaktionszeit auf 70 h brachte eine Ausbeute-steigerung und das Produkt konnte mit 94 % isoliert werden. Allerdings sollte diese lange Reaktionszeit aus Gründen der Praktikabilität, trotz der hervorragenden Ausbeuten nicht für die nachfolgende Ein-Topf-Sequenz Verwendung finden. Als Lösungsmittel wurde 1,4-Dioxan verwendet, welches eine gute Kompatibilität mit den beiden komplementären Synthesesequenzen aufweist. Da in jenen Fällen auch cyclische Ether als Lösungsmittel Verwendung finden.

Tabelle 14: Initiale Studie zur Synthese der 3-Triazolylochinoxaline **14**.

Eintrag	c(11a) [M]	Benzylazid (12a)	t [h]	Ausbeute (14a) [%]
1	0.40	1.00	22	49
2	0.40	1.20	22	67
3	0.40	1.00	70	94

Da sich diese Synthese als leicht durchführbar und vielversprechend erwies wurde eine weitere Optimierungsstudie im Hinblick auf die Einbettung der CuAAC-Reaktion in die bereits etablierten Ein-Topf-Reaktionen ausgearbeitet.

Hierbei standen die beiden letzten Schritte der Reaktionssequenz im Mittelpunkt der Optimierung, da die Synthese der 3-Ethynylchinoxaline bereits durch Vorarbeiten ausgearbeitet wurde.^[202,203] Somit lag der Fokus auf der vollkommenen Entschützung des Alkyls sowie der nachfolgenden CuAAC-Reaktion. Als Substratmodell wurden *N*-Methylindol (**17a**), 1,2-Diaminoaren (**3a**) sowie Benzylazid (**12a**) gewählt. Die Optimierung beschränkte sich somit im Folgenden darauf, eine geeignete Kombination aus Entschütungsreagenz und anschließender CuAAC-Reaktion zu verwenden. Zunächst wurde als Fluoridquelle das weniger hygroskopische Kaliumfluorid in leichtem Überschuss verwendet. Die Reaktionszeit der Entschützung betrug dabei eine Stunde (Tabelle 15, Eintrag 1). Dünnschichtchromatographisch ließ sich innerhalb dieser Zeitspanne bereits Produktbildung beobachten, allerdings war der Umsatz unvollständig. Aufgrund der bereits vorangegangenen 8 h Reaktionszeit wurde trotzdem Benzylazid (**12a**) zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 20 h gerührt.

Tabelle 15: Optimierungsstudie zur Ein-Topf-Synthese der 3-Triazolylochinoxaline **14**.

Eintrag	Entschützung			CuAAC			Ausbeute (14a)
	$c(\mathbf{17a})^{[1]}$ [M]	Fluoridquelle [Äq.]	t [h]	Benzylazid (12a) [Äq.]	t [h]	T [°C]	[%]
1	0.15	1.50 KF	1.00	1.00	20	RT	67
2	0.15	1.50 KF	1.00	1.00	20	50	49
3	0.15	1.50 KF	1.00	1.00	63	RT	58
4	0.15	1.70 KF	1.00	1.00	19	RT	70
5	0.15	1.50 KF	1.00	1.20	19	RT	79
6	0.15	2.00 KF	1.00	1.00	19	RT	82
7	0.15	2.00 KF	1.00	1.10	19	RT	81
8	0.15	2.00 TBAF·3·H ₂ O	1.00	1.10	19	RT	80
9	0.15	2.00 KF	0.50	1.10	19	RT	81
10	0.15	2.00 KF	0.50	1.10	19	RT	83 ^[2]

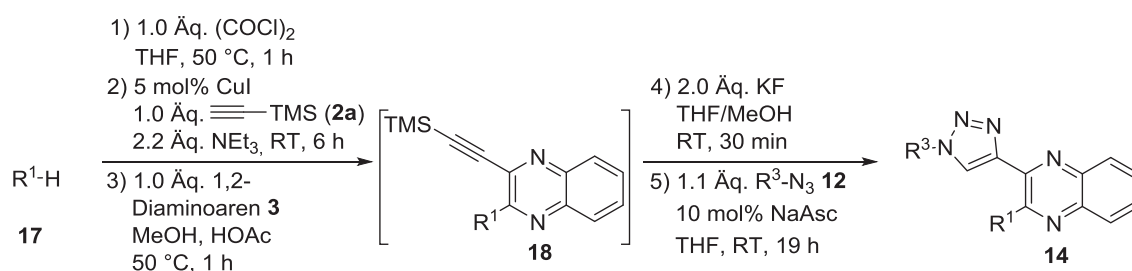
[1] Die Ansatzgröße betrug 1.00 mmol bezogen auf *N*-Methylindol (**17a**). [2] 10 mol% NaAsc wurden zugesetzt.

Mit diesen Reaktionsbedingungen konnte das Produkt (**14a**) bereits in einer Ausbeute von 67 % isoliert werden. Bei Verwendung der gleichen Bedingungen und einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50 °C zeigte sich jedoch ein Einbruch der Ausbeute. Eine deutliche Steigerung der Reaktionszeit der *Click*-Reaktion von 20 auf 63 h führte ebenfalls zu keiner Ausbeutesteigerung. Die leichte Erhöhung der Äquivalente an Kaliumfluorid resultierte bei einer Reaktionszeit von 19 h in einer Ausbeutesteigerung (Tabelle 15, Eintrag 4). Darüber hinaus wurden die Äquivalente an Benzylazid (**12a**) leicht angehoben. Dies führte zu einer direkten Ausbeutesteigerung auf 79 % (Tabelle 15, Eintrag 5). Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Erhöhung der Fluoridquelle auf zwei Äquivalente eine leichte Ausbeutesteigerung ergab. Der Einsatz des in organischen Lösungsmitteln generell besser löslichen Tetrabutylammoniumfluorids (TBAF) brachte weder eine signifikante Steigerung noch eine Erniedrigung der Ausbeute mit sich (Tabelle 10, Eintrag 8). Darüber hinaus wurde untersucht, ob für die Entschützung auch die Hälfte der Reaktionszeit ausreicht. Dünnschichtchromatographisch konnte vollständiger Umsatz des terminalen Alkins weder nach 30 Minuten noch nach einer Stunde beobachtet werden. Allerdings zeigte sich nach den nachfolgenden 19 h Reaktionszeit ein vollständiger Umsatz des terminalen Alkins. Diese Beobachtung unterstreicht das Charakteristikum, dass die *Click*-Reaktion starken thermodynamischen Triebkräften unterliegt. Schlussendlich wurde der Einfluss von 10 mol% Natriumascorbat als Reduktionsmittel für den Kupfer-Katalysator im Hinblick auf die

Reaktionssequenz getestet. Mit diesen Bedingungen wurde die höchste Ausbeute, nach chromatographischer Aufarbeitung erzielt, obwohl diese sich nur marginal von dem vorangegangenen Experiment unterscheidet (Tabelle 15, Eintrag 10). Allerdings wurde unter diesen Bedingungen das reinste Produkt erhalten.

5.8.4 Synthese der 3-Triazolylchinoxaline **14** mittels GACK-CuAAC-Sequenz

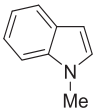
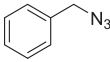
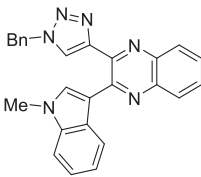
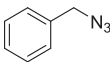
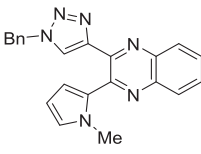
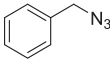
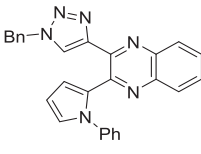
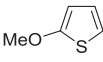
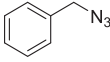
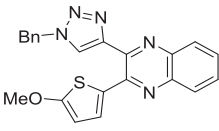
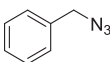
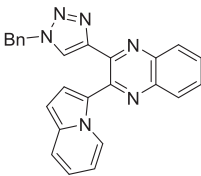
Die Synthese der 3-Triazolylchinoxaline **14** erfolgte aufbauend auf der *vide supra* beschriebenen Optimierung der Ein-Topf-Sequenz. Das synthetische Potenzial im Hinblick auf alle eingesetzten Bausteine der Fünf-Komponenten-Reaktion sollte untersucht werden. Sowohl das π -Nucleophil **17**, die 1,2-Diaminoarenkomponente **3** und das organische Azid **12** sollten variiert werden. Es zeigte sich rasch, dass durch diesen diversitätsorientierten Ansatz eine breite Facette an 3-Triazolylchinoxalinen **14** zugänglich gemacht werden kann. Während der Bachelorarbeit von *Konstantin Pieper* unter meiner Anleitung wurde ein Teil der vorgestellten 3-Triazolylchinoxaline **14** synthetisiert.^[204]



Schema 36: Glyoxylierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensations-CuAAC-Sequenz zur Synthese der 3-Triazolylchinoxaline **14**.

Bei Betrachtung der Ausbeuten in Abhängigkeit des eingesetzten π -Nucleophils zeigt sich, dass im Allgemeinen moderate bis sehr gute Ausbeuten erhalten werden. Neben dem *N*-Methylindol (**17a**), konnten auch substituierte *N*-Pyrrole (**17b** und **17c**) problemlos eingesetzt werden. Unter Verwendung von 2-Methoxythiophen (**17d**) konnte das entsprechende 3-Triazolylchinoxalin **14d** mit einer Ausbeute von 72 % dargestellt werden (Tabelle 16, Eintrag 4). Als neues Substrat wurde Indolizin (**17e**) verwendet, welches in der 3-Position glyoxyliert wird und das entsprechende 3-Triazolylchinoxalin **14e** konnte mit einer Ausbeute von 42 % isoliert werden.

Tabelle 16. Synthetisierte 3-Triazolylchinoxaline **14** durch Variation des π -Nucleophils **17**.

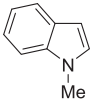
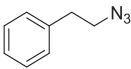
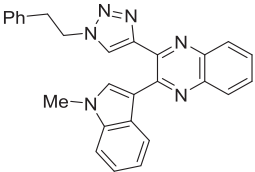
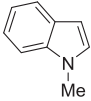
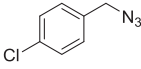
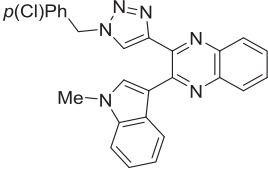
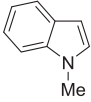
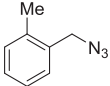
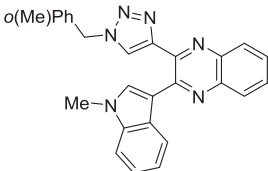
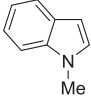
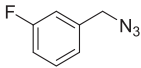
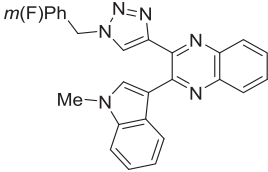
Eintrag	π -Nucleophil 17	Azid 12	3-Ethynylchinoxaline 14	Ausbeute
1	 17a	 12a	 14a	85 %
2	 17b	 12a	 14b	77 %
3	 17c	 12a	 14c	56 % ^[a]
4	 17d	 12a	 14d	72 % ^[a]
5	 17e	 12a	 14e	42%

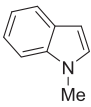
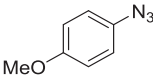
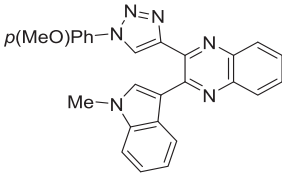
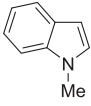
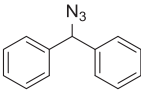
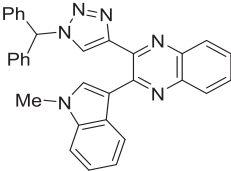
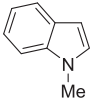
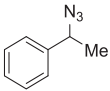
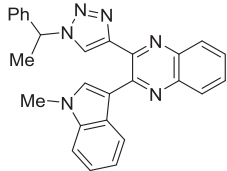
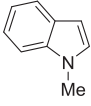
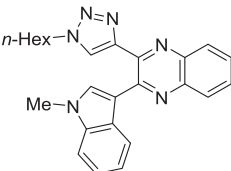
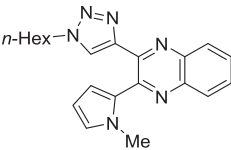
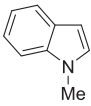
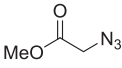
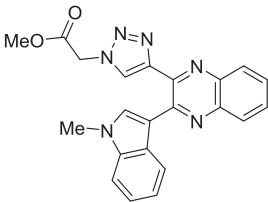
[a] Synthese von Konstantin Pieper.

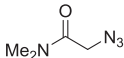
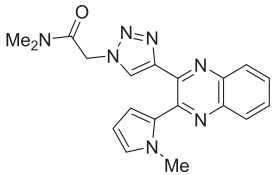
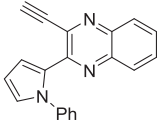
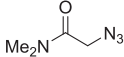
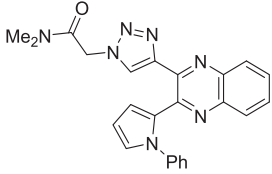
Der diversitätsorientierte Ansatz der Fünf-Komponenten-Reaktion lässt auch im Hinblick auf die Azidkomponente **12** eine große Vielfalt zu. Zusätzlich bietet die Methode die Möglichkeit viele funktionelle Gruppen einzufügen. Am Beispiel des *N*-Methylindols (**17a**) sowie des *N*-Pyrrols (**17b**) und des 1,2-Diaminobenzols (**3a**) sollte dies gezeigt werden. Durch Variation können verschiedene 3-Triazolylchinoxaline **14** in vergleichsweise guten Ausbeuten hergestellt werden (Tabelle 17). Die benötigten Azide wurden dabei nach literaturbekannten Verfahren, wie durch die nucleophile Substitution von Aryl- oder Alkylhalogeniden mit Natriumazid hergestellt.^[205,206] Neben dem Benzylazid (**12a**) kann auch das um eine CH₂-

Einheit erweiterte Phenylethylazid (**12b**) problemlos eingesetzt werden und das entsprechende Produkt wird mit einer Ausbeute von 73 % isoliert. Zusätzlich lassen sich auch halogenierte Benzylazide, wie das 1-(Azidomethyl)-4-chlorbenzol (**12c**) umsetzen. Das generierte 3-Triazolylochinoxalin (**14g**) stellt einen besonders interessanten Vertreter dar. Aufgrund der Halogenfunktionalität, welche als Ankerpunkt für Folgereaktionen erachtet werden kann. Neben *ortho*-substituierten Aziden lassen sich auch aromatische Azide in der Reaktionssequenz umsetzen (Tabelle 17, Eintrag 3 und 5).

Tabelle 17: Synthetisierte 3-Triazolylochinoxaline **14** durch Variation des Azids **12**.

Eintrag	π -Nucleophil 17	Azid 12	3-Triazolylochinoxalin 14	Ausbeute
1	 17a	 12b	 14f	73 % ^[a]
2	 17a	 12c	 14g	48 % ^[a]
3	 17a	 12d	 14h	79 % ^[a]
4	 17a	 12e	 14i	58 %

Eintrag	π -Nucleophil 17	Azid 12	3-Triazolylochinoxalin 14	Ausbeute
5	 17a	 12f	 14j	46 % ^[a]
6	 17a	 12g	 14k	56 %
7	 17a	 12h	 14l	69 %
8	 17a	<i>n</i> -Hex-N ₃ 12i	 14m	81 %
9	 17b	<i>n</i> -Hex-N ₃ 12j	 14n	80 %
10	 17a	 12k	 14o	53 % ^[a]

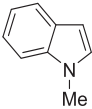
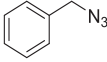
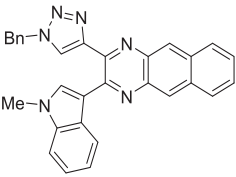
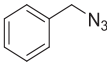
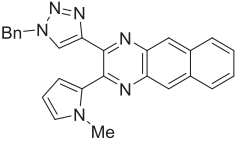
Eintrag	π -Nucleophil 17	Azid 12	3-Triazolylichinoxalin 14	Ausbeute
11	 17b	 12l	 14p	38 %
12 ^[b]	 11b	 12l	 14q	62 %

[a] Synthese von *Konstantin Pieper*. [b] Verbindung **14q** wurde ausgehend vom terminalen Alkin **11b** hergestellt.

Zusätzlich lässt die Synthese den Einsatz von verschiedenen sekundären Aziden zu (Tabelle 17, Eintrag 6 und 7), welche die Kompatibilität der Sequenz mit einer Vielzahl von möglichen Substituenten unterstreicht. Zwei weitere Derivate konnten unter Verwendung von aliphatischen Aziden in sehr guten Ausbeuten isoliert werden (Tabelle 17, Eintrag 8 und 9). Besonders hervorzuheben ist die Möglichkeit sowohl Ester- als auch Amidfunktionalitäten in das 3-Triazolylichinoxalingerüst zu implementieren. Zwar liegen die Ausbeuten nur in einem moderaten Bereich von 53 % (**14o**) und 38 % (**14p**), was vermutlich auf chelatisierende Effekte der Moleküle während der Aufarbeitung zurückgeht. Allerdings konnte somit gezeigt werden, dass die Sequenz für peptidähnliche Strukturen geeignet ist, was jene Methode zu einem enorm wertvollen Synthesewerkzeug macht. Auch heterocyclische Azidsubstituenten, wie das 2-Azidomethylpyridin oder das aromatische Analogon 3-Azidopyridin wurden in der Reaktionssequenz getestet. Trotz eines zu beobachtenden Umsatzes bei der Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie konnten die entsprechenden 3-Triazolylichinoxaline nicht isoliert werden.

Neben dem bereits erwähnten 1,2-Diaminobenzol (**3a**), welches als Cyclokondensationskomponente sehr gut für die Synthese geeignet ist, lässt sich auch das 2,3-Naphthalendiamin (**3e**) hervorragend als Baustein implementieren. Damit konnten zwei weitere Beispiele der 3-Triazolylichinoxaline **15** mit einer Ausbeute von jeweils 74 % dargestellt werden (Tabelle 18). Da bei dem finalen Schritt der *Click*-Reaktion durch die Zugabe des Azids eine reaktive Spezies zugefügt wird, welche chlorierte Chinoxalingerüste durch eine nucleophile Substitution angreifen kann, stellte sich heraus, dass sich diese 1,2-Diaminarenkomponenten nicht für die Ein-Topf-Reaktion eignen. Zusätzlich wurde als 1,2-Diaminarenkomponente auch das 2,3-Diaminomaleonitril (**3d**) getestet. Auch hier konnte kein 3-Triazolylichinoxalin isoliert werden.

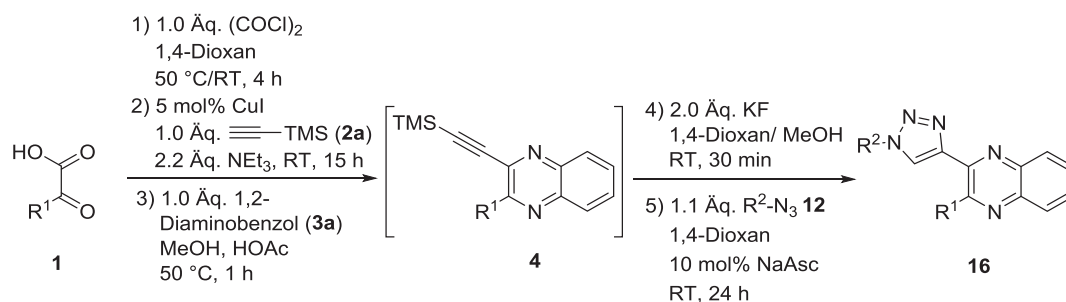
Tabelle 18: Synthetisierte 3-Triazolylchinoxaline **15** durch Variation des 1,2-Diaminoarens **3**.

Eintrag	π -Nucleophil 17	Azid 12	3-Triazolylchinoxaline 15	Ausbeute
1	 17a	 12a	 15a	74 % ^[a]
2	 17b	 12a	 15b	74 % ^[a]

[a] Synthese von Konstantin Pieper.

5.8.5 Synthese der 3-Triazolylchinoxaline **16** mittels der AACK-CuAAC-Sequenz

In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits die Einschränkung des Glyoxylierungsschritts beschrieben. Nicht alle Substrate unterziehen sich problemlos dieser *Lewis*-säurefreien *Friedel-Crafts*-ähnlichen Reaktion. Es können sehr elektronenreiche π -Nucleophile eingesetzt werden. Allerdings zeigte sich auch, dass elektronenreiche *para*-substituierte Reagenzien keine problemlose Glyoxylierung durchlaufen, sondern, dass in diesen Fällen zuvor die entsprechende Glyoxylsäure generiert werden muss (vgl. Kapitel 5.6.2). Ebenso zeigte sich, dass elektroneutrale Substituenten nur über die AACK-Sequenz implementiert werden können. Beide komplementären Reaktionssequenzen sind sowohl in der Durchführung als auch in der Verwendung der entsprechenden Reagenzien sehr ähnlich. Demnach wurde für die neu entwickelte Synthese der 3-Triazolylchinoxaline eine analoge Reaktionssequenz mit leichten Änderungen durchgeführt. Bereits in vorangegangenen Studien zeigte sich 1,4-Dioxan als essentielles Lösungsmittel für das gute Gelingen der Reaktion.^[207] Somit wurde auch bei der Entwicklung der Triazolylsynthese auf jenes Solvens zurückgegriffen. Die Reaktionszeiten wurden ebenfalls beibehalten. Unter Zuhilfenahme dieser Vier-Komponenten-Reaktion konnten weitere drei Beispiele der 3-Triazolylchinoxaline **16** dargestellt werden (Tabelle 19).



Schema 37: Aktivierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensations-CuAAC-Sequenz zur Synthese der 3-Triazolychinoxaline **16**.

Während bei Verwendung der Dimethylanilinglyoxylsäure (**1j**) eine gute Ausbeute von 60 % des entsprechenden 3-Triazolychinoxalins isoliert werden konnte, zeigte sich beim Einsatz der 2-Bromthiophenglyoxylsäure (**1a**) eine noch bessere Ausbeute mit 70 % (Tabelle 19, Eintrag 1-2). Dem gegenüber erwies sich die unsubstituierte Thiophenglyoxylsäure (**1c**) ebenfalls als geeignetes Substrat und generierte das entsprechende Triazolychinoxalin **16c** in 66 %. Sicherlich lässt die Synthese auch noch mehr Spielraum in Bezug auf das Azid als auch auf die 1,2-Diaminoarenkomponente zu.

Tabelle 19: Synthetisierte 3-Triazolychinoxaline **15** durch Variation der Glyoxylsäure **1**.

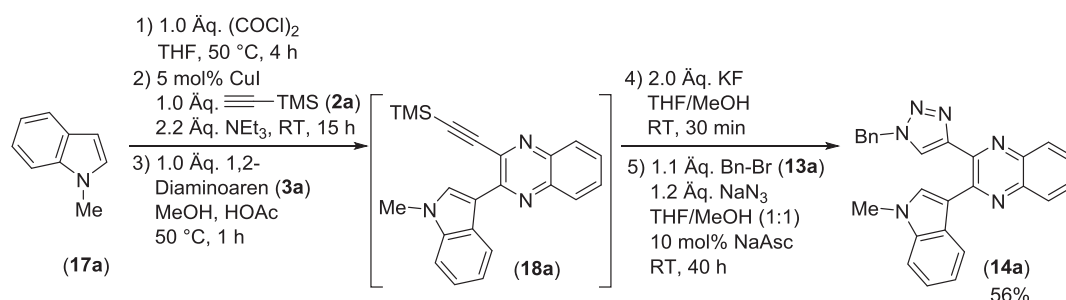
Eintrag	Glyoxylsäure 1	Azid 12	3-Triazolychinoxaline 16	Ausbeute
1	 1j	 12a	 16a	60 % ^[a]
2	 1a	 12a	 16b	70 % ^[a]
3	 1c	 12a	 16c	66 %

[a] Synthese von *Konstantin Pieper*.

Generell lässt sich sagen, dass die Ausbeuten der 3-Triazolychinoxaline **14**, **15** und **16** im Vergleich zu denen der 3-Ethynylchinoxaline **4**, **6** und **8** höher sind. Begründet ist dies womöglich in der höheren Stabilität der 3-Triazolychinoxaline. Zudem lassen sich die Derivate säulenchromatographisch relativ leicht aufarbeiten.

Aufgrund der ausgeprägten Reaktivität der Intermediate sollte eine Weiterentwicklung der Sequenz im Hinblick auf diese erfolgen. Hierbei sollte gezielt eine *in situ* Generierung des verwendeten organischen Azids stattfinden. Der inhärente Vorteil dieser Bildung liegt zweifelsfrei in der Vermeidung der Lagerung der organischen Azide als Startmaterialien, welche als explosiv und giftig bekannt sind.^[208] Realisieren lässt sich solch eine Reaktionsführung durch die Verwendung der entsprechenden organischen Halogenverbindungen und den Azidsalzen. Somit kann eine direkte *in situ* erzeugte Substitutionsreaktionen mit dem nucleophilen Azidion und dem entsprechenden Elektrophil in Lösung erfolgen.^[209] Als Modellsubstrat wurden erneut *N*-Methylindol (**17a**) und 1,2-Diaminobenzol (**3a**) verwendet. Die ersten vier Reaktionsschritte wurden analog zu der bereits entwickelten Ein-Topf-Sequenz durchgeführt. Der Fokus der Exploration lag nun auf der *in situ* Erzeugung des reaktiven organischen Azids. Hierfür wurde ein leichter Überschuss des Benzylbromids (**13**) und des entsprechenden Natriumazids gewählt. Generell lässt sich sagen, dass Natriumazid in organischen Lösungsmittel weniger gut löslich ist als sein Cäsium-Pendant. Dies wurde bereits von Müller *et al.* bei der Einbettung dieser Methodik in Ein-Topf-Reaktionen gezeigt.^[210] Allerdings lässt sich Natriumazid durchaus bei der Verwendung eines binären Lösungsmittelgemisches, bestehend aus Tetrahydrofuran und Methanol verwenden, wie es in dem CuAAC-Schritt der etablierten Syntheseroute der Fall ist. Durch den Zusatz des sehr polaren Cosolvens wird die Löslichkeit deutlich heraufgesetzt. Zudem ermöglicht die Reaktionsführung die sukzessive Entfernung des gelösten Natriumazids aus dem Gleichgewicht durch den direkten Umsatz zum stabilen 3-Triazolylochinoxalin **14**.

Es wurden Natriumazid und Benzylbromid im 1:1-Verhältnis eingesetzt und die Reaktionszeit des finalen Schritts auf 40 h erhöht. Dabei konnte das 3-Triazolylochinoxalin (**14a**) in einer moderaten Ausbeute von 56 % isoliert werden (Schema 38).

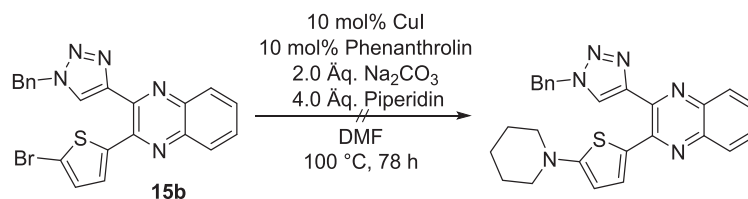


Schema 38: Reaktionssequenz zur *in situ* Generierung des organischen Azids in der GACK-CuAAC-Sequenz.

Während der präparativen Arbeiten wurde zudem untersucht, ob der Entschützungs Schritt mit der Fluoridquelle notwendig ist. Allerdings stellte sich heraus, dass die Entschützungs essentiell für die Bildung des 3-Triazolylochinoxalins ist.

Darüber hinaus wurden weitere Versuche durchgeführt das Derivat **16b** in nachfolgenden Kupplungsreaktionen als Substrat zu verwenden. Es wurde der Versuch einer *Ullmann*-

Kupplung nach literaturbekannten Vorschriften^[211] mit Piperidin als Amin durchgeführt. Allerdings konnte kein Umsatz beobachtet werden.



Schema 39: Versuch der *Ullmann*-Kupplung des bromierten 3-Triazolylochinoxalins (**15b**) mit Piperidin.

5.8.6 Struktur und Eigenschaften der 3-Triazolylochinoxaline **14**, **15** und **16**

Die Struktur sämtlicher 3-Triazolylochinoxaline **14**, **15** und **16** wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse bzw. ESI-HRMS charakterisiert. Ferner wurden die Schmelzpunkte aller Derivate bestimmt. Dabei zeigte sich, dass der Schmelzpunkt entscheidend vom jeweiligen Substituentenmuster abhängt. Im direkten Vergleich zu den 3-Ethynylchinoxalinen **4**, weisen die 3-triazolyl-substituierten Pendants deutlich höhere Schmelzpunkte bei gleichem Substitutionsmuster auf. Nur eines der synthetisierten Derivate, die Verbindung **14n** liegt bei Raumtemperatur als Öl vor. Durch den diversitätsorientierten Ansatz der Synthese ist eine Vielzahl von möglichen Produkten denkbar. Somit sind im ^1H -NMR-Spektrum nur wenige Signale allen Vertretern der Substanzklasse gemein. Trotzdem lassen sich einige signifikante Signalsätze mit charakteristischem Aufspaltungsmuster wiederfinden. Anhand der Verbindung **14b** soll beispielhaft das ^1H - sowie das ^{13}C -NMR-Spektrum für die Substanzklasse diskutiert werden (Abbildung 39).

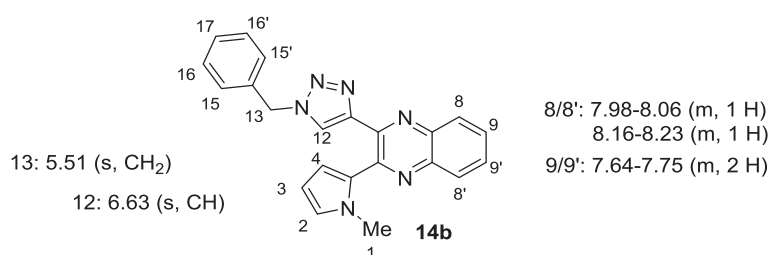


Abbildung 39: Partieller Lokantensatz des 3-Triazolylochinoxalins **14b** und Zuordnung charakteristischer Signale (LM: CDCl_3 , Lock: CDCl_3 , δ 7.26, 600 MHz).

Eine Zuordnung der einzelnen Resonanzen ist dabei sowohl über die chemische Verschiebung als auch über die Multiplizität der Signale möglich. Das im Hochfeld befindliche Singulett δ 3.28 ist den chemisch äquivalenten Wasserstoffkernen *H1* der Methylgruppe des Pyrrolsubstituenten in 2-Position zuzuordnen (Abbildung 40). Besonders charakteristisch sind zudem die ^1H -NMR-Signale des Wasserstoffkerns an Position 12 bei δ 6.63 der Triazoleinheit sowie das Singulett der enantiotopen benzyliischen Methylenprotonen *H13* bei δ 5.51.

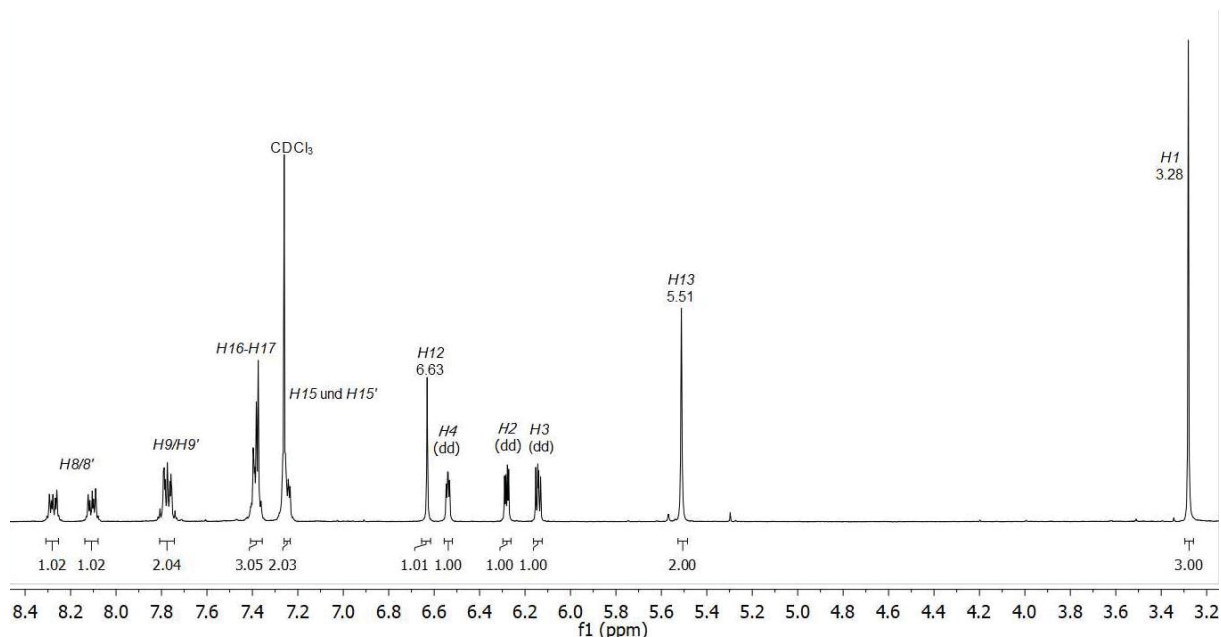
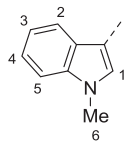
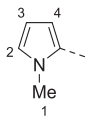
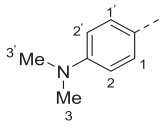
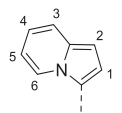


Abbildung 40: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **14b** (LM: CDCl_3 , Lock: CDCl_3 , δ 7.26, 600 MHz, 20 °C).

Der Substituent in 2-Position trägt drei weitere Wasserstoffkerne, welche mit Hilfe der Kopplungskonstanten eindeutig zuzuordnen sind (Tabelle 20). Die Resonanzen von δ 7.22-7.29 sowie δ 7.35-7.41 stellen zwei Multipletts dar. Das Integral von zwei sowie die chemische Verschiebung sind dabei charakteristisch für die Wasserstoffkerne des Phenylrings der Benzylgruppe und dementsprechend den Kernen *H15* und *H15'* zuzusprechen. Die Signale weiter tieffeldverschoben sind den Kernen *H16-H17* zuzuordnen. Die Resonanzen der Protonen an Position 8 und 8' des Chinoxalingerüsts können anhand ihres Aufspaltungsmusters von denen an Position 9 und 9' unterschieden werden. Die genaue Zuordnung wurde zudem über ein H-H-COSY Experimente verifiziert. Dabei sind die Protonen *H8* und *H8'* weiter tieffeldverschoben und weisen eine chemische Verschiebung von δ 7.98-8.06 und δ 8.16-8.23 auf. Die Nachbarkerne *H9* und *H9'* überlagern und sind bei δ 7.64-7.75 anzutreffen. Zudem ergeben sich einige weitere charakteristische Signale für die Substituenten in 2-Position, die in Tabelle 20 dargestellt sind.

Tabelle 20: Ausgewählte Lokantensätze der ^1H -NMR-Verschiebung, Signalmultiplizität und Kopplungskonstanten von **14a-14b**, **14e**, **16a** und **16c** aufgenommen in CDCl_3 bei 20 °C und 300 MHz (Lock: CDCl_3 , δ 7.26).

R^1	Lokant	Signal [ppm]	Lokant	Signal [ppm]	Lokant	Signal [ppm]
	<i>H1</i>	7.45 (s)	<i>H6</i>	3.72 (s)	<i>H2-H5</i>	7.11 (m)
	<i>H4</i>	6.54 (dd) $J = 2.7 \text{ Hz}$ $J = 1.7 \text{ Hz}$	<i>H3</i>	6.14 (dd) $J = 3.7 \text{ Hz}$ $J = 2.6 \text{ Hz}$	<i>H2</i>	6.28 (dd) $J = 3.7 \text{ Hz}$ $J = 1.7 \text{ Hz}$
	<i>H1/H1'</i>	7.40 (d) $J = 8.8 \text{ Hz}$	<i>H2/H2'</i>	7.35 (m)	<i>H3/H3'</i>	3.01 (s)
	<i>H1</i>	7.43 (dd) $J = 5.1 \text{ Hz}$ $J = 1.1 \text{ Hz}$	<i>H2</i>	6.94 (dd) $J = 5.1 \text{ Hz}$ $J = 3.7 \text{ Hz}$	<i>H3</i>	7.14 (dd) $J = 3.8 \text{ Hz}$ $J = 1.1 \text{ Hz}$
	<i>H1</i>	6.77(d) $J = 4.3 \text{ Hz}$	<i>H2</i>	6.40(dd) $J = 4.3 \text{ Hz}$ $J = 0.8 \text{ Hz}$	<i>H3</i>	7.42 (dt) $J = 8.9 \text{ Hz}$ $J = 1.3 \text{ Hz}$
	<i>H4</i>	6.83 (ddd) $J = 8.9 \text{ Hz}$ $J = 6.6 \text{ Hz}$ $J = 1.1 \text{ Hz}$	<i>H5</i>	6.59 (ddd) $J = 7.8 \text{ Hz}$ $J = 6.7 \text{ Hz}$ $J = 1.4 \text{ Hz}$	<i>H6</i>	9.02 (dq) $J = 7.3 \text{ Hz}$ $J = 1.0 \text{ Hz}$

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist besonders die Methylengruppe für die benzylichsubstituierten Derivate charakteristisch, welche am weitesten hochfeldverschoben ist und einem sekundären Kohlenstoffkern entspricht. Diese kann leicht mit Hilfe des 135-DEPT-Experimentes bestimmt werden. Generell befindet sich dieses Signal in einem Bereich von δ 52.4 bis 54.6. Das Triazolfragment lässt ebenfalls eine genaue Zuordnung des primären Kohlenstoffatoms bei δ 52.4 zu.

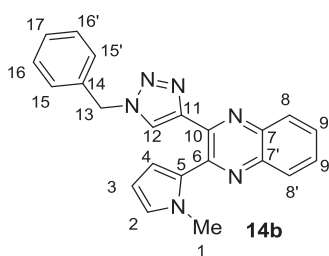


Abbildung 41: Vollständiger Lokantensatz des 3-Triazolylchinoxalins **14b** und Zuordnung der Protonensignale (LM und Lock: CDCl_3 , δ 7.26, 600 MHz, 20 °C).

Die weiteren Resonanzen im aromatischen Bereich des Spektrums sind stark abhängig vom Substitutionsmuster. Mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten wurde eine genauere Zuordnung am Beispiel des Derivats **14b** durchgeführt (Abbildung 41 und Tabelle 21). Die Resonanzen des Methylpyrrol-Substituenten *H2-H4* können leicht den jeweiligen Kohlenstoffkernen mit Hilfe eines HSQC-Spektrums zugeordnet werden. Die Signale des Phenylsubstituenten des Triazolfragmentes *H15/H15'* sowie *H16/H16'* ebenso. Einige quartären Kohlenstoffkerne, wie beispielsweise die der *C6*, *C10* und *C11* können über das HMBC-Spektrum nicht eindeutig den jeweiligen Resonanzen zugeordnet werden. Alle weiteren Signale sind für **14b** in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale des 3-Triazolylchinoxalins **14b** (LM: CDCl_3 ; Lock: δ 7.26 bzw. 77.0; 600 MHz bzw. 151 MHz, 20 °C).

Position	Chem. Verschiebung δ ^1H -NMR	Position	Chem. Verschiebung δ ^{13}C -NMR
<i>H1</i>	3.29 (s)	<i>C1</i>	34.9
<i>H2</i>	6.28 (dd)	<i>C2</i>	112.3
<i>H3</i>	6.14 (dd)	<i>C3</i>	108.4
<i>H4</i>	6.54 (dd)	<i>C4</i>	124.7
-	-	<i>C5</i>	129.6
-	-	<i>C6</i>	145.3, 145.6 oder 146.0
-	-	<i>C7</i> und <i>C7'</i>	141.1 und 141.2
<i>H8</i> und <i>H8'</i>	7.98-8.06 (m) und 8.16-8.23 (m)	<i>C8</i> und <i>C8'</i>	128.8, 129.1, oder 129.6
<i>H9</i> und <i>H9'</i>	7.64-7.75 (m)	<i>C9</i> und <i>C9'</i>	130.5
-	-	<i>C10</i>	145.3, 145.6 oder 146.0
-	-	<i>C11</i>	145.3, 145.6 oder 146.0
<i>H12</i>	6.56	<i>C12</i>	124.4
<i>H13</i>	5.51	<i>C13</i>	54.3
-	-	<i>C14</i>	134.5
<i>H15</i> und <i>H15'</i>	7.22-7.29 (m)	<i>C15</i> und <i>C15'</i>	128.3

Position	Chem. Verschiebung δ $^1\text{H-NMR}$	Position	Chem. Verschiebung δ $^{13}\text{C-NMR}$
<i>H16</i> und <i>H16'</i>	7.35-7.41 (m)	<i>C16</i> und <i>C16'</i>	129.2
<i>H17</i>	7.35-7.41 (m)	<i>C17</i>	128.8, 129.1, oder 129.6

Zusätzlich konnte von Verbindung **14b** eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden, anhand derer die chemische Struktur des 3-Triazolylchinoxalins zweifelsfrei bewiesen werden konnten (Abbildung 42). Dies lässt zudem eine tiefere Interpretation der geometrischen Anordnung des Molekül im Festkörper zu. Wie bereits von der Struktur der 3-Ethynylchinoxaline **4** bekannt war, ist die Anordnung des Chinoxalingerüsts planar. Demgegenüber steht die Verdrillung beider Substituenten in 2- und 3-Position. Die Triazoleinheit bewirkt eine ausgeprägtere Verdrillung des Substituenten in 2-Position, als von dem Verknüpfungsmuster der 3-Ethynylchinoxaline bekannt war. Der Torsionswinkel zwischen dem Chinoxalin und dem Pyrrolsubstituenten wurde auf $\phi_{\text{X-ray}} = 60^\circ$ bestimmt. Dieser ist somit deutlich größer, wie der der bekannten 3-Ethynylchinoxaline.^[139,145] Im Fall des pyrrolsubstituierten 3-Ethynylchinoxalins, dem direkten Pendant liegt der Torsionswinkel bei $\phi_{\text{X-ray}} = 48^\circ$.^[112]

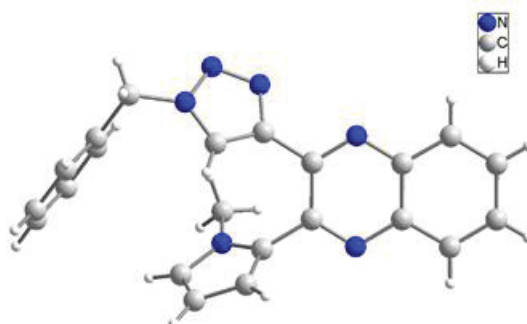
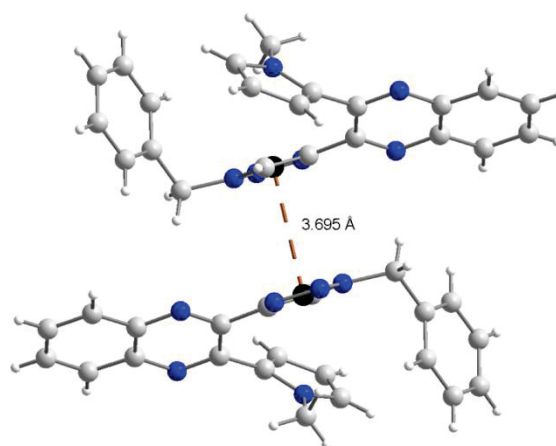


Abbildung 42: ORTEP-Darstellung des 3-Triazolylchinoxalins **14b**.

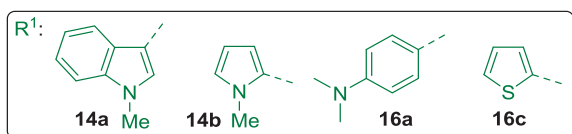
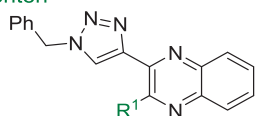
Das 3-Triazolylchinoxalin **14b** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Bemerkenswert ist zudem, dass sich die beiden Fünfringe der Triazoleinheiten im Kristall übereinander anordnen. Dies wird bei einer Paaransicht deutlich (Abbildung 43). Vermutlich ist diese Anordnung mitunter ein Grund für die starke Verdrillung der Substituenten, denn womöglich erlaubt dies eine Stabilisierung der Struktur. Der Abstand der beiden Triazolringe liegt bei 3.695 Å. Der benzylich angebundene Phenylring dreht sich in Richtung des Pyrrolsubstituenten und somit entsteht eine käfigartige Struktur im Kristall.

Abbildung 43: Paarbildung von **14b** im Kristall.

5.8.7 Absorptions- und Emissionseigenschaften der 3-Triazolychinoxaline **14** und **16**

Durch die bereits beschriebene Ein-Topf-Synthese der 3-Triazolychinoxaline ist deutlich geworden, dass innerhalb kürzester Zeit eine große Substanzbibliothek aufgebaut werden kann. Um nun ebenfalls ein systematisches Bild der photophysikalischen Eigenschaften einiger ausgewählter Derivate zu erhalten, wurden zwei Messreihen durchgeführt. Zum einen wurde der heterocyclische Substituent in 2-Position konstant gehalten und die Variation der Azidkomponente vorgenommen (**14g**, **14i-j** und **14l**), zum anderen wurde die Azidkomponente in 3-Position festgehalten und der heterocyclische Substituent variiert (**14a-14b**, **16a** und **16c**). Bei der Variation der Azidkomponente wurden sowohl leicht elektronenziehende, als auch elektronenschiebende Substituenten analysiert. Diese sind einerseits direkt oder über eine Methylengruppe an das Triazolfragment gebunden. Bei den heterocyclischen Substituenten in 2-Position stand ein Vergleich der Donoreigenschaften im Mittelpunkt (Abbildung 44).

Reihe 2: Variation des heterocyclischen Substituenten



Reihe 1: Variation des Azidsubstituenten

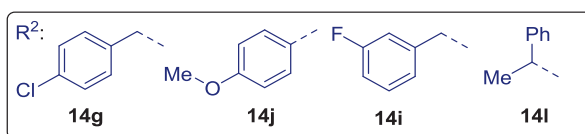
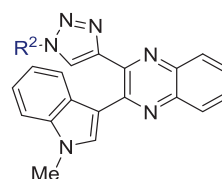


Abbildung 44: Ausgewählte Derivate für die Absorptions- und Emissionsmessungen.

Die Absorptionsspektren der 3-Triazolychinoxaline **14** und **16** weisen in der Regel zwei bis drei Maxima auf. Das längstwellige und damit gleichzeitig das energieärmste Maximum liegt in einem Bereich von $\lambda_{\text{max(abs)}}$ 368 bis 400 nm und die dazugehörigen Extinktionskoeffizienten rangieren zwischen 6800 und 12000 L·mol⁻¹·cm⁻¹. Die Emissionsmaxima befinden sich

zwischen $\lambda_{\max(\text{em})}$ 440 bis 613 nm (Tabelle 22). Allgemein lässt sich sagen, dass die 3-Triazolylochinoxaline deutlich schwächer lumineszent sind, als deren analoge 3-Ethynylchinoxaline. Die Verbindungen weisen sehr niedrige Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f von maximal 2 % auf. Dies liegt strukturell vermutlich in der durch den Triazolsubstituenten erzwungenen Verdrillung des Substituenten in 2-Position gegen den Chinoxalinkörper. Dadurch wird eine gute Konjugation der beiden Systeme unterbunden. Eine andere Möglichkeit für die schwache Fluoreszenz könnte auch die Anzahl der vielen Stickstoffatome der Verbindungen sein.

Tabelle 22: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima, Extinktionskoeffizienten, Fluoreszenzquantenausbeuten und Stokes-Verschiebungen der Verbindungen **14** und **16**.

Verbindung	$\lambda_{\max(\text{abs})}^{[\text{a}]} \text{ [nm]}$ ($\epsilon \text{ [L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$)	$\lambda_{\max(\text{em})}^{[\text{b}]} \text{ [nm]}$ ($\Phi_f^{[\text{c}]}$)	Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}^{[\text{d}]} \text{ [cm}^{-1}]$
14a	262 (21700), 292 (15300) 393 (10100)	541 (<0.01)	7000
14b	259 (23000), 293 (sh, 9400) 384 (6800)	544 (<0.01)	8300
16a	260.0 (sh, 22400), 309 (16600) 400 (8600)	613 (0.02)	8700
16c	273 (18400), 293 (sh, 14800) 368 (12000)	440 (<0.01)	4500
14g	265 (32000), 396 (10200)	541 (<0.01)	7000
14j	263 (22600), 290 (14600) 392 (9200)	541 (<0.01)	7000
14i	265 (32000), 396 (10200)	547 (<0.01)	7000
14l	264 (21400), 292 (15200) 391 (10000)	540 (<0.01)	7000

[a] Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{14} \text{ und } \mathbf{16}) = 10^{-5} \text{ M}$. [b] Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{14} \text{ und } \mathbf{16}) = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$. [c] Fluoreszenzquantenausbeute relativ zu Coumarin 153 ($\Phi_f = 0.45$)^[148] als Standard in Methanol, nach literaturbekannten Methoden bestimmt ($\pm 10 \%$)^[147] [d] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max(\text{abs})} - 1/\lambda_{\max(\text{em})}$.

Zusätzlich weisen die Verbindungen relativ große Stokes-Verschiebungen von 4500-8300 cm^{-1} auf. Wie sich bereits während der Untersuchungen der photophysikalischen Eigenschaften der 3-Ethynylchinoxaline **4** zeigte, führt der *para*-substituierte Diaminophenylsubstituent zu der größten bathochromen Verschiebung (Tabelle 22). Dieser Trend wird auch bei den 3-Triazolylochinoxalinen wiedergefunden. Die übrigen heterocyclischen Substituenten folgen dabei der Reihenfolge **14a** > **14b** > **16c**. Wie der Vergleich der verschiedenen Azidsysteme zeigte, ist der Einfluss jener Komponente auf die photophysikalischen Eigenschaften nur marginal.

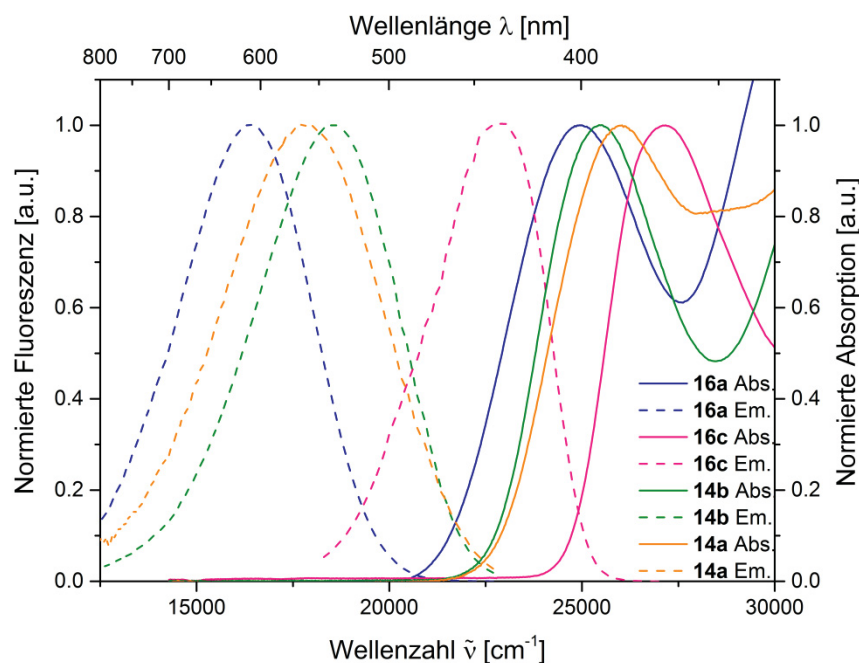


Abbildung 45: Vergleich des längstwelligen Absorptions- und des Emissionsmaximums in Abhängigkeit des Donorsubstituenten (Absorptionsspektren aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{14}$ und $\mathbf{16}) = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{14}$ und $\mathbf{16}) = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$ (gestrichelte Linien)).

Sowohl in den Absorptions- als auch den Emissionsmaxima ist in Abhängigkeit des Azidsubstituenten kaum eine Veränderung zu erkennen (Abbildung 46).

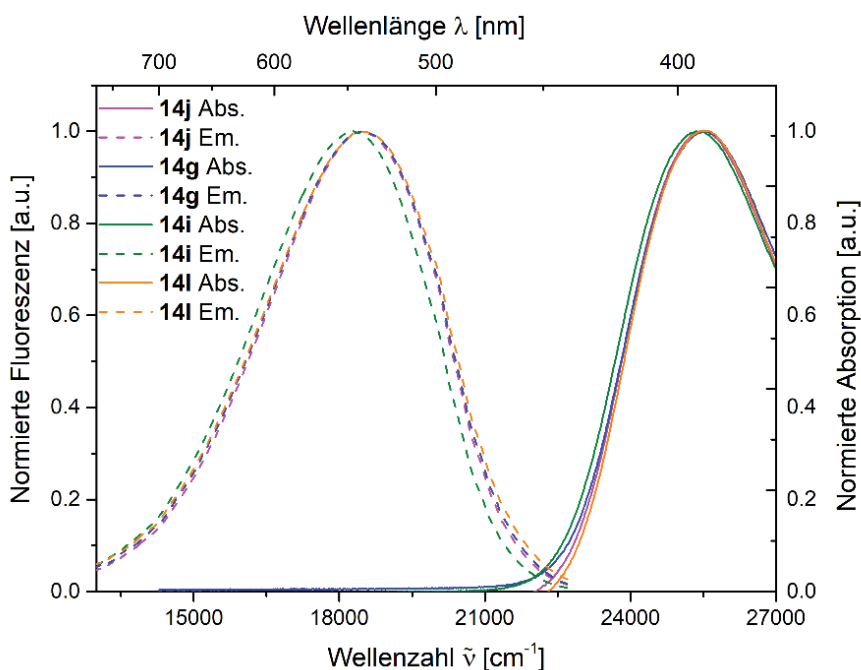


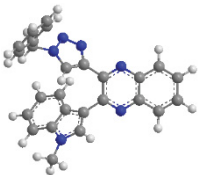
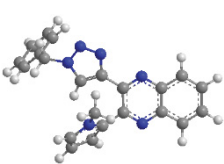
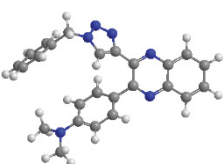
Abbildung 46: Vergleich des längstwelligen Absorptions- und des Emissionsmaximums in Abhängigkeit des Azidsubstituenten (Absorptionsspektren aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{14}$ und $\mathbf{16}) = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{14}$ und $\mathbf{16}) = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$ (gestrichelte Linien)).

5.8.8 Quantenchemische Betrachtung der 3-Triazolylochinoxaline **14** und **16**

Um die photophysikalischen Ergebnisse zu untermauern und gleichzeitig zu verifizieren wurden quantenchemische Berechnungen auf DFT-Niveau durchgeführt. Zunächst wurden die Geometrien der jeweiligen elektronischen Grundzustände mit *Gaussian09* und dem PBEh1PBE-Funktional^[158] berechnet. Es wurde sowohl für die Optimierung des Grundzustandes, als auch für die Bestimmung der Absorptionsmaxima der 6-311++G(d,p)-Basissatz verwendet.^[159] Um einen direkten Vergleich zu den Messungen zu haben, wurde mit dem Polarizable Continuum Model (PCM) unter Anwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel gearbeitet. Die erhaltenen Minimumsstrukturen wurden ausnahmslos durch analytische Frequenzanalyse bestätigt.

Es wurden vier ausgewählte 3-Triazolylochinoxaline analysiert, um ähnlich wie bei photophysikalischen Untersuchungen, charakteristische Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu erarbeiten. Die optimierten Molekülgeometrien sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Dabei variieren die ermittelten Torsionswinkel zwischen dem Substituenten in 2-Position und dem planaren Chinoxalingerüst mäßig. Der heterocyclische *N*-Methylpyrrol-Substituent des Derivates **14b** dreht sich aus der Chinoxalinebene mit einem Torsionswinkel von $\theta_{\text{calc.}} = 66^\circ$ und bildet somit den größten berechneten Wert. Dieser steht in sehr gutem Einklang mit den Röntgenstrukturanalysen, bei dem ein Wert von $\theta_{\text{X-ray}} = 60^\circ$ bestimmt wurde.

Tabelle 23: Geometrieoptimierte Strukturen und Torsionswinkel der Verbindungen **14** und **16**.

	14a	14b	16a	16c
Struktur				
Torsionswinkel im Grundzustand	40°	66°	49°	54°
Torsionswinkel im Kristall	-	60°	-	-

Das Absorptionsverhalten wird am besten durch die Hybrid-Austausch-Korrelationsfunktion PBEh1PBE nach *Perdew, Burke und Ernzerhof* reproduziert.^[212] Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten und der berechneten Daten, wobei die experimentellen Daten der Absorptionsbanden leicht bathochrom verschoben sind (Tabelle 24). Die längstwelligsten Banden werden dabei signifikant, wie schon bei den 3-Ethinylochinoxalinen **4** durch die HOMO-LUMO-Übergänge hervorgerufen.

Tabelle 24: TD-DFT Berechnungen (PBEh1PBE/6-311++G(d,p)) der Absorptionsmaxima von den 3-Triazolylchinoxalinen **14a-b**, **16a** und **16c** unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel.

Verbindung	Experimentell ^[a] $\lambda_{\text{max(abs)}} [\text{nm}]$ ($\epsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$)	Berechnete $\lambda_{\text{max(abs)}} [\text{nm}]$	Dominante Beiträge	Oszillatoren- stärke
14a	262 (21700)	288	HOMO→LUMO+1 (70 %) HOMO-2→LUMO (23 %)	0.259
	292 (15300)	309	HOMO-1→LUMO (77 %) HOMO-2→LUMO (10 %)	0.069
	393 (10100)	370	HOMO→LUMO (95 %)	0.143
14b	259 (23000)	250	HOMO-1→LUMO+1 (37 %) HOMO-8→LUMO (30 %)	0.339
	293 (sh, 9400)	288	HOMO→LUMO+1 (79 %) HOMO-1→LUMO (7 %)	0.097
	384 (6800)	371	HOMO→LUMO (85 %)	0.074
16a	260 (sh, 22400)	296	HOMO→LUMO+2 (63 %) HOMO-1→LUMO (27 %)	0.162
	309 (16600)	311	HOMO→LUMO+1 (82 %) HOMO-1→LUMO+1 (15 %)	0.128
	400 (8600)	391	HOMO→LUMO (98 %)	0.184
16c	273 (18400)	252	HOMO-8→LUMO+1 (42 %) HOMO-1→LUMO+2 (25 %)	0.219
	293 (sh, 14800)	270	HOMO→LUMO+1 (65 %) HOMO-2→LUMO+1 (22 %)	0.063
	368 (12000)	333	HOMO→LUMO (90 %) HOMO-2→LUMO (5 %)	0.221

[a] Aufgenommen in Dichlormethan, $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{14a-14b}, \mathbf{16a} \text{ und } \mathbf{16c}) = 10^{-5} \text{ M}$.

Die übrigen Anregungszustände bestehen vorrangig aus zwei oder mehr Übergängen, wobei meist einer dominant ist. Bei dem zweiten charakteristischen Übergang ist der HOMO→LUMO+1 Übergang vorherrschend. Zusätzlich wurden für die 3-Triazolylchinoxaline **14a-b** sowie **16a** und **16c** Kohn-Sham Grenzorbitale analysiert (Abbildung 47). Bei allen vier untersuchten Verbindungen zeigt sich, dass im HOMO die Koeffizientendichte weitestgehend auf den heterocyclischen Substituenten in 2-Position lokalisiert ist, während das Chinoxalingerüst nur marginale Anteile aufweist. Im Gegensatz dazu ist die Verteilung der Koeffizientendichte im LUMO, die etwa den Franck-Condon-Zustand bei Anregung widerspiegelt, nahezu vollkommen invertiert. Nun befindet sich der größte Anteil der Koeffizientendichte auf dem Chinoxalinkonstrukt und nur ein geringfügiger Part auf den

heterocyclischen Substituenten. Die Koeffizientendichte auf dem Triazolfragment ist sowohl im HOMO als auch im LUMO nur gering. Der benzyliche Phenylsubstituent weist überhaupt keine Koeffizientendichte auf, was vermutlich durch die nicht konjugierte Methylenbrücke verursacht wird.

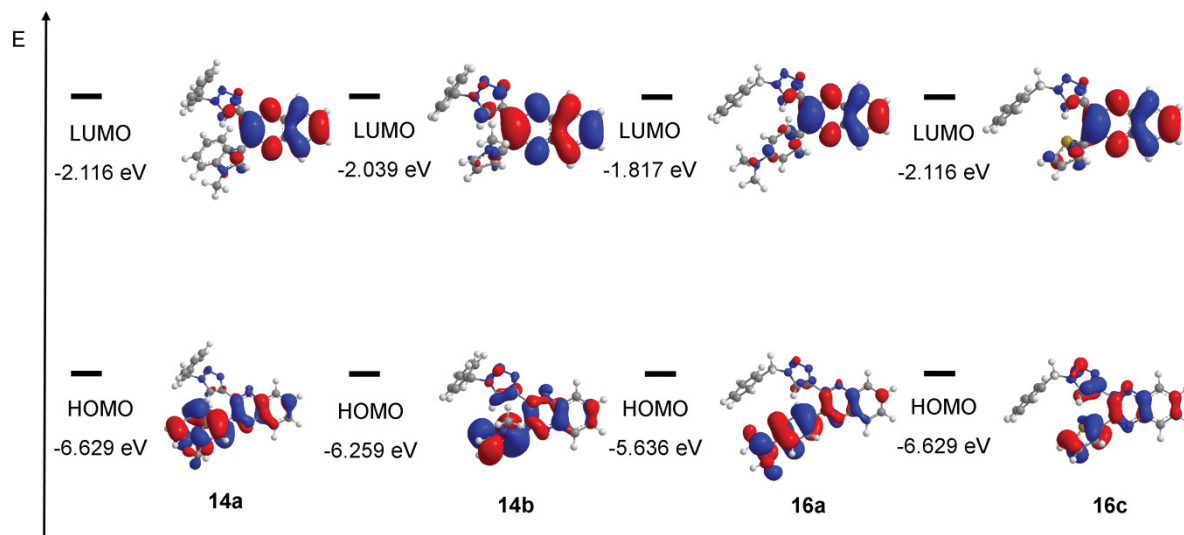


Abbildung 47: Ausgewählte berechnete *Kohn-Sham* Grenzorbitale für die Serie **14a-14b**, **16a** und **16c** unter Anwendung des Polarizable Continuum Model (PCM) mit Dichlormethan als Lösungsmittel (*Gaussian09* (PBEh1PBE/6-311++G(d,p))).

5.8.9 Fazit zu den 3-Triazolyrchinoxalinen **14**, **15** und **16**

Die Arbeiten zu den 3-Triazolyrchinoxalinen **14** bis **16** zeigen, wie zuverlässig und robust die neu etablierte Synthesesequenz zur Darstellung dieser Substanzklasse ist. *Bis dato* existieren nur wenige Synthesemethoden, die diese Strukturklasse zugänglich machen. Das Baukastenprinzip der Syntheseroute sowie ihre einfache Durchführbarkeit im Ein-Topf-Verfahren ermöglichen die Erzeugung einer Substanzbibliothek bestehend aus insgesamt 21 Beispielen mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten. Zusätzlich toleriert die Methode zahlreiche Funktionalitäten und eine Einschränkung ist nur in wenigen Fällen zu beobachten. Die Reaktionssequenz verläuft sequentiell, sodass der leicht zugängliche und verhältnismäßig preiswerte Kupfer(I)-Katalysator aus der vorangegangenen *Stephens-Castro*-Kupplung erneut für die CuAAC genutzt werden kann. Dies macht die Synthese neben ihren ökonomischen Vorteilen aufgrund des Ein-Topf-Verfahrens zusätzlich wirtschaftlich. Im Sinne einer *in situ* Erzeugung des reaktiven Azids kann diese Überlegung ausgeweitet werden, wie es bereits beispielhaft demonstriert wurde. Aufgrund des inhärenten Vorteiles der sequentiellen Katalyse sollte eine Erweiterung der Synthesesequenz durch zusätzliche Kupfer(I)-katalysierte Schritte möglich sein.

Aufgrund der chemischen Struktur sind die 3-Triazolyrchinoxaline auch im Hinblick auf deren photophysikalische Eigenschaften von enormen Interesse. Bei den Untersuchungen zeigte sich zwar, dass die Derivate im Vergleich zu ihren 3-Ethynylchinoxalin Analoga deutlich niedrigere Fluoreszenzquantenausbeuten von maximal $\Phi_f = 2\%$ aufweisen, allerdings kann die spektrale Verschiebung je nach Substituent in 2-Position gezielt eingestellt werden. Die Fluoreszenzspektroskopie zählt zu einer der sensitivsten Detektionsmethoden, sodass selbst niedrige Fluoreszenzintensitäten zur Nachverfolgung ausreichen. Die Azidkomponente hat kaum Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften. Dadurch wäre eine Anbindung an Peptid- oder Proteinfragmente im Sinne der Biokonjugation ohne Veränderung der zuvor bestimmten photophysikalischen Eigenschaften gezielt möglich.

5.9 Indolo[3,2-*a*]phenazine **20** bis **23**

5.9.1 Literaturübersicht zu Indolo[3,2-*a*]phenazinen

Das Strukturgerüst des Indolo[3,2-*a*]phenazins stellt eine besondere Unterklasse der weit verbreiteten Phenazine (Dibenzopyrazin) dar. Strukturell wird dabei ein Indolkörper mit einem Phenazingerüst anelliert **A** (Abbildung 48). Dabei haben einige Derivate das besondere Interesse organischer Synthetiker auf sich gezogen. Das Indolo[3,2-*a*]phenazin **B** wurde als neuartiger Inhibitor für die menschliche NAD(P)H Chinon Oxidoreduktase identifiziert.^[213] Die Verbindung hat starke Wechselwirkung mit dem Gen NQO1 gezeigt, welches für die Überexpression von Tumorzellen verantwortlich sein kann. Somit können solche Derivate durch die Hemmung des Enzyms NQO1 als potente Krebswirkstoffe eingesetzt werden.^[214]

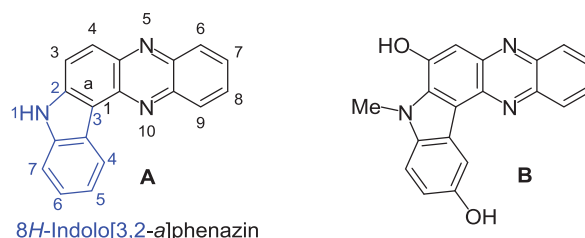
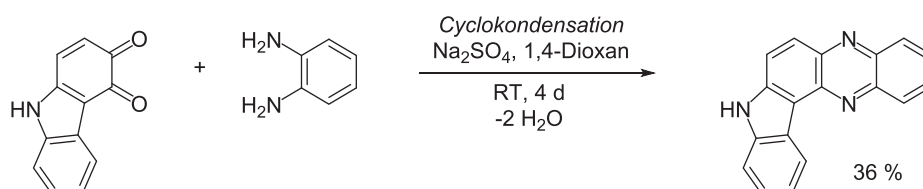


Abbildung 48: Nomenklatur der 8*H*-Indolo[3,2-*a*]phenazine und bekannte Vertreter.

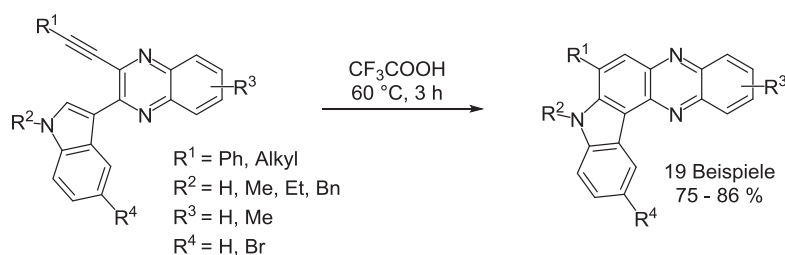
Neben den pharmakologischen Aspekten sind Phenazine auch als Farbstoffe bekannt und weit verbreitet, wie beispielsweise als *Indulin*,^[215] *Neutral Rot*^[216] oder *Safranin T*,^[215] ihre Indoloanaloga wurden allerdings als Farbstoffe noch nicht untersucht. In der organischen Chemie sind Phenazinderivate ubiquitär vertreten und es gibt zahlreiche Methoden zur Darstellung jener. Die jeweiligen indolanellierte Pendants kommen allerdings nur selten vor. Die erste beschriebene Synthese für solch ein anelliertes Gerüst stammt aus dem Jahr 1954 und wurde von *Teuber* und *Staiger* beschrieben.^[217] Dem zu Grunde liegt die Cyclokondensation, welche wohl zu den geläufigsten Methoden gehört um Pyrazine, Chinoxaline oder Phenazine aufzubauen.^[61] Für die Konstruktion des Indolophenazins kommt dabei ein 3*H*-Carbazol-3,4(9*H*)-dion sowie ein 1,2-Diaminoaren zum Einsatz. Unter Wasserabspaltung bildet sich das gewünschte Indolophenazin (Schema 40).



Schema 40: Cyclokondensation eines 3*H*-Carbazol-3,4(9*H*)-dion mit 1,2-Diaminoaren nach *Teuber* und *Staiger*.

Innerhalb der letzten Jahre wurden einige neue Methoden zur Darstellung von Indolo[3,2-*a*]phenazinen etabliert. Die Gruppe von *Kumar et al.* hat im Jahr 2017 ein Verfahren entwickelt, bei der indolsubstituierte 3-Ethynylchinoxaline unter säurekatalytischen Bedingungen zum

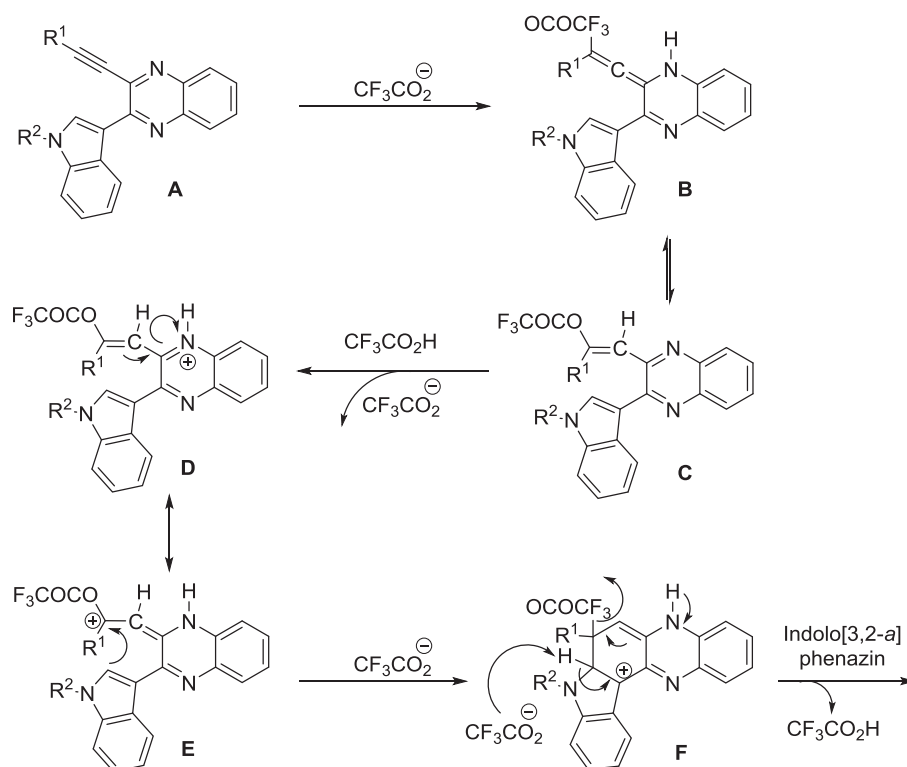
entsprechenden Indolo[3,2-*a*]phenazin umgesetzt werden.^[218] Diese Route hat einige Vorteile zu bieten. Zunächst kann eine Bandbreite an verschiedenen substituierten Indolo[3,2-*a*]phenazinen dargestellt und in guten Ausbeuten isoliert werden (Schema 41). Als besonders vorteilhaft zu bewerten ist zudem, dass die Reaktion vollkommen ohne einen Katalysator oder Precursor abläuft. Einzig und allein notwendig, ist die Anwesenheit von Trifluoressigsäure in überstöchiometrischen Mengen. Nachteilig zu bewerten ist allerdings, dass die Synthese nur auf wenige unterschiedliche Substrate getestet wurde.



Schema 41: Trifluoressigsäure-vermittelte intramolekulare Cyclisierung zum entsprechenden Indolo[3,2-*a*]phenazin.

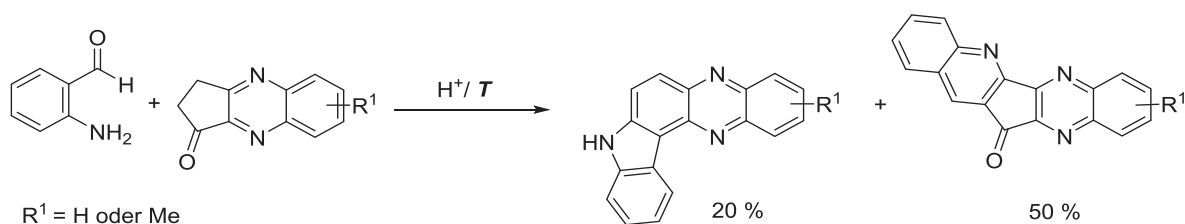
Auf der Grundlage der beobachteten Ergebnisse schlagen die Autoren folgenden Reaktionsmechanismus vor. Während der Studien zeigte sich deutlich, dass stark saure Bedingungen nötig sind und ein rein katalytischer Einsatz der Trifluoressigsäure zu geringeren Ausbeuten führt. Ebenso scheint das Gegenion der Säure eine essentielle Rolle bei dem Reaktionsmechanismus zu spielen.

Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist in Schema 42 dargestellt. Zunächst bildet sich aus der protonierten Spezies **A** eine Allenverbindung unter Anlagerung des Gegenions. Dieses Intermediat **B** steht im Tautomerengleichgewicht mit **C**. Durch erneute Protonierung des Chinoxalinstickstoffs **D**, entsteht eine Resonanzstruktur, die in einer Carbokation-Spezies **E** resultiert. Dieses Intermediat forciert nun die intramolekulare Cyclisierung und führt nach Rearomatisierung und Abspaltung der Trifluoressigsäure zum gewünschten Produkt **G**.



Schema 42: Vorgeschlagener Mechanismus für die intramolekulare Cycloisomerisierung unter Trifluoressigsäure-Katalyse zum entsprechenden Indolo[3,2-a]phenazin.

Eine Methode, die unsymmetrische Indolo[3,2-a]phenazine zugänglich macht, wurde kürzlich von *Haddadin et al.* entwickelt. Durch eine säurekatalysierte *Friedlander*-Reaktion von 2,3-dihydro-1*H*-cyclopenta[*b*]chinoxalinen-1-on mit 2-Aminobenzaldehyd konnten die beiden Produkte 8*H*-Indolo[3,2-a]phenazin und Chinolin[2,3-*c*]cyclopentadienon[2,3-*b*]chinoxalin unerwartet geformt und isoliert werden.^[219]



Schema 43: *Friedlander*-Reaktion zur Synthese von 8*H*-Indolo[3,2-a]phenazin und Chinolin[2,3-*c*] - cyclopentadienon[2,3-*b*]chinoxalin.

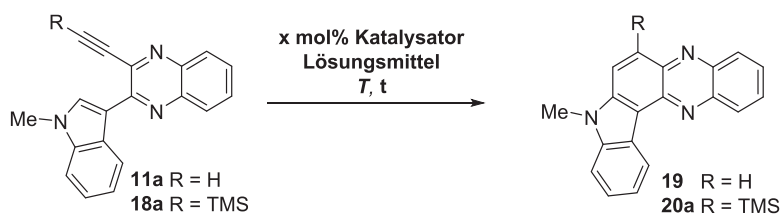
Mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen konnten die Autoren zweifelsfrei die Struktur der Produkte belegen. Diese Route stellt allerdings keinen allgemeinen Zugang zu Indolo[3,2-a]phenazinen dar sondern nur einen Spezialfall. Somit ist die Entwicklung einer leicht durchführbaren und breit anwendbaren Methode zum Aufbau von Indolo[3,2-a]phenazinen wissenschaftlich wertvoll.

5.9.2 Entwicklung zur Synthese der Indolo[3,2-*a*]phenazine **19** und **20**

Die Synthese des 8*H*-Indolo[3,2-*a*]phenazins wurde erstmals von *Nicole Grothe* während ihrer Masterarbeit durchgeführt.^[137] Allerdings wurde das 8*H*-Indolo[3,2-*a*]phenazin dabei nur zufällig bei der chromatographischen Aufreinigung an Kieselgel beobachtet und mit einer geringen Ausbeute von 14 % isoliert. Die Ergebnisse waren zudem nicht reproduzierbar. Somit sollte eine zielführende Synthese für diese Substanzklasse entwickelt werden. Vorarbeiten im Rahmen der Bachelorarbeit von *Theresa Seiler*^[220] waren dabei erfolglos.

Bei der durchzuführenden Optimierungsstudie stand zunächst die Wahl eines geeigneten Katalysatorsystems im Vordergrund. Als Modellsystem wurde das *N*-methylindolsubstituierte Chinoxalingerüst (**18a**) gewählt, da bei diesem Derivat die Cycloisomerisierung bei der chromatographischen Aufreinigung beobachtet worden war. Das Substitutionsmuster an der 3-Position des Chinoxalins wurde variiert, da zu Beginn nicht klar war, ob die Alkin- oder die Enaminfunktionalität die Cyclisierung auslöst.

Zunächst wurde Indium(III)chlorid als Katalysator für den Einsatz in der Cycloisomerisierung getestet. Als geeignete Lewis-Säure sollte hierüber eine Aktivierung der Dreifachbindung erfolgen, um den nucleophilen Angriff des Indols nachfolgend zu ermöglichen (Tabelle 25, Eintrag 1-5).^[221] Es wurden dabei unterschiedliche Katalysatorbeladungen sowie Substituenten an der 3-Position eingesetzt. Bei Reaktionszeiten von 5 bis 24 h konnte allerdings dünnschichtchromatographisch kein Umsatz beobachtet werden. Auch die zusätzliche Trocknung des Indium(III)chlorids führte zu keinem Ergebnis (Tabelle 25, Eintrag 3). Weitere Methoden der intramolekularen Cyclisierung berichteten von dem Gebrauch von Palladium(II)chlorid als Katalysator, welches durch Komplexbildung an das Alkin ebenfalls eine erhöhte Elektrophilie induziert. Allerdings konnte auch mit Hilfe dieses Katalysators kein Umsatz in Toluol als Lösungsmittel und einer Reaktionstemperatur von 80 °C erzielt werden (Tabelle 25, Eintrag 6).

Tabelle 25: Optimierungsstudie zur Synthese der Indolo[3,2-*a*]phenazine **19** oder **20a**.

Cycloisomerisierung

Eintrag	c(11a / 18a) ^[a] [M]	Katalysator	T [°C]	t [h]	LM	R	Ausbeute ^[c] 19 oder 20a
1	0.50	10 mol% InCl ₃	80	5	Toluol	C≡CH	-

Cycloisomerisierung							
Eintrag	c(11a / 18a) ^[a] [M]	Katalysator	T [°C]	t [h]	LM	R	Ausbeute ^[c] 19 oder 20a
2	0.50	20 mol% InCl ₃	80	5	Toluol	C≡CH	-
3	0.50	20 mol% InCl ₃ ^[b]	80	24	Toluol	C≡CH	-
4	0.50	20 mol% InCl ₃	80	24	Toluol	(E)-Vinyl-Pyrrolidin	-
5	0.50	30 mol% InCl ₃	80	5	Toluol	C≡CH	-
6	0.50	5 mol% PdCl ₂	80	24	Toluol	C≡CH	-
7	0.50	10 mol% (Ph ₃ P) ₃ AuCl	80	24	Toluol	C≡CH	-
8	0.50	33 mol% AuCl ₃	80	24	Toluol	C≡CH	11 %
9	0.50	40 mol% AuCl ₃	80	24	Toluol	C≡CH	28 %
10	0.50	30 mol% AuCl ₃	80	24	Toluol	C≡CH	14 %
11	0.50	40 mol% NaAuCl ₄	80	24	THF	C≡CH	-
12	0.50	40 mol% NaAuCl ₄	80	24	Toluol	C≡CH	-
13	0.50	40 mol% NaAuCl ₄	80	24	Toluol	C≡C-TMS	56 %
14	0.50	10 mol% NaAuCl ₄	80	24	Toluol	C≡C-TMS	50 %
15	0.50	2 mol% NaAuCl ₄	80	24	Toluol	C≡C-TMS	75 %
16	0.50	1 mol% NaAuCl ₄	80	24	Toluol	C≡C-TMS	52 %
17	0.50	2 mol% NaAuCl ₄	80	48	Toluol	C≡C-TMS	69 %
18	0.50	2 mol% NaAuCl ₄	80	24	CH ₂ Cl ₂	C≡C-TMS	22 %
19	0.50	1.00 Äq. I ₂	80	24	CH ₂ Cl ₂	C≡C-TMS	-
20	0.13	1.30 Äq. PIDA	80	24	DCE	C≡C-TMS	-
21	0.13	1.30 Äq. PIFA	80	24	DCE	C≡C-TMS	-
22	0.25	1.20 Äq. ICl	-78	24	CH ₂ Cl ₂	C≡C-TMS	-

Cycloisomerisierung							
Eintrag	c(11a / 18a) ^[a] [M]	Katalysator	T [°C]	t [h]	LM	R	Ausbeute ^[c] 19 oder 20a
23	0.50	2 mol% NaAuCl ₄ + 4 mol% AgSO ₄	80	24	Toluol	C≡C-TMS	36 %
24	0.50	2 mol% (C ₂₀ H ₁₅ AuNTf ₂) · 2 C ₇ H ₈	80	24	Toluol	C≡C-TMS	12 %
25	0.50	2 mol% (C ₂₀ H ₁₅ AuNTf ₂) · 2 C ₇ H ₈ + 2 mol% AgNO ₃	80	24	Toluol	C≡C-TMS	10 %
26	0.50	2 mol% AgNO ₃	80	24	Toluol	C≡C-TMS	-
27	0.50	2 mol% (C ₂₀ H ₁₅ AuNTf ₂)· 2 C ₇ H ₈ 6 mol% AgOTf	80	24	Toluol	C≡C-TMS	Spuren

[a] Die Ansatzgröße betrug 0.50 mmol bezogen auf das eingesetzte Edukt (**18a**). [b] InCl₃ wurde im *Schlenk*-Rohr ausgeheizt. [c] Isolierte Ausbeuten.

Goldkomplexe gehören zu den späten Übergangsmetall-Katalysatoren und weisen eine außergewöhnliche Affinität gegenüber Alkinen („Carbophilie“) auf.^[222] Demzufolge wurden diverse Gold(I)- und Gold(III)-Katalysatoren mit dem Modells substrat umgesetzt. Dabei zeigte der reine Chloro(triphenylphosphin)gold(I)-Komplex ohne Anwesenheit eines Silbersalzes keine Transformation zum gewünschten Produkt (Tabelle 25, Eintrag 7). Die ersten erfolgreichen Ergebnisse konnte mit Gold(III)chlorid und dem terminalen Alkin als Rest erzielt werden (Tabelle 25, Eintrag 8-10). Hierbei wurden relativ hohe Katalysatormengen von 30-40 mol% eingesetzt, was man auch als substöchiometrische Mengen bezeichnen kann und dabei liegen die Ausbeuten bei 11-28 %. Eine genaue Korrelation zwischen Katalysatormenge und Ausbeute konnte dabei nicht getroffen werden, da Gold(III)chlorid sehr hygroskopisch ist und somit keine präzise Einwaage gewährleistet werden konnte. Als weniger hygroskopisch und präparativ besser handhabbar erwies sich das entsprechende Natriumsalz. Allerdings konnte keine Produktbildung unter Verwendung von 40 mol% des Natriumtetrachloroaurat(III) und dem terminalen Alkin als Modells substrat, weder in Tetrahydrofuran noch in Toluol als Lösungsmittel beobachtet werden (Tabelle 25, Eintrag 11-12). Im Anschluss daran wurde das Katalysatorsystem im Hinblick auf die Umsetzung mit dem trimethylsilylsubstituierten Alkin getestet und eine Ausbeute von 56 % konnte erreicht werden (Tabelle 25, Eintrag 13). Als optimale Katalysatormenge erwiesen sich 2 mol% des Gold(III)-Salzes. Die Verringerung auf 1 mol%, sowie die Erhöhung auf 10 mol% führte zu geringeren Ausbeuten. Bei einer Ansatzgröße von 0.5 mmol lieferte die Synthese mit einer Katalysatormenge von 2 mol% des NaAuCl₄ eine Ausbeute von 75 % (Tabelle 25, Eintrag 15).

Zudem wurde analysiert, ob Iod oder hypervalente Iodverbindungen die Cycloisomersetzung in chlorierten Lösungsmitteln initiieren (Tabelle 25, Eintrag 18-21).^[106] Mittels dieser methodischen Herangehensweise wäre eine direkte Verankerung einer Halogenfunktionalität gewährleistet, allerdings blieben die experimentellen Versuche erfolglos. Darüber hinaus wurden verschiedene Gold-Katalysatoren mit Silbersalzen als Cokatalysator eingesetzt. Die Silbersalze helfen dabei die katalytisch aktive Spezies schneller zu erzeugen. Unter Verwendung des Natriumtetrachloraurat(III) und 4 mol% von Silbersulfat konnte das Produkt **20a** in 36 % Ausbeute isoliert werden. Auch der Einsatz des $(C_{20}H_{15}AuNTf_2) \cdot 2 \cdot C_7H_8$ Gold(I)-Komplexes, sowohl mit als auch ohne Cokatalysator erbrachte keine Ausbeutesteigerung. Um zu verifizieren, ob die Reaktion auch nur mit Silbersalz-Spezies abläuft, wurde ebenso ein Kontrollexperiment durchgeführt, welches nicht in der Bildung des Produktes resultierte (Tabelle 25, Eintrag 25).

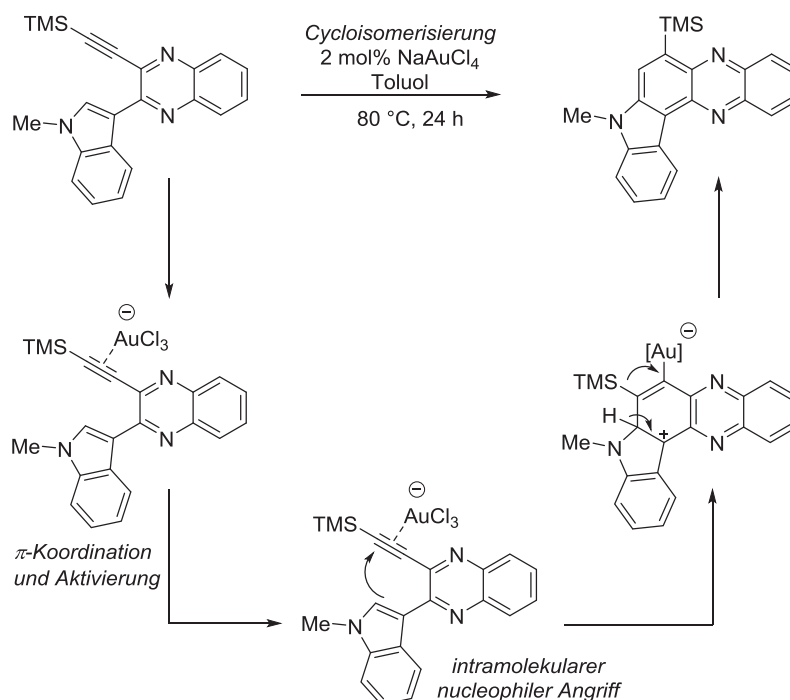
Während der präparativen Eruierung dieser Synthese wurde die 1,2-Silylmigration der Trimethylsilylgruppe beobachtet. Ein möglicher Reaktionsmechanismus soll im Folgenden diskutiert und erörtert werden.

5.9.3 Reaktionsmechanismus der intramolekularen Cycloisomerisierung

Pionierarbeiten von *Trost et al.* haben die Palladium-katalysierte Cycloisomerisierung von 1,6-Enynen bekannt gemacht.^[223] Seither haben diese und ähnliche Reaktionen enormes Interesse auf sich gezogen. Besonders aufgrund der Möglichkeit einfach, selektiv und atom-ökonomisch hochkomplexe Molekülgerüste aufzubauen. Neben Palladium wurden nachfolgend diverse andere Metalle untersucht, insbesondere durch die Arbeiten von *Fürstner et al.*, *Echavarren et al.* und *Toste et al.* sind Gold(III)-, und insbesondere Gold(I)-Komplexe zur bevorzugten Wahl geworden, hervorgerufen sowohl durch die bessere Aktivität als auch Selektivität.^[224] Die Gold-katalysierte Cycloisomerisierung hat sich mittlerweile zu einer der nützlichsten Methoden in der Organischen Chemie etabliert um beispielsweise Heterocyclen aufzubauen.^[225] Dabei werden verschiedenste Gold-Spezies appliziert. Es kommen Gold(I)- und Gold (III)-Komplexe zum Einsatz, die als stark, carbophile *Lewis*-Säuren Anwendung finden und sehr effizient Alkene, Alkine als auch Allene aktivieren. Bei den Gold(I)-Spezies, mit einer Elektronenkonfiguration von d^{10} besteht eine hohe Verwandtschaft zu den Hauptgruppen-Elementen, während dagegen die Gold(III)-Spezies eher den Übergangsmetallen ähneln. Dies resultiert in einer reichhaltigen Koordinationschemie, welche ebenfalls von anderen Schwermetallen der d^8 -Konfiguration widerspiegelt wird. Oftmals übertreffen die Gold(I)-Komplexe dabei ihre dreiwertigen Analoga da sie sich besonders durch eine hohe Redoxstabilität auszeichnen.^[226] Um die mechanistischen Prozesse dieses noch jungen Gebiets zu verstehen, wurden Gold(III)-Komplexe mit diversen Liganden dekoriert, um reaktive, höherwertige Goldintermediate zu umgehen, welche zudem nur schwer isolierbar und oftmals instabil sind.^[227]

Der allgemein anerkannte Mechanismus für die Gold-katalysierte Addition eines Nucleophils an ein Alkin soll nachfolgend für die intramolekulare Cycloisomerisierung des Indolo[3,2-*a*]-phenazins diskutiert und erläutert werden. Dabei wird das Nucleophil durch das Indolfragment repräsentiert. Die katalytisch aktive Spezies wird als [Au] dargestellt. Zunächst wird der Katalysezyklus durch die Koordination des Goldkatalysators als π -Säure an die Dreifachbindung initiiert. Dadurch wird formal ein π -Komplex gebildet, der die Elektronendichte des Alkins herabsenkt und gleichzeitig die Elektrophilie erhöht. Durch den Vergleich von Bindungslängen konnten bereits solche geschwächten Dreifachbindungen nachgewiesen werden.^[228] Anschließend erfolgt der intramolekulare Angriff des Indolfragmentes im Sinne eines nucleophilen Angriffs, welcher oftmals *anti* zum Gold stattfindet.^[229] Diese läuft gemäß den *Baldwin*-Regeln nach einer *6-endo-dig* Cyclisierung ab.^[230] Die Bildung eines 5,6-Dihydrobenzo[5,6]indeno[2,1-*b*]indols, dem entsprechenden Fünfring-Analogon, konnte bei keiner durchgeführten Reaktion beobachtet werden. Die entstandene, cyclisierte Vinylgoldspezies unterzieht sich nun der 1,2-Silylwanderung. Ähnliche Reaktionen wurden bereits an anderen Substraten beobachtet.^[221] Besonders die Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodensystems, Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn sind befähigt solche 1,2-Migrationen unter Alkin-Vinyliden-Isomerisierung zu durchlaufen.^[231]

Anschließend kommt es zur Protodemetallierung und Rearomatisierung, welche zu dem Indolo[3,2-*a*]phenazin führt. Der Goldkatalysator wird wieder freigesetzt und kann für den nächsten Katalysezyklus verwendet werden.

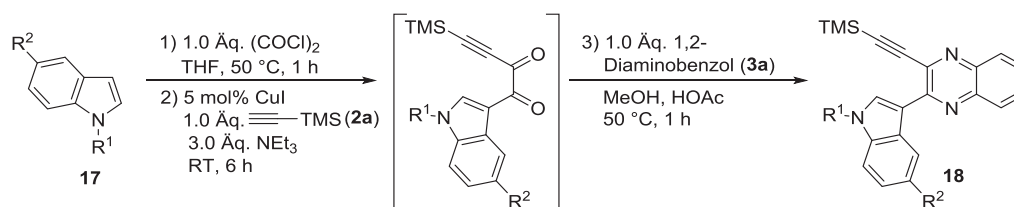


Schema 44: Plausibler Reaktionsmechanismus der Cycloisomerisierung mittels 1,2-Silylmigration.

Klassische Reaktionen der katalysierten Addition an Olefine oder Alkine werden häufig durch das zum LAu^+ isolobale H^+ durchgeführt, allerdings bietet die Gold-katalysierte Variante einige Vorteile. Denn die hohe Affinität der Goldkomplexe zu den π -Bindungen, ermöglichen wesentlich mildere Reaktionsbedingungen und oftmals auch höhere Ausbeuten. Die Toxizität der Goldverbindungen im Vergleich zu anderen Übergangsmetall-Komplexen ist deutlich herabgesenkt. Zudem zeigen sie häufig eine Toleranz gegenüber Wasser, Sauerstoff oder Alkoholen aufgrund einer weniger ausgeprägten Oxophilie. Ein weiterer Anhaltspunkt um Gold-Verbindungen als Aktivator für Alkine zu nutzen, spiegelt sich in dem Vergleich der berechneten Bindungsenthalpien diverser Alkinkomplexe wider. Hierbei zeigt sich, dass Goldkomplexe mit einer Bindungsenthalpie von $28\text{--}38\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich stabiler sind als beispielsweise die *Brønsted*-Säuren mit $1\text{--}8\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[232]

5.9.4 Synthese der 3-Ethynylchinoxaline **18** mittels GACK-Sequenz

Nach erfolgreicher Optimierung der Cycloisomerisierung sollte nun das synthetische Potenzial der neu etablierten Synthese an den 3-Ethynylchinoxalinen **18** mittels Gold(III)-Katalyse getestet werden. Dafür wurden zunächst mit Hilfe der bekannten GACK-Sequenz^[1] geeignete Startmaterialien dargestellt. Da sich während Vorversuchen gezeigt hatte, dass nur die trimethylsilylsubstituierten 3-Ethynylchinoxaline die Reaktion bereitwillig eingehen, wurde auf die Synthese von arylsubstituierten oder triisopropylsilylsubstituierten 3-Ethynylchinoxalinen verzichtet. Hauptsächlich kamen als π -Nucleophil **17** substituierte Indole zum Einsatz. Allerdings sollten auch weitere elektronenreiche π -Nucleophile eingesetzt werden. Eine Bandbreite von potenziellen Edukten für die spätere Cycloisomerisierung wurde unter meiner Anleitung während der Bachelorarbeit von *Lorand Bonda* dargestellt.^[233]

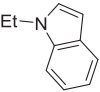
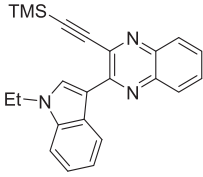
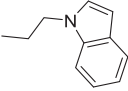
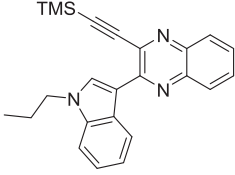
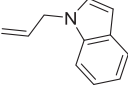
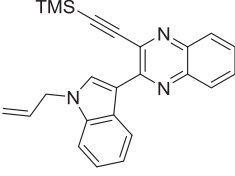
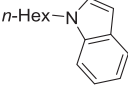
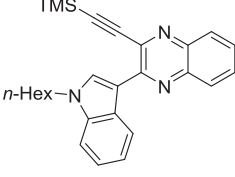
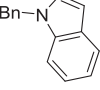
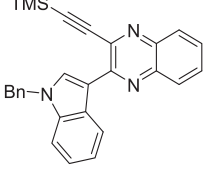
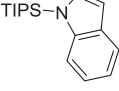
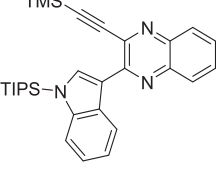


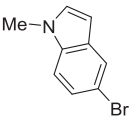
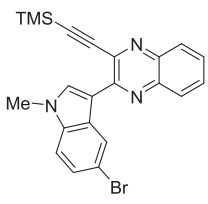
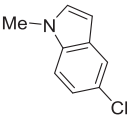
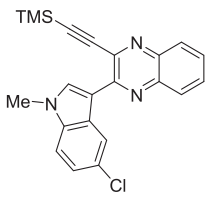
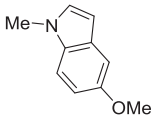
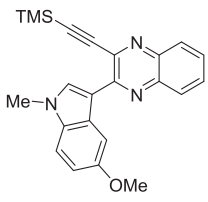
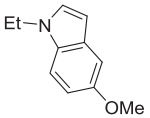
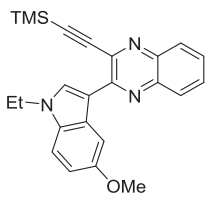
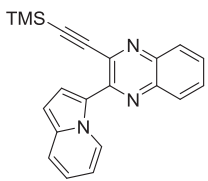
Schema 45: Vier-Komponenten-Ein-Topf-Reaktionen zur Synthese der 3-Ethynylchinoxaline **18**.

Zunächst wurden die Substituenten am Stickstoffatom des Indolkerns variiert. Neben *N*-Methylindol (**17a**)^[145,234] konnten auch weitere *N*-substituierte Indole (**17b-g**), eingesetzt werden, um die noch nicht bekannten 3-Ethynylchinoxaline **18** zu generieren. Es zeigte sich, dass mittels der GACK-Synthese *N*-Ethylindol (**17b**), *N*-Propylindol (**17c**), *N*-Allylindol (**17d**) sowie *N*-Hexylindol (**17e**) problemlos eingesetzt werden können und das entsprechende 3-Ethynylchinoxalin in moderaten bis guten Ausbeuten generiert wird (Tabelle 26, Eintrag 2-4). Neben der Modifikation im Hinblick auf die Kettenlänge wurden auch sterisch anspruchsvollere Substituenten eingesetzt. Mit *N*-Benzylindol (**17e**) kann das entsprechende 3-Ethynylchinoxalin **18e** mit einer sehr guten Ausbeute von 87 % dargestellt werden. Auch das Triisopropylsilyl-geschütztes Indol (**17f**) kann ohne weiteres in der Synthese eingesetzt werden. Das 4-Methoxy-*N*-methylindol konnte nicht zum entsprechenden 3-Ethynylchinoxalin umgesetzt werden. Hierbei entstanden zahlreiche Nebenprodukte.

Tabelle 26: Synthetisierte 3-Ethynylchinoxaline **18** mittels GACK-Sequenz.

Eintrag	π -Nucleophil 17	3-Ethynylchinoxalin 18	Ausbeute
1	 17a	 18a	81 % (76 %) ^[a]

Eintrag	π -Nucleophil 17	3-Ethynylchinoxalin 18	Ausbeute
2	 17b	 18b	49 % ^[a]
3	 17c	 18c	68 % ^[a]
4	 17d	 18d	66 % ^[a]
5	 17e	 18e	89 %
6	 17f	 18f	87 % (40 %) ^[a]
7	 17g	 18g	68 %

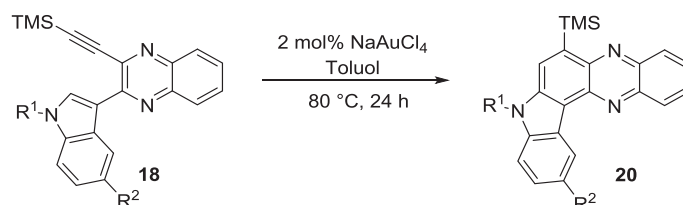
Eintrag	π -Nucleophil 17	3-Ethynylchinoxalin 18	Ausbeute
8	 17h	 18h	72 % (70 %) ^[a]
9	 17i	 18i	74 %
10	 17j	 18j	80 % ^[a]
11	 17k	 18k	67 % ^[a]
12	 17l	 18l	50 %

[a] Synthese von *Lorand Bonda*.

Eine Variation an 5-Position des Indols ließ sich auch problemlos durchführen. Neben halogensubstituierten Derivaten (**18h** und **18i**) ließen sich auch die Methoxy-Analoga in sehr guten Ausbeuten isolieren (Tabelle 26, Eintrag 10-11). Auch das entsprechende Indolizin (**17l**) wurde in der GACK-Sequenz eingesetzt und generiert das 3-Ethynylchinoxalin in einer Ausbeute von 50 %.

5.9.5 Synthese der Indolo[3,2-*a*]phenazine **20** mittels Cycloisomerisierung

Im Anschluss an die Entwicklung der Cycloisomerisierung sowie die Generierung der benötigten Startmaterialien, wurde die Reaktion zur Synthese zahlreicher Beispiele angewandt (Schema 46). Einige der Derivate wurden während der Bachelorarbeit von *Lorand Bonda* unter meiner Anleitung synthetisiert.^[233]

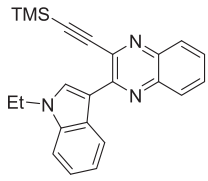
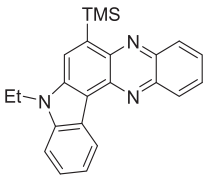
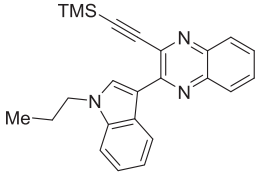
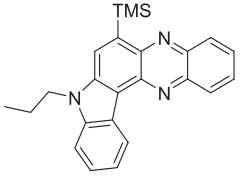
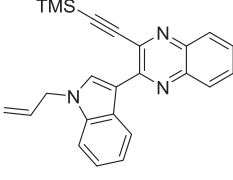
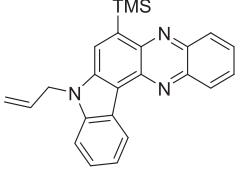
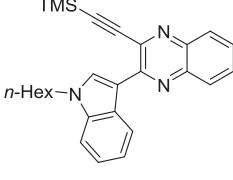
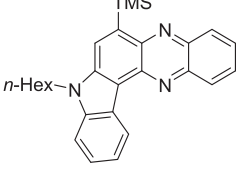
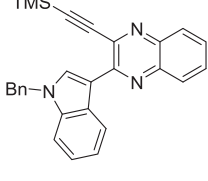
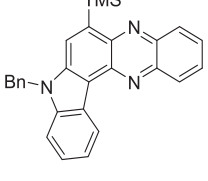
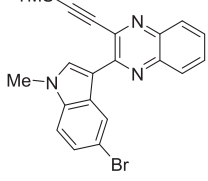
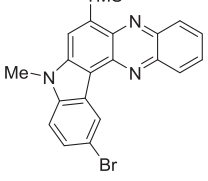


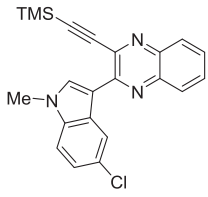
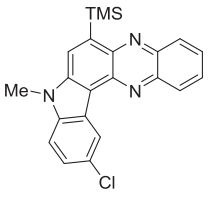
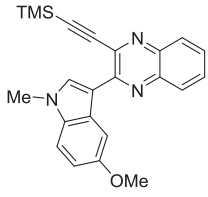
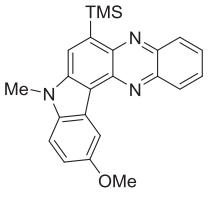
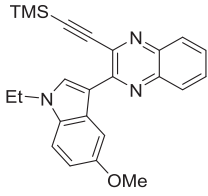
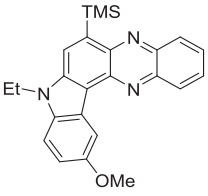
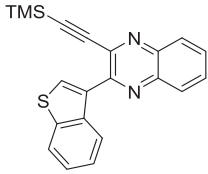
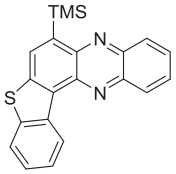
Schema 46: Synthese der Indolo[3,2-*a*]phenazine **20** mittels Cycloisomerisierung.

Wie sich bereits bei der Optimierung der Reaktion gezeigt hatte, konnte das Stammsystem mit 75 % Ausbeute dargestellt werden. Ausgehend von dem ethylsubstituierten 3-Ethynylchinoxalin (**18b**) konnte das entsprechende Cycloisomerisierungsprodukt (**20b**) mit einer Ausbeute von 63 % erhalten werden. Mit einer weiteren Verlängerung der Alkylkette an dem Indolsubstituenten des 3-Ethynylchinoxalins geht ein Einbruch der Ausbeute einher. Die Indolo[3,2-*a*]phenazine **20c** und **20d** konnten nur noch in Ausbeuten von 48 und 47 % isoliert werden (Tabelle 27, Eintrag 3-4). Das spricht für einen Trend im Bezug auf die sterische Hinderung des nucleophilen Angriffs während der Cycloisomerisierung. Je sperriger die Reste an der Indoleinheit sind, desto niedriger werden die Ausbeuten. Die Indolo[3,2-*a*]phenazine mit einer Hexyl- (**20e**) als auch einer Benzylgruppe (**20f**) konnte dementsprechend nur in sehr geringen Ausbeuten isoliert werden. Das eingesetzte TIPS-geschützte 3-Ethynylchinoxalin (**18g**) wurde bei der durchgeführten Cycloisomerisierung zu 95 % reisoliert. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die nucleophile 2-Position des Indols während des Reaktionszyklus zugänglich sein muss. Bemerkenswert zeigte sich jedoch der Einsatz des allylsubstituierten Derivates (**18d**), welches gleichermaßen wie das gesättigte Pendant **20d** umgesetzt werden kann. Die Affinität von Gold zu dem Allylrest scheint hier nebensächlich zu sein.

Tabelle 27: Synthetisierte Indolo[3,2-*a*]phenazine **20** mittels Cycloisomerisierung.

Eintrag	3-Ethynylchinoxalin 18 oder 4	Indolo[3,2- <i>a</i>]phenazine 20	Ausbeute
1	18a	20a	75 %

Eintrag	3-Ethynylchinoxalin 18 oder 4	Indolo[3,2-a]phenazine 20	Ausbeute
2	 18b	 20b	63 % ^[a]
3	 18c	 20c	48 % ^[a]
4	 18d	 20d	47 %
5	 18e	 20e	15 %
6	 18f	 20f	9 %
7	 18g	 20g	37 %

Eintrag	3-Ethynylchinoxalin 18 oder 4	Indolo[3,2-a]phenazine 20	Ausbeute
8	 18h	 20h	30 %
9	 18i	 20i	50 % ^[a]
10	 18j	 20j	46 % ^[a]
11	 4d	 20k	8 %

[a] Synthese von *Lorand Bonda*.

Neben der Derivatisierung am Stickstoff des Indolsubstituenten sollte auch eine Variation an der 5-Position des Indolfragments erfolgen. Hierbei wurden die bromierten und chlorierten Derivate **20g** und **20h** mit Ausbeuten von 30 und 37 % erhalten (Tabelle 27, Eintrag 5-6). Durch den negativen induktiven Effekt der leicht elektronenziehenden Substituenten, erfolgt eine Herabsetzung der Nucleophilie des Indolkörpers und dadurch wird der Angriff während der Cycloisomerisierung erschwert. Im Gegensatz dazu werden bessere Ausbeuten der methoxysubstituierten Indolo[3,2-a]phenazine **20i** und **20j** erreicht (Tabelle 28, Eintrag 7-8).

Neben den unterschiedlich dekorierten indolsubstituierten 3-Ethynylchinoxalinen **18** wurden noch weitere heterocyclische Analoga getestet. Um die Variation des nucleophilen Substituenten zu untersuchen wurde ebenfalls das 3-Ethynylchinoxalin **4d** in der Cycloisomerisierungs-Sequenz eingesetzt. Das deutlich schwächer nucleophile Benzo[*b*]-

thiophen Derivat generiert das entsprechende Benzo[4,5]thieno[3,2-*a*]phenazin (**20k**) nur in 8 % Ausbeute (Tabelle 27, Eintrag 11). Auch dieses Experiment zeigt, wie empfindlich die Synthese gegenüber dem nucleophilen Charakter des Substituenten in 2-Position ist. Das Indolizin-substituierte Derivat (**18l**) ließ sich in der Synthese ebenfalls nicht umsetzen und 96 % des Eduktes wurden reisoliert. Neben den diskutierten 3-Ethynylchinoxalinen wurde zudem auch das 2-Methoxythiophen-substituierte 3-Ethynylchinoxalin in der Synthese getestet. Allerdings konnte kein Cycloisomerisierungsprodukte beobachtet werden.

Wie bereits angemerkt unterziehen sich nur trimethylsilylsubstituierte 3-Ethynylchinoxaline dieser Reaktion. Der Versuch arylsubstituierte 3-Ethynylchinoxaline in der Gold(III)-katalysierten Reaktion umzusetzen blieben erfolglos. Da die Trimethylsilylgruppe sich bereitwillig einer 1,2-Silylwanderung unterzieht wurde auch das Triisopropylsilyl-geschützte Pendant untersucht, allerdings konnte auch hier kein Cycloisomerisierungsprodukt beobachtet werden. Vermutlich verhindert die sperrige Schutzgruppe den Angriff an der Alkinfunktionalität zu einem gewissen Maße, sodass die Gold-Koordination ausbleibt. Zusätzlich kann vermutet werden, dass die 1,2-Silylwanderung als Triebkraft für die Reaktion dient.

5.9.6 Struktur und Eigenschaften der Indolo[3,2-*a*]phenazine **20**

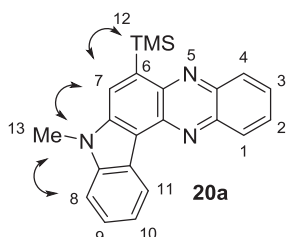
Die Strukturen der Indolo[3,2-*a*]phenazine **20** wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, sowie 2D-NMR-Experimente eindeutig bestimmt. Die quartären Kohlenstoffatome und Methylgruppen wurden durch Auswertung von 135-DEPT-Spektren zugeordnet. Für eine vollständige Charakterisierung wurden zudem Massenspektren und IR-Spektren aufgenommen. Die Elementarzusammensetzung wurde mittels Elementaranalyse oder HR-MS Messungen überprüft. Da es sich bei den Indolo[3,2-*a*]phenazinen **20** um Konstitutionsisomere der 3-Ethynylchinoxaline **18** handelt, wurde der eindeutige Beweis für die Struktur mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse eines ausgewählten Derivates erbracht. Alle Verbindungen liegen bei Raumtemperatur als Feststoffe mit hohen Schmelzpunkten vor, was vermutlich durch die gute Stapelung der Moleküle im Festkörper verursacht wird. Durch die bereits erlangten Kenntnisse über charakteristische NMR-Signale der Chinoxaline konnte die Zuordnung der übrigen Signale leichter erfolgen. Das Phenazingerüst besitzt dabei einen charakteristische Signalsatz im ^1H -NMR-Spektrum, der sich in fast allen Spektren mit leichten Änderungen wiederfinden lässt (Abbildung 49).

NOESY-Kreuzpeaks

7/12: δ 8.13/0.61

7/13: δ 8.13/4.06

13/8: δ 4.06/7.75



1/4: δ 8.28 (ddd, $J = 8.23$ Hz, $J = 6.65$ Hz, $J = 1.50$ Hz)
 δ 8.39 (ddd, $J = 8.46$ Hz, $J = 6.68$ Hz, $J = 1.58$ Hz)

2/3: δ 7.76 (ddd, $J = 8.33$ Hz, $J = 1.56$ Hz, $J = 0.69$ Hz)
 δ 7.85 (ddd, $J = 8.34$ Hz, $J = 1.49$ Hz, $J = 0.70$ Hz)

7: δ 8.13 (s)

Abbildung 49: Partieller Lokantensatz des Indolo[3,2-*a*]phenazins **20a**.

Die Wasserstoffkerne an den Positionen 1 und 4 lassen sich durch die Kopplungskonstanten von denen an Position 2 und 3 unterscheiden. Die Resonanz des Wasserstoffkerns an der Position 7 zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 8.13 (Abbildung 50). Das ^1H -NMR-Spektrum der Indolo[3,2-*a*]phenazine **20** unterscheidet sich nur geringfügig von dem der eingesetzten 3-Ethynylchinoxaline **18**, wobei das typische Singulett an 2-Position des Indolfünfrings im Bereich von δ 7.63-7.72 verschwindet und das aromatische Phenazin Signal bei δ 8.13 erscheint. Über ein NOESY-Experiment kann der Nachweis erbracht werden, dass eine dipolare Wechselwirkung durch den Raum zu der TMS-Gruppe in 12-Position vorhanden ist. Auch die Methylgruppe des Indols interagiert mit dem Wasserstoffkern an Position 7. Zusätzlich kann ein Kreuzpeak der Methylgruppe mit dem Indolproton an 8-Position bei δ 4.06/7.75 detektiert werden (Abbildung 50). Die Indolprotonen an den Positionen 9-11 ergeben ein Multiplett. Je nach Substitutionsmuster kann hier eine genauere Zuordnung erfolgen. Generell lässt sich sagen, dass die Protonensignale der cyclisierten Indolo[3,2-*a*]phenazine **20** mehr ins Tieffeld verschoben sind, als bei ihren uncyclisierten Analoga, was vermutlich durch die Planarisierung des Systems hervorgerufen wird.

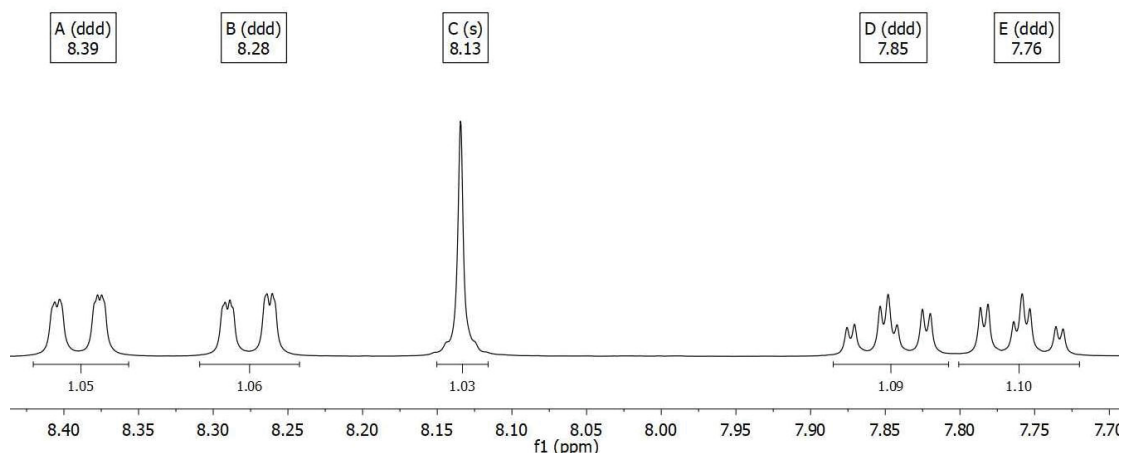


Abbildung 50: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von Verbindung **20a** (20 °C, LM: CDCl_3 , Lock: CDCl_3 , δ 7.26, 300 MHz).

Je nach unterschiedlich substituiertem Indolfragment können verschiedene Aufspaltungsmuster im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Während das unsubstituierte Derivat **20a** ein Multiplett der Wasserstoffkerne *H10-H8* verursacht, können bei den dekorierten Indolderivaten **20g-20i** genauere Zuordnungen getroffen werden. Besonders charakteristisch ist dabei, die Resonanz von *H11*, welche am weitesten tieffeldverschoben ist. Je nach Substituent kann eine *meta*- und *para*-Kopplung der übrigen benzolischen Wasserstoffkerne beobachtet werden (Tabelle 28).^[235]

Tabelle 28: Zuordnung der ^1H -NMR-Signale der verschieden substituierten Indolo[3,2-*a*]phenazine **20** (20°C, LM: CDCl_3 , Lock: δ 7.26, 300 MHz).

Verbindung	R	<i>H12</i>	<i>H11</i>	<i>H10</i>	<i>H9</i>	<i>H8</i>	<i>H7</i>
20a	H	0.62 (s)	9.22 (m)		7.52 (m)		8.13 (s)
20g	Br	0.60 (s)	9.33 (dd) $J = 1.98 \text{ Hz}$ $J = 0.52 \text{ Hz}$	-	7.57 (dd) $J = 8.7 \text{ Hz}$ $J = 2.0 \text{ Hz}$	7.37 (dd) $J = 8.7 \text{ Hz}$ $J = 0.6 \text{ Hz}$	8.09 (s)
20h	Cl	0.60 (s)	9.2 (d) $J = 1.4 \text{ Hz}$	-	7.5 (d) $J = 1.3 \text{ Hz}$		8.12 (s)
20i	OMe	0.59 (s)	8.74 (d) $J = 2.5 \text{ Hz}$	-	7.20 (dd) $J = 8.8 \text{ Hz}$ $J = 2.6 \text{ Hz}$	7.49 (d) $J = 8.8 \text{ Hz}$	8.12 (s)

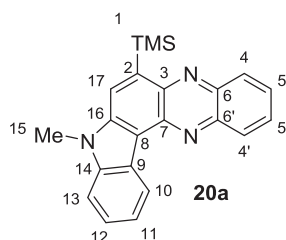


Abbildung 51: Vollständiger Lokantensatz des Indolo[3,2-*a*]phenazins **20a** und Zuordnung der Protonensignale (LM und Lock: CDCl₃, δ 7.26, 300 MHz, 20 °C).

Die Zuordnung der jeweiligen ¹H- und ¹³C-NMR-Signale des Indolo[3,2-*a*]phenazins **20a** konnten mittels 2D-NMR-Experimenten erfolgen. Die Signale, welche nicht quartär gebunden sind, können gut über das HSQC-Experiment zu den entsprechenden Kohlenstoffkernen zugeordnet werden. Darüber hinaus konnte beispielsweise die Resonanz des C11-Kerns über den Vergleich mit den unterschiedlich substituierten Indolfragmenten **20g-20j** an 5-Position des Indols ermittelt werden.

Tabelle 29: Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale des Indolo[3,2-*a*]phenazins **20a** (LM: CDCl₃; Lock: δ 7.26 bzw. 77.0; 600 MHz bzw. 151 MHz, 20° C).

Position	Chem. Verschiebung δ ¹ H-NMR	Position	Chem. Verschiebung δ ¹³ C-NMR
<i>H1</i>	0.61 (s)	<i>C1</i>	0.27
-	-	<i>C2</i>	145.3
-	-	<i>C3</i>	139.6 oder 139.7
<i>H4</i> und <i>H4'</i>	7.76 und 7.85	<i>C4</i> und <i>C4'</i>	129.3 und 129.7
<i>H5</i> und <i>H5'</i>	8.28 und 8.39	<i>C5</i> und <i>C5'</i>	127.8 und 130.1
-	-	<i>C6</i> und <i>C6'</i>	140.5 und 142.5
-	-	<i>C7</i>	141.2
-	-	<i>C8</i>	115.1
-	-	<i>C9</i>	142.1
-	-	<i>C10</i>	123.9
<i>H11</i>		<i>C11</i>	121.3
<i>H12</i>	7.45-7.59 (m)	<i>C12</i>	124.9
<i>H13</i>		<i>C13</i>	109.5
-	-	<i>C14</i>	139.7

<i>H15</i>	4.06 (s)	<i>C15</i>	29.5
-	-	<i>C16</i>	139.6 oder 139.7
<i>H17</i>	8.14 (s)	<i>C17</i>	123.7
<i>H18</i>	4.06 (s)	<i>C18</i>	29.7

Um weitere Aussagen über die Anordnung der Moleküle im Festkörper zu treffen, wurden Kristalle der Verbindung **20a** gezüchtet, welche im Anschluss von *Irina Gruber* aus dem Arbeitskreis von Prof. *C. Janiak* vermessen wurden. Die Kristallstruktur liefert endgültig den Beweis dafür, dass die Trimethylsilylgruppe während der Cycloisomerisierung wandert (Abbildung 52). Das übrige System ist vollkommen planarisiert.

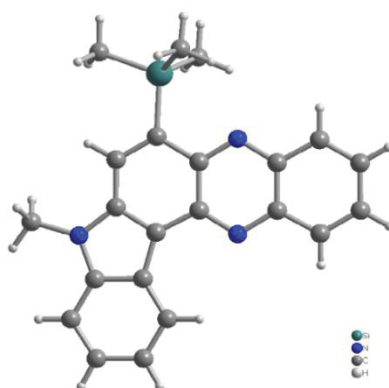


Abbildung 52: Kristallstruktur der Verbindung **20a**.

Bei Betrachtung der Interaktion innerhalb der Kristallstruktur zeigt sich, dass die Moleküle ausgeprägte dipolare CH- π -Wechselwirkungen im Festkörper aufweisen. Die Anordnung der einzelnen Schichten erfolgt dabei wellenförmig (Abbildung 53). Die Position der Trimethylsilylgruppen alterniert dabei ebenfalls. Die Abstände zwischen den jeweiligen Schichten liegen dabei bei 2.642 Å.

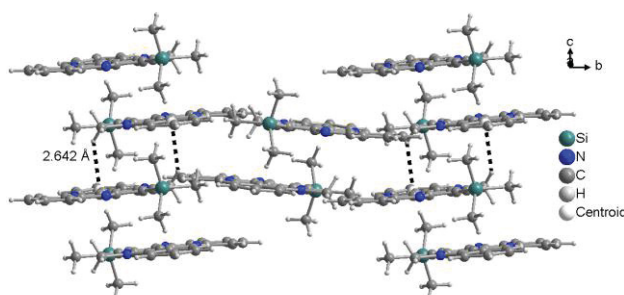


Abbildung 53: Ausschnitt aus dem Kristall der Verbindung **20a**.

5.9.7 Absorptions- und Emissionseigenschaften der Indolo[3,2-a]phenazine **20**

Die cyclisierten Indolo[3,2-a]phenazine **20** sollten ebenfalls im Hinblick auf deren photophysikalische Eigenschaften untersucht werden. Durch die synthetische Exploration konnten unterschiedliche Alkylsubstituenten an der Indoleinheit eingeführt werden, welche allerdings im Hinblick auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften meist nur wenig Einfluss zeigen.^[236] Somit wurde eine Messreihe gewählt bei der die Substituenten an der 5-Position des Indolfragments variiert wurde (Abbildung 54). Dabei wurde nur eines der beiden halogensubstituierten Indolo[3,2-a]phenazine analysiert, da hierbei ein ähnliches Verhalten zu erwarten war.

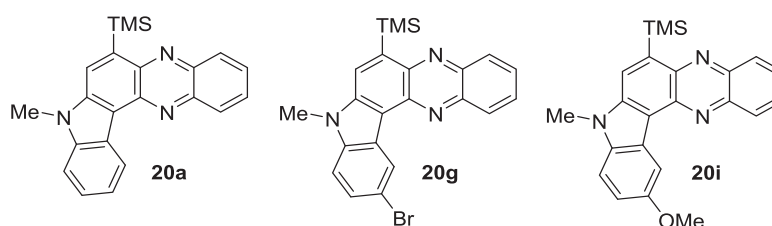


Abbildung 54: Ausgewählte Derivate für die Absorptions- und Emissionsmessungen.

Alle der drei untersuchten Verbindungen zeigen drei Absorptionsmaxima, wobei sich die beiden Derivate **20a** und **20g** nur marginal voneinander unterscheiden. Das methoxysubstituierte Indolo[3,2-a]phenazin (**20i**) ist im Bezug auf das längstwellige Maximum bathochrom verschoben, was im Einklang mit dem Substituenteneffekt steht. Die beobachteten längstwelligen Maxima liegen dabei insgesamt in einem Bereich von 406 bis 438 nm. Diese weisen im Bezug zu den anderen ermittelten Maxima die niedrigsten Extinktionskoeffizienten mit Werten von 11000 bis 14300 L·mol⁻¹·cm⁻¹ auf (Tabelle 30). Die unterschiedlichen Substituenten scheinen einen größeren Einfluss auf die Emissionsmaxima auszuüben als auf die Absorptionsmaxima. Diese liegen zwischen 504 nm für das schwach elektronenziehende bromsubstituierte Derivat **20g**, über 510 nm für das unsubstituierte Indolo[3,2-a]phenazin **20a** bis hin zu 561 nm für das elektronenschiebende Methoxyanalogon **20i**.

Tabelle 30: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima, Extinktionskoeffizienten, Fluoreszenzquantenausbeuten und Stokes-Verschiebungen der Verbindungen **20a**, **20g** und **20i**.

Verbindung	$\lambda_{\max(\text{abs})}^{[a]} [\text{nm}]$ ($\epsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$)	$\lambda_{\max(\text{em})}^{[b]} [\text{nm}]$ (Φ_f) ^[c]	Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ ^[d]
20a	270 (41000)	510 (0.09)	5000
	308 (27000)		
	406 (11000)		
20g	272 (46600)	504 (>0.01)	4800
	309 (33900)		
	406 (14300)		

Verbindung	$\lambda_{\max(\text{abs})}^{[\text{a}]}$ [nm] (ε [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])	$\lambda_{\max(\text{em})}^{[\text{b}]}$ [nm] (Φ_f) ^[c]	Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[d]
20i	271 (46700)		
	297 (32900)	561 (0.28)	5000
	438 (14100)		

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c(\mathbf{20}) = 10^{-5}$ M. [b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c(\mathbf{20}) = 10^{-7}$ M, $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm. [c] Fluoreszenzquantenausbeute relativ zu Coumarin 153 ($\Phi_f = 0.45$) als Standard in Methanol. [d] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max(\text{abs})} - 1/\lambda_{\max(\text{em})}$.

Alle drei Verbindungen zeigen hohe Stokes-Verschiebungen von 4800 bis 5000 cm⁻¹. Die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f steigen mit zunehmendem Elektronenreichtum des Systems und nehmen Werte von bis zu 28 % an.

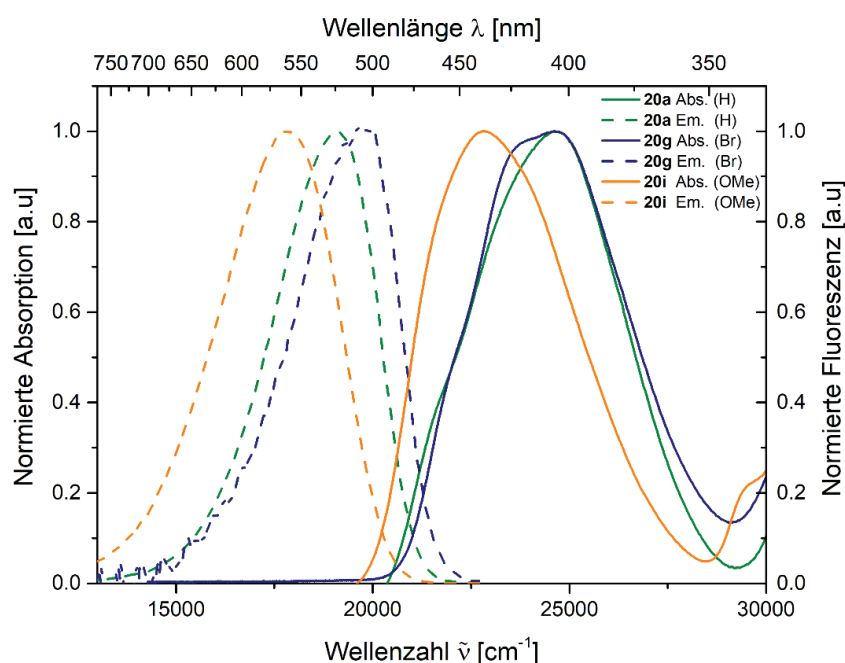


Abbildung 55: Vergleich des längstwelligen Absorptions- und des Emissionsmaximums in Abhängigkeit des Substituenten an 5-Position des Indolfragmentes (Absorptionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c(\mathbf{20}) = 10^{-5}$ M (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c(\mathbf{20}) = 10^{-7}$ M, $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm (gestrichelte Linien)).

5.9.8 Halochromie des Indolo[3,2-a]phenazins **20a**

Die Protonierung des Indolo[3,2-a]phenazins **20a** wurde mittels Absorptionsspektroskopie nachvollzogen. Um eine Vergleichbarkeit mit den bereits vorgestellten Absorptionseigenschaften zu gewährleisten wurde ebenfalls Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Als Protonierungsquelle diente Trifluoressigsäure (TFA), da diese als starke Säure vollkommen dissoziiert (Abbildung 56).

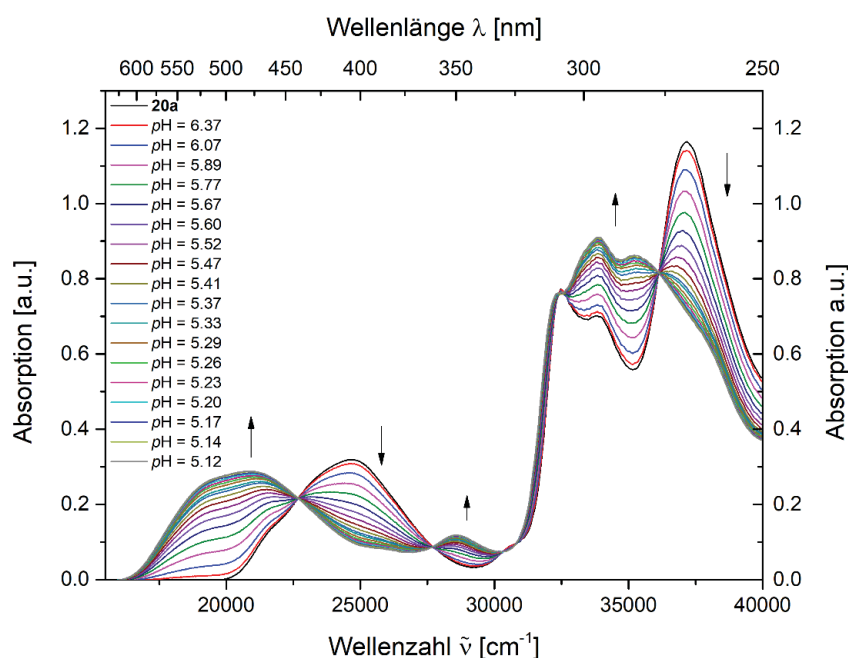


Abbildung 56: UV/Vis-Titrationsexperiment mit **20a** und TFA (Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{20a}) = 10^{-5} \text{ M}$).

Die Bestimmung des pK_s -Wertes kann mit Hilfe eines Titrationsexperimentes erfolgen.^[237] Der pH -Wert wurde kontinuierlich durch die Zugabe von TFA von pH 5.12 bis 6.37 verändert und die entsprechenden Absorptionsspektren wurden aufgenommen. Die Veränderung des Absorptionsspektrums ist bereits durch die Zugabe von substöchiometrischen Mengen TFA zu beobachten. Das signifikante Absorptionsmaximum der unprotonierten Spezies bei 406 nm verringert sich durch die sukzessive Zugabe an TFA und wird bathochrom zu 480 nm verschoben (Abbildung 56). Das kürzerwellige Absorptionsmaximum bei 270 nm verschiebt sich ebenfalls bathochrom zu 284 nm. Dabei erfolgen die Prozesse in einem TFA-Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-6}$ bis $8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Die deutlich erkennbaren isosbestischen Punkte zwischen den unterschiedlichen Spezies deuten auf ein assoziatives Gleichgewicht ohne Zwischenstufen zwischen der nicht-protonierten [**20a**] und protonierten Spezies [**20a**+H]⁺ hin. Mit Hilfe der isosbestischen Punkte und den entsprechenden Differenzspektren der protonierten und nicht-protonierten Spezies lässt sich der pK_s -Wert des Chromophors **20a** bestimmen. Für das Derivat **20a** konnte mit Hilfe dieser Methode ein pK_s -Wert von 5.60 ermittelt werden. Damit ist das Indolo[3,2-*a*]phenazin **20a** als weniger acid einzustufen als das einfache Phenazin ($pK_s = 1.2$).^[56]

Die Fluoreszenz des Indolo[3,2-*a*]phenazins **20a** lässt sich durch die sukzessive Zugabe von TFA löschen. Somit wurde das Verhalten ebenfalls emissionsspektroskopisch untersucht. Der absorptionsspektroskopisch ermittelte pK_s -Wert sollte zudem über diese Methode verifiziert werden. In Abbildung 57 ist das Fluoreszenz-Titrationsexperiment bei unterschiedlichen TFA-Konzentrationen dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Abnahme der Fluoreszenz mit steigendem TFA-Anteil. Somit ist die protonierte Spezies [**20a**+H]⁺ nicht fluoreszent.

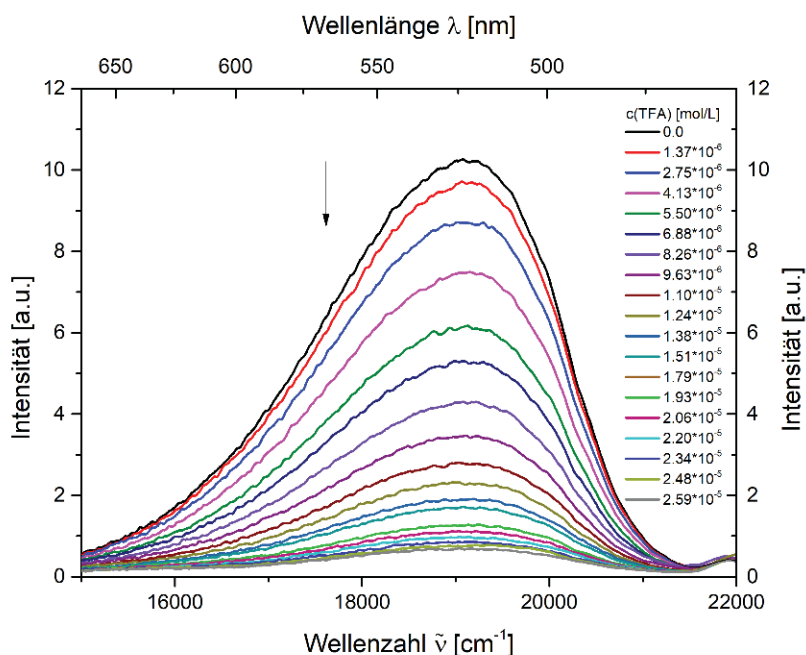


Abbildung 57: Fluoreszenz-Titrationsexperiment mit **20a** und TFA (Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{20a}) = 10^{-5} \text{ M}$).

Mit Hilfe der *Stern-Volmer*-Gleichung^[115] lässt sich der $\text{p}K_s$ -Wert mittels Fluoreszenzspektroskopie bestimmen. Durch die *Stern-Volmer*-Auftragung, bei der der Quotient aus der Emissionsintensität ohne Anwesenheit von TFA F_0 und der jeweiligen Emissionsintensität durch Zugabe der bestimmten TFA-Konzentrationen aufgetragen wird, kann der $\text{p}K_s$ -Wert ermittelt werden (Abbildung 58). Aus dem linearen Zusammenhang ergibt sich ein Wert von $\text{p}K_s = 5.76$ für die korrespondierende Säure des Fluorophors, der den absorptionspektroskopischen Wert in ausreichender Genauigkeit widerspiegelt.

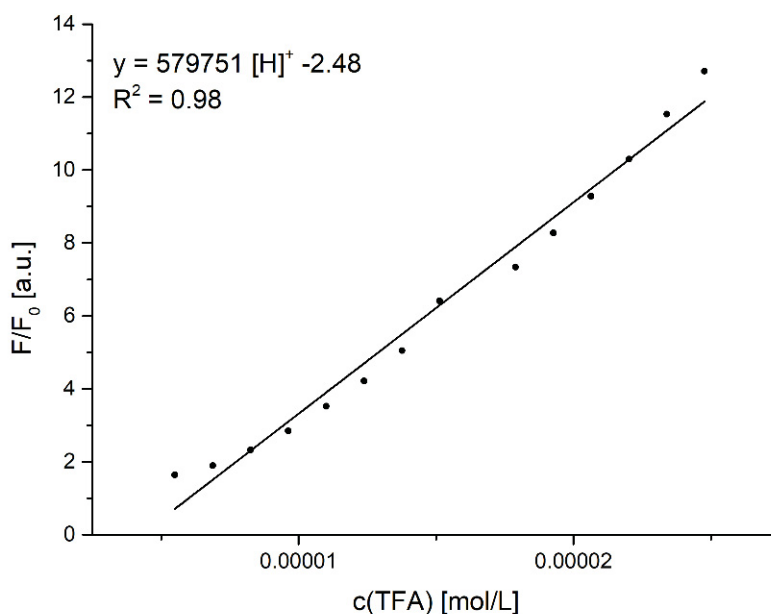
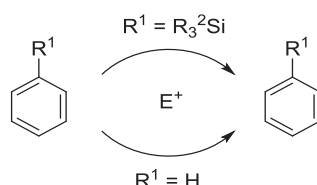


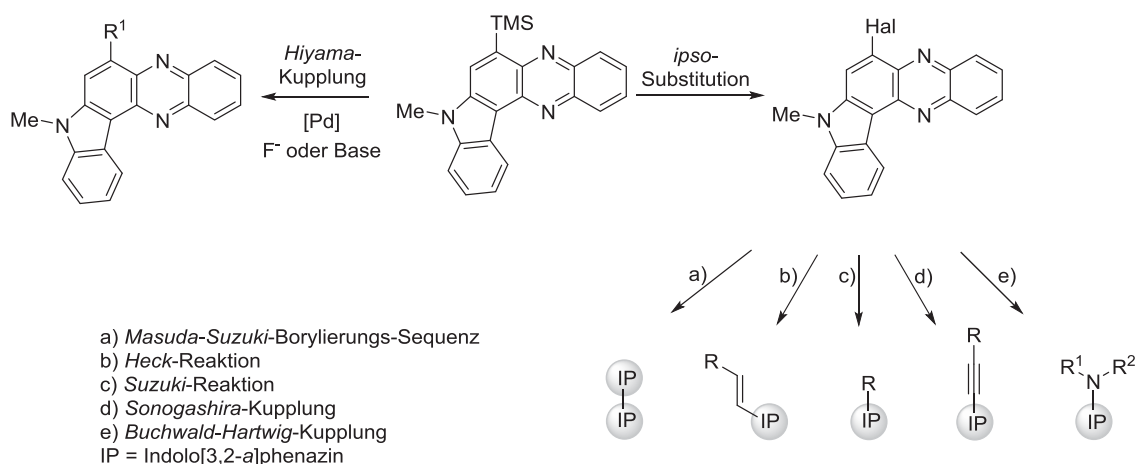
Abbildung 58: *Stern-Volmer* Auftragung von **20a** (Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{20a}) = 10^{-5} \text{ M}$).

5.9.9 Entwicklung der Thematik

Vorhandene Substituenten spielen eine entscheidende Rolle für die Reaktivität und Transformation einer Gesamtverbindung. Dabei kann zum einen der bereits eingeführte Substituent dirigierend auf die Zweitsubstitution wirken und zum anderen kann im Fall von bestimmten funktionellen Gruppen auch ein selektiver Austausch an der gleichen Stelle erfolgen. Diese sogenannte *ipso*-Substitution^[238] ist ein Spezialfall der elektrophilen aromatischen Substitution und zählt zu den zentralen Reaktionen der Organischen Chemie.^[239] Als eine der effizientesten Methoden erlaubt diese den selektiven Austausch von funktionellen Gruppen an ein und derselben Position im Molekül, beispielsweise durch den zielgerichteten Ersatz einer R_3Si -Gruppe durch ein geeignetes Elektrophil (E^+). Silylgruppen sind für solche Reaktionen prädestiniert, besonders da sie die negative Ladung in α -Position stabilisieren können.^[240] Neben Silylgruppen sind auch verzweigte Alkylgruppen, wie t Bu- oder i Pr-Reste in der Lage diese Reaktion einzugehen, da auch diese stabile Carbokationen bilden können, welche für das Gelingen der Reaktion notwendig sind (Abbildung 59).

Abbildung 59: *ipso*-Substitution durch geeignete Elektrophile (E^+).

Besonders attraktiv erscheint das neu erhaltene Strukturmotiv des silylsubstituierten Indolo[3,2-*a*]phenazins aufgrund der Möglichkeit für reichhaltige Folgechemie, die auf Basis von *ipso*-Substitutionen erfolgen kann. Eine direkte denkbare Verknüpfungsmethode ergibt sich aus der *Hiyama*-Kupplung der Silylgruppe mit geeigneten Aryl- oder Vinylhalogeniden (Abbildung 60).^[241]

Abbildung 60: Anwendungsmöglichkeiten des silylsubstituierten Indolo[3,2-*a*]phenazins.

Während im Fall der *Hiyama*-Reaktion nur ein ausgewähltes Portfolio an Kupplungspartnern in Frage kommt, ergeben sich aus der iodierten Spezies weitreichendere Möglichkeiten. Zum einen sind *Suzuki*-, *Sonogashira*-, *Heck*- und *Buchwald-Hartwig*-Kupplungen denkbar,

allerdings könnten auch Dimere der Indolo[3,2-*a*]phenazine über die *Masuda-Suzuki-Borylierungs*-Sequenz zugänglich gemacht werden. Im Hinblick auf die sich daraus ergebenden photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften wäre der letztgenannten Ansatzpunkt besonders interessant.

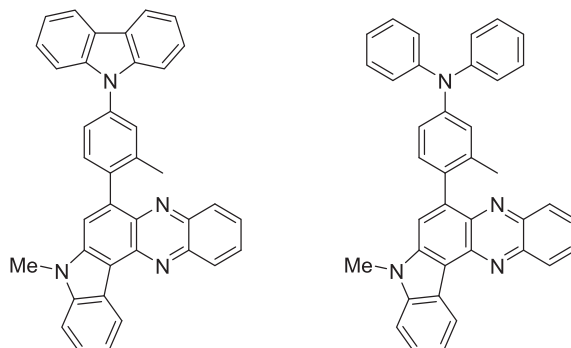


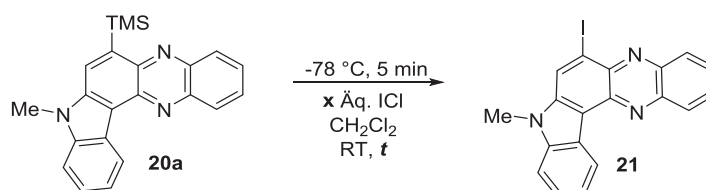
Abbildung 61: Designmöglichkeit neuartiger TADF-Farbstoffe.

Einige der funktionalisierten Derivate würden erneut reaktive Ausgangsverbindungen darstellen. Daraus ergibt sich, dass diese reaktiven Zwischenstufen die Chance bieten, das Chromophorsystem an der 6-Position weiter zu expandieren. Die methodische Nutzung der reaktiven Intermediate im Sinne des Multikomponentenansatzes wäre dabei sicherlich wünschenswert.

Neben der Einführung von Iodiden sind auch weitere Elektrophile denkbar. So können beispielsweise Carbonylgruppen, Nitrile oder anderer Halogene über die *ipso*-Substitution eingeführt werden. Unter Berücksichtigung dieses Synthesepotenzials sollte zunächst die *ipso*-Substitution der Indol[3,2-*a*]phenazine untersucht werden und deren Möglichkeit zur Transformation des Grundgerüsts eruiert werden.

5.9.10 Iodierung des Indolo[3,2-*a*]phenazins **20a**

Halogenierte Heterocyclen stellen potenzielle Kupplungspartner dar, um das Chromophorsystem auf definierte Art und Weise zu erweitern. Somit wurde zunächst eine *ipso*-Substitution am Modellsystem des Indolo[3,2-*a*]phenazins **20a** an der 6-Position durchgeführt. Als Halogenierungsreagenz wurde Iod(I)chlorid gewählt, um eine höchstmögliche Reaktivität für Folgereaktionen zu erzeugen. Zunächst wurde die Reaktion bei äquimolaren Bedingungen durchgeführt. Dabei konnte das iodierte Indolo[3,2-*a*]phenazin (**21**) mit einer Ausbeute von 64 % isoliert werden (Tabelle 31, Eintrag 1). Die Verdopplung der Reaktionszeit sowie die Erhöhung der Konzentration auf 0.17 M brachte keine Ausbeutesteigerung mit sich (Tabelle 31, Eintrag 2-3). Durch die Steigerung der Äquivalente des Iod(I)chlorids konnte die Ausbeute auf 76 % erhöht werden.

Tabelle 31: Optimierung der *ipso*-Substitution des Indolo[3,2-*a*]phenazins **21**.

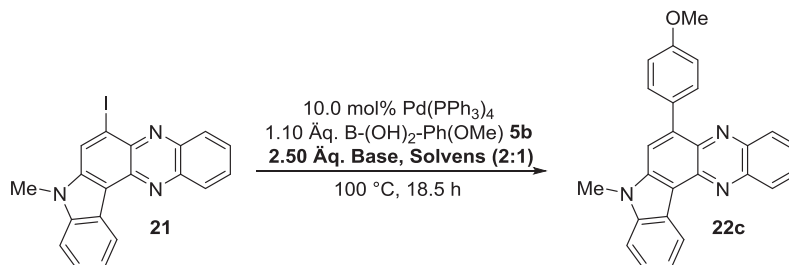
Eintrag	$c(\mathbf{20a})^{[1]}$ [M]	Äq. ICl	t [h]	Ausbeute (21)
1	0.10	1.00	0.50	64 % ^[a]
2	0.10	1.00	1.00	64 % ^[a]
3	0.17	1.00	0.50	61 % ^[a]
4	0.17	1.70	0.50	76 %

[1] Die Ansatzgröße betrug 0.50 mmol bezogen auf Indolo[3,2-*a*]phenazin (**20a**), [a] Synthese von Lorand Bonda.

Das so erhaltene iodierte Indolo[3,2-*a*]phenazin **21** sollte nachfolgend Einsatz in Kreuzkupplungsreaktionen finden. Ausgehend von den bekannten Bedingungen für die *Suzuki*-Kupplung wurde eine erste kurze Optimierung der Reaktionsbedingungen durchgeführt. Bei der Untersuchung stand vorwiegend im Mittelpunkt, ob die Reaktion grundlegend funktioniert und welche Parameter essentiell sind, um diese Reaktion als Ein-Topf-Sequenz zu etablieren. Als Kupplungspartner wurde die methoxysubstituierte Boronsäure **5b** verwendet, da diese aufgrund der Methylgruppe eine direkte Nachverfolgung des Umsatzes der Reaktion mittels ¹H-Spektrum-NMR ermöglicht. Es wurde zunächst auf die bereits beschriebenen Bedingungen (Kapitel 5.7.2) zurückgegriffen. Mit dem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 1,4-Dioxan und Methanol in einem Verhältnis von 2:1 konnte das entsprechende Kreuzkupplungsprodukt in moderaten Ausbeuten von 42 % isoliert werden (Tabelle 32, Eintrag 1). Der Wechsel zu einem polarerer Lösungsmittelgemisch bestehend aus *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und Wasser brachte

eine signifikante Ausbeutesteigerung mit sich. Unter Verwendung von Kaliumcarbonat anstatt Natriumcarbonat konnte schließlich eine Ausbeute von 75 % erreicht werden (Tabelle 32, Eintrag 3).

Tabelle 32: Initiale Optimierung der *Suzuki*-Kupplung des 6-Iodo-1-methyl-3,2-a-indolo[3,2-a]phenazins **21**.



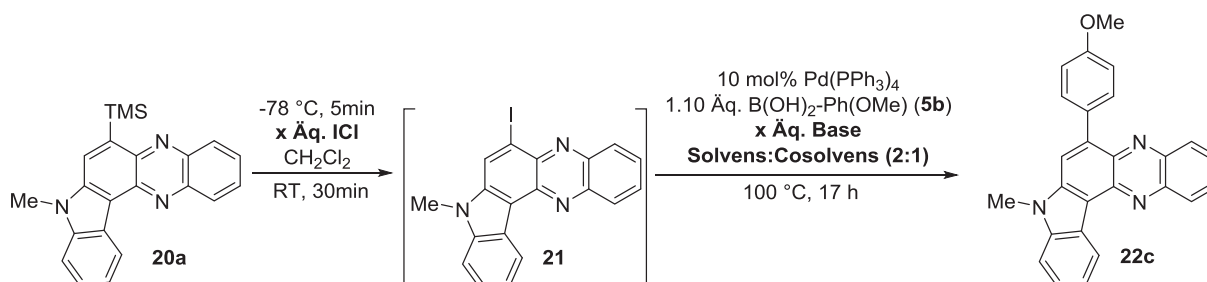
Eintrag	c(21) [M]	Base	Solvent	Cosolvens	Ausbeute (22c)
1	0.17	Na ₂ CO ₃	1,4-Dioxan	MeOH	42 % ^[a]
2	0.17	Na ₂ CO ₃	DMF	H ₂ O	66 % ^[a]
3	0.10	K ₂ CO ₃	DMF	H ₂ O	75 % ^[a,b]

[a] Synthese von *Lorand Bonda*. [b] Nach 1 h wurden weitere 2 mL DMF hinzugefügt.

5.9.11 Entwicklung der Ein-Topf-Synthese der 6-Phenyl-indolo[3,2-a]phenazine **22**

Nachdem erste Erkenntnisse über die jeweiligen einstufigen Reaktionen erhalten wurden, sollte nun die Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese der 6-Phenyl-indolo[3,2-a]phenazine **22** im Ein-Topf-Verfahren etabliert werden. Das reaktive Iod(I)chlorid ist neben seiner Fähigkeit als Halogenierungsreagenz zu dienen gleichzeitig ein starkes Oxidationsmittel, welches den anschließenden Katalysezyklus stören kann. Vermutlich muss zudem die entstehende Salzsäure neutralisiert werden, da andernfalls die Transmetallierung der *Suzuki*-Kupplung nicht erfolgen kann. Somit standen verschiedene Parameter im Fokus der Optimierungsstudie (Tabelle 33).

Tabelle 33: Optimierung der Ein-Topf-Reaktion der 6-Phenyl-indolo[3,2-a]phenazine **22**.



Eintrag	<i>ipso</i> - Substitution	Suzuki-Kupplung					
	ICI [Äq.]	<i>c</i> (20a) ^[a] [M]	Solvens	Cosolvens	Base [Äq.]	<i>t</i> [h]	Ausbeute ^[b]
1	1.00	0.17	1,4-Dioxan	MeOH	2.50 K ₂ CO ₃	17	40 %
2	1.00	0.17	DMF	H ₂ O	2.50 K ₂ CO ₃	17	71 %
3	1.20	0.17	DMF	H ₂ O	2.50 K ₂ CO ₃	17	66 %
4	1.20	0.17	DMF	H ₂ O	2.50 CsF	17	26 %
5	1.30	0.17	DMF	H ₂ O	2.50 CsF	17	33 %
6	1.30	0.17	DMF	H ₂ O	2.50 K ₂ CO ₃	17	57 %
7	1.30	0.17	DMF	H ₂ O	2.50 Na ₂ CO ₃	17	58 %
8	2.00	0.17	DMF	H ₂ O	2.50 K ₂ CO ₃	17	7 %
9	1.50	0.17	DMF	H ₂ O	5.00 K ₂ CO ₃	17	68 %
10	1.70	0.17	DMF	H ₂ O	5.00 K ₂ CO ₃	17	75 %
11	1.70	0.17	DMF	H ₂ O	5.00 K ₂ CO ₃	17	72 % ^[c]

[a] Die Ansatzgröße betrug 0.50 mmol bezogen auf das Indolo[3,2-*a*]phenazin (**20a**). [b] Die Ausbeute wurde im ¹H-NMR mit dem externen Standard 1,3,5-Trimethoxybenzol bestimmt. [c] Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel.

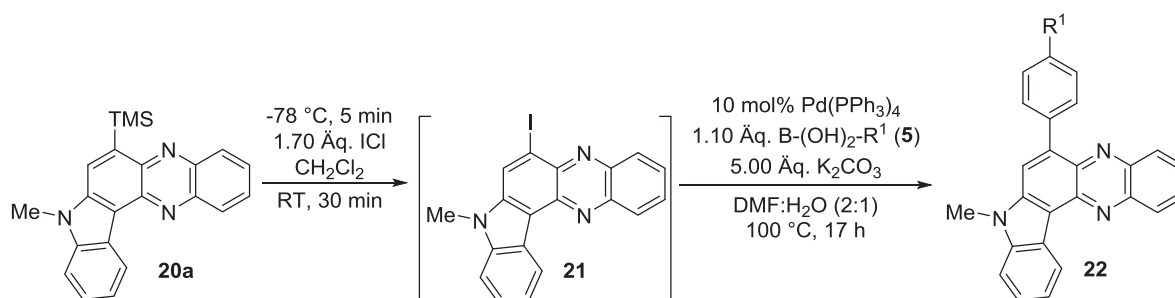
Zunächst wurde bei dem Einsatz von äquimolaren Mengen Iod(I)chlorid die Kompatibilität des Lösungsmittelgemisches bestehend aus einem 2:1 Verhältnis von 1,4-Dioxan und Methanol im Ein-Topf-Verfahren getestet. Wie sich bereits bei der einstufigen Reaktion zeigte, konnte auch hier nur eine moderate Ausbeute von 40 % des methoxysubstituierten 6-Phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazins (**22c**) im ¹H-NMR-Spektrum detektiert werden (Tabelle 33, Eintrag 1). Die Verwendung des polareren Lösungsmittelgemisches bestehend aus DMF und Wasser brachte auch in der Ein-Topf-Sequenz eine deutliche Ausbeutesteigerung (Tabelle 33, Eintrag 2). Basierend auf diesem binären Lösungsmittelgemisch wurden die Äquivalente an Iod(I)chlorid leicht erhöht. Dies resultiert allerdings in keiner signifikanten Änderung. Aufgrund der guten Löslichkeit und ebenfalls einfachen Verfügbarkeit wurde Cäsiumfluorid als Base verwendet (Tabelle 33, Eintrag 4-5). Allerdings brachen die detektierten Ausbeuten im ¹H-NMR-Spektrum je nach verwendeten Äquivalenten an Iod(I)chlorid auf 26-33 % ein. Dies liegt möglicherweise an der vorhandenen Siliziumquelle der Reaktionssequenz aus dem ersten Schritt. Die hohe Affinität von Fluorid zu Silizium führt dazu, dass das nucleophile

Fluoridion für die nachfolgende *Suzuki*-Kupplung nicht zur Verfügung steht, sodass die notwendige Transmetallierung nicht stattfinden kann. Somit wurde diese Base nicht weiter für die Optimierungsstudie verwendet, sondern auf die bereits getesteten Alkalibasen zurückgegriffen.

Die Reaktion scheint zudem enorm sensitiv gegenüber den verwendeten Äquivalenten an Iod(I)chlorid zu sein. Bei dem Gebrauch eines leichten Überschusses des Iodierungsreagenzes, können gute Ausbeuten erzielt werden (Tabelle 33, Eintrag 3 und 6-7). Erfolgte allerdings eine doppelt äquimolare Verwendung, so brach die Ausbeute erkennbar ein und im ^1H -NMR-Spektrum konnten nur noch 7 % des methoxysubstituierten 6-Phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazins (**22c**) nachgewiesen werden (Tabelle 33, Eintrag 8). Demzufolge wurde eine weitere Variation der Äquivalente an Iod(I)chlorid vorgenommen und gleichzeitig die Menge der eingesetzten Base von 2.50 Äquivalent auf 5.00 Äquivalent erhöht. Unter Verwendung von 1.50 Äquivalenten Iod(I)chlorid und der Base Kaliumcarbonat konnten 68 % Ausbeute verzeichnet werden (Tabelle 33, Eintrag 9). Eine leichte Erhöhung des Iod(I)chlorids auf 1.70 Äquivalente brachte eine weitere Ausbeutesteigerung mit sich. Essentiell bei der Reaktionsdurchführung des zweiten Schrittes zeigte sich die primäre Zugabe des Wassers und der Base, bevor die anderen Reaktanden hinzugefügt werden, um das überschüssige Iod(I)chlorid zu quenchen. Anschließend wurde die Kompatibilität der detektierten ^1H -NMR-Ausbeuten mit dem eigentlichen chromatographischen Aufarbeitungsprozess des 6-Phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazins (**22c**) überprüft wobei die erhaltenen Ergebnisse eine gute Übereinstimmung zeigen (Tabelle 33, Eintrag 10-11).

5.9.12 Synthese der 6-Phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** im Ein-Topf-Verfahren

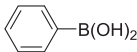
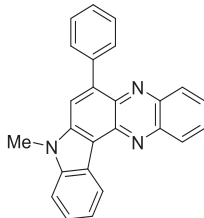
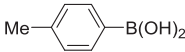
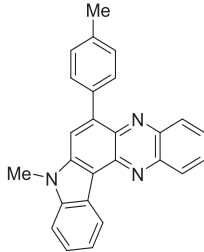
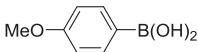
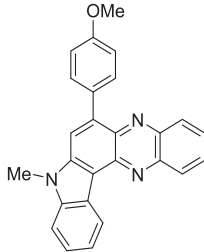
Die finalen Bedingungen wurden schließlich für die systematische Synthese von ausgewählten 6-Phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazinen **22** im Ein-Topf-Verfahren verwendet. Dabei sollte ein methodischer Vergleich von sowohl elektroneutralen, -ziehenden als auch -schiebenden Substituenten erfolgen. Besonders im Hinblick auf spätere photophysikalische Untersuchungen stand hierbei ein Vergleich der elektronischen Eigenschaften im Mittelpunkt.

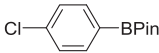
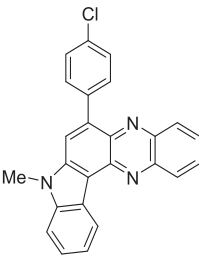
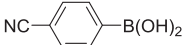
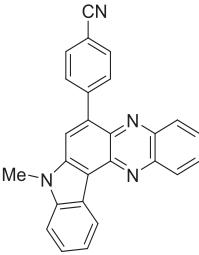


Schema 47: Synthese der 6-Phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** im Ein-Topf-Verfahren.

Basierend auf der etablierten Zwei-Komponenten-Ein-Topf-Reaktion wurden insgesamt fünf Beispiele mit moderaten bis guten Ausbeuten dargestellt. Zum einen konnten elektroneutrale Boronsäuren wie die Phenylboronsäure (**5d**) eingesetzt werden und das entsprechende 6-Phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazin (**22a**) mit einer Ausbeute von 47 % isoliert werden. Elektronenschiebende Boronsäuren generieren die entsprechenden 6-Phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** in Ausbeuten von 56 % für das 8-Methyl-6-(*p*-tolyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**22b**) und von 72 % für das 6-(4-Methoxyphenyl)-8-methyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**22c**), (Tabelle 34, Eintrag 2-3). Auch leicht bis stark elektronenziehende Substituenten können problemlos implementiert werden, wobei im Fall des cyanosubstituierten Derivats **22e** die Ausbeute bei nur 35 % liegt. Die säulenchromatographische Aufreinigung dieser Verbindung gestaltete sich am schwierigsten.

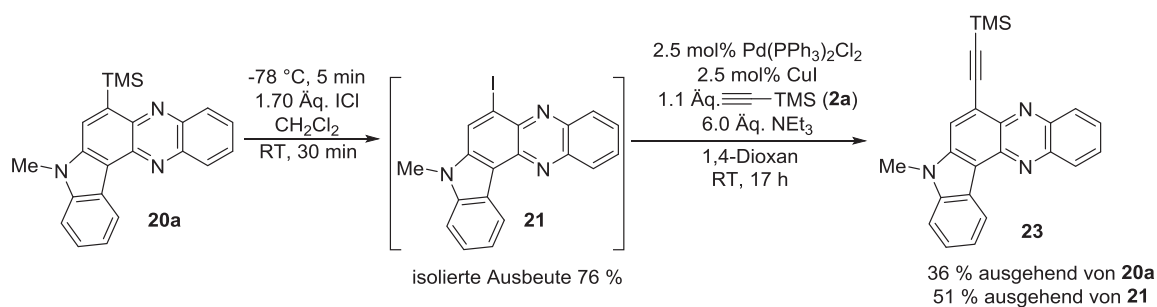
Tabelle 34: Synthetisierte 6-Phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** durch Variation der Boronsäure **5**.

Eintrag	Boronsäure 5	6-Phenyl-indolo[3,2- <i>a</i>]phenazin 22	Ausbeute ^[1]
1	 5d	 22a	47 %
2	 5c	 22b	56 %
3	 5b	 22c	72 %

Eintrag	Boronsäure 5	6-Phenyl-indolo[3,2- <i>a</i>]phenazin 22	Ausbeute ^[1]
4	 5f	 22d	74 %
5	 5g	 22e	35 %

[1] Isolierte Ausbeuten.

Darüber hinaus wurde auch die Kupplung von Trimethylsilylacetylen unter *Sonogashira*-Bedingungen schrittweise als auch im Ein-Topf-Verfahren durchgeführt. Als Katalysatorsystem wurde $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und CuI gewählt. Als Base kam Triethylamin zum Einsatz und die Reaktionen wurde jeweils in 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur durchgeführt (Schema 48).



Schema 48: Synthese des 6-Ethynyl-indolo[3,2-*a*]phenazins **23** schrittweise und im Ein-Topf-Verfahren.

In beiden Fällen konnten moderate Aubeuten erhalten werden, wobei mit Hilfe der einstufigen Reaktionsführung eine etwas bessere Ausbeute von 51 % erreicht werden konnte. Die erfolgreiche Anwendung der *Sonogashira*-Kupplung konnte somit demonstriert werden.

5.9.13 Struktur und Eigenschaften der 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazine **22**

Wie bereits die anderen Verbindungsklassen wurden auch die Strukturen der 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse bzw. ESI-HRMS charakterisiert. Ferner wurden die Schmelzpunkte aller Derivate bestimmt. Dabei zeigt sich ein charakteristischer Trend bezüglich der unterschiedlichen Substituenten in 6-Position. Die Schmelzpunkte steigen gemäß der Reihenfolge $\text{CN} > \text{Cl} > \text{H} > \text{Me} > \text{OMe}$ bzw. **22e** > **22d** > **22a** > **22b** > **22c** an. Die 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** weisen im Vergleich zu den bisher beschriebenen Pyrazin- und Chinoxalinbasierten Substanzklassen mitunter die höchsten Schmelzpunkte auf, was vermutlich aufgrund der ausgeprägten Planarität und der damit einhergehenden guten Anlagerung der Moleküle im Festkörper verursacht wird. Im Folgenden sind die charakteristischen ^1H -NMR-Signale der 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** zusammengefasst (Tabelle 35).

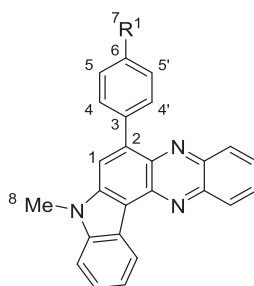


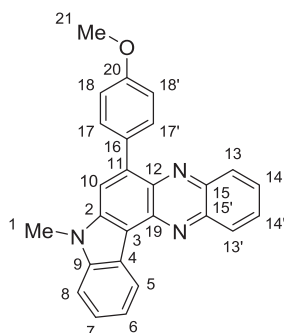
Abbildung 62: Partieller Lokantensatz der 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** und Zuordnung der Protonensignale (LM und Lock: CDCl_3 , $\delta 7.26$, 300 MHz, 20 °C).

Für den Phenylsubstituenten werden generell zwei Signale im ^1H -NMR-Spektrum erwartet, mit Ausnahme des unsubstituierten Derivates **22a**, welches ein Multiplett bei $\delta 7.47$ - 7.64 bildet. Für die übrig gebliebenen Derivate **22b-e** werden jeweils zwei Multipletts mit einem $[\text{AB}]_2$ Signalsatz für die vier Wasserstoffkerne beobachtet. Dabei kann zumindest für die Protonen *H5* und *H5'* der elektronische Effekt der unterschiedlichen Substituenten auf die chemische Verschiebung gut nachvollzogen werden. Die Resonanzen werden aufgrund der verringerten Abschirmung in Richtung der elektronenziehenden Substituenten tieffeldverschoben (Tabelle 35). Dieser Effekt ist deutlich ausgeprägter für die in direkter Nachbarschaft befindlichen Wasserstoffkerne *H5* und *H5'* als für die Resonanzen der *H4* und *H4'* Kerne. Oftmals wird eine Überlagerung mit den Resonanzen der aromatischen Phenazinringprotonen beobachtet, trotzdem können die signifikanten Kopplungskonstanten gut spezifiziert werden. Die 3J -Kopplungen der Signale von *H4/4'* und *H5/5'* liegen in einem Bereich von $\delta 7.8$ bis 8.8 Hz, was typisch für benzolische Resonanzen ist.

Tabelle 35: Zuordnung der signifikanten ^1H -NMR-Signale der 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** (20 °C, LM: CDCl_3 , Lock: $\delta 7.26$, 300 MHz).

Verbindung	<i>H1</i>	<i>H8</i>	<i>H5/5'</i>	<i>H4/4'</i>	<i>H7</i>
22a	8.02 (s)	4.06 (s)		7.47-7.64 (m)	
22b	8.02 (s)	4.07 (s)	7.40 (d, $J = 7.8$ Hz)	7.83 (d, $J = 8.1$ Hz)	2.52 (s)
22c	8.00 (s)	4.10 (s)	7.13 (d, $J = 8.8$ Hz)	7.89 (d, $J = 8.8$ Hz)	3.88 (s)
22d	8.00 (s)	4.07 (s)	7.55 (d, $J = 8.6$ Hz)	7.85 (d, $J = 8.6$ Hz)	-
22e	7.97 (s)	4.05 (s)	7.85 (d, $J = 8.5$ Hz)	7.99 (d, $J = 8.6$ Hz)	-

Um die aromatischen Signale und die Peaks des ^{13}C -NMR-Spektrums den jeweiligen Positionen zuzuordnen zu können, wurden 2D-NMR-Spektren aufgenommen. Mit Hilfe der Verbindung **22c** wird die Zuordnung beispielhaft für die Substanzklasse der 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** im Folgenden diskutiert (Abbildung 63).

Abbildung 63: Vollständiger Lokantensatz des 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazine **22c** und Zuordnung der Protonensignale (LM und Lock: CDCl_3 , $\delta 7.26$, 600 MHz, 20 °C).

Mit Hilfe eines HSQC-Spektrum (Heteronuclear Single Quantum Coherence) kann eine Zuordnung der aromatischen Protonen und ihren gebundenen Kohlenstoffkernen erfolgen. Hierüber konnten einige Signale des 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazins **22c** zweifelsfrei zugeordnet werden (Tabelle 36). Dabei wird deutlich, dass für die Kerne *C17/17'* und *C18/18'* jeweils nur eine Resonanz des gebunden Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR beobachtet wird (Tabelle 36). Das HMBC-Experiment gibt Aufschluss über das Verknüpfungsmuster, da im Fall von aromatischen Kernen meist besonders gut 3J -Kopplung zu erkennen sind. Die quartären Kohlenstoffsignale der Positionen *C4* und *C9* konnten dabei nicht präzise zugeordnet werden.

Tabelle 36: Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale des 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazins **22c** (LM: CDCl_3 ; Lock: δ 7.26 bzw. 77.0; 600 MHz bzw. 151 MHz, 20° C).

Position	Chem. Verschiebung δ ^1H -NMR (Multip.)	Position	Chem. Verschiebung δ ^{13}C -NMR
<i>H1</i>	4.06 (s)	<i>C1</i>	29.7
-	-	<i>C2</i>	139.5
-	-	<i>C3</i>	113.4
-	-	<i>C4</i>	139.9 oder 140.0
<i>H5</i>	9.24 (dd)	<i>C5</i>	123.7
<i>H6</i>	7.86 (m)	<i>C6</i>	121.4
<i>H7</i>	7.86 (m)	<i>C7</i>	124.7
<i>H8</i>	7.86 (m)	<i>C8</i>	109.5
-	-	<i>C9</i>	139.9 oder 140.0
<i>H10</i>	8.00 (s)	<i>C10</i>	117.0
-	-	<i>C11</i>	138.8
-	-	<i>C12</i>	139.5
<i>H13</i> und <i>H13'</i>	8.22 und 8.40	<i>C13</i> und <i>C13'</i>	129.2 und 130.5
<i>H14</i> und <i>H14'</i>	7.75 und 7.87	<i>C14</i> und <i>C14'</i>	128.0 und 130.1
<i>H15</i> und <i>H15'</i>	-	<i>C15</i> und <i>C15'</i>	140.8 und 142.5
-	-	<i>C16</i>	131.8
<i>H17</i> und <i>H17'</i>	7.53 (ddd)	<i>C17</i> und <i>C17'</i>	132.4
<i>H18</i> und <i>H18'</i>	7.12 (d)	<i>C18</i> und <i>C18'</i>	113.7
-	-	<i>C19</i>	159.5
-	-	<i>C20</i>	141.9
<i>H21</i>	3.95 (s)	<i>C24</i>	55.6

Des Weiteren konnte die Struktur des 4-(8-Methyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin-6-yl)benzonitrils (**22e**) zweifelsfrei durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 64). Wie bereits schon bei den trimethylsilylsubstituierten 8*H*-Indolo[3,2-*a*]phenazinen **20** beobachtet wurde, liegt das anellierte Indolophenazingerüst auch hier vollkommen planar vor. Der Phenylsubstituent in 6-Position dreht sich dabei mit einem Torsionswinkel von 54.3° aus der Ebene hinaus. Es handelt sich um die Raumgruppe $P\bar{1}$ sowie um ein triklines Kristallsystem.

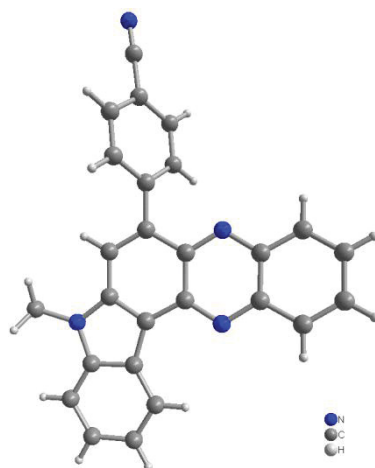


Abbildung 64: ORTEP-Darstellung des 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazins **22e**.

Darüber hinaus zeigen die Moleküle ausgeprägte dipolare π - π -Wechselwirkungen im Festkörper (Abbildung 65). Dabei interagieren die jeweiligen planaren Systeme untereinander. Diese Wechselwirkungen lassen sich repetitiv in der Kristallstruktur wiederfinden. Der Abstand beträgt dabei <3.8 Å. Zudem herrschen ausgeprägte C-H- π -Wechselwirkung zwischen den Phenylringen in 6-Position und dem Benzolring des Chinoxalingerüsts vor, die Abstände betragen dabei 2.68 Å.

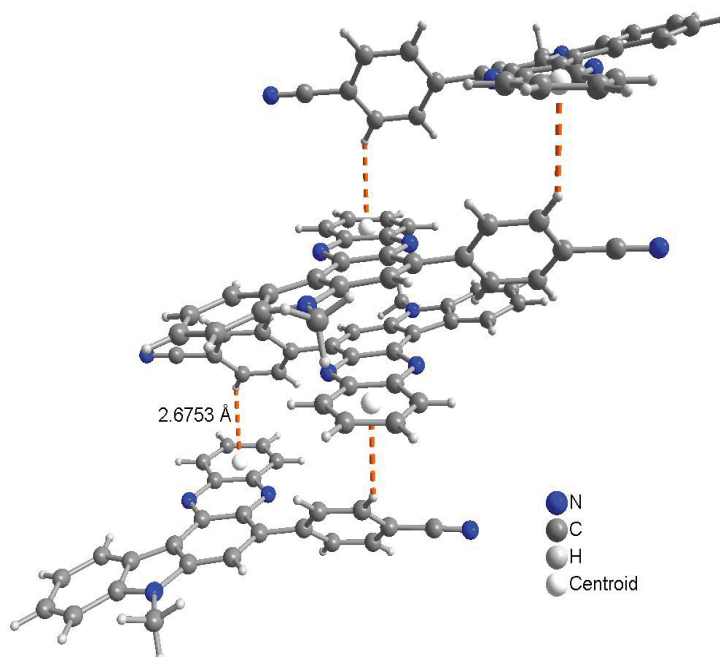


Abbildung 65: Ausschnitt aus der Kristallpackung des 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazins **22e**.

5.9.14 Absorptions- und Emissionseigenschaften der 6-Phenyl-indolo[3,2-a]-phenazine **22**

In einer Studie wurden die photophysikalischen Eigenschaften der 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-a]phenazine **22** untersucht. Durch Variation des Substituenten in 6-Position sollte dessen Einfluss auf das Chromophorsystem ermittelt werden (Abbildung 66).

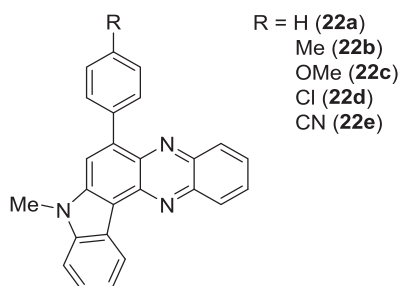


Abbildung 66: 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-a]phenazin **22** mit unterschiedlichen Substituenten.

Die 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-a]phenazine **22** wurden eingehend absorptions- und emissions-spektroskopisch untersucht (Tabelle 37). Bei den Absorptionseigenschaften zeigt sich, dass drei bis vier Maxima beobachtet werden, wobei die längstwelligen Banden in einem relativ kleinen Spektralbereich zwischen 416 bis 420 nm rangieren. Die Extinktionskoeffizienten jener Banden erstrecken sich über einen Bereich von 14200 bis 17900 L·mol⁻¹·cm⁻¹ und sind damit im Vergleich zu den bisher diskutierten Substanzklassen höher angesiedelt. Auch die übrigen Absorptionsbanden unterscheiden sich innerhalb der verschiedenen Derivate nur geringfügig (Tabelle 37). Die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f erreichen mit dem methoxy-substituierten Derivat ein Maximalwert von Φ_f 52 %.

Tabelle 37: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima, Extinktionskoeffizienten, Fluoreszenzquantenausbeuten und Stokes-Verschiebungen der Verbindungen **22a-22e**.

Verbindung	$\lambda_{\max(\text{abs})}^{[a]}$ [nm] (ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])	$\lambda_{\max(\text{em})}^{[b]}$ [nm] (Φ_f) ^[c]	Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[d]
22a	272 (75600), 300 (sh, 48200), 311 (55000), 417 (17900)	551 (0.30)	5800
22b	273 (57000), 301 (37200), 313 (33900), 418 (15200)	558 (0.38)	6000
22c	273 (52900), 303 (36700), 310 (29400), 420 (14400)	575 (0.52)	6500
22d	273 (53200), 302 (sh, 33200), 312 (33900), 417 (14200)	549 (0.25)	5800
22e	275 (50600), 312 (30200), 416 (15100)	540 (0.16)	5500

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c(\mathbf{22}) = 10^{-5}$ M. [b] Aufgenommen in CH₂Cl₂; $T = 293$ K; $c(\mathbf{22}) = 10^{-7}$ M; $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm. [c] Fluoreszenzquantenausbeute relativ zu Coumarin 153 ($\Phi_f = 0.45$) als Standard in Methanol. [d] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max(\text{abs})} - 1/\lambda_{\max(\text{em})}$.

Die jeweiligen Substituenten weisen einen ausgeprägten Einfluss auf das Emissionsverhalten der 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** auf. Es ist ein deutlicher Trend in Abhängigkeit von der Donor- bzw. Akzeptorstärke des Phenylsubstituenten erkennbar. Ausgehend von dem unsubstituierten Derivat **22a** verschiebt sich die jeweilige Emissionsbande der elektronenschiebenden Verbindungen **22b** und **22c** bathochrom. Die elektronenziehenden Pendants **22d** und **22e** dagegen resultieren in einer hypsochromen Verschiebung bezogen auf das neutrale System. Die ermittelten Stokes-Verschiebungen folgen demnach ebenfalls einer Reihenfolge. Sie steigen von dem stark elektronenziehenden Cyano- über den neutralen Wasserstoff- bis hin zu dem elektronenschiebenden Methoxysubstituenten an und erreichen damit den Maximalwert von 6500 cm⁻¹.

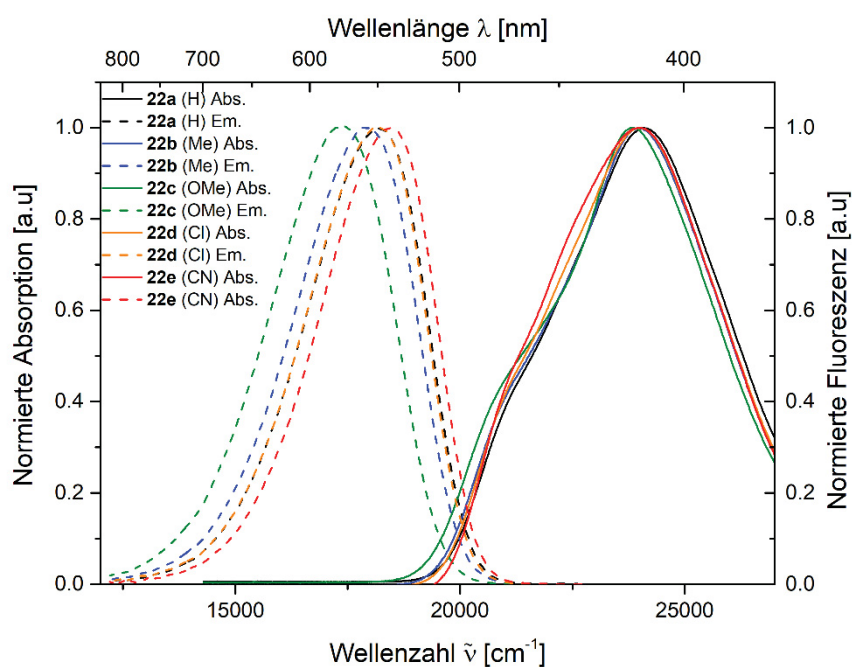


Abbildung 67: Vergleich des längstwelligsten Absorptionsmaximums und des Emissionsmaximums in Abhängigkeit des Substituenten in 6-Position (Absorptionsspektren: Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c*(**22**) = 10⁻⁵ M und Emissionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K; *c*(**22**) = 10⁻⁷ M; λ_{exc} = 420 nm (gestrichelte Linien)).

Um den Einfluss des jeweiligen Substituenten in 6-Position des Indolo[3,2-*a*]phenazins auf den elektronischen Grundzustand und den ersten angeregten Zustand zu untersuchen, wurden die längstwelligsten Absorptionsbanden, die Emissionsspektren sowie die sich ergebenden Stokes-Verschiebungen der untersuchten Serie mit den Verbindungen **22a-22e** gegen die Hammett-Parameter σ_p , σ_{p+} , σ_{p-} , σ_R und σ_I korreliert, um lineare Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu erarbeiten. Die beste Korrelation ergab sich dafür mit dem σ_{p+} -Parameter, der substanziell die positive Stabilisierung des Grundzustands [$\lambda_{(abs)max} = 140 \sigma_{p+} + 24000$ [cm⁻¹]; $R^2 = 0.95$], der Emission des polar relaxierten ersten angeregten Zustandes [$\lambda_{(em)max} = 780 \sigma_{p+} + 18500$ [cm⁻¹]; $R^2 = 0.95$] und der sich daraus ergebender Stokes-Verschiebungen [$\Delta\tilde{\nu} = 640 \sigma_{p+} + 5900$ [cm⁻¹]; $R^2 = 0.95$] widerspiegelt (Abbildung 68). Die

etwas größere Steigung der Emissionskorrelation im Vergleich zu der Absorptionskorrelation unterstreicht die polare Struktur des relaxierten angeregten Zustandes.

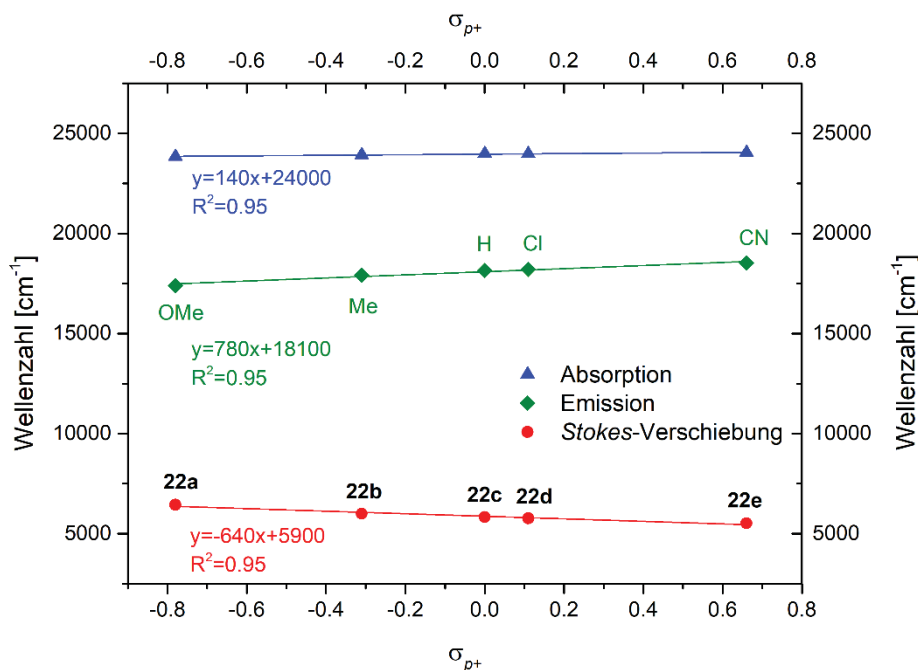


Abbildung 68: Lineare-Korrelation der Absorptions- (blaue Dreiecke), Emissionsmaxima (grüne Quadrate) $[\text{cm}^{-1}]$ und der Stokes-Verschiebungen (rote Punkte) der 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]-phenazine **22a-22e** gegen die Hammett- σ_{p+} -Parameter.

Darüber hinaus zeigt sich bei dem Vergleich der relativen Quantenausbeuten der Substanzklasse der 6-Phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** gegen die Hammett- σ_{p+} -Parameter ebenfalls eine lineare Korrelation (Abbildung 69). Die Fluoreszenzquantenausbeuten steigen mit zunehmender Elektronendichte des Substituenten in 6-Position von Φ_f 0,16 für das Cyanoderivat bis hin zu beträchtlichen Φ_f 0,52 im Fall des methoxysubstituierten Derivates. Damit kann festgehalten werden, dass durch die Implementierung von noch stärkeren Donoren eine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeuten erzielt werden kann.

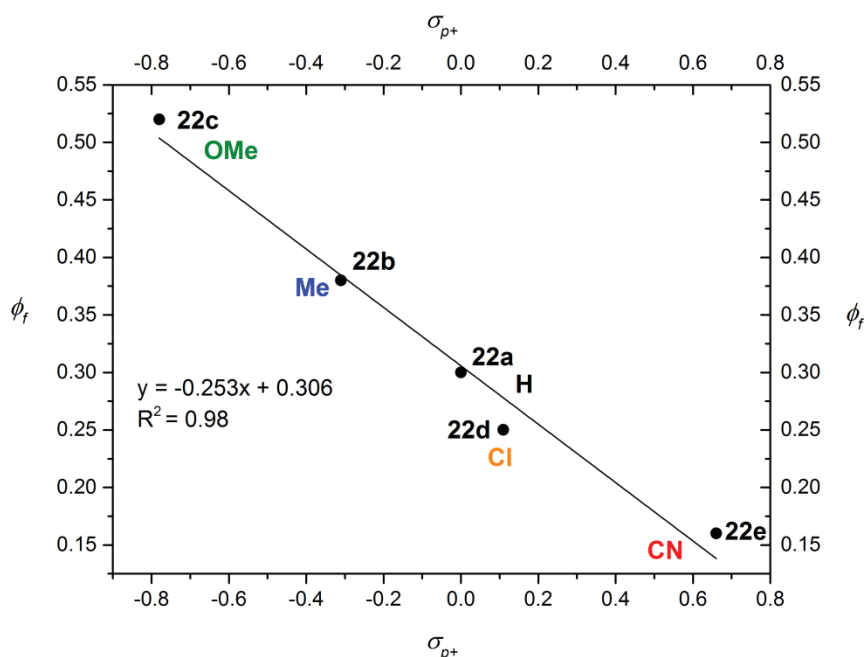


Abbildung 69: Lineare-Korrelation der relativen Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_f der 6-Phenyl-8H-indolo[3,2-a]phenazine **22a-22e** gegen die Hammett- σ_{p+} -Parameter.

Weiterhin zeigte sich, dass neben der ausgeprägten Fluoreszenz in Lösung auch eine Festkörperfluoreszenz der 6-Phenyl-8H-indolo[3,2-a]phenazine **22** augenscheinlich zu erkennen ist. Interessanterweise zeigt sich hierbei ein inverser Trend im Vergleich zu den Eigenschaften in Lösung. Das Derivat **22e** erscheint unter Bestrahlung ($\lambda_{exc} = 365$ nm) deutlich roter als die methoxysubstituierte Verbindung **22c**. Vermutlich resultieren diese Diskrepanzen aus der Anordnung der Moleküle in der Kristallpackung. Eine Verifizierung dieser Beobachtung wäre für nachfolgende Forschungsprojekte durch geeignete Festkörpermessungen wünschenswert.

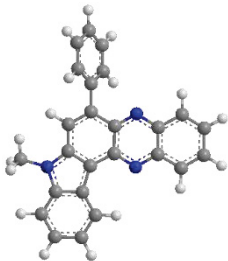
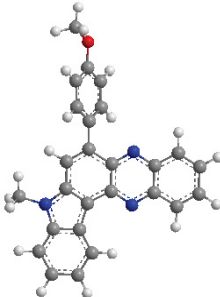
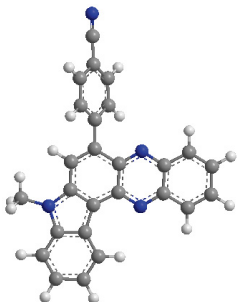


Abbildung 70: Festkörperfluoreszenz der 6-Phenyl-8H-indolo[3,2-a]phenazine **22c** (links) und **22e** (rechts), $\lambda_{exc} = 365$ nm.

5.9.15 Quantenchemische Betrachtung der 6-Phenyl-indolo[3,2-a]phenazine **22**

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen ausgewählter 6-Phenyl-indolo[3,2-a]phenazine **22** sollten die Ergebnisse der photophysikalischen Messungen untermauert werden. Dabei wurde eine Serie bestehend aus drei Vertretern mit elektroneutrale, -ziehendem und -schiebendem Substituenten in 6-Position gewählt. Zunächst wurden die Geometrien des elektronischen Grundzustands und ersten angeregten Zustands mit *Gaussian09*^[157] unter Verwendung des CAM-B3LYP-Funktional^[158] und des Pople 6-311+G(d,p)-Basissatzes^[159] optimiert. Obwohl die bereits diskutierten Molekülklassen der 3-Ethynylchinoxaline **4** als auch der 3-Triazolylchinoxaline **14** und **16** sehr gut durch das Funktional PBEh1PBE beschrieben werden konnten, greift dieses bei den untersuchten 6-Phenyl-indolo[3,2-a]phenazinen **22** nur mäßig und resultiert in einer schlechteren Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Daten. Demzufolge wurde auf die Hybrid-Austauschkorrelation CAM-B3LYP zurückgegriffen. Da die experimentelle Bestimmung der Absorptions- und Emissionseigenschaften in Dichlormethan durchgeführt wurde, wurde das polarisierbare Kontinuumsmodell (Polarizable Continuum Model, PCM)^[160] mit Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Alle Minimumstrukturen wurden eindeutig mittels numerischer Frequenzanalyse zugeordnet. Des Weiteren wurden zeitaufgelöste DFT-Rechnungen (TD-DFT-Rechnungen) durchgeführt, um das Absorptionsverhalten der untersuchten 6-Phenyl-indolo[3,2-a]phenazine **22** zu erklären und mit den experimentell erhaltenen Daten zu vergleichen. Bei dem Vergleich der geometrieoptimierten Struktur und der Verdillung des Phenylsubstituenten in 6-Position im Kristall, zeigt sich eine gute Übereinstimmung beider ermittelten Werte für das Derivat **22e** (Tabelle 38).

Tabelle 38: Geometrieoptimierte Strukturen und Torsionswinkel der Verbindungen **22a**, **22c** und **22e**.

	22a	22c	22e
Struktur			
Torsionswinkel im Grundzustand	51 °	53 °	52 °
Torsionswinkel im Kristall	-	-	54 °

Bei dem Vergleich der experimentellen Daten mit denen der quantenchemischen Untersuchung zeigt sich eine gute Übereinstimmung, wobei bei den Verbindungen **22a** und **22c** die jeweilige Schultern bei 300 und 303 nm nicht durch die Berechnungen

wiedergegeben werden (Tabelle 39). Die längstwelligsten Banden werden dabei signifikant, wie schon bei den zuvor besprochenen chinoxalinbasierten Substanzklassen der 3-Ethynylchinoxaline **4** sowie der 3-Triazolylchinoxaline **14** und **16** durch die HOMO → LUMO Übergänge wiedergegeben. Die weiteren Absorptionsmaxima rühren in erster Linie von den HOMO-1 → LUMO und HOMO-1 → LUMO+1-Übergängen her. Allerdings sind auch weitere Zustände beteiligt. Die Oszillatorenstärken, welche ein Maß für die Absorptionskoeffizienten sind, werden ebenfalls sehr gut durch die berechneten Werte widerspiegelt.

Tabelle 39: TD-DFT Berechnungen (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)) der Absorptionmaxima von den 6-Phenyl-indolo[3,2-a]phenazinen **22** unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel.

Verbindung	Experimentelle ^[a] $\lambda_{\text{max(abs)}} [\text{nm}]$ ($\epsilon [\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$)	Berechnete $\lambda_{\text{max(abs)}} [\text{nm}]$	Dominante Beiträge	Oszillatoren- stärke
22a	417 (17900)	398	HOMO→LUMO (95 %)	0.126
	311 (55000)	341	HOMO-1→LUMO (79 %) HOMO-5→LUMO (7 %) HOMO→LUMO+2 (4 %) HOMO→LUMO+3 (4 %)	0.288
	300 (sh, 48200)	-	-	-
	272 (75600)	265	HOMO→LUMO+1 (79 %) HOMO-2→LUMO+1 (5 %) HOMO-1→LUMO (3 %)	0.772
22c	420 (14400)	404	HOMO→LUMO (95 %)	0.148
	310 (29400)	341	HOMO-1→LUMO (77 %) HOMO-5→LUMO (4 %) HOMO→LUMO+1 (4 %) HOMO→LUMO+5 (3 %)	0.278
	303 (sh, 36700)	-	-	-
	273 (52900)	266	HOMO→LUMO+1 (77 %) HOMO-3→LUMO+1 (6 %) HOMO-1→LUMO+1 (2 %)	0.780
22e	416 (15100)	399	HOMO→LUMO (95 %)	0.155
	312 (30200)	344	HOMO-1→LUMO (79 %) HOMO-4→LUMO (6 %) HOMO→LUMO+2 (6 %)	0.302
	275 (50600)	273	HOMO→LUMO+1 (58 %) HOMO-2→LUMO (10 %) HOMO-4→LUMO (6 %) HOMO→LUMO+2 (6 %)	0.612

[a] Aufgenommen in Dichlormethan, $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{22a}, \mathbf{22c} \text{ und } \mathbf{22e}) = 10^{-5} \text{ M}$.

Im höchstbesetzten Molekülorbital (HOMO) ist die Elektronendichte deutlich stärker auf der Carbazoleinheit des Indolo[3,2-*a*]phenazins lokalisiert, während im niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) der Ort der höchsten Elektronendichte auf dem Phenazingerüst zu finden ist. Dies steht im Einklang mit der Betrachtung der 6-Phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** als Donor-Akzeptor-Verbindungen (Abbildung 71). Im Fall der elektroneutralen und -schiebenden Substituenten der Derivate **22a** und **22c** wird deutlich, dass sich die Koeffizientendichte im HOMO bis auf den Substituenten in 6-Position des Indolo[3,2-*a*]phenazins erstreckt. Bei der Verbindung **22e** spiegelt sich der entgegengesetzte Trend im Bezug auf die Koeffizientendichte wider. Diese Beobachtung deutet auf einen ausgeprägten Charge-Transfer-Charakter der HOMO-LUMO-Übergänge vom anellierten Indolsubstituenten auf das Phenazingerüst hin.

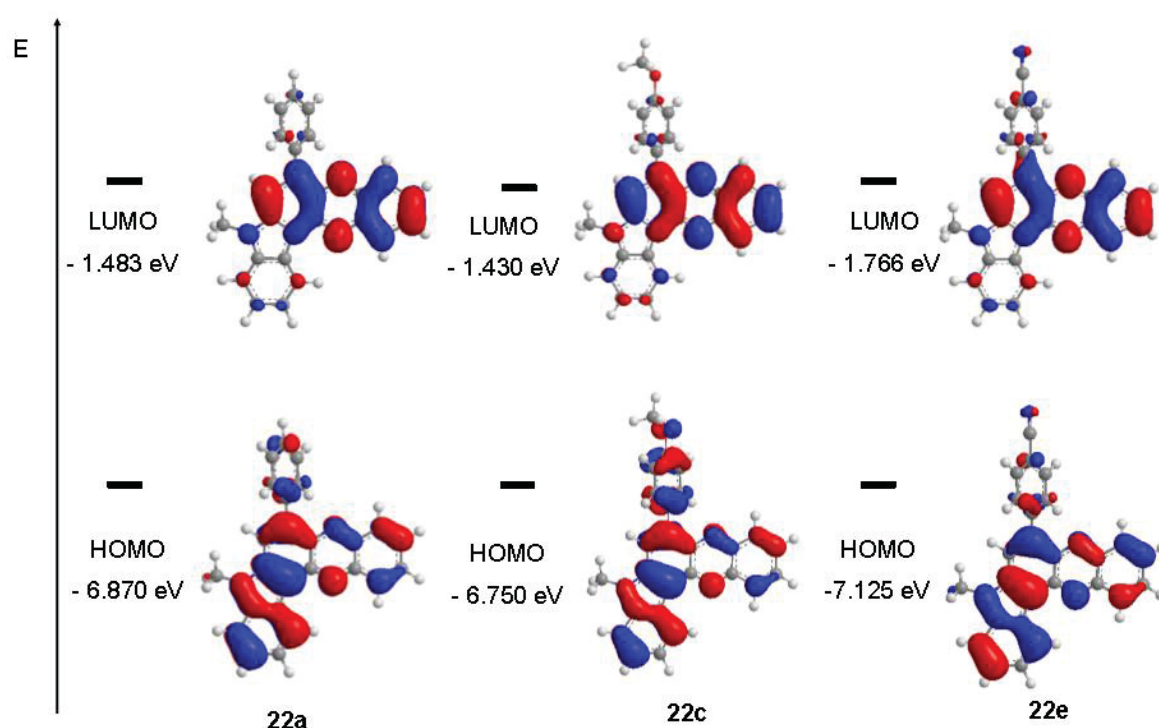


Abbildung 71: Ausgewählte berechnete *Kohn-Sham* Grenzorbitale für die Serie **22a**, **22c** und **22e** unter Anwendung des Polarizable Continuum Model (PCM) mit Dichlormethan als Lösungsmittel (*Gaussian09* (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p))).

5.9.16 Fazit zu den Indolo[3,2-*a*]phenazinen **20-23**

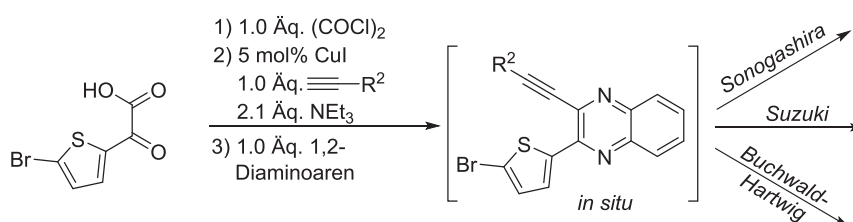
Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine neuartige Synthesemethode zum Aufbau der Indolo[3,2-*a*]phenazine unter ungewöhnlicher 1,2-Silylwanderung etabliert werden konnte. Die Gold(III)-katalysierte Reaktion erlaubt den selektiven Aufbau von 11 Beispielen der Indolo[3,2-*a*]phenazine sowie einem Derivat der Benzo[4,5]thieno[3,2-*a*]phenazine. Darüber hinaus konnte eine deutliche Abhängigkeit der Ausbeuten in Bezug auf das Substitutionsmuster der Indolfragmente beobachtet werden. Am besten geeignet für die Synthese sind sterisch wenig anspruchsvolle Reste sowie elektronenschiebende Gruppen in 5-Position des Indols. Durch die erfolgreiche *ipso*-Substitution an 6-Position des Molekülgerüsts ist es gelungen einen hochreaktiven Ankerpunkt für nachfolgende Transformationen zu implementieren. Somit war es möglich an ausgewählten Beispielen unter Anwendung der *Suzuki*- als auch der *Sonogashira*-Kupplung eine strukturelle Expansion zu demonstrieren. Durch die Erarbeitung der Ein-Topf-Sequenz wurde der erste Grundstein gelegt um das *in situ* erzeugte Iod-indolo[3,2-*a*]phenazin als Synthesebaustein für den raschen und effizienten Aufbau strukturell diverser Molekülstrukturen zu nutzen. Darüber hinaus sollten auch die TMS substituierten Indolo[3,2-*a*]phenazine die Möglichkeit zur Etablierung von reichhaltiger Folgechemie bieten, beispielsweise über den Weg der *Hiyama*-Kupplung.

Durch die Cylcoisomerisierung wird gleichzeitig auch eine strukturelle Fixierung herbeigeführt, welche in der Konstruktion eines planaren Donor-Akzeptor-Systems resultiert. Durch die systematische Einführung von elektronisch diversen Substituenten in 6-Position konnten im Anschluss umfassende photophysikalische Studien zur Erarbeitung von fundamentalen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erfolgen. Hierbei zeigte sich, dass eine starke Abhängigkeit des Absorptions- und Emissionsverhaltens in Bezug auf den jeweiligen Substituenten vorherrscht. Die 6-Phenyl-indolo[3,2-*a*]phenazine **22** zeichnen sich durch hohe Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f aus. Darüber hinaus lassen sich alle ermittelten photophysikalischen Daten einwandfrei mit den *Hammett*- σ_{p+} -Parametern korrelieren und ergeben sehr gute Übereinstimmungen. Die quantenmechanischen Studien auf DFT-Basis sind in gutem Einklang mit den experimentellen Ergebnissen.

6 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte demonstriert werden, dass das Substratspektrum der Aktivierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensationssequenz (AACK-Sequenz) durch den Einsatz neuartiger Glyoxylsäuren deutlich erweitert werden konnte. Dadurch wurde es möglich *para*-substituierte sechsgliedrige Ringsysteme zu implementieren. Darüber hinaus konnten weitere Substituenten eingeführt werden, die *bis dato* über die komplementäre Glyoxylierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensations-Sequenz (GACK-Sequenz) nicht zugänglich waren. Die Emissionssolvatochromie der ersten Generation der 3-Ethynylchinoxaline konnte eindrucksvoll verbessert und gesteigert werden und deckt nun in Abhängigkeit des polaren Mediums fast das komplette Spektrum ab. Darüber hinaus war es möglich Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mittels geeigneter Korrelationen mit den *Hammett*-Parametern zu erarbeiten. Die gewonnenen Erkenntnisse wären nun ein Ansatzpunkt für nachfolgende Forschungsprojekte, wie die Nutzung der polaritäts-sensitiven Moleküle als Sensoren für die Visualisierung von unterschiedlichen Prozessen.

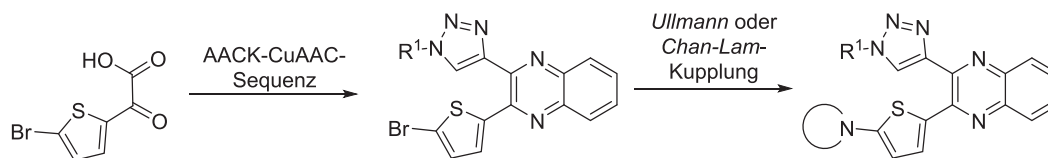
Durch die gezielte Funktionalisierung und Erweiterung ausgewählter 3-Ethynylchinoxalin-derivate durch nachfolgende Kreuzkupplungs-Reaktionen konnten erstmals auch elektronenziehende Substituenten in das chinoxalinbasierte Gerüst in 2-Position eingebaut werden. Zudem zeigten besondere Substitutionsmuster mit frei drehbaren Phenylringen ausgeprägtes aggregations-induziertes Emissionsverhalten. Dieser Aspekt könnte sich als besonders vorteilhaft für die Visualisierung unter physiologischen Bedingungen herausstellen. Allerdings müsste hierfür die Molekülstruktur in sofern modifiziert werden, dass wasserlösliche Gruppen eingefügt werden. Darüber hinaus wäre es aus methodischer Sicht äußerst vorteilhaft die Synthese der thiophenverbrückten 3-Triisopropylchinoxaline ebenfalls im Sinne einer Multikomponentenreaktion durchzuführen (Schema 49). Hierzu wurden bis jetzt nur erfolglose Experimente durchgeführt.



Schema 49: Multikomponentenreaktion auf Basis von *in situ* erzeugten 3-Ethynylchinoxalinen.

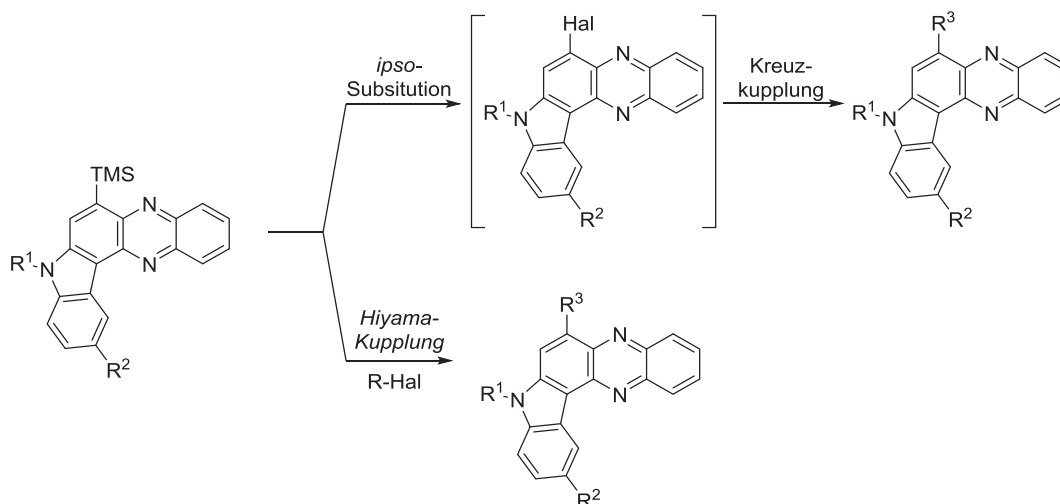
Bei der Arbeit mit den 3-Triazolylochinoxalinen bleiben im Wesentlichen zwei interessante Fragestellungen offen. Durch die diversitätsorientierte Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition im Ein-Topf-Verfahren konnte bereits anhand erster Beispiele demonstriert werden, dass auch Amidfunktionalitäten erfolgreich eingesetzt werden können. Die Anknüpfung von vielversprechenden Peptidbausteinen wäre nun ein denkbarer Folgeschritt. Diese Strukturen könnten dann für biomedizinische Assays Verwendung finden. Darüber hinaus wäre eine

methodische Weiterentwicklung der Synthese von enormem Interesse. Eine weitere sequentielle Nutzung des Katalysators für eine zusätzliche Transformation wäre von hohem Interesse. Hierfür eignete sich die ebenfalls Kupfer-katalysierte *Ullmann* oder die *Chan-Lam*-Kupplung. Somit wäre der Aufbau einer weiteren Substanzbibliothek im Sinne einer Sechs-Komponenten-Synthese möglich (Schema 50).



Schema 50: AACK-Sequenz mit nachfolgender Transformation zu 3-Triazolyl-5-aminchinoxalinen.

Während der praktischen Arbeit wurden einige erfolglosen Experimente unternommen die trimethylsilylsubstituierten Indolo[3,2-*a*]phenazine mit gängigen Reagenzien zu entschützen. Die Versuche blieben allerdings erfolglos. Nichtsdestotrotz sollten die trimethylsilylsubstituierten Indolo[3,2-*a*]phenazine die Möglichkeit für weitere Transformationsansätze bieten. Anhand der *Suzuki*- und der *Sonogashira*-Kupplung konnte dies bereits demonstriert werden. Neben der Implementierung einer reaktiven Halogenfunktionalität an der 6-Position über eine *ipso*-Substitution könnte auch direkt die Silylgruppe für eine *Hiyama*-Kupplung genutzt werden (Schema 51). Der Spielraum der Derivatisierung und gleichzeitigen Dekoration des Indolo[3,2-*a*]phenazins wäre dabei sehr vielfältig und würde neuartige Chromophorsysteme hervorbringen, die auf ihre Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hin untersucht werden könnten.



Schema 51: Derivatisierungsmöglichkeiten der Indolo[3,2-*a*]phenazine.

Neben der *ipso*-Substitution mit Halogenreagenzien, bestünde auch die Möglichkeit Carbonylfunktionalitäten an der 6-Position des Indolo[3,2-*a*]phenazins einzuführen, welche reaktive Ankerpunkte für Folgereaktionen darstellen.

7 Experimentaltteil

7.1 Anmerkungen zu den allgemeinen Versuchsbedingungen und analytischen Methoden

Sämtliche Reaktionen, sofern nicht anders angegeben, wurden mittels *Schlenk*-, Septum- und Kanülentechnik durchgeführt. Die dafür verwendeten Lösungsmittel (THF, 1,4-Dioxan, CH_2Cl_2) wurden einem *Solvent purification system MB-SPS-800* der Firma *MBraun* (Garching, Deutschland) entnommen. Toluol wurde frisch nach Standardvorschriften unter Stickstoffatmosphäre mit Natrium/Benzophenon getrocknet^[242] und in einem *Schlenk*-Kolben unter Schutzgasatmosphäre (N_2/Ar) über Molekularsieb 4 Å gelagert. Reaktionen bei tiefen Temperaturen wurden in Kühlbädern (Aceton/Trockeneis, Eis/Wasser bzw. Eis/Salzmischungen) durchgeführt.

Die verwendeten, nicht selbst hergestellten Chemikalien wurden von den Firmen *ABCR GmbH & Co. KG* (Karlsruhe, Deutschland), *Acros Organics* (Geel, Belgien), *Sigma Aldrich Chemie GmbH* (St. Louis, USA), *Fluka AG* (Steinheim, Deutschland), *Merck KGaA* (Darmstadt, Deutschland), *J&K Scientific* (Lommel, Belgien), *Alfa Aesar* (Massachusetts, USA) und *OxChem* (Dallas, USA) erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Alle weiteren verwendeten Edukte waren im Arbeitskreis ohne Reinheitsangabe vorrätig.

Die säulenchromatographische Aufreinigung wurde entweder mittels Flash-Technik bei einem Überdruck von zwei Bar Druckluft oder an einem Chromatographieautomaten *SP1* der Firma *Biotage* mit der Säulengröße SP-SNAP 100 g unter Verwendung des nachfolgend genannten Kieselgels und Celites[®] durchgeführt. Als Eluent für die Säulenchromatographie und die Dünnschichtchromatographie wurden verschiedene Mischungen aus Petrolether 40-60 °C/Ethylacetat (PE/EE), Petrolether 40-60 °C/Aceton (PE/Aceton) und Dichlormethan/Methanol ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) verwendet.

Säulenchromatographie:

Für die Säulenchromatographie fanden folgende Produkte Anwendung:

1. Kieselgel 60, Korngröße 0.040-0.063 mm, *Fluka AG* (Steinheim, Deutschland) und *Machery Nagel* (Düren, Deutschland)
2. Kieselgel 60, Korngröße 0.015-0.040 mm, *Merck KGaA* (Darmstadt, Deutschland)
3. Celite[®] 545, Korngröße 0.02-0.1 mm, *Merck KGaA* (Darmstadt, Deutschland)
4. Seesand reinst, *AppliChem* (Chicago, USA)

Reaktionskontrolle:

Mittels Dünnschichtchromatographie wurde der Reaktionsfortschritt qualitativ verfolgt. Hierzu wurden Aluminiumfertigfolien F₂₅₄, beschichtet mit Kieselgel 60 der Firma *Merck KGaA*,

verwendet. Zur Detektion wurde mit UV-Licht der Wellenlängen 254 und 365 nm bestrahlt und falls nötig in wässriger Kaliumpermanganatlösung entwickelt.

Analytische Methoden:

^1H -, ^{13}C - und DEPT-135-NMR-, sowie H-H-COSY, NOESY, HSQC und HMBC-Spektren wurden auf den Geräten *Avance III - 600* sowie *Avance III - 300* der Firma *Bruker* (Karlsruhe, Deutschland) aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten CDCl_3 , Aceton- d_6 und Toluol- d_8 . Als interner Standard wurde bei der Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren das Restprotonensignal der entsprechenden Lösungsmittel gelockt (CDCl_3 : δ 7.26, Aceton- d_6 : δ 2.05, Toluol- d_8 : δ 2.08). Falls dies wegen überlagernder Signale nicht möglich war, wurde das Signal von Tetramethylsilan (δ 0.00) verwendet. Bei den ^{13}C -Spektren wurde ebenfalls die Resonanz des Lösungsmittels als interner Standard gelockt (CDCl_3 : δ 77.00, Aceton- d_6 : δ 28.80, Toluol- d_8 : δ 20.43). Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: Quartett, sext: Sextett, sept: Septett, dd: Dublett eines Dubletts, ddd: Dublett eines Dubletts eines Dubletts, dt: Dublett eines Triplets, dq: Dublett eines Quartetts, tdd: Triplett eines Dubletts eines Dubletts und m: Multiplett. Die Zuordnung der quartären Kohlenstoffkerne, Methin-, Methylen- und Methylgruppen wurde anhand von DEPT-135-Spektren vorgenommen. Bei der Beschreibung der ^{13}C -NMR-Spektren wurden primäre Kohlenstoffkerne mit CH_3 , sekundäre Kohlenstoffkerne mit CH_2 , tertiäre Kohlenstoffkerne mit CH und quartäre Kohlenstoffkerne mit C_{quat} bezeichnet.

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte in einer kleinvolumigen Zelle (4 mL) mit einer Dreielektrodenanordnung. Als Arbeitselektrode kam ein mit Glas ummantelter Platindraht ($A = 0.031416 \text{ cm}^2$) zum Einsatz, während als Referenzelektrode eine feste Ag/AgCl -Elektrode verwendet wurde, welche mit einer wässrigen Kaliumchlorid Lösung gefüllt wurde (3.5 M). Die Gegenelektrode bestand aus einem Platindraht. Als Elektrolyt wurde eine 0.1 M Lösung aus Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat in trockenem Dichlormethan verwendet. Die Leitsalzlösung und die Proben wurden in die Messzelle eingewogen und fünf Minuten lang unter Rühren mit Argon gespült. Als Potentiostat/Galvanostat wurde das Model 263A der Firma *E&G Princeton Applied Research* (USA, Illinois) verwendet, welcher mit dem Programm PowerSuite Revision 2.12.1 der Firma *Princeton Applied Research PerkinElmer Instruments* gesteuert wurde. Die Messungen wurden mit Vorschubgeschwindigkeiten von 100, 250, 500 und 1000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durchgeführt. Als interne Standards wurden Decamethylferrocen: $[\text{FeCp}^*_2]/[\text{FeCp}^*_2]^+$ (**6I**) und Ferrocen: $[\text{FeCp}_2]/[\text{FeCp}_2]^+$ (**10b**) verwendet. Das absolute Potential von $[\text{FeCp}^*_2]/[\text{FeCp}^*_2]^+$ wurde gegen $[\text{FeCp}_2]/[\text{FeCp}_2]^+$ ($E_0^{0/+1} = 450 \text{ mV}$)^[243] bestimmt, wodurch $E_0^{0/+1} = -95 \text{ mV}$ für $[\text{FeCp}^*_2]/[\text{FeCp}^*_2]^+$ ermittelt werden konnte. Die bestimmten Potentiale sind das arithmetische Mittel der Potentiale bei den verschiedenen, oben genannten Vorschubgeschwindigkeiten.

Die Massenspektren wurden auf folgenden Geräten gemessen:

EI-Massenspektren: *TSQ 7000* und dem *MAT 8200* der Firma *Finnigan*, GC-Massenspektren: *Trace DSQ* der Firma *Thermo Finnigan*; MALDI-Massenspektren: *Ultraflex MS* der Firma *Bruker* (Karlsruhe, Deutschland), ESI-HR-Massenspektren: *UHR-QTOF maXis 4G* der Firma *Bruker Daltonics* (Karlsruhe, Deutschland).

Die IR-Spektren wurden mit einem *IRAffinity-1* der Firma *Shimadzu* (Kyōto, Japan) unter Anwendung der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) aufgenommen. Dabei wurden die erhaltenen Feststoffe und Öle als solche aufgetragen und vermessen. Die Intensitäten der Banden wurden als stark, mittel und schwach charakterisiert und sind mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) abgekürzt.

Die Absorptionsspektren wurden an einem *Lambda 19* der Firma *PerkinElmer* (Waltham, USA) und die Emissionsspektren an einem *Hitachi F7000 Fluoreszenzspektrometer* (Tokio, Japan) aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel entsprachen den Reinheitsgraden HPLC grade bzw. p. a..

Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) der Substanzklasse der 3-Ethynylchinoxaline **4** wurden mit einem Aufbau bestehend aus einem *Thermovar* der Firma *Reichert* Schmelzpunktbestimmungsmikroskop, einem *6000A DC Power Supply* der Firma *PeakTech* (Ahrensburg, Deutschland) und einem digitalen Thermometer *D2400* der Firma *Norma* bestimmt. Alle anderen Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mit einem *Melting Point B-540* der Firma *Büchi* (Essen, Deutschland) bestimmt.

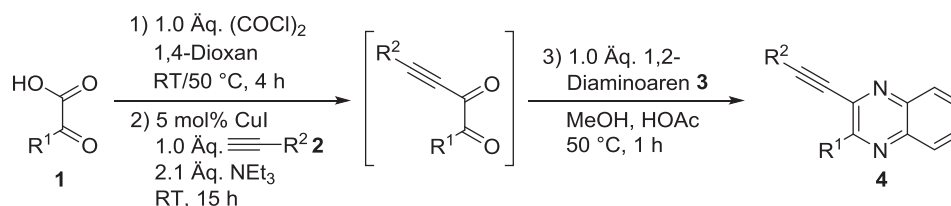
Die Elementaranalysen wurden mit einem *Series II Analyser 2400* der Firma *PerkinElmer* (Waltham, USA) oder einem *Vario Micro Cube* am Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* durchgeführt.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. *Christoph Janiak* von *Irina Gruber* (**4s**, **20a** und **22e**) oder *Maximilian Klopotowski* (**14b**) an der *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* mit einem *Kappa APEX-II-CCD* der Firma *Bruker* (Karlsruhe, Deutschland) durchgeführt.

Die Filme der Verbindungen **6l** und **10b** wurden wie folgt hergestellt. Zunächst wurde PMMA in 0.80 mL CH₂Cl₂ HPLC grade gelöst und mit 1 wt.% des jeweiligen Chromophors versetzt. Dann wurde die Mischung gerührt, bis eine homogene Verteilung erreicht war. Danach wurde die homogene Lösung auf Glassplatten gegossen, sodass eine möglichst glatte Oberfläche entstand. Die Glassoberfläche wurden zuvor gründlich mit Isopropanol gereinigt. Die beschichteten Platten wurden dann in einem Trockenschrank bei 60 °C über Nacht getrocknet und direkt im Anschluss mit dem Fluoreszenzgerät *LS55* der Firma *PerkinElmer* (Waltham, USA) Spektrometer vermessen.

7.2 Synthese der 3-Ethynylchinoxaline **4** mittels AACK-Sequenz

7.2.1 Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten



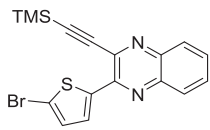
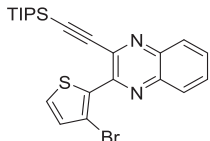
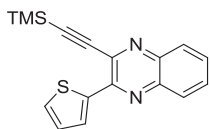
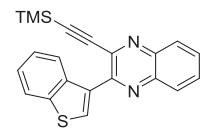
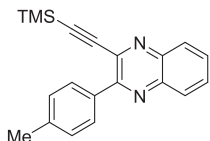
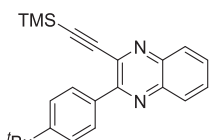
In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurden 2.00 mmol der Glyoxylsäure **1** in 5.0 mL 1,4-Dioxan unter Schutzgasatmosphäre (N₂ oder Ar) vorlegt. Über eine Kanüle wurde die Lösung 5 min lang mit N₂/Ar entgast und im Anschluss 0.18 mL Oxalylchlorid (2.00 mmol, 1.0 Äq.) tropfenweise über das Septum zugegeben. Nach weiteren 5 min Rühren bei RT (Wasserbad) wurde das Reaktionsgemisch 4 h lang bei 50 °C (Ölbad) gerührt. Nachdem die Reaktion wieder auf RT abgekühlt wurde (5 min, Wasserbad), erfolgte die Zugabe von 20 mg CuI (0.10 mmol, 5 mol %), des terminalen Alkins **2** (2.00 mmol, 1.0 Äq.) und 0.59 mL NEt₃ (2.10 mmol, 2.1 Äq.). Die folgende Reaktionszeit betrug 15 h bei Raumtemperatur. Dann wurden 2 mL MeOH, 1,2-Diaminoaren **3** (2.00 mmol, 1.0 Äq.) und 0.23 mL Essigsäure (2.0 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben und die Mischung wurde bei 50 °C 1 h lang zur Reaktion gebracht. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von 10 mL destilliertes Wasser beendet. Die organische Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Aufreinigung an Celite® adsorbiert. Diese erfolgte mit dem Chromatographieautomaten an Kieselgel 60 mit Eluentengemischen bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat.

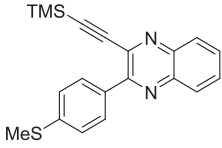
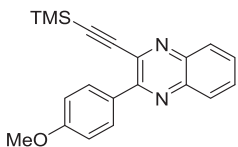
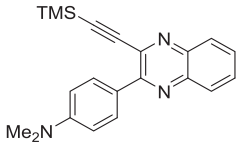
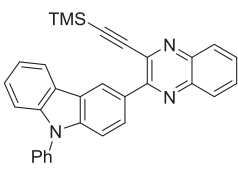
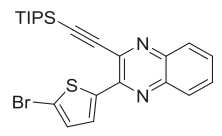
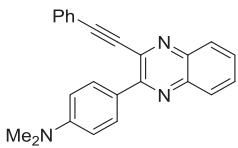
Abweichungen von der allgemeinen Versuchsdurchführung:

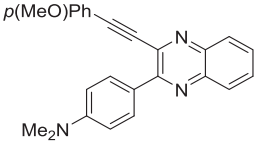
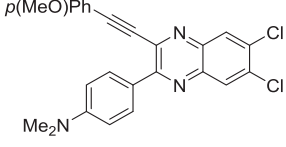
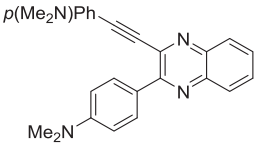
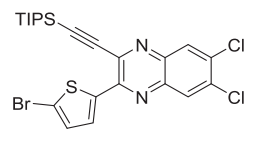
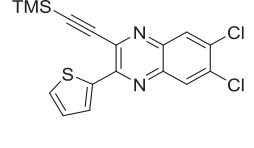
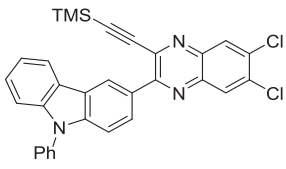
Verbindung **4j**, **4m-4p**, **4t-4v** und **4y**: Der erste Reaktionsschritt (Aktivierung) betrug 4 h bei Raumtemperatur.

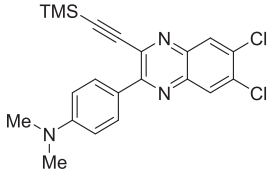
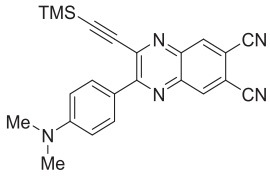
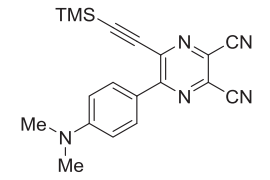
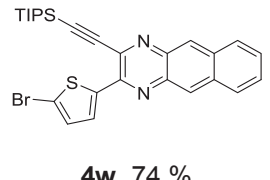
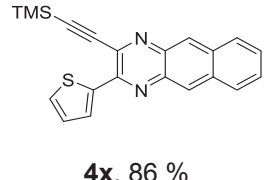
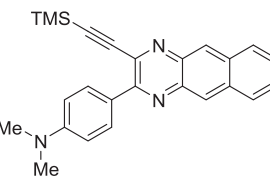
Verbindung **4v**: Der letzte Reaktionsschritt (Cyclokondensation) wurde für 2 h gerührt.

Tabelle 40: Experimentelle Details zur Synthese der 3-Ethynylchinoxaline **4**.

Eintrag	Glyoxylsäure 1 [Einwaage]	Alkin 2 [Einwaage]	1,2-Diamino- aren 3 [Einwaage]	3-Ethynylchinoxalin 4 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R_f
1	2-Bromthiophen- glyoxylsäure (1a) 470 mg (2.00 mmol)	Trimethylsilyl- acetylen (2a) 0.28 mL (2.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 216 mg (2.00 mmol)	 4a , 78 % (603 mg, 1.56 mmol)	PE/EE 40:1 0.31
2	3-Bromthiophen- glyoxylsäure (1b) 470 mg (2.00 mmol)	Triisopropyl- silylacetylen (2b) 0.45 mL (2.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 216 mg (2.00 mmol)	 4b , 31 % (239 mg, 0.62 mmol)	PE/EE 25:1 0.28
3	Thiophenyl- glyoxylsäure (1c) 319 mg (2.00 mmol)	Trimethyl- silylacetylen (2a) 0.28 mL (2.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 216 mg (2.00 mmol)	 4c , 88 % (540 mg, 1.75 mmol)	PE/EE 25:1 0.22
4	Benzo[<i>b</i>]thiophen- glyoxylsäure (1d) 415 mg (2.00 mmol)	Trimethyl- silylacetylen (2a) 0.28 mL (2.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 216 mg (2.00 mmol)	 4d , 43% (306 mg, 0.85 mmol)	PE/EE 50:1 0.27
5	4-Methylphenyl- glyoxylsäure (1f) 367 mg (2.00 mmol)	Trimethyl- silylacetylen (2a) 0.28 mL (2.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 216 mg (2.00 mmol)	 4f , 58% (367 mg, 1.16 mmol)	PE/EE 20:1 0.28
6	4- <i>tert</i> -Butylphenyl- glyoxylsäure (1g) 206 mg (1.00 mmol)	Trimethyl- silylacetylen (2a) 0.14 mL (1.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 108 mg (1.00 mmol)	 4g , 82% (295 mg, 0.82 mmol)	PE/EE 20:1 0.26

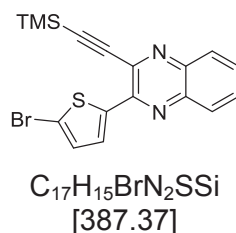
Eintrag	Glyoxylsäure 1 [Einwaage]	Alkin 2 [Einwaage]	1,2-Diamino- aren 3 [Einwaage]	3-Ethynylchinoxalin 4 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R_f
7	4-Methylthio- phenyl- glyoxylsäure (1h) 176 mg (1.00 mmol)	Trimethyl- silylacetylen (2a) 0.14 mL (1.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 108 mg (1.00 mmol)	 4h , 46 % (162 mg, 0.46 mmol)	PE/EE 15:1 0.26
8	4-Methoxyphenyl- glyoxylsäure (1i) 180 mg (1.00 mmol)	Trimethyl- silylacetylen (2a) 0.14 mL (1.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 108 mg (1.00 mmol)	 4i , 55 % (183 mg, 0.55 mmol)	PE/EE 15:1 0.28
9	4-Dimethylamino- phenyl- glyoxylsäure (1j) 386 mg (2.00 mmol)	Trimethyl- silylacetylen (2a) 0.28 mL (2.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 316 mg (2.00 mmol)	 4j , 42 % (290 mg, 0.84 mmol)	PE/EE 10:1 0.29
10	9-Phenyl-9H- carbazol- glyoxylsäure (1k) 315 mg (1.00 mmol)	Trimethyl- silylacetylen (2a) 0.14 mL (1.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 108 mg (1.00 mmol)	 4k , 87 % (540 mg, 1.75 mmol)	PE/EE 20:1 0.16
11 ^[a]	2-Bromthiophen- glyoxylsäure (1a) 235 mg (1.00 mmol)	Triisopropyl- silylacetylen (2b) 0.22 mL (1.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 108 mg (1.00 mmol)	 4l , 91 % (431 mg, 0.91 mmol)	PE/EE 25:1 0.47
12 ^[a]	4-Dimethylamino- phenyl- glyoxylsäure (1j) 193 mg (1.00 mmol)	Phenyl- acetylen (2c) 103 mg (1.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 108 mg (1.00 mmol)	 4m , 53 % (187 mg, 0.53 mmol)	PE/EE 8:1 0.17

Eintrag	Glyoxylsäure 1 [Einwaage]	Alkin 2 [Einwaage]	1,2-Diamino- aren 3 [Einwaage]	3-Ethynylchinoxalin 4 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R_f
13 ^[a]	4-Dimethylamino- phenyl- glyoxylsäure (1j) 193 mg (1.00 mmol)	4-Methoxy- phenyl- acetylen (2d) (132 mg) (1.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 108 mg (1.00 mmol)	 4n , 60 % (227 mg, 0.60 mmol)	PE/EE 10:1 0.18
14 ^[a]	4-Dimethylamino- phenyl- glyoxylsäure (1j) 193 mg (1.00 mmol)	4-Methoxy- phenyl- acetylen (2d) (132 mg) (1.00 mmol)	1,2-Diamino- 4,5-dichlor- benzol (3b) 181 mg (1.00 mmol)	 4o , 24 % (109 mg, 0.24 mmol)	PE/EE 10:1 0.17
15 ^[a]	4-Dimethylamino- phenyl- glyoxylsäure (1j) 193 mg (1.00 mmol)	4-Dimethyl- amino- phenyl- acetylen (2e) (145 mg) (1.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 108 mg (1.00 mmol)	 4p , 28 % (110 mg, 0.28 mmol)	PE/EE 8:1 0.10
16	2-Bromthiophen- glyoxylsäure (1a) 470 mg (2.00 mmol)	Triisopropyl- silylacetylen (2b) 0.45 mL (2.00 mmol)	1,2-Diamino- 4,5-dichlor- benzol (3b) 361 mg (2.00 mmol)	 4q , 69 % (735 mg, 1.38 mmol)	PE/EE 15:1 0.27
17	Thiophenyl- glyoxylsäure (1c) 319 mg (2.00 mmol)	Trimethyl- silylacetylen (2a) 0.28 mL (2.00 mmol)	1,2-Diamino- 4,5-dichlor- benzol (3b) 361 mg (2.00 mmol)	 4r , 88% (528 mg, 1.71 mmol)	PE/EE 10:1 0.40
18	9-Phenyl-9H- carbazol-3-yl- glyoxylsäure (1k) 315 mg (1.00 mmol)	Trimethyl- silylacetylen (2a) 0.14 mL (1.00 mmol)	1,2-Diamino- 4,5-dichlor- benzol (3b) 181 mg (1.00 mmol)	 4s , quant. (535 mg, 1.00 mmol)	PE/EE 25:1 0.25

Eintrag	Glyoxylsäure 1 [Einwaage]	Alkin 2 [Einwaage]	1,2-Diamino- aren 3 [Einwaage]	3-Ethynylchinoxalin 4 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R_f
19	4-Dimethylamino- phenyl- glyoxylsäure (1j) 386 mg (2.00 mmol)	Trimethyl- silylacetylen (2a) 0.28 mL (2.00 mmol)	1,2-Diamino- 4,5-dichlor- benzol (3b) 361 mg (2.00 mmol)	 4t , 35 % (241 mg, 0.70 mmol)	PE/EE 6:1 0.10
20	4-Dimethylamino- phenyl- glyoxylsäure (1j) 193 mg (1.00 mmol)	Trimethyl- silylacetylen (2a) 0.14 mL (1.00 mmol)	4,5-diamino- phthalonitril (3c) 166 mg (1.00 mmol)	 4u , 30 % (118 mg, 0.30 mmol)	PE/EE 8:1 0.21
21	4-Dimethylamino- phenyl- glyoxylsäure (1j) 386 mg (2.00 mmol)	Trimethyl- silylacetylen (2a) 0.28 mL (2.00 mmol)	2,3-Diamino- maleonitril (3d) 221 mg (2.00 mmol)	 4v , 48 % (330 mg, 0.96 mmol)	PE/EE 8:1 0.17
22	2-Bromthiophen- glyoxylsäure (1a) 470 mg (2.00 mmol)	Triisopropyl- silylacetylen (2b) 0.45 mL (2.00 mmol)	2,3-Naphthalen- diamin (3e) 326 mg (2.00 mmol)	 4w , 74 % (773 mg, 1.49 mmol)	PE/EE 25:1 0.30
23	Thiophenyl- glyoxylsäure (1c) 319 mg (2.00 mmol)	Trimethyl- silylacetylen (2a) 0.28 mL (2.00 mmol)	2,3-Naphthalen- diamin (3e) 326 mg (2.00 mmol)	 4x , 86 % (617 mg, 1.73 mmol)	PE/EE 25:1 0.25
24	4-Dimethylamino- phenyl- glyoxylsäure (1j) 386 mg (2.00 mmol)	Trimethyl- silylacetylen (2a) 0.28 mL (2.00 mmol)	2,3-Naphthalen- diamin (3e) 326 mg (2.00 mmol)	 4y , 46 % (366 mg, 0.93 mmol)	PE/EE 7:1 0.30

[a] Synthese von Simon P. Höwedes.

7.2.2 Spektroskopische Daten

2-(5-Bromthiophenyl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**4a**)^[138]

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 603 mg (1.56 mmol, 78 %) eines hellgelben Feststoffs.

Smp.: 122 °C.

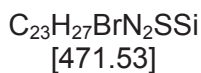
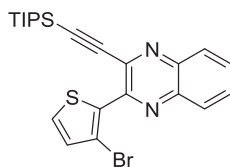
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.37 (s, 9 H), 7.12 (dd, J = 4.1 Hz, J = 0.6 Hz, 1 H), 7.66-7.77 (m, 2 H), 7.95-8.07 (m, 2 H), 8.30 (dd, J = 4.1 Hz, J = 0.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ -0.5 (CH₃), 102.9 (C_{quat}), 103.3 (C_{quat}), 118.7 (C_{quat}), 128.9 (CH), 130.3 (CH), 130.5 (CH), 130.9 (CH), 131.4 (CH), 134.4 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 140.6 (C_{quat}), 143.6 (C_{quat}), 146.6 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 388 ([M(⁸¹Br)]⁺, 21), 386 ([M(⁷⁹Br)]⁺, 20), 373 ([M(⁸¹Br)-CH₃]⁺, 25), 371 ([M(⁷⁹Br)-CH₃]⁺, 24), 307 ([M(⁸¹Br)-CH₃]⁺, 17), 292 ([M(⁸¹Br)-CH₃]⁺, 12), 291 ([M-C₅H₉Si]⁺, 5), 289 ([M-C₅H₉Si]⁺, 6), 277 ([M(⁸¹Br)-(CH₃)₂]⁺, 25), 129 (93), 125 (17), 113 (26), 112 (31), 97 ([C₅H₉Si]⁺, 56), 85 (52), 83 (71), 71 (93), 69 (47), 59 (13), 57 ([M]⁺, 100), 55 (64), 43 ([CH₃Si]⁺, 55), 41 (35).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3120 (w), 3061 (w), 3026 (w), 2951 (w), 2916 (w), 2895 (w), 2849 (w), 2785 (w), 2162 (w), 1964 (w), 1560 (w), 1522 (w), 1460 (w), 1427 (m), 1395 (w), 1333 (m), 1312 (w), 1248 (m), 1213 (m), 1179 (m), 1134 (m), 1119 (w), 1069 (w), 982 (m), 932 (w), 912 (w), 845 (s), 804 (m), 791 (m), 758 (s), 737 (m), 710 (w), 667 (m), 635 (m), 619 (m).

EA: C₁₇H₁₅BrN₂SSi [387.4] Ber.: C 52.71, H 3.90, N 7.23, S 8.28; Gef.: C 52.80, H 3.97, N 7.04, S 8.49.

2-(4-Bromthiophenyl)-3-((triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**4b**)^[138]

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 292 mg (0.62 mmol, 31 %) eines orange braunen Feststoffs.

Smp.: 127 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.02-1.13 (m, 21 H), 7.09 (d, J = 5.3 Hz, 1 H), 7.45 (d, J = 5.3 Hz, 1H), 7.77-7.84 (m, 2 H), 8.10-8.18 (m, 2 H).

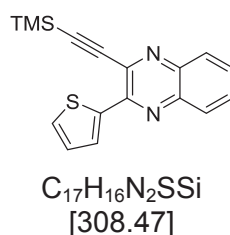
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ 11.4 (CH), 18.7 (CH₃), 100.1 (CH), 103.3 (C_{quat}), 112.8 (C_{quat}), 127.5 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 130.8 (CH), 131.0 (CH), 131.2 (CH), 134.4 (C_{quat}), 139.5 (C_{quat}), 140.4 (C_{quat}), 141.6 (C_{quat}), 149.4 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 472 (5), 431 ((⁸¹Br), 11), 430 ((⁸¹Br), 33), 428 ((⁷⁹Br), 38), 429 ([M(⁷⁹Br)-C₃H₇]⁺, 99), 427 ([M(⁸¹Br)-C₃H₇]⁺, 100), 401 ((⁸¹Br), 25), 399 ((⁷⁹Br), 24), 387 ((⁸¹Br), 11), 385 ((⁷⁹Br), 11), 373 ((⁸¹Br), 12), 371 ((⁷⁹Br), 14), 359 ((⁸¹Br), 21), 357 ((⁷⁹Br), 20), 348 (11), 320 (10), 319 (11), 307 ([M(⁸¹Br)-C₄BrSH]⁺, 18), 305 ([M(⁷⁹Br)-C₄BrSH]⁺, 52), 292 (10), 291 (16), 278 (22), 277 (29), 264 (18), 263 (61), 186 (31), 185 (25), 160 (14), 147 (14), 146 (47), 139 (36), 129 (16), 111 (14), 85 (17), 71 (24), 57 (31), 55 (15), 43 (28).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3102 (w), 3067 (w), 2959 (w), 3940 (w), 2920 (w), 2862 (w), 2887 (w), 2720 (w), 2330 (w), 1558 (w), 1512 (w), 1466 (w), 1431 (w), 1385 (w), 1327 (m), 1312 (w), 1288 (w), 1245 (w), 1209 (w), 1177 (m), 1121 (m), 1074 (w), 1061 (w), 1013 (w), 997 (w), 957 (w), 920 (w), 872 (m), 829 (w), 793 (w), 768 (s), 743 (m), 723 (m), 681 (m), 669 (s), 654 (m), 642 (w), 615 (m).

EA: C₂₃H₂₇BrN₂SSi [471.5] Ber.: C 58.59, H 5.77, N 5.94, S 6.80; Gef.: C 58.66, H 5.87, N 5.84, S 6.91.

2-(Thiophen-2-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**4c**)^[145]



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 540 mg (1.75 mmol, 88 %) eines hellgelben Feststoffs.

Smp.: 93 °C.

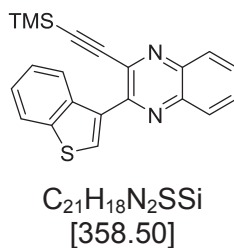
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.37 (s, 9 H), 7.18 (dd, *J* = 5.1 Hz, *J* = 3.9 Hz, 1 H), 7.57 (dd, *J* = 5.1 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.66-7.78 (m, 2 H), 7.99-8.09 (m, 2 H), 8.56 (dd, *J* = 3.9 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ -0.4 (CH₃), 102.8 (C_{quat}), 103.2 (C_{quat}), 127.9 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 130.0 (CH), 130.3 (CH), 130.5 (CH), 131.1 (CH), 134.9 (C_{quat}), 140.4 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 141.9 (C_{quat}), 147.7 (C_{quat}).

MS (EI, *m/z* (%)): 309 (15), 308 ([M]⁺, 58), 307 (33), 295 (10), 294 ([M-CH₃]⁺, 24), 295 ([M-CH₃]⁺, 100), 277 ([M-(CH₃)₂]⁺, 9), 263 ([M-(CH₃)₃]⁺, 19).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3125 (w), 3102 (w), 3065 (w), 2957 (w), 2922 (w), 2901 (w), 2855 (w), 2164 (w), 1558 (w), 1526 (w), 1472 (w), 1460 (w), 1427 (m), 1393 (w), 1362 (w), 1335 (m), 1315 (w), 1300 (w), 1248 (m), 1231 (m), 1219 (m), 1179 (m), 1134 (m), 1119 (w), 1082 (w), 1059 (w), 947 (w), 912 (w), 843 (s), 810 (m), 799 (w), 760 (s), 739 (m), 708 (s), 662 (m), 631 (m), 617 (m).

EA: C₁₇H₁₆N₂SSi [308.5] Ber.: C 66.19, H 5.23, N 9.08, S 10.39; Gef.: C 66.46, H 5.33, N 8.78, S 10.12.

2-(Benzo[*b*]thiophen-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**4d**)^[138]

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 306 mg (0.85 mmol, 43 %) eines hellgelben Feststoffs.

Smp.: 98 °C.

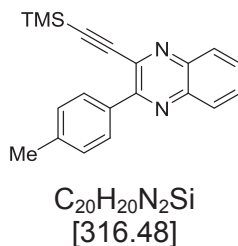
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.16 (s, 9 H), 7.39-7.49 (m, 2 H), 7.76-7.84 (m, 2 H), 7.92-7.99 (m, 1 H), 8.11-8.19 (m, 2 H), 8.22-8.28 (m, 1 H), 8.32 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ -0.6 (CH₃), 102.6 (C_{quat}), 102.7 (C_{quat}), 122.7 (CH), 124.3 (CH), 124.8 (CH), 124.9 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 131.1 (CH), 132.4 (C_{quat}), 138.1 (C_{quat}), 138.3 (C_{quat}), 140.1 (C_{quat}), 140.64 (C_{quat}), 140.66 (C_{quat}), 150.8 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 358 ([M]⁺, 83), 357 (65), 345 (11), 344 (29), 343 (100), 313 (32), 212 (10), 171 (13), 164 (30), 163 (21), 159 (14), 156 (14), 151 (11), 150 (29), 129 ([C₈H₄N₂]⁺, 25), 85 ([C₄H₁₀Si]⁺, 15), 83 (11), 71 (31), 70 (14), 69 (12), 57 (34), 55 (17), 43 ([CH₃Si]⁺, 15).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3144 (w), 3125 (w), 3059 (w), 3051 (w), 3024 (w), 2949 (w), 2849 (w), 1558 (w), 1471 (w), 1454 (w), 1429 (w), 1362 (w), 1288 (w), 1252 (w), 1207 (w), 1184 (w), 1163 (w), 1149 (w), 1128 (m), 1113 (w), 1059 (w), 937 (w), 912 (w), 839 (s), 820 (m), 797 (m), 754 (s), 729 (m), 704 (m), 644 (w), 629 (w), 613 (w).

EA: C₂₁H₁₈N₂SSi [358.5] Ber.: C 70.35, H 5.06, N 7.81, S 8.94; Gef.: C 70.19, H 5.04, N 7.64, S 8.74.

2-(*p*-Tolyl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**4f**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 367 mg (1.16 mmol, 58 %) eines farblosen Feststoffs.

Smp.: 103 °C.

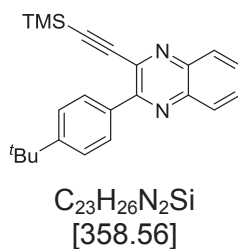
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.25 (s, 9 H), 2.45 (s, 3 H), 7.31 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 7.70-7.79 (m, 2 H), 8.01 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 8.10 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ -0.5 (CH_3), 21.6 (CH_3), 102.0 (C_{quat}), 103.0 (C_{quat}), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (CH), 130.2 (CH), 130.9 (CH), 134.6 (C_{quat}), 137.6 (C_{quat}), 140.0 (C_{quat}), 140.8 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 154.9 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 317 (12), 316 ($[\text{M}]^+$, 42), 315 (30), 302 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 25), 301 (100), 271 (14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3100 (w), 3060 (w), 3032 (w), 3003 (w), 2955 (w), 2916 (w), 2897 (w), 2851 (w), 2789 (w), 2729 (w), 2156 (w), 1607 (w), 1557 (w), 1514 (w), 1477 (w), 1460 (w), 1396 (w), 1337 (m), 1306 (m), 1250 (m), 1211 (w), 1190 (m), 1182 (m), 1126 (m), 1111 (w), 1086 (w), 1043 (w), 1026 (w), 1005 (m), 914 (w), 824 (s), 804 (m), 768 (s), 760 (s), 739 (m), 716 (m), 698 (m), 644 (m), 629 (m), 617 (m).

EA: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}$ [316.5] Ber.: C 75.90, H 6.37, N 8.85; Gef.: C 76.04, H 6.57, N 8.85.

2-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**4g**)

Unter Verwendung der halben Ansatzgröße wurden nach der allgemeinen Synthesevorschrift 295 mg (0.82 mmol, 82 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 121 °C.

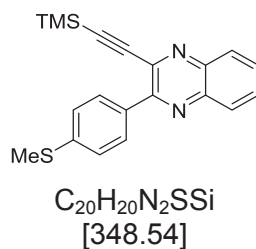
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.23 (s, 9 H), 1.39 (s, 9 H), 7.50-7.56 (m, 2 H), 7.70-7.80 (m, 2 H), 7.98-8.04 (m, 2 H), 8.07-8.14 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ -0.5 (CH_3), 31.4 (CH_3), 35.0 (C_{quat}), 102.2 (C_{quat}), 103.0 (C_{quat}), 125.1 (CH), 129.0 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 130.2 (CH), 130.9 (CH), 134.6 (C_{quat}), 137.8 (C_{quat}), 140.8 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 153.0 (C_{quat}), 155.2 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 359 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 14), 358 (43), 344 (30), 343 ($[\text{M}]^+$, 100), 327 (15), 303 (18), 302 (68), 301 ($[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 44), 288 (13), 287 (52), 164 (32), 161 (15), 150 (25), 73 ($[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$, 30), 57 ($[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3123 (w), 3096 (w), 3055 (w), 3036 (w), 2955 (w), 2901 (w), 2866 (w), 2783 (w), 2351 (w), 1990 (w), 1605 (w), 1476 (w), 1408 (w), 1393 (w), 1364 (w), 1337 (m), 1307 (w), 1269 (w), 1250 (m), 1221 (w), 1199 (w), 1188 (w), 1140 (w), 1126 (m), 1109 (w), 1067 (w), 1003 (m), 912 (w), 860 (m), 839 (s), 818 (m), 806 (m), 764 (s), 754 (m), 743 (m), 727 (w), 700 (w), 633 (w).

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}$ [358.6] Ber.: C 77.05, H 7.31, N 7.81; Gef.: C 77.22, H 7.32, N 7.77.

2-(4-(Methylthio)phenyl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)quinoline (**4h**)

Unter Verwendung der halben Ansatzgröße wurden nach der allgemeinen Synthesevorschrift 162 mg (0.46 mmol, 46 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 87 °C.

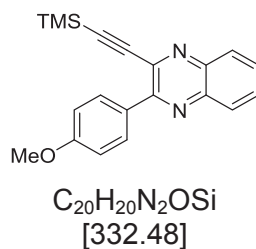
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.25 (s, 9 H), 2.56 (s, 3 H), 7.35-7.39 (m, 2 H), 7.72-7.79 (m, 2 H), 8.05-8.11 (m, 4 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ -0.5 (CH_3), 15.7 (CH_3), 100.1 (CH), 102.2 (C_{quat}), 103.0 (C_{quat}), 125.6 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (C_{quat}), 130.3 (CH), 131.0 (CH), 133.9 (CH), 137.4 (C_{quat}), 140.9 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 154.2 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 349 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 30), 348 ($[\text{M}]^+$, 100), 347 (14), 334 (21), 333 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 75), 318 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6]^+$, 33), 303 (11), 301 ($[\text{M}-\text{CH}_3\text{Si}]^+$, 24), 275 ($[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$, 11), 274 (12), 166 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3096 (w), 3034 (w), 2997 (w), 2953 (w), 2926 (w), 2897 (w), 2540 (w), 2160 (w), 1593 (w), 1551 (w), 1477 (w), 1437 (w), 1402 (w), 1337 (m), 1315 (m), 1298 (w), 1250 (m), 1219 (w), 1186 (m), 1126 (m), 1094 (m), 1011 (m), 912 (w), 831 (s), 816 (m), 804 (m), 768 (s), 758 (s), 741 (m), 716 (m), 700 (m), 631 (m), 613 (m).

EA: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{SSi}$ [348.5] Ber.: C 68.92, H 5.78, N 8.04; Gef.: C 68.86, H 5.79, N 7.84, S 9.39.

2-(4-Methoxyphenyl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**4i**)^[137]

Unter Verwendung der halben Ansatzgröße wurden nach der allgemeinen Synthesevorschrift 183 mg (0.55 mmol, 55 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 102 °C. (Lit.: 100 °C).^[137]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.25 (s, 9 H), 3.89 (s, 3 H), 6.99-7.06 (m, 2 H), 7.68-7.78 (m, 2 H), 8.05-8.15 (m, 4 H).

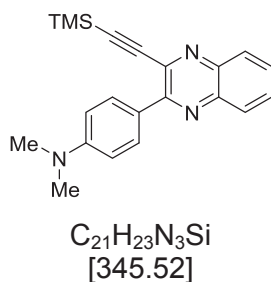
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ -0.6 (CH₃), 55.4 (CH₃), 101.8 (C_{quat}), 103.0 (C_{quat}), 113.4 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (C_{quat}), 129.9 (CH), 130.7 (CH), 131.3 (CH), 137.3 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 140.9 (C_{quat}), 154.3 (C_{quat}), 161.0 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 333 ([M+H]⁺, 28), 332 ([M]⁺, 100), 331 (30), 318 (20), 317 ([M-CH₃]⁺, 78), 301 ([M-OCH₃]⁺, 22), 289 (13), 287 ([M-(CH₃)₃]⁺, 7), 275 (10), 274 (41), 159 (11), 129 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2959 (w), 2928 (w), 2853 (w), 2156 (w), 1734 (w), 1605 (m), 1578 (w), 1512 (m), 1474 (w), 1456 (w), 1420 (w), 1391 (w), 1337 (m), 1302 (w), 1290 (m), 1248 (s), 1221 (w), 1190 (m), 1171 (s), 1134 (m), 1125 (w), 1111 (w), 1036 (w), 1018 (m), 999 (w), 962 (w), 955 (w), 912 (w), 835 (s), 787 (w), 766 (s), 741 (m), 704 (w), 650 (m), 640 (m), 615 (m), 602 (m).

EA: C₂₀H₂₀N₂OSi [332.5] Ber.: C 72.25, H 6.06, N 8.43; Gef.: C 72.05, H 6.09, N 8.15.

N,N-Dimethyl-4-(3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)anilin (**4j**)^[138]



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 290 mg (0.84 mmol, 42 %) eines orangenen Feststoffs.

Smp.: 76 °C.

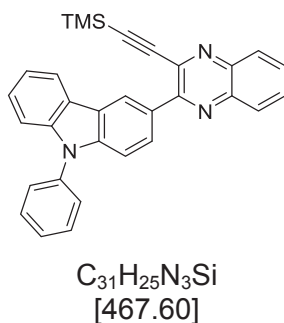
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.28 (s, 9 H), 3.06 (s, 6 H), 6.78-6.86 (m, 2 H), 7.62-7.76 (m, 2 H), 8.02-8.08 (m, 2 H), 8.11-8.19 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ -0.4 (CH₃), 40.5 (CH₃), 101.3 (C_{quat}), 103.8 (C_{quat}), 111.5 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 130.7 (CH), 131.14 (C_{quat}), 131.15 (CH), 137.3 (C_{quat}), 140.3 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 151.5 (C_{quat}), 154.6 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 345 ([M]⁺, 100), 344 (21), 330 (22), 329 (23), 314 (12), 301 (13), 250 ([M-C₅H₉Si]⁺, 30), 165 (25).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3080 (w), 2955 (w), 2920 (w), 2899 (w), 2857 (w), 2802 (w), 2158 (w), 2158 (w), 1701 (w), 1603 (m), 1522 (m), 1476 (w), 1458 (w), 1445 (w), 1414 (w), 1389 (w), 1354 (m), 1337 (m), 1317 (m), 1283 (m), 1246 (m), 1225 (w), 1198 (m), 1186 (m), 1167 (m), 1125 (m), 1113 (m), 1063 (w), 1026 (w), 995 (w), 966 (w), 947 (w), 910 (w), 858 (m), 839 (s), 824 (s), 814 (s), 797 (m), 770 (s), 754 (m), 741 (m), 719 (w), 698 (w), 642 (m), 615 (m).

EA: C₂₁H₂₃N₃Si [345.5] Ber.: C 73.00, H 6.71, N 12.16; Gef.: C 72.90, H 6.82, N 12.13.

9-Phenyl-3-(3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)-9*H*-carbazol (**4k**)

Unter Verwendung der halben Ansatzgröße wurden nach der allgemeinen Synthesevorschrift 406 mg (0.87 mmol, 87 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 109 °C.

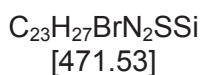
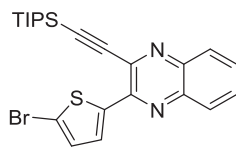
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.22 (s, 9 H), 7.34 (dq, $J = 7.7$ Hz, $J = 4.4$ Hz, 1 H), 7.42-7.47 (m, 2 H), 7.47-7.55 (m, 2 H), 7.57-7.70 (m, 4 H), 7.70-7.82 (m, 4 H), 8.15 (ddd, $J = 7.8$ Hz, $J = 5.8$ Hz, $J = 2.5$ Hz, 2 H), 8.18-8.25 (m, 2 H), 8.98 (dd, $J = 1.8$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ -0.4 (CH_3), 101.8 (C_{quat}), 103.4 (C_{quat}), 109.5 (CH), 110.2 (CH), 120.5 (CH), 120.7 (CH), 122.5 (CH), 123.3 (C_{quat}), 123.6 (C_{quat}), 126.4 (CH), 127.26 (CH), 127.25 (C_{quat}), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.9 (CH), 130.1 (CH), 130.9 (CH), 137.6 (C_{quat}), 137.8 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 141.2 (C_{quat}), 141.6 (C_{quat}), 141.9 (C_{quat}), 155.5 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 467 ($[\text{M}]^+$, 100), 466 (33), 453 (11), 452 (27), 394 ($[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$, 23), 270 (15), 268 (13), 233 (10), 226 ($[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}]^+$, 48), 218 (11), 111 (12), 97 ($[\text{C}_5\text{H}_9\text{Si}]^+$, 15), 85 ($[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Si}]^+$, 19), 83 (13), 71 (17), 69 (12), 59 (12), 57 (29), 55 (15), 43 (50), 41 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3022 (w), 2955 (w), 2926 (m), 2851 (w), 2789 (w), 1597 (w), 1570 (m), 1530 (w), 1491 (s), 1437 (m), 1416 (m), 1395 (m), 1375 (m), 1364 (m), 1344 (m), 1325 (w), 1308 (w), 1277 (m), 1248 (m), 1233 (m), 1188 (m), 1175 (w), 1132 (w), 1063 (w), 995 (m), 941 (w), 858 (m), 839 (m), 806 (s), 758 (s), 743 (m), 723 (m), 696 (s), 667 (m), 648 (m), 608 (m).

EA: $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{Si}$ [467.6] Ber.: C 79.62, H 5.39, N 8.99; Gef.: C 79.35, H 5.62, N 8.58.

2-(5-Bromothiophen-2-yl)-3-((triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**4I**)^[144]

Unter Verwendung der halben Ansatzgröße wurden nach der allgemeinen Synthesevorschrift 431 mg (0.91 mmol, 91 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 66 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.10-1.35 (m, 21 H), 7.10 (d, J = 4.1 Hz, 1 H), 7.65-7.78 (m, 2 H), 7.95-8.07 (m, 2 H), 8.40 (d, J = 4.1 Hz, 1 H).

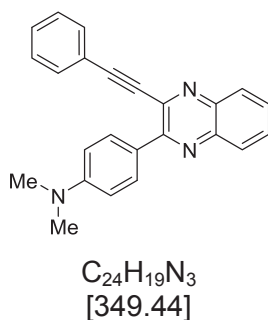
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 11.5 (CH), 18.9 (CH₃), 100.4 (C_{quat}), 104.9 (C_{quat}), 118.5 (C_{quat}), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 130.1 (CH), 130.7 (CH), 130.9 (CH), 131.2 (CH), 134.7 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 143.8 (C_{quat}), 146.6 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 473 (10), 472 ([M(⁸¹Br)]⁺, 39), 471 (11), 470 ([M(⁷⁹Br)]⁺, 34), 431 (10), 430 (29), 429 ([M(⁸¹Br)-C₃H₇]⁺, 97), 428 (26), 427 ([M(⁷⁹Br)-C₃H₇]⁺, 100), 405 (28), 401 (34), 399 (32), 387 (23), 386 (14), 385 (26), 373 (31), 372 (14), 371 (34), 359 (37), 357 (37), 348 (13), 345 (11), 343 (20), 341 (13), 333 (13), 320 (13), 319 (13), 307 ([M(⁸¹Br)-C₄SH]⁺, 17), 306 (54), 305 ([M(⁷⁹Br)-C₄SH]⁺, 51), 303 (11), 292 (15), 291 (19), 289 (11), 279 (10), 278 (25), 277 (30), 276 (10), 264 (18), 263 (67), 262 (15), 261 (10), 187 (26), 186 (19), 160 (10), 153 (10), 147 (10), 146 (48), 140 (11), 139 (32).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2938 (m), 2918 (w), 2887 (w), 2862 (w), 2758 (w), 2330 (w), 2357 (w), 2330 (w), 1942 (w), 1917 (w), 1827 (w), 1607 (w), 1558 (w), 1518 (w), 1506 (w), 1458 (m), 1423 (s), 1389 (w), 1368 (w), 1344 (m), 1333 (m), 1308 (m), 1290 (w), 1246 (w), 1213 (m), 1179 (m), 1155 (w), 1132 (m), 1123 (w), 1103 (w), 1065 (w), 997 (m), 982 (s), 959 (w), 932 (m), 910 (w), 883 (m), 804 (s), 791 (s), 768 (s), 743 (s), 706 (w), 679 (s), 660 (s), 621 (s).

EA: C₂₃H₂₇BrN₂SSi [471.5] Ber.: C 58.59, H 5.77, N 5.94, S 6.80; Gef.: C 58.66, H 5.87, N 5.84, S 6.91.

N,N-Dimethyl-4-(3-(phenylethynyl)chinoxalin-2-yl)anilin (**4m**)^[144]



Unter Verwendung der halben Ansatzgröße wurden nach der allgemeinen Synthesevorschrift 87 mg (0.25 mmol, 25 %) eines roten Feststoffs erhalten.

Smp.: 111 °C.

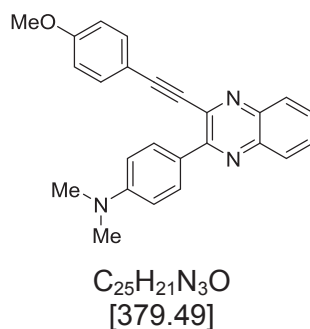
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.08 (s, 6 H), 6.82-6.90 (m, 2 H), 7.33-7.43 (m, 3 H), 7.57-7.63 (m, 2 H), 7.65-7.77 (m, 2 H), 8.05-8.11 (m, 2 H), 8.13-8.21 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 31.1 (C_{quat}), 40.5 (CH₃), 89.3 (C_{quat}), 94.4 (C_{quat}), 111.7 (CH), 122.2 (C_{quat}), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 130.5 (CH), 131.1 (CH), 131.3 (CH), 132.2 (CH), 132.2 (CH), 132.3 (CH), 137.9 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 141.2 (C_{quat}), 151.6 (C_{quat}), 154.8 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 350 (25), 349 ([M]⁺, 100), 348 (68), 334 ([M-CH₃]⁺, 16), 333 (23), 332 (24), 306 (15), 305 ([M-N(CH₃)₂]⁺, 37), 293 (18), 249 (10), 221 (12), 174 (10), 167 (12), 153 (12), 151 (13), 146 (12), 137 (11), 127 (13), 125 (21), 123 (13), 113 (12), 111 (29), 109 (17), 99 (14), 97 (35), 96 (10), 95 (23), 85 (28), 83 (27), 81 (19), 71 (33), 69 (25), 67 (10), 57 (41), 55 (22), 43 (22).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3076 (w), 3051 (w), 2953 (w), 2918 (m), 2849 (w), 2816 (w), 2720 (w), 2212 (w), 1888 (w), 1678 (w), 1603 (m), 1520 (m), 1491 (m), 1472 (w), 1441 (w), 1429 (w), 1393 (m), 1366 (m), 1348 (m), 1333 (m), 1298 (w), 1254 (w), 1225 (w), 1196 (m), 1169 (w), 1153 (m), 1128 (m), 1113 (m), 1067 (w), 1022 (w), 1011 (w), 993 (w), 945 (w), 910 (w), 866 (w), 835 (w), 820 (m), 797 (m), 752 (s), 719 (w), 685 (s), 662 (w), 611 (m).

HR-MS: Masse berechnet für [C₂₄H₁₉N₃+H]⁺: 350.1657; Gef.: 350.1654.

4-(3-((4-Methoxyphenyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)-*N,N*-dimethylanilin (**4n**)^[144]

Unter Verwendung der halben Ansatzgröße wurden nach der allgemeinen Synthesevorschrift 227 mg (0.60 mmol, 60 %) eines gelb-orangen Feststoffs erhalten.

Smp.: 124 °C.

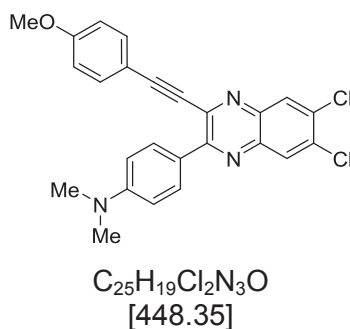
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.07 (s, 6 H), 3.83 (s, 3 H), 6.80-6.93 (m, 4 H), 7.50-7.57 (m, 2 H), 7.63-7.74 (m, 2 H), 8.02-8.10 (m, 2 H), 8.12-8.21 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 40.5 (CH₃), 55.5 (CH₃), 88.5 (C_{quat}), 95.0 (C_{quat}), 111.6 (CH), 114.2 (C_{quat}), 114.3 (CH), 125.3 (C_{quat}), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 130.2 (CH), 131.1 (CH), 133.9 (CH), 138.2 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 151.6 (C_{quat}), 154.7 (C_{quat}), 160.7 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 380 (26), 379 ([M]⁺, 100), 378 (72), 365 (10), 364 ([M-CH₃]⁺, 37), 363 (11), 348 ([M-OCH₃]⁺, 12), 336 (15), 335 ([M-N(CH₃)₂]⁺, 19), 320 (14), 292 (13), 221 (10), 190 (13), 181 (16), 168 (11), 167 (13), 146 (18), 145 (28).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2916 (w), 2859 (w), 2822 (w), 2805 (w), 2735 (w), 2540 (w), 2207 (w), 1601 (m), 1566 (w), 1535 (w), 1522 (m), 1508 (m), 1481 (w), 1464 (w), 1445 (m), 1393 (m), 1371 (m), 1348 (m), 1329 (w), 1290 (m), 1250 (m), 1234 (m), 1190 (m), 1171 (m), 1155 (m), 1132 (m), 1103 (m), 1067 (m), 1022 (m), 991 (w), 947 (m), 939 (w), 908 (w), 878 (w), 841 (w), 829 (s), 802 (m), 766 (s), 752 (m), 743 (m), 721 (w), 638 (w), 617 (m).

EA: C₂₅H₂₁N₃O [379.5] Ber.: C 79.13, H 5.58, N 11.07; Gef.: C 79.10, H 5.91, N 10.67

4-(6,7-Dichloro-3-((4-methoxyphenyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)-*N,N*-dimethylanilin (**4o**)^[144]

Unter Verwendung der halben Ansatzgröße wurden nach der allgemeinen Synthesevorschrift 109 mg (0.24 mmol, 24 %) eines gelb-orangen Feststoffs erhalten.

Smp.: 157 °C.

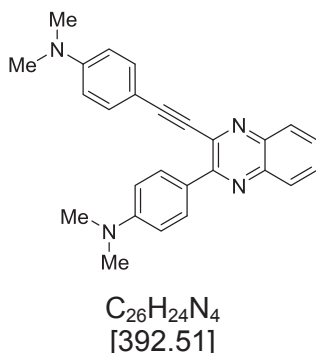
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.08 (s, 6 H), 3.83 (s, 3 H), 6.82 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 6.89 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.48-7.58 (m, 2 H), 8.09-8.20 (m, 4 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 40.4 (CH₃), 55.5 (CH₃), 88.3 (C_{quat}), 96.3 (C_{quat}), 111.4 (CH), 113.8 (C_{quat}), 114.3 (CH), 124.3 (C_{quat}), 129.0 (CH), 129.6 (CH), 131.2 (CH), 133.5 (C_{quat}), 134.1 (CH), 134.4 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 139.2 (C_{quat}), 139.7 (C_{quat}), 151.8 (C_{quat}), 155.4 (C_{quat}), 160.9 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 449 ([M(³⁷Cl)₂]⁺, 59), 448 ([M(³⁷Cl³⁵Cl)]⁺, 78), 447 ([M(³⁵Cl)₂]⁺, 100), 446 ([M(³⁵Cl³⁷Cl)]⁺, 81), 434 (16), 433 (13), 432 (30), 416 ([M(³⁷Cl)-OCH₃]⁺, 10), 405 ([M(³⁷Cl)₂-N(CH₃)₂]⁺, 14), 404 ([M(³⁷Cl³⁵Cl)-N(CH₃)₂]⁺, 14), 403 ([M(³⁵Cl)₂-N(CH₃)₂]⁺, 18), 388 (13), 360 (12), 223 (12), 215 (11), 202 (17), 201 (11), 146 (16), 145 (40).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3063 (w), 2970 (w), 2941 (w), 2909 (w), 2839 (w), 2812 (w), 2797 (w), 2214 (m), 2201 (m), 2143 (w), 1603 (s), 1510 (m), 1487 (m), 1447 (m), 1435 (m), 1391 (m), 1366 (m), 1346 (m), 1335 (m), 1296 (m), 1281 (m), 1248 (s), 1196 (m), 1169 (m), 1136 (s), 1105 (m), 1065 (m), 1026 (m), 1013 (m), 974 (m), 945 (m), 891 (m), 862 (m), 845 (m), 818 (s), 791 (m), 768 (m), 737 (m), 687 (m), 673 (m), 625 (m).

EA: C₂₅H₁₉Cl₂N₃O [448.4] Ber.: C 66.97, H 4.27, N 9.37; Gef.: C 66.68, H 4.27, N 9.07.

4-(3-((4-(Dimethylamino)phenyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)-*N,N*-dimethylanilin (**4p**)^[144]

Unter Verwendung der halben Ansatzgröße wurden nach der allgemeinen Synthesevorschrift 110 mg (0.28 mmol, 28 %) eines orangenen Feststoffs erhalten.

Smp.: 155 °C.

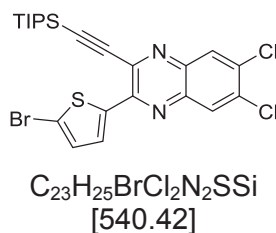
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 2.99 (s, 6 H), 3.07 (s, 6 H), 6.61-6.67 (m, 2 H), 6.82-6.89 (m, 2 H), 7.44-7.50 (m, 2 H), 7.62-7.70 (m, 2 H), 8.01-8.08 (m, 2 H), 8.15-8.22 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 40.2 (CH₃), 40.5 (CH₃), 88.4 (C_{quat}), 97.2 (C_{quat}), 108.5 (C_{quat}), 111.6 (CH), 111.7 (CH), 125.5 (C_{quat}), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 131.1 (CH₃), 133.7 (CH₃), 138.7 (C_{quat}), 140.6 (C_{quat}), 140.8 (C_{quat}), 150.9 (C_{quat}), 151.5 (C_{quat}), 154.6 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 393 (26), 392 ([M]⁺, 100), 391 (59), 377 ([M-CH₃]⁺, 12), 376 (13), 375 (21), 348 ([M-N(CH₃)₂]⁺, 16), 332 (10), 196 (13), 195 (15), 188 (13), 173 (12), 145 (14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3086 (w), 3038 (w), 2905 (w), 2849 (w), 2818 (w), 2801 (w), 2199 (m), 2129 (w), 1601 (s), 1518 (s), 1477 (w), 1443 (m), 1429 (w), 1393 (m), 1368 (m), 1346 (m), 1302 (w), 1261 (w), 1225 (m), 1190 (m), 1175 (m), 1155 (m), 1111 (m), 1067 (m), 1024 (w), 991 (w), 964 (w), 943 (m), 908 (w), 878 (w), 814 (s), 800 (m), 770 (s), 752 (w), 723 (w), 642 (w), 615 (w).

HR-MS: Masse berechnet für [C₂₆H₂₄N₄+H]⁺: 293.2079; Gef.: 293.2071.

2-(5-Bromothiophen-2-yl)-6,7-dichlor-3-((triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**4q**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 745 mg (1.38 mmol, 69 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 106 °C.

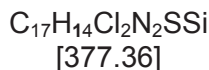
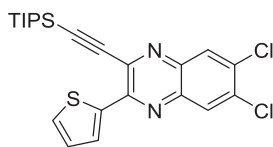
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.17-1.30 (m, 21 H), 7.10 (dd, $J = 4.2$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 1 H), 8.12 (dd, $J = 11.6$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 2 H), 8.43 (dd, $J = 4.1$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 11.5 (CH), 18.8 (CH_3), 102.2 (C_{quat}), 104.5 (C_{quat}), 119.6 (C_{quat}), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 131.1 (CH), 131.4 (CH), 134.6 (C_{quat}), 135.5 (C_{quat}), 135.8 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 139.3 (C_{quat}), 143.1 (C_{quat}), 147.2 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 541.1 [$(^{35}\text{Cl})_2(^{79}\text{Br})\text{M}+\text{H}$] $^+$, 542.1 [$(^{35}\text{Cl})_2(^{81}\text{Br})\text{M}$] $^+$, 543.1 [$(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})(^{79}\text{Br})\text{M}+\text{H}$] $^+$, 544.1 [$(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})(^{81}\text{Br})\text{M}+\text{H}$] $^+$, 545.1 [$(^{37}\text{Cl})_2(^{79}\text{Br})\text{M}+\text{H}$] $^+$, 547.1 [$(^{37}\text{Cl})_2(^{81}\text{Br})\text{M}+\text{H}$] $^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3090 (w), 2943 (w), 2889 (w), 2864 (w), 2525 (w), 2500 (w), 1763 (w), 1744 (w), 1665 (w), 1591 (w), 1530 (w), 1443 (m), 1429 (m), 1402 (m), 1327 (m), 1298 (w), 1277 (w), 1248 (w), 1225 (w), 1192 (w), 1167 (m), 1126 (w), 1101 (m), 1070 (w), 1059 (w), 1018 (w), 995 (m), 978 (m), 935 (w), 920 (w), 907 (w), 876 (s), 804 (m), 787 (m), 772 (m), 756 (w), 737 (w), 702 (w), 679 (m), 667 (s), 619 (m), 608 (m).

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{SSi}$ [540.4] Ber.: C 51.12, H 4.66, N 5.18, S 5.93; Gef.: C 51.22, H 4.79, N 5.04, S 5.81.

6,7-Dichlor-2-(thiophen-2-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**4r**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 509 mg (1.34 mmol, 67 %) eines hellgelben Feststoffs.

Smp.: 166 °C.

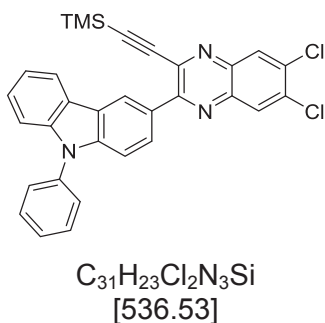
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.38 (s, 9 H), 7.18 (dd, $J = 5.1$ Hz, $J = 3.9$ Hz, 1 H), 7.59 (dd, $J = 5.1$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1 H), 8.13 (dd, $J = 3.5$ Hz, $J = 0.5$ Hz, 2 H), 8.56 (dd, $J = 3.9$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ -0.51 (CH_3), 102.7 (C_{quat}), 104.4 (C_{quat}), 128.1 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 131.0 (CH), 131.4 (CH), 134.5 (C_{quat}), 135.7 (C_{quat}), 135.8 (C_{quat}), 139.0 (C_{quat}), 139.3 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 148.4 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 379 ($[\text{M}(^{35}\text{Cl})_2+\text{H}]^+$, 11), 378 ($[\text{M}(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})]^+$, 34), 377 ($[\text{M}(^{37}\text{Cl})_2+\text{H}]^+$, 23), 376 ($(^{35}\text{Cl})_2$, 47), 375 ($(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})$, 15), 365 (16), 364 (17), 363 ($[\text{M}-(^{35}\text{Cl})_2]$, 72), 361 ($[\text{M}-(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})]$, 23), 360 ($[\text{M}]^+$, 100), 333 ($[\text{M}(^{37}\text{Cl})_2-(\text{CH}_3)_3]^+$, 12), 331 ($[\text{M}(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})-(\text{CH}_3)_3]^+$, 18).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3096 (w), 3073 (w), 2953 (w), 2922 (w), 2901 (w), 2851 (w), 1755 (w), 1589 (w), 1522 (m), 1445 (m), 1431 (m), 1406 (m), 1358 (m), 1333 (m), 1306 (m), 1283 (w), 1250 (m), 1236 (m), 1190 (m), 1175 (m), 1103 (m), 1088 (w), 1057 (m), 1022 (w), 980 (m), 949 (m), 881 (m), 864 (m), 837 (s), 760 (m), 731 (s), 725 (s), 702 (m), 664 (m), 638 (m), 621 (m).

EA: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SSi}$ [377.4] Ber.: C 54.11, H 3.74, N 7.42, S 8.50; Gef.: C 54.40, H 3.95, N 7.20, S 8.20.

3-(6,7-Dichloro-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)-9-phenyl-9*H*-carbazol (**4s**)

Unter Verwendung der halben Ansatzgröße wurden nach der allgemeinen Synthesevorschrift 535 mg (1.00 mmol, quant.) eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 221 °C.

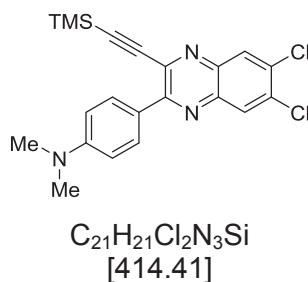
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.22 (s, 9 H), 7.34 (ddd, $J = 8.1$ Hz, $J = 5.4$ Hz, $J = 2.8$ Hz, 1 H), 7.42-7.56 (m, 4 H), 7.57-7.70 (m, 4 H), 8.16-8.28 (m, 4 H), 8.98 (dd, $J = 1.9$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ -0.4 (CH₃), 103.0 (C_{quat}), 103.4 (C_{quat}), 109.6 (CH), 110.3 (CH), 120.66 (CH), 120.69 (CH), 122.6 (CH), 123.3 (C_{quat}), 123.5 (C_{quat}), 126.6 (CH), 127.3 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (C_{quat}), 129.4 (CH), 129.9 (CH), 130.2 (CH), 134.4 (C_{quat}), 135.4 (C_{quat}), 137.4 (C_{quat}), 138.7 (C_{quat}), 139.3 (C_{quat}), 139.9 (C_{quat}), 141.7 (C_{quat}), 142.1 (C_{quat}), 156.3 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 537 ([M(³⁵Cl)₂]⁺, 28), 535 ([M(³⁵Cl³⁷Cl)]⁺, 100), 534 (24), 522 ([M(³⁷Cl)₂-CH₃]⁺, 21), 520 ([M(³⁵Cl)₂-CH₃]⁺, 29), 464 ([(³⁷Cl³⁵Cl)M⁺-(C₃H₉Si)]⁺, 11), 462 ([M(³⁵Cl)₂-(C₃H₉Si)]⁺, 15), 269 (11), 268 (37), 267 (22), 266 (15), 260 (37), 259 (32), 253 (10), 252 (16), 244 (11), 203 (12), 148 (10), 72 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3121 (w), 3063 (w), 3015 (w), 2955 (w), 2924 (w), 2897 (w), 2870 (w), 2855 (w), 2787 (w), 2714 (w), 2671 (w), 2625 (w), 2587 (w), 2559 (w), 2517 (w), 2500 (w), 2480 (w), 2259 (w), 2154 (w), 2131 (w), 2068 (w), 1913 (w), 1842 (w), 1728 (m), 1626 (w), 1597 (m), 1523 (w), 1504 (m), 1460 (m), 1447 (m), 1433 (m), 1396 (m), 1366 (m), 1342 (m), 1306 (m), 1281 (m), 1263 (m), 1238 (s), 1223 (m), 1194 (m), 1175 (s), 1132 (m), 1099 (m), 1074 (w), 1030 (m), 1005 (m), 976 (m), 955 (w), 939 (w), 922 (w), 901 (w), 872 (s), 843 (s), 814 (s), 798 (m), 789 (m), 758 (s), 743 (s), 731 (m), 696 (s), 658 (m).

HR-MS: Masse berechnet für [C₃₁H₂₃(³⁵Cl)(³⁷Cl)N₃Si+H]⁺: 536.1117, Gef. 536.1111.

4-(6,7-Dichlor-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)-*N,N*-dimethylanilin (**4t**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 241 mg (0.70 mmol, 35 %) eines orangen Feststoffs.

Smp.: 186 °C.

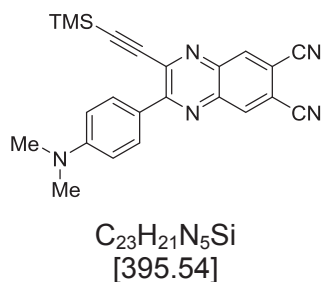
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.22 (s, 9 H), 3.00 (s, 6 H), 6.68-6.74 (m, 2 H), 8.04-8.11 (m, 4 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ -0.4 (CH_3), 40.4 (CH_3), 102.9 (C_{quat}), 103.4 (C_{quat}), 111.4 (CH), 111.8 (C_{quat}), 129.2 (CH), 129.6 (CH), 131.3 (CH), 133.6 (C_{quat}), 135.1 (C_{quat}), 138.2 (C_{quat}), 138.9 (C_{quat}), 140.0 (C_{quat}), 155.2 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 415 [$\text{M}(^{37}\text{Cl})_2$] $^+$, 21), 414 [$\text{M}(^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl})$] $^+$, 13), 412 [$\text{M}(^{35}\text{Cl})_2$] $^+$, 28), 322 (14), 141 (13), 129 (18), 111 ((^{37}Cl) $_2$), 14), 109 ((^{35}Cl) $_2$), 5), 97 ([$\text{M}(^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl})\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$] $^+$, 17), 95 ([$\text{M}(^{35}\text{Cl})_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$] $^+$, 7), 85 (($^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$), 26), 83 (($^{37}\text{Cl})_2$), 15), 71 (($^{35}\text{Cl})_2$), 31), 69 (17), 57 (($^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$), 47), 55 ((^{35}Cl) $_2$), 22), 43 (36), 41 ((^{35}Cl) $_2$), 17).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3107 (w), 3086 (w), 2955 (w), 2897 (w), 2866 (w), 2824 (w), 2803 (w), 2783 (w), 2745 (w), 2475 (w), 2158 (w), 1603 (m), 1530 (m), 1512 (m), 1479 (w), 1443 (m), 1408 (m), 1393 (m), 1373 (m), 1314 (m), 1246 (m), 1233 (m), 1190 (m), 1165 (s), 1099 (m), 1065 (m), 1020 (w), 976 (m), 949 (m), 866 (m), 839 (s), 820 (s), 791 (m), 760 (s), 739 (m), 704 (m), 687 (m), 664 (m), 650 (m), 629 (m).

EA: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Si}$ [414.4] Ber.: C 54.11, H 3.74, N 7.42, S 8.50; Gef.: C 54.40, H 3.95, N 7.20, S 8.20.

2-(4-(Dimethylamino)phenyl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin-6,7-dicarbonitril (**4u**)

Unter Verwendung der halben Ansatzgröße wurden nach der allgemeinen Synthesevorschrift 118 mg (0.30 mmol, 30 %) eines roten Feststoffs erhalten.

Smp.: 201 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.32 (s, 9 H), 3.12 (s, 6 H), 6.76 (d, $J = 9.1$ Hz, 2 H), 8.26 (d, $J = 9.1$ Hz, 2 H), 8.41 (d, $J = 2.7$ Hz, 2 H).

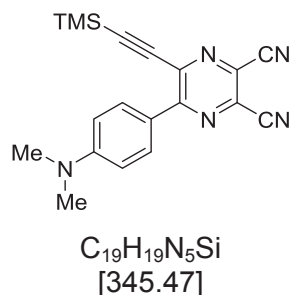
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ -0.6 (CH_3), 40.3 (CH_3), 103.0 (C_{quat}), 106.3 (C_{quat}), 111.2 (CH), 112.8 (C_{quat}), 114.6 (C_{quat}), 115.25 (C_{quat}), 115.34 (C_{quat}), 122.3 (C_{quat}), 131.9 (CH), 136.0 (CH), 136.4 (CH), 140.3 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 141.8 (C_{quat}), 152.6 (C_{quat}), 157.3 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 395 ($[\text{M}]^+$, 100), 394 (27), 380 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 25), 364 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6]^+$, 14), 351 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^+$, 16), 189 (19), 145 ($[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2]^+$, 18).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2232 (w), 1597 (w), 1597 (s), 1530 (m), 1400 (m), 1375 (s), 1323 (s), 1302 (m), 1250 (m), 1207 (m), 1186 (m), 1163 (s), 1128 (w), 1096 (w), 1069 (w), 947 (w), 872 (m), 843 (s), 799 (m), 760 (m), 698 (m).

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Si}$ [395.5] Ber.: C 69.84, H 5.35, N 17.71; Gef.: C 69.60, H 5.39, N 17.40.

N,N-Dimethyl-4-(3-((trimethylsilyl)ethynyl)pyrazin-2,3-dicarbonitril-2-yl)-anilin (**4v**)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 330 mg (0.96 mmol, 48 %) eines roten Feststoffs.

Smp.: 209 °C.

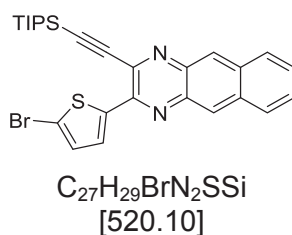
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.32 (s, 9 H), 3.13 (s, 6 H), 6.72 (J = 7.3 Hz, d, 2 H), 8.30 (J = 7.3 Hz, d, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ -0.7 (CH_3), 40.3 (CH_3), 101.5 (C_{quat}), 108.3 (C_{quat}), 111.3 (CH), 113.3 (C_{quat}), 113.5 (C_{quat}), 126.9 (C_{quat}), 130.2 (C_{quat}), 132.0 (CH), 136.6 (C_{quat}), 153.08 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 345 ($[\text{M}]^+$, 100), 344 (39), 330 (31), 322 (10), 314 (19), 302 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^+$, 165 (24), 149 (17), 125 (11), 111 (17), 97 ($[\text{C}_5\text{H}_9\text{Si}]^+$, 21), 95 (14), 85 (17), 83 (16), 81 (11), 71 (20), 69 (16), 57 (28), 55 (16), 43 (18).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2988 (w), 2961 (w), 2918 (w), 2901 (w), 2864 (w), 2830 (w), 2808 (w), 2426 (w), 2228 (w), 1605 (m), 1533 (w), 1491 (m), 1437 (w), 1396 (m), 1364 (m), 1325 (w), 1310 (m), 1287 (m), 1267 (w), 1229 (w), 1209 (m), 1196 (m), 1171 (m), 1119 (w), 1065 (w), 1011 (w), 984 (w), 941 (m), 847 (s), 826 (s), 799 (m), 789 (m), 762 (m), 746 (m), 733 (m), 704 (m), 689 (w), 638 (m), 615 (w).

EA: $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{Si}$ [345.5] Ber.: C 66.06, H 5.54, N 20.27; Gef.: C 66.29, H 5.60, N 20.16.

2-(5-Bromothiophen-2-yl)-3-((triisopropylsilyl)ethynyl)benzo[g]chinoxalin (**4w**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 773 mg (1.49 mmol, 74 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 145 °C.

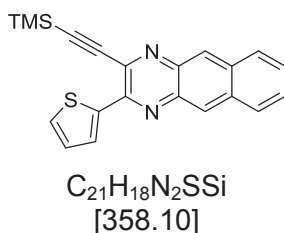
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.16-1.36 (m, 21 H), 7.11 (d, J = 4.1 Hz, 1 H), 7.50-7.60 (m, 2 H), 7.99-8.12 (m, 2 H), 8.46 (d, J = 4.0 Hz, 1 H), 8.58 (d, J = 18.3 Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 11.6 (CH), 18.9 (CH_3), 100.8 (C_{quat}), 105.3 (C_{quat}), 118.9 (C_{quat}), 126.99 (CH), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 131.0 (CH), 131.2 (CH), 134.09 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 135.7 (C_{quat}), 136.8 (C_{quat}), 137.3 (C_{quat}), 144.0 (C_{quat}), 146.3 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 521.1 [$(^{79}\text{Br})\text{M}+\text{H}$] $^+$, 519.1 [$(^{81}\text{Br})\text{M}+\text{H}$] $^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3117 (w), 3073 (w), 3048 (w), 2957 (w), 2936 (w), 2860 (w), 1533 (w), 1520 (w), 1460 (w), 1450 (w), 1423 (m), 1389 (w), 1344 (m), 1327 (w), 1267 (w), 1227 (w), 1194 (w), 1173 (w), 1163 (w), 1126 (w), 1072 (w), 1018 (w), 980 (w), 939 (w), 916 (w), 874 (s), 818 (w), 789 (w), 737 (m), 712 (w), 677 (m), 660 (m), 642 (m), 625 (w).

EA: $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{BrN}_2\text{SSi}$ [520.1] Ber.: C 62.17, H 5.60, N 5.37, S 6.15; Gef.: C 62.41, H 5.76, N 5.24, S 5.91.

2-(Thiophen-2-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)benzo[*g*]chinoxalin (**4x**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 617 mg (1.73 mmol, 86 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 132 °C.

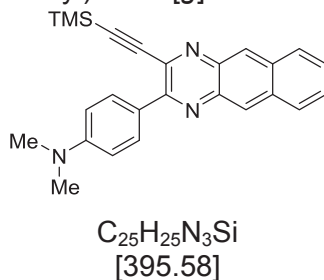
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 0.39 (s, 9 H), 7.20-7.18 (m, 1 H), 7.53 (ddd, $J = 6.6$ Hz, $J = 5.0$ Hz, $J = 3.6$ Hz, 2 H), 7.58 (ddd, $J = 4.9$ Hz, $J = 1.4$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 1 H), 8.04 (ddd, $J = 7.5$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 2 H), 8.57 (ddt, $J = 3.0$ Hz, $J = 2.1$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 1 H), 8.61- 8.58 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ -0.45 (CH_3), 103.1 (C_{quat}), 103.5 (C_{quat}), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 130.7 (CH), 130.8 (CH), 134.0 (C_{quat}), 134.8 (C_{quat}), 136.1 (C_{quat}), 137.0 (C_{quat}), 137.0 (C_{quat}), 142.2 (C_{quat}), 147.3 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 359 (32), 358 ($[\text{M}]^+$, 100), 343 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 22), 342 ($[\text{M}-\text{CH}_4]^+$, 76), 322 (12), 312 (15), 172 (23), 167 (12), 149 (24), 147 (20), 129 (87), 127 (15), 126 (47), 125 (14), 123 (12), 113 (21), 112 (26), 111 (33), 109 (11), 99 (15), 97 ($[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 26), 95 (15), 85 (31), 84 (14), 83 ($[\text{C}_4\text{H}_3\text{S}]^+$, 31), 81 (12), 73 (11), 71 (54), 70 (25), 69 (23), 57 (75), 56 (15), 55 (36), 43 (48), 41 (24).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3063 (w), 2986 (w), 2957 (w), 2924 (w), 2901 (w), 2853 (w), 2785 (w), 2388 (w), 2162 (w), 1558 (w), 1526 (w), 1472 (w), 1427 (m), 1393 (w), 1335 (m), 1310 (w), 1248 (w), 1231 (w), 1219 (w), 1179 (w), 1134 (w), 1119 (w), 1082 (w), 947 (w), 912 (w), 845 (s), 810 (w), 799 (w), 760 (s), 739 (w), 708 (m), 662 (w), 631 (w), 617 (w).

EA: $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SSi}$ [358.1] Ber.: C 52.71, H 3.90, N 7.23, S 8.28; Gef.: C 52.80, H 3.97, N 7.04, S 8.49.

N,N-Dimethyl-4-(3-((trimethylsilyl)ethynyl)benzo[*g*]chinoxalin-2-yl)anilin (**4y**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 366 mg (0.93 mmol, 46 %) eines roten Feststoffs.

Smp.: 126 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.30 (s, 9 H), 3.07 (s, 6 H), 6.78-6.87 (m, 2 H), 7.48-7.58 (m, 2 H), 8.06 (ddd, $J = 9.6$ Hz, $J = 5.0$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 2 H), 8.16-8.24 (m, 2H), 8.60 (dt, $J = 4.0$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ -0.4 (CH_3), 40.5 (CH_3), 102.2 (C_{quat}), 104.0 (C_{quat}), 111.5 (CH), 126.6 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 131.3 (CH), 133.6 (C_{quat}), 134.6 (C_{quat}), 137.3 (C_{quat}), 137.7 (C_{quat}), 138.6 (C_{quat}), 151.6 (C_{quat}), 154.2 (C_{quat}).

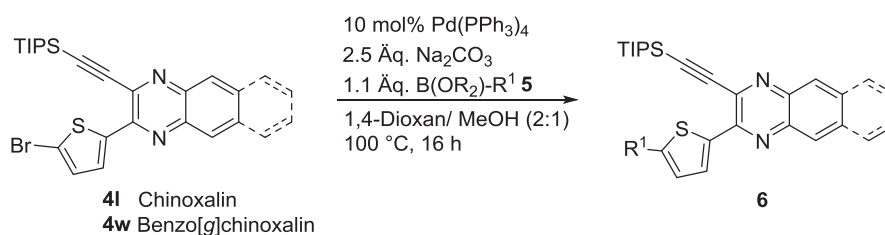
MS (EI, m/z (%)): 396 (35), 395 ($[\text{M}]^+$, 100), 380 (18), 379 (21), 351 (13), 198 (13), 190 (20), 168 (10), 146 ($[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2]^+$, 14), 145 (19), 126 (18).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3044 (w), 2955 (w), 2916 (w), 2897 (w), 2855 (w), 2801 (w), 2160 (w), 1605 (s), 1591 (m), 1518 (m), 1479 (w), 1445 (w), 1427 (w), 1404 (w), 1360 (m), 1339 (m), 1312 (m), 1302 (w), 1265 (m), 1248 (m), 1240 (m), 1215 (m), 1194 (m), 1165 (m), 1130 (m), 1063 (w), 1026 (w), 947 (m), 874 (s), 841 (s), 820 (s), 789 (m), 754 (s), 741 (m), 698 (m), 633 (m), 627 (m).

EA: $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{Si}$ [395.6] Ber.: C 75.91, H 6.37, N 10.62; Gef.: C 76.02, H 6.38, N 10.43.

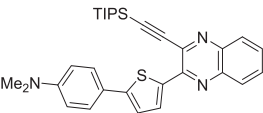
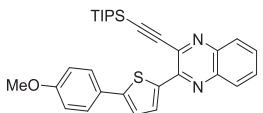
7.3 Synthese der thiophenverbrückten 3-Triisopropylethynylchinoxaline **6**

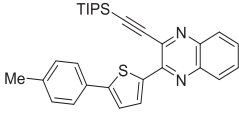
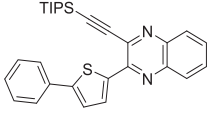
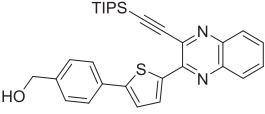
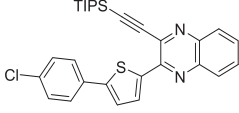
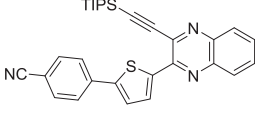
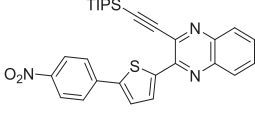
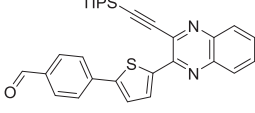
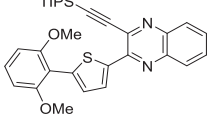
7.3.1 Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten

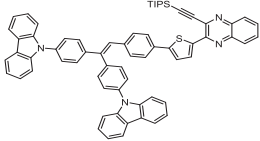
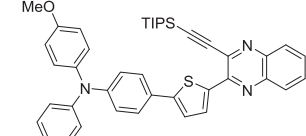
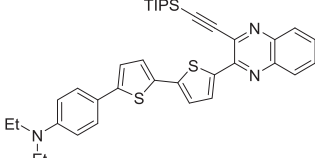
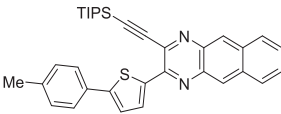


In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurden 0.25 mmol des 3-Ethynylchinoxalins **4l** oder **4w** in 1 mL 1,4-Dioxan unter Schutzgasatmosphäre (N₂ oder Ar) vorlegt. Über eine Kanüle wurde die Lösung 5 min lang mit N₂/Ar entgast. Im Anschluss wurden 29 mg Pd(PPh₃)₄ (0.025 mmol, 10 mol%), 66 mg Natriumcarbonat (0.625 mmol, 2.5 Äq.), die Borverbindung **5** (0.275 mmol, 1.1 Äq.) und 0.50 mL MeOH im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 100 °C für 16 h zur Reaktion gebracht bis vollständiger Umsatz des 3-Ethynylchinoxalins **4l** bzw. **4w** (DC-Kontrolle) beobachtet wurde. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur (5 min Wasserbad) wurden 10 mL destilliertes Wasser zugegeben um die Reaktion zu beenden. Die organische Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Aufreinigung an Celite® adsorbiert. Diese erfolgte mittels Flash-Technik an Kieselgel 60 mit Eluentengemischen bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat.

Tabelle 41: Experimentelle Details zur Synthese der 5-(Hetero)Aryl-Thien-2-yl substituierte 3-triisopropylchinoxaline **6**.

Eintrag	3-Ethynylchinoxalin 4 [Einwaage]	Boronverbindung 5 [Einwaage]	3-Triisopropylchinoxalin 6 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, <i>R_f</i>
1	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (4l) 118 mg (0.25 mmol)	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄ B(OH) ₂ (5a) 47 mg (0.275 mmol)	 6a , 96 % (123 mg, 0.24 mmol)	PE/EE 50:1 0.15
2	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (4l) 118 mg (0.25 mmol)	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ B(OH) ₂ (5b) 43 mg (0.275 mmol)	 6b , 75 % (93 mg, 0.19 mmol)	PE/EE 30:1 0.17

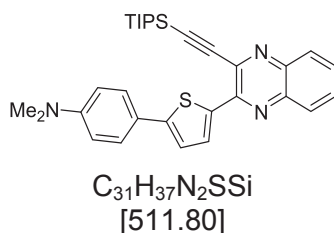
Eintrag	3-Ethynylchinoxalin 4 [Einwaage]	Boronverbindung 5 [Einwaage]	3-Triisopropylchinoxalin 6 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R_f
3	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (4l) 118 mg (0.25 mmol)	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ B(OH) ₂ (5c) 38 mg (0.275 mmol)	 6c , 84 % (101 mg, 0.21 mmol)	PE/EE 30:1 0.27
4	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (4l) 118 mg (0.25 mmol)	PhB(OH) ₂ (5d) 35 mg (0.275 mmol)	 6d , 86 % (101 mg, 0.22 mmol)	PE/EE 50:1 0.14
5	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (4l) 118 mg (0.25 mmol)	<i>p</i> -(HOCH ₂)C ₆ H ₄ B(OH) ₂ (5e) 44 mg (0.275 mmol)	 6e , 81 % (100 mg, 0.20 mmol)	PE/EE 2:1 0.32
6 ^[a]	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (4l) 118 mg (0.25 mmol)	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ Bpin (5f) 66 mg (0.275 mmol)	 6f , 86 % (108 mg, 0.21 mmol)	PE/EE 50:1 0.17
7	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (4l) 118 mg (0.25 mmol)	<i>p</i> -NCC ₆ H ₄ B(OH) ₂ (5g) 41 mg (0.275 mmol)	 6g , 81 % (100 mg, 0.20 mmol)	PE/EE 20:1 0.13
8	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (4l) 118 mg (0.25 mmol)	<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ B(OH) ₂ (5h) 48 mg (0.275 mmol)	 6h , 59 % (76 mg, 0.15 mmol)	PE/EE 50:1 0.13
9	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (4l) 118 mg (0.25 mmol)	<i>p</i> -OHCC ₆ H ₄ B(OH) ₂ (5i) 41 mg (0.275 mmol)	 6i , 63 % (78 mg, 0.16 mmol)	PE/EE 5:1 0.42
10	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (4l) 118 mg (0.25 mmol)	2,6-(MeO) ₂ C ₆ H ₄ B(OH) ₂ (5j) 44 mg (0.275 mmol)	 6j , 76 % (101 mg, 0.19 mmol)	PE/EE 15:1 0.15

Eintrag	3-Ethynylchinoxalin 4 [Einwaage]	Boronverbindung 5 [Einwaage]	3-Triisopropylchinoxalin 6 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R_f
11 ^[a]	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (4l) 118 mg (0.25 mmol)	[<i>p</i> -(carbazol-9-yl)- C_6H_4] $_2C=CH$ - <i>p</i> - C_6H_4 Bpin (5k) 196 mg (0.275 mmol)	 6k , 44 % (108 mg, 0.11 mmol)	PE/EE 6:1 0.23
12 ^[a]	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (4l) 118 mg (0.25 mmol)	(<i>p</i> -anisyl) $_2N$ - <i>p</i> - C_6H_4 Bpin (5l) 119 mg (0.275 mmol)	 6l , 98 % (170 mg, 0.24 mmol)	PE/EE 20:1 0.19
13 ^[a]	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (4l) 118 mg (0.25 mmol)	5-(<i>p</i> -Et $_2NC_6H_4$)-thien- 2-ylBpin (5m) 97 mg (0.275 mmol)	 6m , 81 % (125 mg, 0.20 mmol)	PE/EE 25:1 0.19
14	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)benzo[<i>g</i>] chinoxalin (4w) 130 mg (0.25 mmol)	<i>p</i> -MeC $_6H_4$ B(OH) $_2$ (5c) 38 mg (0.275 mmol)	 6n , quant. (135 mg, 0.25 mmol)	PE/EE 50:1 0.42

[a] Der entsprechende Pinakolboronester wurde eingesetzt.

7.3.2 Spektroskopische Daten

N,N-Dimethyl-4-(5-(3-((triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)thiophen-2-yl)anilin (**6a**)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 123 mg (0.24 mmol, 96 %) eines roten Feststoffes.

Smp.: 140 °C.

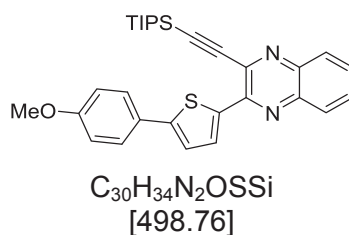
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.11-1.33 (m, 21 H), 3.02 (s, 6 H), 6.74 (d, $J = 2.0$ Hz, 2 H), 7.20 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 7.58-7.65 (m, 2 H), 7.66-7.74 (m, 2 H), 7.97-8.05 (m, 2 H), 8.63 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 11.6 (CH), 18.9 (CH_3), 40.5 (CH_3), 99.6 (C_{quat}), 105.5 (C_{quat}), 112.49 (CH), 112.55 (C_{quat}), 121.7 (CH), 127.2 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.4 (CH), 130.9 (CH), 132.0 (CH), 135.1 (C_{quat}), 138.8 (C_{quat}), 140.4 (C_{quat}), 140.8 (C_{quat}), 147.8 (C_{quat}), 150.4 (C_{quat}), 150.6 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 512 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 15), 511 ($[\text{M}]^+$, 100), 468 ($[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 14), 426 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{14}]^+$, 19), 398 (10), 234 (11), 219 (10), 206 (11), 206 (28), 199 (12), 198 (27), 197 (10), 191 (12), 190 (13), 69 ($[\text{C}_5\text{H}_9]^+$, 10), 59 ($[\text{C}_9\text{H}_3\text{N}]^+$, 27).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2951 (w), 2933 (w), 2886 (w), 2858 (w), 2814 (w), 1605 (m), 1541 (m), 1518 (m), 1481 (w), 1464 (m), 1437 (s), 1427 (m), 1391 (m), 1358 (m), 1337 (m), 1306 (m), 1277 (w), 1244 (m), 1233 (m), 1211 (m), 1192 (m), 1180 (m), 1134 (m), 1121 (m), 1066 (m), 1016 (m), 999 (w), 987 (w), 968 (w), 947 (m), 932 (w), 883 (m), 864 (w), 816 (m), 804 (s), 793 (m), 760 (s), 739 (m), 721 (w), 677 (m), 654 (m), 623 (m).

EA: $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{SSi}$ [511.8] Ber.: C 72.75, H 7.29, N 8.21, S 6.26; Gef.: C 72.40, H 7.12, N 8.00, S 5.98.

2-(5-(4-Methoxyphenyl)thiophen-2-yl)-3-((triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**6b**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 93 mg (0.19 mmol, 75 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 140 °C.

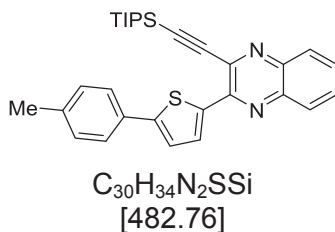
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.18-1.30 (m, 21 H), 3.87 (s, 3 H), 6.93-6.98 (m, 2 H), 7.24 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 7.64-7.76 (m, 2 H), 7.69-7.76 (m, 2 H), 8.05 (ddd, $J = 7.7$ Hz, $J = 5.6$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 2 H), 8.64 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 11.6 (CH_3), 18.9 (CH), 55.6 (CH_3), 99.9 (C_{quat}), 105.4 (C_{quat}), 114.5 (CH), 122.9 (CH), 127.0 (C_{quat}), 127.5 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.6 (CH), 131.0 (CH), 131.8 (CH), 135.1 (C_{quat}), 140.2 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 147.6 (C_{quat}), 149.2 (C_{quat}), 160.0 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 499.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3420 (w), 3119 (w), 3061 (w), 3030 (w), 2936 (w), 2887 (w), 2860 (m), 2833 (w), 2696 (w), 2536 (w), 2045 (w), 1609 (w), 1541 (m), 1512 (m), 1466 (m), 1443 (m), 1433 (m), 1418 (w), 1396 (w), 1342 (m), 1306 (w), 1287 (m), 1254 (m), 1244 (m), 1219 (w), 1179 (s), 1132 (m), 1111 (w), 1069 (m), 1026 (m), 1009 (w), 988 (m), 968 (w), 934 (w), 885 (m), 862 (w), 824 (m), 789 (m), 754 (s), 745 (m), 718 (w), 679 (m), 660 (m), 635 (m), 602 (m).

EA: $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{OSSi}$ [498.8] Ber.: C 72.98, H 6.33, N 8.51, S 6.49; Gef.: C 73.01, H 7.01, N 5.49, S 6.29.

2-(5-(*p*-Tolyl)thiophen-2-yl)-3-((triisopropylsilyl)ethynyl)quinoxalin (**6c**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 101 mg (0.21 mmol, 84 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 110 °C.

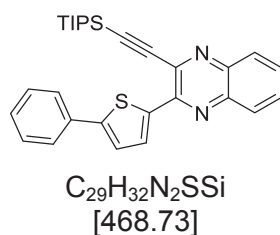
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.11-1.33 (m, 21 H), 2.40 (s, 3 H), 7.19-7.25 (m, 2 H), 7.31 (d, J = 4.0 Hz, 1 H), 7.60-7.65 (m, 2 H), 7.67-7.76 (m, 2 H), 8.01-8.08 (m, 2 H), 8.64 (d, J = 4.0 Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 11.6 (CH), 18.9 (CH_3), 21.4 (CH), 100.1 (C_{quat}), 105.3 (C_{quat}), 123.4 (CH), 126.0 (CH), 128.75 (CH), 128.85 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 131.1 (CH), 131.4 (C_{quat}), 131.7 (CH), 135.1 (C_{quat}), 138.4 (C_{quat}), 140.48 (C_{quat}), 140.50 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 147.6 (C_{quat}), 149.4 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 483.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3674 (w), 3059 (w), 3022 (w), 2941 (m), 2924 (w), 2889 (w), 2862 (m), 2118 (w), 2154 (w), 1607 (w), 1541 (w), 1524 (w), 1466 (m), 1445 (m), 1338 (m), 1304 (w), 1244 (w), 1219 (w), 1180 (m), 1134 (w), 1123 (w), 1069 (m), 1013 (w), 988 (m), 968 (w), 932 (w), 882 (m), 800 (s), 789 (m), 754 (s), 745 (m), 679 (m), 659 (m), 625 (m), 611 (m).

HR-MS: Masse berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{SSi}+\text{H}]^+$ 483.2285, Gef. 483.2289.

2-(5-Phenylthiophen-2-yl)-3-((triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**6d**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 101 mg (0.22 mmol, 86 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 117 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.23 (m, 21 H), 7.31-7.38 (m, 2 H), 7.38-7.47 (m, 2 H), 7.67-7.77 (m, 4 H), 8.01-8.08 (m, 2 H), 8.65 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H).

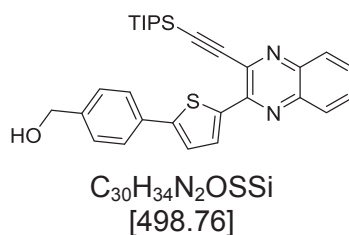
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 11.6 (CH_3), 18.9 (CH), 100.0 (C_{quat}), 105.3 (C_{quat}), 123.9 (CH), 126.2 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 131.1 (CH), 131.7 (CH), 134.1 (C_{quat}), 135.2 (C_{quat}), 140.6 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 141.2 (C_{quat}), 147.5 (C_{quat}), 149.1 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 469.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3057 (w), 2959 (w), 2940 (w), 2928 (w), 2889 (w), 2860 (w), 1778 (w), 1597 (w), 1499 (w), 1466 (m), 1443 (m), 1418 (w), 1389 (m), 1366 (m), 1339 (m), 1312 (m), 1300 (m), 1281 (m), 1246 (m), 1219 (m), 1182 (m), 1134 (m), 1123 (m), 1109 (w), 1065 (m), 997 (m), 968 (m), 935 (m), 916 (m), 880 (m), 814 (m), 795 (m), 755 (s), 743 (m), 677 (m), 652 (m), 631 (m), 604 (m).

EA: $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{SSi}$ [468.7] Ber.: C 74.31, H 6.88, N 5.98, S 6.84; Gef.: C 74.53, H 7.00, N 5.94, S 6.76.

(4-(5-(3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)thiophen-2-yl)phenyl)methanol (**6e**)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 100 mg (0.20 mmol, 81 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 182 °C.

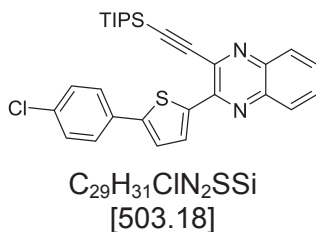
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.18-1.31 (m, 21 H), 1.59 (s, 1 H), 4.75 (s, 2 H), 7.35 (d, J = 4.0 Hz, 1 H), 7.40-7.46 (m, 2 H), 7.65-7.78 (m, 4 H), 7.99-8.09 (m, 2 H), 8.64 (d, J = 4.0 Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 11.6 (CH), 18.9 (CH_3), 65.1 (CH_2), 100.07 (C_{quat}), 100.11 (C_{quat}), 105.2 (C_{quat}), 123.9 (CH), 126.2 (CH), 127.7 (CH), 128.77 (CH), 128.80 (CH), 129.85 (CH), 131.1 (CH), 131.7 (CH), 133.4 (C_{quat}), 135.1 (C_{quat}), 140.6 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 147.4 (C_{quat}), 148.7 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 499.0 $[\text{M}]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2990 (m), 2960 (m), 2941 (m), 2922 (m), 2900 (m), 2889 (m), 2864 (m), 1603 (w), 1491 (m), 1460 (m), 1443 (m), 1410 (m), 1387 (m), 1341 (m), 1304 (m), 1277 (m), 1246 (m), 1221 (m), 1182 (m), 1134 (m), 1111 (m), 1045 (s), 1018 (m), 993 (m), 970 (m), 934 (m), 880 (m), 824 (m), 800 (s), 789 (m), 756 (s), 743 (m), 698 (m), 677 (m), 660 (m), 631 (m), 606 (m).

EA: $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{OSSi}$ [498.8] Ber.: C 72.25, H 6.87, N 5.62, S 6.43; Gef.: C 71.92, H 6.99, N 5.27, S 6.05.

2-(5-(4-Chlorphenyl)thiophen-2-yl)-3-((triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**6f**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 108 mg (0.21 mmol, 86 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 122°C.

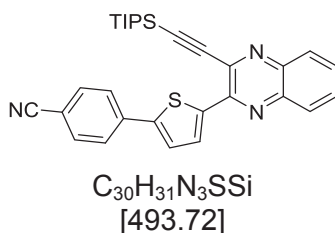
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.18-1.33 (m, 21 H), 7.32 (d, J = 4.0 Hz, 1 H), 7.35-7.43 (m, 2 H), 7.61-7.78 (m, 4 H), 8.04 (tdd, J = 6.5 Hz, J = 2.6 Hz, J = 1.4 Hz, 2 H), 8.63 (d, J = 4.0 Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 11.6 (CH), 18.9 (CH_3), 100.2 (C_{quat}), 105.2 (C_{quat}), 124.2 (CH), 127.3 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 129.9 (CH), 131.1 (CH), 131.6 (CH), 132.7 (C_{quat}), 134.2 (C_{quat}), 135.1 (C_{quat}), 140.6 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 141.6 (C_{quat}), 147.3 (C_{quat}), 147.6 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 503.1 [$\text{M}(^{35}\text{Cl})$] $^+$, 501.1 [$\text{M}(^{37}\text{Cl})$] $^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2943 (w), 2864 (m), 1460 (m), 1443 (m), 1337 (m), 1300 (m), 1180 (m), 1094 (m), 1067 (m), 1011 (m), 997 (w), 881 (m), 764 (s), 741 (m), 733 (m), 679 (m), 658 (m), 604 (m).

EA: $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{SSi}$ [503.2] Ber.: C 69.22, H 6.21, N 5.57, S 6.37; Gef.: C 69.38, H 6.29, N 5.27, S 6.60.

4-(5-(3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)thiophen-2-yl)benzonitril (**6g**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 100 mg (0.20 mmol, 81 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 135°C.

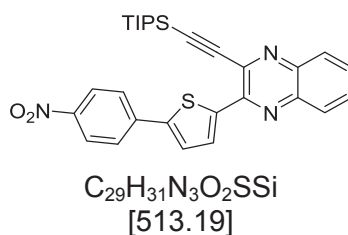
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.19-1.28 (m, 21 H), 7.45 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 7.65-7.77 (m, 4 H), 7.78-7.84 (m, 2 H), 8.00-8.12 (m, 2 H), 8.67 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 11.6 (CH), 18.9 (CH_3), 100.5 (C_{quat}), 105.0 (C_{quat}), 111.4 (C_{quat}), 118.8 (C_{quat}), 125.8 (CH), 126.4 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 130.3 (CH), 131.3 (CH), 131.6 (CH), 132.9 (CH), 135.0 (C_{quat}), 138.3 (C_{quat}), 140.6 (C_{quat}), 140.8 (C_{quat}), 143.5 (C_{quat}), 146.1 (C_{quat}), 146.9 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 493 (57), 452 (16), 451 (35), 450 ($[\text{M}]^+$, 100), 423 (13), 422 (39), 409 (17), 408 (53), 407 (11), 395 (14), 394 (43), 393 (13), 392 (11), 381 (16), 380 (55), 378 (15), 366 (20), 365 (15), 364 (38), 336 ($[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_2\text{Si}]^+$, 19), 197 (34), 189 (15), 59 ($[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]^+$, 11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3130 (w), 3063 (w), 3034 (w), 2959 (w), 2939 (w), 2889 (w), 2864 (w), 2847 (w), 2226 (m), 1603 (m), 1537 (w), 1520 (w), 1464 (m), 1445 (m), 1395 (w), 1337 (m), 1302 (m), 1279 (w), 1246 (m), 1217 (m), 1177 (m), 1132 (m), 1117 (w), 1074 (w), 1022 (m), 997 (m), 970 (w), 934 (m), 920 (w), 883 (m), 831 (m), 804 (s), 793 (m), 758 (s), 739 (s), 719 (w), 677 (m), 662 (m), 650 (m), 621 (m).

EA: $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{SSi}$ [493.7] Ber.: C 72.98, H 6.33, N 8.51, S 6.49; Gef.: C 73.11, H 6.62, N 8.37, S 6.65.

2-(5-(4-Nitrophenyl)thiophen-2-yl)-3-((triisopropylsilyl)ethynyl)quinoxalin (**6h**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 76 mg (0.15 mmol, 59 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 169°C.

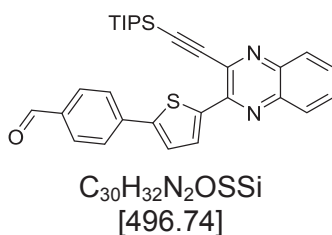
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.07-1.41 (m, 21 H), 7.50 (d, $J = 4.1$ Hz, 1 H), 7.68-7.80 (m, 2 H), 7.81-7.90 (m, 2 H), 7.99-8.10 (m, 2 H), 8.26-8.32 (m, 2 H), 8.68 (d, $J = 4.1$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 11.6 (CH), 18.9 (CH_3), 100.5 (C_{quat}), 105.0 (C_{quat}), 124.6 (CH), 126.4 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 130.3 (CH), 131.3 (CH), 131.6 (CH), 135.1 (C_{quat}), 140.3 (C_{quat}), 140.6 (C_{quat}), 140.9 (C_{quat}), 144.2 (C_{quat}), 145.5 (C_{quat}), 146.8 (C_{quat}), 147.2 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 514.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2941 (w), 2891 (w), 2864 (w), 2452 (w), 2440 (w), 2405 (w), 1593 (m), 1516 (m), 1464 (m), 1443 (w), 1373 (w), 1331 (s), 1294 (m), 1246 (m), 1217 (w), 1179 (m), 1132 (m), 1109 (m), 1070 (w), 1011 (w), 997 (m), 972 (w), 951 (w), 935 (w), 920 (w), 910 (w), 883 (m), 853 (s), 810 (m), 793 (m), 741 (s), 706 (s), 677 (m), 662 (m), 648 (m), 621 (m).

EA: $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{SSi}$ [513.2] Ber.: C 67.80, H 6.08, N 8.18, S 6.24; Gef.: C 67.79, H 6.18, N 7.92, S 6.16.

4-(5-(3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chioxalin-2-yl)thiophen-2-yl)benzaldehyd (**6i**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 78 mg (0.16 mmol, 63 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 141 °C.

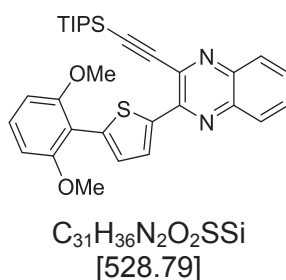
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.19-1.29 (m, 21 H), 7.49 (d, J = 4.1 Hz, 1 H), 7.68-7.78 (m, 2 H), 7.86-7.96 (m, 4 H), 8.02-8.10 (m, 2 H), 8.67 (d, J = 4.1 Hz, 1 H), 10.03 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 11.6 (CH), 18.9 (CH₃), 100.6 (C_{quat}), 105.0 (C_{quat}), 125.7 (CH), 126.4 (CH), 128.85 (CH), 128.88 (CH), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 131.3 (CH), 131.7 (CH), 135.0 (C_{quat}), 135.7 (C_{quat}), 139.7 (C_{quat}), 140.6 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 143.3 (C_{quat}), 146.9 (C_{quat}), 147.0 (C_{quat}), 191.5 (CH).

MS (EI, m/z (%)): 497 ([M+H]⁺, 25), 496 ([M]⁺, 61), 455 (15), 453 (100), 426 (13), 425 (41), 412 (12), 411 (37), 398 (15), 397 (46), 384 (17), 383 (57), 369 (13), 368 (12), 367 (25), 199 (96), 192 (15), 191 (38), 184 ([C₁₁H₂₁Si]⁺, 21), 177 (13), 176 (12), 169 (18), 162 (15), 59 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3121 (w), 3061 (w), 3030 (w), 2935 (m), 2889 (m), 2860 (m), 2752 (w), 2559 (w), 2432 (w), 2151 (w), 2046 (w), 1609 (m), 1541 (m), 1506 (m), 1464 (m), 1443 (m), 1433 (m), 1418 (m), 1396 (m), 1342 (m), 1308 (m), 1287 (m), 1254 (s), 1244 (m), 1219 (m), 1178 (s), 1132 (m), 1111 (m), 1069 (m), 1026 (m), 1009 (m), 988 (m), 968 (m), 883 (m), 862 (w), 824 (s), 789 (m), 754 (s), 745 (m), 718 (w), 679 (s), 660 (m), 635 (m).

EA: C₃₀H₃₂N₂OSSi [496.7] Ber.: C 72.54, H 6.49, N 5.64, S 6.45; Gef.: C 72.62, H 6.77, N 5.63, S 6.32.

2-(5-(3,5-Dimethoxyphenyl)thiophen-2-yl)-3-((triisopropylsilyl)ethynyl)quinoxalin (**6j**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 101 mg (0.19 mmol, 76 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 124 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.12-1.27 (m, 21 H), 3.83 (s, 6 H), 6.63 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.19-7.25 (m, 1 H), 7.40 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 7.55-7.69 (m, 2 H), 7.93-8.01 (m, 2 H), 8.62 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H).

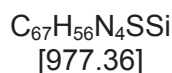
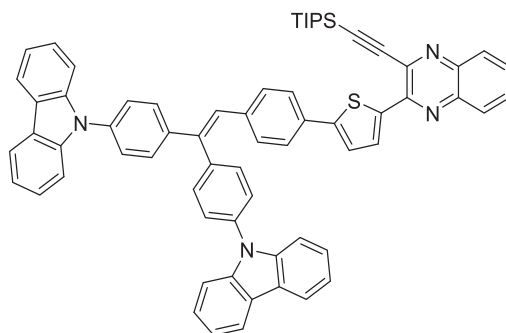
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 11.6 (CH), 18.9 (CH_3), 56.2 (CH_3), 99.5 (C_{quat}), 104.5 (CH), 105.5 (C_{quat}), 112.4 (C_{quat}), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.41 (CH), 129.43 (CH), 130.0 (CH), 130.1 (CH), 130.8 (CH), 135.3 (C_{quat}), 139.8 (C_{quat}), 140.4 (C_{quat}), 140.8 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 148.1 (C_{quat}), 158.1 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 529.0 $[\text{M}]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2943 (w), 2898 (w), 2864 (w), 2837 (w), 1584 (w), 1512 (w), 1487 (w), 1472 (m), 1433 (m), 1362 (w), 1337 (w), 1292 (w), 1252 (m), 1234 (m), 1202 (w), 1179 (w), 1132 (w), 1105 (s), 1063 (w), 1028 (w), 1018 (w), 997 (w), 966 (w), 883 (w), 837 (w), 808 (m), 779 (w), 750 (m), 745 (m), 729 (w), 677 (m), 658 (m), 606 (m).

EA: $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{SSi}$ [528.8] Ber.: C 70.41, H 6.86, N 5.30, S 6.06; Gef.: C 70.53, H 7.03, N 5.15, S 5.96.

9,9'-((2-(4-(5-(3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)thiophen-2-yl)phenyl)ethene-1,1-diyl)bis(4,1-phenylene))bis(9*H*-carbazol) (**6k**)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 108 mg (0.11 mmol, 44 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 264 °C.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.18-1.37 (m, 21 H), 7.23 (d, J = 8.3 Hz, 3 H), 7.29- 7.40 (m, 6 H), 7.46 (ddd, J = 8.3 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.2 Hz, 4 H), 7.50-7.54 (m, 3 H), 7.55-7.60 (m, 3 H), 7.60-7.77 (m, 9 H), 8.05 (tt, J = 6.3 Hz, J = 1.3 Hz, 2 H), 8.15-8.22 (m, 4 H), 8.67 (d, J = 4.0 Hz, 1 H).

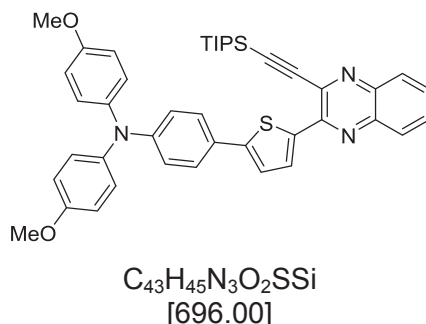
^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 11.6 (CH), 18.9 (CH_3), 100.0 (C_{quat}), 105.3 (C_{quat}), 109.96 (CH), 109.99 (CH), 120.2 (CH), 120.3 (CH), 120.50 (CH), 120.56 (CH), 123.6 (C_{quat}), 123.7 (C_{quat}), 124.0 (CH), 125.8 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 130.4 (CH), 131.1 (CH), 131.7 (CH), 132.1 (CH), 132.9 (C_{quat}), 135.1 (C_{quat}), 137.2 (C_{quat}), 137.4 (C_{quat}), 137.5 (C_{quat}), 139.2 (C_{quat}), 140.6 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 141.4 (C_{quat}), 141.6 (C_{quat}), 141.9 (C_{quat}), 147.4 (C_{quat}), 148.5 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 977.0 $[M]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3080 (w), 3051 (w), 3024 (w), 2941 (w), 2889 (w), 2864 (w), 2810 (w), 1597 (w), 1514 (m), 1450 (m), 1418 (w), 1362 (w), 1335 (m), 1315 (m), 1302 (w), 1229 (m), 1180 (w), 1132 (w), 1121 (w), 1103 (w), 1069 (w), 1016 (w), 997 (w), 970 (w), 914 (w), 881 (w), 829 (w), 802 (w), 791 (w), 745 (s), 723 (s), 679 (m), 663 (m), 625 (m).

HR-MS: Masse berechnet für $[C_{67}H_{56}N_4SSi+H]^+$ 977.4028, Gef. 977.3995.

4-Methoxy-*N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-(5-(3-((triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)thiophen-2-yl)phenyl)anilin (**6I**)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 170 mg (0.24 mmol, 98 %) eines roten Feststoffs.

Smp.: 90 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6): δ 1.19-1.36 (m, 21 H), 3.81 (s, 6 H), 6.85-6.91 (d, J = 9.1 Hz, 2 H), 6.92-6.98 (d, J = 8.5 Hz, 4 H), 7.08-7.16 (d, J = 8.5 Hz, 4 H), 7.44 (dd, J = 4.1 Hz, J = 1.7 Hz, 1 H), 7.63 (dd, J = 8.8 Hz, J = 1.7 Hz, 2 H), 7.83 (m, 2 H), 7.97-8.03 (m, 2 H), 8.71 (dd, J = 4.1 Hz, J = 1.0 Hz, 1 H).

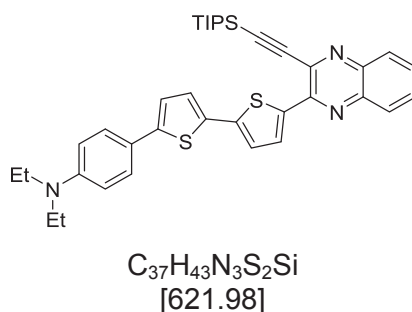
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Aceton- d_6): δ 12.1 (CH), 19.1 (CH_3), 55.7 (CH_3), 99.5 (C_{quat}), 106.6 (C_{quat}), 115.7 (CH), 120.1 (CH), 123.3 (CH), 126.1 (C_{quat}), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 130.7 (CH), 132.3 (CH), 132.7 (CH), 135.3 (C_{quat}), 140.2 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 141.2 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 147.9 (C_{quat}), 150.2 (C_{quat}), 150.5 (C_{quat}), 157.6 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 696.0 $[\text{M}]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3669 (w), 3649 (w), 2990 (m), 2968 (m), 2943 (m), 2922 (m), 2886 (m), 2866 (m), 1601 (m), 1503 (s), 1460 (m), 1441 (s), 1406 (m), 1383 (m), 1337 (m), 1319 (m), 1287 (m), 1240 (s), 1192 (m), 1179 (m), 1132 (m), 1105 (m), 1038 (s), 1028 (s), 997 (w), 953 (w), 880 (m), 826 (m), 804 (m), 793 (m), 760 (m), 743 (m), 704 (w), 660 (m).

EA: $\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_2\text{SSi}$ [696.0] Ber.: C 74.12, H 6.52, N 6.04, S 4.61; Gef.: C 74.32, H 6.82, N 5.78, S 4.31.

N,N-diethyl-4-(5'-(3-((triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)anilin (**6m**)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 125 mg (0.20 mmol, 81 %) eines roten Feststoffs.

Smp.: 159 °C.

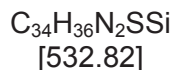
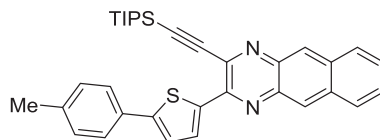
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6): δ 1.17 (t, J = 7.0 Hz, 6 H), 1.22-1.36 (m, 21 H), 3.44 (q, J = 7.0 Hz, 4 H), 6.72-6.78 (m, 2 H), 7.23 (d, J = 3.8 Hz, 1 H), 7.36 (d, J = 4.1 Hz, 1 H), 7.40 (d, J = 3.8 Hz, 1 H), 7.47-7.54 (m, 2 H), 7.76-7.91 (m, 2 H), 7.96-8.06 (m, 2 H), 8.69 (d, J = 4.1 Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Aceton- d_6): δ 12.1 (CH_3), 12.9 (CH), 19.1 (CH_3), 44.9 (CH_2), 99.9 (C_{quat}), 106.4 (C_{quat}), 112.6 (CH), 121.5 (C_{quat}), 122.3 (CH), 124.3 (C_{quat}), 127.0 (CH), 127.6 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 130.9 (CH), 132.39 (CH), 132.41 (CH), 133.9 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 143.6 (C_{quat}), 146.9 (C_{quat}), 147.6 (C_{quat}), 148.7 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 622.3 $[\text{M}]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3063 (w), 2961 (m), 2940 (m), 2889 (w), 2862 (m), 2756 (w), 2725 (w), 1607 (s), 1558 (w), 1526 (m), 1510 (m), 1460 (s), 1449 (s), 1427 (m), 1395 (m), 1373 (m), 1337 (s), 1310 (m), 1267 (m), 1246 (m), 1217 (m), 1194 (m), 1180 (m), 1155 (m), 1132 (m), 1121 (m), 1094 (m), 1070 (m), 1055 (m), 1012 (m), 997 (m), 945 (m), 920 (w), 881 (m), 812 (m), 789 (s), 758 (s), 743 (s), 677 (s), 659 (m), 619 (m).

EA: $\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{S}_2\text{Si}$ [622.0] Ber.: C 71.45, H 6.97, N 6.76, S 10.31; Gef.: C 71.26, H 7.20, N 6.47, S 10.04.

2-(5-(*p*-Tolyl)thiophen-2-yl)-3-((triisopropylsilyl)ethynyl)benzo[*g*]chinoxalin (**6n**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 135 mg (0.25 mmol, quant.) eines orangenen Feststoffs.

Smp.: 155 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.17-1.38 (m, 21 H), 2.40 (s, 3 H), 7.24 (d, J = 7.5 Hz, 2 H), 7.33 (d, J = 4.0 Hz, 1 H), 7.55 (qd, J = 6.7 Hz, J = 3.3 Hz, 2 H), 7.61-7.69 (m, 2 H), 8.01-8.11 (m, 2 H), 8.60 (d, J = 9.7 Hz, 2 H), 8.70 (d, J = 4.0 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 11.6 (CH), 18.9 (CH₃), 21.4 (CH₃), 100.3 (C_{quat}), 105.7 (C_{quat}), 123.5 (CH), 126.1 (CH), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.8 (CH), 131.4 (C_{quat}), 132.2 (CH), 133.9 (C_{quat}), 134.8 (C_{quat}), 136.3 (C_{quat}), 137.1 (C_{quat}), 137.3 (C_{quat}), 138.5 (C_{quat}), 140.9 (C_{quat}), 147.3 (C_{quat}), 149.7 (C_{quat}).

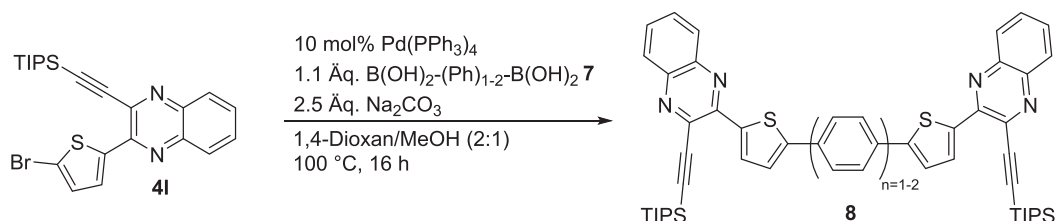
MALDI-MS: m/z 534.1 [M+H]⁺.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3329 (w), 3055 (w), 3019 (w), 2953 (w), 2940 (w), 2889 (w), 2862 (w), 2889 (w), 2803 (w), 2720(w), 1697 (w), 1558 (w), 1541 (w), 1514 (w), 1456 (m), 1439 (m), 1342 (m), 1302 (w), 1269 (m), 1240 (m), 1194 (m), 1163 (m), 1130 (m), 1070 (m), 1016 (w), 993 (w), 968 (w), 916 (w), 876 (s), 802 (s), 787 (m), 745 (s), 716 (m), 683 (s), 667 (m), 650 (m), 613 (s).

EA: C₃₄H₃₆N₂SSi [532.8] Ber.: C 76.64, H 6.81, N 5.26, S 6.02; Gef.: C 76.35, H 6.86, N 5.14, S 5.91.

7.1 Synthese der thiophenverbrückten 3-Triisopropylethynylchinoxalin Dimere **8**

7.1.1 Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten

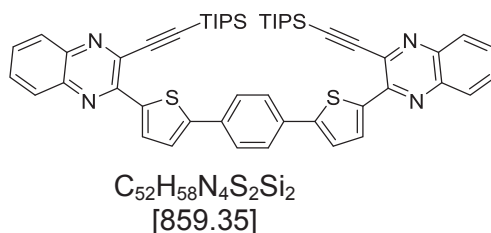


In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurden 236 mg (0.50 mmol, 1.0 Äq.) des 3-Triisopropylchinoxalins **4I** in 2 mL 1,4-Dioxan unter Schutzgasatmosphäre (N₂ oder Ar) vorlegt. Über eine Kanüle wurde die Lösung 5 min lang mit N₂/Ar entgast. Im Anschluss wurden 58 mg 10 mol% Pd(PPh₃)₄ (0.05 mmol, 10 mol%), 132 mg Natriumcarbonat (1.25 mmol, 2.5 Äq.), die Boronsäure **7** (0.55 mmol, 1.1 Äq.) und 1.0 mL MeOH im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 100 °C für 16 h zur Reaktion gebracht, bis vollständiger Umsatz des 3-Triisopropylchinoxalins **4I** (DC-Kontrolle) beobachtet wurde. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur (5 min Wasserbad) wurden 10 mL destilliertes Wasser zugegeben, um die Reaktion zu beenden. Die organische Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert, mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und anschließend zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Aufreinigung an Celite® adsorbiert. Diese erfolgte an Kieselgel 60 mittels Flash-Technik mit Eluentengemischen bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat oder Dichlormethan.

Tabelle 42: Experimentelle Details zur Synthese der substituierten 3-Triisopropylchinoxalin Dimere **8**.

Eintrag	Boronsäure 7 [Einwaage]	3-Triisopropylchinoxalin Dimer 8 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R _f
1	1,4-Phenylene- diboronsäure (7a) 95 mg (0.55 mmol)	 8a , 29 % (129 mg, 0.15 mmol)	PE/EE 10:1 0.34
2	1,4-Phenylene- diboronsäure (7b) 137 mg (0.55 mmol)	 8b , 50 % (101 mg, 0.25 mmol)	CH ₂ Cl ₂ 0.84

7.1.2 Spektroskopische Daten

1,4-Bis(5-(3-((triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)thiophen-2-yl)benzen (**8a**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 129 mg (0.15 mmol, 29 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 239°C.

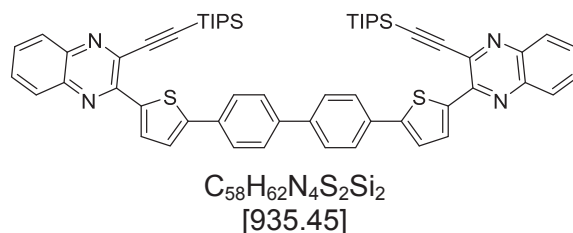
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.19-1.38 (m, 42 H), 7.41 (d, J = 4.0 Hz, 2 H), 7.65-7.76 (m, 4 H), 7.78 (s, 4 H), 8.05 (ddd, J = 8.0 Hz, J = 2.3 Hz, J = 1.3 Hz, 4 H), 8.67 (d, J = 4.0 Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 11.6 (CH), 18.9 (CH_3), 100.1 (C_{quat}), 105.3 (C_{quat}), 124.2 (CH), 126.6 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.9 (CH), 131.1 (CH), 131.8 (CH), 133.9 (C_{quat}), 135.1 (C_{quat}), 140.68 (C_{quat}), 140.69 (C_{quat}), 141.5 (C_{quat}), 147.4 (C_{quat}), 148.2 (C_{quat}).

MALDI-MS m/z : 859.3 $[\text{M}]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3059 (w), 3028 (w), 2941 (m), 2889 (w), 2862 (m), 2847 (w), 1522 (m), 1460 (m), 1441 (s), 1391 (m), 1335 (m), 1298 (m), 1244 (m), 1217 (m), 1179 (m), 1132 (m), 1121 (m), 1074 (m), 997 (m), 968 (m), 881 (m), 818 (m), 800 (s), 789 (s), 756 (s), 743 (m), 675 (m), 664 (m), 650 (m), 640 (m).

EA: $\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_2$ [859.4] Ber.: C 72.68, H 6.80, N 6.52, S 7.46; Gef.: C 72.43, H 7.07, N 6.52, S 7.46.

4,4'-Bis(5-(3-((triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)thiophen-2-yl)-1,1'-biphenyl (**8b**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 233 mg (0.25 mmol, 50 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 254 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 1.17-1.36 (m, 42 H), 7.42 (d, J = 3.6 Hz, 2 H), 7.67-7.78 (m, 8 H), 7.81-7.86 (m, 4 H), 8.06 (d, J = 7.5 Hz, 4 H), 8.68 (d, J = 3.9 Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ 11.6 (CH_3), 18.9 (CH), 100.1 (C_{quat}), 105.3 (C_{quat}), 124.1 (CH), 126.6 (CH), 127.5 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.8 (CH), 131.1 (CH), 131.8 (CH), 133.4 (C_{quat}), 135.2 (C_{quat}), 140.2 (C_{quat}), 140.6 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 141.4 (C_{quat}), 147.4 (C_{quat}), 148.5 (C_{quat}).

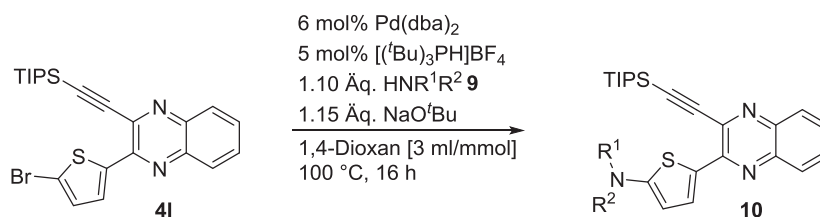
MALDI-MS m/z : 936.0 $[\text{M}]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2309 (w), 2147 (w), 1549 (w), 1537 (w), 1506 (w), 1464 (m), 1443 (m), 1393 (m), 1335 (m), 1298 (m), 1244 (m), 1217 (m), 1179 (s), 1130 (m), 1111 (w), 1072 (m), 997 (m), 968 (m), 953 (w), 934 (m), 920 (w), 881 (m), 845 (w), 818 (m), 800 (s), 789 (s), 743 (s), 664 (s), 654 (s), 642 (m).

EA: $\text{C}_{58}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_2$ [935.5] Ber.: C 74.47, H 6.68, N 5.99, S 6.85; Gef.: C 74.20, H 6.94, N 5.75, S 6.71.

7.2 Synthese der aminsubstituierten 3-Triisopropylethynylchinoxaline **10**

7.2.1 Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten



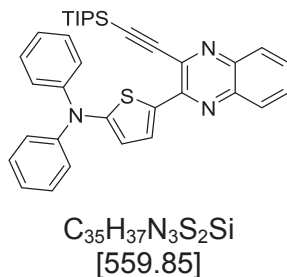
In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurden 236 mg (0.50 mmol, 1.00 Äq) des 3-Triisopropylchinoxalins **4I** in 2 mL 1,4-Dioxan unter Schutzgasatmosphäre (N₂ oder Ar) vorgelegt. Über eine Kanüle wurde die Lösung 5 min lang mit N₂/Ar entgast. Im Anschluss wurden 18 mg Pd(dba)₂ (0.03 mmol, 6 mol%), 7 mg [(^tBu)₃PH]BF₄ (0.025 mmol, 5 mol%), 55 mg Na^tOBu (0.55 mmol, 1.15 Äq.) und die Aminverbindung **9** (0.55 mmol, 1.10 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei 100 °C zur Reaktion gebracht bis vollständiger Umsatz des 3-Triisopropylchinoxalins **4I** (DC-Kontrolle) beobachtet wurde. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur (5 min Wasserbad) wurden 10 mL destilliertes Wasser zugegeben, um die Reaktion zu beenden. Die organische Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert, mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und anschließend zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Aufreinigung an Celite[®] adsorbiert. Diese erfolgte an Kieselgel 60 mittels Flash-Technik mit Eluentengemischen bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat oder Petrolether 40-60 °C und Aceton.

Tabelle 43: Experimentelle Details zu Synthese der aminsubstituierten 3-Triisopropylethynylchinoxaline **10**.

Eintrag	3-Ethynylchinoxalin 4I [Einwaage]	Amin 9 [Einwaage]	aminsubstituiertes 3-Triisopropylethynyl- chinoxalin 10 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R _f
1	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (4I) 236 mg (0.50 mmol)	Diphenylamin (9a) 93 mg (0.55 mmol)	 10a , 89 % (250 mg, 0.45 mmol)	PE/EE 50:1 0.31
2	3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin (4I) 236 mg (0.50 mmol)	Phenothiazin (9b) 110 mg (0.55 mmol)	 10b , 88 % (259 mg, 0.44 mmol)	PE/Aceton 75:1 0.26

7.2.2 Spektroskopische Daten

N,N-Diphenyl-5-(3-((triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)thiophen-2-amin (**10a**)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 250 mg (0.45 mmol, 89 %) eines orangen Harzes.

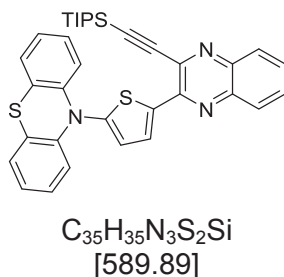
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6): δ 1.11-1.33 (m, 21 H), 6.55 (d, J = 4.2 Hz, 1 H), 7.20 (dt, J = 9.0 Hz, J = 4.5 Hz, 2 H), 7.29 (d, J = 7.9 Hz, 4 H), 7.41 (td, J = 8.0 Hz, J = 2.5 Hz, 4 H), 7.71 (td, J = 7.9 Hz, J = 4.9 Hz, 1 H), 7.73-7.78 (m, 1 H), 7.87 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 7.94 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 8.55 (d, J = 4.2 Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Aceton- d_6): δ 12.0 (CH), 19.0 (CH₃), 99.4 (C_{quat}), 106.6 (C_{quat}), 116.5 (CH), 125.3 (CH), 125.7 (CH), 129.0 (CH), 129.4 (CH), 130.1 (CH), 130.5 (CH), 131.7 (CH), 132.1 (CH), 132.1 (C_{quat}), 135.0 (C_{quat}), 140.8 (C_{quat}), 141.4 (C_{quat}), 147.9 (C_{quat}), 148.1 (C_{quat}), 159.2 (C_{quat}).

MALDI-MS m/z : 560.3 [M+H]⁺.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3061 (w), 3036 (w), 2941 (w), 2926 (w), 2889 (w), 2864 (w), 2756 (w), 2695 (w), 2440 (w), 2151 (w), 1950 (w), 1653 (w), 1587 (w), 1541 (w), 1522 (w), 1493 (m), 1460 (m), 1435 (s), 193 (m), 1366 (m), 1337 (m), 1308 (w), 1290 (m), 1273 (m), 1256 (m), 1215 (m), 1180 (m), 1155 (w), 1132 (w), 1121 (w), 1057 (m), 995 (w), 943 (w), 920 (w), 881 (m), 853 (w), 831 (w), 804 (w), 789 (w), 754 (m), 743 (m), 694 (m), 677 (m), 660 (m), 604 (m).

EA: C₃₅H₃₇N₃S₂Si [559.9] Ber.: C 75.09, H 6.66, N 7.51, S 5.73; Gef.: C 75.33, H 6.88, N 7.22, S 5.46.

10-(5-(3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)thiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**10b**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 259 mg (0.44 mmol, 88 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 170°C.

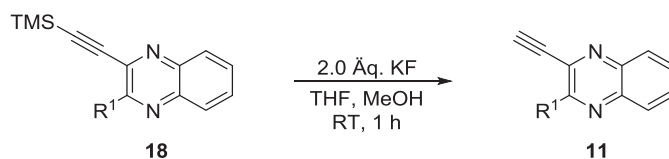
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Toluol- d_8): δ 1.13-1.25 (m, 21 H), 6.68 (td, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 2 H), 6.71 (d, $J = 4.1$ Hz, 1 H), 6.80 (ddd, $J = 8.4$ Hz, $J = 7.3$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 2 H), 6.92 (dd, $J = 7.7$, 1.5 Hz, 2 H), 7.16 (ddd, $J = 8.4$ Hz, $J = 6.8$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 4 H), 7.81 (dd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.84 (dd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 8.73 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Toluol- d_8): δ 11.7 (CH), 18.9 (CH_3), 99.0 (C_{quat}), 106.4 (C_{quat}), 119.2 (CH), 124.1 (CH), 124.3 (CH), 124.7 (C_{quat}), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 128.2 (CH), 128.85 (CH), 129.03 (CH), 129.5 (CH), 130.2 (CH), 130.8 (CH), 135.1 (C_{quat}), 139.0 (C_{quat}), 140.9 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 144.0 (C_{quat}), 147.1 (C_{quat}), 150.7 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 590.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2961 (w), 2940 (m), 2924 (w), 2887 (w), 2864 (w), 2781 (w), 2756 (w), 2725 (w), 2716 (w), 2355 (w), 2151 (w), 1593 (w), 1526 (w), 1460 (s), 1439 (m), 1418 (w), 1395 (w), 1337 (m), 1296 (m), 1279 (w), 1233 (m), 1211 (m), 1180 (m), 1155 (w), 1130 (m), 1078 (w), 1055 (w), 1042 (w), 1018 (w), 995 (w), 945 (w), 914 (w), 883 (m), 810 (m), 746 (s), 716 (m), 650 (m), 635 (m), 621 (m).

EA: $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{S}_2\text{Si}$ [589.9] Ber.: C 71.26, H 5.98, N 7.12, S 10.87; Gef.: C 71.56, H 5.98, N 7.08, S 10.64.

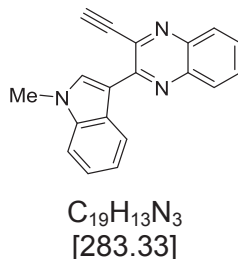
7.3 Synthese der terminalen 3-Ethynylchinoxaline **11**7.3.1 Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten^[1]

In einem Rundkolben wurde das 3-Ethynylchinoxalin **18** in THF (1 mL/mmol) und MeOH (2 mL/mmol) vorgelegt. Daraufhin wurden 2.0 Äq. Kaliumfluorid hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Anschließend wurde destilliertes Wasser (10 mL) zugesetzt und die organische Phase mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit wasserfreiem Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt.

Tabelle 44. Experimentelle Details zur Synthese der terminalen 3-Ethynylchinoxaline **11**.

Eintrag	3-Ethynylchinoxalin 18 [Einwaage]	KF [Einwaage]	Terminales Alkin 11	Ausbeute
1	18a 4.80 g (10.0 mmol)	1.16 g (20.0 mmol)	11a	quant. (2.83 g, 10.0 mmol)
2	18m 823 mg (2.24 mmol)	264 mg (4.48 mmol)	11b	92 % (481 mg, 2.06 mmol)

7.3.2 Spektroskopische Daten

2-Ethynyl-3-(1-methyl-1*H*-indol-3-yl)chinoxalin (**11a**)^[1]

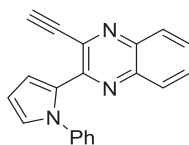
Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 2.83 g (10.0 mmol, quant.) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 128 °C. (Lit. 130 °C).^[1]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.58 (s, 1 H), 3.93 (s, 3 H), 7.28-7.45 (m, 3 H), 7.67 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.75 (ddd, $J = 8.4$ Hz, $J = 7.0$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 8.03 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1 H), 8.13 (dd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1 H), 8.50 (s, 1 H), 8.75-8.81 (m, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 33.4 (CH₃), 82.3 (CH), 83.4 (C_{quat}), 109.5 (CH), 111.8 (C_{quat}), 121.4 (CH), 123.0 (CH), 127.4 (C_{quat}), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 130.8 (CH), 132.5 (CH), 135.6 (C_{quat}), 137.3 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 150.2 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 284 ([M+H]⁺, 18), 283 ([M]⁺, 100), 282 (57), 232 ([C₁₆H₁₄N₂]⁺, 6), 156 (11), 155 (18), 149 (25).

2-Ethynyl-3-(1-phenyl-1*H*-pyrrol-2-yl)quinoxalin (**11b**)^[1]

$C_{20}H_{13}N_3$
[295.34]

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 481 mg (2.06 mmol, 92 %) eines gelbgrünen Feststoffs.

Smp.: 108 °C. (Lit. 102 °C).^[1]

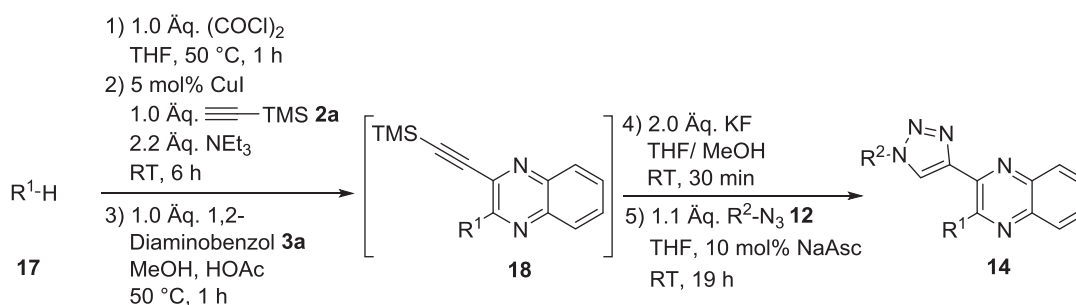
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.39 (s, 1 H), 6.44 (dd, J = 3.8 Hz, J = 2.8 Hz, 1 H), 7.06-7.18 (m, 3 H), 7.19-7.32 (m, 4 H), 7.50-7.68 (m, 3 H), 7.93-8.00 (m, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 81.8 (C_{quat}), 82.6 (CH), 109.5 (CH), 116.5 (CH), 125.4 (CH), 126.4 (CH), 127.1 (CH), 128.6 (CH), 128.6 (C_{quat}), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.7 (CH), 130.8 (CH), 136.9 (C_{quat}), 139.7 (C_{quat}), 140.3 (C_{quat}), 140.9 (C_{quat}), 147.5 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 295 (21), 295 ([M]⁺, 100), 294 (98), 243 (24), 178 (11).

7.4 Synthese der 3-Triazolylochinoxaline **14** mittels GACK-CuAAC-Sequenz

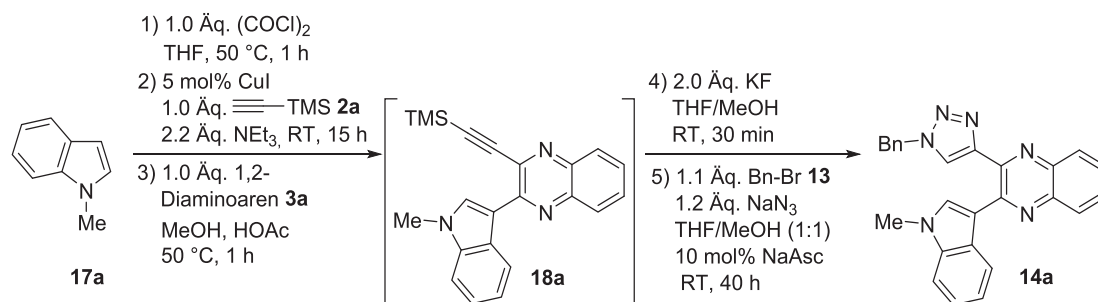
7.4.1 Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten



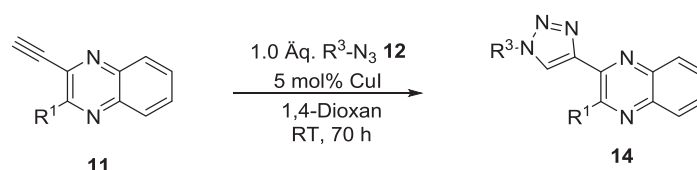
In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurden 1.00 mmol des π -Nucleophils **17** in 2.5 mL THF unter N₂-Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Über eine Kanüle wurde die Lösung 5 min lang mit N₂ entgast und im Anschluss 5 min lang bei 0 °C (Eisbad) gerührt. Danach erfolgte die tropfenweise Zugabe von 0.09 mL Oxalylchlorid (1.00 mmol, 1.00 Äq.) über das Septum. Das Gemisch wurde daraufhin 1 h lang bei 50 °C (Ölbad) zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen der Reaktionslösung (5 min bei RT rühren) wurden 10 mg CuI (0.05 mmol, 5 mol%), 0.20 mL TMSA (1.00 mmol, 1.00 Äq.) und 0.30 mL NEt₃ (2.20 mmol, 2.20 Äq.) im N₂-Gegenstrom hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 6 h lang bei RT gerührt. Danach wurden 1 mL MeOH, 1,2-Diaminoaren **3** (1.00 mmol, 1.00 Äq.) und 0.12 mL Essigsäure (1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt und die Mischung wurde 1 h lang auf 50 °C erhitzt. Im Anschluss wurden 118 mg Kaliumfluorid (2.00 mmol, 2.00 Äq.), 0.5 mL THF und 1.0 mL MeOH zugegeben und bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Dann wurde das Azid **12** (1.10 mmol, 1.10 Äq.) sowie 20 mg NaAsc (0.10 mmol, 10 mol%) mit 3 mL THF hinzugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 19 h gerührt. Zur Beendigung der Reaktion wurden 10 mL destilliertes Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Aufreinigung an Celite[®] adsorbiert. Diese erfolgte mit einem Chromatographieautomaten an Kieselgel 60 mit Eluentengemischen bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat oder Dichlormethan und Methanol und einer Fließgeschwindigkeit von 40 mL/min.

Abweichung von der Allgemeinen Versuchsvorschrift:

Verbindung **4a**: wurde in einem 2.00 mmol Maßstab dargestellt.

Versuchsvorschrift 2: *in situ* Generierung des Azids im Ein-Topf-Verfahren

In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurden 1.00 mmol des π -Nucleophils **17** in 2.5 mL THF unter N₂-Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Über eine Kanüle wurde die Lösung 5 min lang mit N₂ entgast und im Anschluss 5 min lang bei 0 °C (Eisbad) gerührt. Danach erfolgte die tropfenweise Zugabe von 0.09 mL Oxalylchlorid (1.00 mmol, 1.00 Äq.) über das Septum. Das Gemisch wurde daraufhin 1 h lang bei 50 °C (Ölbad) zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen der Reaktionslösung (5 min bei RT rühren) wurden 10 mg CuI (0.05 mmol, 5 mol%), 0.20 mL TMSA (1.00 mmol, 1.00 Äq.) und 0.30 mL NEt₃ (2.20 mmol, 2.20 Äq.) im N₂-Gegenstrom hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 6 h lang bei RT gerührt. Danach wurden 1 mL MeOH, 108 mg 1,2-Diaminobenzol **3a** (1.00 mmol, 1.00 Äq.) und 0.12 mL Essigsäure (1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt und die Mischung wurde 1 h lang auf 50 °C erhitzt. Im Anschluss wurden 118 mg Kaliumfluorid (2.00 mmol, 2.00 Äq.), 0.5 mL THF und 1.0 mL MeOH zugegeben und bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Dann wurden 209 mg Benzylbromid **13** (1.10 mmol, 1.10 Äq.), 79 mg NaN₃ (1.20 mmol, 1.20 Äq.) sowie 20 mg NaAsc (0.10 mmol, 10 mol%) mit 1.5 mL THF und 1.5 mL MeOH hinzugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 40 h gerührt. Zur Beendigung der Reaktion wurden 10 mL destilliertes Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Aufreinigung an Celite[®] adsorbiert. Diese erfolgte mit einem Chromatographieautomaten an Kieselgel 60 mit Eluentengemischen bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat und einer Fließgeschwindigkeit von 40 mL/min.

Versuchsvorschrift 3: Ausgehend von den terminalen Alkinen 11

In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurden 0.50 mmol des terminalen Alkins **11** in 1.0 mL 1,4-Dioxan unter N₂-Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Über eine Kanüle wurde die Lösung 5 min lang mit N₂ entgast. Danach erfolgte die Zugabe des Azids **12** (0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit 0.25 mL 1,4-Dioxan und 5 mg CuI (0.03 mmol, 5 mol%) im N₂-Gegenstrom. Das Reaktionsgemisch wurde 70 h lang bei RT gerührt. Zur Beendigung der Reaktion wurden 10 mL destilliertes Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Aufreinigung an Celite® adsorbiert. Diese erfolgte mit einem Chromatographieautomaten an Kieselgel 60 mit einem Eluentengemisch bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat und einer Fließgeschwindigkeit von 40 mL/min.

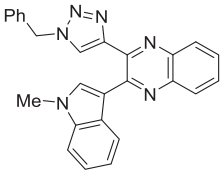
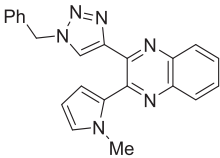
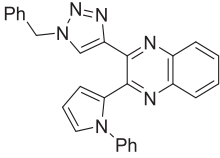
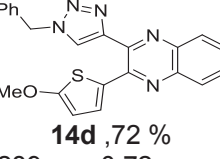
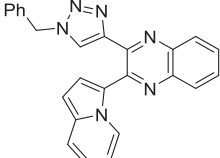
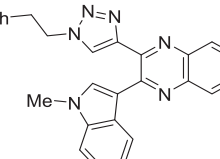
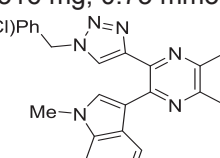
Tabelle 45: Experimentelle Details zur Synthese der 3-Triazolylchinoxaline **14** ausgehend von den terminalen Alkinen **11**.

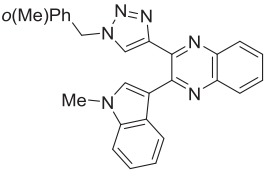
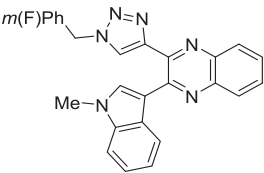
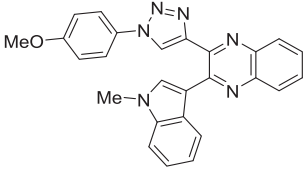
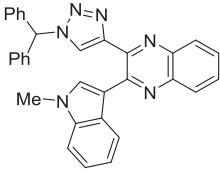
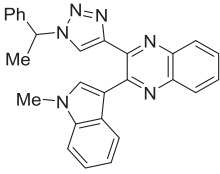
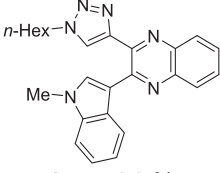
Eintrag	terminales Alkin 11 [Einwaage]	Azid 12 [Einwaage]	3-Triazolylchinoxalin 14 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, <i>R_f</i>
1	2-Ethynyl-3-(1-methyl-1 <i>H</i> -indol-3-yl)-chinoxalin (11a) 142 mg (0.50 mmol)	Benzylazid (12a) 67 mg (1.00 mmol)	14a, 94 % (95 mg, 0.47 mmol)	PE/EE 1:1 0.33
2	2-Ethynyl-3-(1-phenyl-1 <i>H</i> -pyrrol-2-yl)-chinoxalin (11b) 148 mg (0.50 mmol)	<i>N,N</i> -Dimethylacetamidazid (12k) 56 mg (0.55 mmol)	14q, 62 % (112 mg, 0.31 mmol)	PE/EE 1:1 0.25

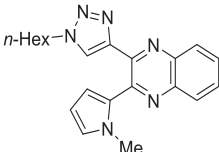
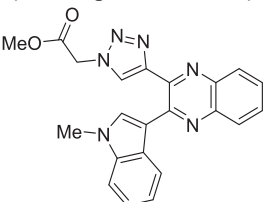
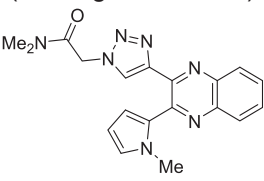
Abweichung von der Allgemeinen Versuchsvorschrift:

Verbindung **14q**: Anstatt 1,4-Dioxan wurde THF als Lösungsmittel verwendet. Es wurden 1.1 Äq. des organischen Azids verwendet. Die Reaktionszeit betrug 19 h.

Tabelle 46: Experimentelle Details zur Synthese der 3-Triazolylchinoxaline **14**.

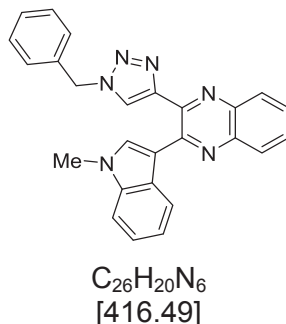
Eintrag	π -Nucleophil 17 [Einwaage]	Azid 12 [Einwaage]	3-Triazolylchinoxalin 14 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R_f
1	<i>N</i> -Methylindol (17a) 268 mg (2.00 mmol)	Benzylazid (12a) 292 mg (2.20 mmol)	 14a , 83 % (690 mg, 1.65 mmol)	PE/EE 1:1 0.33
2	1-Methylpyrrol (17b) 82 mg (1.00 mmol)	Benzylazid (12a) 146 mg (1.10 mmol)	 14b , 77 % (282 mg, 0.77 mmol)	PE/EE 1:1 0.26
3 ^[a]	1-Phenylpyrrol (17c) 145 mg (1.00 mmol)	Benzylazid (12a) 146 mg (1.10 mmol)	 14c , 56 % (242 mg, 0.56 mmol)	PE/EE 1:1 0.38
4 ^[a]	2-Methoxy- thiophen (17d) 115 mg (1.00 mmol)	Benzylazid (12a) 146 mg (1.10 mmol)	 14d , 72 % (289 mg, 0.72 mmol)	PE/EE 1:1 0.50
5	Indolizin (17e) 117 mg (1.00 mmol)	Benzylazid (12a) 146 mg (1.10 mmol)	 14e , 42 % (169 mg, 0.42 mmol)	PE/EE 2:1 0.16
6 ^[a]	<i>N</i> -Methylindol (17a) 134 mg (1.00 mmol)	2-Phenylethylazid (12b) 162 mg (1.10 mmol)	 14f , 73 % (316 mg, 0.73 mmol)	PE/EE 1:1 0.31
7 ^[a]	<i>N</i> -Methylindol (17a) 134 mg (1.00 mmol)	4-Chloro- benzylazid (12c) 184 mg (1.10 mmol)	 14g , 48 % (218 mg, 0.48 mmol)	PE/EE 1:1 0.20

Eintrag	π -Nucleophil 17 [Einwaage]	Azid 12 [Einwaage]	3-Triazolylochinoxalin 14 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R_f
8 ^[a]	<i>N</i> -Methylindol (17a) 134 mg (1.00 mmol)	2-Methylbenzylazid (12d) 162 mg (1.10 mmol)	 14h , 79 % (328 mg, 0.79 mmol)	PE/EE 1:1 0.47
9	<i>N</i> -Methylindol (17a) 134 mg (1.00 mmol)	3-Fluorobenzylazid (12e) 166 mg (1.10 mmol)	 14i , 58 % (253 mg, 0.58 mmol)	PE/EE 1:1 0.28
10 ^[a]	<i>N</i> -Methylindol (17a) 134 mg (1.00 mmol)	1-Azid-4-methoxybenzol (12f) 164 mg (1.10 mmol)	 14j , 46 % (199 mg, 0.46 mmol)	PE/EE 1:1 0.36
11	<i>N</i> -Methylindol (17a) 134 mg (1.00 mmol)	Azidomethylen- dibenzol (12g) 230 mg (1.10 mmol)	 14k , 56 % (276 mg, 0.56 mmol)	PE/EE 1:1 0.10
12	<i>N</i> -Methylindol (17a) 134 mg (1.00 mmol)	1-Phenylethylazid (12h) 147 mg (1.10 mmol)	 14l , 69 % (299 mg, 0.69 mmol)	PE/EE 1:1 0.35
13	<i>N</i> -Methylindol (17a) 134 mg (1.00 mmol)	<i>n</i> -Hexylazid (12i) 147 mg (1.10 mmol)	 14m , 81 % (331 mg, 0.81 mmol)	PE/EE 3:1 0.12

Eintrag	π -Nucleophil 17 [Einwaage]	Azid 12 [Einwaage]	3-Triazolylchinoxalin 14 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R_f
14	1-Methylpyrrol (17b) 82 mg (1.00 mmol)	<i>n</i> -Hexylazid (12i) 147 mg (1.10 mmol)	 14n , 80 % (288 mg, 0.80 mmol)	PE/EE 3:1 0.10
15 ^[a]	<i>N</i> -Methylindol (17a) 134 mg (1.00 mmol)	Methyl-2-azidacetat (12j) 111 mg (1.10 mmol)	 14o , 53 % (210 mg, 0.53 mmol)	PE/EE 1:1 0.16
16	1-Methylpyrrol (17b) 82 mg (1.00 mmol)	<i>N,N</i> -Dimethylacetamidazid (12k) 111 mg (1.10 mmol)	 14p , 38 % (138 mg, 0.38 mmol)	PE/EE 1:1 0.22

[a] Synthese von Konstantin Pieper.

7.4.2 Spektroskopische Daten

2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(1-methyl-1*H*-indol-3-yl)chinoxalin (**14a**)

Nach den Versuchsvorschriften erhielt man: (1) 690 mg (1.65 mmol, 83 %), (2) 235 mg (0.56 mmol, 56 %), (3) 195 mg (0.47 mmol, 94 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 175 °C.

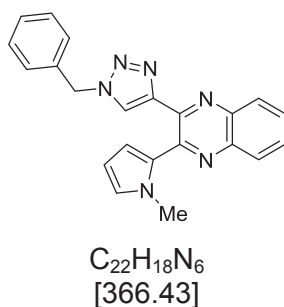
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.67 (s, 3 H), 5.42 (s, 2 H), 7.01-7.11 (m, 3 H), 7.16-7.23 (m, 1 H), 7.24-7.30 (m, 5 H), 7.42 (s, 1 H), 7.62-7.77 (m, 3 H), 8.05-8.16 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 33.1 (CH₃), 54.1 (CH₂), 109.6 (CH), 113.2 (C_{quat}), 120.9 (CH), 121.3 (CH), 122.5 (CH), 124.4 (CH), 126.7 (C_{quat}), 127.9 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 130.3 (CH), 131.3 (CH), 134.3 (C_{quat}), 137.1 (C_{quat}), 140.1 (C_{quat}), 141.6 (C_{quat}), 144.6 (C_{quat}), 146.6 (C_{quat}), 149.1 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 417 ([M+H]⁺, 26), 416 ([M]⁺, 100), 387 ([C₂₆H₂₀N₄]⁺, 15), 373 ([C₂₆H₂₀N₃]⁺, 11), 298 (20), 297 ([C₁₉H₁₃N₄]⁺, 93), 296 (18), 295 (10), 287 (21), 285 (13), 284 ([C₁₇H₁₁N₅]⁺, 49), 283 (34), 282 (38), 281 (14), 271 (46), 270 ([C₁₇H₁₁N₄]⁺, 95), 269 (32), 268 ([C₁₈H₁₀N₃]⁺, 15), 259 ([C₁₇H₁₂N₃]⁺, 29), 256 ([C₁₇H₁₁N₃]⁺, 22), 255 (11), 155 ([C₉H₇N₃]⁺, 12), 91 ([C₇H₇]⁺, 34).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3134 (w), 3061 (w), 3044 (w), 2955 (w), 2928 (w), 2913 (w), 2901 (w), 2884 (w), 1526 (m), 1497 (w), 1476 (m), 1456 (m), 1447 (m), 1423 (m), 1408 (w), 1368 (m), 1337 (m), 1296 (w), 1275 (w), 1240 (m), 1211 (m), 1188 (w), 1161 (w), 1128 (m), 1092 (m), 1067 (m), 1043 (m), 1016 (w), 978 (m), 935 (m), 880 (w), 814 (w), 773 (m), 731 (s), 708 (s), 692 (m), 669 (m), 623 (m).

EA: C₂₆H₂₀N₆ [416.5] Ber.: C 74.98, H 4.84, N 20.18; Gef.: C 74.70, H 5.13, N 19.92.

2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(1-methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)chinoxalin (**14b**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 282 mg (0.77 mmol, 77 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 169 °C.

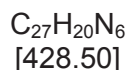
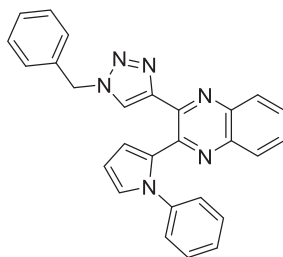
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.20 (s, 3 H), 5.43 (s, 2 H), 6.06 (dd, *J* = 3.7 Hz, *J* = 2.6 Hz, 1 H), 6.20 (dd, *J* = 3.7 Hz, *J* = 1.7 Hz, 1 H), 6.46 (dd, *J* = 2.6 Hz, *J* = 1.7 Hz, 1 H), 6.56 (s, 1 H), 7.13-7.21 (m, 2 H), 7.25-7.35 (m, 3 H), 7.64-7.75 (m, 2 H), 7.98-8.06 (m, 1 H), 8.16-8.23 (m, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 34.8 (CH₃), 54.3 (CH₂), 108.5 (CH), 112.1 (CH), 124.4 (CH), 124.6 (CH), 128.2 (CH), 128.9 (CH), 129.15 (CH), 129.17 (CH), 129.6 (C_{quat}), 129.7 (CH), 130.4 (CH), 134.5 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 141.2 (C_{quat}), 145.3 (C_{quat}), 145.6 (C_{quat}), 146.1 (C_{quat}).

MS (EI, *m/z* (%)): 367 ([M+H]⁺, 12), 366 ([M]⁺, 50), 338 ([C₂₂H₁₈N₄]⁺, 20), 337 ([C₂₂H₁₇N₄]⁺, 15), 320 (14), 310 (11), 309 (14), 308 (25), 297 ([C₁₈H₁₃N₅]⁺, 10), 275 ([C₁₅H₁₁N₆]⁺, 10), 247 ([C₁₅H₁₁N₄]⁺, 40), 234 ([C₁₅H₁₂N₃]⁺, 43), 233 ([C₁₅H₁₁N₃]⁺, 23), 232 (20), 220 (100), 206 ([C₁₃H₁₀N₃]⁺, 17), 91 ([C₇H₇]⁺, 43).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3129 (w), 2945 (w), 2922 (w), 2853 (w), 1609 (w), 1545 (w), 1485 (m), 1466 (m), 1456 (m), 1427 (w), 1410 (w), 1358 (w), 1335 (w), 1323 (w), 1292 (w), 1261 (m), 1242 (w), 1227 (m), 1196 (w), 1173 (w), 1157 (w), 1130 (m), 1121 (m), 1074 (w), 1047 (m), 1032 (m), 995 (w), 976 (w), 959 (m), 945 (w), 914 (w), 822 (w), 777 (m), 718 (s), 696 (m), 671 (m), 658 (m), 604 (w).

EA: C₂₂H₁₈N₆ [366.4] Ber.: C 72.11, H 4.95, N 22.94; Gef.: C 71.95, H 4.72, N 22.66.

2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(1-phenyl-1*H*-pyrrol-2-yl)quinoxalin (**14c**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 242 mg (0.56 mmol, 56 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 172 °C.

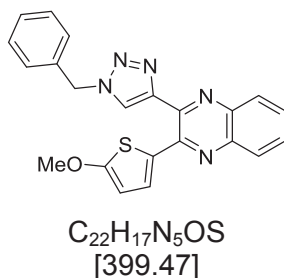
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 5.45 (s, 2 H), 6.28-6.32 (m, 2 H), 6.46 (td, J = 3.9 Hz, J = 3.4 Hz, 1 H), 6.55 (d, J = 1.1 Hz, 1 H), 6.73 (dd, J = 3.6 Hz, J = 1.7 Hz, 1 H), 6.77 (dt, J = 2.9 Hz, J = 1.5 Hz, 1 H), 6.82-6.87 (m, 2 H), 6.95 (td, J = 7.3 Hz, J = 1.2 Hz, 1 H), 7.39 (dd, J = 7.8 Hz, J = 1.7 Hz, 2 H), 7.44-7.50 (m, 3 H), 7.74-7.80 (m, 2 H), 8.14-8.19 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ 54.4 (CH₂), 110.4 (CH), 113.7 (CH), 123.69 (CH), 123.73 (CH), 123.8 (CH), 126.6 (CH), 129.04 (CH), 129.05 (CH), 129.26 (CH), 129.32 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (C_{quat}), 130.3 (CH), 130.5 (CH), 134.6 (C_{quat}), 139.0 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 145.2 (C_{quat}), 145.4 (C_{quat}), 146.3 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 429 ([M+H]⁺, 19), 428 ([M]⁺, 71), 400 ([C₂₇H₂₀N₄]⁺, 33), 399 ([C₂₇H₁₉N₄]⁺, 13), 323 ([C₂₀H₁₃N₅]⁺, 21), 310 (13), 309 ([C₂₀H₁₃N₄]⁺, 58), 308 ([C₂₀H₁₂N₄]⁺, 26), 307 (15), 298 (12), 297 (57), 296 ([C₂₀H₁₄N₃]⁺, 76), 295 ([C₂₀H₁₃N₃]⁺, 30), 294 (23), 283 (35), 282 ([C₂₀H₁₄N₂]⁺, 100), 281 (39), 280 (17), 206 ([C₁₃H₁₀N₃]⁺, 28), 91 ([C₇H₇]⁺, 42), 77 ([C₆H₅]⁺, 15).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3105 (w), 3088 (w), 3063 (w), 2967 (w), 2922 (w), 2901 (w), 2818 (w), 2779 (w), 2457 (w), 1607 (w), 1547 (w), 1522 (w), 1477 (s), 1456 (m), 1443 (w), 1416 (s), 1400 (m), 1356 (w), 1339 (w), 1323 (w), 1300 (w), 1281 (w), 1248 (m), 1225 (m), 1204 (w), 1175 (m), 1155 (w), 1142 (w), 1128 (m), 1103 (w), 1078 (m), 1055 (s), 1043 (s), 1032 (m), 1003 (m), 982 (m), 955 (w), 932 (m), 918 (w), 893 (w), 860 (w), 826 (w), 802 (w), 791 (m), 781 (m), 762 (s), 714 (s), 696 (m), 667 (m).

EA: C₂₇H₂₀N₆ [428.5] Ber.: C 75.68, H 4.70, N 19.61; Gef.: C 75.87, H 4.95, N 19.41.

2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(5-methoxythiophen-2-yl)chinoxalin (**14d**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 289 mg (0.72 mmol, 72 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 194 °C.

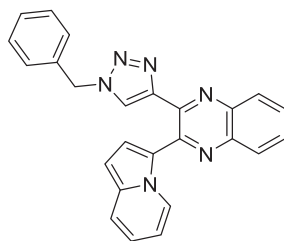
^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 3.92 (s, 3 H), 5.64 (s, 2 H), 6.03 (d, J = 4.2 Hz, 1 H), 6.78 (d, J = 4.2 Hz, 1 H), 7.34-7.43 (m, 5 H), 7.65 (ddd, J = 8.3 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.4 Hz, 1 H), 7.71 (ddd, J = 8.4 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.4 Hz, 1 H), 7.81 (s, 1 H), 8.01 (ddd, J = 3.2 Hz, J = 1.5 Hz, J = 0.6 Hz, 1 H), 8.02-8.03 (m, 1 H).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 54.6 (CH_2), 60.3 (CH_3), 105.4 (CH), 124.3 (CH), 128.0 (C_{quat}), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.36 (CH), 129.40 (CH), 130.8 (CH), 134.4 (C_{quat}), 139.9 (C_{quat}), 141.4 (C_{quat}), 142.7 (C_{quat}), 146.6 (C_{quat}), 147.5 (C_{quat}), 170.7 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 400 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 399 ($[\text{M}]^+$, 41), 372 (13), 371 ($[\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}]^+$, 59), 356 ($[\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OS}]^+$, 11), 328 (16), 296 ($[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{OS}]^+$, 31), 280 ($[\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{OS}]^+$, 12), 239 (11), 238 (29), 237 (13), 224 (11), 223 (22), 91 ($[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3138 (w), 3107 (w), 2970 (w), 2918 (w), 2901 (w), 2887 (w), 2868 (w), 2785 (w), 2274 (w), 1973 (w), 1823 (w), 1597 (w), 1545 (m), 1530 (w), 1499 (m), 1483 (m), 1472 (m), 1450 (m), 1435 (w), 1418 (w), 1395 (w), 1354 (m), 1323 (m), 1315 (w), 1296 (w), 1277 (w), 1238 (w), 1225 (m), 1209 (w), 1188 (m), 1171 (w), 1150 (w), 1121 (m), 1103 (w), 1076 (w), 1047 (m), 1038 (m), 1028 (w), 1001 (w), 976 (m), 962 (w), 945 (m), 926 (w), 907 (w), 889 (w), 876 (w), 816 (m), 802 (w), 752 (m), 712 (s), 692 (s), 673 (m).

EA: $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{OS}$ [399.5] Ber.: C 66.15, H 4.29, N 17.53, S 8.03; Gef.: C 66.35, H 4.02, N 17.47, S 7.99.

2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(indolizin-3-yl)chinoxalin (**14e**)

$C_{25}H_{18}N_6$
[402.46]

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 169 mg (0.42 mmol, 42 %) eines orangenen Feststoffs.

Smp.: 173 °C.

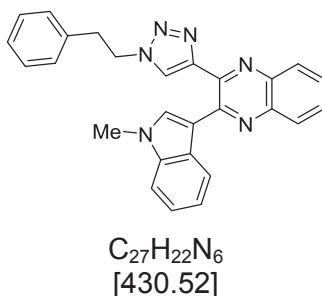
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 5.44 (s, 2 H), 6.33 (dd, $J = 4.4$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 1 H), 6.47-6.57 (m, 1 H), 6.69 (d, $J = 4.3$ Hz, 1 H), 6.76 (ddd, $J = 8.9$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1 H), 7.10-7.20 (m, 2 H), 7.26–7.31 (m, 3 H), 7.35 (dt, $J = 9.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1 H), 7.56-7.72 (m, 2 H), 7.92-8.02 (m, 1 H), 8.03-8.10 (m, 1 H), 8.95 (dq, $J = 7.2$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 54.4 (CH_2), 101.0 (CH), 111.8 (CH), 119.3 (CH), 119.5 (CH), 119.9 (CH), 120.4 (C_{quat}), 124.1 (CH), 125.3 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 129.46 (CH), 129.48 (CH), 130.6 (CH), 134.4 (C_{quat}), 136.1 (C_{quat}), 140.1 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 144.6 (C_{quat}), 145.8 (C_{quat}), 146.5 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 403.4 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3121 (w), 3103 (w), 3071 (w), 3030 (w), 3011 (w), 2963 (w), 2735 (w), 2637 (w), 2359 (w), 2320 (w), 1604 (w), 1560 (w), 1522 (m), 1481 (m), 1473 (m), 1443 (m), 1389 (s), 1350 (m), 1325 (w), 1285 (w), 1258 (m), 1244 (m), 1221 (m), 1209 (m), 1186 (m), 1155 (w), 1123 (m), 1109 (m), 1059 (s), 1049 (s), 1016 (m), 978 (m), 933 (m), 914 (w), 878 (m), 839 (m), 824 (w), 799 (w), 758 (s), 738 (s), 710 (s), 692 (s), 667 (m), 650 (m), 617 (m).

EA: $C_{25}H_{18}N_6$ [402.5] Ber.: C 74.61, H 4.51, N 20.88; Gef.: C 74.31, H 4.53, N 20.64.

2-(1-Methyl-1*H*-indol-3-yl)-3-(1-phenethyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)chinoxalin (**14f**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 316 mg (0.73 mmol, 73 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 185 °C.

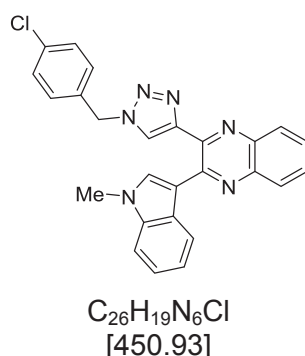
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.08 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 3.81 (s, 3 H), 4.53 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 7.04-7.18 (m, 3 H), 7.19-7.29 (m, 4 H), 7.31-7.37 (m, 1 H), 7.41 (d, $J = 3.4$ Hz, 2 H), 7.66-7.81 (m, 3 H), 8.16 (ddd, $J = 8.4$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 33.4 (CH_3), 36.8 (CH_2), 51.6 (CH_2), 109.7 (CH), 113.3 (C_{quat}), 121.0 (CH), 121.5 (CH), 122.7 (CH), 124.8 (CH), 126.9 (C_{quat}), 127.3 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 130.4 (CH), 131.7 (CH), 136.9 (C_{quat}), 137.3 (C_{quat}), 140.2 (C_{quat}), 141.6 (C_{quat}), 144.7 (C_{quat}), 146.3 (C_{quat}), 149.1 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 431 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 29), 430 ($[\text{M}]^+$, 100), 312 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_4]^+$, 17), 311 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4]^+$, 87), 310 (10), 298 (13), 297 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_4]^+$, 52), 296 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4]^+$, 22), 284 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$, 45), 283 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3]^+$, 30), 282 (30), 271 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$, 41), 270 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3]^+$, 51), 269 (27), 268 (12), 256 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_3]^+$, 17), 155 ($[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]^+$, 12), 105 ($[\text{C}_8\text{H}_9]^+$, 14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3119 (w), 3051 (w), 3024 (w), 2955 (w), 2886 (w), 2841 (w), 1614 (w), 1537 (m), 1477 (w), 1454 (m), 1422 (w), 1404 (w), 1371 (m), 1339 (w), 1290 (w), 1271 (w), 1238 (m), 1211 (m), 1188 (w), 1161 (w), 1146 (w), 1130 (m), 1094 (m), 1070 (w), 1040 (m), 1032 (w), 1015 (m), 1003 (w), 978 (w), 935 (m), 916 (w), 880 (w), 837 (w), 816 (m), 795 (w), 754 (m), 731 (s), 698 (m), 669 (m), 625 (m).

EA: $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_6$ [430.5] Ber.: C 75.33, H 5.15, N 19.52; Gef.: C 75.06, H 5.11, N 19.32.

2-(1-(4-Chlorobenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(1-methyl-1*H*-indol-3-yl)chinoxalin (**14g**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 218 mg (0.48 mmol, 48 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 205 °C.

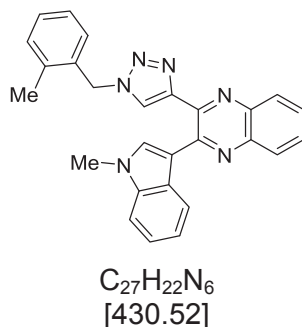
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.77 (s, 3 H), 5.42 (s, 2 H), 6.94–7.11 (m, 3 H), 7.21–7.31 (m, 3 H), 7.37 (dd, $J = 15.4$ Hz, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 7.59 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H), 7.75 (tt, $J = 7.0$ Hz, $J = 5.1$ Hz, 2 H), 8.10–8.26 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 33.3 (CH_3), 53.5 (CH_2), 109.8 (CH), 113.4 (C_{quat}), 121.0 (CH), 121.2 (CH), 122.7 (CH), 124.6 (CH), 126.6 (C_{quat}), 128.7 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 130.5 (CH), 131.4 (CH), 132.8 (C_{quat}), 134.8 (C_{quat}), 137.2 (C_{quat}), 140.4 (C_{quat}), 141.5 (C_{quat}), 144.6 (C_{quat}), 146.6 (C_{quat}), 148.9 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 452 ($[\text{M}(^{37}\text{Cl})]$, 24), 451 ($[\text{M}]^+$, 20), 450 ($[\text{M}(^{35}\text{Cl})]$, 67), 421 ($[\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}]^+$, 11), 298 (18), 297 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_4]^+$, 89), 296 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4]^+$, 16), 284 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_3(^{37}\text{Cl})]^+$, 35), 283 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3]^+$, 28), 282 (38), 281 (12), 271 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$, 45), 270 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3]^+$, 100), 269 (30), 268 (12), 256 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_3]^+$, 21), 255 (10), 155 (12), 127 ($[\text{C}_7\text{H}_6(^{37}\text{Cl})]^+$, 10), 125 ($[\text{C}_7\text{H}_6(^{35}\text{Cl})]^+$, 21).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3127 (w), 3042 (w), 3030 (w), 2963 (w), 2903 (w), 2453 (w), 2318 (w), 1991 (w), 1956 (w), 1674 (w), 1611 (w), 1558 (w), 1533 (m), 1491 (m), 1481 (w), 1460 (w), 1447 (w), 1410 (w), 1373 (w), 1362 (w), 1331 (w), 1273 (w), 1238 (w), 1231 (w), 1211 (w), 1173 (w), 1155 (w), 1125 (w), 1107 (w), 1092 (m), 1067 (m), 1053 (m), 1016 (m), 988 (m), 947 (m), 928 (w), 874 (w), 839 (m), 808 (w), 752 (m), 739 (s), 714 (w), 696 (w), 673 (w), 642 (w), 621 (m).

EA: $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{Cl}$ [450.9] Ber.: C 69.25, H 4.25, N 18.64; Gef.: C 69.06, H 3.97, N 18.57.

2-(1-Methyl-1*H*-indol-3-yl)-3-(1-(2-methylbenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)chinoxalin (**14h**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 328 mg (0.79 mmol, 79 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 176 °C.

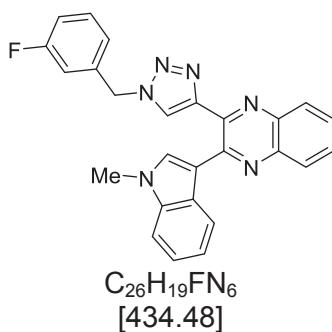
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 2.18 (s, 3 H), 3.74 (s, 3 H), 5.46 (s, 2 H), 6.93-6.98 (m, 1 H), 7.05-7.12 (m, 1 H), 7.13-7.19 (m, 2 H), 7.21-7.28 (m, 2 H), 7.28-7.33 (m, 2 H), 7.34-7.39 (m, 1 H), 7.66-7.79 (m, 3 H), 8.12-8.21 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 33.3 (CH_3), 52.4 (CH_2), 109.7 (CH), 113.5 (C_{quat}), 114.8 (CH), 115.1 (CH), 115.7 (CH), 116.0 (CH), 121.0 (CH), 121.3 (CH), 122.7 (CH), 123.59 (CH), 123.63 (CH), 124.6 (CH), 126.7 (C_{quat}), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 130.4 (CH), 130.8 (CH), 130.9 (CH), 131.2 (CH), 136.7 (C_{quat}), 136.8 (C_{quat}), 137.2 (C_{quat}), 140.2 (C_{quat}), 141.8 (C_{quat}), 144.5 (C_{quat}), 146.8 (C_{quat}), 149.2 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 431 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 25), 430 ($[\text{M}]^+$, 91), 401 ($[\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_4]^+$, 10), 298 (22), 297 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_4]^+$, 99), 296 (17), 285 (10), 284 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4]^+$, 35), 283 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3]^+$, 282 (36), 281 (12), 271 (45), 270 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3]^+$, 100), 269 ($[\text{C}_{17}\text{H}_9\text{N}_4]^+$, 30), 268 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_3]^+$, 11), 256 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_3]^+$, 19), 155 (11), 105 ($[\text{C}_8\text{H}_9]^+$, 28).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3904 (w), 3840 (w), 3391 (w), 3285 (w), 3277 (w), 3144 (w), 3065 (w), 3047 (w), 2990 (w), 2972 (w), 2951 (w), 2893 (w), 2830 (w), 1680 (w), 1609 (w), 1589 (w), 1526 (m), 1510 (m), 1475 (m), 1460 (m), 1450 (m), 1421 (w), 1367 (m), 1340 (w), 1304 (w), 1294 (w), 1271 (w), 1240 (w), 1213 (m), 1184 (w), 1155 (w), 1124 (w), 1090 (m), 1067 (w), 1041 (m), 1014 (w), 978 (w), 933 (m), 814 (w), 754 (s), 741 (s), 731 (m), 698 (w), 665 (w), 604(w).

HR-MS: Masse berechnet für $[\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_6+\text{H}]^+$: 431.1979; Gef.: 431.1986.

2-(1-(3-Fluorobenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(1-methyl-1*H*-indol-3-yl)chinoxalin (**14i**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 253 mg (0.58 mmol, 58 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 173 °C.

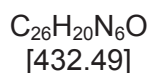
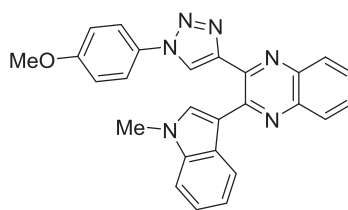
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.66 (s, 3 H), 5.36 (s, 2 H), 6.74 (dt, $J = 9.2$ Hz, $J = 2.1$ Hz, 1 H), 6.81 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 6.93 (dd, $J = 8.4$ Hz, $J = 2.5$ Hz, 1 H), 7.00 (ddd, $J = 8.0$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1 H), 7.12-7.20 (m, 2 H), 7.20-7.27 (m, 3 H), 7.59-7.71 (m, 3 H), 8.01-8.07 (m, 1 H), 8.07 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 33.2 (CH_3), 53.5 (CH_2), 109.7 (CH), 113.5 (C_{quat}), 114.8 (CH), 115.1 (CH), 115.7 (CH), 116.0 (CH), 121.0 (CH), 121.3 (CH), 122.7 (CH), 123.59 (CH), 123.60 (CH), 124.6 (CH), 126.7 (C_{quat}), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 130.4 (CH), 130.8 (CH), 130.9 (CH), 131.2 (CH), 136.7 (C_{quat}), 136.8 (C_{quat}), 137.2 (C_{quat}), 140.2 (C_{quat}), 141.8 (C_{quat}), 144.5 (C_{quat}), 146.8 (C_{quat}), 149.2 (C_{quat}), 161.4 (C_{quat}), 164.6 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 435.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2972 (w), 2889 (w), 1591 (w), 1522 (m), 1481 (m), 1468 (m), 1452 (m), 1437 (w), 1406 (w), 1375 (w), 1271 (w), 1242 (m), 1227 (w), 1213 (m), 1175 (m), 1144 (m), 1123 (w), 1090 (m), 1078 (w), 1065 (m), 1051 (m), 1015 (w), 986 (m), 947 (m), 768 (m), 741 (s), 683 (m).

EA: $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{FN}_6$ [434.5] Ber.: C 71.88, H 4.41, N 19.34; Gef.: C 71.66, H 4.27, N 19.36.

2-(1-(4-Methoxyphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(1-methyl-1*H*-indol-3-yl)chinoxalin (**14j**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 199 mg (0.46 mmol, 46 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 225 °C.

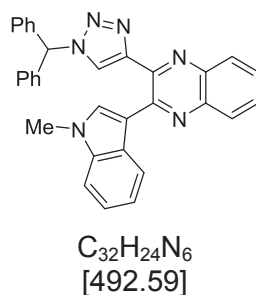
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.83 (s, 3 H), 3.85 (s, 3 H), 6.93-7.00 (m, 2 H), 7.14 (ddd, $J = 8.1$ Hz, $J = 7.0$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1 H), 7.22-7.30 (m, 1 H), 7.36 (dt, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 1 H), 7.40-7.49 (m, 2 H), 7.58 (s, 1 H), 7.68-7.87 (m, 3 H), 7.95 (s, 1 H), 8.16-8.25 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 33.5 (CH₃), 55.8 (CH₃), 109.8 (CH), 113.0 (C_{quat}), 114.9 (CH), 121.1 (CH), 121.6 (CH), 122.6 (CH), 122.7 (CH), 123.3 (CH), 126.9 (C_{quat}), 128.6 (CH), 129.36 (CH), 129.44 (CH), 130.3 (C_{quat}), 130.7 (CH), 132.2 (CH), 137.3 (C_{quat}), 140.2 (C_{quat}), 141.4 (C_{quat}), 144.5 (C_{quat}), 146.7 (C_{quat}), 149.1 (C_{quat}), 160.1 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 433 ([M+H]⁺, 17), 432 ([M]⁺, 58), 405 (19), 404 ([C₂₆H₂₀N₄O]⁺, 76), 403 (100), 390 ([C₂₆H₂₀N₃O]⁺, 20), 389 ([C₂₅H₁₇N₄O]⁺, 81), 388 (35), 374 (16), 373 ([C₂₅H₁₇N₄]⁺, 15), 361 (15), 360 (16), 359 ([C₂₅H₁₇N₃]⁺, 11), 346 (15), 345 (17), 297 ([C₁₉H₁₃N₄]⁺, 21), 296 (10), 283 ([C₁₉H₁₃N₃]⁺, 13), 282 (26), 281 (13), 272 (16), 271 ([C₁₈H₁₃N₃]⁺, 83), 270 ([C₁₈H₁₂N₃]⁺, 91), 269 (23), 268 (10), 256 ([C₁₇H₁₀N₃]⁺, 35), 216 (16), 180 (23), 179 (12), 173 ([C₉H₇N₃O]⁺, 17), 172 (11), 155 (15), 134 ([C₇H₆N₂O]⁺, 11), 121 ([C₇H₇N₁O]⁺, 16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3150 (w), 3129 (w), 3048 (w), 3005 (w), 2961 (w), 2930 (w), 2913 (w), 2884 (w), 2837 (w), 2799 (w), 2612 (w), 2259 (w), 2050 (w), 1925 (w), 1611 (w), 1593 (w), 1537 (m), 1516 (s), 1477 (w), 1452 (m), 1425 (w), 1371 (m), 1358 (w), 1337 (w), 1298 (w), 1254 (m), 1240 (m), 1225 (m), 1213 (m), 1192 (m), 1175 (w), 1128 (m), 1097 (m), 1078 (w), 1038 (m), 1030 (m), 1013 (w), 989 (m), 974 (m), 951 (w), 935 (m), 903 (w), 878 (w), 845 (m), 829 (m), 791 (w), 739 (s), 718 (m), 710 (w), 671 (w), 646 (w), 610 (w).

EA: C₂₆H₂₀N₆O [432.5] Ber.: C 72.21, H 4.66, N 19.43; Gef.: C 71.93, H 4.66, N 19.17.

2-(1-Benzhydryl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(1-methyl-1*H*-indol-3-yl)chinoxalin (**14k**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 276 mg (0.56 mmol, 56 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 211 °C.

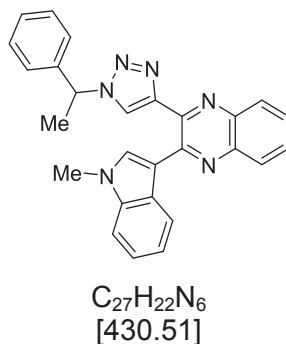
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.67 (s, 3 H), 6.79-6.87 (m, 4 H), 6.96 (s, 1 H), 7.04 (ddd, $J = 8.1$ Hz, $J = 6.8$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1 H), 7.14-7.25 (m, 8 H), 7.24-7.31 (m, 2 H), 7.56 (dt, $J = 8.1$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 1 H), 7.61-7.72 (m, 2 H), 8.02-8.09 (m, 1 H), 8.11-8.18 (m, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 33.3 (CH_3), 68.2 (CH), 109.8 (CH), 113.6 (C_{quat}), 121.1 (CH), 121.2 (CH), 122.7 (CH), 124.7 (CH), 126.6 (C_{quat}), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.45 (CH), 129.51 (CH), 130.4 (CH), 131.0 (CH), 137.2 (C_{quat}), 137.8 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 141.6 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}), 145.8 (C_{quat}), 149.0 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 493.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3123 (w), 3092 (w), 3063 (w), 3030 (w), 3011 (w), 2855 (w), 1529(s), 1495 (m), 1476 (w), 1452 (m), 1420 (w), 1368 (m), 1211 (m), 1196 (m), 1184 (w), 1125 (w), 1090 (m), 1063 (w), 1043 (m), 1034 (m), 1003 (w), 980 (m), 949 (w), 934 (m), 920(w), 868 (m), 839 (m), 822 (w), 747 (s), 731 (m), 722 (m), 692 (s), 683 (m), 648 (m).

HR-MS: Masse berechnet für $[\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6+\text{H}]^+$ 493.2133, Gef.: 493.2135.

2-(1-Methyl-1*H*-indol-3-yl)-3-(1-(1-phenylethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)chinoxalin (**14l**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 299 mg (0.69 mmol, 69 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 163 °C.

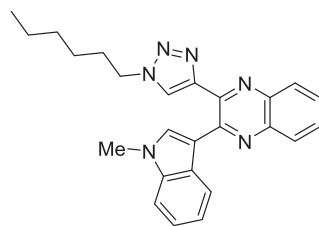
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.70 (dd, $J = 7.2$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 3 H), 3.58 (d, $J = 1.4$ Hz, 3 H), 5.65 (q, $J = 7.1$ Hz, 1 H), 6.91-7.04 (m, 3 H), 7.08-7.23 (m, 7 H), 7.52-7.66 (m, 3 H), 8.01 (s, 1 H), 8.05 (dd, $J = 7.6$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 21.3 (CH₃), 33.2 (CH), 60.3 (CH₃), 109.6 (CH), 113.5 (C_{quat}), 121.0 (CH), 121.5 (CH), 122.6 (CH), 123.3 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (C_{quat}), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 130.3 (CH), 131.4 (CH), 137.1 (C_{quat}), 139.5 (C_{quat}), 140.2 (C_{quat}), 141.8 (C_{quat}), 144.8 (C_{quat}), 146.1 (C_{quat}), 149.3 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 431.3 [M+H]⁺.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3125 (w), 3061 (w), 2970 (w), 2930 (w), 2911 (w), 2887 (w), 1601 (w), 1524 (m), 1477 (m), 1452 (m), 1427 (m), 1383 (m), 1368 (m), 1339 (w), 1310 (w), 1231 (m), 1213 (m), 1196 (m), 1159 (m), 1148 (m), 1125 (m), 1090 (m), 1067 (w), 1051 (m), 1026 (m), 1013 (m), 974 (w), 934 (m), 916 (w), 851 (w), 827 (w), 746 (s), 704 (s), 683 (m), 621 (m).

EA: C₂₇H₂₂N₆ [430.5] Ber.: C 75.33, H 5.15, N 19.52; Gef.: C 75.08, H 5.07, N 19.47.

2-(1-Hexyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(1-methyl-1*H*-indol-3-yl)quinoxalin (**14m**)

$C_{25}H_{26}N_6$
[410.53]

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 331 mg (0.81 mmol, 81 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 170 °C.

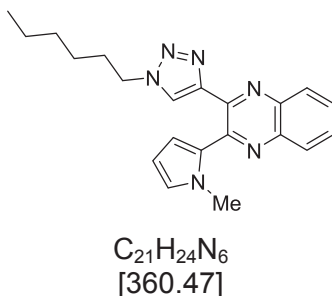
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.83-0.92 (m, 3 H), 1.18-1.32 (m, 6 H), 1.73 (p, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 3.82 (s, 3 H), 4.28 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 7.11 (ddd, $J = 8.1$ Hz, $J = 7.0$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1 H), 7.23 (dd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1 H), 7.27 (d, $J = 1.2$ Hz, 1 H), 7.31-7.38 (m, 1 H), 7.45 (s, 1 H), 7.51 (s, 1 H), 7.67-7.79 (m, 3 H), 8.11-8.23 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 14.1 (CH_3), 22.5 (CH_2), 26.1 (CH_2), 30.4 (CH_2), 31.2 (CH_2), 33.4 (CH_3), 50.5 (CH_2), 108.7 (CH), 112.2 (CH), 124.2 (CH), 124.6 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (C_{quat}), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 141.1 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 145.1 (C_{quat}), 145.5 (C_{quat}), 146.1 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 411 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 30), 410 ($[\text{M}]^+$, 100), 325 (33), 312 (15), 311 (56), 310 (11), 298 (27), 297 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2]^+$, 82), 296 (17), 295 (13), 285 (11), 297 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3]^+$, 50), 282 (27), 275 (14), 272 (20), 271 (71), 270 (60), 269 (21), 256 (22), 156, (13), 155 (18), 141 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3156 (w), 3123 (w), 3049 (w), 2955 (w), 2930 (m), 2859 (w), 2805 (w), 2725 (w), 2222 (w), 1690 (w), 1680 (w), 1638 (w), 1612 (w), 1533 (s), 1506 (m), 1466 (m), 1452 (m), 1439 (m), 1427 (m), 1404 (m), 1369 (m), 1360 (m), 1339 (m), 1312 (m), 1290 (m), 1269 (m), 1240 (m), 1223 (m), 1211 (m), 1177 (w), 1157 (m), 1126 (m), 1092 (m), 1043 (m), 1013 (m), 974 (m), 961 (w), 934 (s), 878 (m), 866 (m), 847 (w), 822 (m), 796 (w), 770 (m), 743 (s), 729 (m), 718 (m), 694 (w), 662 (m), 623 (m).

EA: $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_6$ [410.5] Ber.: C 74.98, H 4.84, N 20.18; Gef.: C 74.70, H 5.13, N 19.92.

2-(1-Hexyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(1-methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)chinoxalin (**14n**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 288 mg (0.80 mmol, 80 %) eines gelben Harzes.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.79-0.92 (m, 3 H), 1.16-1.39 (m, 6 H), 1.84 (p, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 3.42 (s, 3 H), 4.32 (t, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 6.25 (ddd, $J = 3.6$ Hz, $J = 2.7$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 1 H), 6.35 (ddd, $J = 3.7$ Hz, $J = 1.7$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 1 H), 6.74 (s, 1 H), 6.76 (dd, $J = 2.6$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 1 H), 7.73-7.80 (m, 2 H), 8.08-8.14 (m, 1 H), 8.26-8.31 (m, 1 H).

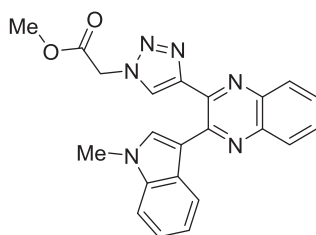
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_2), 26.2 (CH_2), 30.3 (CH_2), 31.2 (CH_2), 35.0 (CH_3), 50.5 (CH_2), 108.7 (CH), 112.2 (CH), 124.2 (CH), 124.6 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 141.1 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 145.1 (C_{quat}), 145.5 (C_{quat}), 146.1 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 361 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 25), 360 ($[\text{M}]^+$, 100), 359 (13), 332 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 13), 302 ($[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 17), 290 ($[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$, 19), 275 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$, 21), 262 (19), 261 (70), 260 ($[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_6]^+$, 14), 248 (30), 247 (39), 246 (21), 245 (12), 244 (11), 235 (19), 234 (69), 233 ($[\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3]^+$, 53), 232 (39), 222 (16), 221 (38), 220 (100), 219 (38), 207 (14), 206 (16), 149 (16), 97 (10), 57 ($[\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2953 (w), 2927 (m), 2857 (w), 1707 (w), 1699 (w), 1630 (w), 1611 (w), 1537 (m), 1468 (m), 1452 (m), 1427 (m), 1396 (w), 1366 (m), 1333 (m), 1292 (w), 1261 (m), 1225 (m), 1179 (w), 1165 (m), 1136 (m), 1126 (w), 1078 (m), 1045 (m), 1011 (w), 991 (m), 957 (s), 897 (w), 872 (w), 827 (w), 810 (w), 759 (s), 718 (s), 696 (m), 667 (m), 654 (m), 623 (m).

EA: $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_6$ [360.5] Ber.: C 69.97, H 6.71, N 23.31; Gef.: C 69.81, H 6.71, N 23.03.

Methyl-2-(4-(3-(1-methyl-1*H*-indol-3-yl)chinoxalin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)acetat (**14o**)



$C_{22}H_{18}N_6O_2$
[398.43]

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 210 mg (0.53 mmol, 53 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 202 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.80 (s, 3 H), 3.82 (s, 3 H), 5.17 (s, 2 H), 7.20 (ddd, $J = 8.1$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.30 (dd, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 2 H), 7.36 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.4$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 1 H), 7.67-7.80 (m, 3 H), 8.11-8.21 (m, 3 H).

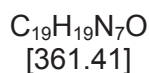
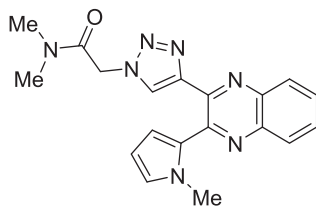
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 33.3 (CH_3), 50.8 (CH_2), 53.2 (CH_3), 109.7 (CH), 112.6 (C_{quat}), 121.2 (CH), 121.9 (CH), 122.8 (CH), 126.0 (CH), 127.1 (C_{quat}), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 130.6 (CH), 132.2 (CH), 137.3 (C_{quat}), 140.0 (C_{quat}), 141.7 (C_{quat}), 144.3 (C_{quat}), 146.9 (C_{quat}), 149.5 (C_{quat}), 166.8 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 399 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 24), 398 ($[\text{M}]^+$, 100), 312 (11), 311 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5]^+$, 53), 310 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_5]^+$, 27), 309 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_5]^+$, 50), 298 (17), 297 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_4]^+$, 83), 296 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4]^+$, 28), 295 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_4]^+$, 30), 294 (15), 284 (33), 283 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3]^+$, 41), 282 (40), 281 (13), 271 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3]^+$, 47), 270 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3]^+$, 69), 269 (32), 268 (16), 256 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_3]^+$, 29), 155 (21), 141 ($[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2]^+$, 12), 128 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3015 (w), 2955 (w), 2803 (w), 1755 (m), 1562 (w), 1520 (m), 1477 (m), 1460 (m), 1429 (w), 1408 (w), 1371 (m), 1356 (w), 1341 (w), 1290 (w), 1269 (w), 1215 (m), 1190 (m), 1171 (m), 1146 (w), 1125 (w), 1096 (m), 1074 (w), 1045 (w), 1015 (w), 991 (m), 980 (m), 953 (w), 934 (m), 862 (w), 841 (w), 748 (s), 741 (m), 723 (w), 702 (m).

EA: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_2$ [398.4] Ber.: C 66.32, H 4.55, N 21.09; Gef.: C 66.20, H 4.38, N 20.91.

N,N-Dimethyl-2-(4-(3-(1-methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)chinoxalin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)acetamid
(**14p**)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 138 mg (0.38 mmol, 38 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 192 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 2.98 (s, 3 H), 3.09 (s, 3 H), 3.45 (s, 3 H), 5.20 (s, 2 H), 6.23 (dd, $J = 3.7$ Hz, $J = 2.6$ Hz, 1 H), 6.37 (dd, $J = 3.7$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 1 H), 6.78 (dd, $J = 2.7$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 1 H), 6.96 (s, 1 H), 7.69-7.85 (m, 2 H), 8.11 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H), 8.28 (s, 1 H).

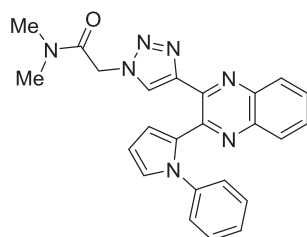
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 35.0 (CH_3), 36.1 (CH_3), 36.8 (CH_3), 51.1 (CH_2), 108.6 (CH), 112.3 (CH), 125.1 (CH), 126.4 (CH), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 130.3 (CH), 130.4 (CH), 141.2 (C_{quat}), 145.34 (C_{quat}), 145.37 (C_{quat}), 146.1 (C_{quat}), 164.4 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 362 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 13), 361 ($[\text{M}]^+$, 55), 333 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 17), 262 (19), 261 ($[\text{C}_{14}\text{H}_7\text{N}_6]^+$, 100), 260 ($[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_6]^+$, 24), 259 (16), 247 (19), 246 (20), 259 (16), 234 ($[\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3]^+$, 41), 233 ($[\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3]^+$, 56), 232 (57), 231 (8), 220 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3]^+$, 83), 219 ($[\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3]^+$, 29).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3134 (w), 2989 (w), 2922 (w), 1653 (s), 1647 (m), 1541 (m), 1476 (m), 1431 (w), 1400 (m), 1369 (w), 1337 (m), 1325 (m), 1294 (w), 1265 (m), 1256 (m), 1232 (w), 1199 (w), 1182 (m), 1144 (m), 1125 (m), 1055 (s), 1030 (m), 1013 (w), 995 (m), 961 (m), 949 (m), 874 (w), 847 (m), 824 (m), 814 (m), 756 (s), 706 (s), 696 (m), 679 (m), 656 (m).

EA: $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}$ [361.4] Ber.: C 63.14, H 5.30, N 27.13; Gef.: C 63.16, H 5.30, N 26.87.

N,N-Dimethyl-2-(4-(3-(1-methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)quinoxalin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)acetamid
(**14q**)



$C_{24}H_{21}N_7O$
[423.48]

Nach der Versuchsvorschrift (3) erhielt man 112 mg (0.31 mmol, 62 %) eines beigen Feststoffs.

Smp.: 210 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.04 (s, 3 H), 3.13 (s, 3 H), 5.16 (s, 2 H), 6.51 (dd, $J = 3.6$ Hz, $J = 2.8$ Hz, 1 H), 6.77 (dd, $J = 3.6$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 1 H), 6.81-6.91 (m, 3 H), 6.96-7.10 (m, 4 H), 7.72-7.80 (m, 2 H), 8.11-8.21 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 36.2 (CH_3), 37.0 (CH_3), 50.9 (CH_2), 110.3 (CH), 113.6 (CH), 124.50 (CH), 124.55 (C_{quat}), 125.8 (CH), 126.7 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (C_{quat}), 130.3 (CH), 130.4 (CH), 139.4 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 145.3 (C_{quat}), 146.4 (C_{quat}), 164.4 (C_{quat}).

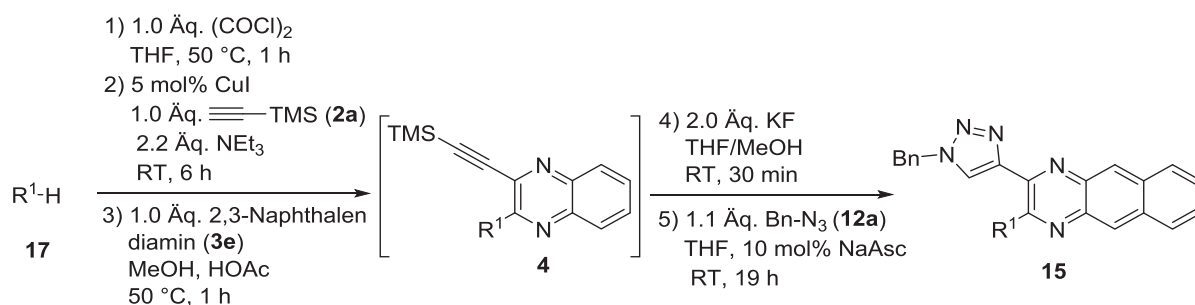
MS (EI, m/z (%)): 424 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 27), 423 ($[\text{M}]^+$, 87), 363 (12), 149 (12), 44 ($[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^+$, 100), 40 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3123 (w), 3100 (w), 3057 (w), 2938 (w), 2934 (w), 2901 (w), 2864 (w), 2789 (w), 1667 (s), 1599 (w), 1545 (m), 1501 (m), 1481 (m), 1472 (m), 1456 (w), 1418 (m), 1404 (m), 1335 (m), 1298 (w), 1265 (w), 1244 (w), 1231 (w), 1194 (w), 1179 (w), 1157 (m), 1132 (m), 1103 (m), 1088 (m), 1057 (m), 1076 (w), 1034 (m), 1015 (w), 978 (m), 945 (m), 907 (w), 876 (w), 851 (w), 827 (m), 818 (w), 750 (s), 733 (m), 714 (m), 691 (m), 675 (m).

HR-MS: Masse berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}+\text{H}]^+$: 424.1880; Gef.: 424.1884.

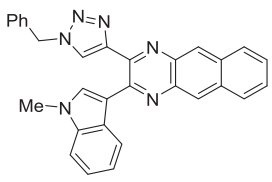
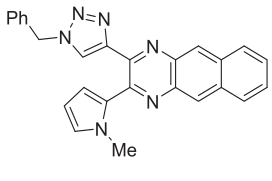
7.5 Synthese der 3-Triazolylchinoxaline **15** mittels GACK-CuAAC-Sequenz

7.5.1 Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten



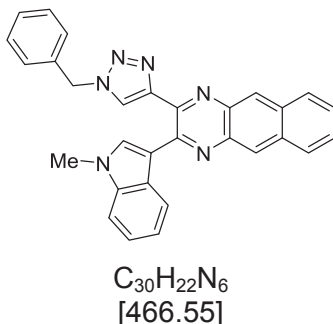
In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurden 1.00 mmol des π -Nucleophils **17** in 2.5 mL THF unter N₂-Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Über eine Kanüle wurde die Lösung 5 min lang mit N₂ entgast und im Anschluss 5 min lang bei 0 °C (Eisbad) gerührt. Danach erfolgte die tropfenweise Zugabe von 0.09 mL Oxalylchlorid (1.00 mmol, 1.0 Äq.) über das Septum. Das Gemisch wurde daraufhin 1 h lang bei 50 °C (Ölbad) zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen der Reaktionslösung (5 min bei RT rühren) wurden 10 mg CuI (0.05 mmol, 5 mol%), 0.20 mL TMSA (1.00 mmol, 1.0 Äq.) und 0.30 mL NEt₃ (2.20 mmol, 2.2 Äq.) im N₂-Gegenstrom hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 6 h lang bei RT gerührt. Danach wurden 1.0 mL MeOH, 163 mg 2,3-Naphthalendiamin (**3e**) (1.00 mmol, 1.0 Äq.) und 0.12 mL Essigsäure (1.00 mmol, 1.0 Äq.) hinzugefügt und die Mischung wurde 1 h lang auf 50 °C erhitzt. Im Anschluss wurden 118 mg Kaliumfluorid (2.00 mmol, 2.0 Äq.), 0.5 mL THF und 1.0 mL MeOH zugegeben und bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Dann wurden 146 mg Benzylazid (**12a**) (1.10 mmol, 1.1 Äq.) sowie 20 mg NaAsc (0.10 mmol, 10 mol%) mit 3 mL THF hinzugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 19 h gerührt. Danach wurden 10 mL destilliertes Wasser zugegeben um die Reaktion zu beenden. Die organische Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Aufreinigung an Celite[®] adsorbiert. Diese erfolgte mit einem Chromatographieautomaten an Kieselgel 60 mit Eluentengemischen bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat.

Tabelle 47: Experimentelle Details zur Synthese der 3-Triazolylchinoxaline **15**.

Eintrag	π -Nucleophil 17 [Einwaage]	3-Triazolylchinoxalin 15 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R_f
1 ^[a]	<i>N</i> -Methylindol (17a) 134 mg (1.00 mmol)	 15a , 74 % (347 mg, 0.74 mmol)	PE/EE 1:1 0.53
2 ^[a]	1-Methylpyrrol (17b) 82 mg (1.00 mmol)	 15b , 74 % (308 mg, 0.74 mmol)	PE/EE 1:1 0.44

[a] Synthese von *Konstantin Pieper*.

7.5.2 Spektroskopische Daten

2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(1-methyl-1*H*-indol-3-yl)benzo[*g*]chinoxalin (**15a**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 347 mg (0.74 mmol, 74 %) eines orangenen Feststoffs.

Smp.: 224 °C.

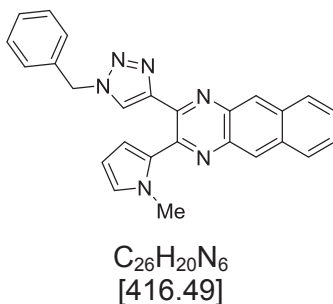
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.70 (s, 3 H), 5.50 (s, 2 H), 7.11-7.21 (m, 3 H), 7.23-7.29 (m, 1 H), 7.29-7.36 (m, 5 H), 7.50-7.61 (m, 3 H), 7.94 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 8.04-8.14 (m, 2 H), 8.70 (d, J = 4.3 Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 33.3 (CH₃), 54.3 (CH₂), 109.8 (CH), 113.2 (C_{quat}), 121.3 (CH), 121.8 (CH), 122.8 (CH), 124.8 (CH), 126.4 (C_{quat}), 126.5 (CH), 126.99 (CH), 127.02 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 132.3 (C_{quat}), 133.7 (C_{quat}), 134.45 (C_{quat}), 134.55 (C_{quat}), 137.1 (C_{quat}), 137.3 (C_{quat}), 145.7 (C_{quat}), 146.8 (C_{quat}), 149.4 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 467 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 31), 466 ($[\text{M}]^+$, 98), 437 ($[\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_4]^+$, 16), 348 (22), 347 ($[\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_4]^+$, 88), 346 (20), 345 (11), 335 (17), 334 ($[\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4]^+$, 51), 333 (39), 332 ($[\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4]^+$, 33), 331 (16), 322 (13), 321 (46), 320 ($[\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$, 100), 319 (33), 318 (13), 306 ($[\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_3]^+$, 21), 305 (13), 156 (10), 155 (14), 126 ($[\text{C}_{10}\text{H}_6]^+$, 17), 91 ($[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 24).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3127 (w), 3047 (w), 3013 (w), 2936 (w), 2924 (w), 2889 (w), 1529 (s), 1477 (m), 1462 (m), 1450 (w), 1421 (w), 1366 (m), 1340 (w), 1294 (w), 1231 (m), 1196 (w), 1175 (w), 1128 (m), 1119 (m), 1096 (m), 1041 (m), 1014 (w), 980 (m), 955 (w), 926 (m), 914 (m), 872 (s), 854 (w), 814 (m), 773 (m), 743 (s), 719 (s), 698 (s), 669 (m), 623 (m).

HR-MS: Masse berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_6+\text{H}]^+$: 467.1979; Gef.: 467.1984.

2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(1-methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)benzo[*g*]chinoxalin (**15b**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 308 mg (0.74 mmol, 74 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 172 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.42 (s, 3 H), 5.54 (s, 2 H), 6.14 (dd, J = 3.8 Hz, J = 2.6 Hz, 1 H), 6.31 (dd, J = 3.8 Hz, J = 1.7 Hz, 1 H), 6.59 (dd, J = 2.7 Hz, J = 1.7 Hz, 1 H), 6.82 (s, 1 H), 7.23-7.31 (m, 2 H), 7.36-7.42 (m, 3 H), 7.57 (dt, J = 6.6 Hz, J = 3.3 Hz, 2 H), 8.05-8.20 (m, 2 H), 8.66 (d, J = 0.8 Hz, 1 H), 8.83 (d, J = 0.8 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 35.3 (CH₃), 54.4 (CH₂), 108.6 (CH), 113.3 (CH), 124.7 (CH), 125.4 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (C_{quat}), 134.3 (C_{quat}), 134.4 (C_{quat}), 134.5 (C_{quat}), 137.52 (C_{quat}), 137.54 (C_{quat}), 145.77 (C_{quat}), 145.80 (C_{quat}), 146.6 (C_{quat}).

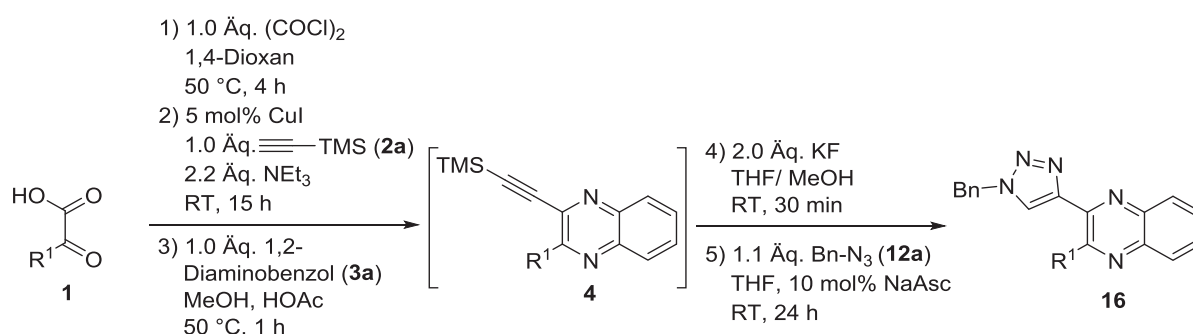
MS (EI, *m/z* (%)): 417 ([M+H]⁺, 14), 416 ([M]⁺, 50), 388 ([C₂₆H₂₀N₄]⁺, 21), 387 ([C₂₆H₁₉N₄]⁺, 15), 359 (11), 358 (16), 325 ([C₁₉H₁₃N₆]⁺, 19), 297 ([C₁₉H₁₃N₄]⁺, 44), 285 (12), 284 (52), 283 ([C₁₉H₁₃N₃]⁺, 24), 282 (18), 271 ([C₁₈H₁₃N₄]⁺, 28), 270 (100), 269 (40), 268 (11), 256 ([C₁₇H₁₀N₃]⁺, 19), 127 (11), 126 (22), 91 ([C₇H₇]⁺, 30).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3836 (w), 3672 (w), 3649 (w), 3618 (w), 2990 (m), 2968 (m), 2901 (w), 2887 (w), 1545 (w), 1516 (w), 1481 (w), 1427 (w), 1315 (m), 1227 (m), 1206 (w), 1171 (w), 1150 (w), 1130 (m), 1080 (m), 1049 (s), 1028 (m), 999 (m), 966 (w), 951 (m), 883 (m), 829 (m), 806 (w), 756 (m), 723 (s), 692 (m), 656 (w).

EA: C₂₆H₂₀N₆ [416.5] Ber.: C 74.98, H 4.84, N 20.18; Gef.: C 74.69, H 5.06, N 19.93.

7.6 Synthese der 3-Triazolylchinoxaline **16** mittels AACK-CuAAC-Sequenz

7.6.1 Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten

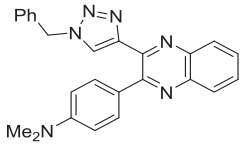
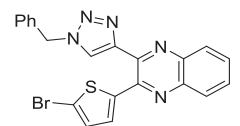
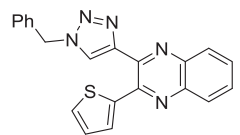


In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurden 1.00 mmol der Glyoxylsäure **1** (1.0 Äq.) in 2.5 mL 1,4-Dioxan unter N₂-Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Über eine Kanüle wurde die Lösung 5 min lang mit N₂ entgast und im Anschluss 5 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach erfolgte die tropfenweise Zugabe von 0.09 mL Oxalylchlorid (1.00 mmol, 1.0 Äq.) über das Septum. Das Gemisch wurde daraufhin 4 h lang bei 50 °C (Ölbad) zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen der Reaktionslösung (5 min bei RT rühren) wurden 10 mg CuI (0.05 mmol, 5 mol%), 0.20 mL TMSA (1.00 mmol, 1.0 Äq.) und 0.30 mL NEt₃ (2.20 mmol, 2.2 Äq.) im N₂-Gegenstrom hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 15 h lang bei RT gerührt. Danach wurden 1.0 mL MeOH, 108 mg 1,2-Diaminobenzol (**3a**) (1.00 mmol, 1.0 Äq.) und 0.12 mL Essigsäure (1.00 mmol, 1.0 Äq.) hinzugefügt und die Mischung wurde 1 h lang auf 50 °C erhitzt. Im Anschluss wurden 118 mg Kaliumfluorid (2.00 mmol, 2.0 Äq.), 0.5 mL THF und 1.0 mL MeOH zugegeben und bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Dann wurde 146 mg Benzylazid (**12a**) (1.10 mmol, 1.1 Äq.) sowie 20 mg NaAsc (0.10 mmol, 10 mol%) mit 3 mL THF hinzugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Danach wurden 10 mL destilliertes Wasser zugegeben um die Reaktion zu beenden. Die organische Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Aufreinigung an Celite[®] adsorbiert. Diese erfolgte mit einem Chromatographieautomaten an Kieselgel 60 mit Eluentengemischen bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat und einer Fließgeschwindigkeit von 40 mL/min.

Abweichung von der Allgemeinen Versuchsvorschrift:

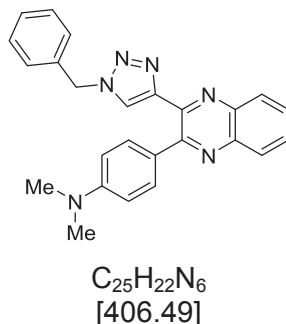
Verbindung **16a**: Der erste Schritt (Aktivierung) betrug 4 h bei Raumtemperatur.

Tabelle 48: Experimentelle Details zur Synthese der 3-Triazolylochinoxaline **16** mittels AACK-CuAAC-Sequenz.

Eintrag	Glyoxylsäure 1 [Einwaage]	3-Triazolylochinoxalin 16 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R_f
1 ^[a]	4-Dimethylaminophenyl- glyoxylsäure (1j) 193 mg (1.00 mmol)	 16a , 62 % (251 mg, 0.62 mmol)	PE/EE 1:1 0.36
2 ^[a]	2-Bromthiophen- glyoxylsäure (1a) 235 mg (1.00 mmol)	 16b , 70 % (314 mg, 0.70 mmol)	PE/EE 2:1 0.43
3	Thiophenyl- glyoxylsäure (1c) 159 mg (1.00 mmol)	 16c , 66 % (243 mg, 0.66 mmol)	PE/EE 1:1 0.10

[a] Synthese von *Konstantin Pieper*.

7.6.2 Spektroskopische Daten

4-(3-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)chinoxalin-2-yl)-*N,N*-dimethylanilin (**16a**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 251 mg (0.62 mmol, 62 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 154 °C.

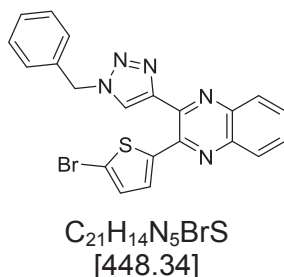
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.01 (s, 6 H), 5.51 (s, 2 H), 6.66 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.18-7.27 (m, 3 H), 7.30-7.44 (m, 5 H), 7.67-7.79 (m, 2 H), 8.06-8.24 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 40.4 (CH_3), 54.2 (CH_2), 111.9 (CH), 124.8 (C_{quat}), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 129.05 (CH), 129.09 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 134.6 (C_{quat}), 140.9 (C_{quat}), 141.6 (C_{quat}), 144.4 (C_{quat}), 146.6 (C_{quat}), 151.1 (C_{quat}), 153.8 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 407 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 26), 406 ($[\text{M}]^+$, 97), 377 ($[\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_4]^+$, 15), 334 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2]^+$, 13), 287 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_5]^+$, 25), 275 (14), 274 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3]^+$, 53), 272 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4]^+$, 41), 271 (11), 261 (15), 260 (23), 255 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_3]^+$, 14), 245 (14), 244 (12), 243 ($[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2]^+$, 15), 238 (18), 237 (14), 236 (10), 231 (12), 217 (11), 149 (17), 148 (100), 145 (12), 119 ($[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]^+$, 10), 91 ($[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 29).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3090 (w), 3061 (w), 3032 (w), 2878 (w), 2795 (w), 2768 (w), 1607 (m), 1520 (m), 1479 (m), 1431 (m), 1358 (m), 1339 (m), 1308 (m), 1277 (m), 1234 (m), 1217 (m), 1196 (m), 1167 (m), 1152 (m), 1138 (m), 1086 (w), 1065 (w), 1045 (m), 1028 (m), 962 (m), 947 (m), 939 (m), 854 (m), 829 (s), 810 (m), 793 (m), 762 (s), 750 (m), 719 (s), 712 (m), 694 (m), 637 (m).

EA: $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_6$ [406.5] Ber.: C 73.87, H 5.46, N 20.67; Gef.: C 73.85, H 5.21, N 20.70.

2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(5-bromothiophen-2-yl)chinoxalin (**16b**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 314 mg (0.70 mmol, 70 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 195 °C.

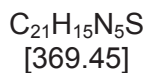
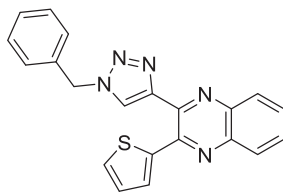
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 5.57 (s, 2 H), 6.83 (d, $J = 4.1$ Hz, 1 H), 6.89 (d, $J = 4.1$ Hz, 1 H), 7.25-7.40 (m, 5 H), 7.61-7.73 (m, 2 H), 7.74 (s, 1 H), 7.95-8.03 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 54.6 (CH_2), 117.5 (C_{quat}), 124.5 (CH), 128.4 (CH), 129.0 (CH), 129.16 (CH), 129.18 (CH), 129.4 (CH), 130.1 (CH), 130.4 (CH), 130.8 (CH), 131.1 (CH), 134.3 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 142.8 (C_{quat}), 143.5 (C_{quat}), 146.2 (C_{quat}), 146.3 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 449 ($[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{H}]^+$, 10), 447 ($[\text{M}(^{79}\text{Br})]^+$, 10), 369 ($[\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_5\text{S}(^{81}\text{Br})]^+$, 21), 368 ($[\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{S}]^+$, 89), 341 ($[\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_3\text{S}(^{81}\text{Br})]^+$, 13), 340 ($[\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_3\text{S}(^{79}\text{Br})]^+$, 50), 339 (12), 307 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{SSi}]^+$, 14), 249 ($[\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{S}]^+$, 39), 223 (11), 91 ($[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 100), 65 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3154 (w), 3140 (w), 3115 (w), 3055 (w), 3030 (w), 2990 (w), 2957 (w), 2884 (w), 2669 (w), 2409 (w), 1526 (m), 1479 (m), 1456 (m), 1423 (s), 1395 (w), 1358 (w), 1331 (m), 1285 (w), 1248 (w), 1211 (m), 1175 (w), 1132 (m), 1119 (m), 1074 (m), 1067 (m), 1043 (s), 991 (m), 968 (m), 934 (m), 876 (m), 793 (m), 760 (s), 712 (s), 696 (m), 662 (m), 621 (m).

EA: $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{BrS}$ [448.3] Ber.: C 56.26, H 3.15, N 15.62, S 7.15; Gef.: C 56.15, H 2.87, N 15.51, S 7.19.

2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(thiophen-2-yl)chinoxalin (**16c**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 243 mg (0.66 mmol, 66 %) eines farblosen Feststoffs.

Smp.: 180 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 5.61 (s, 2 H), 6.94 (dd, J = 5.1 Hz, J = 3.7 Hz, 1 H), 7.14 (dd, J = 3.8 Hz, J = 1.1 Hz, 1 H), 7.30-7.35 (m, 2 H), 7.35-7.42 (m, 3 H), 7.43 (dd, J = 5.1 Hz, J = 1.1 Hz, 1 H), 7.64 (s, 1 H), 7.74 (ddd, J = 8.5 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.5 Hz, 2 H), 8.10 (ddd, J = 9.6 Hz, J = 8.2 Hz, J = 1.7 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 54.5 (CH₂), 124.4 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 129.10 (CH), 129.12 (CH), 129.31 (CH), 129.36 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 130.3 (CH), 130.9 (CH), 134.4 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 141.4 (C_{quat}), 141.5 (C_{quat}), 143.5 (C_{quat}), 146.3 (C_{quat}), 147.4 (C_{quat}).

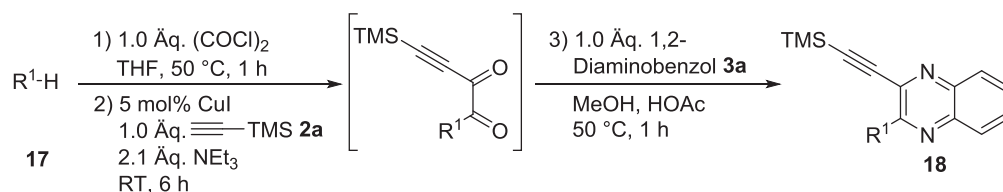
MS (EI, m/z (%)): 370 ([M+H]⁺, 11), 369 ([M]⁺, 41), 368 (23), 342 (13), 341 (49), 340 (20), 250 (23), 238 (12), 237 (39), 236 ([M-C₇H₇N₃]⁺, 47), 224 (18), 223 (49), 92 (8), 91 ([C₇H₇]⁺, 100).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3094 (w), 3073 (w), 3030 (w), 3003 (w), 2363 (w), 1530 (w), 1424 (w), 1337 (w), 1229 (m), 1209 (w), 1182 (w), 1130 (w), 1084 (w), 1070 (w), 1047 (m), 989 (w), 939 (m), 849 (m), 760 (m), 708 (s), 673 (m), 662 (w).

EA: C₂₁H₁₅N₅S [369.5] Ber.: C 68.27, H 4.09, N 18.96; S 8.68, Gef.: C 68.01, H 4.09, N 18.97, S 8.45.

7.7 Synthese der 3-Ethynylchinoxaline **18** mittels GACK-Sequenz

7.7.1 Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten

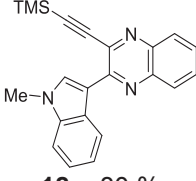
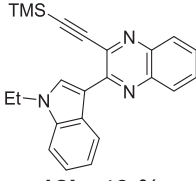
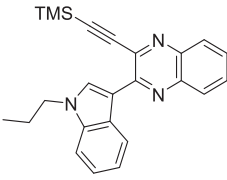
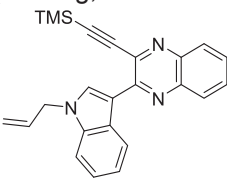
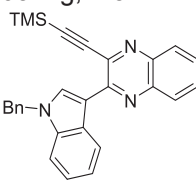
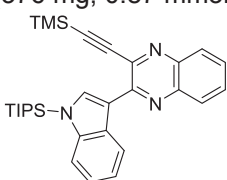
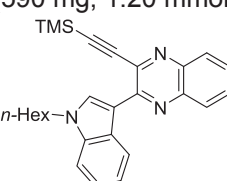


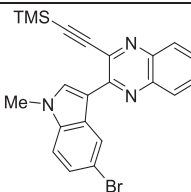
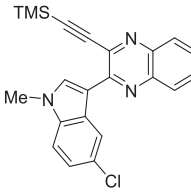
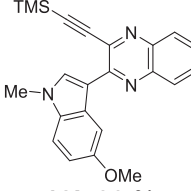
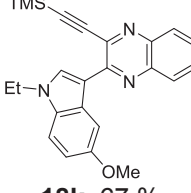
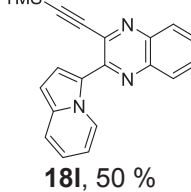
In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurde das π -Nucleophil **17** (1.0 Äq) in 2.5 mL/mmol trockenem THF unter N_2 -Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Über eine Kanüle wurde die Lösung 5 min lang mit N_2 entgast und im Anschluss 5 min lang bei 0 °C (Eisbad) gerührt. Danach wurde Oxalylchlorid (1.0 Äq.) tropfenweise über das Septum zugegeben. Nach weiteren 5 min Rühren bei RT (Wasserbad) wurde das Reaktionsgemisch 1 h lang bei 50 °C (Ölbad) gerührt. Nachdem die Reaktion wieder auf RT abgekühlt war (5 min, Wasserbad), erfolgte die Zugabe von CuI (5 mol%), Trimethylsilylacetylen (**2a**) (1.0 Äq.) und NEt_3 (2.1 Äq.), (für experimentelle Details siehe Tabelle 49). Die folgende Reaktionszeit betrug 6 h bei Raumtemperatur. Dann wurde MeOH, 1,2-Diaminobenzol (**3a**) (1.0 Äq.) und Essigsäure (2.0 Äq.) hinzugegeben und die Mischung wurde bei 50 °C 1 h lang zur Reaktion gebracht. Es wurden 10 mL destilliertes Wasser hinzugegeben, um die Reaktion zu beenden. Die organische Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert, mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und anschließend zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Aufreinigung an Celite® adsorbiert. Diese erfolgte an Kieselgel 60 mittels Flash-Technik mit Eluentengemischen bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat.

Abweichungen von der allgemeinen Versuchsdurchführung:

Verbindung **18e**: Bei dem dritten Schritt (Cyclokondensation) wurden 2.0 mL THF für eine bessere Löslichkeit zugesetzt.

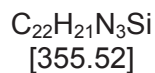
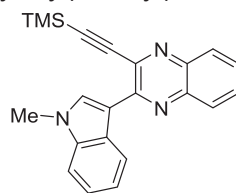
Tabelle 49: Experimentelle Details zur Synthese der 3-Ethynylchinoxaline **18**.

Eintrag	π -Nucleophil 17 [Einwaage]	Alkin 2a [Einwaage]	1,2-Diamino- benzol 3a [Einwaage]	3-Ethynylchinoxalin 18 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R_f
1	<i>N</i> -Methylindol (17a) 1340 mg (10.0 mmol)	Trimethylsilyl- acetylen (2a) 1.40 mL (10.0 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 1080 mg (10.0 mmol)	 18a , 80 % (2680 mg, 8.05 mmol)	PE/EE 7:1 0.14
2 ^[a]	1-Ethylindol (17b) 363 mg (3.00 mmol)	Trimethylsilyl- acetylen (2a) 0.44 mL (3.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 324 mg (3.00 mmol)	 18b , 49 % (541 mg, 1.46 mmol)	PE/EE 5:1 0.65
3 ^[a]	1-Propylindol (17c) 478 mg (3.00 mmol)	Trimethylsilyl- acetylen (2a) 0.44 mL (3.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 324 mg (3.00 mmol)	 18c , 68 % (784 mg, 2.04 mmol)	PE/EE 20:1 0.36
4 ^[a]	1-Allylindol (17d) 314 mg (2.00 mmol)	Trimethylsilyl- acetylen (2a) 0.28 mL (2.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 216 mg (2.00 mmol)	 18d , 66 % (503 mg, 1.32 mmol)	PE/EE 5:1 0.61
5	1-Benzyl-1 <i>H</i> - indol (17e) 311 mg (1.00 mmol)	Trimethylsilyl- acetylen (2a) 0.20 mL (1.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 108 mg (1.00 mmol)	 18e , 87 % (376 mg, 0.87 mmol)	PE/EE 9:1 0.44
6	1-(Triisopropyl- silyl)-1 <i>H</i> -indol (17f) 547 mg (2.00 mmol)	Trimethylsilyl- acetylen (2a) 0.28 mL (2.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 216 mg (2.00 mmol)	 18f , 60 % (590 mg, 1.20 mmol)	PE/EE 10:1 0.35
7	1-Hexyl-1 <i>H</i> - indol (17g) 604 mg (3.00 mmol)	Trimethylsilyl- acetylen (2a) 0.28 mL (2.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 324 mg (3.00 mmol)	 18g , 89 % (1104 mg, 2.65 mmol)	PE/EE 15:1 0.30

Eintrag	π -Nucleophil 17 [Einwaage]	Alkin 2a [Einwaage]	1,2-Diamino- benzol 3a [Einwaage]	3-Ethynylchinoxalin 18 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R_f
8	5-Brom-1- methyl-1 <i>H</i> -indol (17h) 420 mg (2.00 mmol)	Trimethylsilyl- acetylen (2a) 0.28 mL (2.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 216 mg (2.00 mmol)	 18h , 76 % (661 mg, 1.52 mmol)	PE/EE 10:1 0.15
9	5-Chloro-1- methyl-1 <i>H</i> -indol (17i) 661 mg (4.00 mmol)	Trimethylsilyl- acetylen (2a) 0.59 mL (4.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 432 mg (4.00 mmol)	 18i , 74 % (1.15 g, 2.95 mmol)	PE/EE 5:1 0.48
10 ^[a]	4-Methoxy-1- methylindol (17j) 322 mg (2.00 mmol)	Trimethylsilyl- acetylen (2a) 0.28 mL (2.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 216 mg (2.00 mmol)	 18j , 80 % (614 mg, 1.59 mmol)	PE/EE 6:1 0.53
11 ^[a]	1-Ethyl-5- methoxyindol (17k) 704 mg (4.00 mmol)	Trimethylsilyl- acetylen (2a) 0.59 mL (4.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 432 mg (4.00 mmol)	 18k , 67 % (1.07 g, 2.68 mmol)	PE/EE 10:1 0.29
12	Indolizin (17l) 117 mg (1.00 mmol)	Trimethylsilyl- acetylen (2a) 0.28 mL (1.00 mmol)	1,2-Diamino- benzol (3a) 108 mg (1.00 mmol)	 18l , 50 % (172 mg, 0.50 mmol)	PE/EE 10:1 0.29

[a] Synthese von *Lorand Bonda*.

7.7.2 Spektroskopische Daten

2-(1-Methyl-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**18a**)^[145]

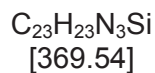
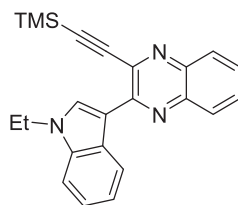
Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 2680 mg (8.05 mmol, 80 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 162 °C. (Lit.: 160 °C).^[145]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.35 (s, 9 H), 3.92 (s, 3 H), 7.30-7.35 (m, 1 H), 7.35-7.40 (m, 1 H), 7.40-7.45 (m, 1 H), 7.66 (ddd, J = 8.3 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.5 Hz, 1 H), 7.74 (ddd, J = 8.4 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.6 Hz, 1 H), 8.05 (ddd, J = 8.2 Hz, J = 1.6 Hz, J = 0.6 Hz, 1 H), 8.16 (dd, J = 8.4 Hz, J = 1.5 Hz, 1 H), 8.59 (s, 1 H), 8.73-8.79 (m, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ -0.3 (CH₃), 33.5 (CH₃), 101.1 (C_{quat}), 104.4 (C_{quat}), 109.5 (CH), 112.0 (C_{quat}), 121.6 (CH), 123.1 (CH), 123.2 (CH), 127.6 (C_{quat}), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 130.7 (CH), 133.0 (CH), 136.4 (C_{quat}), 137.4 (C_{quat}), 139.2 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 150.4 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 356 ([M+H]⁺, 31), 355 ([M]⁺, 100), 354 (49), 341 ([M-CH₃]⁺, 18), 340 ([M-CH₃]⁺, 59), 310 ([M-(CH₃)₃]⁺, 11), 282 ([M-Si(CH₃)₃]⁺, 14), 169 (25), 162 (13), 155 [C₁₀H₅N₂]⁺, 15), 154 ([C₁₀H₆N₂]⁺, 15), 148 (17).

2-(1-Ethyl-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**18b**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 541 mg (1.47 mmol, 49 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 116 °C.

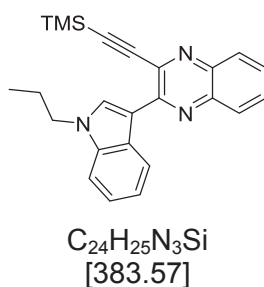
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.37 (s, 9 H), 1.57 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 4.29 (q, J = 7.3 Hz, 2 H), 7.30-7.38 (m, 2 H), 7.40-7.46 (m, 1 H), 7.64 (ddd, J = 8.3 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.5 Hz, 1 H), 7.72 (ddd, J = 8.4 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.6 Hz, 1 H), 8.05 (ddd, J = 8.2 Hz, J = 1.6 Hz, J = 0.6 Hz, 1 H), 8.11 (ddd, J = 8.4 Hz, J = 1.6 Hz, J = 0.6 Hz, 1 H), 8.62 (s, 1 H), 8.77-8.83 (m, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ -0.3 (CH₃), 15.6 (CH₃), 41.8 (CH₂), 100.8 (C_{quat}), 104.6 (C_{quat}), 109.6 (CH), 112.3 (C_{quat}), 121.5 (CH), 123.0 (CH), 123.3 (CH), 127.8 (C_{quat}), 128.75 (CH), 128.78 (CH), 128.8 (CH), 130.7 (CH), 131.4 (CH), 136.37 (C_{quat}), 136.42 (C_{quat}), 139.2 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 150.6 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 370 ([M+H]⁺, 31), 369 ([M]⁺, 100), 368 (31), 355 ([M-CH₃]⁺, 12), 354 ([M-CH₄]⁺, 42), 340 ([M-(CH₃)₂]⁺, 20), 339 ([M-(CH₃)₂]⁺, 11), 296 ([C₁₈H₉N₃Si]⁺, 18), 231 (10), 155 ([C₁₀H₅N₂]⁺, 24).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2980 (m), 2961 (m), 2936 (m), 2901 (m), 1612 (w), 1537 (s), 1520 (m), 1506 (m), 1476 (m), 1456 (m), 1393 (m), 1379 (m), 1360 (m), 1341 (m), 1308 (m), 1288 (m), 1248 (m), 1229 (m), 1209 (m), 1196 (m), 1163 (m), 1146 (m), 1128 (m), 1119 (m), 1096 (m), 1084 (m), 1057 (m), 1015 (m), 959 (m), 926 (m), 910 (m), 837 (s), 820 (m), 800 (m), 756 (s), 741 (s), 723 (m), 704 (m), 648 (m), 633 (m), 613 (m).

EA: C₂₃H₂₃N₃Si [369.5] Ber.: C 74.76, H 6.27, N 11.37; Gef.: C 74.68, H 6.30, N 11.37.

2-(1-Propyl-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**18c**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 784 mg (2.04 mmol, 68 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 132 °C.

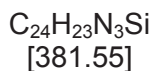
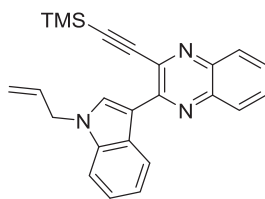
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 0.37 (s, 9 H), 1.01 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 1.92-2.02 (m, 2 H), 4.19 (dd, $J = 7.6$ Hz, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 7.30-7.37 (m, 2 H), 7.40-7.45 (m, 1 H), 7.64 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.72 (ddd, $J = 8.4$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 8.04 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.6$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 1 H), 8.12 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.5$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 1 H), 8.63 (s, 1 H), 8.78-8.86 (m, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ -0.3 (CH_3), 11.7 (CH_3), 23.7 (CH_2), 48.9 (CH_2), 100.9 (C_{quat}), 104.6 (C_{quat}), 109.8 (CH), 112.1 (C_{quat}), 121.5 (CH), 122.9 (CH), 123.3 (CH), 127.8 (C_{quat}), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 130.7 (CH), 132.1 (CH), 136.4 (C_{quat}), 136.7 (C_{quat}), 139.2 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 150.5 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 384 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 33), 383 ($[\text{M}]^+$, 100), 382 ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 21), 369 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 11), 368 ($[\text{M}-\text{CH}_4]^+$, 30), 354 ($[\text{M}-(\text{CH}_3)_2]^+$, 13), 340 ($[\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Si}]^+$, 17), 310 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Si}]^+$, 17), 155 ($[\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_2]^+$, 22), 73 ($[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$, 24).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2963 (w), 2926 (w), 2901 (w), 2874 (w), 2436 (w), 1530 (m), 1520 (m), 1472 (m), 1447 (m), 1396 (m), 1383 (m), 1348 (m), 1337 (w), 1325 (w), 1306 (w), 1285 (m), 1250 (m), 1207 (m), 1190 (m), 1163 (w), 1146 (w), 1130 (m), 1123 (m), 1099 (m), 1084 (w), 1072 (w), 1016 (w), 937 (m), 910 (w), 841 (s), 829 (m), 818 (m), 797 (m), 772 (m), 760 (m), 739 (s), 698 (m), 646 (m), 615 (m).

EA: $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{Si}$ [383.6] Ber.: C 75.15, H 6.57, N 10.96; Gef.: C 74.89, H 6.48, N 10.85.

2-(1-Allyl-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**18d**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 503 mg (1.32 mmol, 66 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 130 °C.

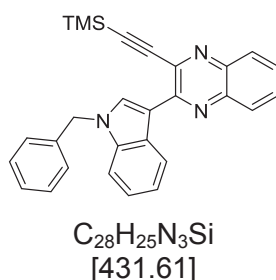
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 0.34 (s, 9 H), 4.85 (dt, $J = 5.3$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 2 H), 5.18 (dq, $J = 17.1$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 5.27-5.30 (m, 1 H), 6.07 (ddt, $J = 17.1$ Hz, $J = 10.3$ Hz, $J = 5.2$ Hz, 1 H), 7.31-7.35 (m, 2 H), 7.39-7.42 (m, 1 H), 7.66 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 6.8$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.73 (ddd, $J = 8.4$ Hz, $J = 6.8$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1 H), 8.04 (dd, $J = 8.5$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1 H), 8.12 (dd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1 H), 8.58 (s, 1 H), 8.76-8.82 (m, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ -0.3 (CH₃), 49.0 (CH₂), 100.5 (C_{quat}), 104.0 (C_{quat}), 109.6 (CH), 112.2 (C_{quat}), 117.5 (CH₂), 121.2 (CH), 122.7 (CH), 122.8 (CH), 127.3 (C_{quat}), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 130.3 (CH), 131.6 (CH), 132.4 (CH), 136.0 (C_{quat}), 136.3 (C_{quat}), 138.8 (C_{quat}), 140.8 (C_{quat}), 150.1 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 382 ([M+H]⁺, 32), 381 ([M]⁺, 100), 380 (16), 340 ([C₂₁H₁₈N₃Si]⁺, 29), 339 ([C₂₁H₁₉N₃Si]⁺, 10), 325 ([C₂₀H₁₄N₃Si]⁺, 20), 310 ([C₂₁H₁₅N₃]⁺, 13), 309 ([C₂₁H₁₄N₃]⁺, 17), 308 ([C₂₁H₁₄N₃]⁺, 38), 190 (15), 169 (12), 108 (11), 73 ([C₃H₉Si]⁺, 28), 41 ([C₃H₅]⁺, 13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2955 (w), 1533 (m), 1518 (m), 1470 (m), 1452 (m), 1391 (m), 1350 (w), 1327 (w), 1285 (m), 1248 (m), 1202 (m), 1188 (m), 1123 (m), 1107 (w), 991 (w), 937 (m), 910 (w), 845 (s), 818 (m), 800 (w), 760 (m), 743 (s), 706 (w), 646 (m), 629 (m), 610 (m).

EA: C₂₄H₂₃N₃Si [381.6] Ber.: C 75.15, H 6.57, N 10.96; Gef.: C 74.89, H 6.48, N 10.85.

2-(1-Benzyl-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**18e**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 376 mg (0.87 mmol, 87 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 191 °C.

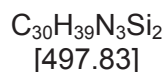
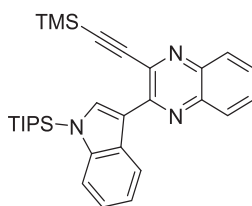
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.26 (s, 9 H), 5.46 (s, 2 H), 7.17 (ddt, $J = 7.0$ Hz, $J = 1.6$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 2 H), 7.26-7.38 (m, 6 H), 7.67 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 7.75 (ddd, $J = 8.4$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 8.06 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.6$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 1 H), 8.15 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.6$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 1 H), 8.67 (s, 1 H), 8.75-8.81 (m, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 0.1 (CH_3), 51.2 (CH_2), 101.5 (C_{quat}), 104.7 (C_{quat}), 110.6 (CH), 113.2 (C_{quat}), 122.2 (CH), 123.6 (CH), 123.7 (CH), 126.9 (CH), 128.2 (C_{quat}), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.40 (CH), 129.46 (CH), 131.1 (CH), 132.9 (CH), 136.9 (C_{quat}), 137.2 (C_{quat}), 137.4 (C_{quat}), 139.7 (C_{quat}), 141.6 (C_{quat}), 150.9 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 432 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 36), 431 ($[\text{M}]^+$, 100), 430 ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 15), 416 ($[\text{M}-(\text{CH}_3)]^+$, 24), 358 ($[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 18), 341 ($[\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Si}]^+$, 14), 340 ($[\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Si}]^+$, 45), 239 ($[\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Si}]^+$, 12), 169 (10), 91 ($[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 100), 73 ($[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$, 11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2924 (w), 2855 (w), 1969 (w), 1908 (w), 1881 (w), 1589 (w), 1555 (m), 1516 (m), 1456 (m), 1393 (m), 1377 (w), 1354 (w), 1306 (w), 1287 (w), 1246 (m), 1219 (w), 1198 (w), 1180 (m), 1146 (w), 1130 (w), 1099 (w), 1069 (w), 1042 (w), 986 (w), 955 (w), 935 (m), 910 (w), 891 (w), 843 (m), 818 (w), 799 (w), 762 (m), 739 (s), 727 (m), 696 (m), 675 (w), 644 (m), 615 (m).

EA: $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{Si}$ [431.6] Ber.: C 77.92, H 5.84, N 9.74; Gef.: C 77.75, H 5.95, N 9.44.

2-(1-(Triisopropylsilyl)-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)quinoxalin (**18f**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 590 mg (1.20 mmol, 60 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 147 °C.

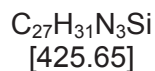
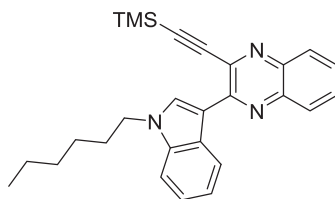
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 0.19 (s, 9 H), 1.14 (d, *J* = 7.5 Hz, 18 H), 1.73 (p, *J* = 7.6 Hz, 3 H), 7.20-7.24 (m, 2 H), 7.50 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.59 (t, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.63-7.68 (m, 1 H), 7.98 (dd, *J* = 8.2 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1 H), 8.04 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 8.44 (s, 1 H), 8.52-8.55 (m, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ -0.2 (CH₃), 13.1 (CH₃), 18.3 (CH₃), 100.7 (C_{quat}), 104.4 (C_{quat}), 114.1 (CH), 116.1 (C_{quat}), 121.5 (CH), 122.6 (CH), 122.7 (CH), 128.79 (CH), 128.81 (CH), 129.0 (CH), 130.0 (C_{quat}), 130.7 (CH), 135.1 (CH), 137.0 (C_{quat}), 139.7 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 141.5 (C_{quat}), 150.5 (C_{quat}).

MALDI-MS: *m/z* 498.2 [M+H]⁺.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3045 (w), 3022 (w), 2950 (w), 2868 (w), 1684 (w), 1603 (w), 1541 (s), 1520 (w), 1450 (m), 1439 (w), 1393 (w), 1369 (w), 1348 (w), 1307 (w), 1290 (w), 1271 (w), 1246 (m), 1225 (w), 1204 (m), 1180 (s), 1152 (m), 1134 (m), 1125 (w), 1105 (w), 1015 (m), 993 (s), 922 (w), 912 (w), 881 (m), 841 (s), 816 (m), 752 (s), 725 (w), 698 (m), 685 (m), 652 (m), 635 (m), 610 (m).

EA.: C₃₀H₃₉N₃Si₂ [497.8] Ber.: C 72.38, H 7.90, N 8.44; Gef.: C 72.59, H 7.68, N 8.36.

2-(1-Hexyl-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**18g**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 1100 mg (2.65 mmol, 89 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 98 °C.

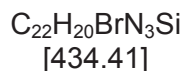
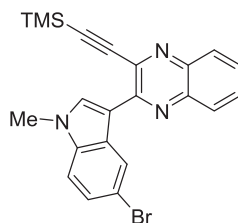
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.36 (s, 9 H), 0.81-0.92 (m, 3 H), 1.24-1.44 (m, 6 H), 1.83-2.01 (m, 2 H), 4.22 (t, J = 7.3 Hz, 2 H), 7.37-7.46 (m, 2 H), 7.28-7.37 (m, 2 H), 7.73 (ddd, J = 8.4 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.6 Hz, 1 H), 8.05 (ddd, J = 8.2 Hz, J = 1.6 Hz, J = 0.6 Hz, 1 H), 8.13 (ddd, J = 8.3 Hz, J = 1.5 Hz, J = 0.6 Hz, 1 H), 8.62 (s, 1 H), 8.77-8.83 (m, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ -0.3 (CH₃), 14.1 (CH₃), 22.6 (CH₂), 26.8 (CH₂), 30.4 (CH₂), 31.6 (CH₂), 47.3 (CH₂), 101.1 (C_{quat}), 104.5 (C_{quat}), 109.8 (CH), 112.0 (C_{quat}), 121.5 (CH), 123.0 (CH), 123.3 (CH), 127.7 (C_{quat}), 128.7 (CH), 128.65 (CH), 128.76 (CH), 130.8 (CH), 132.1 (CH), 136.4 (C_{quat}), 136.7 (C_{quat}), 139.2 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 150.5 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 426 ([M+H]⁺, 30), 426 ([M]⁺, 100), 426 (11), 410 ([M-CH₃]⁺, 26), 354 (23), 352 ([M-C₃H₉Si]⁺, 12), 340 ([M-C₆H₁₃]⁺, 19), 340 ([M-C₆H₁₄]⁺, 10), 325 (20), 310 (11), 296 (14), 282 (15), 73 (14), 43 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2153 (w), 1605 (w), 1526 (m), 1518 (m), 1472 (m), 1449 (m), 1391 (m), 1375 (m), 1346 (m), 1341 (m), 1285 (m), 1246 (m), 1211 (m), 1184 (m), 1144 (m), 1130 (m), 1121 (m), 1103 (w), 1009 (w), 932 (m), 910 (m), 843 (s), 816 (m), 800 (m), 754 (m), 746 (s), 706 (m), 644 (m), 633 (m), 608 (m).

EA: C₂₇H₃₁N₃Si [425.7] Ber.: C 76.19, H 7.34, N 9.87; Gef.: C 76.26, H 7.22, N 9.74.

2-(5-Bromo-1-methyl-1-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**18h**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 661 mg (1.52 mmol, 76 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 154 °C.

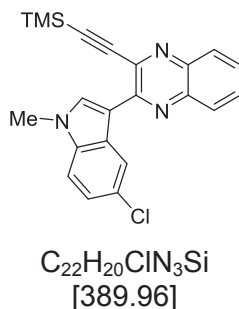
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.37 (s, 9 H), 3.87 (s, 3 H), 7.23 (dd, J = 8.7 Hz, J = 0.5 Hz, 1 H), 7.41 (dd, J = 8.7 Hz, J = 2.0 Hz, 1 H), 7.66 (ddd, J = 8.3 Hz, J = 6.9, J = 1.5 Hz, 1 H), 7.74 (ddd, J = 8.4 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.6 Hz, 1 H), 8.03 (ddd, J = 8.2 Hz, J = 1.6 Hz, J = 0.6 Hz, 1 H), 8.13 (ddd, J = 8.3 Hz, J = 1.5 Hz, J = 0.6 Hz, 1 H), 8.55 (s, 1 H), 8.94 (dd, J = 1.9 Hz, J = 0.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ -0.3 (CH₃), 33.7 (CH₃), 101.3 (CH), 104.4 (C_{quat}), 111.0 (CH), 111.8 (C_{quat}), 115.2 (C_{quat}), 125.86 (CH), 125.93 (CH), 128.79 (CH), 128.82 (CH), 129.1 (CH), 130.9 (CH), 133.7 (CH), 136.0 (C_{quat}), 136.2 (C_{quat}), 139.3 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 149.9 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 436 ([M(⁸¹Br)]⁺, 27), 435 ([M(⁷⁹Br)+H]⁺, 100), 434 ([M(⁷⁹Br)]⁺, 47), 433 ([M-(⁷⁹Br)+H]⁺, 94), 432 (19), 420 ([M(⁸¹Br)-CH₃]⁺, 21), 418 ([M(⁷⁹Br)-CH₃]⁺, 20), 354 ([M-(⁷⁹Br)]⁺, 14), 340 ([C₂₁H₁₇N₃Si]⁺, 10), 339 ([C₂₁H₁₇N₃Si]⁺, 35), 338 ([C₂₁H₁₇N₃Si]⁺, 16), 324 ([C₂₀H₁₄N₃Si]⁺, 10), 177 (16), 169 (19), 161 (22), 155 ([C₁₀H₅N₂]⁺, 12), 149 (26), 73 ([C₃H₉Si]⁺, 10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2989 (w), 2967 (w), 2959 (w), 2920 (w), 2901 (w), 1530 (m), 1522 (m), 1474 (m), 1441 (m), 1422 (w), 1381 (m), 1366 (m), 1348 (w), 1323 (w), 1258 (m), 1250 (m), 1238 (m), 1219 (m), 1196 (w), 1132 (m), 1119 (m), 1088 (m), 1049 (m), 1028 (w), 1009 (w), 939 (m), 847 (s), 789 (m), 752 (s), 704 (w), 748 (m), 648 (m), 631 (m), 615 (m).

EA: C₂₂H₂₀BrN₃Si [434.4] Ber.: C 60.83, H 4.64, N 9.67; Gef.: C 60.72, H 4.68, N 9.52.

2-(5-Chloro-1-methyl-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**18i**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 1152 mg (2.95 mmol, 74 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 183 °C.

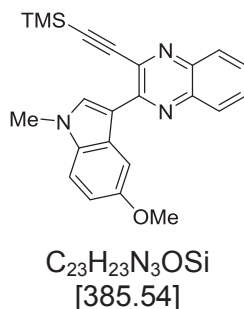
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.31 (s, 9 H), 3.85 (s, 3 H), 7.23-7.28 (m, 2 H), 7.62 (ddd, J = 8.1 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.3 Hz, 1 H), 7.70 (ddd, J = 8.3 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.5 Hz, 1 H), 7.99 (dd, J = 8.3 Hz, J = 1.5 Hz, 1 H), 8.09 (dd, J = 8.4 Hz, J = 1.5 Hz, 1 H), 8.54 (s, 1 H), 8.72-8.75 (m, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ -0.3 (CH₃), 33.7 (CH₃), 101.2 (C_{quat}), 104.4 (C_{quat}), 110.5 (CH), 111.9 (C_{quat}), 122.8 (CH), 123.4 (CH), 127.5 (C_{quat}), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (C_{quat}), 130.9 (CH), 133.8 (CH), 135.8 (C_{quat}), 136.2 (C_{quat}), 139.3 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 149.9 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 391 ([M(³⁷Cl)]⁺, 26), 390 ([M+H(³⁵Cl)]⁺, 36), 389 ([M(³⁵Cl)]⁺, 100), 388 ([M-H(³⁵Cl)]⁺, 30), 376 ([M(³⁷Cl)-CH₂]⁺, 14), 375 ([M(³⁷Cl)-CH₃]⁺, 14), 374 ([M(³⁵Cl)-CH₂]⁺, 40), 373 ([M(³⁵Cl)-CH₃]⁺, 10), 359 (11), 354 ([M-(³⁵Cl)]⁺, 13), 339 ([M-(³⁵Cl)CH₃]⁺, 17), 338 ([M-(³⁷Cl)CH₃]⁺, 11), 316 ([M-(³⁵Cl)C₃H₉Si]⁺, 11), 281 (12), 267 (10), 190 ([C₁₀H₇N₂]⁺, 16), 189 ([C₁₀H₆N₂]⁺, 13), 187 ([C₁₀H₇N₂]⁺, 10), 169 (12), 167 (14), 155 (10), 149 (45), 148 (11), 97 ([C₇H₁₃]⁺, 10), 85 ([C₆H₁₃]⁺, 15), 84 (14), 73 ([C₃H₇Si]⁺, 73), 71 (12), 57 ([C₄H₉]⁺, 15), 55 ([C₄H₇]⁺, 10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3057 (w), 2989 (w), 2959 (w), 2920 (w), 2900 (w), 1611 (w), 1530 (m), 1518 (m), 1474 (m), 1445 (w), 1424 (w), 1368 (m), 1348 (w), 1325 (w), 1283 (w), 1249 (m), 1236 (m), 1217 (m), 1209 (w), 1196 (w), 1150 (m), 1132 (m), 1121 (m), 1092 (m), 1051 (m), 1028 (w), 1011 (w), 943 (w), 912 (w), 847 (s), 835 (s), 789 (m), 752 (s), 737 (m), 706 (w), 652 (w), 627 (m).

EA: C₂₂H₂₀ClN₃Si [390.0] Ber.: C 67.76, H 5.17, N 10.78; Gef.: C 67.47, H 5.18, N 10.54.

2-(5-Methoxy-1-methyl-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**18j**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 614 mg (1.59 mmol, 80 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 170 °C.

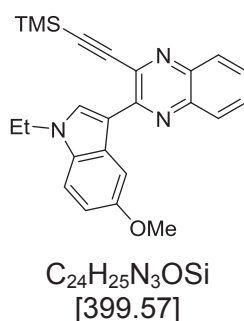
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.37 (s, 9 H), 3.88 (s, 3 H), 3.96 (s, 3 H), 7.01 (dd, $J = 8.9$ Hz, $J = 2.5$ Hz, 1 H), 7.29 (dd, $J = 8.9$ Hz, $J = 0.5$ Hz, 1 H), 7.64 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.72 (ddd, $J = 8.4$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 8.04 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.6$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 1 H), 8.09 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.6$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 1 H), 8.36 (dd, $J = 2.6$ Hz, $J = 0.5$ Hz, 1 H), 8.58 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ -0.3 (CH_3), 33.7 (CH_3), 56.0 (CH_3), 101.1 (C_{quat}), 104.6 (C_{quat}), 105.0 (CH), 110.3 (CH), 111.5 (C_{quat}), 113.2 (CH), 128.2 (C_{quat}), 128.5 (CH), 128.75 (CH), 128.82 (CH), 130.8 (CH), 132.6 (C_{quat}), 133.4 (CH), 136.3 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 150.6 (C_{quat}), 155.8 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 386 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 31), 385 ($[\text{M}]^+$, 100), 384 (12), 370 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 17), 355 ($[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$, 11), 340 ($[\text{M}-(\text{CH}_3)_3]^+$, 11), 312 ($[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 17), 170 (13), 169 (11), 148 (17).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2959 (w), 2901 (w), 1530 (m), 1487 (m), 1446 (m), 1421 (m), 1383 (m), 1371 (m), 1247 (m), 1209 (m), 1198 (m), 1132 (m), 1080 (s), 1057 (w), 874 (m), 845 (s), 814 (m), 791 (m), 756 (s), 739 (m), 704 (w).

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{OSi}$ [385.5] Ber.: C 71.65, H 6.01, N 10.90; Gef.: C 71.36, H 6.01, N 10.63.

2-(1-Ethyl-5-methoxy-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**18k**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 1070 mg (2.68 mmol, 67 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 128 °C.

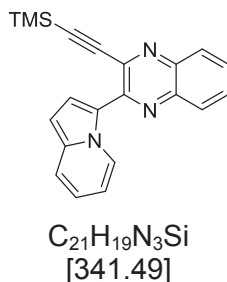
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.37 (s, 9 H), 1.55 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 3.96 (s, 3 H), 4.25 (q, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 7.00 (dd, $J = 8.9$ Hz, $J = 2.5$ Hz, 1 H), 7.24-7.36 (m, 1 H), 7.64 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.72 (ddd, $J = 8.4$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 8.05 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.5$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 2 H), 8.37 (d, $J = 2.5$ Hz, 1 H), 8.61 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ -0.3 (CH_3), 15.7 (CH_3), 42.0 (CH_2), 55.9 (CH_3), 100.8 (C_{quat}), 104.6 (C_{quat}), 105.1 (CH), 110.4 (CH), 111.7 (C_{quat}), 113.1 (CH), 128.4 (C_{quat}), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 130.7 (CH), 131.6 (C_{quat}), 131.8 (CH), 136.3 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 141.2 (C_{quat}), 150.7 (C_{quat}), 155.7 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 400 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 29), 399 ($[\text{M}]^+$, 100), 384 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 15), 355 ($[\text{M}-(\text{CH}_3)_3]^+$, 14), 354 ($[\text{M}-(\text{CH}_3)_3]^+$, 12), 340 ($[\text{M}-(\text{CH}_3)_4]^+$, 21), 326 ($[\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}]^+$, 17), 170 (26), 73 ($[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$, 16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2972 (w), 2953 (w), 2930 (w), 2901 (w), 2872 (w), 2843 (w), 2787 (w), 2750 (w), 1612 (w), 1578 (w), 1526 (m), 1506 (m), 1485 (m), 1437 (m), 1395 (m), 1341 (m), 1302 (w), 1277 (w), 1246 (m), 1238 (m), 1209 (s), 1194 (m), 1177 (m), 1134 (m), 1121 (m), 1099 (w), 1082 (m), 1057 (m), 1022 (m), 1011 (w), 957 (w), 943 (w), 916 (w), 837 (s), 810 (s), 789 (m), 766 (s), 754 (s), 739 (m), 694 (m), 673 (m), 631 (m), 615 (m).

EA: $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OSi}$ [399.6] Ber.: C 72.14, H 6.31, N 10.52; Gef.: C 72.13, H 6.25, N 10.43.

2-(Indolizin-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**18l**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 172 mg (0.50 mmol, 50 %) eines orangenen Feststoffs.

Smp.: 116°C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.34 (s, 9 H), 6.62 (dd, $J = 4.5$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 1 H), 6.76 (ddd, $J = 7.8$ Hz, $J = 6.7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 6.97 (ddd, $J = 8.9$, $J = 6.6$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1 H), 7.53 (dt, $J = 8.9$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.63 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 7.71 (ddd, $J = 8.4$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 8.01 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.5$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 2 H), 8.30 (d, $J = 4.5$ Hz, 1 H), 9.87 (dq, $J = 7.3$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ -0.4 (CH_3), 101.1 (CH), 101.8 (C_{quat}), 103.9 (C_{quat}), 112.1 (CH), 119.2 (CH), 119.7 (C_{quat}), 121.0 (CH), 121.4 (CH), 126.9 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 130.9 (CH), 136.8 (C_{quat}), 137.5 (C_{quat}), 139.0 (C_{quat}), 140.1 (C_{quat}), 147.1 (C_{quat}).

MALDI-MS: m/z 342.5 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3059 (w), 2955 (w), 2895 (w), 2839 (w), 2787 (w), 2735 (w), 2633 (w), 2052 (w), 1520 (m), 1485 (m), 1472 (m), 1445 (m), 1393 (m), 1356 (m), 1312 (w), 1290 (m), 1240 (m), 1215 (m), 1202 (m), 1157 (w), 1138 (m), 1123 (m), 1099 (w), 1057 (m), 1015 (m), 937 (m), 912 (w), 845 (s), 812 (m), 797 (m); 764 (s), 743 (s), 716 (m), 702 (m), 681 (w), 631 (m), 611 (m).

EA: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{Si}$ [341.5] Ber.: C 73.86, H 5.61, N 12.31; Gef.: C 73.59, H 5.63, N 12.22.

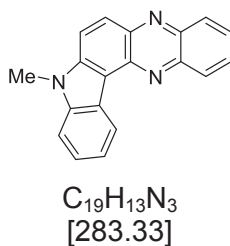
7.8 Synthese des 8-Methyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazins **19**

7.8.1 Allgemeine Versuchsvorschriften und experimentelle Daten



In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurden 142 mg (0.50 mmol, 1.0 Äq.) des terminale Chinoxalinalkins (**11a**) in 1.0 mL trockenem Toluol unter N₂-Schutzgasatmosphäre vorlegt. Über eine Kanüle wurde die Lösung 5 min lang mit N₂/Ar entgast und im Anschluss wurden 30 mg AuCl₃ (0.10 mmol, 40 mol%) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Die Reaktion wurde für 24 h bei 80 °C gerührt. Danach wurde der Reaktionsansatz mit CH₂Cl₂ direkt in einen Rundkolben überführt und zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Aufreinigung an Celite® adsorbiert. Diese erfolgte an Kieselgel 60 an einem Chromatographieautomat mit einem Eluentengemische bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat.

7.8.2 Spektroskopische Daten

8-Methyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazine (**19**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 100 mg (0.50 mmol, 28 %) eines gelben-orangen Feststoffs.

R_f-Wert: 0.35 (PE/EE 50:1).

Smp.: 192 °C. (Lit.: 190 °C)^[137]

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 4.08 (s, 3 H), 7.52 (ddd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 6.8 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.57 (ddd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 6.8 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.60 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 0.5 Hz, 1 H), 7.80 (ddd, *J* = 8.2 Hz, *J* = 6.6 Hz, *J* =

1.4 Hz, 1 H), 7.88 (ddd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 6.6 Hz, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 8.03 (d, *J* = 9.3 Hz, 1 H), 8.18 (d, *J* = 9.3 Hz, 1 H), 8.29 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 8.42 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 0.9 Hz, 1 H), 9.24 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 29.6 (CH₃), 109.3 (CH), 114.1 (C_{quat}), 117.6 (CH), 121.3 (CH), 123.6 (CH), 123.9 (C_{quat}), 124.8 (CH), 127.5 (CH), 128.4 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 139.4 (C_{quat}), 139.5 (C_{quat}), 140.9 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 141.6 (C_{quat}), 142.9 (C_{quat}).

MS (EI, *m/z* (%)): 284 ([M+H]⁺, 22), 283 ([M]⁺, 100), 282 (21), 268 ([M-CH₃]⁺, 10), 141 ([C₉H₅N₂]⁺, 21), 57 (13).

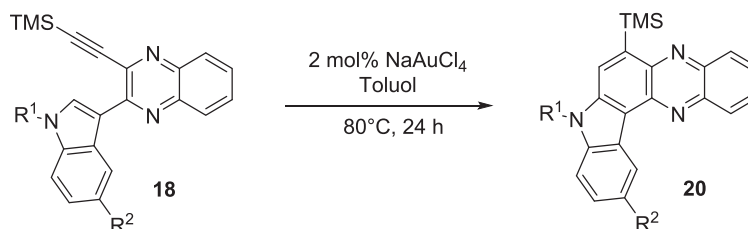
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3048 (w), 2959 (w), 2926 (w), 2872 (w), 2857 (w), 1731 (m), 1614 (w), 1609 (w), 1585 (w), 1558 (m), 1516 (m), 1506 (m), 1483 (m), 1456 (m), 1445 (m), 14

27 (m), 1387 (w), 1373 (w), 1329 (m), 1315 (m), 1287 (m), 1260 (m), 1231 (m), 1198 (w), 1138 (m), 1117 (m), 1078 (s), 1036 (m), 1011 (m), 984 (m), 935 (m), 903 (w), 856 (w), 822 (m), 797 (m), 775 (m), 750 (s), 737 (s), 661 (m), 611 (m).

HR-MS: Masse berechnet für [C₁₉H₁₃N₃+H]⁺: 284.1188; Gef.: 284.1186.

7.9 Synthese der Indolo[3,2-*a*]phenazine **20** mittels Cycloisomerisierung

7.9.1 Allgemeine Versuchsvorschriften und experimentelle Daten



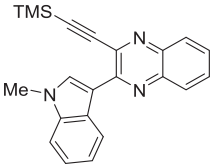
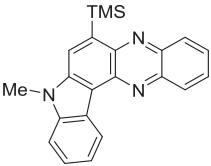
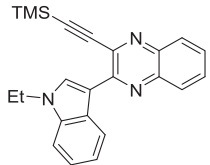
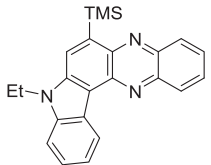
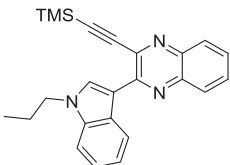
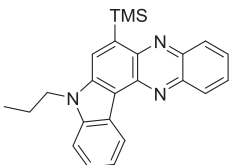
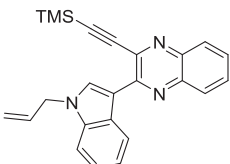
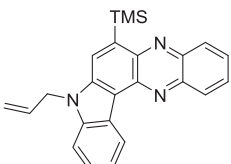
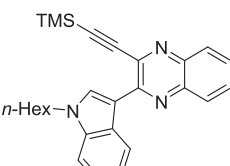
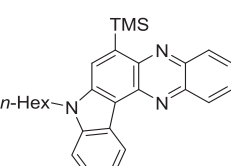
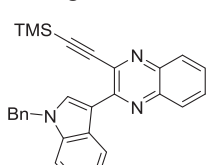
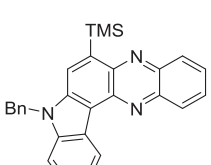
In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurde das 3-Ethynyl-chinoxalin **18** (0.50 mmol 1.0 Äq.) in 1.0 mL trockenem Toluol unter N₂-Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Anschließend erfolgte im N₂-Gegenstrom die Zugabe von 4 mg NaAuCl₄ (0.005 mmol, 2 mol%). Das Gemisch wurde 24 h bei 80 °C (Ölbad) zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen der Reaktionslösung (5 min bei RT rühren) wurde das Reaktionsgemisch mit CH₂Cl₂ in einen Kolben überführt und zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Aufreinigung direkt an Celite[®] adsorbiert. Diese erfolgte an Kieselgel 60 mittels Flash-Technik mit Eluentengemischen bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat.

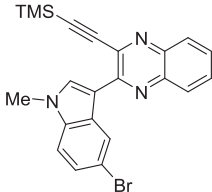
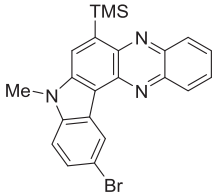
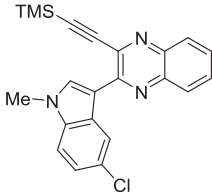
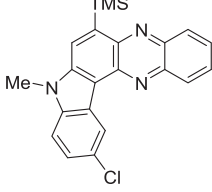
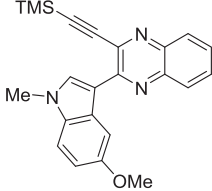
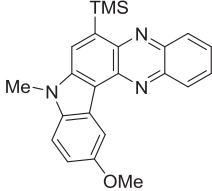
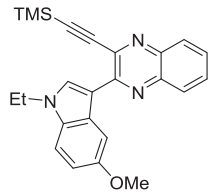
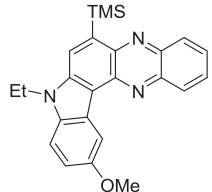
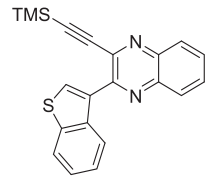
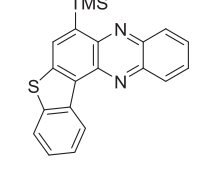
Abweichung von der allgemeinen Versuchsdurchführung:

Verbindung (**20a**) wurde auch in ein em 3.00 mmol (64 %) und einem 6.00 mmol (61 %) Ansatz synthetisiert.

Verbindung (**20e**): Es wurden 4 mol% NaAuCl₄ als Goldkatalysator verwendet.

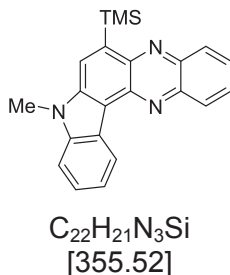
Tabelle 50: Experimentelle Details zur Synthese der Indolo[3,2-*a*]phenazine **20**.

Eintrag	3-Ethynylchinoxalin 18 oder 4 Einwaage [mg]	Indolo[3,2- <i>a</i>]phenazin 20 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R_f
1	 18a (178 mg, 0.50 mmol)	 20a , 75 % (134 mg, 0.37 mmol)	PE/EE 50:1 0.18
2 ^[a]	 18b (178 mg, 0.50 mmol)	 20b , 63 % (116 mg, 0.32 mmol)	PE/EE 30:1 0.25
3 ^[a]	 18c (192 mg, 0.50 mmol)	 20c , 48 % (91 mg, 0.24 mmol)	PE/EE 20:1 0.40
4 ^[a]	 18d (191 mg, 0.50 mmol)	 20d , 47 % (89 mg, 0.24 mmol)	PE/EE 20:1 0.38
5	 18e (191 mg, 0.50 mmol)	 20e , 15 % (32 mg, 0.07 mmol)	PE/EE 50:1 0.25
6	 18f (191 mg, 0.50 mmol)	 20f , 9 % (20 mg, 0.04 mmol)	PE/EE 10:1 0.25

Eintrag	3-Ethynylchinoxalin 18 oder 4 Einwaage [mg]	Indolo[3,2-a]phenazin 20 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R_f
7	 18g (191 mg, 0.50 mmol)	 20g, 37 % (81 mg, 0.19 mmol)	PE/EE 50:1 0.30
8	 18h (191 mg, 0.50 mmol)	 20h, 30 % (60 mg, 0.15 mmol)	PE/EE 50:1 0.24
9 ^[a]	 18i (193 mg, 0.50 mmol)	 20i, 50 % (97 mg, 0.25 mmol)	PE/EE 30:1 0.31
10 ^[a]	 18j (200 mg, 0.50 mmol)	 20j, 46 % (92 mg, 0.23 mmol)	PE/EE 30:1 0.39
11	 4d (179 mg, 0.50 mmol)	 20k, 8 % (15 mg, 0.04 mmol)	PE/EE 50:1 0.30

[a] Synthese von *Lorand Bonda*.

7.9.2 Spektroskopische Daten

8-Methyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**20a**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 134 mg (0.37 mmol, 75 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 216 °C.

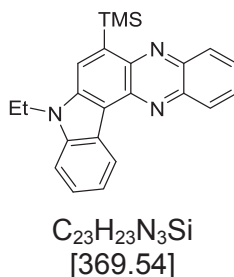
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.62 (s, 9 H), 4.06 (s, 3 H), 7.45-7.59 (m, 3 H), 7.76 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.85 (ddd, $J = 8.5$ Hz, $J = 6.7$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 8.13 (s, 1 H), 8.28 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.6$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 8.39 (ddd, $J = 8.4$ Hz, $J = 1.5$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 9.19-9.24 (m, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 0.3 (CH_3), 29.7 (CH_3), 109.5 (CH), 115.1 (C_{quat}), 121.3 (CH), 123.7 (CH), 123.9 (CH), 124.2 (C_{quat}), 124.9 (CH), 127.8 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 130.1 (CH), 139.6 (C_{quat}), 139.7 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 141.2 (C_{quat}), 142.1 (C_{quat}), 142.5 (C_{quat}), 145.3 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 356 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 16), 355 ($[\text{M}]^+$, 52), 354 (15), 341 (29), 340 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 325 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6]^+$, 32), 170 (38), 155 (24), 148 (10), 111 (12), 97 (14), 85 (11), 83 (11), 71 (15), 69 (11), 57 (22), 55 (12), 43 ($[\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3057 (w), 3021 (w), 2974 (w), 2941 (w), 2897 (w), 2787 (w), 2774 (w), 2696 (w), 2452 (w), 2272 (w), 2170 (w), 1937 (w), 1911 (w), 1888 (w), 1879 (w), 1848 (w), 1825 (w), 1792 (w), 1761 (w), 1738 (w), 1695 (w), 1680 (w), 1612 (w), 1570 (w), 1551 (w), 1543 (w), 1518 (m), 1477 (w), 1466 (w), 1454 (m), 1437 (m), 1422 (m), 1412 (m), 1387 (m), 1339 (w), 1319 (w), 1308 (w), 1279 (w), 1236 (m), 1227 (m), 1211 (m), 1152, 1123 (w), 1084 (m), 1018 (m), 999 (w), 937 (m), 918 (m), 895 (m), 870 (w), 833 (s), 793 (m), 764 (w), 743 (s), 731 (s), 673 (m), 638 (m), 606 (m).

EA: $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Si}$ [355.5] Ber.: C 74.33, H 5.95, N 11.82; Gef.: C 74.06, H 6.16, N 11.75.

8-Ethyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**20b**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 116 mg (0.32 mmol, 63 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 190 °C.

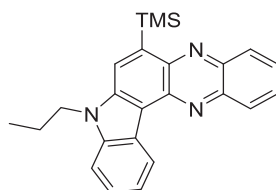
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.62 (s, 9 H), 1.58 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 4.59 (q, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 7.47-7.63 (m, 1 H), 7.76 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 6.7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 3 H), 7.85 (ddd, $J = 8.5$ Hz, $J = 6.7$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 8.15 (s, 1 H), 8.28 (ddd, $J = 8.5$ Hz, $J = 1.6$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 8.40 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 9.23-9.30 (m, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 0.3 (CH_3), 15.2 (CH_3), 38.1 (CH_2), 109.5 (CH), 115.3 (C_{quat}), 121.3 (CH), 123.7 (CH), 124.1 (CH), 124.4 (CH), 124.9 (C_{quat}), 127.8 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 130.1 (CH), 138.6 (C_{quat}), 140.4 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 142.3 (C_{quat}), 142.5 (C_{quat}), 145.3 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 370 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 18), 369 ($[\text{M}]^+$, 58), 368 ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 16), 355 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 30), 354 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 100), 325 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Si}]^+$, 20), 170 (32), 155 ($[\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2]^+$, 17), 149 (32), 71 (11), 57 ($[\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 15), 43 ($[\text{CH}_3\text{Si}]^+$, 10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2972 (w), 2955 (w), 2934 (w), 2893 (w), 2785 (w), 1933 (w), 1815 (w), 1518 (w), 1470 (w), 1452 (m), 1431 (m), 1402 (w), 1387 (w), 1375 (m), 1356 (w), 1341 (w), 1310 (m), 1287 (w), 1238 (m), 1227 (m), 1211 (w), 1192 (m), 1144 (m), 1126 (m), 1107 (w), 1090 (m), 1078 (m), 1057 (w), 1030 (m), 1001 (w), 968 (w), 937 (m), 916 (w), 907 (m), 897 (w), 881 (w), 837 (s), 785 (m), 758 (s), 741 (s), 691 (m), 671 (m), 638 (m).

HR-MS: Masse berechnet für $[\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{Si}+\text{H}]^+$: 370.1734; Gef.: 370.1740.

8-Propyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazine (**20c**)

$C_{24}H_{25}N_3Si$
[383.57]

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 91 mg (0.24 mmol, 48 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 156 °C.

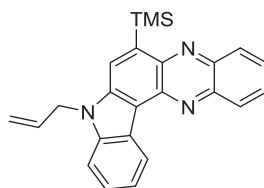
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.62 (s, 9 H), 1.04 (t, J = 7.4 Hz, 3 H), 2.04 (q, J = 7.3 Hz, 2 H), 4.50 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 7.46-7.63 (m, 3 H), 7.76 (ddd, J = 8.2 Hz, J = 6.7 Hz, J = 1.5 Hz, 1 H), 7.85 (ddd, J = 8.5 Hz, J = 6.7 Hz, J = 1.6 Hz, 1 H), 8.15 (s, 1 H), 8.28 (ddd, J = 8.4 Hz, J = 1.5 Hz, J = 0.7 Hz, 1 H), 8.40 (ddd, J = 8.5 Hz, J = 1.5 Hz, J = 0.7 Hz, 1 H), 9.23-9.30 (m, 1 H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ -0.2 (CH_3), 11.6 (CH_3), 23.1 (CH_2), 44.6 (CH_2), 109.4 (CH), 114.7 (C_{quat}), 120.8 (CH), 123.6 (C_{quat}), 123.9 (CH), 124.4 (CH), 127.4 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 138.8 (C_{quat}), 138.9 (C_{quat}), 140.0 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 141.9 (C_{quat}), 142.1 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 384 ($[M+H]^+$, 20), 383 ($[M]^+$, 62), 382 (16), 369 ($[M-CH_4]^+$, 31), 368 ($[M-CH_3]^+$, 100), 338 ($[M-(CH_3)_3]^+$, 15), 325 ($[C_{20}H_{15}N_3Si]^+$, 15), 170 (53), 155 ($[C_{11}H_9N_2]^+$, 16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2951 (w), 2926 (w), 2895 (w), 2880 (w), 2853 (w), 2756 (w), 2706 (w), 1884 (w), 1618 (w), 1614 (w), 1568 (m), 1516 (w), 1450 (w), 1431 (m), 1406 (w), 1389 (w), 1366 (w), 1341 (m), 1306 (w), 1277 (w), 1240 (m), 1225 (m), 1209 (m), 1192 (m), 1146 (m), 1128 (m), 1088 (m), 1038 (w), 1020 (m), 1001 (w), 951 (w), 922 (m), 891 (w), 872 (m), 864 (m), 831 (s), 797 (m), 772 (m), 748 (s), 735 (s), 692 (m), 671 (m), 644 (m), 623 (m).

EA: $C_{24}H_{25}N_3Si$ [383.6] Ber.: C 75.15, H 6.57, N 10.96; Gef.: C 74.88, H 6.53, N 10.67.

8-Allyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**20d**)

$C_{23}H_{23}N_3OSi$
[385.54]

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 89 mg (0.24 mmol, 47 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 115 °C.

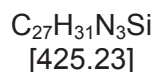
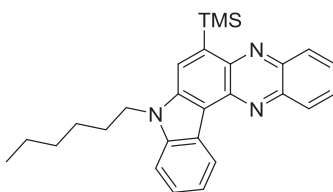
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.61 (s, 9 H), 5.07-5.16 (m, 3 H), 5.23-5.29 (m, 1 H), 6.05-6.19 (m, 1 H), 7.47-7.60 (m, 3 H), 7.77 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 6.7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.86 (ddd, $J = 8.5$ Hz, $J = 6.7$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 8.11 (s, 1 H), 8.29 (ddd, $J = 8.4$ Hz, $J = 1.6$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 8.40 (ddd, $J = 8.6$ Hz, $J = 1.5$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 9.21-9.32 (m, 1 H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 0.2 (CH_3), 45.7 (CH_2), 109.8 (CH), 115.4 (CH_2), 117.5 (C_{quat}), 121.5 (CH), 123.9 (CH), 124.0 (CH), 124.4 (CH), 125.0 (C_{quat}), 127.9 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 130.1 (CH), 132.6 (CH), 139.1 (C_{quat}), 139.2 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 142.2 (C_{quat}), 142.5 (C_{quat}), 145.4 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 382 ($[M+H]^+$, 21), 381 ($[M]^+$, 68), 380 (16), 367 ($[M-CH_4]^+$, 33), 366 ($[M-CH_3]^+$, 100), 326 ($[C_{20}H_{15}N_3Si]^+$, 18), 325 ($[C_{20}H_{16}N_3Si]^+$, 61), 295 ($[C_{20}H_{14}N_3]^+$, 10), 182 (10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2953 (w), 2930 (w), 2897 (w), 2853 (w), 2785 (w), 1859 (w), 1566 (m), 1553 (w), 1516 (m), 1472 (w), 1450 (m), 1427 (m), 1418 (m), 1385 (m), 1362 (m), 1310 (m), 1258 (m), 1244 (m), 1223 (m), 1207 (m), 1186 (m), 1125 (m), 1088 (s), 1024 (m), 993 (m), 966 (m), 935 (m), 924 (m), 914 (m), 883 (m), 831 (s), 802 (m), 773 (m), 743 (s), 691 (m), 667 (m), 635 (m), 604 (m).

EA: $C_{23}H_{23}N_3OSi$ [385.5] Ber.: C 75.55, H 6.08, N 11.01; Gef.: C 75.40, H 6.10, N 10.80.

8-Hexyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**20e**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 32 mg (0.07 mmol, 15 %) eines gelben Feststoffs.

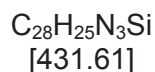
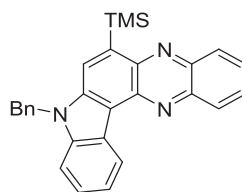
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 0.60 (s, 9 H), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.21-1.49 (m, 6 H), 1.99 (p, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 4.53 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 7.46-7.63 (m, 3 H), 7.76 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 6.7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.85 (ddd, $J = 8.5$ Hz, 6.7, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 8.15 (s, 1 H), 8.28 (ddd, $J = 8.5$ Hz, $J = 1.6$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 8.39-8.44 (m, 1 H), 9.22-9.30 (m, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 0.2 (CH_3), 14.1 (CH_2), 22.7 (CH_2), 27.01 (CH_2), 30.0 (CH_2), 31.6 (CH_2), 43.5 (CH_2), 109.8 (CH), 114.93 (C_{quat}), 121.3 (CH), 124.1 (CH), 124.3 (C_{quat}), 124.9 (CH), 127.9 (CH), 129.1 (CH), 129.9 (CH), 130.1 (CH), 139.12 (C_{quat}), 139.38, 140.45 (C_{quat}), 141.19 (C_{quat}), 142.19 (C_{quat}), 145.42 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 426 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 20), 425 ($[\text{M}]^+$, 57), 424 (17), 411 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 32), 410 ($[\text{M}-\text{CH}_4]^+$, 100), 339 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$, 32), 338 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{14}]^+$, 18), 326 (11), 325 (20), 169 (39), 155 (14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3055 (w), 3040 (w), 3017 (w), 2949 (w), 2924 (w), 2893 (w), 2857 (w), 2791 (w), 2731 (w), 2517 (w), 1927 (w), 1770 (w), 1612 (w), 1566 (w), 1553 (w), 1516 (w), 1495 (w), 1466 (m), 1453 (m), 1431 (m), 1416 (w), 1377 (m), 1364 (m), 1339 (w), 1312 (w), 1229 (m), 1211 (m), 1199 (w), 1182 (m), 1144 (m), 1125 (m), 1090 (m), 1067 (w), 1059 (w), 1038 (w), 1019 (m), 999 (w), 953 (w), 937 (m), 918 (m), 907 (w), 878 (w), 835 (s), 817 (m), 806 (m), 789 (m), 7387 (s), 689 (m), 671 (m), 652 (w), 625 (m), 606 (m).

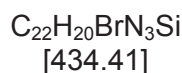
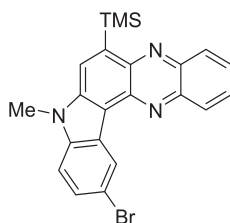
EA: $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{Si}$ [425.2] Ber.: C 76.19, H 7.34, N 9.87; Gef.: C 75.98, H 7.33, N 9.64.

8-Benzyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**20f**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 20 mg (0.04 mmol, 9 %) eines gelben Feststoffs.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 0.54 (s, 9 H), 7.26 (s, 2 H), 8.69-8.74 (m, 2 H), 8.81 (ddd, J = 14.2 Hz, J = 8.0 Hz, J = 6.3 Hz, 3 H), 8.99-9.03 (m, 2 H), 9.04-9.09 (m, 1 H), 9.28 (ddd, J = 8.0 Hz, J = 6.5 Hz, J = 1.4 Hz, 1 H), 9.37 (ddd, J = 8.3 Hz, J = 6.6 Hz, J = 1.4 Hz, 1 H), 9.62 (s, 1 H), 9.78 (dd, J = 8.5 Hz, J = 1.4 Hz, 1 H), 9.92 (dd, J = 8.6 Hz, J = 1.3 Hz, 1 H), 10.76-10.82 (m, 1 H).

MS (EI, m/z (%)): 432 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 28), 431 ($[\text{M}]^+$, 75), 430 (16), 417 ($[\text{M}-\text{CH}_4]^+$, 33), 416 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 100), 326 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Si}]^+$, 23), 325 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Si}]^+$, 83), 309 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Si}]^+$, 11), 295 ($[\text{C}_{18}\text{H}_9\text{N}_3\text{Si}]^+$, 13), 125 (14), 123 (10), 111 (23), 109 (14), 99 (10), 97 (31), 95 (20), 91 ($[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 28), 85 ($[\text{C}_6\text{H}_{12}]^+$, 21), 83 ($[\text{C}_6\text{H}_{12}]^+$, 25), 81 (16), 71 ($[\text{C}_5\text{H}_{10}]^+$, 27), 69 ($[\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$, 22), 57 ($[\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 39), 55 ($[\text{C}_5\text{H}_8]^+$, 22), 43 ($[\text{CH}_3\text{Si}]^+$, 21).

11-Bromo-8-methyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**20g**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 81 mg (0.19 mmol, 37 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 288 °C.

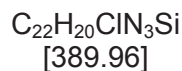
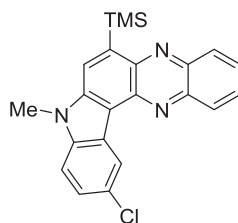
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.60 (s, 9 H), 4.07 (s, 3 H), 7.43 (d, J = 8.7 Hz, 1 H), 7.61 (dd, J = 8.7 Hz, J = 2.0 Hz, 1 H), 7.77 (ddd, J = 8.2 Hz, J = 6.6 Hz, J = 1.4 Hz, 1 H), 7.87 (ddd, J = 8.5 Hz, J = 6.7 Hz, J = 1.6 Hz, 1 H), 8.12 (s, 1 H), 8.26 (ddd, J = 8.5 Hz, J = 1.5 Hz, J = 0.6 Hz, 1 H), 8.41 (ddd, J = 8.5 Hz, J = 1.5 Hz, J = 0.6 Hz, 1 H), 9.33 (dd, J = 2.0 Hz, J = 0.5 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 0.2 (CH₃), 29.4 (CH₃), 110.5 (CH), 113.9 (C_{quat}), 114.1 (C_{quat}), 123.1 (CH), 125.1 (C_{quat}), 125.8 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 128.9 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 137.9 (C_{quat}), 139.6 (C_{quat}), 140.2 (C_{quat}), 141.4 (C_{quat}), 141.9 (C_{quat}), 142.0 (C_{quat}), 144.8 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 436 [M(⁸¹Br)+H]⁺, 14), 435 [M(⁸¹Br)]⁺, 49), 434 [M(⁷⁹Br)+H]⁺, 28), 433 [M(⁷⁹Br)]⁺, 45), 432(15), 421 (27), 420 [M(⁸¹Br)-CH₃]⁺, 100), 419 [M(⁷⁹Br)-CH₂]⁺, 28), 418 ([M(⁸¹Br)-CH₃]⁺, 94), 405 (14), 403 (17), 308 (15), 210 (41), 209 (49), 170 (11), 169 (22), 162 (23), 155 (26), 154 (18).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2949 (w), 2895 (w), 2864 (w), 2820 (w), 2791 (w), 2725 (w), 1931 (w), 1611 (w), 1557 (m), 1518 (w), 1454 (w), 1439 (m), 1414 (m), 1381 (w), 1354 (w), 1327 (w), 1308 (m), 1256 (w), 1240 (m), 1215 (m), 1138 (w), 1125 (m), 1107 (w), 1088 (m), 1047 (m), 1015 (m), 1005 (m), 943 (m), 920 (m), 895 (m), 883 (m), 835 (s), 802 (m), 783 (s), 743 (s), 719 (m), 691 (m), 650 (m), 621 (m).

EA: C₂₂H₂₀BrN₃Si [434.4] Ber.: C 60.83, H 4.64, N 9.67; Gef.: C 60.58, H 4.75, N 9.41.

2-(5-Chloro-1-methyl-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**20h**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 58 g (0.15 mmol, 30 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 272 °C.

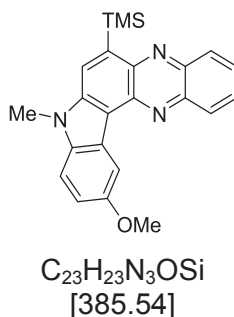
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.60 (s, 9 H), 4.08 (s, 3 H), 7.48 (d, *J* = 1.3 Hz, 2 H), 7.78 (ddd, *J* = 8.2 Hz, *J* = 6.7 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.88 (ddd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 6.7 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 8.12 (s, 1 H), 8.23-8.31 (m, 1 H), 8.46 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H), 9.22 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 0.2 (CH₃), 29.9 (CH₃), 110.5 (CH), 114.3 (C_{quat}), 123.2 (CH), 123.6 (CH), 124.9 (C_{quat}), 125.0 (CH), 126.9 (C_{quat}), 128.1 (CH), 129.2 (CH), 130.0 (CH), 130.1 (CH), 138.0 (C_{quat}), 140.2 (C_{quat}), 140.6 (C_{quat}), 141.7 (C_{quat}), 142.3 (C_{quat}), 142.3 (C_{quat}), 145.2 (C_{quat}).

MS (EI, *m/z* (%)): 391 ([M(³⁷Cl)+H]⁺, 17), 390 ([M(³⁷Cl)]⁺, 18), 389 ([M(³⁵Cl)+H]⁺, 45), 376 ([M(³⁷Cl)-CH₃]⁺, 46), 375 ([M(³⁵Cl)-CH₃]⁺, 31), 374 ([M(³⁷Cl)-CH₃]⁺, 100), 188 (30), 187 (77), 179 (13), 171 (18), 169 (12), 97 ([M-C₇H₁₃]⁺, 12), 71 ([M-C₅H₁₁]⁺, 11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3057 (w), 2953 (w), 2889 (w), 2851 (w), 2818 (w), 2793 (w), 1611 (w), 1572 (w), 1555 (w), 1522 (w), 1456 (m), 1439 (m), 1416 (w), 1402 (w), 1379 (w), 1358 (w), 1327 (w), 1304 (m), 1238 (m), 1213 (m), 1179 (w), 1144 (m), 1132 (w), 1092 (m), 1055 (w), 1015 (m), 1003 (w), 951 (w), 922 (w), 897 (m), 887 (m), 837 (s), 808 (m), 789 (m), 746 (s), 727 (m), 691 (w), 658 (m), 621 (w).

HR-MS: Masse berechnet für [C₂₂H₂₀ClN₃Si(³⁵Cl)-H]⁺: 390.1188; Gef.: 390.1191.

11-Methoxy-8-methyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**20i**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 97 mg (0.25 mmol, 50 %) eines orangenen Feststoffs.

Smp.: 211 °C.

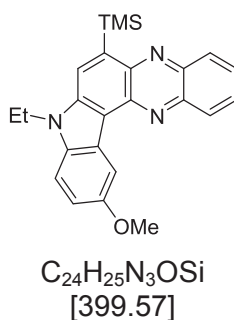
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 0.59 (s, 9 H), 4.08 (s, 3 H), 4.11 (s, 3 H), 7.20 (dd, $J = 8.8$ Hz, $J = 2.6$ Hz, 1 H), 7.49 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 7.76 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.84 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1 H), 8.12 (s, 1 H), 8.24-8.31 (m, 1 H), 8.36-8.42 (m, 1 H), 8.74 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ 0.2 (CH_3), 29.8 (CH_3), 56.3 (CH_3), 100.5 (CH), 106.1 (CH), 110.3 (CH), 115.1 (CH), 124.1 (CH), 124.5 (C_{quat}), 127.8 (CH), 129.0 (C_{quat}), 129.8 (CH), 130.1 (CH), 130.5 (C_{quat}), 134.8 (C_{quat}), 140.0 (C_{quat}), 140.3 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 145.5 (C_{quat}), 156.6 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 386 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 22), 385 ($[\text{M}]^+$, 68), 384 (14), 371 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 30), 370 ($[\text{M}-\text{CH}_4]^+$, 100), 355 ($[\text{M}-(\text{CH}_3)_2]^+$, 10), 327 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{OSi}]^+$, 13), 312 ($[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 18), 185 (18), 177 ($[\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_2]^+$, 18), 163 ($[\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}]^+$, 38), 148 ($[\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}]^+$, 11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2949 (w), 2899 (w), 1626 (w), 1570 (w), 1557 (w), 1530 (w), 1518 (m), 1483 (w), 1470 (w), 1435 (m), 1418 (w), 1396 (w), 1314 (w), 1271 (w), 1254 (m), 1234 (m), 1213 (m), 1194 (m), 1169 (m), 1144 (w), 1130 (w), 1016 (m), 1005 (w), 987 (w), 966 (w), 924 (w), 899 (m), 831 (s), 795 (m), 743 (s), 696 (m), 675 (m), 665 (w), 640 (w), 633 (w).

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{OSi}$ [385.5] Ber.: C 71.65, H 6.01, N 10.90; Gef.: C 71.36, H 5.94, N 10.84.

11-Methoxy-8-methyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**20j**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 92 mg (0.23 mmol, 46 %) eines harzigen Stoffes. Durch Übersichten mit *n*-Pentan und Auskristallisieren im Ultraschallbad wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Smp.: 169 °C.

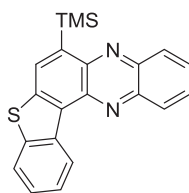
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 0.61 (s, 9 H), 1.56 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 4.11 (s, 3 H), 4.56 (q, J = 7.2 Hz, 2 H), 7.19 (dd, J = 8.9 Hz, J = 2.6 Hz, 1 H), 7.46-7.51 (m, 1 H), 7.75 (ddd, J = 8.3 Hz, J = 6.7 Hz, J = 1.5 Hz, 1 H), 7.84 (ddd, J = 8.5 Hz, J = 6.7 Hz, J = 1.6 Hz, 1 H), 8.10 (s, 1 H), 8.28 (ddd, J = 8.5 Hz, J = 1.6 Hz, J = 0.7 Hz, 1 H), 8.39 (ddd, J = 8.5 Hz, J = 1.5 Hz, J = 0.7 Hz, 1 H), 8.75 (d, J = 2.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 0.2 (CH₃), 15.3 (CH₃), 38.2 (CH₂), 56.2 (CH₃), 105.7 (CH), 110.3 (CH), 114.7 (CH), 115.0 (C_{quat}), 123.9 (CH), 124.9 (C_{quat}), 127.7 (CH), 129.2 (CH), 129.6 (CH), 130.1 (CH), 133.7 (C_{quat}), 139.0 (C_{quat}), 140.3 (C_{quat}), 140.9 (C_{quat}), 142.4 (C_{quat}), 142.5 (C_{quat}), 145.4 (C_{quat}), 155.4 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 400 ([M+H]⁺, 28), 399 ([M]⁺, 84), 398 (14), 385 ([M-CH₃]⁺, 33), 384 ([M-CH₃]⁺, 100), 340 ([M-(CH₃)₄]⁺, 20), 312 ([C₂₀H₁₃N₃O]⁺, 19), 278 (21), 277 (56), 199 (17), 192 ([C₁₂H₅N₃]⁺, 20), 185 (30), 183 (10), 167 (15), 163 ([C₁₂H₄N]⁺, 13), 156 ([C₁₁H₉N₂]⁺, 15), 149 (48), 141 (10), 125 (10), 111 (16), 97 (23), 95 (14), 94 (11), 85 ([C₆H₁₂]⁺, 24), 83 ([C₆H₁₂]⁺, 22), 81 (11), 71 ([C₅H₁₀]⁺, 28), 57 ([C₂H₆Si]⁺, 43), 55 ([C₄H₈]⁺, 24), 43 ([CH₃Si]⁺, 39), 41 (18).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2980 (m), 2949 (m), 2940 (m), 2891 (m), 2830 (m), 2795 (m), 2363 (m), 2320 (m), 1624 (m), 1582 (m), 1516 (m), 1503 (m), 1474 (m), 1470 (m), 1435 (m), 1408 (m), 1381 (m), 1356 (m), 1339 (m), 1317 (m), 1273 (m), 1240 (m), 1209 (m), 1192 (m), 1169 (m), 1144 (m), 1126 (m), 1082 (m), 1042 (m), 1024 (m), 1001 (m), 943 (m), 907 (m), 881 (m), 835 (s), 797 (s), 762 (s), 756 (s), 737 (m), 692 (m), 673 (m), 635 (m), 604 (m).

EA: C₂₄H₂₅N₃OSi [399.6] Ber.: C 72.14, H 6.31, N 10.52; Gef.: C 71.92, H 6.21, N 10.44.

2-(Benzo[*b*]thiophen-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**20k**)

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SSi}$
[358.53]

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 15 mg (0.04 mmol, 8 %) eines gelben Feststoffs.

Smp.: 125 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.58 (s, 9 H), 7.58 (ddd, $J = 8.4$ Hz, $J = 7.1$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.71 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 7.1$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1 H), 7.80-7.94 (m, 2 H), 8.04 (ddd, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 8.26-8.33 (m, 1 H), 8.35 (s, 1 H), 8.42-8.48 (m, 1 H), 9.95 (ddd, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.3$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H).

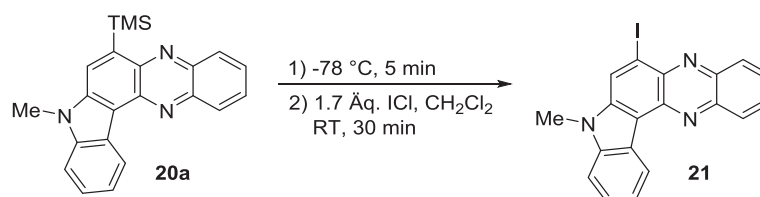
MS (EI, m/z (%)): 358 ($[\text{M}]^+$, 26), 357 (11), 345 (12), 344 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 29), 343 (100), 327 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6]^+$, 11), 326 (11), 313 ($[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_9]^+$, 25), 299 (11), 73 (11), 57 (11), 43 (25).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3554 (w), 3053 (w), 2955 (w), 2922 (w), 2897 (w), 2853 (w), 2787 (w), 1508 (w), 1449 (w), 1400 (w), 1364 (m), 1323 (w), 1306 (w), 1234 (m), 1200 (w), 1159 (w), 1142 (m), 1130 (w), 1111 (w), 1057 (w), 1016 (w), 993 (m), 934 (m), 918 (w), 858 (m), 839 (s), 804 (m), 775 (w), 746 (s), 725 (s), 692 (w), 656 (m), 627 (m), 611 (m).

HR-MS: Masse berechnet für $[\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SSi}+\text{H}]^+$: 359.0994; Gef.: 359.1029.

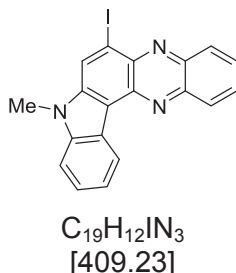
7.10 Synthese des Iodindolo[3,2-*a*]phenazins **21**

7.10.1 Allgemeine Synthesevorschrift und experimentelle Daten



In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurden 178 mg des Indolo[3,2-*a*]phenazins (**20a**) (0.50 mmol, 1.0 Äq.) vorgelegt und 5 min auf eine Temperatur von -78 °C mit einem Aceton/Trockeneis-Bad gekühlt. Danach erfolgte die Zugabe von 138 mg Iod(I)chlorid (0.85 mmol, 1.7 Äq.) mit einer Spritze. Um die vollkommene Überführung des Iod(I)chlorids zu gewährleisten wurde die Spritze nachfolgend mit 3 mL CH₂Cl₂ gespült. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, ehe die Reaktion durch Zugabe von 5 mL 10 %ige Natriumthiosulfat-Pentahydrat-Lösung abgebrochen und anschließend dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Aufreinigung an Celite® adsorbiert. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel 60 mit einem Eluentengemisch bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat.

7.10.2 Spektroskopische Daten

6-Iodo-8-methyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**21**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift wurden 156 mg (0.38 mmol, 76 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

Smp.: 225 °C.

R_f-Wert: 0.30 (PE/EE 10:1).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 3.94 (s, 3 H), 7.46 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.51 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 6.4 Hz, 1 H), 7.81 (ddd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 6.6 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.85-7.92 (m, 1 H), 8.36 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 1.3 Hz, 2 H), 8.56 (s, 1 H), 9.07-9.13 (m, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ 29.8 (CH₃), 100.2 (C_{quat}), 109.5 (CH), 115.4 (C_{quat}), 121.7 (CH), 123.8 (C_{quat}), 123.9 (CH), 125.5 (CH), 127.8 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 130.0 (CH), 130.7 (CH), 139.3 (C_{quat}), 139.6 (C_{quat}), 139.9 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 141.7 (C_{quat}), 143.4 (C_{quat}).

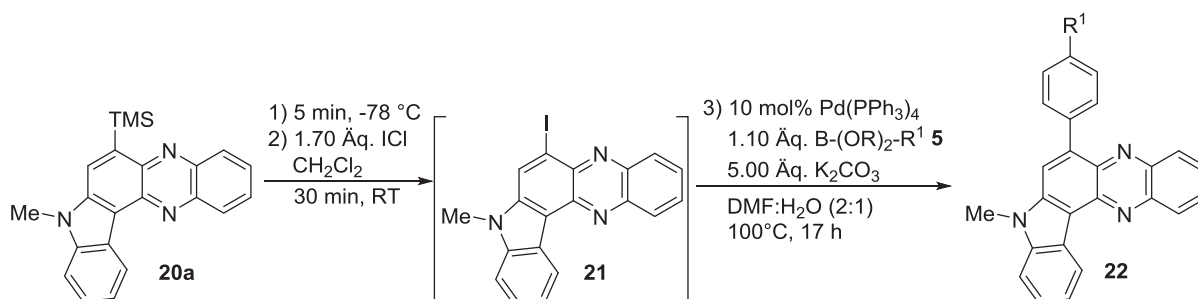
MS (EI, *m/z* (%)): 410 ([M(¹²⁷I)+H]⁺, 21), 409 ([M]⁺, 100), 282 ([M-(¹²⁷I)]⁺, 41), 267 ([C₁₈H₉N₃]⁺, 14), 205 (28), 140 (42), 127 ([¹²⁷I]⁺, 24).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2955 (w), 2922 (m), 2853 (w), 2700 (w), 1935 (w), 1728 (w), 1570 (m), 1516 (m), 1466 (w), 1454 (m), 1439 (m), 1398 (w), 1385 (m), 1371 (w), 1333 (m), 1321 (m), 1308 (m), 1260 (m), 1207 (m), 1194 (m), 1121 (m), 1098 (m), 1080 (m), 1016 (m), 999 (m), 986 (w), 928 (w), 910 (w), 876 (w), 849 (m), 808 (m), 799 (m), 787 (m), 760 (m), 739 (s), 706 (m), 677 (m), 648 (w), 604 (m).

EA: C₁₉H₁₂IN₃ [409.2] Ber.: C 55.77, H 2.96, N 10.27; Gef.: C 55.66, H 2.94, N 10.17.

7.11 Synthese der 6-Phenyl-indolo[3,2-a]phenazine **22**

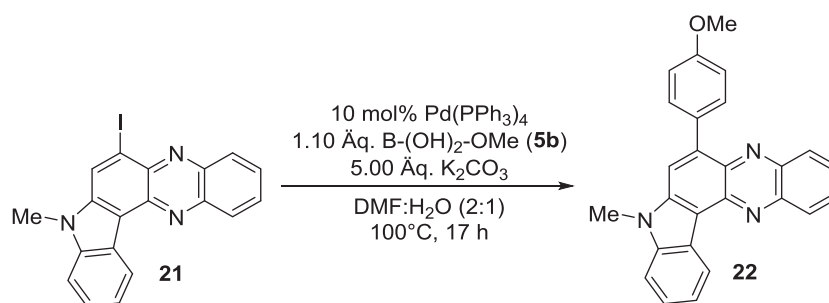
7.11.1 Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten



In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurden 1.00 mmol (1.0 Äq.) des 8-Methyl-6-(trimethylsilyl)-8H-indolo[3,2-a]phenazins (**20a**) in 2 mL CH₂Cl₂ unter Schutzgasatmosphäre (N₂ oder Ar) vorlegt. Über eine Kanüle wurde die Lösung 5 min lang mit N₂/Ar entgast und im Anschluss 5 min lang bei -78 °C (Aceton/Trockeneisbad) gerührt. Danach wurden 276 mg Iod(I)chlorid (1.70 mmol, 1.7 Äq.) zügig über das Septum zugegeben, um die vollkommene Überführung des Iod(I)chlorids zugewährleisten wurde die Spritze nachfolgend mit 2 mL CH₂Cl₂ gespült. Dann wurde das Reaktionsgemisch 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 2 mL deionisiertem Wasser, 692 mg K₂CO₃ (5.00 mmol, 5.0 Äq.), der Boronverbindung **5** (1.10 mmol, 1.1 Äq.), 116 mg Pd[(PPh)₃]₄ (0.1 mmol, 10 mol%) und 4 mL DMF. Die nachfolgende Reaktionszeit betrug 17 h bei 100 °C. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin auf Raumtemperatur abgekühlt (5 min, Wasserbad). Danach wurden 10 mL 10 %ige Natriumthiosulfat-Pentahydrat-Lösung zugegeben um die Reaktion zu beenden. Die organische Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (DC-Kontrolle), mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und anschließend zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Aufreinigung an Celite[®] adsorbiert. Diese erfolgte an Kieselgel 60 mittels Flash-Technik mit Eluentengemischen bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat.

Abweichungen von der allgemeinen Versuchsdurchführung:

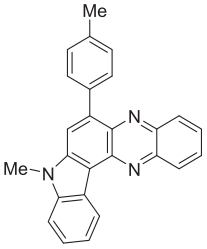
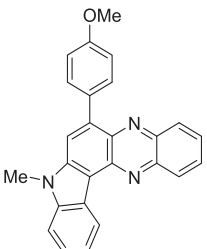
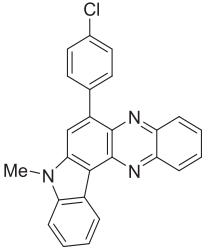
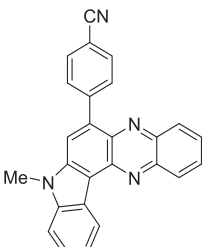
Verbindung **22b** wurde in einem 0.50 mmol Maßstab hergestellt.

Versuchsvorschrift 2: Ausgehend von dem Iodindolo[3,2-a]phenazin **21**

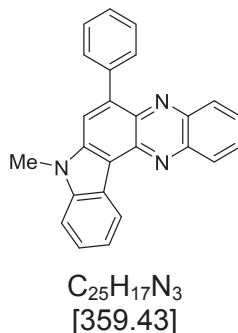
In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurden 205 mg (0.50 mmol, 1.00 Äq.) des Iodindolo[3,2-a]phenazins (**21**) in 2 mL DMF und 1 mL H₂O gelöst. Danach wurden 58 mg Pd[(PPh)₃]₄ (10 mol%, 0.05 mmol), 84 mg 4-Methoxybenzylboronsäure (**5b**) (0.55 mmol, 1.10 Äq.) und 173 mg Kaliumcarbonat (1.25 mmol, 2.50 Äq.) zugegeben. Das Gemisch wurde daraufhin für 17 h lang bei 100 °C (Ölbad) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin auf Raumtemperatur abgekühlt (5 min, Wasserbad). Danach wurden 10 mL 10 %ige Natriumthiosulfat-Pentahydrat-Lösung zugegeben, um die Reaktion zu beenden. Die organische Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (DC-Kontrolle), mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und anschließend zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Aufreinigung an Celite® adsorbiert. Diese erfolgte an Kieselgel 60 mittels Flash-Technik mit Eluentengemischen bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat.

Tabelle 51: Experimentelle Details zur Synthese der 6-Phenyl-indolo[3,2-a]phenazine **22**.

Eintrag	Boronsäure 5 [Einwaage]	Indolophenazin 22 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R _f
1	PhB(OH) ₂ 5d 134 mg (1.10 mmol)	22a, 47 % (167 mg, 0.47 mmol)	PE/EE 10:1 0.14

Eintrag	Boronsäure 5 [Einwaage]	Indolophenazin 22 Ausbeute	Chromat. Trennung Eluent, R _f
2	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ B(OH) ₂ 5c 75 mg (0.55 mmol)	 22b , 56 % (104 mg, 0.28 mmol)	PE/EE 10:1 0.23
3	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ B(OH) ₂ 5b 75 mg (0.55 mmol)	 22c , 72 % (284 mg, 0.72 mmol)	PE/EE 10:1 0.23
4	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ Bpin 5f 262 mg (1.10 mmol)	 22d , 74 % (293 mg, 0.74 mmol)	PE/EE 10:1 0.23
5	<i>p</i> -NCC ₆ H ₄ B(OH) ₂ 5g 134 mg (1.10 mmol)	 22e , 35 % (133 mg, 0.35 mmol)	PE/EE 5:1 0.18

7.11.2 Spektroskopische Daten

8-Methyl-6-phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**22a**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 167 mg (0.47 mmol, 47 %) eines orangen Feststoffs.

Smp.: 240 °C.

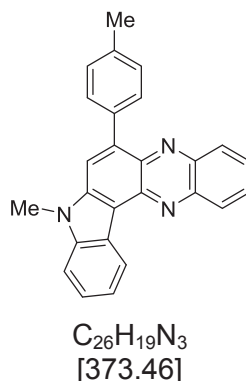
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 4.06 (s, 3 H), 7.47-7.64 (m, 5 H), 7.73 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 6.7$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.86 (ddd, $J = 8.5$ Hz, $J = 6.7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.89-7.95 (m, 2 H), 8.02 (s, 1 H), 8.22 (ddd, $J = 8.6$ Hz, $J = 1.5$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 8.40 (ddd, $J = 8.6$, $J = 1.5$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 9.23-9.28 (m, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 29.7 (CH_3), 109.4 (CH), 113.8 (C_{quat}), 117.6 (CH), 121.5 (CH), 123.8 (CH), 124.3 (C_{quat}), 124.9 (CH), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 129.3 (CH), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 131.3 (CH), 139.2 (C_{quat}), 139.4 (C_{quat}), 139.4 (C_{quat}), 139.9 (C_{quat}), 140.0 (C_{quat}), 140.9 (C_{quat}), 141.9 (C_{quat}), 142.6 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 360 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 25), 359 ($[\text{M}]^+$, 100), 358 (75), 344 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 16), 343 ($[\text{M}-\text{CH}_4]^+$, 32), 342 (13), 179 (19), 178 ($[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2]^+$, 32), 172 (28).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2355 (w), 1950 (w), 1917 (w), 1622 (w), 1584 (w), 1574 (w), 1558 (w), 1520 (w), 1495 (w), 1460 (m), 1439 (m), 1423 (w), 1387 (w), 1366 (w), 1341 (w), 1312 (w), 1258 (w), 1221 (w), 1204 (w), 1171 (w), 1157 (w), 1119 (w), 1078 (w), 1032 (w), 1015 (w), 1005 (w), 935 (w), 910 (w), 883 (w), 760 (s), 741 (s), 702 (s), 681 (m), 664 (w), 635 (m).

EA: $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_3$ [359.4] Ber.: C 83.54, H 4.77, N 11.69; Gef.: C 83.29, H 4.78, N 11.47

8-Methyl-6-(*p*-tolyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**22b**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 104 mg (0.28 mmol, 56 %) eines orangen Feststoffs.

Smp.: 233 °C.

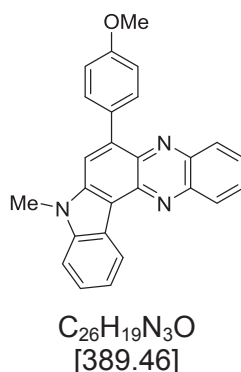
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 2.52 (s, 3 H), 4.07 (d, $J = 0.9$ Hz, 3 H), 7.37-7.44 (m, 2 H), 7.47-7.62 (m, 3 H), 7.73 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.78-7.90 (m, 3 H), 8.02 (d, $J = 0.8$ Hz, 1 H), 8.18- 8.27 (m, 1 H), 8.40 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.4$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 9.23-9.29 (m, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 21.5 (CH_3), 29.7 (CH_3), 109.4 (CH), 113.6 (C_{quat}), 117.2 (CH), 121.4 (CH), 123.8 (CH), 124.3 (C_{quat}), 124.8 (CH), 128.0 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 130.1 (CH), 130.5 (CH), 131.2 (CH), 136.5 (C_{quat}), 137.6 (C_{quat}), 139.2 (C_{quat}), 139.5 (C_{quat}), 139.9 (C_{quat}), 140.0 (C_{quat}), 140.8 (C_{quat}), 141.9 (C_{quat}), 142.6 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 374 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 32), 373 ($[\text{M}]^+$, 100), 372 (21), 359 (15), 358 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 31), 357 ($[\text{M}-\text{CH}_4]^+$, 22), 356 (22), 343 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6]^+$, 13), 342 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_7]^+$, 11), 341 (11), 295 (11), 293 (11), 281 ($[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 25), 221 (28), 207 (14), 186 (12), 179 ($[\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]^+$, 16), 178 ($[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2]^+$, 40), 17 ($[\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_2]^+$, 17), 167 (22), 165 (18), 155 (11), 153 (15), 149 (52), 147 (22), 139 (18), 137 (16), 127 (20), 125 (30).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3915 (w), 3998 (w), 3836 (w), 3668 (w), 3647 (w), 3400 (w), 3379 (w), 3047 (w), 3032 (w), 3013 (w), 2938 (w), 2918 (w), 2862 (w), 2351 (w), 1614 (w), 1585 (w), 1516 (m), 1479 (w), 1445 (w), 1385 (w), 1339 (w), 1314 (w), 1279 (w), 1254 (w), 1221 (w), 1202 (w), 1169 (w), 1125 (w), 115 (w), 1076 (w), 1016 (w), 1007 (w), 935 (m), 912 (w), 885 (w), 862 (w), 813 (m), 785 (w), 734 (s), 706 (w), 678 (m), 648 (w), 619 (m).

EA: $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_3$ [373.5] Ber.: C 83.62, H 5.13, N 11.25; Gef.: C 83.34, H 5.13, N 11.11.

6-(4-Methoxyphenyl)-8-methyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**22c**)

Nach den Versuchsvorschriften erhielt man: (1) 284 mg (0.72 mmol, 72 %) und (2) 146 mg (0.38 mmol, 75 %) eines orangen Feststoffs.

Smp.: 224°C.

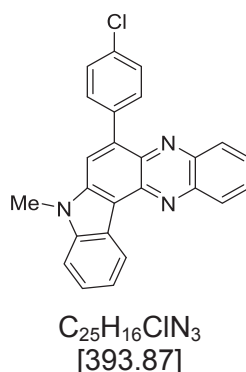
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.95 (s, 3 H), 4.08 (s, 3 H), 7.12 (d, $J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.14 (d, $J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.55 (m, 3 H), 7.74 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.87 (m, 3 H), 8.00 (s, 1 H), 8.24 (ddd, $J = 8.6$ Hz, $J = 1.5$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 8.40 (ddd, $J = 8.5$ Hz, $J = 1.4$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 29.7 (CH_3), 55.6 (CH_3), 109.4 (CH), 113.5 (C_{quat}), 113.7 (CH), 116.9 (CH), 121.4 (CH), 123.7 (CH), 124.3 (C_{quat}), 124.7 (CH), 128.0 (CH), 129.2 (CH), 130.1 (CH), 130.5 (CH), 131.8 (C_{quat}), 132.4 (CH), 138.8 (C_{quat}), 139.5 (C_{quat}), 139.9 (C_{quat}), 140.0 (C_{quat}), 140.8 (C_{quat}), 141.9 (C_{quat}), 142.5 (C_{quat}), 159.5 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 390 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 31), 389 ($[\text{M}]^+$, 100), 388 (26), 374 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 11), 359 ($[\text{M}-(\text{CH}_3)_2]^+$, 11), 358 ($[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$, 31), 346 ($[\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_3]^+$, 17), 345 ($[\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_3]^+$, 12), 330 (12), 195 (28), 186 (18), 179 (19), 178 (16), 173 (16), 172 (45), 171 (19), 165 (17), 164 (17), 159 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2995 (w), 2957 (w), 2932 (w), 2914 (w), 2835 (w), 1607 (w), 1584 (w), 1558 (s), 1516 (m), 1506 (m), 1445 (w), 1387 (w), 1339 (w), 1314 (w), 1292 (w), 1246 (m), 1223 (w), 1208 (w), 1177 (m), 1159 (w), 1126 (m), 1111 (w), 1080 (m), 1028 (m), 1003 (w), 935 (m), 914 (w), 883 (w), 829 (m), 810 (w), 760 (m), 741 (s), 681 (w), 638 (w).

EA: $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ [389.5] Ber.: C 80.18, H 4.92, N 10.79; Gef.: C 79.89, H 4.90, N 10.62.

6-(4-Chlorophenyl)-8-methyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**22d**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 293 mg (0.74 mmol, 74 %) eines orangen Feststoffs.

Smp.: 276 °C.

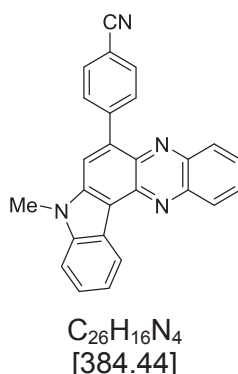
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 4.08 (s, 3 H), 7.43-7.64 (m, 5 H), 7.75 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 6.7$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.80-7.93 (m, 3 H), 8.00 (s, 1 H), 8.20 (ddd, $J = 8.6$ Hz, $J = 1.4$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 1 H), 8.41 (ddd, $J = 8.6$ Hz, $J = 1.4$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 9.19-9.31 (m, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 29.8 (CH_3), 109.5 (CH), 114.1 (C_{quat}), 117.4 (CH), 121.6 (CH), 123.9 (CH), 124.2 (C_{quat}), 128.29 (CH), 128.36 (CH), 129.3 (CH), 130.37 (CH), 130.40 (CH), 132.6 (CH), 133.9 (C_{quat}), 137.8 (C_{quat}), 137.8 (C_{quat}), 139.2 (C_{quat}), 139.6 (C_{quat}), 140.0 (C_{quat}), 140.8 (C_{quat}), 141.8 (C_{quat}), 142.7 (C_{quat}).

MS (EI, m/z (%)): 395 ($[\text{M}(^{35}\text{Cl})+\text{H}]^+$, 33), 393 ($[\text{M}(^{37}\text{Cl})+\text{H}]^+$, 37), ($[\text{M}(^{35}\text{Cl})]^+$, 100), ($[\text{M}(^{37}\text{Cl})]^+$, 50), 378 ($[\text{M}(^{35}\text{Cl})-\text{CH}_3]^+$, 14), 378 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 43), 359 ($[\text{M}-(^{35}\text{Cl})]^+$, 11), 358 ($[\text{M}(^{35}\text{Cl})-(^{35}\text{Cl})]^+$, 11), 343 (15), 179 (27), 178 ($[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2]^+$, 68), 177 ($[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_2]^+$, 18), 171 (15), 165 (12), 164 (14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3049 (w), 3015 (w), 2968 (w), 2932 (w), 2876 (w), 1614 (w), 1582 (m), 1553 (w), 1520 (w), 1489 (m), 1456 (m), 1445 (m), 1423 (w), 1396 (w), 1385 (w), 1366 (w), 1339 (m), 1314 (m), 1254 (w), 1225 (w), 1207 (w), 1171 (m), 1119 (m), 1105 (w), 1078 (m), 1003 (w), 935 (m), 914 (m), 883 (w), 864 (w), 851 (w), 833 (m), 814 (m), 797 (w), 760 (m), 741 (s), 729 (m), 718 (w), 702 (w), 692 (w), 681 (w).

EA: $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{ClN}_3$ [393.9] Ber.: C 76.24, H 4.09, N 10.67; Gef.: C 75.99, H 4.36, N 10.75.

4-(8-Methyl-8H-indolo[3,2-a]phenazin-6-yl)benzonitril (**22e**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man 133 mg (0.35 mmol, 35 %) eines roten Feststoffs.

Smp.: 298 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 4.05 (s, 3 H), 7.49-7.60 (m, 3 H), 7.71-7.80 (m, 1 H), 7.80-7.92 (m, 4 H), 7.94-8.04 (m, 2 H), 7.97 (s, 1H), 8.15 (ddd, $J = 8.6$ Hz, $J = 1.5$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 8.38 (ddd, $J = 8.6$ Hz, $J = 1.5$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 9.23 (dt, $J = 7.4$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 29.8 (CH_3), 109.6 (CH), 111.3 (C_{quat}), 114.7 (C_{quat}), 117.9 (CH), 119.4 (C_{quat}), 121.7 (CH), 124.0 (CH), 125.5 (CH), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 131.8 (CH), 132.0 (CH), 136.8 (C_{quat}), 138.8 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 140.1 (C_{quat}), 140.8 (C_{quat}), 141.6 (C_{quat}), 142.8 (C_{quat}), 144.1 (C_{quat}).

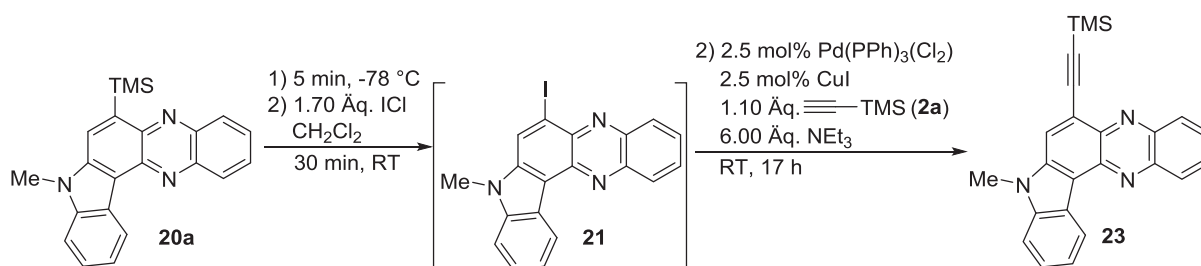
MS (EI, m/z (%)): 385 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 27), 384 ($[\text{M}]^+$, 100), 383 (71), 369 ($[\text{M}-\text{CH}_4]^+$, 15), 368 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 29), 367 ($[\text{M}-\text{CH}_4]^+$, 12), 283 ($[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_4\text{N}]^+$, 18), 192 (18), 191 (32), 184 (28), 177 ($[\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_2]^+$, 11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3048 (w), 2965 (w), 2922 (w), 2218 (w), 1622 (w), 1603 (m), 1585 (m), 1578 (m), 1551 (m), 1460 (m), 1445 (m), 1423 (m), 1406 (m), 1387 (m), 1371 (m), 1341 (m), 1323 (m), 1314 (m), 1285 (m), 1259 (m), 1236 (m), 1223 (m), 1206 (m), 1171 (m), 1155 (m), 1123 (m), 1078 (m), 1045 (m), 1013 (m), 1003 (m), 980 (m), 960 (m), 935 (m), 914 (m), 879 (m), 862 (m), 841 (m), 808 (m), 795 (m), 758 (s), 741 (s), 698 (m), 681 (m), 633 (m), 617 (m),

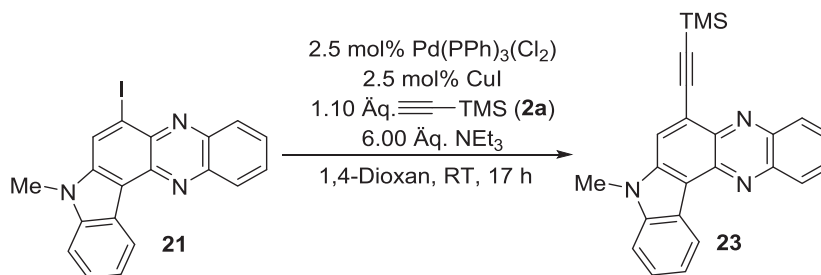
EA: $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4$ [359.4] Ber.: C 81.23, H 4.20, N 14.57; Gef.: C 80.98, H 4.11, N 14.54.

7.12 Synthese des 6-Ethynyl-indolo[3,2-a]phenazins **23**

7.12.1 Allgemeine Versuchsvorschrift und experimentelle Daten

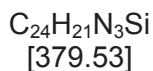
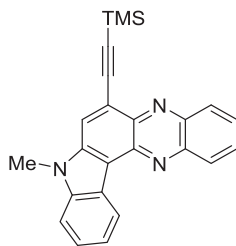


In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurden 178 mg des Indolo[3,2-*a*]phenazins (**20a**) (0.50 mmol, 1.0 Äq.) unter Aceton/Trockeneis Kühlung (-78 °C) vorgelegt. Nachdem 81 mg Iodchlorid (0.50 mmol, 1.0 Äq.) über das Septum hinzuge tropft wurden, erfolgte anschließend die Zugabe von 2 mL Dichlormethan. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 2.4 mg Kupfer(I)iodid (0.013 mmol, 2.50 mol%), 8.8 mg Bis(triphenylphosphan)palladium(II)dichlorid (0.013 mmol, 2.50 mol%), 0.1 mL Trimethylsilylacetylen (0.50 mmol, 1.00 Äq.) und 0.42 mL NEt₃ (3.00 mmol, 6.00 Äq.) als Base hinzugegeben und bei RT für 17 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 5 mL 10 %ige Natriumthiosulfat-Pentahydrat-Lösung und 10 mL H₂O abgebrochen und anschließend dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Auftrennung an Celite[®]. Diese erfolgte an Kieselgel 60 mittels Flash-Technik mit Eluentengemischen bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat.

Versuchsvorschrift 2: Ausgehend von dem Iodindolo[3,2-*a*]phenazin **21**

In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr mit Schraubdeckel und Septum wurden 205 mg (0.50 mmol, 1.00 Äq.) des Iodindolo[3,2-*a*]phenazins (**21**) in 1 mL 1,4-Dioxan vorgelegt. Danach wurden 2.4 mg Kupfer(I)iodid (0.13 mmol, 2.50 mol%), 8.8 mg Bis(triphenylphosphan)palladium(II)dichlorid (0.13 mmol, 2.50 mol%), Trimethylsilylacetylen 0.1 mL (0.50 mmol, 1.00 Äq.) und 0.42 mL NEt₃ (3.00 mmol, 6.00 Äq.) als Base hinzugegeben und bei RT für 17 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 5 mL 10 %ige Natriumthiosulfat-Pentahydrat-Lösung und 10 mL H₂O abgebrochen und anschließend dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und zur Vorbereitung auf die säulenchromatographische Auftrennung an Celite® adsorbiert. Diese erfolgte an Kieselgel 60 mittels Flash-Technik mit Eluentengemischen bestehend aus Petrolether 40-60 °C und Ethylacetat.

7.12.2 Spektroskopische Daten

8-Methyl-6-((trimethylsilyl)ethynyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**23**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhielt man: (1) 68 mg (0.36 mmol, 36 %) und (2) 95 mg (0.26 mmol, 51 %) eines orangenen Feststoffs.

Smp.: 201 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.44 (s, 9 H), 4.07 (s, 3 H), 7.46-7.59 (m, 3 H), 7.81 (ddd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 6.7 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.89 (ddd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 6.7 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 8.30 (s, 1 H), 8.36-8.38 (m, 1 H), 8.39-8.41 (m, 1 H), 9.21 (dt, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H).

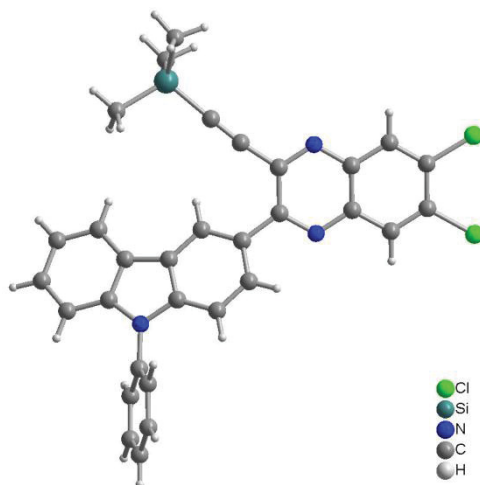
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 0.3 (CH₃), 29.8 (CH₃), 101.6 (C_{quat}), 102.8 (C_{quat}), 109.5 (CH), 115.3 (C_{quat}), 120.7 (CH), 121.7 (CH), 122.2 (C_{quat}), 123.9 (CH), 124.0 (C_{quat}), 125.6 (CH), 128.7 (CH), 129.3 (CH), 130.5 (CH), 130.6 (CH), 138.5 (C_{quat}), 140.3 (C_{quat}), 141.17 (C_{quat}), 141.22 (C_{quat}), 143.0 (C_{quat}).

MS (EI, *m/z* (%)): 380 ([M+H]⁺, 30), 379 ([M]⁺, 100), 378 ([M-H]⁺, 90), 365 ([M-CH₃]⁺, 12), 364 ([M-CH₄]⁺, 42), 310 ([C₃H₄Si]⁺, 17), 182 (25), 174 ([C₁₂H₂N₂]⁺, 18, 167 (14), 162 (14).

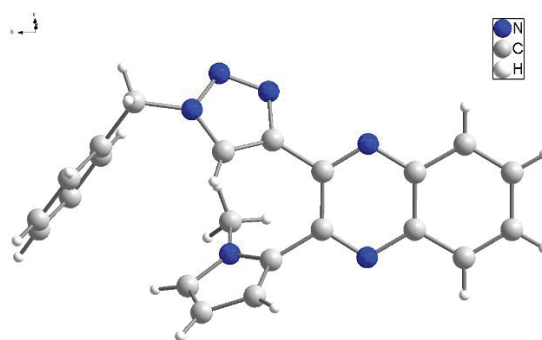
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2986 (w), 2959 (w), 2926 (w), 2897 (w), 2874 (w), 2830 (w), 2793 (w), 1888 (w), 1614 (w), 1574 (m), 1553 (w), 1506 (w), 1443 (w), 1425 (w), 1410 (w), 1393 (w), 1364 (w), 1341 (m), 1315 (w), 1246 (m), 1219 (m), 1204 (w), 1153 (w), 1015 (w), 982 (m), 955 (w), 937 (m), 908 (w), 837 (s), 797 (m), 750 (m), 733 (s), 725 (m), 700 (m), 681 (m), 667 (w), 635 (m), 613 (m).

HR-MS: Masse berechnet für [C₂₄H₂₁N₃Si+H]⁺ 380.1578, Gef. 380.1582.

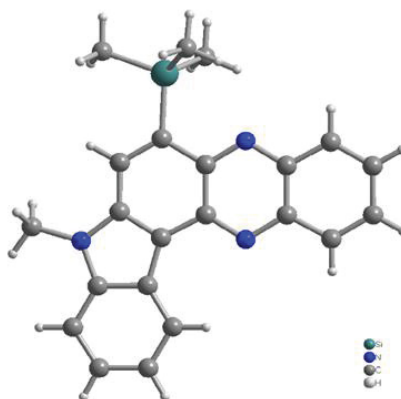
7.12.3 Röntgenstrukturanalysen

3-(6,7-Dichloro-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin-2-yl)-9-phenyl-9*H*-carbazol (**4s**)

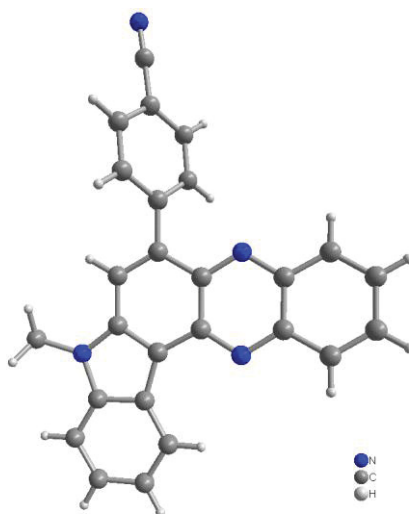
Summenformel	$C_{31}H_{23}Cl_2N_3Si$	
Molekulargewicht	536.51 g/mol	
Temperatur	100 (2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten	$a = 15.637 (12) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.206 (5) \text{ Å}$	$\beta = 102.423 (4)^\circ$
	$c = 24.197 (18) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2662.7 (3) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.338 Mg m^{-3}	
Absorptionskoeffizient	0.315 mm^{-1}	
F(000)	1112	
Kristallgröße	$0.05 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	5.28 bis 48.97°	
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 18, -8 \leq k \leq 8, -28 \leq l \leq 28$	
Gemessene Reflexe	37141	
Unabhängige Reflexe	4465 [$R_{\text{int}} = 0.0815$]	
Vollständigkeit von $\theta = 48.97^\circ$	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (SADABS; Sheldrick, 2008)	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Einschränkung/Parameter	4465 / 0 / 337	
Goodness-of-fit von F^2	1.035	
Finale R Indices [$I2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.00349, wR_2 = 0.0828$	
R Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.0488, wR_2 = 0.0762$	
Max./Min. Restelektronendichte	0.234 and $-0.264 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

2-(1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-3-(1-methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)chinoxalin (**14b**)

Summenformel	C ₂₂ H ₁₈ N ₆	
Molekulargewicht	366.42 g/mol	
Temperatur	140 (2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 9.908 (2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 15.608 (3) Å	$\beta = 108.51 (3)^\circ$
	<i>c</i> = 12.787 (3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1875.1 (8) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.298 Mg m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.081 mm ⁻¹	
F(000)	768	
Kristallgröße	0.25 x 0.25 x 0.25 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2.1 bis 29.4 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	
Gemessene Reflexe	66815	
Unabhängige Reflexe	5158 [<i>R</i> _(int) = 0.023]	
Vollständigkeit von $\theta = 29.4^\circ$	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten/Einschränkung/Parameter	5158 / 0 / 254	
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.022	
Finale <i>R</i> indices [<i>I</i> 2sigma(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0417, <i>wR</i> ₂ = 0.1123	
<i>R</i> Indices (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0452, <i>wR</i> ₂ = 0.1155	
Max./Min. Restelektronendichte	0.34 and -0.12 e·Å ⁻³	

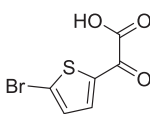
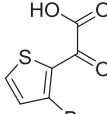
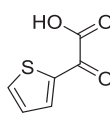
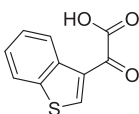
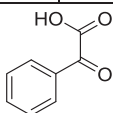
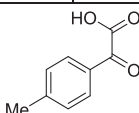
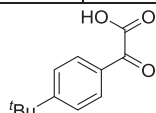
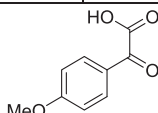
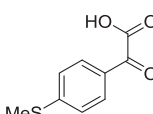
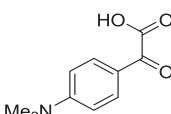
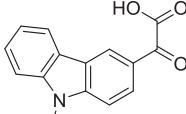
8-Methyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (**20a**)

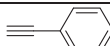
Summenformel	$C_{22}H_{21}N_3Si$	
Molekulargewicht	355.51 g/mol	
Temperatur	100 (2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	$a = 15.4788 (14) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.7597 (15) \text{ Å}$	$\beta = 93.977 (4)^\circ$
	$c = 7.1711 (7) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1855.8 (3) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.272 Mg m^{-3}	
Absorptionskoeffizient	0.137 mm^{-1}	
F(000)	752	
Kristallgröße	$0.05 \times 0.05 \times 0.03 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	4.861 bis 59.376°	
Indexgrenzen	$-19 \leq h \leq 19, -20 \leq k \leq 20, -7 \leq l \leq 8$	
Gemessene Reflexe	30690	
Unabhängige Reflexe	3704 [$R_{\text{int}} = 0.0506$]	
Vollständigkeit von $\theta = 59.376^\circ$	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Multi-scan (SADABS; Sheldrick, 1996)	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Einschränkung/Parameter	3704 / 0 / 240	
Goodness-of-fit von F^2	1.040	
Finale R indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0390, wR_2 = 0.1105$	
R Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.0520, wR_2 = 0.1033$	
Max./Min. Restelektronendichte	$0.342 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ and $-0.380 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

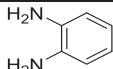
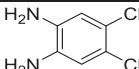
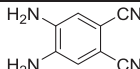
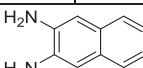
4-(8-Methyl-8H-indolo[3,2-a]phenazin-6-yl)benzonitril (**22e**)

Summenformel	$C_{26}H_{16}N_4$	
Molekulargewicht	384.43 g/mol	
Temperatur	100 (2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Trinklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 9.7229 (15) \text{ Å}$	$\alpha = 78.70 (1)^\circ$
	$b = 9.9068 (16) \text{ Å}$	$\beta = 83.316 (10)^\circ$
	$c = 10.268 (17) \text{ Å}$	$\gamma = 75.00 (1)^\circ$
Zellvolumen	$934.6 (3) \text{ Å}^3$	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.366 Mg m^{-3}	
Absorptionskoeffizient	0.08 mm^{-1}	
F(000)	400	
Kristallgröße	0.08 mm^3	
Gemessener θ -Bereich	$2.0 - 32.2^\circ$	
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14, -13 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 15$	
Gemessene Reflexe	24692	
Unabhängige Reflexe	6550 [$R_{\text{int}} = 0.094$]	
Vollständigkeit von $\theta = 32.2^\circ$	98.9 %	
Absorptionskorrektur	Multi-scan (SADABS; Sheldrick, 1996)	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Einschränkung/Parameter	6550/ 0/ 272	
Goodness-of-fit von F^2	1.014	
Finale R indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0564, wR_2 = 0.1502$	
R Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.1170, wR_2 = 0.1275$	
Max./Min. Restelektronendichte	$0.366 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ und $-0.298 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

8 Molekülverzeichnis

							
1a	FM-018	1b	FM-063	1c	-	1d	FM-042
							
1e	-	1f	FM-143	1g	FM-160	1h	FM-159
							
1i	FM-187	1j	FM-051	1k	FM-184	-	

							
2a	-	2b	-	2c	-	2d	SiH-11
							
2e	SiH-18						

							
3a	-	3b	-	3c	-	3d	-
							
3e	-						

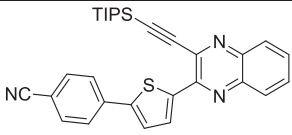
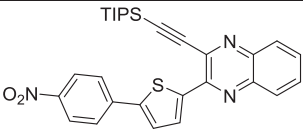
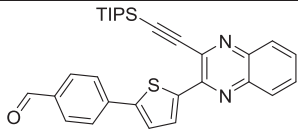
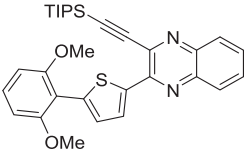
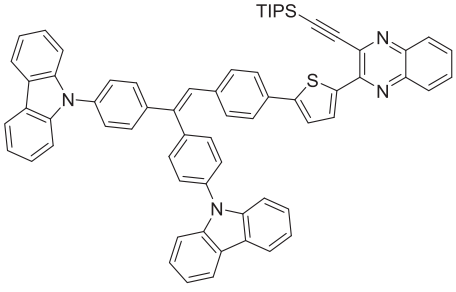
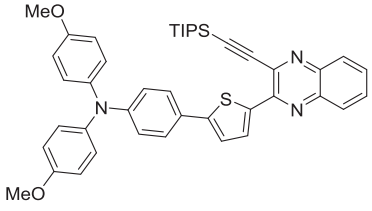
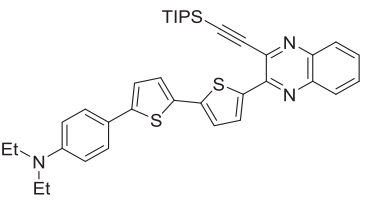
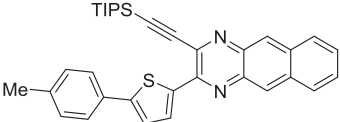
4a	FM-052	4b	FM-067	4c	FM-056	4d	FM-053
4e	CG-302	4f	FM-167	4g	FM-182	4h	FM-195
4i	FM-183	4j	FM-049	4k	FM-186	4l	SiH-39
4m	FM-174	4n	SiH-35	4o	SiH-36	4p	SiH-28
4q	FM-065	4r	FM-060	4s	FM-199	4t	FM-064
4u	FM-102	4v	FM-098				

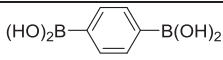
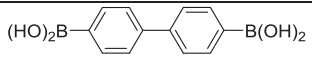
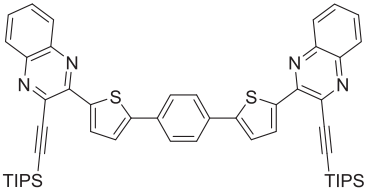
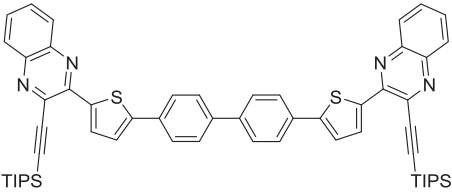
4w	FM-074	4x	FM-055	4y	FM-068

			-		-		-
5a		5b	-	5c	-	5d	-
			-		-		-
5e	-	5f	-	5g	-	5h	-
			-				
5i	-	5j	-				

5k	-	5l	-	5m	-

6a	FM-523	6b	FM-305	6c	FM-304
6d	FM-285	6e	FM-379	6f	FM-378

					
6g	FM-319	6h	FM-507	6i	FM-355
					
6j	FM-380	6k	FM-394		
					
6l	FM-338	6m	FM-326		
					
6n	FM-275				

			
7a	-	7b	-
			
8a	FM-328	8b	FM-329

9a	-	9b	-
10a	FM-506	10b	FM-529

11a	FM-240	11b	FM-101

12a	FM-371	12b	KP-01	12c	-	12d	KP-21
12e	FM-439	12f	KP-13	12g	FM-374	12h	FM-438
12i	FM-397	12j	-	12k	FM-440	13	-

14a	FM-282	14b	FM-398	14c	KP-12
14d	KP-10	14e	FM-493	14f	KP-07
14g	KP-09	14h	KP-26	14i	FM-454
14j	KP-35	14k	FM-376	14l	FM-444
14m	FM-399	14n	FM-504	14o	KP-15
14p	FM-477	14q	FM-465		

15a	KP-20	15b	KP-17

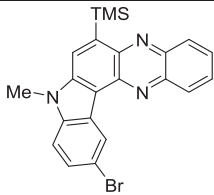
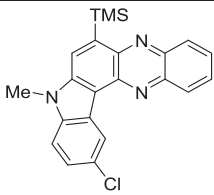
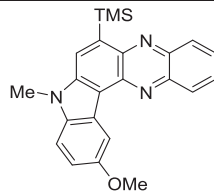
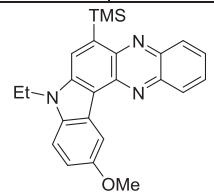
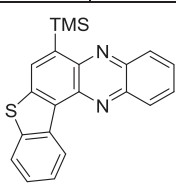
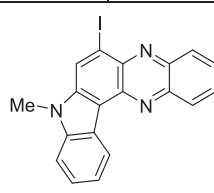
16a	KP-19	16b	KP-30	16c	FM-410

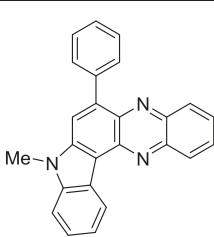
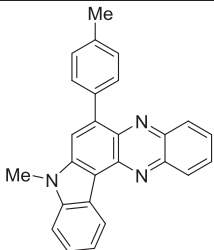
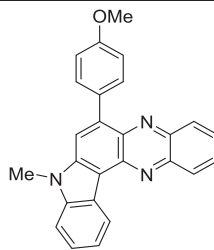
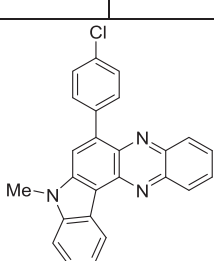
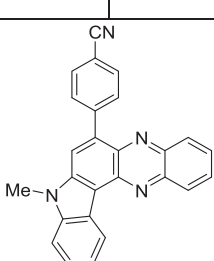
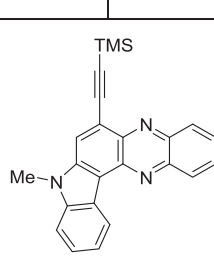
17a	-	17b	LBO-026	17c	LBO-021	17d	LBO-019
17e	FM-403	17f	FM-405	17g	-	17h	FM-308
17i	FM-370	17j	FM-381	17k	LBO-036	17l	FM-404

18a	FM-216	18b	LBO-032	18c	FM-532

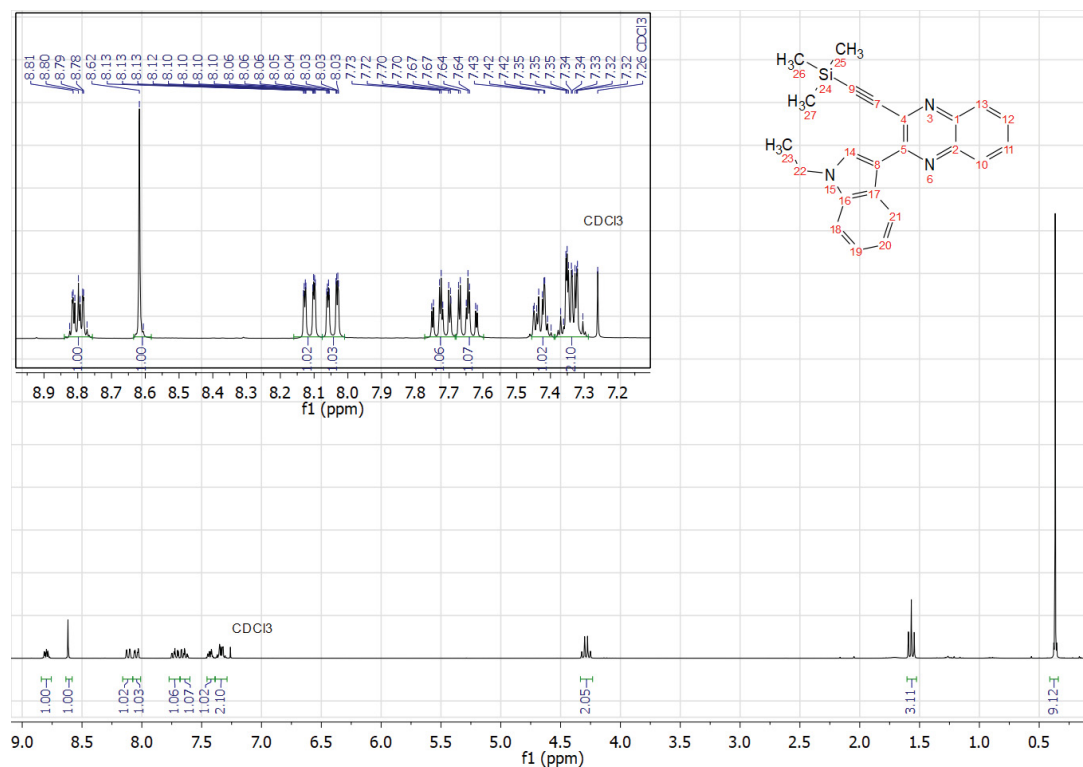
18d	LBO-022	18e	FM-414	18f	FM-362
18g	FM-420	18h	FM-372	18i	FM-375
18j	LBO-006	18k	LBO-042	18l	FM-441
18m	19	19	FM-263		

20a	FM-300	20b	LBO-035	20c	LBO-029
20d	LBO-033	20e	FM-426	20f	FM-414

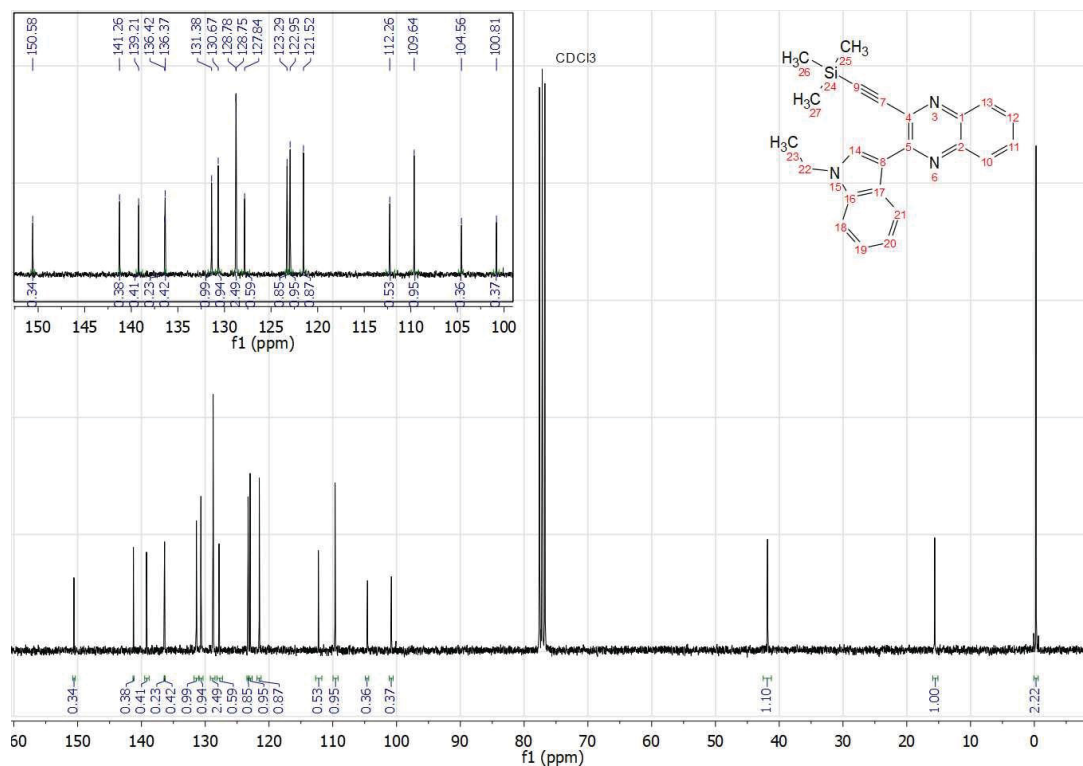
					
20g	FM-432	20h	FM-400	20i	LBO-009
					
20j	LBO-047	20k	FM-500	21	FM-500

					
22a	FM-513	22b	FM-502	22c	FM-470
					
22d	FM-510	22e	FM-520	23	FM-527

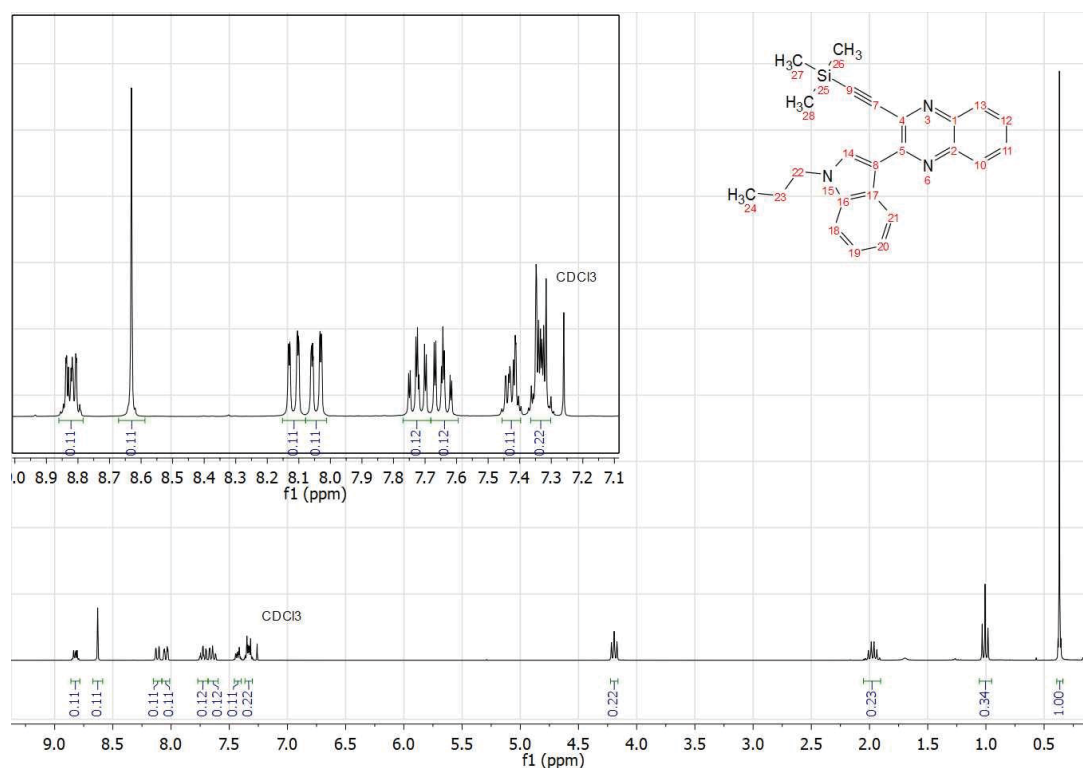
9 Anhang

2-(1-Ethyl-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)quinoxalin (18b)

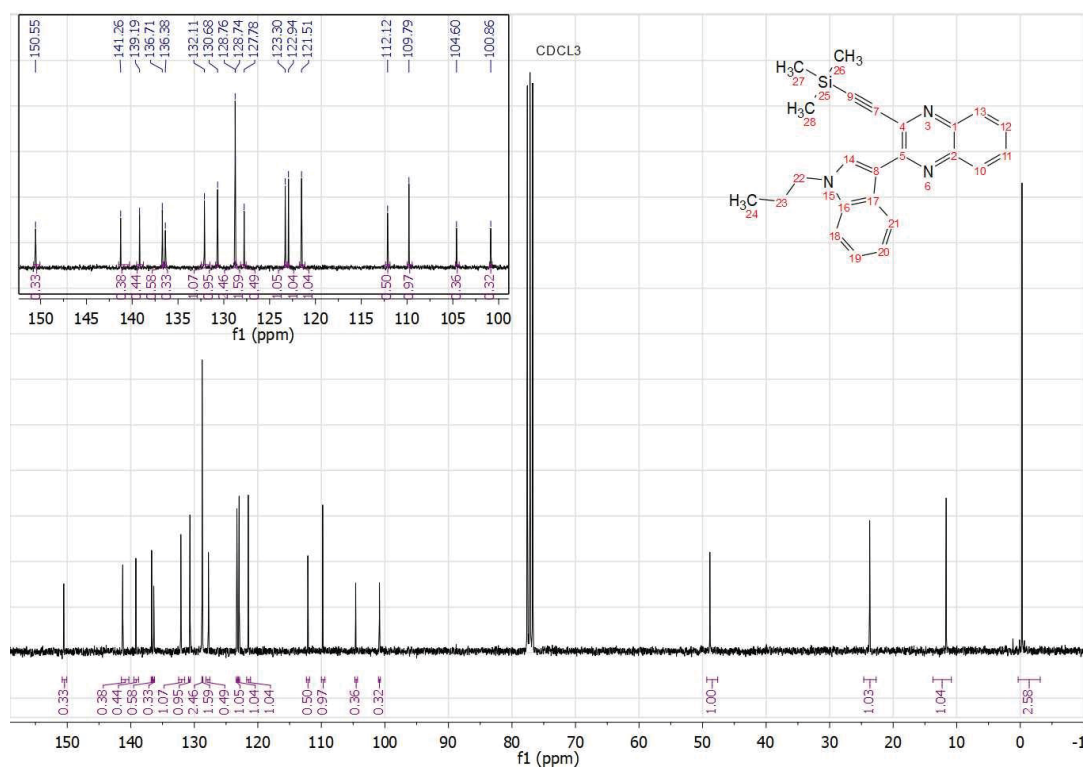
¹H NMR spectrum of **(18b)** recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.



¹³C NMR spectrum of **(18b)** recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

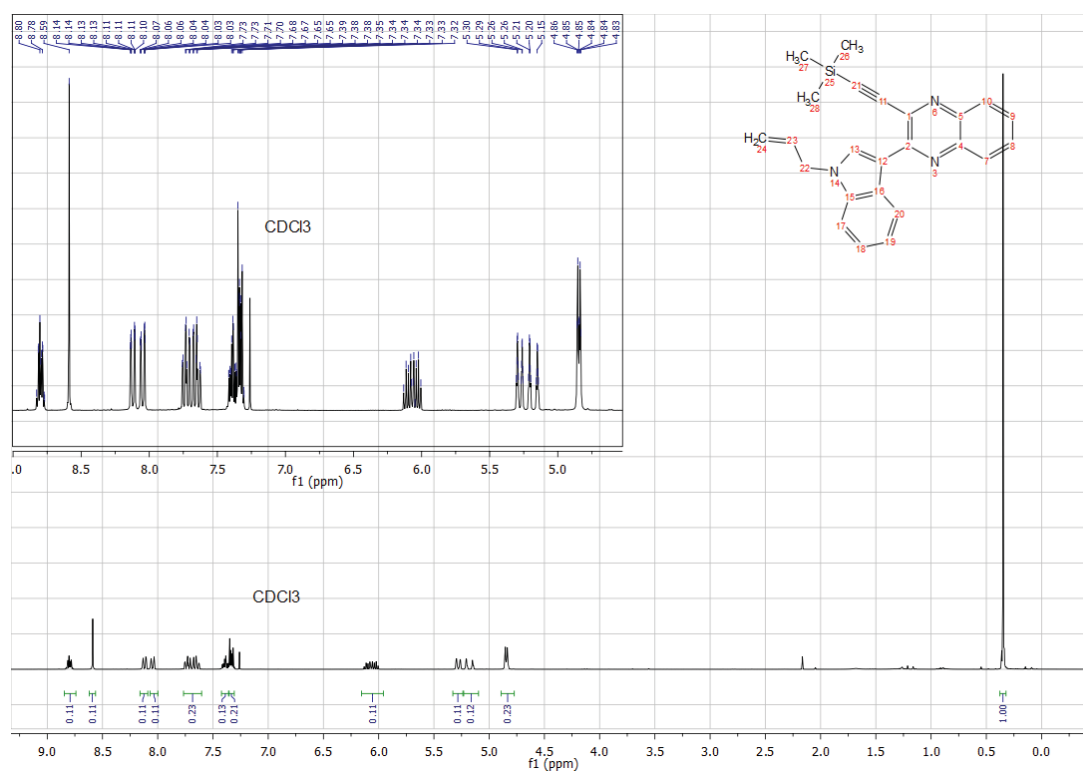
2-(1-Propyl-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (**18c**)

¹H NMR spectrum of (**18c**) recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.

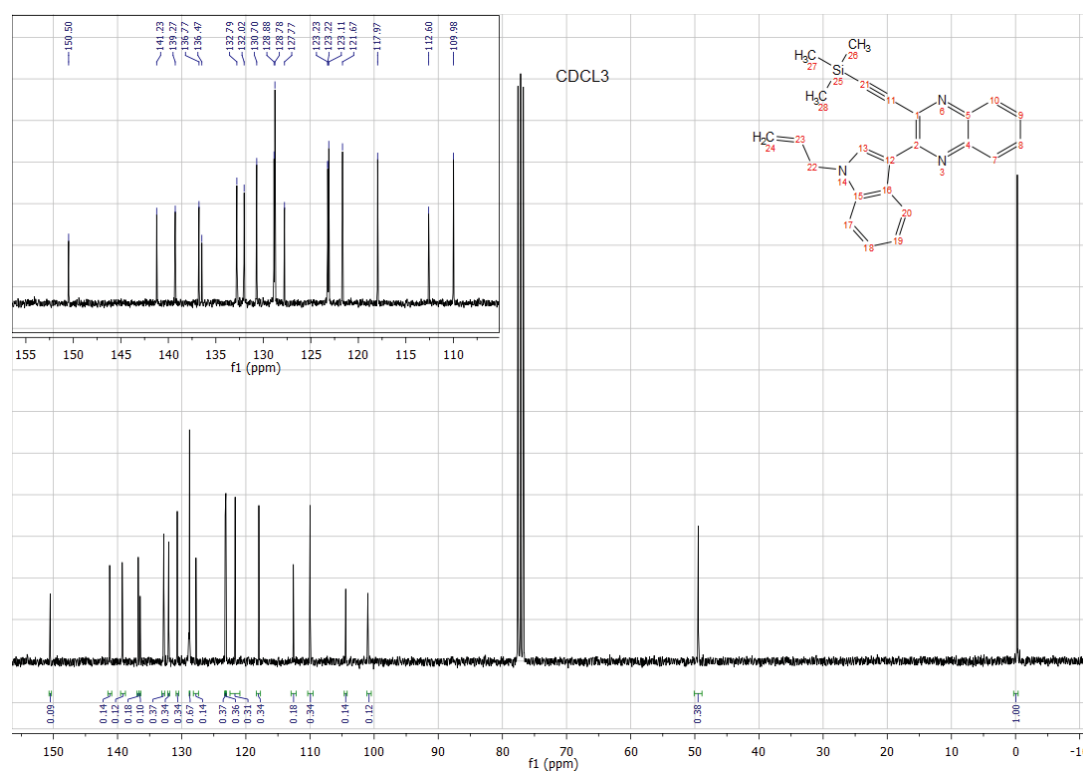


¹³C NMR spectrum of (**18c**) recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

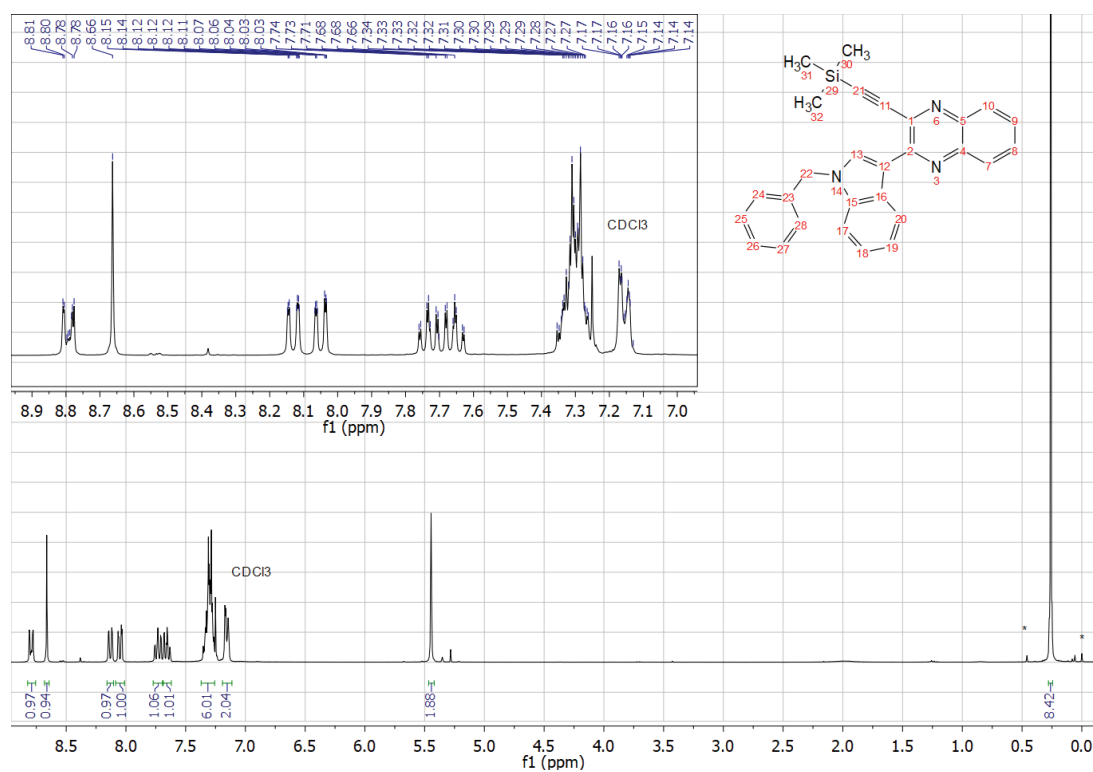
2-(1-Allyl-1H-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (18d)



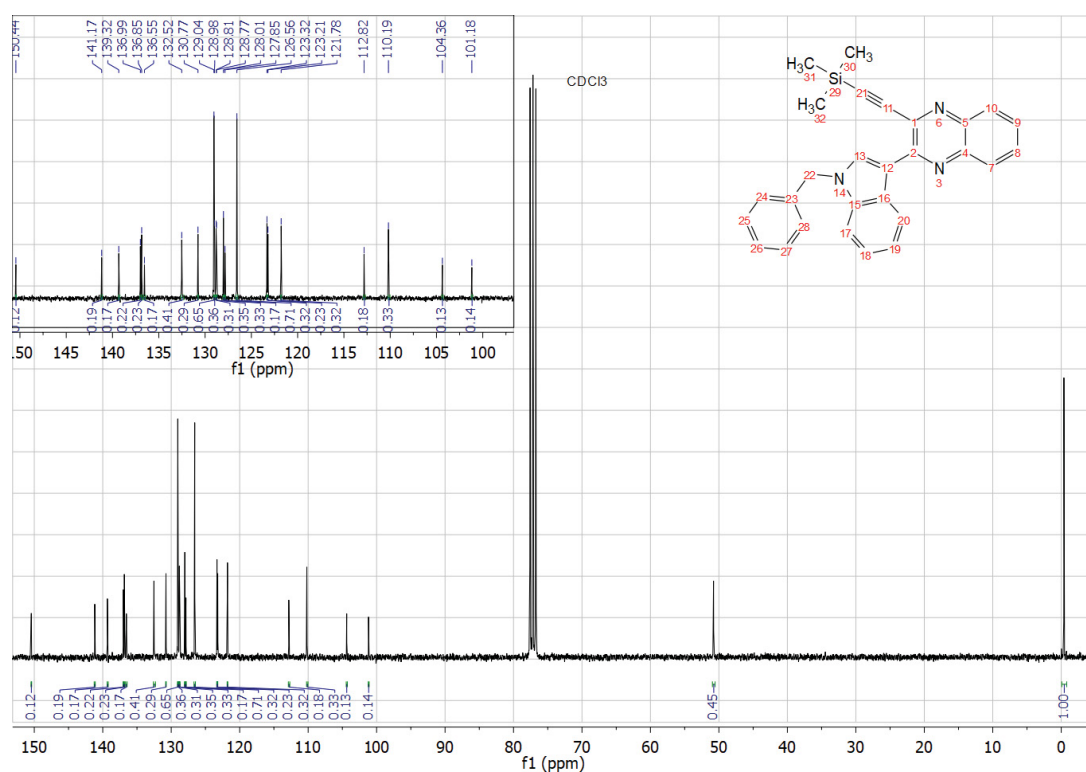
¹H NMR spectrum of **(18d)** recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.



¹³C NMR spectrum of **(18d)** recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

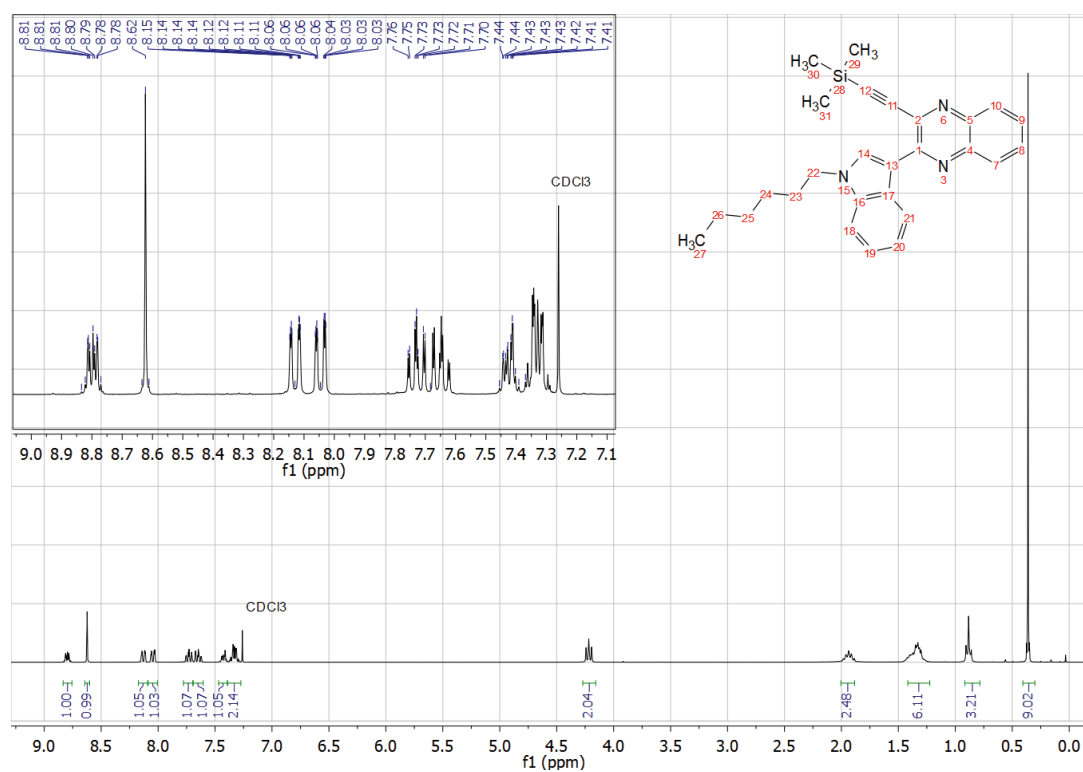
2-(1-Benzyl-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (18e)

¹H NMR spectrum of **(18e)** recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.

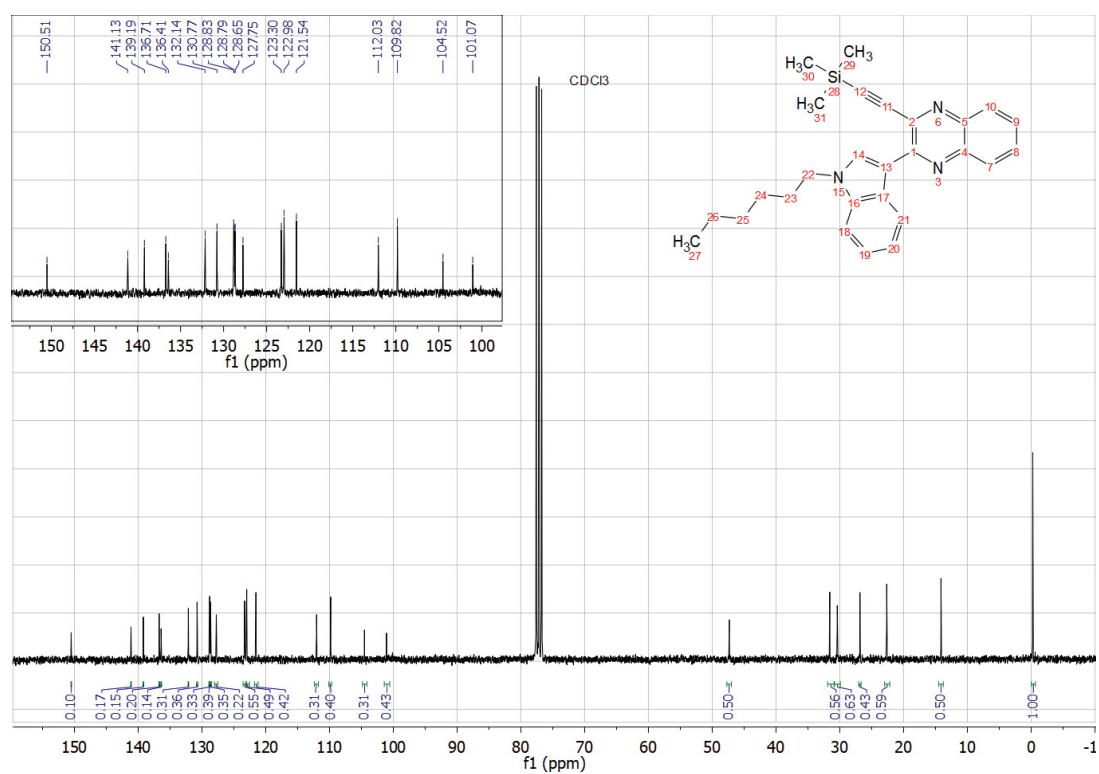


¹³C NMR spectrum of **(18e)** recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

2-(1-Hexyl-1H-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (18g)

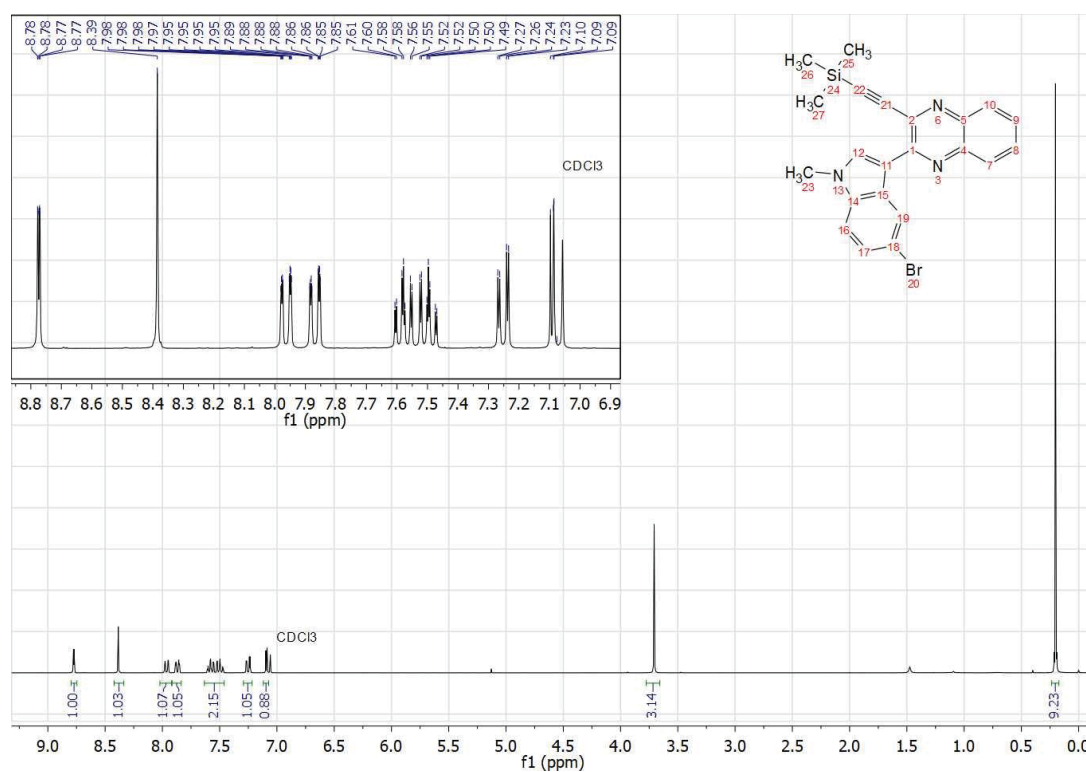


¹H NMR spectrum of **(18g)** recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.

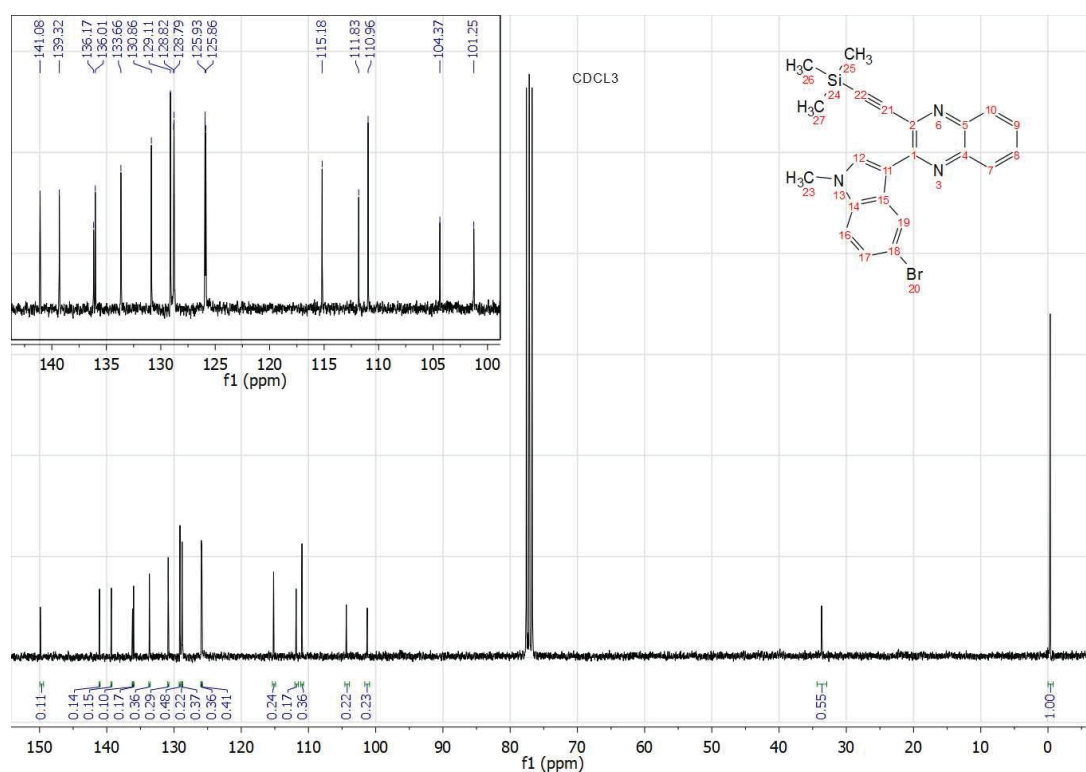


¹³C NMR spectrum of **(18g)** recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

2-(5-Bromo-1-methyl-1-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (18h)

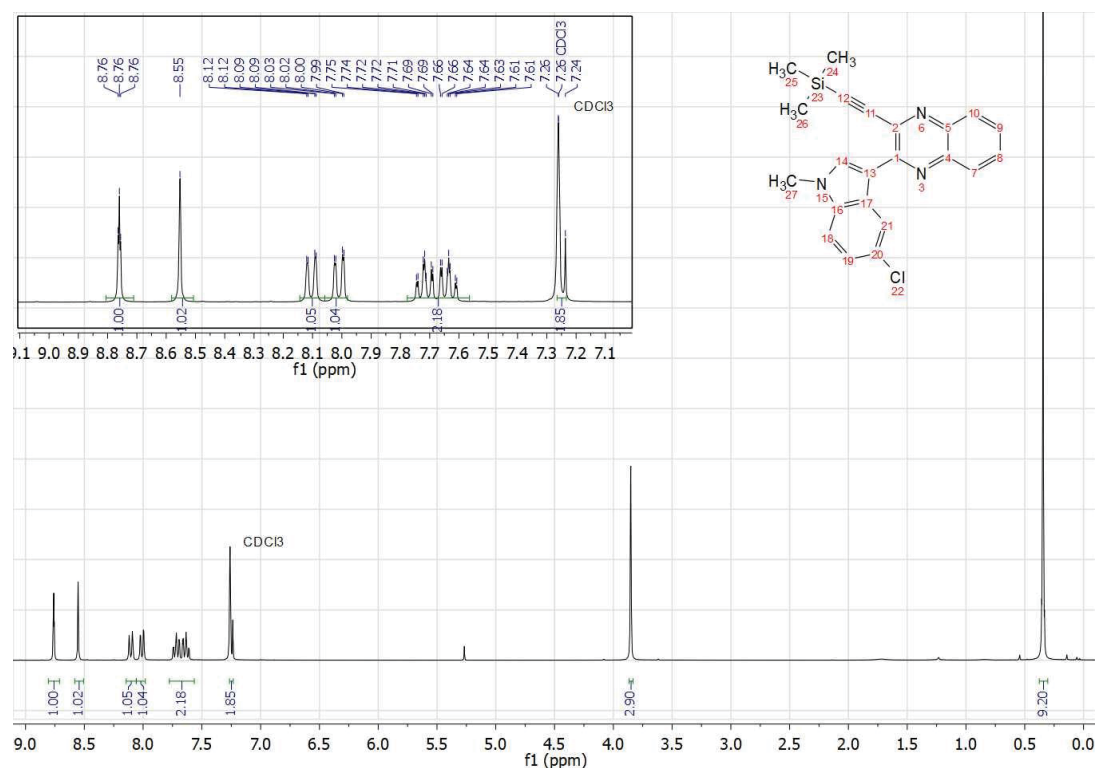


¹H NMR spectrum of **(18h)** recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.

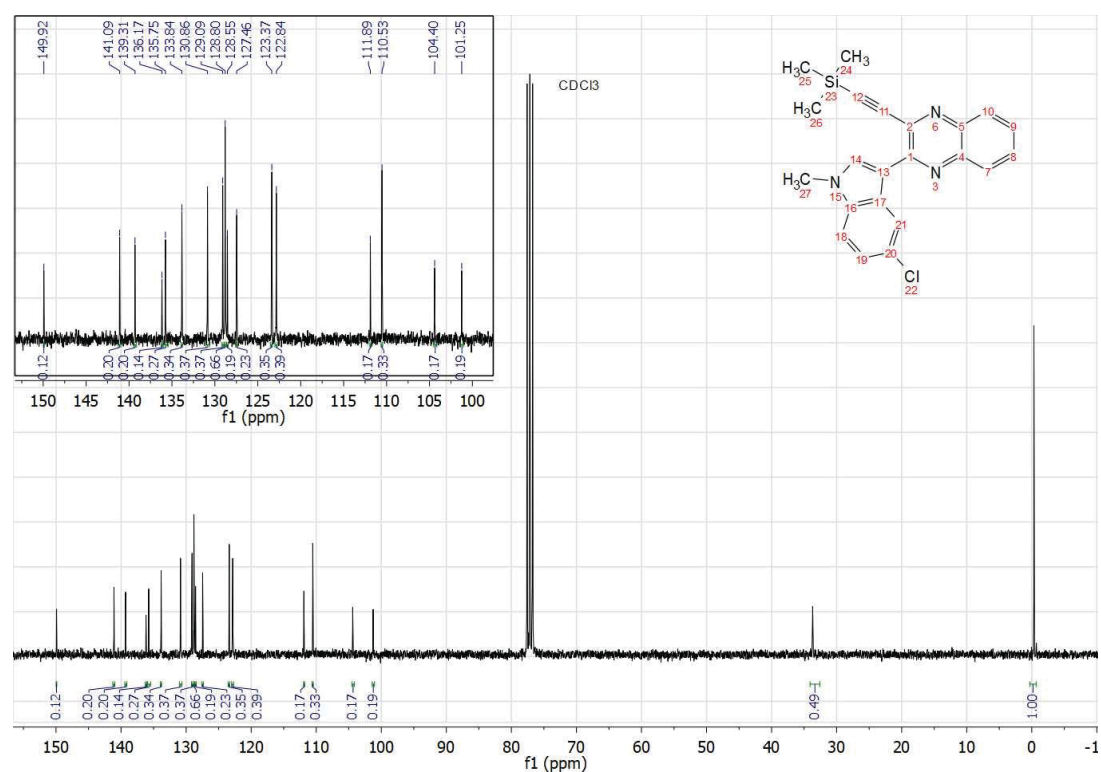


¹³C NMR spectrum of **(18h)** recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

2-(5-Chloro-1-methyl-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (18i)

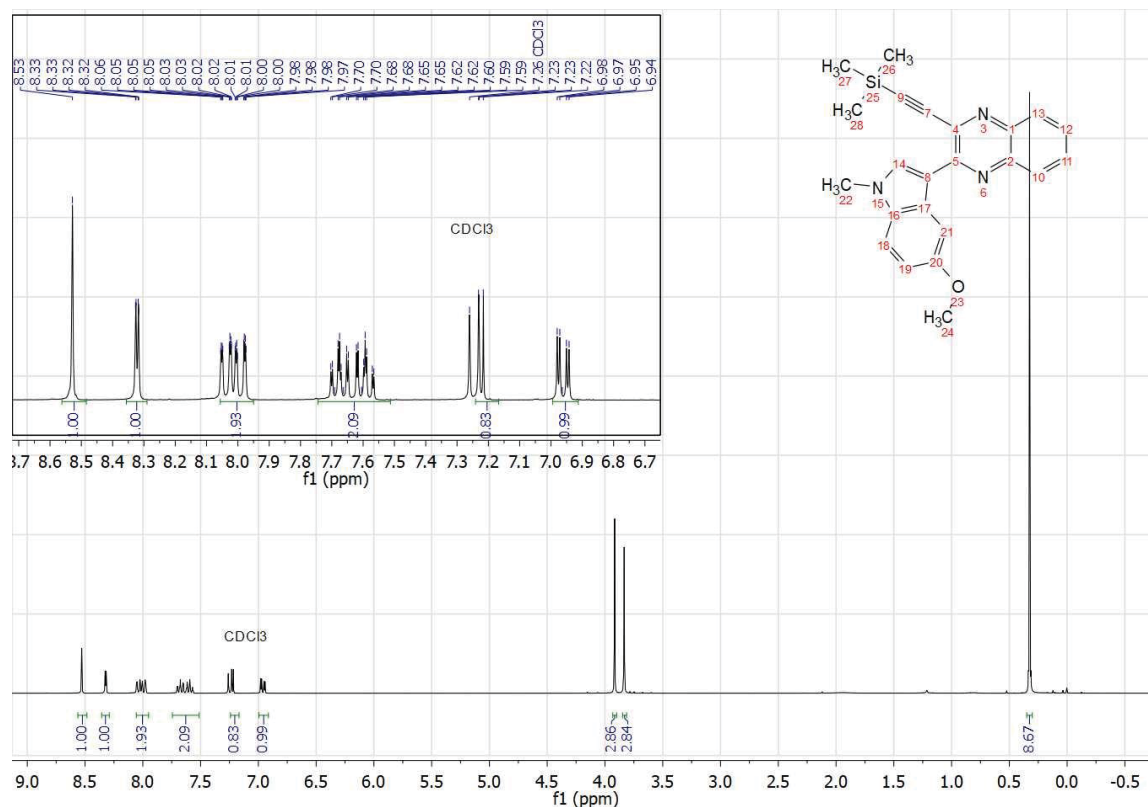


¹H NMR spectrum of (**18i**) recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.

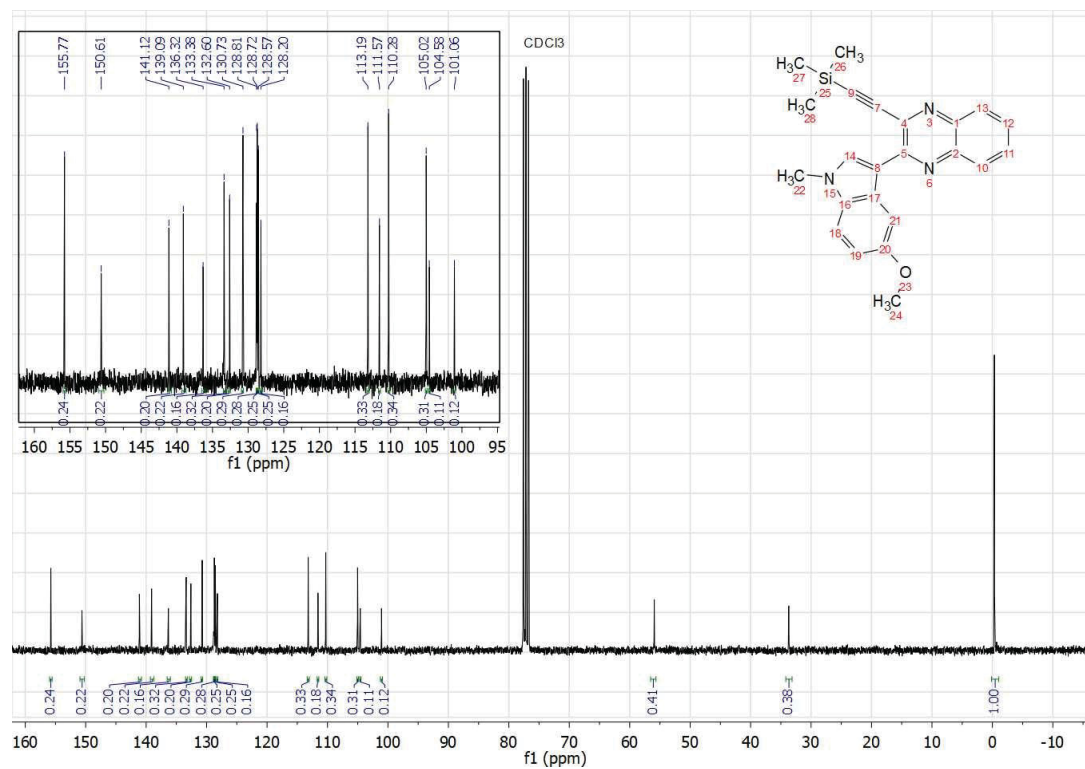


¹³C NMR spectrum of (**18i**) recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

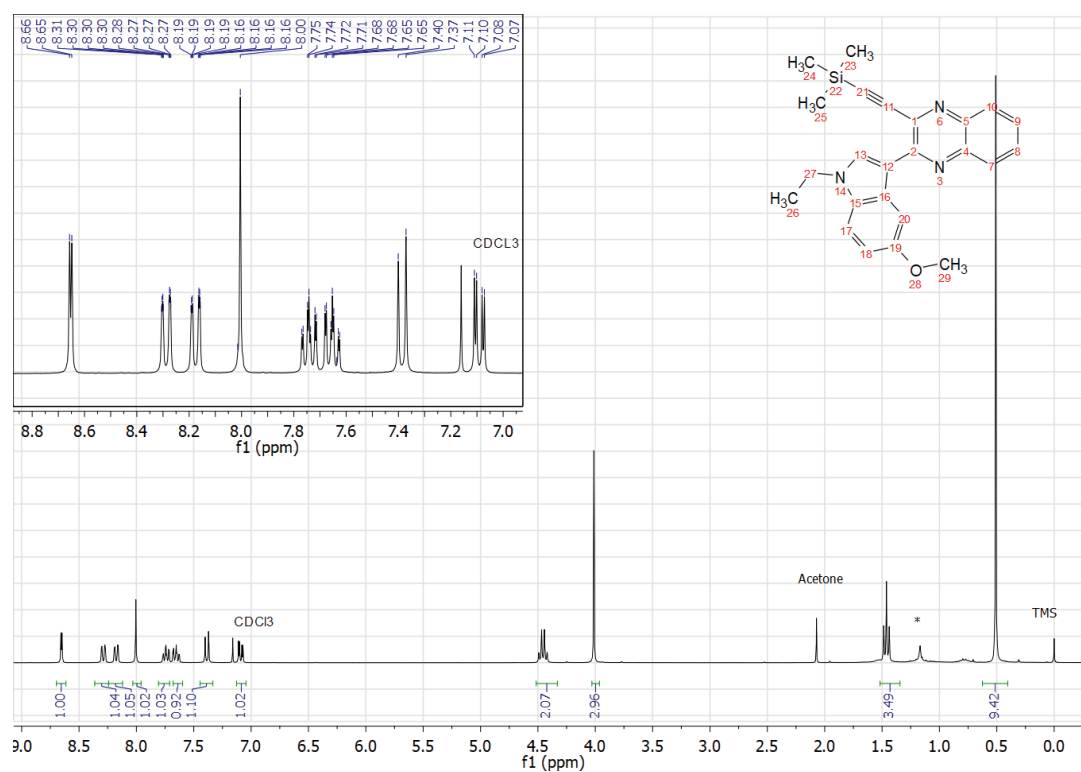
2-(5-Methoxy-1-methyl-1H-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (18j)



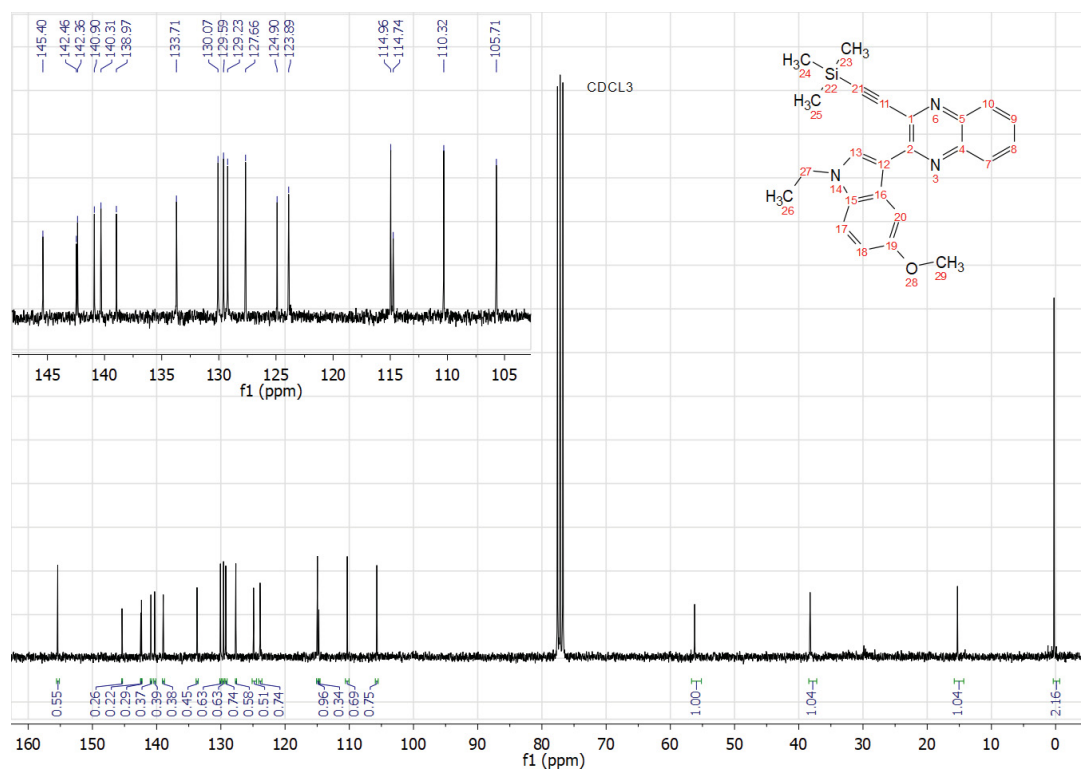
¹H-NMR spectrum of (18j) recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.



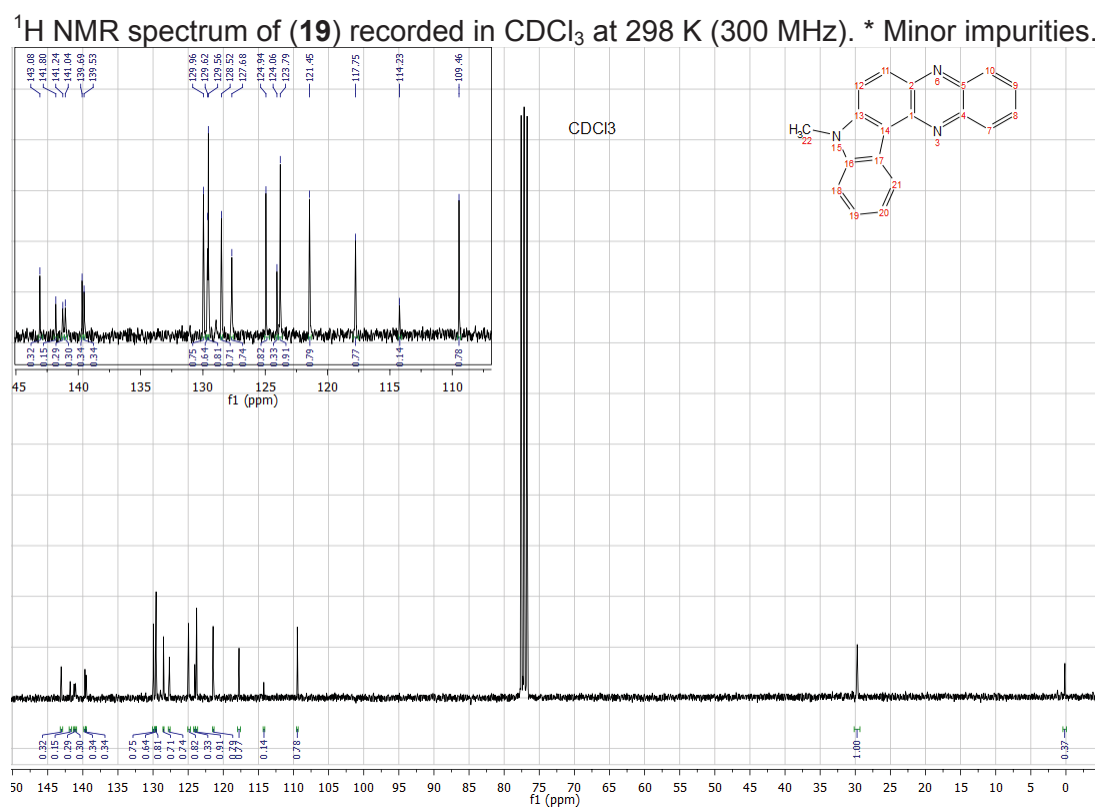
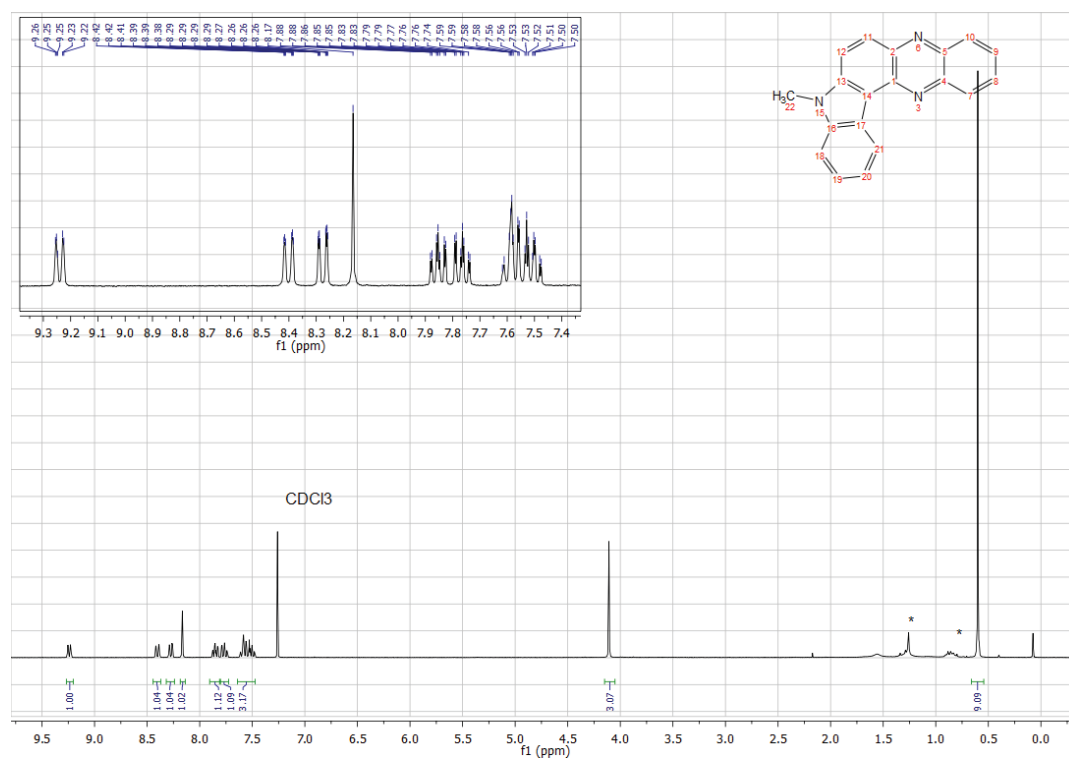
¹³C-NMR spectrum of (18j) recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

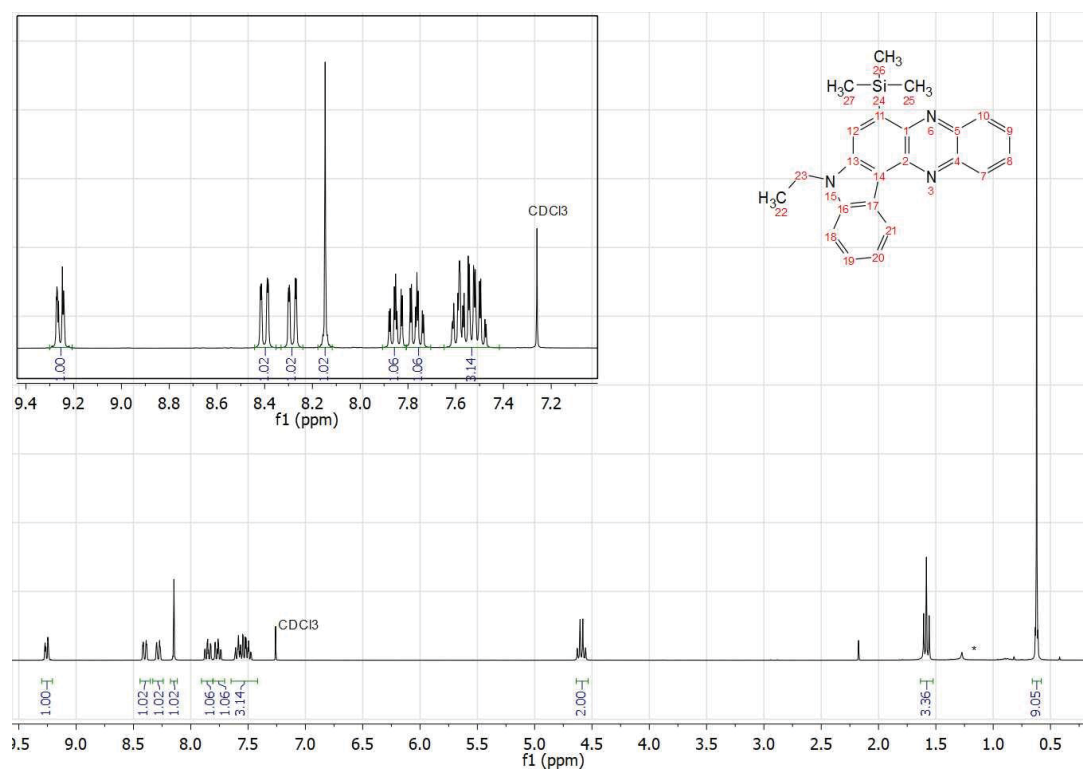
2-(1-Ethyl-5-methoxy-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)quinoxalin (18k)

¹H-NMR spectrum of **(18k)** recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.

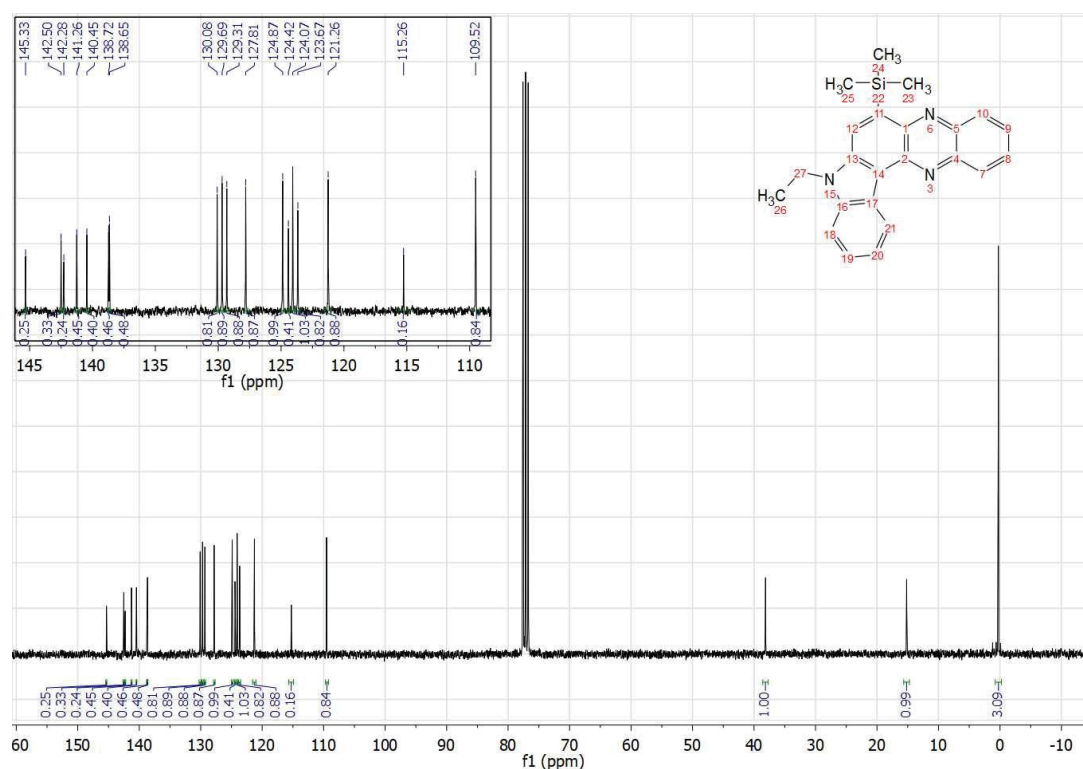


¹³C-NMR spectrum of **(18k)** recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

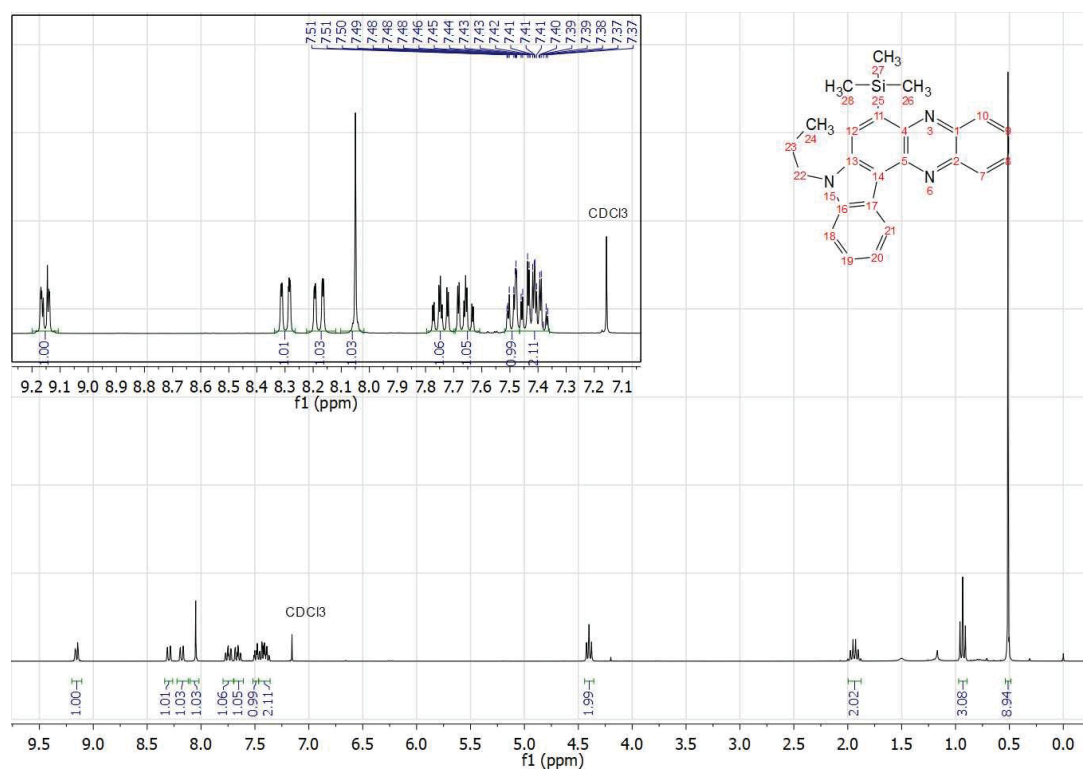
8-Methyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazine (19)

8-Ethyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (20b)

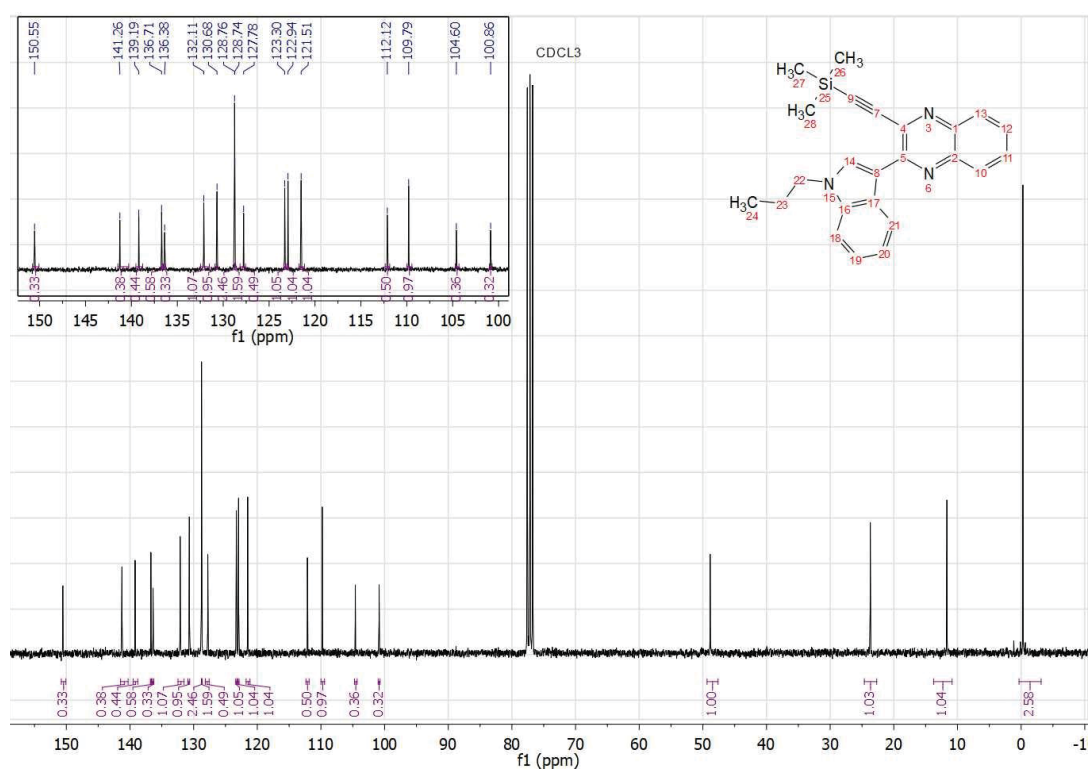
¹H NMR spectrum of **(20b)** recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.



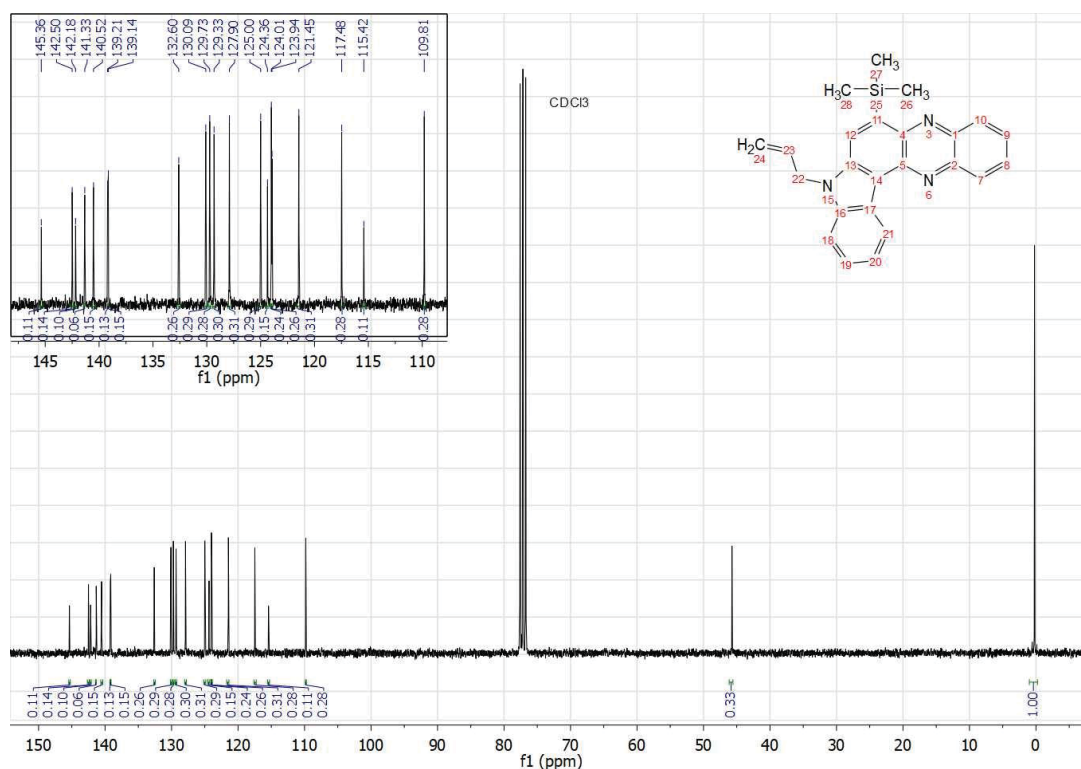
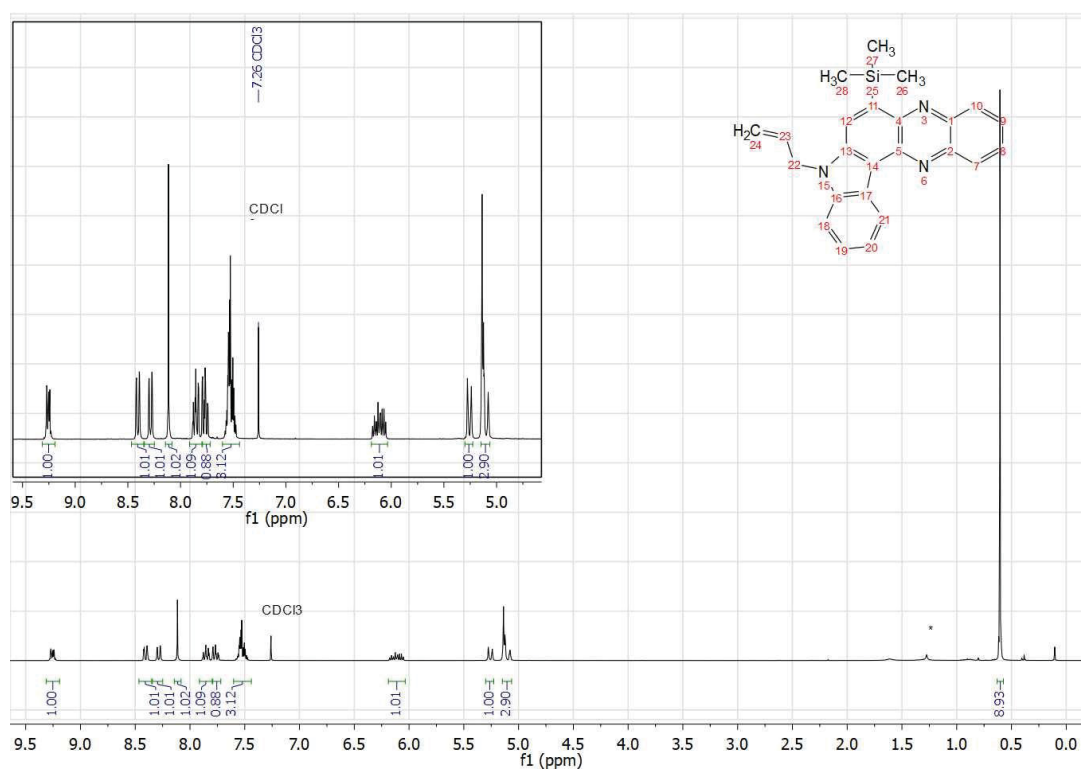
¹³C NMR spectrum of **(20b)** recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

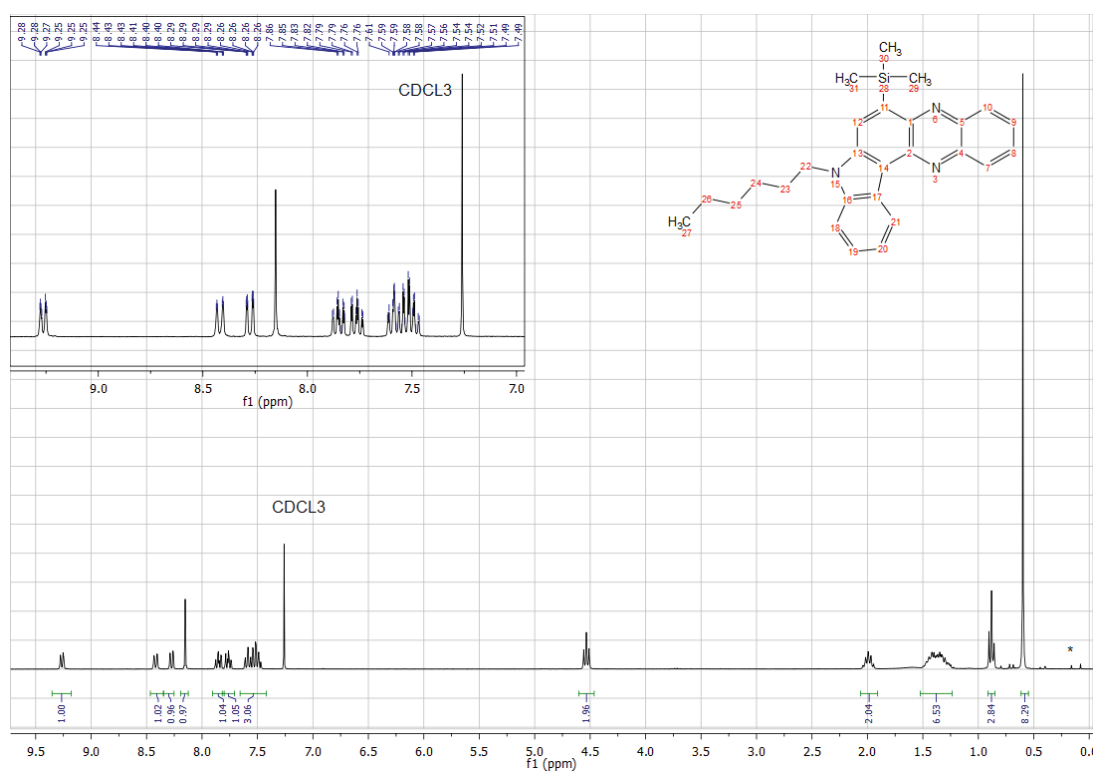
8-Propyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazine (20c)

¹H NMR spectrum of **(20c)** recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.

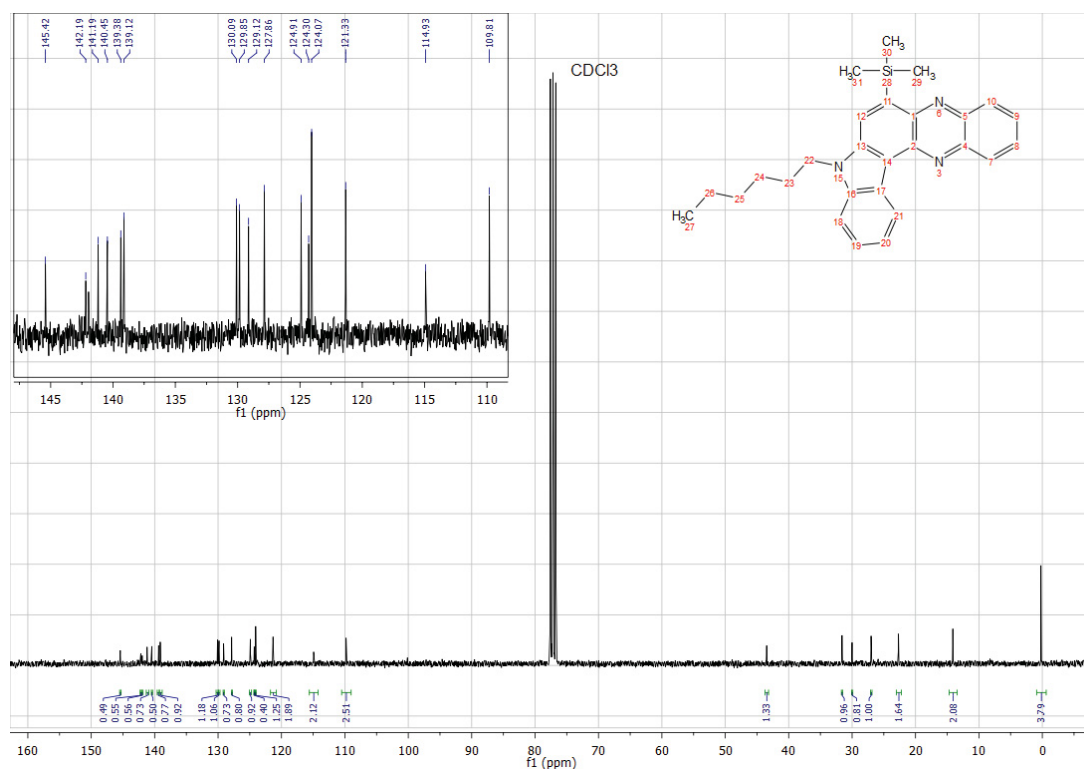


¹³C NMR spectrum of **(20c)** recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

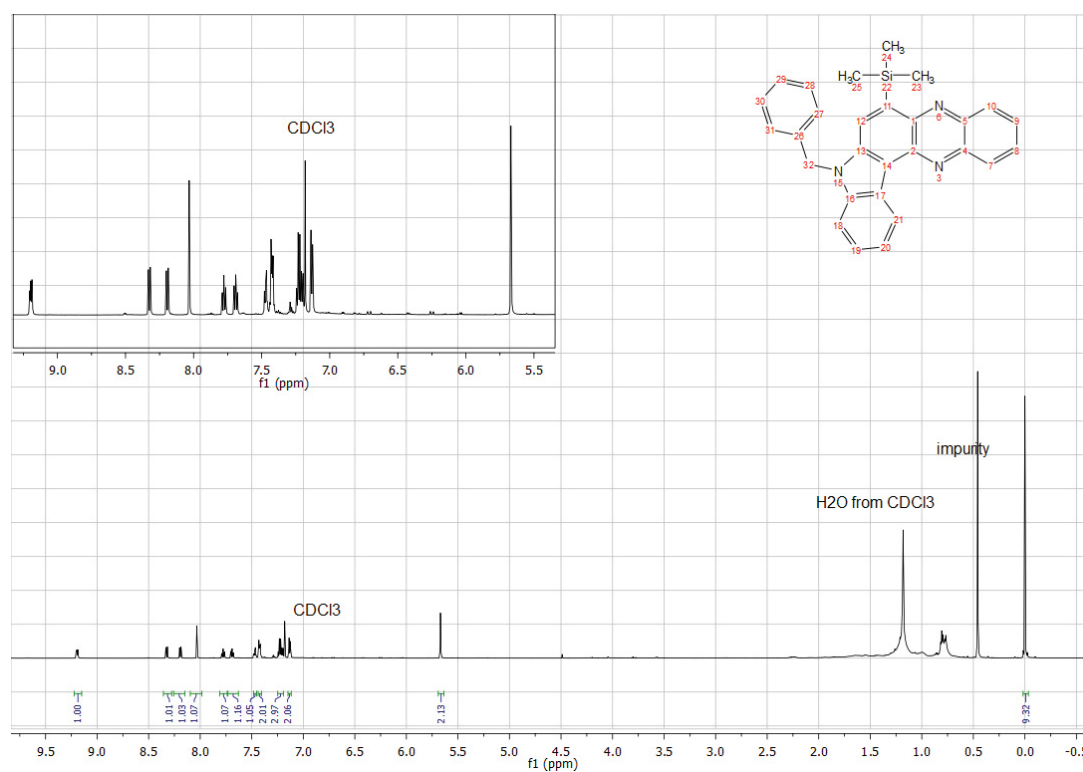
8-Allyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (20d)

8-Hexyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (20e)

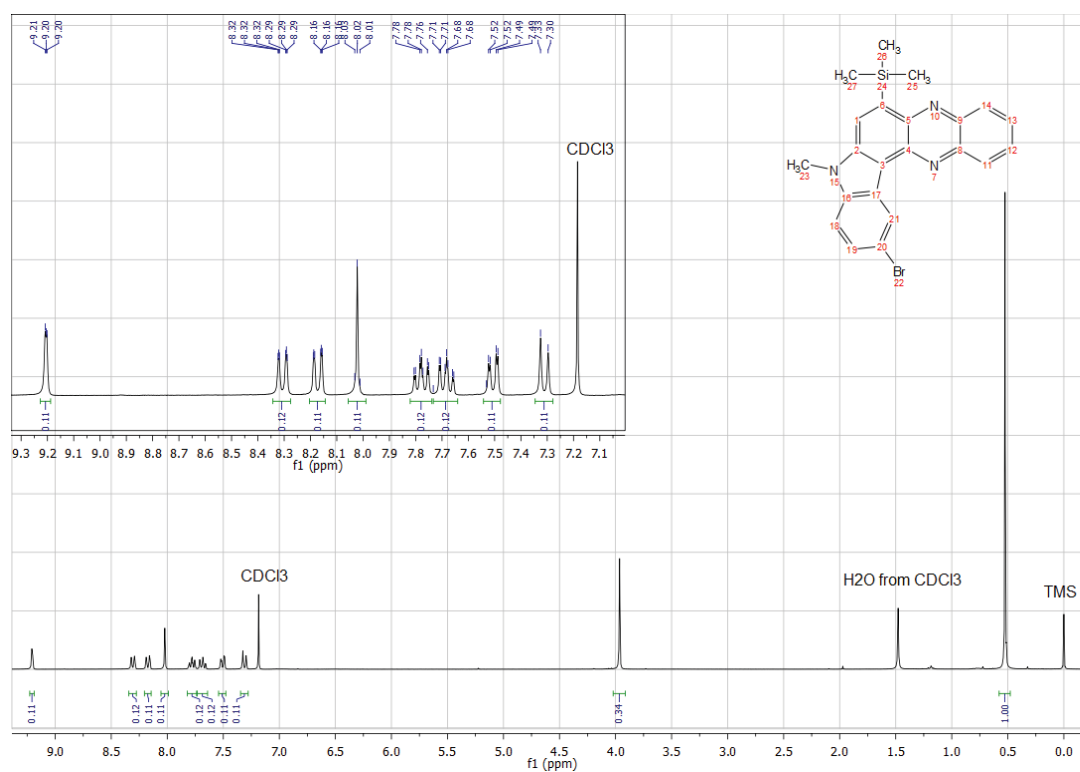
¹H NMR spectrum of **(20e)** recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.



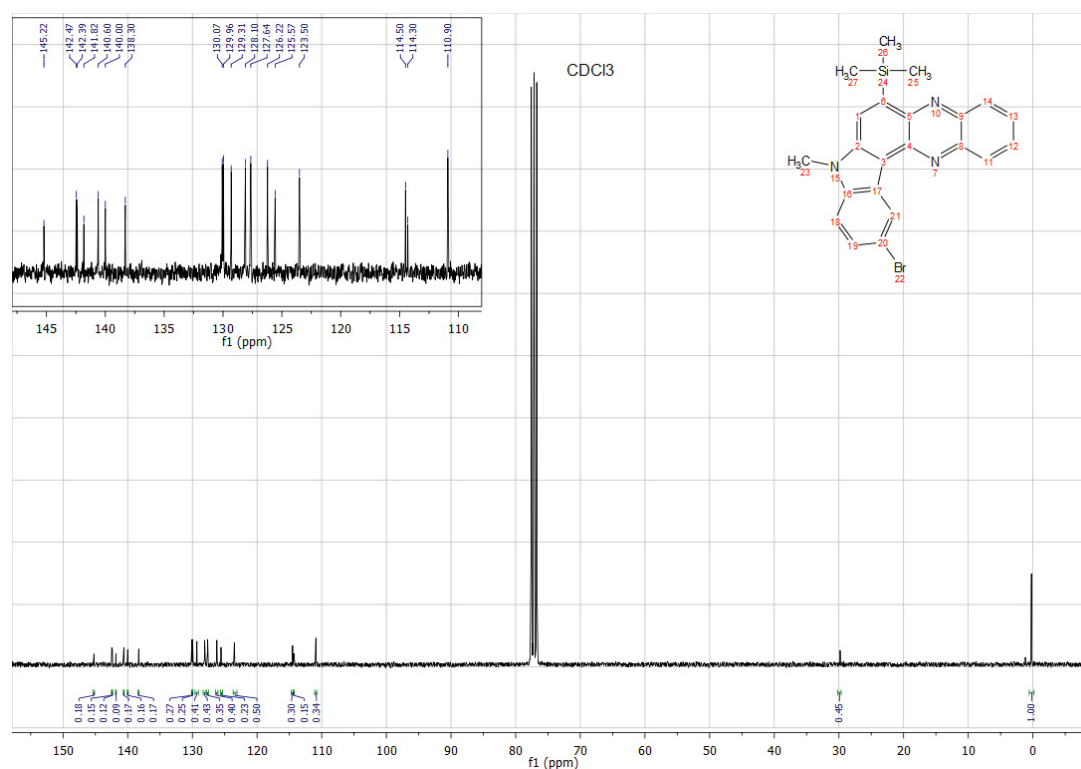
¹³C NMR spectrum of **(20e)** recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

8-Benzyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (20f)

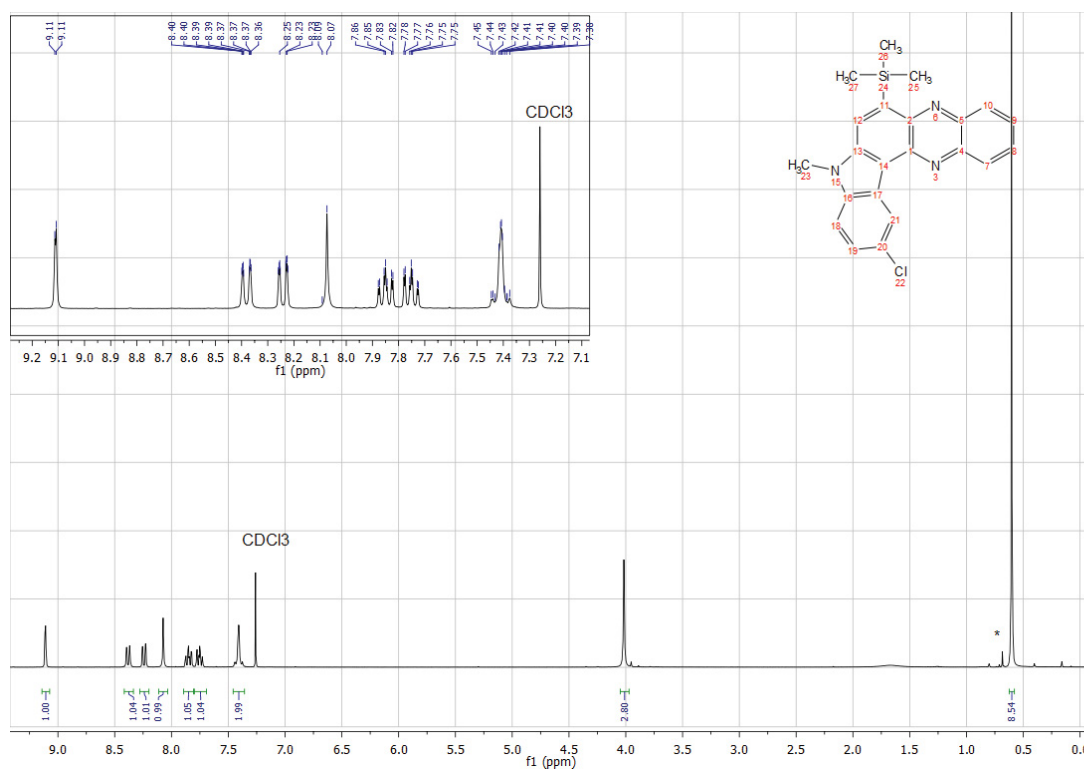
^1H NMR spectrum of (**20f**) recorded in CDCl_3 at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.

11-Bromo-8-methyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (20g)

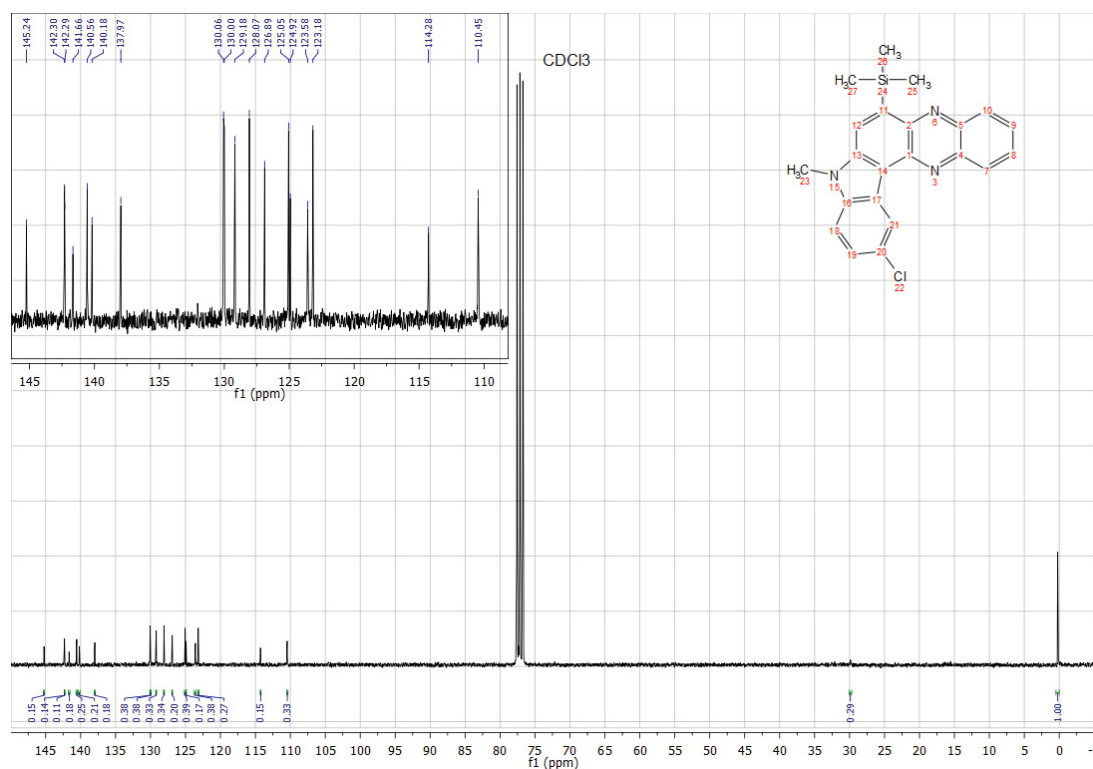
¹H NMR spectrum of **(20g)** recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.



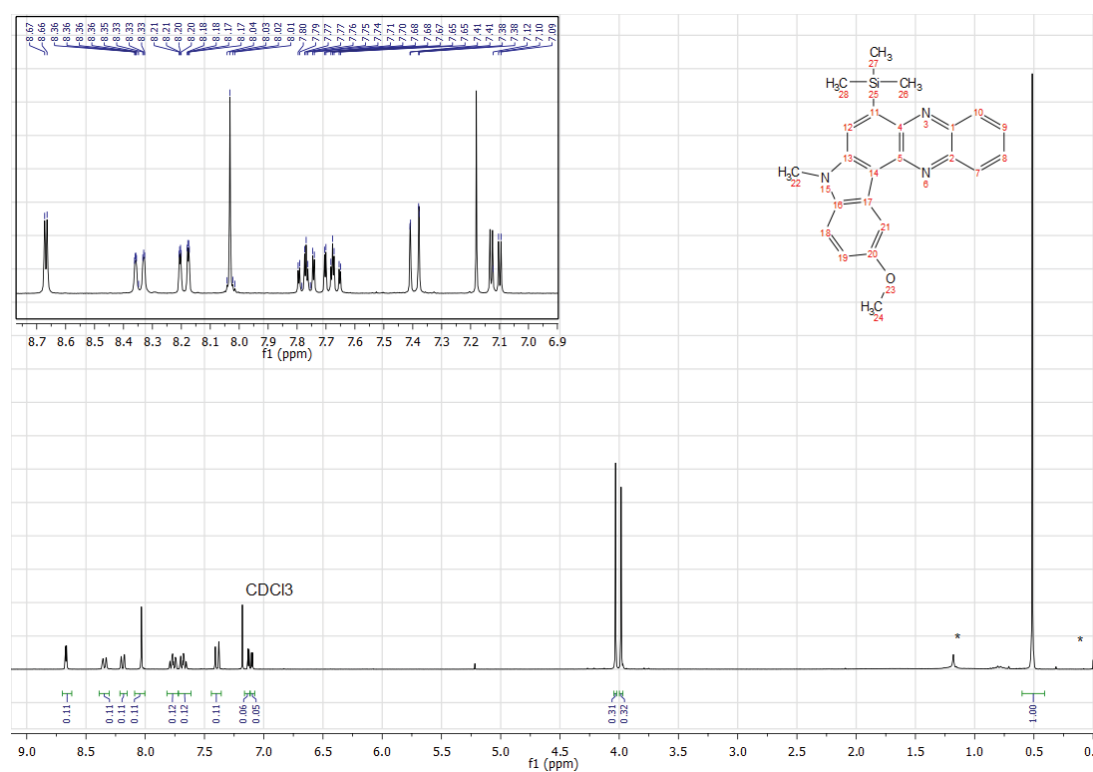
¹³C NMR spectrum of **(20g)** recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

2-(5-Chloro-1-methyl-1*H*-indol-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (20h)


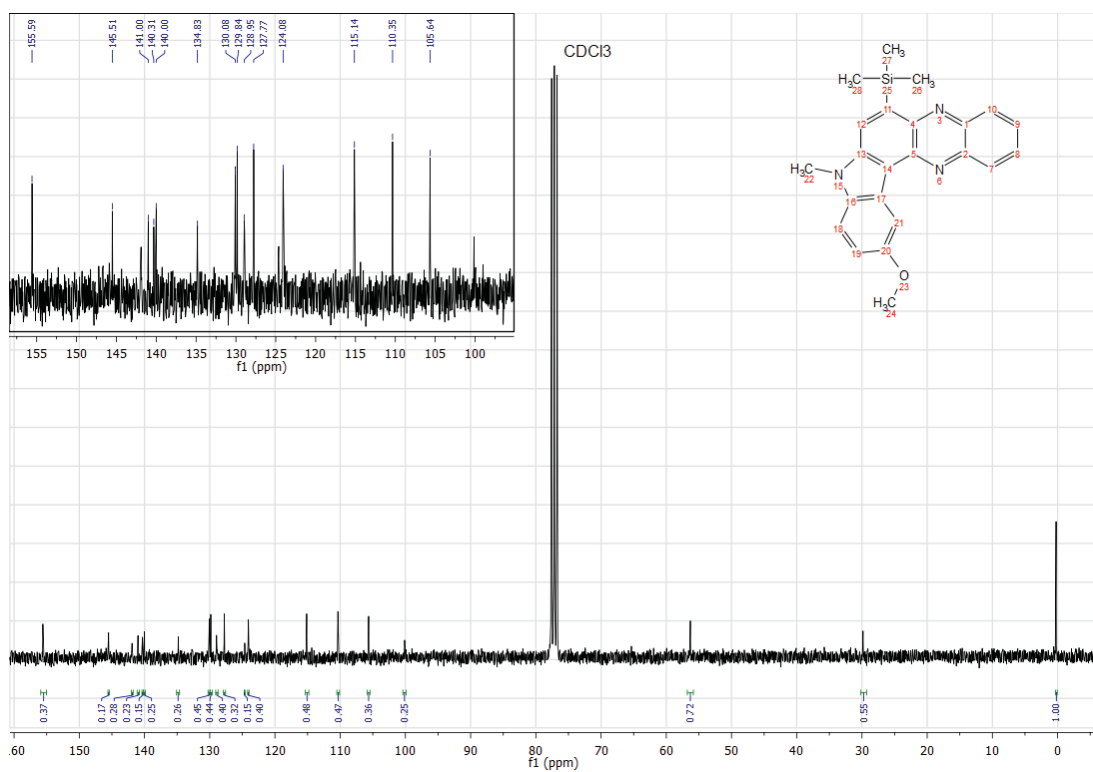
¹H NMR spectrum of **(20h)** recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.



¹³C NMR spectrum of **(20h)** recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

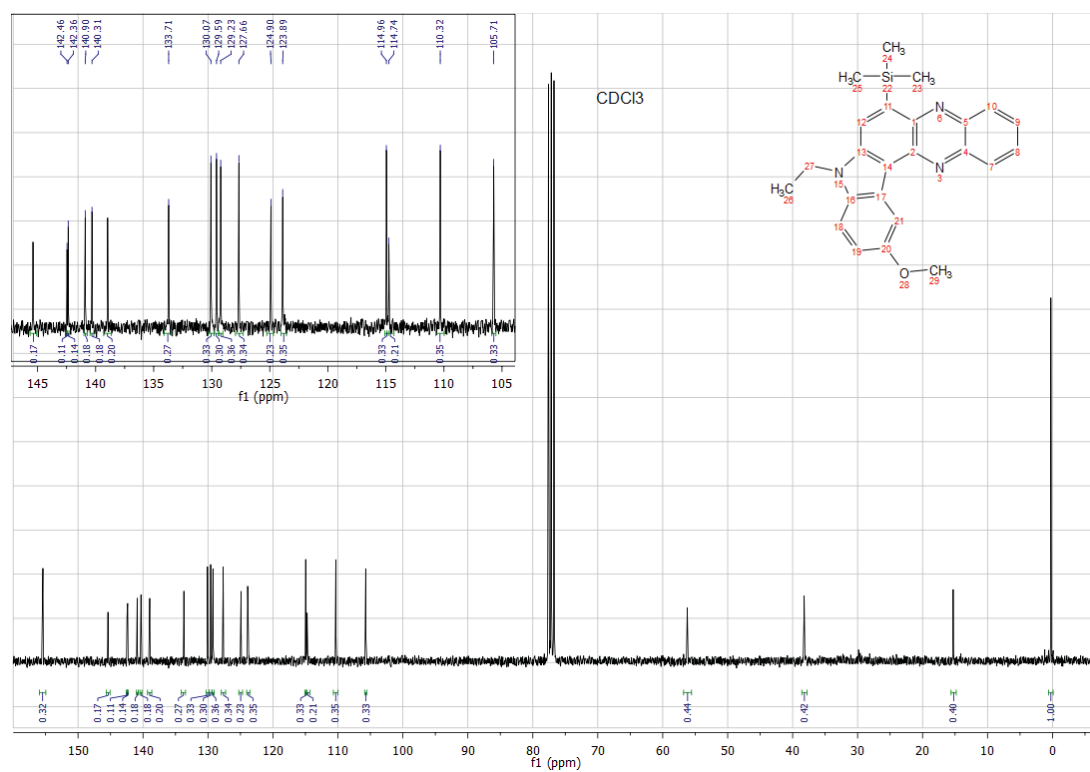
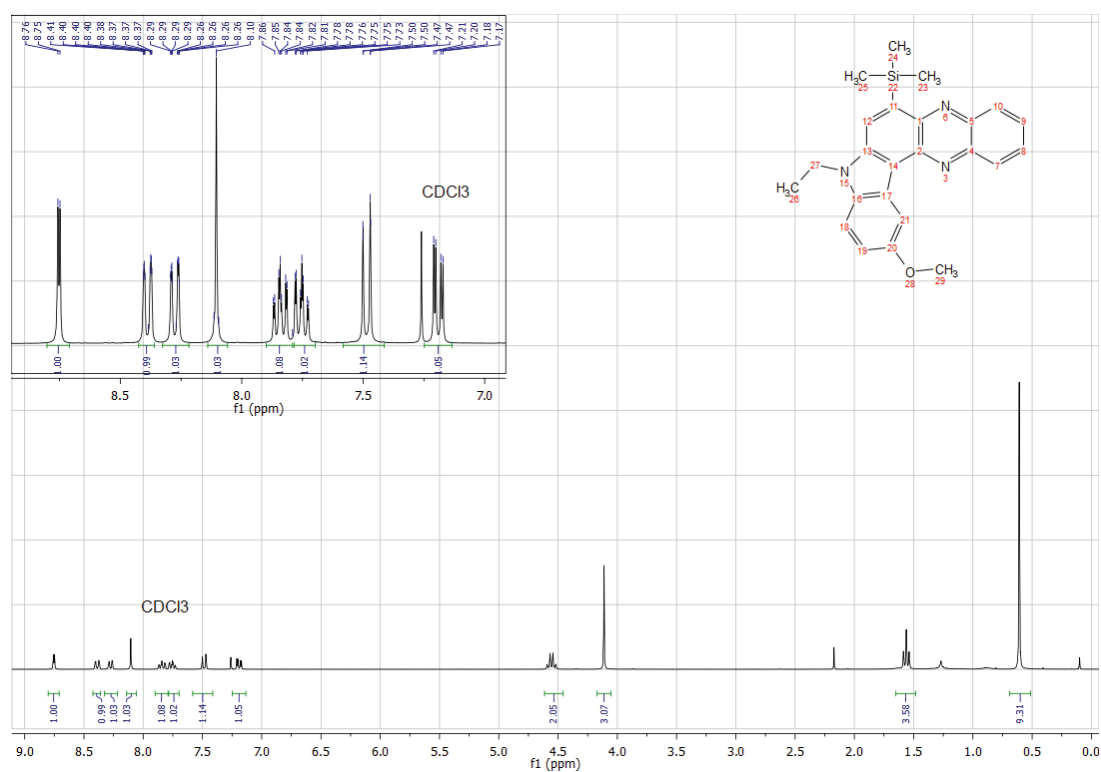
11-Methoxy-8-methyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (20i)

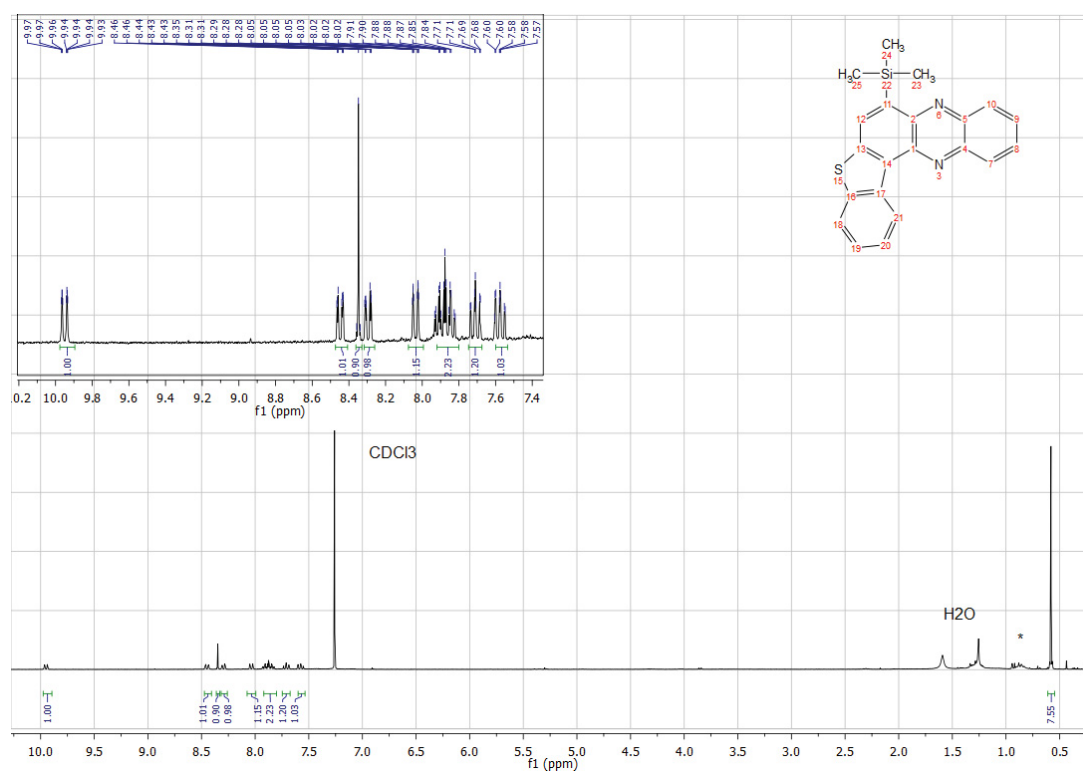
¹H NMR spectrum of **(20i)** recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.



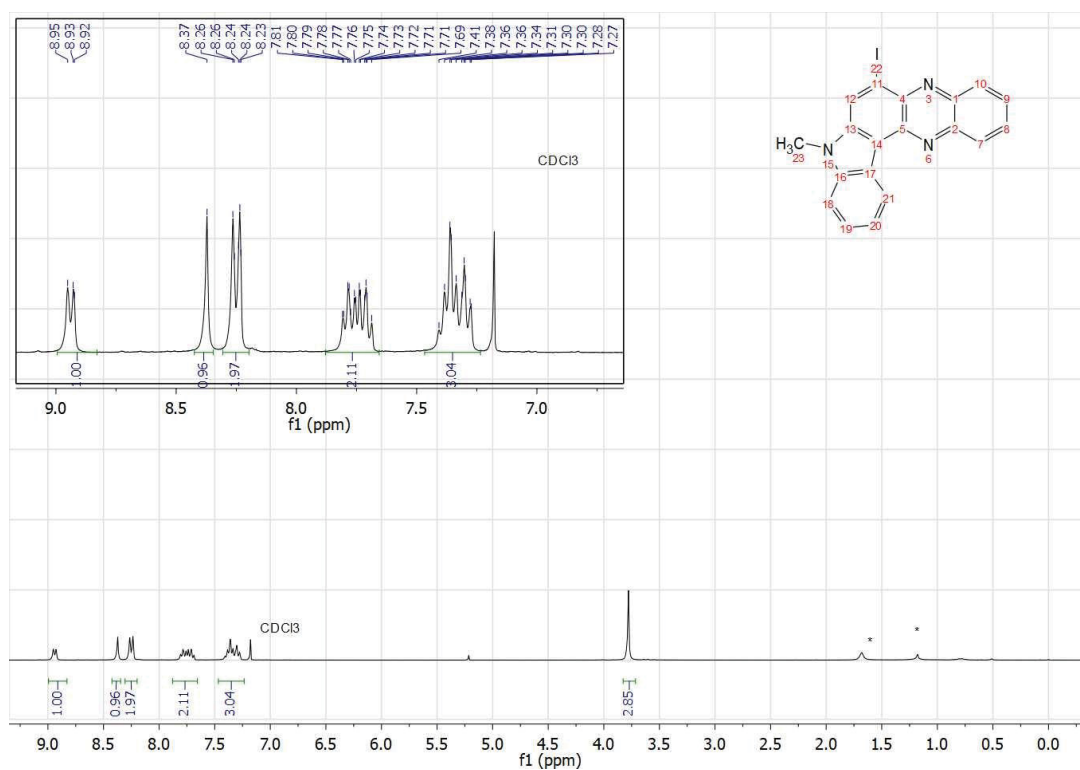
¹³C NMR spectrum of **(20i)** recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

11-Methoxy-8-methyl-6-(trimethylsilyl)-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (20j)

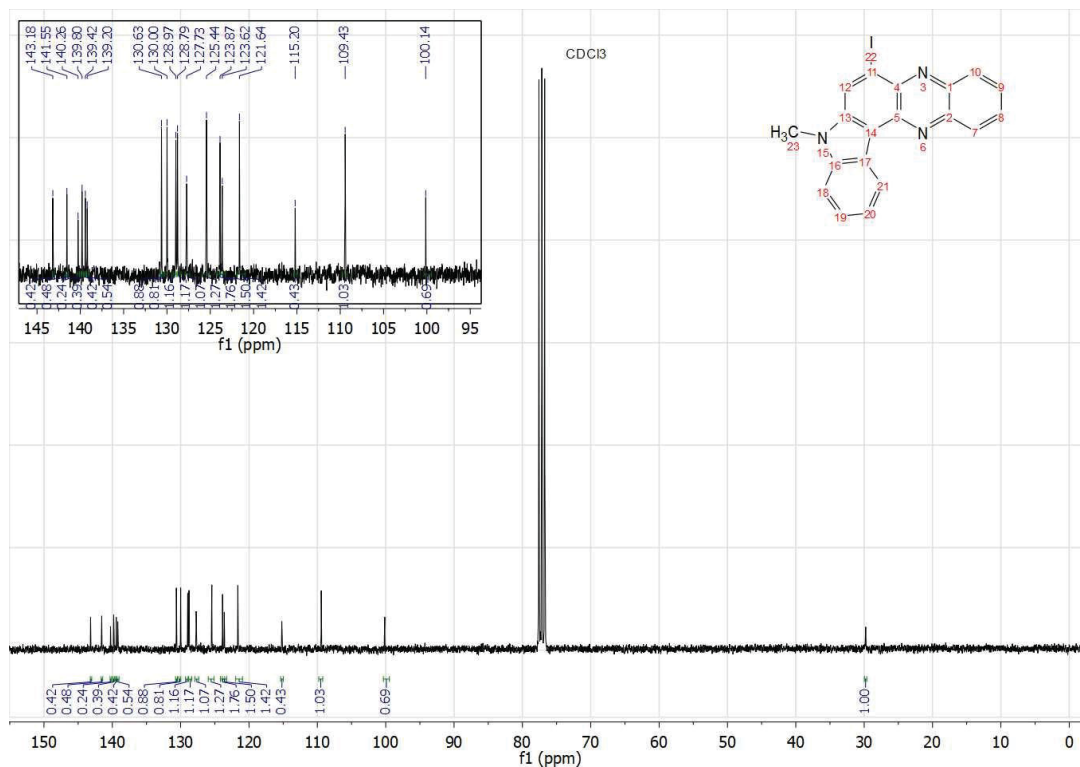


2-(Benzo[b]thiophen-3-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)chinoxalin (20k)

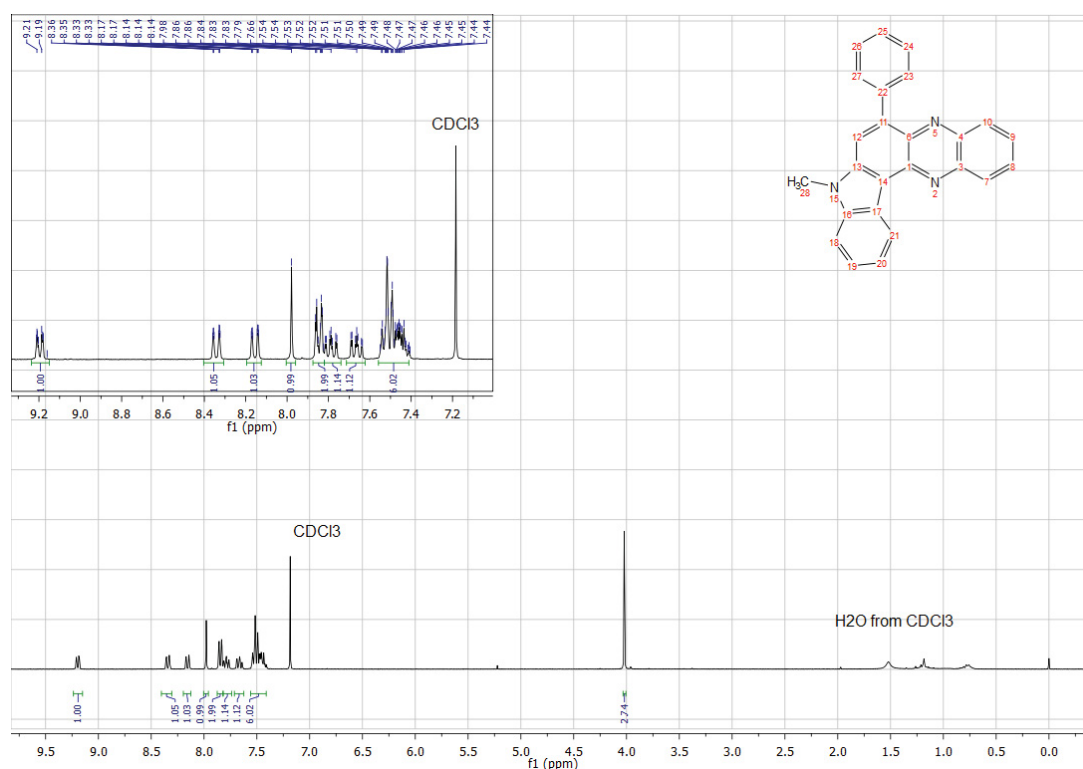
6-Iodo-8-methyl-8H-indolo[3,2-a]phenazin (21)



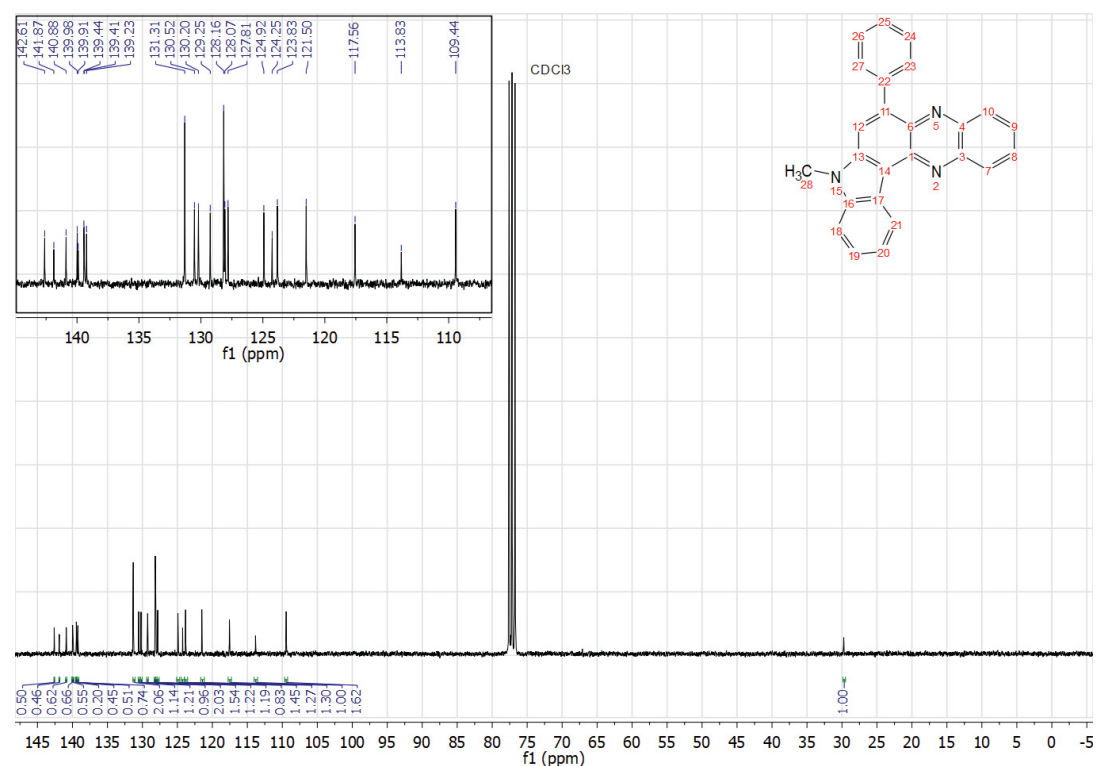
¹H-NMR spectrum of (21) recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.



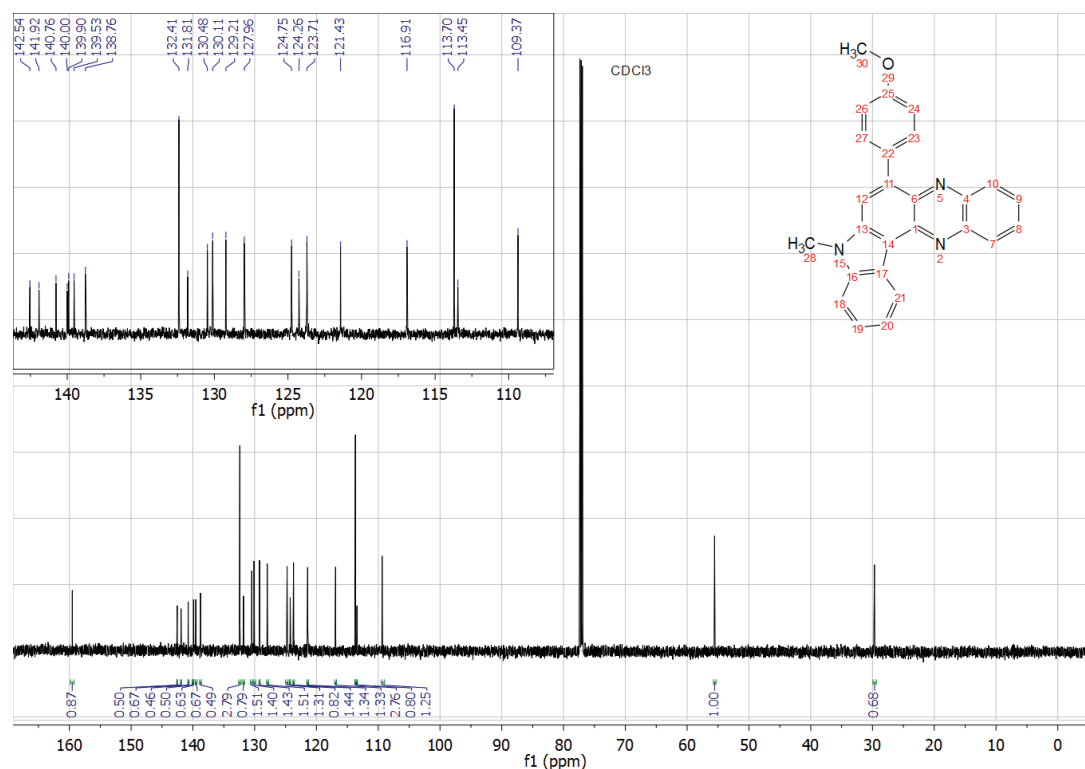
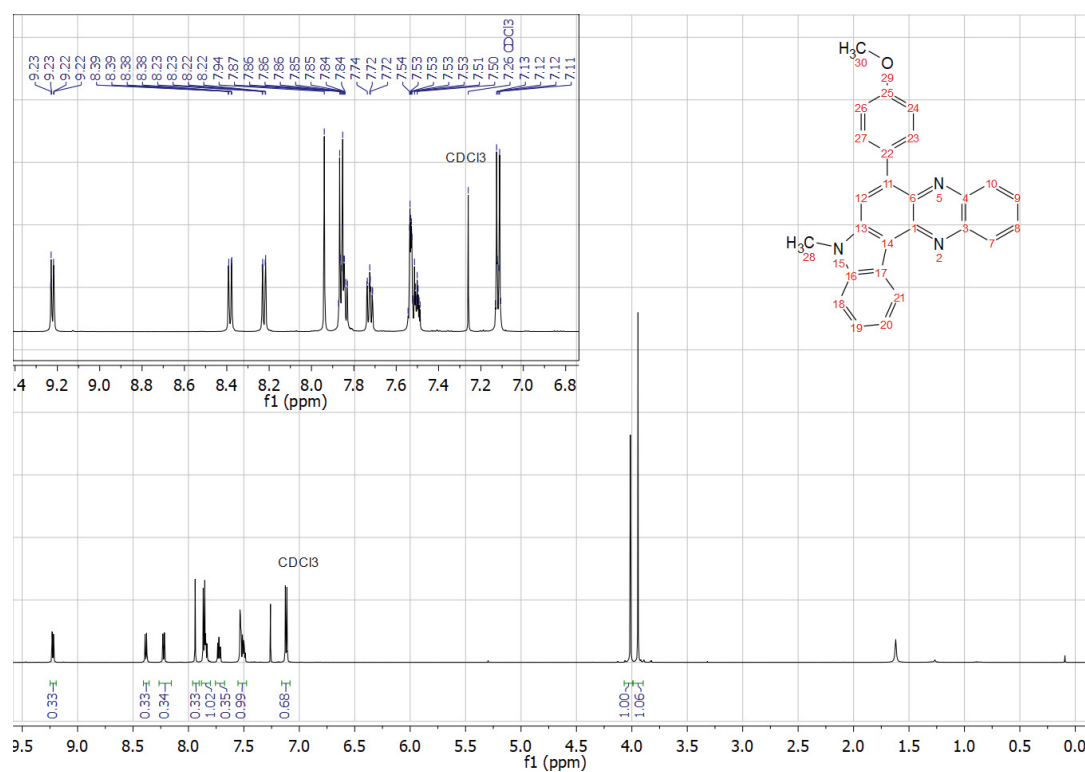
¹³C NMR spectrum of (21) recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

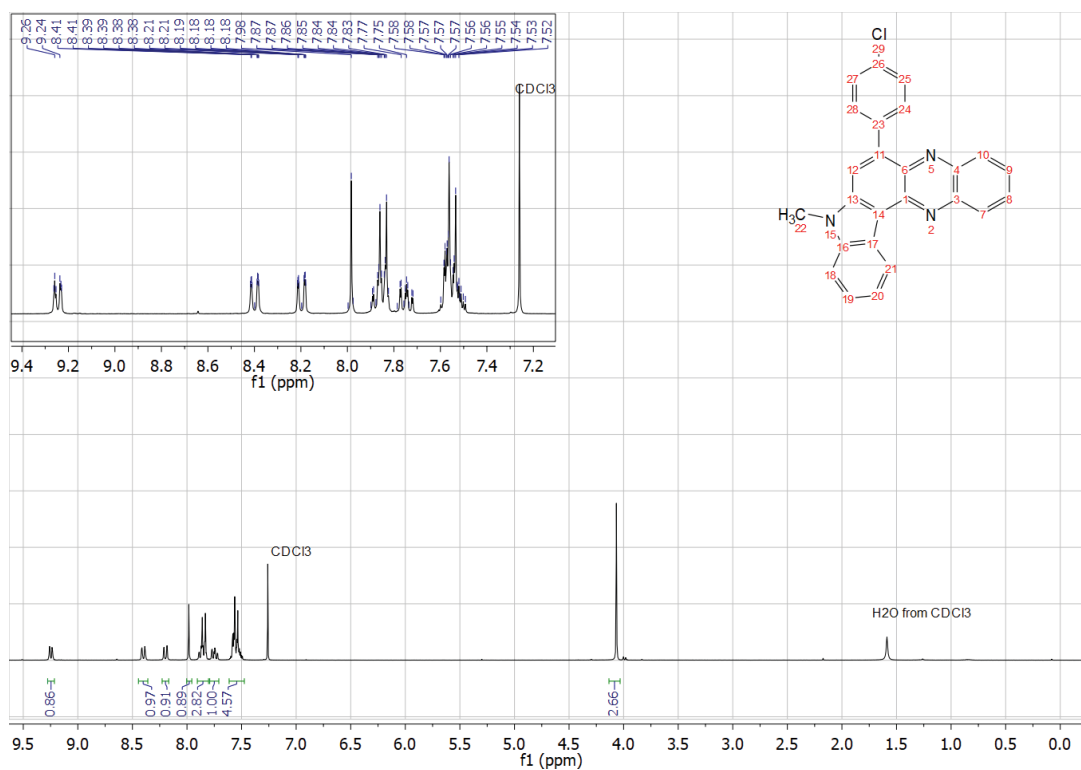
8-Methyl-6-phenyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (22a)

¹H-NMR spectrum of (22a) recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.

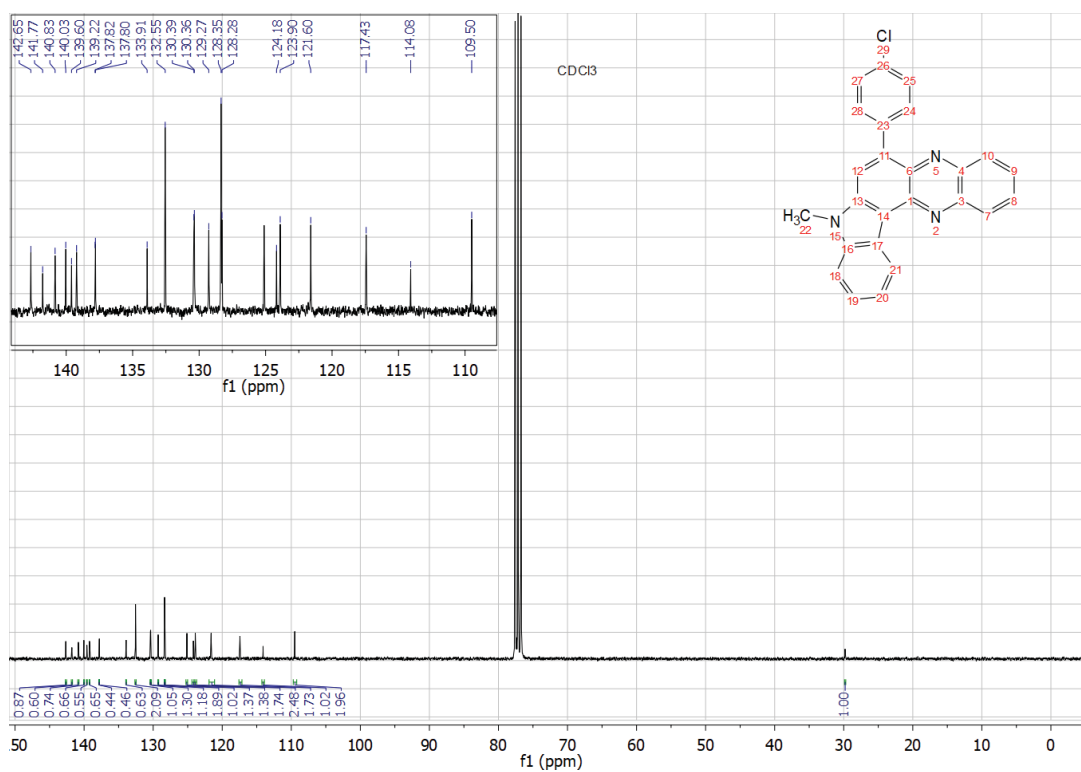


¹³C-NMR spectrum of (22a) recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

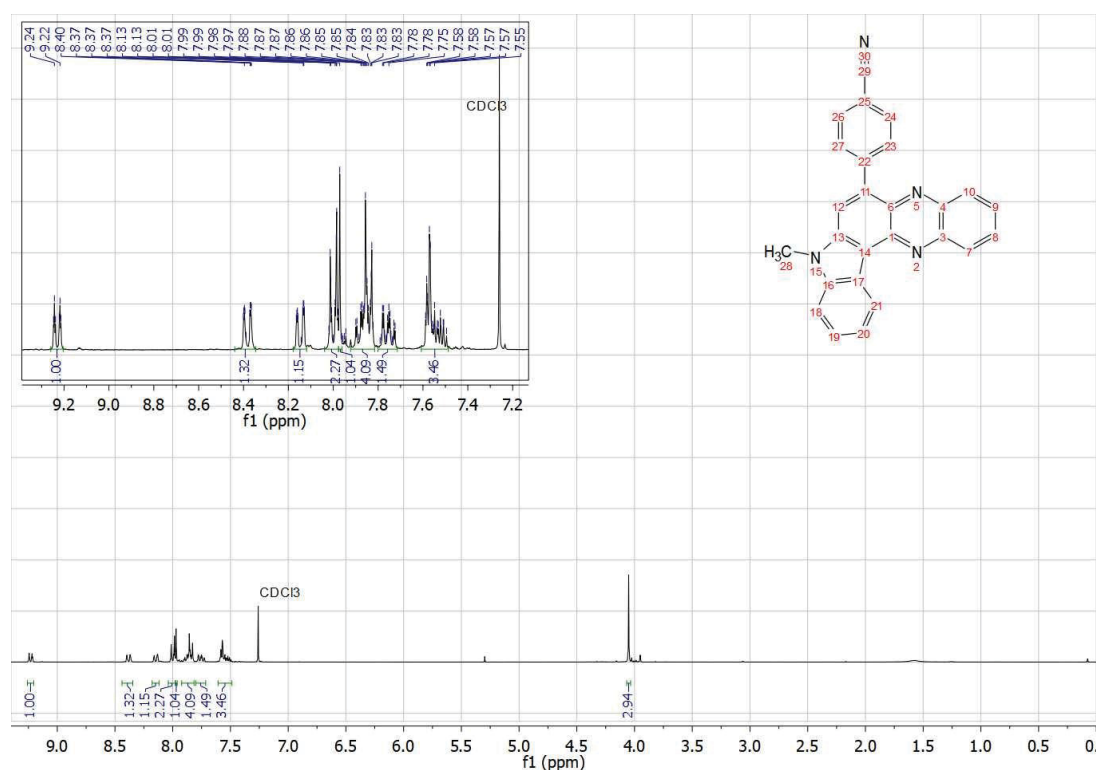
6-(4-Methoxyphenyl)-8-methyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (22c)

6-(4-Chlorophenyl)-8-methyl-8*H*-indolo[3,2-*a*]phenazin (22d)

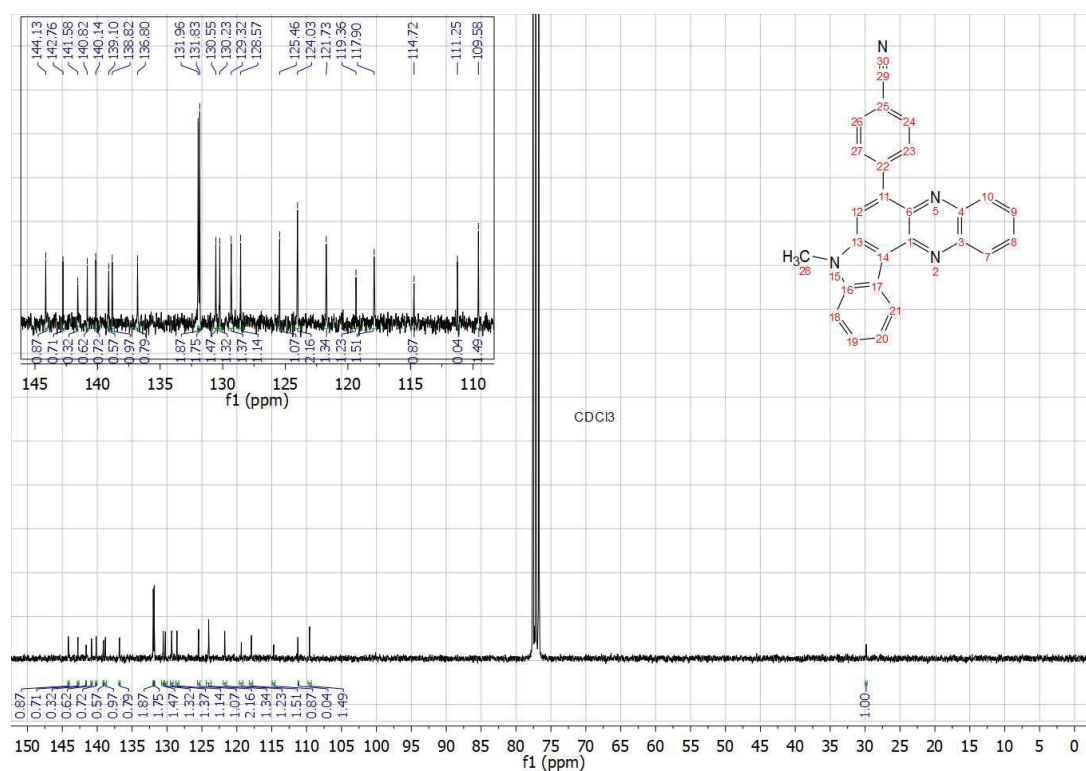
¹H NMR spectrum of **(22d)** recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.



¹³C NMR spectrum of **(22d)** recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

4-(8-Methyl-8H-indolo[3,2-a]phenazin-6-yl)benzonitril (**22e**)

¹H NMR spectrum of (**22e**) recorded in CDCl₃ at 298 K (300 MHz). * Minor impurities.



¹³C NMR spectrum of (**22e**) recorded in CDCl₃ at 298 K (75 MHz). * Minor impurities.

10 Literaturverzeichnis

- [1] C. F. Gers, Inaugural-Dissertation: *Synthese, Reaktivität und photophysikalische Eigenschaften von 3-Ethynylchinoxalinen*, März **2014**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [2] P. M. Wright, I. B. Seiple, A. G. Myers, *Zur Rolle der chemischen Synthese in der Entwicklung antibakterieller Wirkstoffe*, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 8984-9014. DOI: 10.1002/ange.-201310843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8840-8869, DOI: 10.1002/anie.201310843
- [3] R. Breinbauer, I. R. Vetter, H. Waldmann, *Von Proteindomänen zu Wirkstoffkandidaten-Naturstoffe als Leitstrukturen für das Design und die Synthese von Substanzbibliotheken*. *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3002-3015. DOI: 10.1002/1521-3757(20020816)114:16<3002::AID-ANGE3002>3.0.CO;2-V; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2878-2890. DOI: 10.1002/1521-3773(20020816)41:16<2878::AID-ANIE2878>3.0.CO;2-B
- [4] T. Seitz, M. G. Hoffmann, H. Krämer, *Herbizide für die Landwirtschaft: Chemische Unkrautbekämpfung*. *Chem. unserer Zeit* **2003**, 37, 112-126. DOI: 10.1002/ciuz.200300279
- [5] S. W. Souci, *Ziele und Grenzen der chemischen Konservierung der Lebensmittel*. *Angew. Chem.* **1955**, 1, 16-25. DOI: 10.1002/ange.19550670105
- [6] S. Struckmeier, *Farben mit Geschichte - Naturfarbstoffe*. *Chem. unserer Zeit* **2003**, 37, 402-409. DOI: 10.1002/ciuz.200300275
- [7] M. Bruns: *Von Azurit, Indigo und Anilin. Zur Geschichte der blauen Farbe*. In: *Emil Ernst Ploß: Ein Buch von alten Farben. Technologie der Textifarben im Mittelalter mit einem Ausblick auf die festen Farben*. 6. Aufl. München **1989**, ISBN 978-3-89164-060-9, S. 14–20.
- [8] F. M. Feldhaus, *Die Technik der Vorzeit, der geschichtlichen Zeit und der Naturvölker*. Engelmann, Leipzig und Berlin **1914**, S. 843.
- [9] K. G. Gilbert, D. T. Cooke: *Dyes from plants: Past usage, present understanding and potential*. In: *Plant Growth Regulation*. **2001**, 34, 57-69. DOI: 10.1023/A:1013374618870
- [10] K. Hübner, *150 Jahre Mauvein*. *Chem. unserer Zeit* **2006**, 40, 274-275. DOI: 10.1002/ciuz.200690054
- [11] H. Hartmann, *Funktionelle Farbstoffe im Wandel der Zeiten*. Innovationsforum Bitterfeld-Wolfen, WILEY-VCH, Weinheim, **2012**.
- [12] D. M. Sturmer, *Special Topics in Heterocyclic Compounds*, Vol. 30, A. Weissberger, E. C. Taylor (Hrsg.), J. Wiley & Sons, New York **1977**, S. 441-587
- [13] P. Griess, *Vorläufige Notiz über einige neue Verbindungen, welche Wasserstoff durch Stickstoff vertreten enthalten*. *Liebigs Ann. Chem.* **1860**, 113, 334-339. DOI:10.1002/jlac.18601130307
- [14] A. Baeyer, V. Villiger, *Dibenzalacetone und Triphenylmethan. Ein Beitrag zur Farbtheorie*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, 35, 1189-1201. DOI: 10.1002/cber.19771100912
- [15] H. Labhart, *Zur quantitativen Beschreibung des Einflusses von Substituenten auf das Absorptionsspektrum ebener Molekeln. Anwendung auf Anthrachinon*. *Helv. Chim. Acta* **1957**, 57, 1410-1420. DOI: 10.1002/hlca.19570400528
- [16] J. Griffiths, *Funktionelle Farbstoffe. Ein neuer Trend in der Farbstoffchemie*. *Chem. unserer Zeit* **1993**, 1, 21-31. DOI: 10.1002/ciuz.19930270104
- [17] A. Dorlars, C.-W. Schellhammer, J. Schroeder, *Heterocyclen als Bausteine neuer optischer Aufheller*. **1975**, 19, 693-707. DOI: 10.1002/ange.19750871904
- [18] S. Albrecht, H. Brand, W. Adam, *Chemilumineszenz-Reaktionen Anwendungen in der klinischen Chemie, Biochemie und Medizin*. *Chem. unserer Zeit* **1990**, 5, 227-238. DOI: 10.1002/ciuz.19900240507
- [19] H. D. K. Drew, F. H. Pearman, *Chemiluminescent organic compounds. Part II. The effect of substituents on the closure of phthalhydrazides to 5- and 6-membered rings*. *J. Chem. Soc.* **1937**, 0, 26-33. DOI: 10.1039/JR9370000026
- [20] F. P. Schäfer, W. Schmidt, J. Volze, *Organic dye solution laser*. *Appl. Phys. Lett.* **1966**, 9, 306-309. DOI: 10.1063/1.1754762
- [21] H. E. Katz, Z. Bao, S. Gilat, *Synthetic chemistry for Ultrapure, Processable, and High-Mobility Organic Transistor Semiconductors*. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 359-369. DOI: 10.1021/ar990114j
- [22] A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Metallfreie organische Farbstoffe für farbstoffsensibilisierte Solarzellen – von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu Designregeln*. *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2510-2536. DOI: 10.1002/ange.200804709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2474-2499. DOI: 10.1002/anie.200804709

- [23] J. M. Warman, M. P. de Haas, G. Dicker, F. C. Grozema, J. Piris, M. G. Debije, *Charge Mobilities in Organic Semiconducting Materials Determined by Pulse-Radiolysis Time-Resolved Microwave Conductivity: π -Bond-Conjugated Polymers versus π - π -Stacked Discotics*. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4600-4609. DOI: 10.1021/cm049577w
- [24] A. Buryak, K. Severin, *Dynamic Combinatorial Libraries of Dye Complexes as Sensors*. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8149-8152. DOI: 10.1002/ange.200502827
- [25] T. Michinobu, F. Diederich, *Die [2+2]-Cycloadditions-Retroelektrocyclisierungs(CA-RE)-Klick-Reaktion: ein einfacher Zugang zu molekularen und polymeren Push-pull-Chromophoren*. *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3612-3638. DOI: 10.1002/ange.201711605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3552-3577. DOI: 10.1002/anie.201711605
- [26] T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *Phenothiazinyl Rhodanylidene Merocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells*. *J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 3704-3715. DOI: 10.1021/jo202608w
- [27] A. Nadler, C. Schultz, *Die Stärken fluorogener Sonden*. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2466-2469. DOI: 10.1002/ange.201209733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2408-2410, DOI: 10.1002/anie.201209733
- [28] A. Minta, J. P. Y. Kao, R. Y. Tsien, *Fluorescent indicators for cytosolic calcium based on rhodamine and fluorescein chromophores*. *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 8171-8178.
- [29] N. L. Gilbert, *The atom and the molecule*. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *4*, 762-785. DOI: 10.1021/ja02261a002
- [30] J. B. Hendrickson, *Systematic synthesis design. IV. Numerical codification of construction reactions*. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5784-5800. DOI: 10.1021/ja00853a023.
- [31] W. R. J. D. Galloway, A. Isidro-Llobet, D. R. Spring, *Diversity-oriented synthesis as a tool for the discovery of novel biologically active small molecules*. *Nature Comm.* **2010**, *80*, 1-13. DOI: 10.1038/ncomms108
- [32] (a) T. J. J. Müller, D. M. D'Souza, *Diversity-oriented syntheses of functional π -systems by multicomponent and domino reactions*. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 609-620. DOI: 10.1351/pac200880030609; (b) T. J. J. Müller, *Functional Organic Materials. Syntheses, Strategies, and Applications*, T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz (Hrsg.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**, S. 179-223.
- [33] Für aktuelle Reviews, siehe: (a) T. Gaich, P. S. Baran, *Aiming for the ideal synthesis*. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4657-4673. DOI: 10.1021/jo1006812; (b) P. A. Wender, V. A. Verma, T. J. Paxton, T. H. Pillow, *Function-oriented synthesis, step economy, and drug design*. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 40-49. DOI: 10.1021/ar700155p; (c) P. A. Clarke, S. Santos, W. H. C. Martin, *Combining pot, atom and step economy (PASE) in organic synthesis. Synthesis of tetrahydropyran-4-ones*. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1-4. DOI: 10.1039/B700923B; (d) T. Newhouse, P. S. Baran, R. W. Hoffmann, *The economies of synthesis*. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3010-3021. DOI: 10.1039/B821200G; (e) E. Ruijter, R. Scheffelaar, R. V. A. Orru, *Mehrkomponentenreaktionen als Weg zu molekularer Komplexität und Diversität*. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6358-6371. DOI: 10.1002/ange.20100651; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6234-6246. DOI: 10.1002/anie.201006515
- [34] (a) N. T. Patil, V. S. Shinde, B. Gajula, *A one-pot catalysis: the strategic classification with some recent examples*. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 211-224. DOI: 10.1039/C1OB06432K; (b) J. M. Lee, Y. Na, H. Han, S. Chang, *Cooperative multi-catalyst systems for one-pot organic transformations*. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 302-312. DOI: 10.1039/B309033G; (c) A. J. Burke, V. Marinho, O. Furtado, *Recent multiple transition metal catalysed single-pot reactions*. *Curr. Org. Synth.* **2010**, *7*, 94-119. DOI: 10.2174/157017910790820283; (d) G. M. Ziarani, R. Moradi, T. Ahmadi, N. Lashgari, *Recent advances in the application of indoles in multicomponent reactions*. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 12069-12103. DOI: 10.1039/c7ra13321a
- [35] (a) J. Zhu, Q. Wang, M. Wang, *Multicomponent Reactions in Organic Synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2015**; (b) (a) P. Slobbe, E. Ruijter, R. V. A. Orru, *Recent Applications of Multicomponent Reactions in Medicinal Chemistry*. *Med. Chem. Comm.* **2012**, *3*, 1189-1218. DOI: 10.1039/C2MD20089A; (b) A. Dömling, W. Wang, K. Wang, *Chemistry and Biology of Multicomponent Reactions*. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3083-3135. DOI: 10.1021/cr100233r
- [36] B. B. Toure, D. G. Hall, *Natural Product Synthesis Using Multicomponent Reaction Strategies*. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4439-4486. DOI: 10.1021/cr800296p
- [37] (a) B. H. Rotstein, S. Zaretsky, V. Rai, A. K. Yudin, *Small Heterocycles in Multicomponent Reactions*. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8323-8359. DOI: 10.1021/cr400615v; (b) A. Dömling,

- Recent Developments in Isocyanide Based Multicomponent Reactions in Applied Chemistry. Chem. Rev.* **2006**, 106, 17-89. DOI: 10.1021/cr0505728
- [38] (a) D. M. D'Souza, T. J. J. Müller, *Multi-component syntheses of heterocycles by transition-metal catalysis. Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1095-1108. DOI: 10.1039/B608235C; (b) L. Levi, T. J. J. Müller, *Multicomponent syntheses of functional chromophores. Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 2825-2846. DOI: 10.1039/C5CS00805K; (c) T. Lessing, T. J. J. Müller, *Sequentially Palladium-Catalyzed Processes in One-Pot Syntheses of Heterocycles. Appl. Sci.* **2015**, 5, 1803. DOI: 10.3390/app5041803
- [39] G. S. Scatena, A. F. de la Torre, Q. B. Cass, D. G. Rivera, M. W. Paixão, *Multicomponent Approach to Silica-Grafted Peptide Catalysts: A 3 D Continuous-Flow Organocatalytic System with Online Monitoring of Conversion and Stereoselectivity. ChemCatChem.* **2014**, 6, 3208-3214. DOI: 10.1002/cctc.201402501
- [40] (a) J. Zhang, M. Mulumba, H. Ong, W. D. Lubell, *Diversity-Oriented Synthesis of Cyclic Azapeptides by A3-macrocyclization Provides High-Affinity CD36-Modulating Peptidomimetics. Angew. Chem.* **2017**, 129, 6381-6385. DOI: 10.1002/ange.201611685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 6284-6288; (b) J. R. Frost, C. C. G. Scully, A. K. Yudin, *Oxadiazole Grafts in Peptide Macrocycles. Nat. Chem.* **2016**, 8, 1105-1111. DOI: 10.1038/nchem.2636; (c) C. J. White, A. K. Yudin, *Contemporary Strategies for Peptide Macrocyclization. Nat. Chem.* **2011**, 3, 509-524. DOI: 10.1038/nchem.1062
- [41] L. F. Tietze, *Domino Reactions in Organic Synthesis. Chem. Rev.* **1996**, 96, 115-136. DOI: 10.1021/cr950027e
- [42] B. Trost, *The atom economy-a search for synthetic efficiency. Science* **1991**, 254, 1471-1477. DOI: 10.1126/science.1962206
- [43] T. J. J. Müller, *Science of Synthesis*, T. J. J. Müller (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2014**, S. 5-27.
- [44] (a) H. Bienaymé, C. Hulme, G. Oddon, P. Schmitt, *Maximizing Synthetic Efficiency: Multi-Component Transformations Lead the Way. Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3321-3329. DOI: 10.1002/1521-3765(20000915)6:18<3321::AID-CHEM3321>3.0.CO;2-A; (b) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Sequentielle Transformationen in der Organischen Chemie eine Synthesestrategie mit Zukunft. Angew. Chem.* **1993**, 105, 137-170. DOI: 10.1002/ange.19931050204; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 131-163. DOI: 10.1002/ange.19931050204
- [45] Eigene Darstellung nach: T. J. J. Müller, *Palladium-Copper Catalyzed Alkyne Activation as an Entry to Multicomponent Syntheses of Heterocycles. Top. Heterocycl. Chem.* **2010**, 25, 25-94. DOI: 10.1007/7081_2010_43
- [46] (a) A. Strecker, *Über die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper. Justus Liebigs Ann. Chem.* **1850**, 75, 27-45. DOI: 10.1002/jlac.-18500750103. (b) A. Strecker, *Über einen neuen aus Aldehyd-Ammoniak und Blausäure entstehenden Körper. J. Liebigs Ann. Chem.* **1854**, 91, 349-351. DOI: 10.1002/jlac.18540910309
- [47] A. Hantzsch, *Condensationsprodukte aus Aldehydammoniak und ketonartigen Verbindungen. Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, 14, 1637-1638. DOI: 10.1002/cber.18810140214.
- [48] A. Hantzsch, *Über das sogenannte Cyanaceton. Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 1473-1474. DOI: 10.1002/cber.189002301242
- [49] (a) P. Biginelli, *Über Aldehyduramide des Acetessigäthers. Chem. Ber.* **1891**, 24, 1317-1319. DOI: 10.1002/cber.189102401228; (b) P. Biginelli, *Über Aldehyduramide des Acetessigäthers. II. Chem. Ber.* **1891**, 24, 2962-2967. DOI: 10.1002/cber.189102402126
- [50] C. Mannich, W. Kröschke, *Über ein condensationsprodukt aus formaldehyd, ammoniak und antipyrin. Arch. Pharm.* **1912**, 250, 647-667. DOI: 10.1002/ardp.19122500151
- [51] M. Passerini, *Sopra gli isonitrili (I). Composto del p-isonitril-azobenzolo con acetone ed acido acetico. Gazz. Chim. Ital.* **1921**, 51, 126-129.
- [52] K. Gewald, E. Schinke, H. Böttcher, *Heterocyclen aus CH-aciden Nitrilen, VIII. 2-Amino-thiophene aus methylenaktiven Nitrilen, Carbonylverbindungen und Schwefel. Chem. Ber.* **1966**, 99, 94-100. DOI: 10.1002/cber.19660990116
- [53] (a) I. Ugi, *J. Prakt. Multikomponentenreaktionen (MCR). I. Perspektiven von Multikomponentenreaktionen und deren Bibliotheken. Chem./Chem. Ztg.* **1997**, 339, 499-516. DOI: 10.1002/prac.19973390193; (b) A. Dömling, I. Ugi, *Multikomponentenreaktionen mit Isocyaniden. Angew. Chem.* **2000**, 3300-3344. DOI: 10.1002/1521-3757(20000915)-112:18<3300:AID-ANGE3300>3.0.CO;2-Z; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3168-3220. DOI: 10.1002/1521-3773(20000915)39:18<3168::AID-ANIE3168>3.0.CO;2-U

- [54] S. L. Schreiber, *Target-oriented and diversity-oriented organic synthesis in drug discovery. Science* **2000**, 287, 1964. DOI: 10.1126/science.287.5460.1964
- [55] (a) P. J. Brignell, C. D. Johnson, A. R. Katritzky, N. Shakir, H. O. Tarhan, G. Walker, *Acidity Functions and the Protonation of Weak Bases, Part V.I Second Protonation of Diacid Bases. J. Chem. Soc. B* **1967**, 0, 1233-1235, DOI: 10.1039/J29670001233; (b) S. Gobec, U. Urleb, *Product Class 15: Quinoxalines in Science of Synthesis*, **2003**, 16, 848-851, DOI: 10.1055/sos-SD-016-01007
- [56] U. Urleb, S. Gobec, *Product Class 16: Phenazines in Science of Synthesis*, **2004**, 16, 913-943. DOI: 10.1055/sos-SD-016-01123
- [57] A. Chaudhary, J. M. Khurana, *Synthetic routes for phenazines: an overview. Res Chem Intermed* **2018**, 44, 1045-1083. DOI: org/10.1007/s11164-017-3152-8
- [58] A. Wohl, *Über die Einwirkung von Nitrobenzol auf Anilin bei Gegenwart von Alkali. Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 2442. DOI: org/10.1002/cber.190103402183
- [59] E. Bamberger, W. Ham, *Über das Verhalten einiger parasubstituierter Nitrosobenzole gegen konz. Schwefelsäure. Justus Liebigs Ann. Chem.* **1911**, 382, 82-128, DOI.org/10.1002/jlac.-19113820105
- [60] F. Kehrman, F. Cherpillod, *Neue Synthesen in der Gruppe der Chinon-imid-Farbstoffe. V. Über Synthesen ausgehend von Oxybenzochinon. Helv. Chim. Acta* **1924**, 7, 973-980. DOI.org/10.1002/hlca.192400701122
- [61] O. Hinsberg, *Über Chinoxaline. Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, 17, 318-323. DOI: 10.1002/cber.18840170193
- [62] G. Körner, *Über einige Umwandlungen des Orthonitranilins und der Orthodiamine. Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, 17, A572-A573 (Referate).
- [63] H. C. Waterman, D. L. Vivian, *Direct Ring-Closure Through a Nitro Group in certain Aromatic Compounds with the Formation of Nitrogen Heterocycles: A New reaction. J. Org. Chem.* **1949**, 14, 289-297, DOI: 10.1021/jo01154a015
- [64] M. J. Haddadin, C. H. Issodorides, *Enamines with isobenzofuroxan: a novel synthesis of quinoxaline-di-n-oxides. Tetrahedron Lett.* **1965**, 36, 3253-3256. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)89222-4
- [65] W. Bost, E. E. Towell, *The preparation of some substituted quinoxalines. J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 903. DOI: 10.1021/ja01183a006
- [66] M. C. Venuti, *2, 3-Dihydroxy-1, 4-dioxane: a stable synthetic equivalent of anhydrous glyoxal. Synthesis* **1982**, 1, 61-63. DOI: 10.1055/s-1982-29701
- [67] J. - P. Wan, S. - F. Gan, J. - M. Wu, Y. Pan, *Water mediated chemoselective synthesis of 1,2-disubstituted benzimidazoles using o-phenylenediamine and the extended synthesis of quinoxalines. Green Chem.* **2009**, 11, 1633-1637. DOI: 10.1039/b914286j
- [68] Y. Zhang, M. Luo, Y. Li, H. Wang, X. Ren, C. Qi, *Facile, eco-friendly, catalyst-free synthesis of polyfunctionalized quinoxalines. Mol Divers* **2018**, 22, 183-189. DOI: 10.1007/s11030-017-9777-0
- [69] S. Shi, T. Wang, W. Yang, M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Gold-Catalyzed Synthesis of Glyoxals by Oxidation of Terminal Alkynes: One-Pot Synthesis of Quinoxalines. Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 6576-6580. DOI: 10.1002/chem.201300518
- [70] C. Mousset, O. Provot, A. Hamze, J. Bignon, J. - D. Brion, M. Alami, *DMSO-PdI₂ as a powerful oxidizing couple of alkynes into benzils: one-pot synthesis of nitrogen-containing five- or six-membered heterocycles. Tetrahedron* **2008**, 64, 4287-4294. DOI: 10.1016/j.tet.2008.02.081
- [71] S. Chandrasekhar, N. K. Reddy, V. P. Kumar, *Oxidation of alkynes using PdCl₂/CuCl₂ in PEG as a recyclable catalytic system: one-pot synthesis of quinoxalines. Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 3623-3625. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.05.006
- [72] R. S. Bhosale, S. R. Sarda, S. S. Ardhapure, W. N. Jadhav, S. R. Bhusare, R. P. Pawar, *An efficient protocol for the synthesis of quinoxaline derivatives at room temperature using molecular iodine as the catalyst. Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 7183-7186. DOI: 10.1016/j.tetlet.-2005.08.080
- [73] J. Cai, J. P. Zou, X. Q. Pan, W. Zhang, *Gallium (III) triflate-catalyzed synthesis of quinoxaline derivatives. Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 7386-7390. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.10.058
- [74] Y. Xu, X. Wan, *Ruthenium-catalyzed oxidation of alkynes to 1,2-diketones under room temperature and one-pot synthesis of quinoxalines. Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 642-645. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.11.142

- [75] M. Baumann, I. R. Baxendale, *An overview of the synthetic routes to the best selling drugs containing 6-membered heterocycles*, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 2265-2319, DOI:10.3762/bjoc.9.265.
- [76] C. Pathirana, P. R. Jensen, R. Dwight, W. Fenical, *Rare phenazine L-quinovose esters from a marine actinomycete*, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 740-742, DOI: 10.1021/jo00028a060
- [77] B. Cross, C. Dunn, D. H. Payne, J. D. Tipton, *Synthesis and pesticidal activity of phenazines II.-Alkyl, alkoxy, alkylthio and alkylsulphonyl phenazines*, *J. Sci. Food. Agric.* **1969**, 20, 340-344. DOI: org/10.1002/jsfa.2740200605
- [78] P. Corona, A. Carta, M. Loriga, G. Vitale, G. Paglietti, *Synthesis and in vitro antitumor activity of new quinoxaline derivatives*, *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 44, 1579-1591. DOI:org/10.1016/j.ejmech.2008.07.025
- [79] J. Shoji, R. Sakazaki, H. Nakai, Y. Terui, T. Hattori, O. Shiratori, E. Kondo, T. Konishi, *Isolation of a new phenazine antibiotic, DOB-41, from Pseudomonas species*, *Antibiot.* **1988**, 41, 589-594. DOI: org/10.7164/antibiotics.41.589
- [80] J. L. Arbiser, S. L. Moschella, *Clofazimine: a review of its medical uses and mechanisms of action*, *J. Am. Acad. Dermatol.* **1995**, 32, 241-7. DOI:10.1016/0190-9622(95)90134-5
- [81] J. Adams M. Kauffman, *Development of the Proteasome Inhibitor Velcade (Bortezomib)*, *Cancer Invest.* **2004**, 22, 304-11. DOI:10.1081/CNV-120030218
- [82] P. Christalla, M. Dewenter, A. El-Armouche, *Effectiveness and safety of varenicline for smoking cessation*, *Dtsch. Med. Wochenschr.* **2012**, 137, 940-944. DOI:10.1055/s-0032-1304895
- [83] E. A. Kataev, T. A. Shumilova, B. Fiedler, T. Anacker, J. Friedrich, *Understanding Stacking Interactions between an Aromatic Ring and Nucleobases in Aqueous Solution: Experimental and Theoretical Study*, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 6505-6514. DOI: 10.1021/acs.joc.6b01130
- [84] J. B. Laursen, J. Nielsen, *Phenazine Natural Products: Biosynthesis, Synthetic Analogues, and Biological Activity*, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1663-1686. DOI: 10.1021/cr020473j
- [85] J. Jiang, D. G. Beltran, A. Schacht, S. Wright, L. Zhang, L. Du, *Functional and Structural Analysis of Phenazine O-Methyltransferase LaPhzM from Lysobacter antibioticus OH13 and One-Pot Enzymatic Synthesis of the Antibiotic Myxin*, *ACS Chem. Biol.* **2018**, 13, 1003-1012. DOI: 10.1021/acschembio.8b00062
- [86] G. R. Pettit, F. Hogan, J. - P. Xu, R. T. T. Nogawa, Z. Cichacz, R. K. Pettit, J. Du, Q. - H. Ye, G. M. Cragg, C. L. Herald, M. S. Hoard, A. Goswami, J. Searcy, L. Tackett, D. L. Doubek, L. Williams, J. N. A. Hooper, J. M. Schmidt, J. - C. Chapuis, D. N. Tackett, F. Craciunescu, *Antineoplastic Agents. 536. New Sources of Naturally Occurring Cancer Cell Growth Inhibitors from Marine Organisms, Terrestrial Plants, and Microorganisms*, *J. Nat. Prod.* **2008**, 71, 438-444. DOI: 10.1021/np700738k
- [87] M. Kiguchi, *Single-molecule Electronics*. Springer Verlag, Berlin, **2016**, S. 66-75 DOI: 10.1007/978-981-10-0724-8
- [88] C. B. Larsen, O. S. Wenger, *Kreisförmiger lichtinduzierter Elektronentransfer in einer Donor-Akzeptor-Akzeptor-Triade*, *Angew. Chem.* **2018**, 130, 850-855. DOI: D OI:10.1002/ange.201708207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 841-845. DOI: 10.1002/anie.201708207
- [89] Z. Zhang, Y.-S. Wu, K.-C. Tang, C.-L. Chen, J.-W. Ho, J. Su, H. Tian, P.-T. Chou, *Excited-State Conformational/Electronic Responses of Saddle-Shaped N,N'-Disubstituted-Dihydrodibenzo[a,c]phenazines: Wide-Tuning Emission from Red to Deep Blue and White Light Combination*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8509-8520. DOI: 10.1021/jacs.5b03491
- [90] (a) L. Bergmann, D. M. Zink, S. Bräse, T. Baumann, D. Volz, *Metal-Organic and Organic TADF-Materials: Status, Challenges and Characterization*, *Top Curr Chem (Z)* **2016**, 374, 22. DOI: 10.1007/s41061-016-0022-6; (b) D. Volz, *Review of organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence emitters for energy-efficient sustainable light sources and displays*, *J. of Photonics for Energy* **2016**, 6, 1-13. DOI :10.1117/1.JPE.6.020901; (c) M. Y. Wong, M. - G. La-Placa, A. Pertegas, H. J. Bolink, E. Zysman-Colman, *Deep-blue thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters for light-emitting electrochemical cells (LEECs)*, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 1699. DOI: 10.1039/c6tc04821h
- [91] (a) A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Thermally Activated Delayed Fluorescence from Sn⁴⁺-Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Light Emitting Diodes - A Novel Mechanism for Electroluminescence*, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4802. DOI: 10.1002/adma.200900983; (b) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes from Delayed Fluorescence*, *Nature* **2012**, 492, 234. DOI: 10.1038/nature11687

- [92] R. Pashazadeh, P. Pander, A. Lazauskas, F. B. Dias, J. V. Grazulevicius, *Multicolor Luminescence Switching and Controllable Thermally Activated Delayed Fluorescence Turn on/Turn off in Carbazole–Quinoxaline–Carbazole Triads*. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1172–1177. DOI: 10.1021/acs.jpclett.8b00136
- [93] J. Yang, X. Liu, H. Wang, H. Tan, X. Xie, X. Zhang, C. Liu, X. Qub, J. Hua, *A turn-on near-infrared fluorescence probe with aggregation-induced emission based on dibenzo [a,c]phenazine for detection of superoxide anions and its application in cell imaging*. *Analyst* **2018**, *143*, 1242. DOI: 10.1039/c7an01860f
- [94] K. R. J. Thomas, M. Velusamy, J. T. Lin, C.-H. Chuen, Y.-T. Tao, *Chromophore-Labeled Quinoxaline Derivatives as Efficient Electroluminescent Materials*. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1860–1866. DOI: 10.1021/cm047705a
- [95] K. K. Dev, V. Petersen, T. Honoré, J. M. Henley, *Pharmacology and Regional Distribution of the Binding of 6-[³H]Nitro-7-Sulphamoylbenzo[f]-Quinoxaline-2,3-Dione to Rat Brain*. *J. Neurochem.* **1996**, *67*, 2609–2612. DOI: 10.1046/j.1471-4159.1996.67062609.x
- [96] D. E. Ames, M. I. Brohi, *Alkynyl- and dialkynyl-quinoxalines. Synthesis of condensed quinoxalines*. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, *1*, 1384–1389. DOI: 10.1039/P1980000-1384
- [97] A. V. Gulevskaya, S. Van Dang, A. S. Tyaglivy, A. F. Pozharskii, O. N. Kazheva, A. N. Chekhlov, O. A. Dyachenko, *A novel tandem cyclization of condensed 2,3-dialkynylpyrazines into [1,2,3]triazolo[1',5';1,2]pyrido[3,4-b]pyrazines promoted by sodium azide*. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 146–151. DOI: 10.1016/j.tet.2009.11.039
- [98] K. M. Saini, S. Kumar, M. Patel, R. K. Saunthwal, A. K. Verma, *Trifluoroacetic Acid Mediated One-Pot Synthesis of Furo-Fused Quinoxalines/Pyrazines*. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 3707–3715. DOI: 10.1002/efoc.201700541
- [99] A. Nakhi, M. S. Rahman, G. P. K. Seerapu, R. K. Banote, K. L. Kumar, P. Kulkarni, D. Haldar, M. Pal, *Transition metal free hydrolysis/cyclization strategy in a single pot: synthesis of fused furo N-heterocycles of pharmacological interest*. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 4930–4934. DOI: 10.1039/C3OB41069B
- [100] T. B. Seidani, A. Keivanloo, B. Kaboudin, T. Yokomatsu, *Efficient synthesis of 2-phenyl-3-substituted furo/thieno[2,3-b]quinoxalines via Sonogashira coupling reaction followed by iodocyclization and subsequent palladium-catalyzed cross-coupling reactions*. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 83901–83908. DOI: 10.1039/C6RA15425E
- [101] (a) G. Naresh, R. Kant, T. Narender, *Copper(II) Catalyzed Expeditious Synthesis of Furoquinoxalines through a One-Pot Three-Component Coupling Strategy*. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4528–4531. DOI: 10.1021/ol502072k; (b) B. R. P. Reddy, S. S. Reddy, P. V. G. Reddy, *Cu(OTf)₂ loaded protonated trititanate nanotubes catalyzed reaction: a facile method for the synthesis of furo[2,3-b]quinoxalines*. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 5972–5977. DOI: 10.1039/c8nj00287h
- [102] A. Keivanloo, M. Bakherad, A. Rahimi, S. Ali, N. Taheri, *One-pot synthesis of 1,2-disubstituted pyrrolo[2,3-b]quinoxalines via palladium-catalyzed heteroannulation in water*. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2409–2412. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.02.123
- [103] S. K. Kolli, A. Nakhi, R. Medishetti, S. Yellanki, P. Kulkarni, R. R. Raju, M. Pal, *NaSH in the construction of thiophene ring fused with N-heterocycles: A rapid and inexpensive synthesis of novel small molecules as potential inducers of apoptosis*. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 4460–4465. DOI: 10.1016/j.bmcl.2014.07.096
- [104] S. Kumar, R. K. Saunthwal, M. Mujahid, T. Aggarwal, A. K. Verma, *Palladium-Catalyzed Intramolecular Fujiwara-Hydroarylation: Synthesis of Benzo[a]phenazines Derivatives*. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 9912–9923. DOI: 10.1021/acs.joc.6b02096
- [105] S. Kumar, M. Mujahid, A. K. Verma, *Regioselective 6-endo-dig iodocyclization: an accessible approach for iodo-benzo[a]phenazines*. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 4686–4696. DOI: 10.1039/c7ob00671
- [106] A. V. Gulevskaya, *Electrophile-Induced Cyclization of 3-Alkynyl-2-arylquinoxalines: A Method for Benzo-and Naphthophenazine Synthesis*. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 4207–4214. DOI: 10.1002/efoc.201600660
- [107] M. Hajri, M.-A. Esteve, O. Khoumerid, R. Abderrahima, T. Termed, M. Montana, P. Vanelle, *Synthesis and evaluation of in vitro antiproliferative activity of new ethyl 3-(arylethynyl)-quinoxaline-2-carboxylate and pyrido[4,3-b]quinoxalin-1(2H)-one derivatives*. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *124*, 959–966. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.10.025

- [108] A. Soozani, A. Keivanloo, M. Bakherad, *One-pot palladium-catalyzed synthesis of functionalized 10H-pyrido[1,2-a]quinoxalin-10-ones under copper-free conditions*. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 150-156. DOI: 10.1016/j.tet.2017.11.055
- [109] A. Nakhi, S. Archana, G. P. K. Seerapu, K. S. Chennubhotla, K. L. Kumar, P. Kulkarni, D. Haldara, M. Pal, *AlCl₃-mediated hydroarylation–heteroarylation in a single pot: a direct access to densely functionalized olefins of pharmacological interest*. *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 6269-6270. DOI: 10.1039/c3cc42840k
- [110] R. Faust, C. Weber, V. Fiandanese, G. Marchese, A. Punzi, *One-Step Synthesis of Dialkynyl-1,2-diones and their Conversion to Fused Pyrazines bearing Eneidyne Units*. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14655-14670. DOI: 10.1016/S0040-4020(97)01007-7
- [111] C. F. Gers-Panther, H. Fischer, J. Nordmann, T. Seiler, T. Behnke, C. Würth, W. Frank, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *Four- and Five-Component Syntheses and Photophysical Properties of Emission Solvatochromic 3-Aminovinylquinoxalines*. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 567-578. DOI: 10.1021/acs.joc.6b02581
- [112] N. Nirmalananthan, T. Behnke, K. Hoffmann, D. Kage, C. F. Gers-Panther, W. Frank, T. J. J. Müller, U. Resch-Genger, *Crystallization and Aggregation-Induced Emission in a Series of Pyrrolidinylvinylquinoxaline Derivatives*. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 11119-11127. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01425
- [113] A. Hantzsch, *Ber. Über die Halochromie und»Solvatochromie «des Dibenzal-acetons und einfacherer Ketone, sowie ihrer Ketochloride*. *Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 953-979. DOI: 10.1002/cber.19220550420
- [114] C. Reichardt, *Solvatochromism, Thermochromism, Piezochromism, Halochromism, and Chiro-Solvatochromism of Pyridinium N-Phenoxide Betaine Dyes*. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358. DOI: 10.1021/cr00032a005
- [115] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **2006**, Kapitel 6, 205-275. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4
- [116] W. Rettig, *Charge Separation in Excited States of Decoupled Systems-TICT Compounds and Implications Regarding the Development of New Laser Dyes and the Primary Process of Vision and Photosynthesis*. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969-986. DOI: 10.1002/ange.19860981104; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 971-988. DOI: 0.1002/anie.198609711
- [117] E. Lippert, *Spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand*. *Z. Electrochem.* **1957**, *61*, 957-962. DOI: 10.1002/bbpc.19570610819
- [118] N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Solvent effects upon fluorescence spectra and the dipole moments of excited molecules*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465. DOI: 10.1246/bcsj.29.465
- [119] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular fluorescence: principles and applications*. 2. Aufl. Wiley-VCH, New York/Weinheim, **2012**, S. 117-121.
- [120] A. Kowski, B. Kuklinski, P. Bojarski, *Dipole moment of aniline in the excited S₁ state from thermochromic effect on electronic spectra*. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 251-255. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.09.008
- [121] M. Wang, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, B. Z. Tang, *Fluorescent bio/chemosensors based on silole and tetraphenylethene luminogens with aggregation-induced emission feature*, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1858-1867, DOI: 10.1039/B921610C
- [122] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole*. *Chem. Commun.* **2001**, 1740-1741. DOI: 10.1039/B105159H
- [123] J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Tang, B. Z. Tang, *Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts*. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5429-5479. DOI: 10.1002/adma.201401356
- [124] Y. Dong, J. W. Y. Lam, A. Qin, J. Liu, Z. Li, B. Z. Tang, J. Sun, H. S. Kwok, *Aggregation-induced emissions of tetraphenylethene derivatives and their utilities as chemical vapor sensors and in organic light-emitting diodes*. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 011111. DOI: 10.1063/1.2753723
- [125] T. Förster, K. Kasper, *Ein konzentrationsumschlag der fluoreszenz des pyrens*. *Z. Phys. Chem.* **1954**, *1*, 275-277. DOI: 10.1002/bbpc.19550591018
- [126] (a) J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Zhong Tang, *Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar!*. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718-11940. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00263; (b) Z. Zhelev, H. Ohba, R. Bakalova, *Single quantum dot-*

- micelles coated with silica shell as potentially non-cytotoxic fluorescent cell tracers. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6324–6325. DOI: 10.1021/ja061137d
- [127] B. N. Giepmans, S. R. Adams, M. H. Ellisman, R. Y. Tsien, *The fluorescent toolbox for assessing protein location and function. Science* **2006**, 312, 217–224. DOI: 10.1126/science.1124618
- [128] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, *Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. Science* **2005**, 307, 538–544. DOI: 10.1126/science.1104274
- [129] H. R. He, M. A. Mortellaro, M. J. P. Leiner, R. J. Fraatz, J. K. A. Tusa, *A Fluorescent Sensor with High Selectivity and Sensitivity for Potassium in Water. J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1468–1469. DOI: 10.1021/ja0284761
- [130] J. Mei, Y. Hong, J. M. Y. Lam, A. Qin, Y. Tang, B. Z. Tang, *Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts. Adv. Mater.* **2014**, 26, 5429–5479. DOI: 10.1002/adma.201401356
- [131] M. R. Rao, C. - W. Liao, W. - L. Su, S. - S. Sun, *Quinoxaline based D-A-D molecules: high contrast reversible solid-state mechano-and thermo-responsive fluorescent materials. J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 5491–5501. DOI: 10.1039/C3TC31179A
- [132] M. Chen, L. Li, H. Nie, J. Tong, L. Yan, B. Xu, J. Zhi Sun, W. Tian, Z. Zhao, A. Qin, B. Z. Tang, *Tetraphenylpyrazine-based AIEgens: facile preparation and tunable light emission. Chem. Sci.* **2015**, 6, 1932–1937. DOI: 10.1039/C4SC03365E
- [133] K. S. Kumara, D. Rambabu, S. Sandra, R. Kapavarapu, G. R. Krishna, M. V. B. Rao, K. Chatti, C. M. Reddy, P. Misra, M. Pal, *AlCl₃ induced (hetero)arylation of 2,3-dichloroquinoxaline: A one-pot synthesis of mono/disubstituted quinoxalines as potential antitubercular agents. Bioorg. Med. Chem.* **2012**, 20, 1711–1722. DOI: 10.1016/j.bmc.2012.01.012
- [134] C. Shi, C. C. Aldrich, *Efficient Pd-Catalyzed Coupling of Tautomerizable Heterocycles with Terminal Alkynes via C–OH Bond Activation Using PyBrOP. Org. Lett.* **2010**, 12, 2286–2289. DOI: 10.1021/ol100657n
- [135] W. Wang, Y. Shen, X. Meng, M. Zhao, Y. Chen, B. Chen, *Copper-Catalyzed Synthesis of Quinoxalines with o-Phenylenediamine and Terminal Alkyne in the Presence of Bases. Org. Lett.* **2011**, 13, 4514–4517. DOI: 10.1021/ol201664x
- [136] Z. Wang, G. Hu, J. Liu, W. Liu, H. Zhang, B. Wang, *Coordinated assembly of a new 3D mesoporous Fe₃O₄@Cu₂O–graphene oxide framework as a highly efficient and reusable catalyst for the synthesis of quinoxalines. Chem. Commun.* **2015**, 51, 5069–5072. DOI: 10.1039/c5cc00250h
- [137] N. Grothe, Masterarbeit: *Synthese und Reaktionen von 3-Ethynylchinoxalinen*, September **2014**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [138] F. K. Merkt, Masterarbeit: *Synthese von ausgewählten 3-Ethynylchinoxalinen*, März **2015**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [139] F. K. Merkt, S. P. Höwedes, C. F. Gers-Panther, I. Gruber, C. Janiak, T. J. J. Müller, *Three-Component Activation/Alkynylation/Cyclocondensation (AACC) Synthesis of Enhanced Emission Solvatochromic 3-Ethynylquinoxalines. Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 8114–8125. DOI: 10.1002/chem.201800079
- [140] B. Unterhalt, P. Gores, *Substituierte Thienylglykolsäure-cis-3, 3, 5-trimethylcyclohexylester Substituted cis-3, 3, 5-Trimethylcyclohexyl Thienylglycolates. Arch. Pharm.* **1989**, 322, 839–840. DOI: 10.1002/ardp.1989322115
- [141] B. Wang, D. Chu, J. A. Bridged, *World Patent, WO2015/42397*, **2015**, A1.
- [142] I. T. Barnish, P. E. Cross, J. C. Danilewicz, R. P. Dickinson, D. A. Stopher, *Promotion of carbohydrate oxidation in the heart by some phenylglyoxylic acids. J. Med. Chem.* **1981**, 24, 399–404. DOI: 10.1021/jm00136a009
- [143] A. R. Katritzky, B. Galuszkag, S. Rachwalsand, D. Lynch, *Preparation of Phenylglycolic Acids And Sodium p-(N,N-Dialkylamin)Phenylglycolates. Org. Prep. Proc. Int.* **1993**, 25, 557–562. DOI: 10.1080/00304949309457998
- [144] S. P. Höwedes, Bachelorarbeit: *Substituentenvariation in der Synthese von 3-Ethynylchinoxalinen*, Dezember **2015**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [145] C. F. Gers, J. Nordmann, C. Kumru, W. Frank, T. J. J. Müller, *Solvatochromic fluorescent 2-substituted 3-ethynyl quinoxalines: Four-component synthesis, photophysical properties, and electronic structure. J. Org. Chem.* **2014**, 79, 3296–3310. DOI: 10.1021/jo4025978

- [146] B. O. A. Tasch, Diplomarbeit: *Untersuchung zur decarbonylierenden Carbonylierung*, Juli **2009**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [147] S. Fery-Forgues, D. Lavabre, *Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products*. *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 1260-1264. DOI: 10.1021/ed076p1260
- [148] N. Boens, W. Qin, N. Basarić, J. Hofkens, M. Amelot, J. Pouget, J. - P. Lefèvre, B. Valeur, E. Gratton, M. van de Ven, N. D. Silva, Jr. Y. Engelborghs, K. Willaert, A. Sillen, G. Rumbles, D. Phillips, A. J. W. G. Visser, A. van Houk, J. R. Lakowicz, H. Malak, I. Gryczynski, A. G. Szabo, D. T. Krajcarski, N. Tamai, A. Miura, *Fluorescence Lifetime Standards for Time and Frequency Domain Fluorescence Spectroscopy*. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 2137-2149. DOI: 10.1021/ac062160k
- [149] K. Rurack, M. Spieles, *Fluorescence Quantum Yields of a Series of Red and Near-Infrared Dyes Emitting at 600–1000 nm*. *Anal. Chem.* **2011**, 83, 1232-1242. DOI: 10.1021/ac101329h
- [150] L. P. Hammett, *The effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives*. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96-103. DOI: 10.1021/ja01280a022
- [151] L. P. Hammett, *Some relations between reaction rates and equilibrium constants*. *Chem. Rev.* **1935**, 17, 125-136. DOI: 10.1021/cr60056a010
- [152] J. Shorter, *Die Hammett-Gleichung – und was daraus in fünfzig Jahren wurde*. *Chem. unserer Zeit* **1985**, 19, 197-208. DOI: 10.1002/ciuz.19850190604
- [153] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters*. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165-195. DOI: 10.1021/cr00002a004
- [154] I. M. Smallwood, *Handbook of organic solvent properties*, Arnold, London, **1996**.
- [155] N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, 29, 465-470. DOI: 10.1246/bcsj.29.465
- [156] L. Onsager, *Electric moments of molecules in liquids*. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1486-1493. DOI: 10.1021/ja01299a050
- [157] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *GAUSSIAN 09 (Revision A.02)* Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [158] (a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785; (b) A. D. Becke, *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372-1377. DOI: 10.1063/1.464304; (c) A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652. DOI: 10.1063/1.464913; (d) K. Kim, K. D. Jordan, *Comparison of density functional and MP2 calculations on the water monomer and dimer*. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10089-10094. DOI: 10.1021/j100091a024; (e) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields*. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623-11627. DOI: 10.1021/j100096a001
- [159] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions*. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650-654. DOI: 10.1063/1.438955
- [160] G. Scalmani, M. J. Frisch, *Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism*. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 114110. DOI: 10.1063/1.3359469
- [161] J. Zhang, T. C. Parker, W. Chen, L. R. Williams, V. N. Khrustalev, E. V. Jucov, S. Barlow, T. V. Timofeeva, S. R. Marder, *C-H-Activated Direct Arylation of Strong Benzothiadiazole and Quinoxaline-Based Electron Acceptors*. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 360-370. DOI: 10.1021/acs.joc.5b02551

- [162] R. A. Ciugo, J. J. Kreinbih, S. R. Johnson, J. M. Nadeau, *Synthesis and spectroscopic studies of highly fluorescent, solvatochromic diastereomers with differentially stacked bithiophene-substituted quinoxaline rings*. *Tetrahedron* **2017**, 73, 30-38. DOI: 10.1016/j.tet.2016.11.044
- [163] (a) N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases*. *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513-519. DOI: 10.1080/00397918108063618 ; (b) A. Suzuki, *Kreuzkupplungen von Organoborane: ein einfacher Weg zum Aufbau von C-C-Bindungen (Nobel-Aufsatz)*. *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6854-6869. DOI: 10.1002/ange.201101379; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6722-6737. DOI: 10.1002/anie.201101379; (c) H. Doucet, *Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions of Alkylboronic Acid Derivatives or Alkyltrifluoroborates with Aryl, Alkenyl or Alkyl Halides and Triflates*. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 12, 2013-2030. DOI: 10.1002/ejoc.200700984; (d) N. Miyaura, A. Suzuki, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds*. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483. DOI: 10.1021/cr00039a007
- [164] X. - F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Vom Edelmetall zum Nobelpreis: Palladiumkatalysierte Kupplungen als Schlüsselmethode in der organischen Synthese*. *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9231-9234. DOI: 10.1002/ange.201006374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9047-9050. DOI: 10.1002/anie.201006374
- [165] Eine hocheffiziente Technologie wurde hierbei auf der Basis einer Zweiphasenkatalyse unter Einsatz eines wasserlöslichen, phosphinhaltigen Palladiumkomplexes als Katalysator entwickelt: S. Haber, H. J. Kleiner (Hoechst AG), DE19527118, *Chem. Abstr.* **1997**, 126, 185894.
- [166] N. Miyaura, A. de Meijere (Hrsg.), F. Diederich (Hrsg.), *Metal-catalyzed Crosscoupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 53.
- [167] N. Miyaura, K. Yamada, H. Sugimoto, A. Suzuki, *Novel and convenient method for the stereo- and regiospecific synthesis of conjugated alkenes and alkynes via the palladium-catalyzed cross-coupling reaction of 1-alkenylboranes with bromoalkenes and bromoalkynes*. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 972-980. DOI: 10.1021/ja00290a037
- [168] F. K. Merkt, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Expanded 5-(Hetero)Aryl-Thien-2-yl Substituted 3-Ethynyl Quinoxalines with AIE Characteristics*. *Sci. China Chem.* **2018**, 61, 900-904. DOI: 10.1007/s11426-018-9295-4
- [169] (a) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1456-1459. DOI: 10.1002/ange.19951071216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1348-1350. DOI: 10.1002/anie.199513481; (b) J. Louie, J. F. Hartwig, *Palladium-catalyzed synthesis of arylamines from aryl halides. Mechanistic studies lead to coupling in the absence of tin reagents*. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3609-3612. DOI: 10.1016/0040-4039(95)00605-C
- [170] T. Ikawa, T. E. Barder, M. R. Biscoe, S. L. Buchwald, *Pd-Catalyzed Amidations of Aryl Chlorides Using Monodentate Biaryl Phosphine Ligands: A Kinetic, Computational, and Synthetic Investigation*. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13001-13007. DOI: 10.1021/ja0717414
- [171] (a) B. Schlummer, U. Scholz, *Modern Arylation Methods*, Lutz Ackermann (Ed.), WileyVHC, Weinheim **2009**, 69-120; (b) B. H. Yang, S. L. Buchwald, *Palladium-catalyzed amination of aryl halides and sulfonates*. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 125-146. DOI: 10.1016/S0022-328X(98)01054-7
- [172] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Biarylphosphinylidenen in der palladiumkatalysierten Aminierung*. *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6438-6461. DOI: 10.1002/ange.200800497; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6338-6361. DOI: 10.1002/anie.200800497
- [173] J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *An Improved Catalyst System for Aromatic Carbon-Nitrogen Bond Formation: The Possible Involvement of Bis(Phosphine) Palladium Complexes as Key Intermediates*. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7215-7216. DOI: 10.1021/ja9608306
- [174] E. Assen, B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Aus der Sicht des Synthetikers: Palladiumkomplexe N-heterocyclischer Carbene als Katalysatoren für Kreuzkupplungen*. *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2824-2870. DOI: 10.1002/ange.200601663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2768-2813. DOI: 10.1002/anie.200601663
- [175] (a) S. Shekhar, P. Ryberg, J. F. Hartwig, J. S. Mathew, D. G. Blackmond, E. R. Strieter, S. L. Buchwald, *Reevaluation of the mechanism of the amination of aryl halides catalyzed by BINAP-ligated palladium complexes*. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3584. DOI: 10.1021/ja045533c; (b) J. F. Hartwig, *Carbon-heteroatom bond-forming reductive eliminations of amines, ethers, and sulfides*. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 852. DOI: 10.1021/ar970282g; (c) R. B. Jordan, *Amination of aryl halides: quantitative assessment of stoichiometric and catalytic*

- kinetic studies. *Organometallics* **2007**, 26, 4763. DOI: 10.1021/om7003223; (d) T. Ikawa, T. E. Barder, M. R. Biscoe, S. L. Buchwald, *Pd-catalyzed amidations of aryl chlorides using monodentate biaryl phosphine ligands: A kinetic, computational, and synthetic investigation*. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13001-13007. DOI: 10.1021/ja0717414; (e) H. Christensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, O. Nielsen, M. B. Sommer, *Effect of solvents on the product distribution and reaction rate of a buchwald–hartwig amination reaction*. *Org. Process Res. Dev.* **2006**, 10, 762. DOI: 10.1021/op050226s
- [176] L. Jiang, S. L. Buchwald, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, A. de Meijere (Ed.), F. Diederich, (Ed.) 2nd edition, Weinheim **2004**, 699-760,
- [177] Analog Synthese zu: A. Franz, Inaugurale-Dissertation: *Funktionale (Oligo)Phenothiazine zum Aufbau von Hybridmaterialien und zur Oberflächenmodifikation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf **2009**.
- [178] Z. L. Robert, J. Twieg, S. D. Huang, *Copper-catalyzed amination of aromatic halides with 2-N,N-dimethylaminoethanol as solvent*. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 6289-6292. DOI: 10.1016/S0040-4039(03)01536-3
- [179] (a) J. Heinze, *Cyclic Voltammetry-“Electrochemical Spectroscopy”*. *New Analytical Methods. Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840. DOI: 10.1002/ange.19840961104. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 831-847. DOI: 10.1002/anie.198408313; (b) B. Speiser, *Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie*. *Chem. unserer Zeit* **1981**, 15, 62-67. DOI: 10.1002/ciuz.19810150206
- [180] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Click-Chemie: diverse chemische Funktionalität mit einer Handvoll guter Reaktionen*. *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2056-2075. DOI: 10.1002/1521-3757(20010601)113:11<2056::AID-ANGE2056>3.0.CO;2-W; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004-2021. DOI: 10.1002/1521-3757(20020315)114:6<1095::AID-ANGE1095>3.0.CO;2-3
- [181] Y. Bai, J. Chen, S. C. Zimmerman, *Designed transition metal catalysts for intracellular organic synthesis*. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 1811-1821. DOI: 10.1039/C7CS00447H
- [182] J. E. Mosesa, A. D. Moorhousea, *The growing applications of click chemistry*. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1249-1262. DOI: 10.1039/B613014N
- [183] A. Michael, *Über die einwirkung von diazobenzolimid auf acetylendicarbonsäuremethylester*. *J. Prakt. Chem.* **1893**, 48, 94-95. DOI: 10.1002/prac.18930480114
- [184] (a) R. Huisgen, *1,3-Dipolar Cycloadditions*. *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357–396; (b) R. Huisgen, *1,3-Dipolare Cycloadditionen Rückschau und Ausblick*. *Angew. Chem.* **1963**, 75, 604–637. DOI: 10.1002/ange.19630751304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 565–598. DOI: 10.1002/anie.196306331; (c) R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *1,3-Dipolare Cycloadditionen, XXXII. Kinetik der Additionen organischer Azide an CC-Mehrfachbindungen*. *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2494–2507. DOI: 10.1002/cber.19671000806.
- [185] (a) J. F. Lutz, *1,3-Dipolare Cycloaddition von Aziden und Alkinen: eine universelle Ligationsmethode in den Polymer-und Materialwissenschaften*. *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1036-1043. DOI: 10.1002/ange.200604050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1018-1025. DOI: 10.1002/anie.200604050; (b) R. A. Evans, *The rise of azide–alkyne 1, 3-dipolar 'click'cycloaddition and its application to polymer science and surface modification*. *Aust. J. Chem.* **2007**, 60, 384-395. DOI: 10.1071/CH06457
- [186] (a) A. C. Tomé, *Product class 13: 1,2,3-triazoles*, *Sci. Synth.*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2004**, 13, 415-601; (b) V. P. Krivopalov, O. P. Shkurko, *1, 2, 3-Triazole and its derivatives. Development of methods for the formation of the triazole ring*. *Russ. Chem. Rev.* **2005**, 74, 339-379. DOI: 10.1070/RC2005v074n04ABEH000893
- [187] Y. L. Angell, K. Burgess, *Peptidomimetics via copper-catalyzed azide–alkyne cycloadditions*. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1674-1689. DOI: 10.1039/B701444A
- [188] D. K. Dalvie, A. S. Kalgutkar, S. C. Khojasteh-Bakht, R. S. Obach, J. P. O'Donnell, *Biotransformation reactions of five-membered aromatic heterocyclic rings*. *Chem. Res. Toxicol.* **2002**, 15, 269-299. DOI: 10.1021/tx015574b
- [189] (a) Q. Wang, T. R. Chan, R. Hilgraf, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, M. G. Finn, *Bioconjugation by copper (I)-catalyzed azide-alkyne [3+ 2] cycloaddition*. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3192–3193. DOI: 10.1021/ja021381e; (b) A. J. Link, D. A. Tirrell, *Cell Surface Labeling of Escherichia coli via Copper(I)-Catalyzed [3+2] Cycloaddition*. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11164–11165. DOI: 10.1021/ja036765z; (c) A. E. Speers, B. F. Cravatt, *Profiling Enzyme Activities In Vivo Using Click Chemistry Methods*. *Chem. Biol.* **2004**, 11, 535-546. DOI: 10.1016/j.chembiol.2004.03.012; (d) A. E. Speers, G. C. Adam, B. F. Cravatt, *Activity-based*

- protein profiling in vivo using a copper (I)-catalyzed azide-alkyne [3+ 2] cycloaddition. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4686-4687. DOI: 10.1021/ja034490h
- [190] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2708-2711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2596-2599. DOI: 10.1002/1521-3757(20020715)114:14<2708::AID-ANGE2708>3.0.CO;2-0
- [191] W. G. Lewis, F. G. Magallon, V. V. Fokin, M. G. Finn, Discovery and characterization of catalysts for azide-alkyne cycloaddition by fluorescence quenching. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9152-9153. DOI: 10.1021/ja048425z
- [192] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, Copper (I)-catalyzed synthesis of azoles. DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 210-216. DOI: 10.1021/ja0471525
- [193] R. Berg, B. F. Straub, Beilstein, Advancements in the mechanistic understanding of the copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *J. Org. Chem.* **2013**, 9, 2715-2750. DOI: 10.3762/bjoc.9.308
- [194] D. D. Díaz, S. P. Punna, P. Holzer, A. K. McPherson, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, M. G. Finn, Click chemistry in materials synthesis. 1. Adhesive polymers from copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2004**, 42, 4392-4403. DOI: 10.1002/pola.20330
- [195] B. T. Worrell, J. A. Malik, V. V. Fokin, Direct evidence of a dinuclear copper intermediate in Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloadditions. *Science* **2013**, 340, 457-460. DOI: 10.1126/science.1229506
- [196] M. Meldal, C. Wenzel Tornøe, Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2952-3015. DOI: 10.1021/cr0783479
- [197] (a) S. Hassan, T. J. J. Müller, Multicomponent Syntheses based upon Copper-Catalyzed Alkyne-Azide Cycloaddition. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 617-666. DOI: 10.1002/adsc.201400904; (b) E. Schreiner, T. Wilcke, T. J. J. Müller, A Sequentially Copper-Catalyzed Alkyne Carboxylation-Propargylation-Azide Cycloaddition (CuACPAC) Synthesis of 1, 2, 3-Triazolylmethyl Arylpropiolates. *Synlett* **2016**, 27, 379-382. DOI: 10.1055/s-0035-1560827; (c) Z. Chen, Z. Liu, G. Cao, H. Li, H. Ren, Recent Advances in Multicomponent Synthesis of 1,4,5-Trisubstituted 1,2,3-Triazoles. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 202-224. DOI: 10.1002/adsc.201600918
- [198] C. Menendez, S. Gau, S. Ladeira, C. Lherbet, M. Baltas, Synthesis of α , β -Diketotriazoles by Aerobic Copper-Catalyzed Oxygenation with Triazole as an Intramolecular Assisting Group. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 409-416. DOI: 10.1002/ejoc.201101346
- [199] F. P. Invidiata, S. Aiello, G. Furno, E. Aiello, Synthesis of new 2, 2'-disubstituted 5, 5'-dimethyl-4, 4'-bitriazoles and 2-(4-Triazolyl) quinoxalines. *J. Heterocyclic Chem.* **2000**, 37, 355. DOI: 10.1002/jhet.5570370221
- [200] A. Keivanloo, M. Bakherad, F. Abbasi, T. Besharati-Seidani, A. H. Amin, Efficient synthesis of novel 1,2,3-triazole-linked quinoxaline scaffold via copper-catalyzed click reactions. *RSC Adv.* **2016**, 6, 105433-105441. DOI: 10.1039/C6RA22603E
- [201] R. G. Brisbois, A. M. Bergan, A. J. Ellison, P. Y. Griffin, K. C. Hackbarth, S. R. Larson, Thermal, non-catalyzed Huisgen cycloaddition for the preparation of 4, 5-bis (trimethylsilyl)-1H-1, 2, 3-triazoles. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 272-276. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.11.019
- [202] E. Merkul, Inaugural-Dissertation: Synthesis of N-Heterocycles and Their Reactive Precursors via Novel Pd/Cu-Catalyzed One-Pot Sequences, Juli **2011**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [203] J. Dohe, Bachelorarbeit: Neue Glyoxylierung-Stephens-Castro-Kupplungs-Synthesesequenz zur Herstellung von substituierten Alkindionen, Sommersemester **2009**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [204] K. Pieper, Bachelorarbeit: Fünfkompontensynthese von Triazolylchinoxalinen, März, **2017**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [205] (a) S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, Organische Azide – explodierende Vielfalt bei einer einzigartigen Substanzklasse. *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5320-5374. DOI: 10.1002/ange.200400657; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5188-5240. DOI: 1002/anie.200-400657; (b) G. Dördelmann, Silicium dioxide nanoparticles as carriers for photoactivatable CO-releasing molecules (PhotoCORMs). *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4362-4367. DOI: 10.1021/ic1024197; (c) J. McNulty, K. Keskar, R. Vemula, The First Well-Defined Silver (I)-

- Complex-Catalyzed Cycloaddition of Azides onto Terminal Alkynes at Room Temperature. Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 14727-14730. DOI: 10.1002/chem.201103244
- [206] (a) J. R. Suarez, B. Trastoy, M. E. Perez-Ojeda, R. Marin-Barrios, J. L. Chiara, *Nonafluorobutanesulfonyl Azide: A Shelf-Stable Diazo Transfer Reagent for the Synthesis of Azides from Primary Amines. Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 14-15. DOI: 10.1002/adsc.201000417; (b) M. Liu, O. Reiser, *A copper (I) isonitrile complex as a heterogeneous catalyst for azide-alkyne cycloaddition in water. Org. Lett.* **2011**, 13, 1102-1105. DOI: 10.1021/ol103134c; (d) J. M. Dyke, G. Levita, A. Morris, J. S. Ogden, A. A. Dias, M. Algarra, J. P. Santos, Maria L. Costa, P. Rodrigues, M. M. Andrade, M. T. Barros, *Contrasting Behavior in Azide Pyrolyses: An Investigation of the Thermal Decompositions of Methyl Azidoformate, Ethyl Azidoformate and 2-Azido-N, N-dimethylacetamide by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy and Matrix Isolation Infrared Spectroscopy. Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1665-1676. DOI: 10.1002/chem.200400767
- [207] (a) C. Boersch, E. Merkul, T. J. J. Müller, *Katalytische Synthesen N-heterocyclischer Inone und Indione durch In-situ-Aktivierung von Carbonsäuren mit Oxalylchlorid. Angew. Chem.* **2011**, 123, 10632-10636. DOI: 10.1002/ange.201103296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10448-10452. DOI: 10.1002/anie.201103296; (b) C. Boersch, *Inaugural-Dissertation: Diversitätsorientierte katalytische Ein-Topf-Synthesen von ausgewählten Azolderivaten*, August **2014**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [208] E. F. V Scriven, K. Turnbull, *Azides: their preparation and synthetic uses. Chem. Rev.* **1988**, 88, 297-368. DOI: 10.1021/cr00084a001
- [209] L. Wang, T. Miao, *Regioselective synthesis of 1, 2, 3-triazoles by use of a silica-supported copper (I) catalyst. Synthesis* **2008**, 3, 363-368. DOI: 10.1055/s-2008-1032037
- [210] E. Merkul, F. Klukas, D. Dorsch, U. Grädler, H. E. Greiner, T. J. J. Müller, *Rapid preparation of triazolyl substituted NH-heterocyclic kinase inhibitors via one-pot Sonogashira coupling-TMS-deprotection-CuAAC sequence. Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 5129-5136. DOI: 10.1039/C1OB05586K
- [211] F. Monnier, M. Taillefer, *Katalytische C-C-, C-N- und C-O-Ullmann-Kupplungen. Angew. Chem.* **2008**, 120, 3140-3143. DOI: 10.1002/ange.200703209; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3096-3099; DOI: 10.1002/anie.200703209
- [212] (a) M. Ernzerhof, J. P. Perdew, *Generalized gradient approximation to the angle- and system-averaged exchange hole. J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 3313-3320. DOI: 10.1063/1.476928; (b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simpl. Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865; (c) C. Adamo, V. Barone, *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158-6169. DOI: 10.1063/1.478522; (d) M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5029-5036. DOI: 10.1063/1.478401
- [213] K. A. Nolan, D. J. Timson, I. J. Stratford, R. A. Bryce, *In silico identification and biochemical characterization of novel inhibitors of NQO1. Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16, 6246. DOI: 10.1016/j.bmcl.2006.09.015
- [214] (a) J. Bian, X. Qian, B. Deng, X. Xu, X. Guo, Y. Wang, X. Li, H. Sun, Q. You, X. Zhang, *Discovery of NAD (P) H: quinone oxidoreductase 1 (NQO1) inhibitors with novel chemical scaffolds by shape-based virtual screening combined with cascade docking. RSC Adv.* **2015**, 5, 49471. DOI: 10.1039/C5RA05919D; (b) K. A. Scott, J. Barnes, R. C. Whitehead, I. J. Stratford, K. A. Nolan, *Inhibitors of NQO1: identification of compounds more potent than dicoumarol without associated off-target effects. Biochem. Pharmacol.* **2011**, 81, 355. DOI: 10.1016/j.bcp.2010.10.011
- [215] H. Berneth, *Azine Dyes, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH, **2012**.
- [216] G. Repetto, A. del Peso, J. L. Zurita, *Neutral red uptake assay for the estimation of cell viability/cytotoxicity. Nat Protoc.* **2008**, 3, 1125-1131. DOI: 10.1038/nprot.2008.75
- [217] H. - J. Teuber, G. Staiger, *Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, VI. Mitteil.*: Oxyindole und Indolchinone aus Dihydroindolen. Chem. Ber.* **1954**, 87, 1251-1253. DOI: 10.1002/cber.-19540870909
- [218] K. S. Kumar, B. Bhaskar, M. S. Ramulu, N. P. Kumar, M. A. Ashfaq, M. Pal, *Metal catalyst free cyclization of 3-alkynyl substituted 2-(indol-3-yl) quinoxalines in TFA alone: a new synthesis of indolophenazines. Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 82-87. DOI: 10.1039/C6OB02340A.

- [219] T. A. Shoker, K. I. Ghattass, J. C. Fettinger, M. J. Kurth, M.J. Haddadin, *Unusual Friedlander reactions: a route to novel quinoxaline-based heterocycles*. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3704-3707. DOI: 10.1021/ol301550e
- [220] T. Seiler, Bachelorarbeit, Fünfkomponentenreaktion von enaminosubstituierten Chinoxalinen, September **2015**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [221] V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Synthesis of Phenanthrenes and Polycyclic Heteroarenes by Transition-Metal Catalyzed Cycloisomerization Reactions*. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4556-4575. DOI: 10.1002/chem.200400220
- [222] Für einschlägige Literatur siehe: (a) A. Fürstner, P. W. Davies, *Katalytische carbophile Aktivierung: Platin- und Gold- π -Säuren als Katalysatoren*. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478-3519. DOI: 10.1002/ange.200604335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410. DOI: 10.1002/anie.200604335; (b) A. S. K. Hashmi, *Gold-catalyzed organic reactions*. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180-3211. DOI: 10.1021/cr000436x; (c) D. J. Gorin, D. Toste, *Relativistic effects in homogeneous gold catalysis*. *Nature*, **2007**, *446*, 395. DOI: 10.1038/nature05592
- [223] B. M. Trost, M. Lautens, C. Chan, D. J. JeBaratnam, T. Müller, *Annulation via Alkylation-Alder Ene Cyclizations. Pd-Catalyzed Cycloisomerization of 1,6-Enynes*. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 636-644. DOI: 10.1021/ja00002a036.
- [224] M. Bandini, (Hrsg.), *Au-Catalyzed Synthesis and Functionalization of Heterocycles*, Springer, **2016**, Schweiz, DOI: 10.1007/978-3-319-35144-5
- [225] Für einschlägige Literatur siehe: (a) L. Zhang, J. Sun, S. A. Kozmina, *Gold and Platinum Catalysis of Enyne Cycloisomerization*. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2271-2296. DOI: 10.1002/adsc.200600368; (b) D. J. Gorin, F. Dean Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395-403; (c) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Gold-Katalyse*. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064-8105. DOI: 10.1002/ange.200602454; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896-7936. DOI: 10.1002/anie.200602454
- [226] R. Kumar, C. Nevado, *Cyclometallierte Au(III)-Komplexe: Synthese, Reaktivitäts- und physikalisch-chemische Eigenschaften*, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2024-2046, DOI: 10.1002/ange.201607225; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1994-2015 DOI: 10.1002/anie.201607225.
- [227] (a) H. Schmidbaur, A. Schier, *Gold (III) compounds for homogeneous catalysis: preparation, reaction conditions, and scope of application*. *Arabian J. Sci. Eng.* **2012**, *37*, 1187-1225. DOI: 10.1007/s13369-012-0313-3. (b) D. - A. Roşca, J. A. Wright, M. Bochmann, *An element through the looking glass: exploring the Au-C, Au-H and Au-O energy landscape*. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 20785-20807. DOI: 10.1039/C5DT03930D.
- [228] P. Schulte, U. Behrens, *Strong coordination of cycloheptynes by gold (I) chloride: synthesis and structure of two complexes of the type [(alkyne) AuCl]*. *Chem. Commun* **1998**, 1633-1634. DOI: 10.1039/A803791D
- [229] R. Casado, M. Contel, M. Laguna, P. Romero, S. Sanz, *Organometallic Gold(III) Compounds as Catalysts for the Addition of Water and Methanol to Terminal Alkynes*. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11925-11935. DOI: 10.1021/ja036049x
- [230] K. Gilmore, I. V. Alabugin, *Cyclizations of alkynes: revisiting Baldwin's rules for ring closure*. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6513-6556. DOI: 10.1021/cr200164y
- [231] (a) I. V. Seregin, V. Gevorgyan, *Gold-Catalyzed 1,2-Migration of Silicon, Tin, and Germanium en Route to C-2 Substituted Fused Pyrrole-Containing Heterocycles*. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12050-12051. DOI: 10.1021/ja063278l; (b) I. Nakamura, T. Sato, M. Terada, Y. Yamamoto, *Gold-Catalyzed Cyclization of (ortho-Alkynylphenylthio)silanes: Intramolecular Capture of the Vinyl-Au Intermediate by the Silicon Electrophile*. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4081-4083. DOI: 10.1021/ol701951n
- [232] Y. Yamamoto, I. D. Gridnev, N. T. Patil, T. Jin, *Alkyne activation with Brønsted acids, iodine, or gold complexes, and its fate leading to synthetic application*. *Chem. Commun.* **2009**, 5075-5087. DOI: 10.1039/B909978F
- [233] Lorand Bonda, Bachelorarbeit: *Synthese von neuartigen Indolophenazinen*, September **2017**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [234] E. Merkul, J. Dohe, C. Gers, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Dreikomponentensynthese von Indionen durch eine Glyoxylierungs-Stephens-Castro-Kupplungs-Sequenz*. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3023-3026. DOI: 10.1002/ange.201007194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2966-2969. DOI: 10.1002/anie.201007194
- [235] H. Günther, *NMR-Spektroskopie-Eine Einführung in die Protonenresonanz-Spektroskopie und ihre Anwendung in der Chemie*, 2. Auflage, **1983**, Georg Thieme Verlag, New York, S. 320.

- [236] W. Schuddeboom, S. A. Jonker, J. M. Warman, U. Leinhos, W. Kuehnle, K. A. Zachariasse, *Excited-state dipole moments of dual fluorescent 4-(dialkylamino)benzonitriles: influence of alkyl chain length and effective solvent polarity*. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 10809-10819. DOI: 10.1021/j100205a041
- [237] M. Denißen, Inaugural-Dissertation: *Festkörperemittierende Oxindol-Merocyanine und blafluoreszente Naphthale und Pyrazole*, September **2015**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [238] S. M. Bonesi, M. Fagnoni, *The Aromatic Carbon-Carbon ipso-Substitution Reaction*. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13572-13589. DOI: 10.1002/chem.201001478
- [239] B. A. Keay, *Synthesis of multi-substituted furan rings: the role of silicon*. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 209-215. DOI: 10.1039/A809439J
- [240] (a) T. H. Chan, I. Fleming, *Electrophilic Substitution of Organosilicon Compounds-Applications to Organic Synthesis*. *Synthesis*, 10, **1969**, 761-786. DOI: 10.1055/s-1979-28829; (b) B. Bennetau, J. Dunogues, *Unusual electrophilic substitution in the aromatic series via organosilicon intermediates*. *Synlett* **1993**, 171. DOI: 10.1055/s-1993-22392
- [241] Für Übersichtsartikel zu *Hiyama-Reaktion* siehe: (a) S. E. Denmark, R. F. Sweis in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Eds.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, New York, **2004**, Kap. 4; (b) T. Hiyama, E. Shirakawa, *Organosilicon compounds*. *Top. Curr. Chem.* **2002**, 219, 61-85. DOI: 10.1007/3-540-45313-X_3
- [242] D. Bradley, G. Williams, M. Lawton, *Drying of organic solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants*. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8351-8354. DOI: 10.1021/jo101589h
- [243] P. Zanello, *Ferrocenes* (Togni A, T. Hayashi, T, eds), **1995**, 317-430, VCH, Weinheim.